



Etude de l'adsorption de l'ozone et du cyanoacétylène sur une surface de glace d'eau: un modèle de chimie du milieu interstellaire

Fabien Borget

► To cite this version:

Fabien Borget. Etude de l'adsorption de l'ozone et du cyanoacétylène sur une surface de glace d'eau: un modèle de chimie du milieu interstellaire. Autre. Université de Provence - Aix-Marseille I, 2000. Français. NNT: . tel-00008849

HAL Id: tel-00008849

<https://theses.hal.science/tel-00008849>

Submitted on 23 Mar 2005

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

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

UNIVERSITE DE PROVENCE
(AIX-MARSEILLE I)

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PROVENCE

Mention Physicochimie, Analyse et Spectrométrie Moléculaires

Par

Fabien BORGET

Etude de l'Adsorption de l'Ozone et du Cyanoacétylène
sur une Surface de Glace d'Eau : un Modèle de Chimie
du Milieu Interstellaire

Soutenue le 22 décembre 2000, devant le jury composé de :

J.P. AYCARD
T. CHIAVASSA
C. GIRARDET
L. d'HENDECOURT (Rapporteur)
J.T. HYNES
J. KISTER (Rapporteur)
J. MASCETTI

Université de Provence
Université de Provence
Université de Franche-Comté
Université de Paris-Sud
University of Colorado/ENS Paris
Université d'Aix-Marseille III
Université de Bordeaux 1

Ce qui rend le monde beau, c'est le regard de l'homme, c'est l'émotion de l'homme face aux étoiles.

Albert Jacquard

A mes parents,
A mes amis,
A ma famille.

Remerciements :

En tout premier lieu, je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean-Pierre AYCARD pour m'avoir accueilli et soutenu, durant l'ensemble de mon travail de thèse, au sein de l'Equipe Spectrométrie et Dynamique Moléculaire du Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaire (UMR 6633).

Je tiens à exprimer ici ma profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur le Docteur Thierry CHIAVASSA pour son amitié. Ses qualités humaines, personnelles et professionnelles ont permis de créer une réelle synergie de travail se caractérisant par une collaboration et une adéquation parfaite. Tout ceci, allié à une rigueur scientifique sans faille, a fait progresser mon travail à tous les stades de son avancement.

Je remercie Messieurs les Docteurs Louis d'HENDECOURT et Jacky KISTER, Directeurs de Recherche au CNRS, pour avoir accepté de rapporter sur mon travail. Je leur suis reconnaissant pour l'attention et le temps qu'ils ont consacrés à la lecture de mon manuscrit ainsi que pour la qualité de leurs remarques et suggestions.

J'adresse mes remerciements à Madame le Docteur Joëlle MASCETTI ainsi qu'à Messieurs les Professeurs Claude GIRARDET et James HYNES pour avoir accepté de faire partie de mon jury, ainsi que pour les fructueuses discussions ayant eu lieu avant et après ma soutenance.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Docteur Alain ALLOUCHE avec qui j'ai eu grand plaisir à travailler et sans qui la partie théorique de mon travail n'aurait pu être effectuée. Que Monsieur le Docteur Francis MARINELLI soit aussi remercié pour son aide précieuse apportée pour la résolution "théorique" de nos systèmes "expérimentaux".

Je remercie tout particulièrement Louis PIZZALA, Maurice MONNIER, Andrei IONESCU, Stéphane VARIN et surtout Monsieur Olivier MARESCA pour avoir partagé le même bureau que moi, et pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Tout commença pour moi par une arrivée soudaine, en provenance d'une contrée froide, cette arrivée s'est effectuée dans une équipe chaleureuse, je les remercie tous très vivement pour leur aide tant au niveau personnel que professionnel. Ainsi j'ai une pensée particulière pour Isabelle COUTURIER, Nathalie PIETRI, Maurice MONNIER, Majid BERROUBA. Je remercie aussi Stéphane COUSSAN pour avoir osé lire mes premiers jets.

Je remercie également Monsieur le Professeur Jean POURCIN et Madame le professeur Pascale ROUBIN pour l'ensemble des fructueuses discussions que j'ai eu avec eux tout au long de ma thèse.

Que l'ensemble des personnes faisant partie de l'Equipe Spectrométrie et Dynamique Moléculaire soit ici chaleureusement remercié pour leur accueil.

Enfin, je ne saurais oublier Monsieur Patrick VERLAQUE qui m'a formé au maniement du spectromètre IRTF.

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	4
INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE 1. LES GLACES.....	13
1. INTRODUCTION.....	13
2. DIVERSITE POLYMORPHIQUE DE LA GLACE D'EAU	14
2.1. LA GLACE TERRESTRE: LA GLACE HEXAGONALE.....	14
2.2. LE POLYMORPHISME DE LA GLACE D'EAU.....	17
3. GLACE DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE (MIS)	19
3.1. OU OBSERVE-T-ON LES GLACES DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE?	19
3.2. LES DIFFERENTES COMPOSITIONS DES GLACES INTERSTELLAIRES	22
3.3. LES GLACES D'EAU DU MIS : SIMULATIONS EN LABORATOIRE.....	25
CHAPITRE 2. METHODES EXPERIMENTALES ET METHODOLOGIE UTILISEE	27
1. PARTIE EXPERIMENTALE	27
1.1. SPECTROMETRIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER	27
1.1.1. Principe.....	27
1.1.2. Conditions d'enregistrement des spectres infrarouges	30
1.2. REALISATION D'UNE SURFACE CRYOGENIQUE OU D'UNE MATRICE CRYOGENIQUE.....	32
1.2.1. Le système cryogénique	32
1.2.2. La rampe de mélange.....	34
1.2.3. Préparation d'une matrice cryogénique ou d'une surface moléculaire d'eau	34
1.2.3.1. Constituants des mélanges	34
1.2.3.2. Mesure des concentrations	35

1.2.3.3. Réalisation d'une matrice cryogénique de gaz rare	35
1.2.3.4. Réalisation d'une surface de glace d'eau	36
1.2.4. Irradiation UV.....	37
1.3. SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS PRODUITS UTILISÉS	37
1.3.1. L'ozone	37
1.3.2. Le cyanoacétylène	38
 2. METHODOLOGIE EMPLOYÉE POUR L'ÉTUDE D'UNE SURFACE DE GLACE	40
2.1. ANALYSE DE LA VIBRATION DES OH LIBRES DE SURFACE DE LA GLACE	41
2.2. UTILISATION D'INHIBITEURS DE SITES.....	41
2.3. LA MÉTHODE DE DESORPTION PROGRAMMÉE EN TEMPÉRATURE (DPT).....	41
2.4. MODÉLISATION THÉORIQUE	44
2.5. METHODOLOGIE GLOBALE EMPLOYÉE	44
 CHAPITRE 3. CARACTÉRISATION DES FILMS DE GLACE AMORPHE D'EAU	46
1. ÉTUDE VIBRATIONNELLE DE LA MOLECULE D'EAU ISOLÉE	46
2. CARACTÉRISATION DES SPECTRES INFRAROUGES DE LA GLACE.....	50
2.1. DIFFÉRENTES MÉTHODES DE PRÉPARATION DE LA GLACE AMORPHE	50
2.1.1. Obtention d'une surface de glace par élimination du gaz matriciel.....	50
2.1.2. Obtention d'une surface de glace amorphe par dépôt de vapeur d'eau seule	52
2.1.3. Obtention d'une surface de glace amorphe par dépôt d'eau et d'argon à 80 K.....	53
2.2. IMPORTANCE DU MODE DES OH LIBRES DE SURFACE POUR L'ÉTUDE DE L'ADSORPTION	55
2.3. ÉVOLUTION D'UN FILM DE GLACE AMORPHE AVEC LA TEMPÉRATURE	57
2.3.1. Evolution du mode des OH libres de surface avec la température.....	57
2.3.2. Caractérisation de différentes phases de la glace par spectrométrie IRTF	58

CHAPITRE 4 : ADSORPTION DE L'OZONE ET DU CYANOACETYLENE SUR UNE SURFACE DE GLACE D'EAU 60

1. ADSORPTION DE L'OZONE SUR UNE SURFACE DE GLACE D'EAU..... 60

1.1. INTRODUCTION	60
1.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	61
1.3. ETUDE PAR SPECTROMETRIE IRTF DE L'OZONE	62
1.3.1. L'ozone isolé en matrice d'argon.....	62
1.3.2. L'ozone à l'état solide.....	63
1.4. DEPOT D'OZONE SUR UNE SURFACE DE GLACE CRISTALLINE	66
1.5. ADSORPTION DE L'OZONE A BASSE TEMPERATURE SUR UNE SURFACE DE GLACE AMORPHE (T<40 K)	69
1.6. ADSORPTION DE L'OZONE SUR UNE SURFACE DE GLACE AMORPHE A 50 K	73
1.6.1. Dépôt d'ozone à 50 K.....	73
1.6.2. Caractérisation des sites d'adsorption de l'ozone sur une surface de glace amorphe	75
1.7. DESORPTION DE L'OZONE D'UNE SURFACE DE GLACE AMORPHE	76
1.8. CARACTERISATION DE LA PHASE PIEGEE DE L'OZONE	80
1.9. EVALUATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE DESORPTION PAR DESORPTION PROGRAMMEE EN TEMPERATURE (DPT)	81
1.9.1. Vérification de la cinétique de désorption	81
1.9.2. Détermination de la température de désorption maximale (T_p)	82
1.9.3. Energie d'activation de désorption	84
1.10. CONCLUSIONS	85

2. ADSORPTION DU CYANOACETYLENE SUR UNE SURFACE DE GLACE D'EAU 87

2.1. INTRODUCTION	87
2.2. ETUDE PAR SPECTROMETRIE IRTF DU CYANOACETYLENE.....	88
2.2.1. Le cyanoacétylène isolé en matrice d'argon.....	88
2.2.2. Le cyanoacétylène à l'état solide.....	90
2.2.3. Caractérisation des complexes cyanoacétylène-eau isolés en matrice d'argon..	91
2.3. ADSORPTION DE CYANOACETYLENE SUR UNE SURFACE DE GLACE AMORPHE	102
2.3.1. Dépôt de cyanoacétylène sur une surface de glace amorphe à 15 K	102

2.3.2. Evolution en température de 15 à 50 K : caractérisation d'un premier état d'adsorption	103
2.3.3. Evolution en température de 50 à 80 K : caractérisation d'un second état d'adsorption	104
2.4. DESORPTION DU CYANOACETYLENE D'UNE SURFACE DE GLACE AMORPHE.....	105
2.5. DEPOT DE CYANOACETYLENE SUR DE LA GLACE CRISTALLINE.....	107
2.6. EVALUATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE DESORPTION DU CYANOACETYLENE D'UNE SURFACE DE GLACE AMORPHE	108
2.7. CONCLUSIONS	111
 CHAPITRE 5 : MODELISATION QUANTIQUE.....	112
 1. PRINCIPE DES CALCULS QUANTIQUES AB INITIO	112
1.1. PRINCIPE	112
1.2. LES BASES D'ORBITALES	114
 2. MODELISATION DE L'ADSORPTION DE L'OZONE	115
2.1. MODELISATION DE L'OZONE	115
2.2. MODELISATION DU COMPLEXE EAU...OZONE.....	117
2.2.1. Calculs de la structure géométrique du complexe $H_2O \cdots O_3$	117
2.2.2. Calculs des fréquences de vibration harmoniques du dimère $H_2O \cdots O_3$	119
2.3. APPROCHE PERIODIQUE.....	121
2.3.1. Configuration d'équilibre de la molécule d'ozone adsorbée sur une surface de glace	122
2.3.2. Calcul du déplacement en fréquence du mode des OH libres de surface.....	124
2.4. CONCLUSIONS	125
 3. MODELISATION DE L'ADSORPTION DU CYANOACETYLENE SUR UNE SURFACE DE GLACE	126
3.1. MODELISATION DU CYANOACETYLENE	126
3.2. MODELISATION DU COMPLEXE EAU...CYANOACETYLENE.....	127
3.2.1. Calcul de la structure géométrique du complexe $CA \cdots H_2O$	127
3.2.2. Calcul des fréquences harmoniques de vibration des complexes $CA \cdots H_2O$	130
3.3. APPROCHE AGREGAT.....	133

3.4. APPROCHE PERIODIQUE.....	135
3.5. CONCLUSIONS	137
 CHAPITRE 6 : ETUDE PRELIMINAIRE DE LA PHOTODISSOCIATION DE L'OZONE ET DE SA REACTION AVEC DES COMPOSES AZOTES.....	 138
1. PHOTOLYSE DE L'OZONE.....	139
1.1. PHOTODISSOCIATION DE L'OZONE EN MATRICE CRYOGENIQUE	139
1.2. PHOTOLYSE DE L'OZONE ADSORBE SUR UNE SURFACE DE GLACE AMORPHE	140
2. REACTIVITE DE L'OXYGENE ATOMIQUE.....	142
2.1. REACTIVITE EN MATRICE D'ARGON	142
2.2. REACTIVITE SUR UNE SURFACE DE GLACE	146
2.2.1. <i>Co-adsorption de l'ozone et du cyanoacétylène : évolution thermique.....</i>	<i>146</i>
2.2.2. <i>Co-adsorption de l'ozone et du cyanoacétylène : irradiation à 255 nm</i>	<i>147</i>
CONCLUSION.....	149
BIBLIOGRAPHIE.....	152

Introduction

Les spectroscopies micro-onde, infrarouge et électronique ont permis à ce jour l'identification d'environ 120 molécules dans le milieu interstellaire (MIS). Ces molécules sont observées dans de nombreux objets de l'Univers comme les nuages moléculaires de notre Galaxie, les satellites de planètes et les comètes de notre système solaire, mais aussi plus loin de nous dans l'Univers Primordial.

Relativement proche de nous, les nuages moléculaires sont constitués de gaz moléculaire (H_2 , CO...) et de grains de poussières sur lesquels des espèces volatiles (CO, H_2O , NH_3 , CH_4 ...) viennent se condenser ou se former à la surface, formant alors des glaces. Des glaces ont pu être également détectées sur Europa et Ganymède ou Rhea et Dione, des satellites des planètes Jupiter et Saturne et bien entendu dans les comètes qui possèdent un noyau composé d'un agglomérat de poussières et de glace.

Ces glaces peuvent être le siège d'une chimie particulièrement complexe et peuvent jouer un rôle important dans la formation des molécules complexe du MIS. En raison de l'abondance élevée de l'oxygène, la glace d'eau est celle qui est la plus couramment observée. Sur sa surface, peuvent se produire des interactions spécifiques avec des molécules (adsorbats) qui peuvent ultérieurement générer d'autres espèces sous l'influence de différents types de rayonnement (UV, particules chargées...) omniprésents dans tous les environnements astrophysiques. Dans les conditions de température et de pression régnant dans le MIS, la glace observée est de nature amorphe et probablement poreuse.

Cette thèse a pour objectif d'étudier, principalement à l'aide de la spectroscopie infrarouge par Transformée de Fourier, l'adsorption de deux petites molécules, l'ozone (O_3) et le cyanoacétylène (HC_3N), sur une surface de glace d'eau. Une étude préliminaire de la photoréactivité de l'ozone co-adsorbée avec du cyanoacétylène sur une surface de glace est également réalisée. Ce travail d'étude de la réactivité sur des surfaces de glace s'inscrit dans le cadre d'une participation du Laboratoire au GDR "RS glace" ainsi que dans le cadre d'une participation au Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire (PCMI, CNRS).

Le choix de la molécule d’ozone est lié à sa récente détection réalisée par le télescope spatial Hubble sur Rhea, Dione et Ganymède satellites de Saturne et Jupiter. En effet, la bande d’absorption électronique observée à 260 nm est en bon accord avec celle qui est mesurée en laboratoire et correspond à la bande intense de Hartley. La présence d’ozone serait la conséquence directe d’impacts ioniques ou de rayonnement UV sur les molécules d’oxygène détectées à la surface de ces satellites.

La molécule de cyanoacétylène (HC_3N) est le premier membre, de la famille des cyanopolyyènes (HC_nN , $n=3,5,7,9$ et 11), connu pour être généré à partir de l’irradiation UV de deux molécules présentes dans le MIS, l’acétylène (C_2H_2) et le cyanure d’hydrogène (HCN). HC_3N a été détecté dans l’atmosphère de Titan, satellite de Saturne ou dans des comètes (Hale-Bopp et P/H, Levy). C’est aussi un précurseur moléculaire pouvant engendrer la formation de bases pyrimidiques mais aussi d’espèces radicalaires comme $\cdot\text{CN}$. Son adsorption sur une surface de glace d’eau peut conduire à deux types d’interaction spécifique dans lequel HC_3N joue successivement un rôle d’accepteur et de donneur de protons. Cette dualité est susceptible de conduire à des processus photochimiques différents.

Afin de mieux comprendre la manière dont s’adsorbent ces molécules sur des surfaces de glace d’eau, nous nous sommes préalablement intéressés à l’étude des complexes $\text{O}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HC}_3\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$, isolés en matrice cryogénique d’argon. Dans ces conditions, les molécules piégées perdent leur liberté de rotation sauf pour certaines petites molécules (H_2O , $\text{CH}_4\ldots$). De plus, le milieu matriciel inhibe les interactions intermoléculaires entre les molécules hôtes. Il s’ensuit que les bandes d’absorption infrarouge sont généralement très fines, à la différence des spectres des espèces adsorbées en surface où les molécules en interaction présentent des réponses spectrales larges, donc plus difficiles à analyser.

L’interprétation des résultats obtenus nécessite aussi le support de modèles théoriques s’appuyant dans notre cas sur des calculs de type Hartree Fock et post Hartree-Fock pour l’étude des monomères et complexes et Hartree Fock périodique pour les molécules adsorbées.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à un rappel bibliographique concernant la diversité polymorphique de la glace d’eau. Celle-ci se présente généralement sous une forme cristalline (hexagonale) dans l’atmosphère terrestre ou amorphe dans le Milieu Interstellaire. Cependant, l’abondance d’autres molécules dans le MIS peut conduire à

des glaces mixtes. Nous rappelons la manière de reproduire ces différents types de glace d'eau en laboratoire sous l'effet de la température et de la pression.

Dans le deuxième chapitre, nous nous intéressons d'abord à la description du dispositif expérimental du spectromètre, adapté à l'étude infrarouge des espèces isolées en matrice cryogénique d'argon ou adsorbées sur des surfaces de glace d'eau. Puis nous présentons le principe de la spectrométrie IRTF et les conditions d'enregistrement des spectres. La synthèse des molécules étudiées (O_3 et HC_3N) est également détaillée. Enfin nous décrivons la méthodologie utilisée, en soulignant la manière dont sont obtenues les observables (énergie de désorption, fréquences de vibration) essentielles à notre étude.

Le troisième chapitre porte sur les différents types de préparation des films de glace d'eau, amorphes et cristallins, ainsi que sur leur caractérisation à l'aide de la spectroscopie infrarouge. Les glaces de type amorphe présentent un caractère poreux qui se manifeste sur nos spectres infrarouges par l'existence d'un mode de vibration relatif aux OH libres de surface. Ce mode sert de sonde pour étudier l'adsorption des molécules sur les surfaces.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption des molécules d'ozone et de cyanoacétylène sur des films de glace. Sur la glace amorphe, nous mettons en évidence un état d'adsorption pour la molécule d'ozone impliquant une interaction avec un OH libre de surface, et deux états d'adsorption pour la molécule de cyanoacétylène en accord avec le caractère donneur et accepteur de protons de cette molécule. L'énergie d'activation de désorption est mesurée pour ces deux molécules à l'aide de la Désorption Programmée en Température.

Dans le cinquième chapitre, nous modélisons par des méthodes *ab initio* les différents types d'interactions intermoléculaires liant une molécule d'eau et la molécule d'ozone ou de cyanoacétylène. Les fréquences calculées peuvent être directement comparées aux fréquences expérimentales des complexes 1:1 ($HC_3N \cdots H_2O$ et $O_3 \cdots H_2O$), isolés en matrice d'argon. Ces différents arrangements nous servent de base pour modéliser l'adsorption de ces molécules sur la glace. Cette modélisation est réalisée en utilisant la méthode Hartree-Fock périodique.

Enfin, dans le dernier chapitre, après un rappel des connaissances sur la photodissociation de l'ozone, nous abordons une étude préliminaire sur la potentialité de la

réactivité de l'oxygène atomique, issu de la photolyse de l'ozone, vis-à-vis de molécules azotées (HC_3N , pyridine).

Chapitre 1. Les glaces

1. Introduction

La glace est un terme générique qui s'applique à toute phase volatile condensée sur un support. De façon "naturelle", la glace d'eau joue un rôle primordial dans deux domaines de la chimie: la chimie de l'atmosphère et l'astrochimie. Dans ces deux domaines, les glaces sont impliquées dans une réactivité hétérogène. L'exemple le plus connu est celui de l'activation d'espèces chlorées à la surface des particules des nuages polaires stratosphériques composés principalement de glace d'eau. Cette activation est impliquée dans la destruction de la couche d'ozone dans les régions polaires de la Terre [Solomon *et al.*, 1986; Crutzen *et al.*, 1990; Rowland, 1996].

D'un point de vue "astrochimique", l'extinction de la lumière des étoiles lointaines fut expliquée par la présence de poussières. Cette poussière est constituée de grains qui peuvent être recouverts d'une phase condensée de composés volatils. Ces grains de poussière sont le support d'une chimie et d'une photochimie conduisant à la formation de composés organiques complexes [Hagen *et al.*, 1979; Schutte *et al.*, 1993; Gerakines *et al.*, 1996; Brucato *et al.*, 1997]. C'est l'avènement de l'étude infrarouge du milieu interstellaire (MIS) qui permet d'en révéler la composition physico-chimique et en particulier l'apport spectroscopique très complet offert par les observations du récent satellite européen d'astronomie infrarouge ISO [d'Hendecourt *et al.*, 1999].

En raison de son abondance relative dans le MIS (Tableau 1.1), l'eau est le composé principal des glaces. Par conséquent, nous étudions l'adsorption de molécules sur une surface de glace d'eau pure dans des conditions se rapprochant de celles du MIS. Ce chapitre se divise en deux parties. Dans la première nous présentons une étude chronologique de la glace "terrestre" en insistant tout particulièrement sur son polymorphisme suivant les conditions de température et de pression. Dans la seconde, nous présentons de manière plus exhaustive les glaces du milieu interstellaire en insistant sur l'organisation de la glace d'eau de ce milieu.

Tableau 1.1. : Abondances moléculaires relatives moyennes de différentes espèces d'un nuage moléculaire et de glaces du MIS.

(a) d'après Klotz, 1998 ; (b) d'après Tielens et Whittet, 1997.

	Molécule ou élément référence	Abondance relative par rapport à la référence
Dans un nuage moléculaire ^(a)	H ₂ (100)	CO, H ₂ O ($\sim 10^{-4}$ - 10^{-5}) H ₂ CO, HCN ($< 10^{-6}$ - 10^{-8}) Grains (10^{-12})
Dans les glaces interstellaires observées dans la direction de l'étoile NGC 7538 IRS9 ^(b)	H ₂ O (100)	CO (9) CH ₃ OH (8) CO ₂ (15) CH ₄ (2) "XCN" (4) OCS (0.1) ?

2. Diversité polymorphique de la glace d'eau

2.1. La glace terrestre: la glace hexagonale

C'est en 1922 que Bragg déduit, d'une étude cristallographique par diffraction des rayons X, la structure hexagonale de la glace [Bragg, 1922]. Chaque atome d'oxygène est situé au centre de gravité d'un tétraèdre que forment les quatre atomes d'oxygène voisins les plus proches. Cette structure est la même que celle de la Wurtzite (ZnS). Restait à déterminer le type d'organisation des atomes d'hydrogène.

En 1933, Bernal et Fowler [Bernal *et al.*, 1933] notent des similitudes dans les spectres Raman des trois phases de l'eau (vapeur, liquide et solide). Ils en concluent que la structure des molécules d'eau doit être similaire dans ces trois phases. Ils déterminèrent ce que l'on appelle aujourd'hui "les règles de la glace" qui permettent la construction d'un réseau de glace. Ces règles peuvent être résumées en deux points:

- 1) Il n'existe que 2 atomes d'hydrogène adjacents à chaque atome d'oxygène
- 2) Il n'existe qu'un seul atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène

Ces règles, appelées aussi règles de Bernal et Fowler, autorisent la réalisation de six arrangements possibles. A partir de ces six arrangements, un nombre important de structures peut être construit. Pour en rendre compte, Bernal et Fowler suggérèrent qu'à des températures proches de la température de fusion de l'eau, l'arrangement moléculaire est partiellement, ou largement désordonné.

Pauling, en 1935, proposa un modèle où chaque atome d'oxygène occupe le centre d'un tétraèdre défini par les quatre atomes d'oxygène voisins [Pauling, 1935]. Chacun des atomes d'hydrogène est lié à deux atomes d'oxygène, une fois par une liaison covalente et la seconde par une liaison hydrogène, l'ensemble résultant est donc composé de molécules d'eau liées entre elles par des liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène et covalente peuvent par ailleurs s'échanger d'une manière dynamique.

Cependant, le désordre apparent des atomes d'hydrogène répond aux règles de Bernal-Fowler. L'hypothèse principale utilisée pour ce modèle est que, dans des conditions proches de la température de fusion de l'eau, l'interaction des molécules non adjacentes n'est pas suffisante pour stabiliser une des nombreuses configurations satisfaisant les "règles de Bernal-Fowler". De nombreuses propriétés de la glace dépendent de cet apparent degré de désordre des atomes d'hydrogène au sein d'un arrangement cristallographique d'atomes d'oxygène ordonnés.

La glace hexagonale (Ih) est représentée Figure 1.1. Dans ce type de glace, chaque molécule d'eau est impliquée par l'intermédiaire de son atome d'oxygène dans une structure cyclique à six centres définissant une "chaise". Les molécules d'eau en surface sont liées à trois autres molécules d'eau tandis que les molécules d'eau du réseau sont liées à quatre autres molécules d'eau. La distance entre deux atomes d'oxygène (d_{OO}) est de 2.76 Å, le proton est à 0.985 Å (d_{OH}) de l'oxygène le plus proche et à 1.78 Å ($d_{O\cdots H}$) de l'oxygène le plus lointain, l'angle HOH est de 109.5° [Petrenko et Whitworth, 1999]. Cette structure idéale [Jichen *et al.*, 1993; Materer *et al.*, 1997] montre un empilement de type ABABAB.

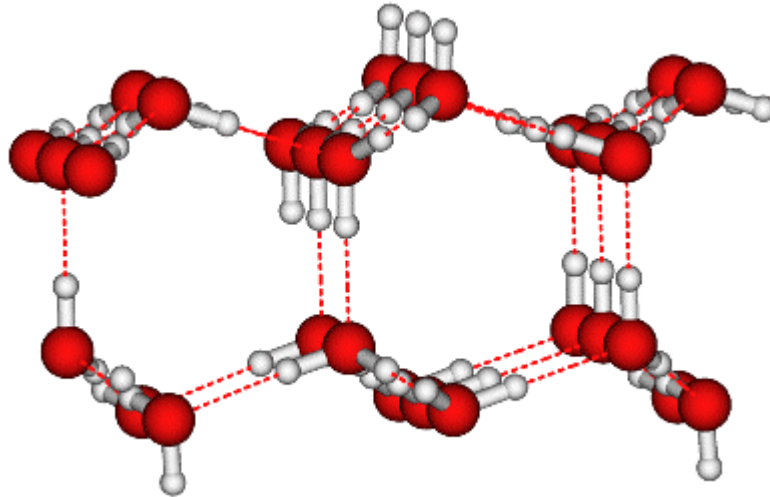


Figure 1.1. : Structure de la glace P [Pisani et al., 1996], modèle de la glace hexagonale.

Cette structure peut-être perturbée par différents types de défauts dont les deux principaux sont :

- Les défauts ioniques correspondant au glissement d'un hydrogène vers un autre oxygène ;
- Les défauts de valence dit "défauts de Bjerrum" [Bjerrum, 1952] qui correspondent soit à une liaison O-O non occupée par un atome d'hydrogène, soit à une liaison O-O occupée par deux atomes d'hydrogène.

Dans le Tableau 1.2 sont résumées les principales données structurales de la glace hexagonale Ih mesurées à 253 K.

Tableau 1.2. : Données structurales de la glace hexagonale (Ih) [d'après Pétrenko et Whitworth 1999].

Données structurales de la glace hexagonale Ih (à 253 K)	
Paramètres de maille	a= 4.519 Å b= 7.357 Å
Molécules par unité de volume	$3.074 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$
Volume par molécule	32.53 Å^3
Masse volumique	$0.9197 \text{ tonne.m}^{-3}$
Distance d_{OO}	2.764 Å
Longueur moyenne d'une liaison O-H	0.985 Å

2.2. Le polymorphisme de la glace d'eau

La cohésion de la glace étant assurée par des liaisons hydrogène, ce matériau est extrêmement sensible aux conditions de température et de pression. Dès 1900, Tammann [Tammann, 1900] découvrit les premières phases cristallographiques obtenues sous pression. De cette époque subsiste la notation en chiffre romain des différentes phases de la glace.

Actuellement, douze phases cristallines de la glace sont connues [Lobban *et al.*, 1998] (Figure 1.2). La plupart de ces phases (de II à XII) sont obtenues à haute pression ($1000 \text{ GPa} \geq P \geq 0.1 \text{ GPa}$). Les caractéristiques cristallographiques de différentes phases de la glace sont résumées dans le Tableau 1.3.

Les autres phases cristallines (hexagonale Ih et cubique Ic) sont quant à elles obtenues à basse pression ($P < 0.1 \text{ GPa}$). C'est dans ces conditions également que l'on observe trois phases de la glace amorphe sur lesquelles nous reviendrons dans la partie suivante.

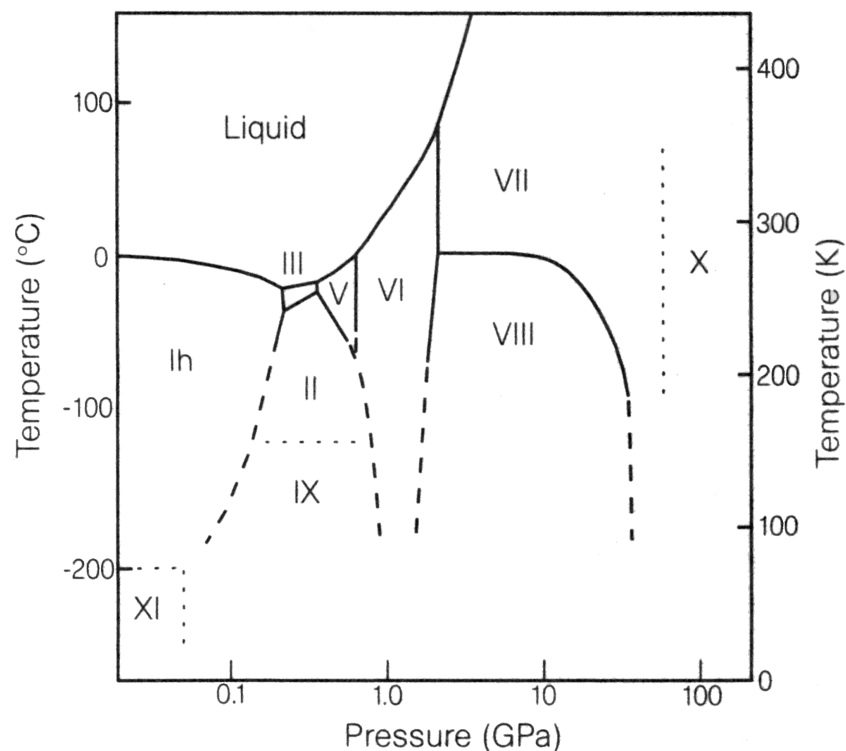


Figure 1.2. : Diagramme de phase de la glace d'eau tiré de Lobban *et al.*, 1998

Tableau 1.3. : Caractéristiques des différentes phases de l'eau [d'après Ferry, 1997; Petrenko et Whitworth, 1999]

Formes cristallographiques	Système cristallin	Longueurs des distances OO (d _{oo}) (Å)	Angle OOO (°)	Masse volumique (g/cm ³)	Nombre de molécules par maille
Ih	Hexagonal	2.76	109	0.920	4
Ic	Cubique	2.75	109.5	0.931	8
II	Rhomboédrique	2.77-2.84	81-128	1.170	12
III	Tétraplanaire	2.75-2.80	87-144	1.165	12
IV	Rhomboédrique	2.79-2.92	88-128	1.272	16
V	Monoclinique	2.76-2.80	84-128	1.231	28
VI	Tétraplanaire	2.80-2.82	76-128	1.373	10
VII	Cubique	2.90	109.5	1.599	2
VIII	Tétraplanaire	2.88	109.5	1.628	8
IX	Tétraplanaire	2.75-2.80	87-144	1.194	12
X	Cubique	2.24-2.4		2.79	2
XI	Orthorhombique	2.2-2.4	~109	0.934	8
XII	Tétraplanaire	2.8		1.292	12

3. Glace dans le Milieu Interstellaire (MIS)

On appelle "glace" dans le Milieu Interstellaire, toute phase solide de composés volatils accrétée sur des grains. Les grains (ou poussières) sont composés de silicates [Pineau des Forêts et Flower, 1997], sur lesquels viennent se condenser des molécules plus ou moins complexes présentes dans le milieu interstellaire.

3.1. Où observe-t-on les glaces dans le Milieu Interstellaire?

L'origine des poussières interstellaires est étroitement liée au cycle de vie d'une étoile. Elles sont formées dans les atmosphères des étoiles géantes et sont ensuite projetées dans le milieu interstellaire, vraisemblablement par la pression de rayonnement de l'étoile. Formées de grains silicatés (dans le cas le plus abondant) sur lesquels vont s'accréter un "manteau" de matière organique, elles deviennent le siège d'une chimie et d'une photochimie très riches. En effet, des phénomènes de surface et de volume ("bulk") se combinent et permettent la formation de composés organiques. Actuellement, d'après les propriétés "optiques" du MIS, trois types de grains ont été caractérisés:

- Les grains de grosse taille (de l'ordre de quelques $1/10 \mu\text{m}$), formés de silicates et probablement recouverts d'un manteau de matière organique, synthétisé dans un nuage moléculaire ou dans le milieu interstellaire diffus.
- Les grains de taille moyenne ($< 1/100 \mu\text{m}$) composés de petites particules carbonées.
- Les grains de très petite taille qui sont probablement des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) [Li *et al.*, 1997].

Au moment de la formation d'un système planétaire, se forment aussi les comètes qui sont des agrégats de particules et de poussières interstellaires non incorporés aux planètes [Cottin, 1999]. Par conséquent, les comètes sont composées essentiellement de glaces qui proviennent du nuage moléculaire primordial bien que l'origine exacte des comètes soit toujours sujet à un vaste débat. Elles apparaissent néanmoins comme une "archive" de la composition du nuage natal car une fois formé, l'intérieur des comètes n'évolue quasiment plus.

De plus, on retrouve de la glace à la surface des planètes et de certains satellites de planètes du système solaire (cf. Tableau 1.4). Certains de ces satellites possèdent une surface recouverte de glace, dont l'un des constituants essentiels est l'eau. L'activité volcanique, tectonique et le rayon de ces satellites vont déterminer les conditions externes auxquelles sera soumise la glace ; la morphologie de ces glaces dépend de ces conditions.

Il existe trois voies d'étude des glaces dans le milieu interstellaire dépendant des objets stellaires observés [Dartois, 1998] :

- L'observation dans la direction d'une étoile froide évoluée.
- L'observation en direction d'une "étoile de champ". Ces étoiles ont la particularité de se trouver alignées avec des nuages moléculaires et on peut utiliser leur continuum pour étudier le nuage moléculaire précité.
- L'observation des objets protostellaires jeunes. L'étoile née d'un nuage moléculaire émet un rayonnement UV-visible. Ce rayonnement est alors absorbé par les poussières qui, chauffées, vont ré-émettre un rayonnement IR. Ce rayonnement infrarouge correspond à la totalité du rayonnement de l'étoile et va être ré-absorbé par la matière froide se situant dans le nuage moléculaire vers l'observateur. En quelques sorte, la coque de poussières chaudes sert, par comparaison aux expériences de simulation en laboratoire, de gigantesque "globalar" pour permettre la spectroscopie des glaces dans ces nuages très froids.

Tableau 1.4. : Composition de la surface de quelques satellites principaux de planètes du système solaire. [d'après Rothery, 1992]

Planète	Satellite	Rayon (km)	Composants principaux de la surface
Jupiter	Io	1815	Roches et sulfures
	Europa	1569	Glace
	Ganymède	2631	Glace et poussières
	Callisto	2400	Glace et poussières
Saturne	Mimas	197	Glace
	Enceladus	251	Glace
	Tethys	524	Glace
	Dione	559	Glace
	Rhea	764	Glace
	Titan	2575	Inconnue
	Iapetus	718	Glace et poussières
Uranus	Miranda	236	Glace
	Ariel	579	Glace
	Umbriel	586	Glace
	Titania	790	Glace
	Oberon	762	Glace
Neptune	Triton	1350	N ₂ et CO ₂
Pluton		1145-1200	Méthane
	Charon	600-650	Glace
Terre		6371	Roches, eau et glace
	Lune	1738	Roches

3.2. Les différentes compositions des glaces interstellaires

Les glaces interstellaires sont majoritairement formées d'eau et de monoxyde de carbone (CO) (cf. Tableau 1.1). Ces deux types de glaces sont donc les plus étudiés. Nous présentons ici une brève analyse des principales compositions des glaces observées dans le milieu interstellaire.

C'est en 1973 que la glace d'eau [Gillet *et al.*, 1973] fut observée pour la première fois et caractérisée à l'aide de l'infrarouge moyen (MIR) par une bande centrée à 3250 cm^{-1} ($3\mu\text{m}$) correspondant aux vibrations d'élongation OH des molécules d'eau. Léger *et al.* [Léger *et al.*, 1979] ont défini le caractère amorphe de la glace interstellaire en comparant les spectres infrarouges (IR) observés pour la glace interstellaire avec ceux obtenus en laboratoire. Depuis, de nombreux autres modes de vibration de la glace d'eau ont pu être observés [d'Hendecourt *et al.*, 1996].

CO est aussi une molécule très abondante dans la phase gazeuse du milieu interstellaire. Dans la phase solide, sa détection peut-être réalisée à l'aide du MIR, la fréquence de la bande d'absorption observée, de l'ordre de 2139 cm^{-1} , se déplaçant en fonction des interactions avec les différents environnements moléculaires. Elle a été identifiée pour la première fois par Lacy *et al.* [Lacy *et al.*, 1984].

CO₂ fait aussi partie des constituants des glaces interstellaires. Cette molécule est observée maintenant dans la majorité des sources protostellaires et peut être formée par irradiation UV d'une glace de type H₂O/CO [d'Hendecourt *et al.*, 1986; Allamandola *et al.*, 1988]. CO₂ a été observé pour la première fois en 1989 par l'utilisation du premier satellite infrarouge IRAS [d'Hendecourt *et al.*, 1989].

Des espèces azotées sont aussi présentes dans les glaces interstellaires, parmi lesquelles le diazote (N₂) mais dont la symétrie empêche toute observation dans l'infrarouge. L'ammoniac (NH₃) est la molécule azotée la plus abondante après N₂. Mélangée avec de l'eau, cette molécule peut former des hydrates [Couturier-Tamburelli, 1998]. La détection de l'ammoniac solide dans le MIS donne lieu actuellement à une controverse entre une abondance élevée (jusqu'à 30% de H₂O) [Chiar *et al.*, 2000] et une non détection [Dartois *et al.*, 2001]. Il est intéressant de constater que ces derniers auteurs suspectent la présence d'hydrates d'ammonium pour expliquer une raie faible et large observée à 2882 cm^{-1} ($3.47\mu\text{m}$). De plus à 2165 cm^{-1} , est observée une bande appelée XCN, car elle se situe dans la zone des nitriles et des isonitriles ($-\text{C}\equiv\text{N}$ ou $-\text{N}\equiv\text{C}$). Le meilleur candidat pour cette bande est l'ion isocyanate OCN⁻ [Schutte *et al.*, 1997]. Il faut toutefois noter que les espèces azotées restent peu abondantes dans les glaces interstellaires.

Le dioxygène (O_2) est un composé que les modèles de chimie des grains prédisent comme ayant une abondance relative significative. Cependant, pour des raisons de symétrie, son observation directe par infrarouge est impossible. Son irradiation UV conduit à la formation d'ozone (O_3) dont la bande principale apparaît à 1040 cm^{-1} , dans une zone du spectre rendue difficilement exploitable en raison du recouvrement de cette bande par celles des silicates. Cependant, des expériences de laboratoire montrent que l'hypothèse de la présence d' O_2 et d'ozone (O_3) au sein des glaces interstellaires est plausible [Ehrenfreund *et al.* 1993; Strazzula *et al.* 1997].

Dans les glaces interstellaires, d'autres molécules organiques ont été mises en évidence suivant les sources observées. Ces composés sont aussi divers que le méthane, le méthanol, le formaldéhyde et des molécules soufrées [Dartois, 1998]. Leurs concentrations relatives varient en fonction des sources observées. Les principales molécules observées dans le MIS sont reportées dans le tableau 1.5.

Dans la partie suivante, nous décrivons les différentes phases de la glace d'eau présentes dans le milieu interstellaire.

Tableau 1.5. : Liste des molécules interstellaires détectées ou fortement suspectées au 13 avril 2000

Diatomique	Triatomique	Quatre atomes	Cinq atomes	Six atomes	Sept atomes	Huit atomes	Neuf atomes	Dix atomes	Onze atomes	Treize atomes
H ₂	C ₃	c-C ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N?	HC ₉ N	HC ₁₁ N
AlF	C ₂ H	I-C ₃ H	C ₄ H	I-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HCOOCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₃) ₂ CO		
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH?	(CH ₃) ₂ O	NH ₂ CH ₂ COOH		
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	I-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH			
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	HCOCH ₃	H ₂ C ₆	HC ₇ N			
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂	CH ₂ CN	CH ₃ OH	NH ₂ CH ₃		C ₈ H			
CN	HCO	CH ₂ D ⁺ ?	CH ₄	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O					
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺						
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO						
CP	HOC ⁺	HNCO	HCOOH	NH ₂ CHO						
CSi	H ₂ O	HNCS	H ₂ CHN	C ₅ N						
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	H ₂ C ₂ O							
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ NCN							
NH	HNO	H ₂ CN	HNC ₃							
NO	MgCN	H ₂ CS	SiH ₄							
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺							
NaCl	N ₂ H ⁺	NH ₃								
OH	N ₂ O	SiC ₃								
PN	NaCN									
SO	OCS									
SO ⁺	SO ₂									
SiN	c-SiC ₂									
SiO	CO ₂									
SiS	NH ₂									
CS	H ₃ ⁺									
HF										
SH										

N.B. : La très grande majorité de ces molécules a été détectée par leur spectre millimétrique de rotation par des radiotélescopes.

3.3. Les glaces d'eau du MIS : Simulations en laboratoire

Nous allons maintenant nous intéresser exclusivement à la glace d'eau du MIS. Nous avons vu précédemment que c'est à partir de 1979 [Léger *et al.*, 1979] que les spectres de vibration des glaces interstellaires furent expliqués en tenant compte du caractère amorphe de ces dernières. Cette glace qui n'existe que sous des pressions faibles peut être reproduite au laboratoire.

De façon générale, ce type de glace peut être obtenu par dépôt d'eau en phase gazeuse sur un substrat maintenu à une température inférieure à 130 K et sous une pression de 10^{-7} mbar [Mayer et Pletzer, 1986; Buch et Devlin, 1991; Rowland *et al.*, 1991; Rowland *et al.*, 1995; Devlin, 1992; Rowland *et al.*, 1993; Ritzhaupt *et al.*, 1976; Givan *et al.*, 1996]. Par analyse d'isothermes d'adsorption d'azote, Mayer et Pletzer [Mayer et Pletzer, 1985, 1986] ont déterminé que la surface spécifique d'une telle structure moléculaire dépend des conditions de dépôt (température, pression, vitesse de dépôt, nature du support ...), et est de l'ordre de 40 et 400 m²/g. Selon les auteurs, la structure d'une telle glace serait largement amorphe et la surface présenterait une structure poreuse, la taille des pores pouvant être de l'ordre de 20 Å.

Des simulations numériques, modélisant la condensation des molécules, ont permis de donner une représentation de la glace amorphe. Celle-ci est composée d'agrégats de quelques centaines de molécules d'eau "baignant" dans une sorte de bain d'eau liquide visqueux [Zhang et Buch, 1990]. En 1995, une étude topologique de la surface de ces agrégats a été réalisée par Essmann *et al.* [Essman *et al.*, 1995]. Cette surface est accidentée et parsemée de pores, les molécules d'eau de la surface apparaissent bi ou tri-coordinées, laissant apparaître notamment des groupements OH libres. Nous verrons, dans les chapitres suivants, que l'on peut différencier par spectroscopie infrarouge ces différents groupements OH.

Jenniskens et Blake ont effectué une étude structurale par diffraction électronique et ont montré qu'il existait, selon la température, différentes phases de glace amorphe [Jenniskens et Blake, 1994; Jenniskens *et al.*, 1997]. Ainsi, lors d'un réchauffement d'un échantillon de glace amorphe déposé à 15 K et réchauffé jusqu'à sa sublimation aux alentours de 200 K, ils obtiennent trois formes amorphes et deux formes cristallines (cf. Tableau 1.5). De 15 K à 38 K, la glace obtenue est dite amorphe haute densité et est notée I_{ah}. La densité d'une telle glace est de 1.1 g/cm³ [Narten *et al.*, 1976]. Cette glace I_{ah} se transforme progressivement entre 38 et 68 K en glace amorphe basse densité, notée I_{al}. Cette transition de phase est irréversible et correspond à une réorganisation du réseau ; la glace I_{al} possède une

densité de 0.94 g/cm^3 et est observée jusqu'à 130 K. Au-delà de 130 K, une nouvelle transition de phase a lieu qui correspond à l'émergence de micro-cristallites au sein de la glace amorphe, on parle alors de glace amorphe restreinte que l'on note I_{ar} . A des températures plus élevées, le caractère cristallin est de plus en plus marqué et nous sommes alors en présence, entre 148 et 188 K, d'un mélange de glace amorphe restreinte et de glace cubique ($I_{ar} + I_c$). Vers 188 K, la glace cristallise définitivement dans sa forme hexagonale, décrite précédemment. Toutes ces transformations sont irréversibles.

Les glaces amorphes haute et basse densité, notées respectivement I_{ah} et I_{al} , sont obtenues par dépôt de vapeur d'eau sur un substrat froid. Ces glaces ne doivent pas être confondues avec les glaces notées LDA et HDA (Low Density Amorphous et High Density Amorphous). HDA est aussi une glace amorphe; mais elle correspond à une phase métastable obtenue à des températures inférieures à 77 K à partir de glace I_h sous des pressions de 1-2 GPa [Mishima *et al.*, 1984, 1985]. A 125 K, sous une pression atmosphérique, HDA se transforme alors en LDA [Handa *et al.*, 1986].

Tableau 1.5. : Stabilité et nomenclature des différentes phases observées par Jenniskens et Blake en 1996.

Température (K) à $P=10^{-5}$ mbar	Glace observée
10-15	amorphe I_{ah}
38-68	amorphe I_{al}
131	amorphe restreinte I_{ar}
148-188	amorphe restreinte + cristalline $I_{ar} + I_c$
188	cristalline hexagonale I_h

La glace cubique (I_c) diffère de la phase hexagonale (I_h) simplement par une réorganisation des atomes d'oxygène dans une structure cubique de type diamant. Cependant la densité est quasiment la même que celle de la glace hexagonale (cf. Tableau 1.2). L'arrangement des protons est, comme pour la glace I_h , désordonné et répond à une séquence d'empilement de type ABCABC. Handa *et al.* [Handa *et al.*, 1988] ont mesuré l'énergie libérée lors de la transition $I_c \rightarrow I_h$: elle est très faible (de l'ordre de 13 à 50 J/mol). La phase cubique est métastable, expérimentalement on ne peut jamais être sûr d'en obtenir. D'un point de vue spectroscopique, il est difficile de différencier les glaces I_h et I_c [Hornig *et al.*, 1983]. Aussi, dans le reste de l'étude, nous appellerons glace cristalline indifféremment la glace hexagonale ou cubique car notre méthode d'analyse ne nous permet pas de les différencier.

Chapitre 2. Méthodes expérimentales et méthodologie utilisée

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques expérimentales et la méthodologie d'étude des surfaces de glace adaptée à notre système. Dans une première partie, nous décrivons l'expérience mise en œuvre, ainsi que les méthodes de synthèse des différents produits utilisés. La deuxième partie est consacrée à la méthodologie d'étude des surfaces de glace.

La technique d'analyse que nous avons utilisée dans cette étude est la spectrométrie infrarouge par Transformée de Fourier.

1. Partie expérimentale

1.1. Spectrométrie infrarouge par Transformée de Fourier

1.1.1. Principe

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge par Transformée de Fourier NICOLET série 7000.

L'élément principal de cet appareil est l'interféromètre de Michelson (Figure 2.1) constitué d'un miroir fixe M1, d'une séparatrice S (en KBr dopé en Ge) et d'un miroir mobile M2. La source dans le moyen infrarouge est un Global (Gl), constituée d'un filament de Carbure de Silicium (SiC) chauffé à 1500 K. Le faisceau lumineux est dirigé vers la séparatrice (S) qui réfléchit la moitié du faisceau vers le miroir fixe M1 situé à une distance L de la séparatrice. L'autre moitié du faisceau est transmise vers le miroir mobile M2 (situé à une distance $L + X/2$ de la séparatrice). A la recombinaison des deux faisceaux, il existe une différence de marche optique variable X entre ces deux derniers. A la sortie de l'interféromètre, le faisceau ainsi recombiné traverse l'échantillon qui, dans notre cas, se situe dans le cryostat et est finalement recueilli par un détecteur photoconducteur (Hg-Cd-Te) refroidi à la température de l'azote liquide (77 K).

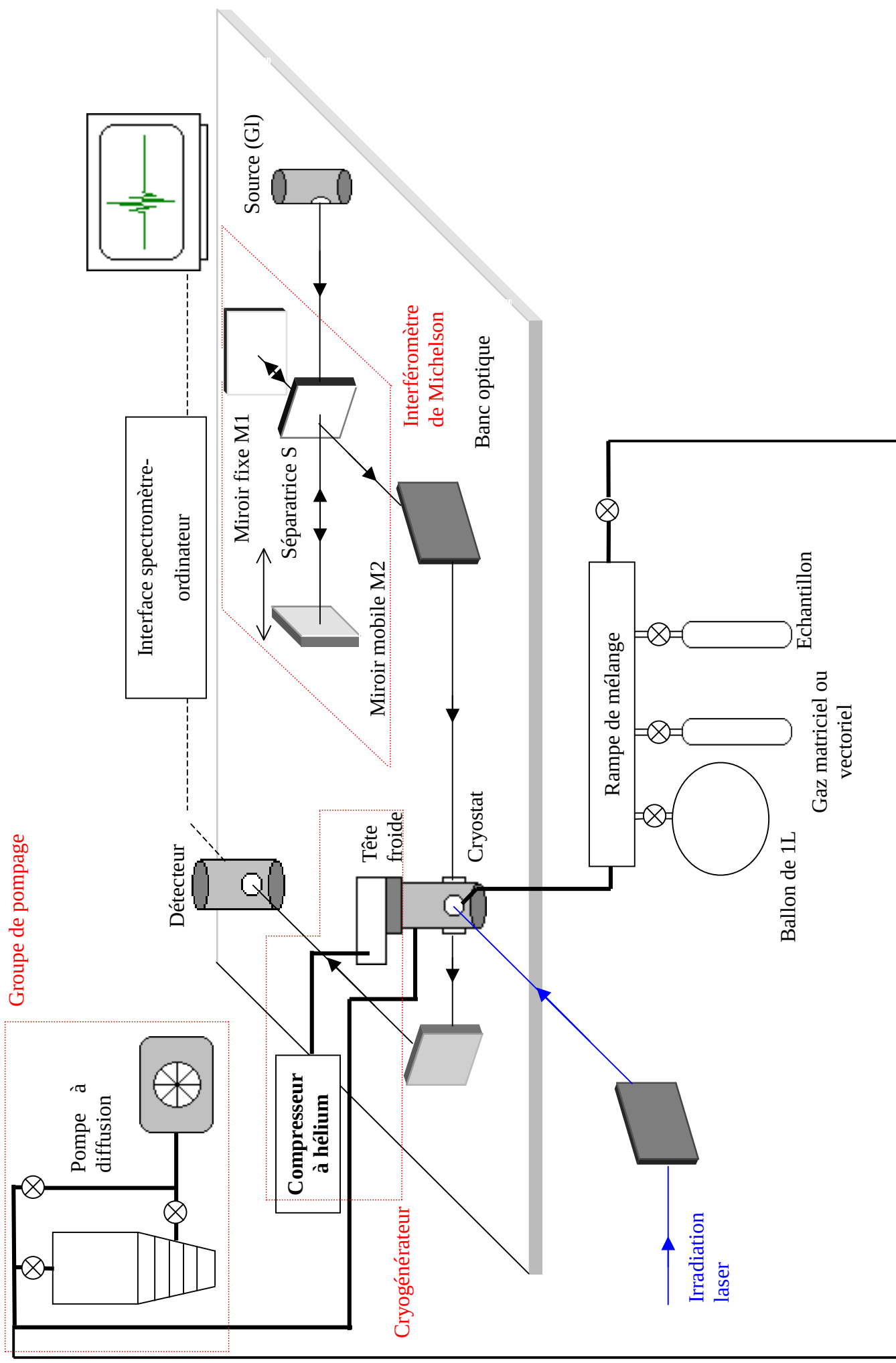


Figure 2.1. : Dispositif expérimental

Le flux lumineux $\Phi(X)$ provenant de la source de luminance $B(\bar{\nu})$ est égal à :

$$\Phi(\bar{\nu}) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu})(1 + \cos(2\pi \bar{\nu} X))d\bar{\nu}$$

où X est la différence de marche optique en cm et $\bar{\nu}$ est un nombre d'onde en cm^{-1} .

$$\Phi(X) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu})d\bar{\nu} + \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu})\cos(2\pi \bar{\nu} X)d\bar{\nu}$$

$B(\bar{\nu})$ est une fonction réelle qui peut être décomposée en une somme de deux fonctions, l'une paire et l'autre impaire:

$$B(\bar{\nu}) = \frac{1}{2}[B_p(\bar{\nu}) + B_i(\bar{\nu})]$$

Le domaine d'intégration peut être étendu à $]-\infty; +\infty[$, dans cet ensemble, les intégrales de fonctions réelles impaires sont nulles d'où:

$$\Phi(X) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\bar{\nu})d\bar{\nu} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\bar{\nu})\cos(2\pi \bar{\nu} X)d\bar{\nu}$$

La première intégrale $\frac{\Phi}{2}(0)$ représente le flux total émis par la source, c'est-à-dire, lorsque la différence de marche entre les deux faisceaux est nulle. Ce signal variable mesuré au niveau du détecteur porte le nom d'interférogramme et correspond à la transformée de Fourier de la distribution spectrale de luminance $B_p(\bar{\nu})$ de la source:

$$I(X) = \Phi(X) - \frac{\Phi}{2}(0) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\bar{\nu})\cos(2\pi \bar{\nu} X)d\bar{\nu} = \frac{1}{2} TF\{B_p(\bar{\nu})\}$$

Réciproquement, on obtient à un coefficient près le spectre $B_p(\bar{\nu})$ par transformée de Fourier inverse de l'interférogramme.

Numériquement, la transformée de Fourier est obtenue par l'algorithme de Cooley et Turkey de "Fast Fourier Transform". Toujours numériquement, la transformée de Fourier de l'interférogramme ne peut être exécutée que si ce dernier est constitué de valeurs échantillonnées dont le pas est défini par le déplacement élémentaire du miroir mobile de l'interféromètre de Michelson. Ce déplacement est un multiple ou un sous-multiple de la longueur d'onde d'une source laser He-Ne de fréquence $\bar{\nu} = 15798 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 0.633 \text{ }\mu\text{m}$).

L'échantillonnage ne peut se faire que sur un nombre fini de points puisque ce nombre est limité par la course du miroir. L'interférogramme est donc tronqué. On étend le domaine d'intégration à tous les réels par un artifice mathématique en multipliant l'interférogramme par

une fonction de coupure dont la transformée de Fourier est la fonction d'appareil. Sa largeur détermine la résolution du spectre calculé.

Le rapport signal sur bruit varie comme $\sqrt{N}$ où N est le nombre d'acquisitions. Ce rapport peut-être amélioré en augmentant le nombre de balayages, c'est-à-dire le nombre d'interférogrammes enregistrés dans des conditions identiques.

Avec un spectromètre par Transformée de Fourier, toutes les fréquences issues de la source sont mesurées en même temps par le détecteur. Ceci se traduit par un abaissement des temps de mesure par rapport à la spectrométrie conventionnelle. Cet avantage appelé avantage Multiplex ou avantage de Fellgett permet l'obtention des spectres d'espèces transitoires. Un spectromètre IRTF permet aussi la détection d'un flux lumineux, provenant de la source, plus important et avec un angle solide plus grand par rapport à un spectromètre conventionnel. Ceci est dû au fait que le flux lumineux traverse l'instrument à travers une ouverture circulaire de grande surface. Cet avantage est appelé avantage de Jacquinot.

1.1.2. Conditions d'enregistrement des spectres infrarouges

Pour obtenir un spectre en transmittance (T), on enregistre un spectre de référence (R) enregistré sans échantillon. Ce spectre de référence est obtenu dans les mêmes conditions qu'un enregistrement de spectre avec échantillon (S) et on fait le rapport entre ces deux spectres (S/R). Le spectre en absorbance A est obtenu en effectuant $A = \text{Log}(1/T)$.

Lors de l'enregistrement des spectres certains paramètres sont fixés:

- Température: 10 à 200 K
- Domaine spectral 400 à 4000 cm^{-1}
- Résolution spectrale 0.125 à 1 cm^{-1}
- Nombre de points de l'interférogramme
65536 (pour une résolution spectrale de 0.125 cm^{-1})
7864 (pour une résolution spectrale de 1 cm^{-1})
- Nombre de points de la transformée de Fourier
262144 (pour une résolution spectrale de 0.125 cm^{-1})
31457 (pour une résolution spectrale de 1 cm^{-1})
- Fonction d'apodisation
Rectangle (pour une résolution spectrale de 0.125 cm^{-1})

Happ-Genzel (pour une résolution de 1 cm^{-1})

- Nombre d'accumulations de balayage 10 à 100

1.1.3. Absorbance intégrée des bandes infrarouges

Afin de suivre l'évolution quantitative des bandes au cours des expériences, nous avons besoin de mesurer l'absorbance intégrée des bandes considérées. Cette absorbance intégrée est définie par:

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

ν_1 et ν_2 sont les bornes d'intégration ; expérimentalement ces bornes sont définies comme les fréquences à partir desquelles le signal est indiscernable du bruit de fond.

Afin de s'affranchir des problèmes liés au bruit de fond, les bandes choisies pour notre étude possèdent une absorbance suffisante (>0.01 ABS). On fixe alors une ligne de base entre les bornes d'intégration dont on désire connaître l'absorbance intégrée.

1.2. Réalisation d'une surface cryogénique ou d'une matrice cryogénique

Le principe de l'expérience est de projeter un mélange de gaz appropriés sur une surface préalablement refroidie à une température de quelques kelvins par un système cryogénique.

1.2.1. Le système cryogénique

Le système cryogénique est constitué d'un cryogénérateur, d'un cryostat, d'un contrôleur de température et d'un groupe de pompage.

Le cryogénérateur est un modèle Cryodyne 21 SC (CTI-Cryogenics). Il est constitué de deux unités: une tête froide constituée de deux étages et un compresseur.

Par détente d'hélium dans la tête froide, il est possible d'obtenir des températures allant de 10 à 300 K. Le premier étage de la tête froide permet d'atteindre une température de 77 K, le deuxième permet une descente jusqu'à 10 K. Une résistance enroulée autour du "doigt froid" permet de réguler la température par rayonnement. Une lame de CsBr enchâssée dans un

porte-fenêtre en cuivre est fixée sur la platine du deuxième étage de la tête froide. La conduction thermique est assurée par des joints d'Indium entre la platine et le porte-fenêtre en cuivre ainsi qu'entre la lame de CsBr et le porte-fenêtre.

Le cryostat dont nous disposons a été conçu par M. Monnier [Monnier, 1991] et réalisé dans les ateliers de physique de l'Université de Provence.

Il est en acier inoxydable et est composé de deux blocs mobiles l'un par rapport à l'autre. La partie supérieure solidaire du cryogénérateur est fixée sur un portique mobile. Un écran thermique en cuivre est aussi fixé sur le premier étage de la tête froide. La partie inférieure du cryostat est percée de deux fenêtres en KBr, il permet l'analyse spectroscopique lorsque le faisceau IR, la fenêtre en CsBr, et ces deux fenêtres en KBr sont alignés. L'injection est réalisée au moyen d'un injecteur relié à la rampe de mélange qui possède un angle de 45° avec la normale des fenêtres de KBr. Cet injecteur est aussi situé dans la partie inférieure du cryostat. Pour injecter les gaz dans le cryostat, il suffit de pivoter la partie inférieure de 45° de façon à placer l'injecteur perpendiculairement à la fenêtre de CsBr.

Le domaine de transmission optique est limité par le choix des fenêtres utilisées (CsBr et KBr) et est compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Le régulateur de température permettant la régulation est un Lake Shore Cryotronics Inc modèle 320. Il est relié à une diode étalonnée placée sur la platine du deuxième étage de la tête froide permettant une mesure de la température de celle-ci. Le rôle du régulateur de température est de déterminer l'intensité du courant de la résistance chauffante nécessaire pour ajuster la température régnant dans l'enceinte du cryostat à une température voulue. Le gradient thermique entre la température du doigt froid et le porte-fenêtre en Cuivre a été mesuré à l'aide d'une deuxième sonde au Silicium placée sur le porte-fenêtre [Chiavassa, 1992]. Ces résultats précédents nous indiquent une déviation de 1 K pour une température affichée de 10 K .

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire ($P=10^{-3}\text{ mbar}$) (Alcatel modèle 2004 A) et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile (Alcatel modèle cristal 63) équipée d'un piège à azote liquide permettant l'obtention d'un vide maximal de 10^{-7} mbar . Le rôle du pompage est de minimiser les phénomènes de conduction thermique dans le cryostat et d'évacuer les gaz résiduels afin d'éviter la présence de toute impureté dans le cryostat. Ce même groupe de pompage est relié à la rampe de mélange.

1.2.2. La rampe de mélange

La rampe de mélange (Figure 2.1) est composée d'un cylindre de pyrex dont l'une des extrémités est reliée, par l'intermédiaire d'un tube en acier inoxydable recouvert sur sa face intérieure d'une couche de téflon, à la buse d'injection fixée sur le cryostat. L'autre extrémité est reliée au groupe de pompage., Plusieurs entrées sont disponibles sur le cylindre ce qui permet de fixer:

- Deux manomètres capacitifs modèle Barocel série 600 permettant des mesures de pression dans la gamme 0-10 torr et 0-1000 torr ($130-130.10^3$ Pa).
- Un ballon pyrex de 1 L.
- L'échantillon ou les échantillons à analyser.
- Un gaz matriciel ou un gaz vecteur (Ar)
- Un gaz utilisé pour purger le système (Ar).

1.2.3. Préparation d'une matrice cryogénique ou d'une surface moléculaire d'eau

1.2.3.1. Constituants des mélanges

Nous avons utilisé pour cette étude l'argon comme gaz matriciel et comme gaz vectoriel. Produit par la société Linde avec une pureté supérieure à 99.99%, il cristallise dans le système cubique face centrée.

L'eau est distillée trois fois et les gaz dissous restants sont éliminés par distillation fractionnée sous vide. Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces substrats sont reportées Tableau 2.1.

Tableau 2.1.: Principales caractéristiques physico-chimiques de l'eau et de l'argon.[d'après Kittel, 1983 et Dubost, 1975]

Gaz	Maille cristalline a_0 (Å)	Energie de cohésion (kJ/mol)	Température de sublimation (K) sous 10^{-6} mbar	Indice de réfraction n
Argon	5.31	7.7	30.6	1.27
Eau		44.0	165	

L'ozone est synthétisé directement dans la rampe de mélange à partir de O_2 produit par la société Air Liquide (N45, pureté de 99.9995%). Sa formation résulte de la dissociation de O_2 gazeux par décharges électriques hautes fréquences (HF).

Le cyanoacétylène (HC_3N) est synthétisé au laboratoire et est obtenu pur.

L'ensemble de ces synthèses est détaillé dans ce chapitre.

1.2.3.2. Mesure des concentrations

Le mélange est réalisé dans le ballon en Pyrex (cf. Figure 2.1). Il est obtenu par sublimation ou vaporisation des produits étudiés suivie de l'addition d'argon servant, soit de gaz vecteur, soit de gaz matriciel selon l'étude envisagée.

Les concentrations relatives sont obtenues par mesures des pressions partielles de l'échantillon et du gaz rare à température ambiante. Ces pressions sont mesurées par les deux manomètres capacitifs fixés sur la rampe de mélange. Cependant, les concentrations ne peuvent être connues avec précision car l'adsorption des différents constituants sur les parois de l'appareillage ne peut être évaluée. Une passivation préalable de l'ensemble du système effectuée avec l'échantillon à analyser permet néanmoins de minimiser cet inconvénient.

1.2.3.3. Réalisation d'une matrice cryogénique de gaz rare

Une matrice cryogénique de gaz rare est obtenue à partir d'un dépôt d'un mélange gazeux constitué ici de la molécule étudiée et d'argon, dans des concentrations variables, sur la surface de CsBr située au sein du cryostat. Ce dépôt est effectué dans des conditions de

débit constant. Celui-ci est assuré par une vanne microfuite (Linde). Une vitesse de dépôt lente, 1 à 2 mmol/h, et une température de dépôt de 20 K permet d'obtenir un recuit permanent sur la surface et une cristallisation satisfaisante sur le support.

Optiquement, une matrice de gaz rare a une bonne qualité optique (peu de diffusion) lorsqu'elle est plane et parallèle au plan du support. Son spectre infrarouge montre alors un spectre cannelé (Figure 2.2) produit par une suite de réflexions entre les faces avant et arrière de la matrice qui se comporte alors comme un dioptre plan à faces parallèles. La mesure de l'épaisseur e de la matrice est liée à la période (en nombre d'onde) $\Delta\nu$ des franges et à l'indice n de réfraction du milieu par la relation:

$$e = \frac{1}{2n\Delta\nu}$$

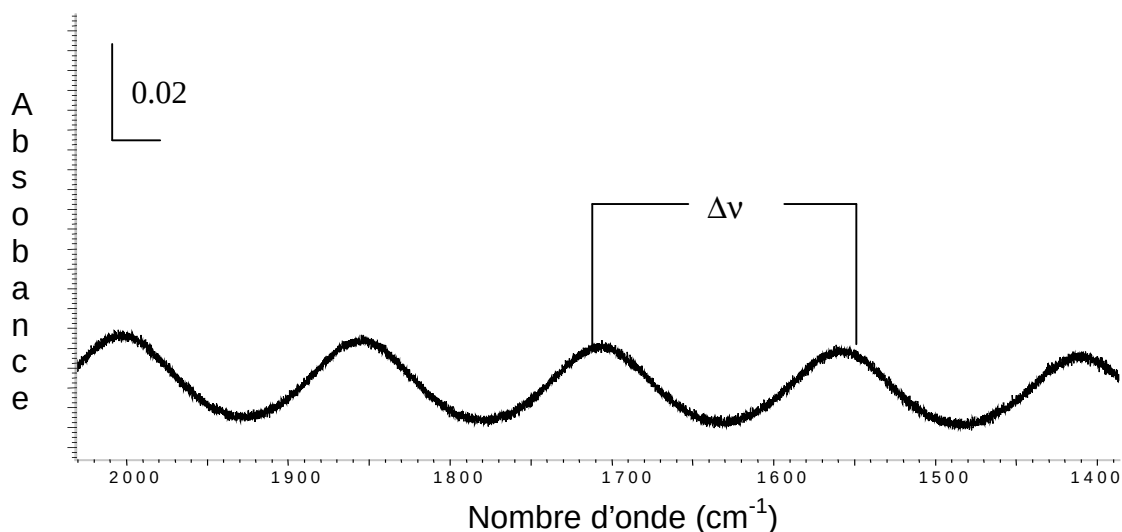


Figure 2.2.: Exemple d'un spectre cannelé en matrice d'argon avec $\Delta\nu=148\text{ cm}^{-1}$ conduisant à une épaisseur de $27\text{ }\mu\text{m}$.

1.2.3.4. Réalisation d'une surface de glace d'eau

Les conditions de dépôt, relatives à l'angle [Stevenson *et al.*, 1999], à la vitesse [Mayer et Pletzer, 1986; Berland *et al.*, 1995], ou à la température [Mayer et Pletzer, 1985] vont influencer la structure et la morphologie de la glace déposée. Une glace amorphe poreuse est préparée en déposant de la vapeur d'eau seule ou mélangée avec de l'argon dans les proportions $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ égale à 1/50 sur une surface refroidie à une température inférieure à 100 K dans un cryostat dont la pression est de 10^{-6} mbar (10^{-3} Pa).

L'argon est utilisé comme gaz vecteur car il permet un contrôle plus précis de notre vitesse de dépôt. La plupart des mélanges effectués sont déposés à 80 K, une température

suffisamment élevée pour permettre une évaporation totale de ce gaz (cf. Tableau 2.1.). Cette évaporation, tout comme une vitesse de dépôt élevée et constante (50 mmol/h), permet d'obtenir des glaces de grande porosité. Un dépôt plus lent, de l'ordre de la mmol/h, permet un réarrangement des molécules d'eau ce qui diminue la porosité.

Compte tenu du fait qu'aucun spectre cannelé ne peut être observé dans nos expériences, l'épaisseur du film déposé est contrôlée à partir de l'absorbance de la bande de la glace centrée à 820 cm^{-1} . Le facteur de conversion de type "loi de Beer-Lambert" associe $1\mu\text{m}$ à une valeur de 0.163 Unité d'Absorbance pour un nombre d'onde de 820 cm^{-1} [Koehler *et al.*, 1993; Tolbert *et al.*, 1990]. Généralement, les films que nous déposons dans nos expériences ont une épaisseur de l'ordre de $0.8\mu\text{m}$.

La glace cristalline est préparée en déposant de la vapeur d'eau dans les mêmes conditions que précédemment, mais en effectuant un recuit d'une heure à une température de 165 K suivi d'un refroidissement à la température choisie pour l'étude envisagée.

1.2.4. Irradiation UV

Afin d'irradier sélectivement les molécules adsorbées ou isolées en matrice cryogénique dans l'UV-visible, nous avons utilisé un laser pulsé accordable dans cette gamme de longueurs d'onde. Le laser utilisé est un laser à cristaux de Nd^{3+} -YAG. Un système optique permet ensuite d'accorder ce rayonnement dans une gamme de longueurs d'onde pouvant aller approximativement de 235 à 1500 nm avec des puissances de l'ordre de 10 mW.

1.3. Synthèse des différents produits utilisés

1.3.1. L'ozone

L'ozone est obtenu par décharges électriques haute fréquence (HF) dans de l'oxygène moléculaire pur (O_2) (Air Liquide N45, 99.9995% de pureté) détendu dans la rampe de mélange (cf. Figure 2.3) préalablement pompée sous vide secondaire. Les décharges délivrées par un générateur commercial HF de la société SEFLI sont transmises à travers un tube de Pyrex par une bobine en cuivre enroulée à la base de ce tube. L'ozone formé est piégé dans de

l'azote liquide (77 K). Les décharges sont maintenues jusqu'à la disparition de l'oxygène moléculaire. L'oxygène résiduel est alors évacué sous vide secondaire. Les spectres infrarouges révèlent la présence de traces de CO₂. Ce dernier est présent dans l'oxygène utilisé pour la synthèse.

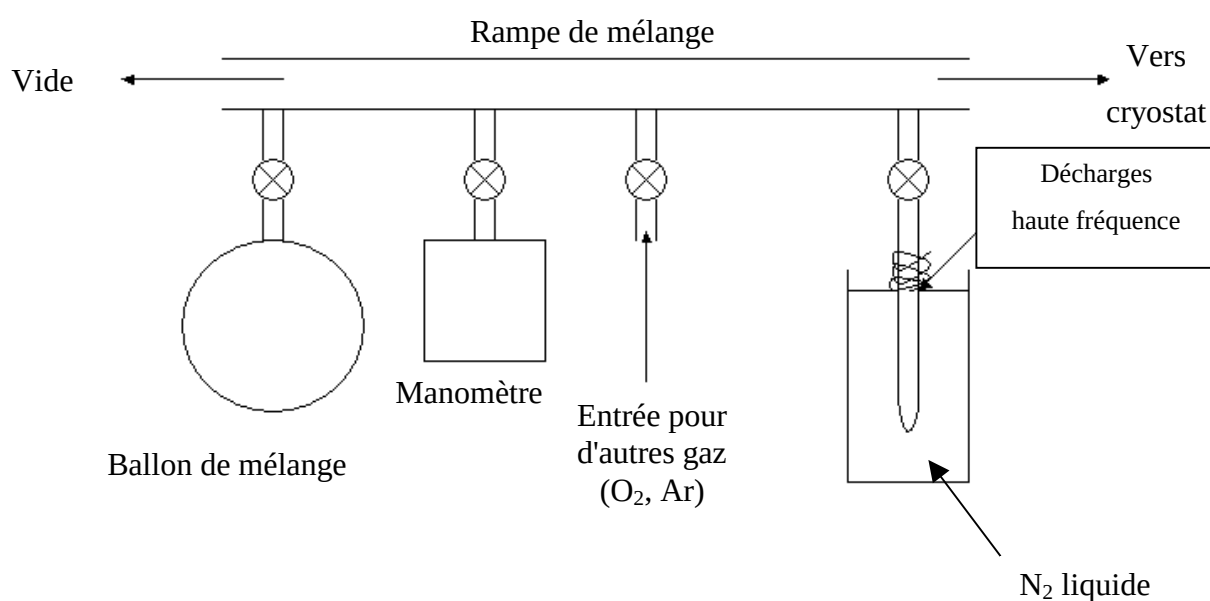


Figure 2.3. : Schéma du montage expérimental de synthèse de l'ozone.

1.3.2. Le cyanoacétylène

Le principe de cette synthèse est basé sur les travaux de Moureu et Bongrand [Moureu et Bongrand, 1920]

Cette synthèse consiste en une réaction du propiolate de méthyle (produit commercial) sur de l'ammoniaque, suivie d'une déshydratation (cf. Figure 2.4).

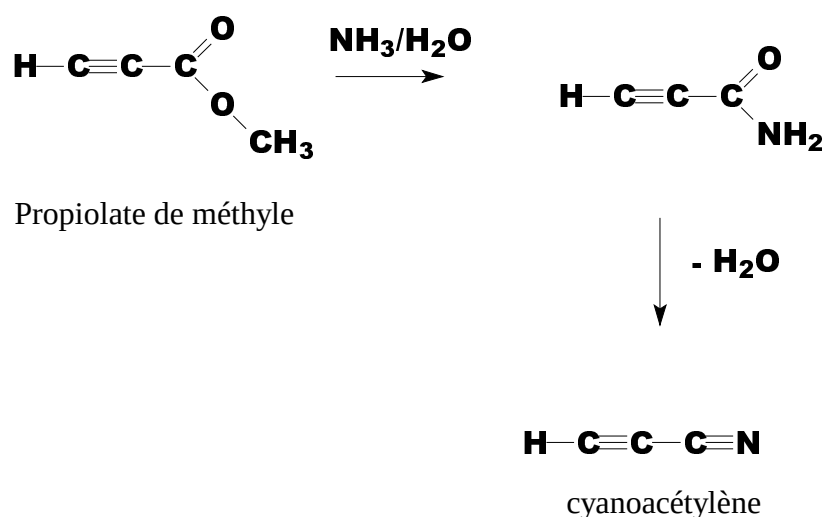


Figure 2.4. : Principe de la synthèse du propynenitrile (cyanoacétylène).

Cette synthèse s'effectue en deux étapes:

- Etape 1 : Réaction de l'ammoniac sur le propiolate de méthyle.

Dans un ballon de 50 mL on ajoute, goutte à goutte et sous agitation, 6 g de propiolate de méthyle dans 8 g d'une solution d'ammoniaque refroidie dans un bain de glace et de sel ($T = -5^\circ\text{C}$).

Dès l'ajout de l'ester, la solution devient jaune. On laisse sous agitation pendant 2 h dans un bain de glace et de sel et 1h à température ambiante sans agitation.

On élimine ensuite à l'évaporateur rotatif le maximum de solvant et de produits secondaires de réaction, puis on récupère alors une solution jaune qui cristallise à froid ($5-6^\circ\text{C}$)

C'est ce solide (amide hydratée) que l'on déshydratera dans la deuxième étape.

- Etape 2: Déshydratation au P_2O_5 sous vide.

Dans un ballon de 250 mL, on mélange 15 g de P_2O_5 avec 21 g de sable préalablement calciné servant de catalyseur. On ajoute à ce mélange le solide hydraté obtenu lors de l'étape 1.

Une fois le mélange obtenu on relie le ballon à un piège à azote liquide, le tout étant sous vide primaire (cf. Figure 2.3.).

Le ballon est ensuite chauffé jusqu'à 180°C dans un bain d'huile. On récupère alors sous forme de cristaux blancs le cyanoacétylène pratiquement pur dans le piège à azote.

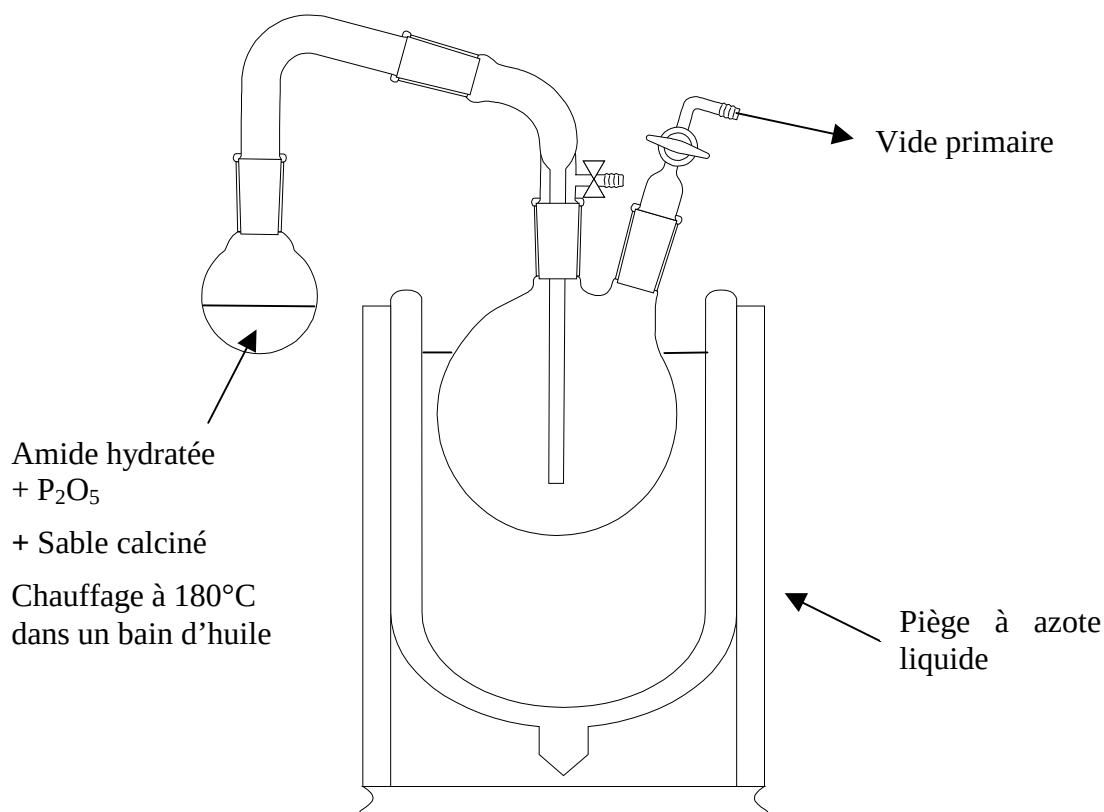


Figure 2.5.: Principe du montage réalisé pour la déshydratation au P_2O_5 .

A température ambiante et sous pression atmosphérique, le cyanoacétylène est liquide et bout à $42.5^\circ C$. On le purifie une dernière fois par distillation.

La quantité finale de cyanoacétylène obtenue est de 2g pur soit un rendement de 54%. Le cyanoacétylène est ensuite conservé au congélateur.

2. Méthodologie employée pour l'étude d'une surface de glace

Dans ce paragraphe nous décrivons la méthodologie utilisée pour l'étude des phénomènes d'adsorption de molécules sur des surfaces de glace amorphe. Cette méthodologie a été adaptée à notre système expérimental et comporte une partie théorique qui nous permet d'interpréter nos résultats expérimentaux.

2.1. Analyse de la vibration des OH libres de surface de la glace

Sur les spectres infrarouges de la glace amorphe, il existe une bande caractéristique relative aux OH libres de surface, dénommée dans la littérature "dangling OH" (cf. chapitre 3). Cette bande peut servir de sonde pour l'étude de l'adsorption de molécules à la surface de la glace amorphe. L'étude systématique du déplacement en fréquence de ce mode nous renseigne sur le type d'interactions mises en jeu.

2.2. Utilisation d'inhibiteurs de sites

Outre les sites d'adsorption relatifs aux OH libres de surface, d'autres sites relatifs aux sites oxygène (dangling O) peuvent être observés sur la glace (cf. chapitre 3).

Afin de caractériser la nature des sites potentiels d'adsorption des molécules, nous avons utilisé une méthode expérimentale courante [Bulanin *et al.*, 1995]. Cette approche consiste à utiliser des molécules connues pour leur pouvoir d'inhibition de sites actifs de la surface étudiée, c'est-à-dire qu'elles vont saturer sélectivement un de ces sites. Nous avons utilisé les résultats de Devlin [Devlin, 1992] obtenus pour la caractérisation de l'adsorption du CO sur de la glace amorphe. Les sites d'adsorption ont été différenciés par l'utilisation de CF₄ et d'oxyde d'éthylène. Le CF₄ est connu pour son caractère hydrophobe et l'oxyde d'éthylène pour son caractère hydrophile. Par conséquent, CF₄ va interagir préférentiellement avec les sites oxygène de la glace tandis que l'oxyde d'éthylène va saturer les sites hydrogène.

2.3. La méthode de Désorption Programmée en Température (DPT)

La technique de Désorption Programmée en Température (DPT) [Redhead, 1962; Yates, 1985] est une technique couramment utilisée pour mesurer l'énergie d'adsorption des molécules, en particulier sur des surfaces de glace [Smith *et al.*, 1996; Schaff et Roberts, 1996]. Généralement cette technique est couplée avec la spectrométrie de masse [Roberts, 1998; Smith *et al.*, 1997; Schaff et Roberts, 1996; Smith *et al.*, 1996]. Dans notre Laboratoire,

cette technique a été pour la première fois couplée avec la spectrométrie IRTF [Couturier-Tamburelli *et al.*, 1999; Couturier-Tamburelli, 1998].

Le système Substrat-Adsorbat subit une variation de chauffage linéaire et contrôlée de la forme :

$$T = T_0 + \beta t$$

où T est la température, T_0 la température à laquelle débute la désorption, β la vitesse de chauffage et t le temps. En faisant varier la vitesse de chauffage β , il est possible d'en déduire l'énergie d'activation de désorption E_{des} .

Dans le cas d'une physisorption, les cinétiques de désorption sont généralement du premier ordre, ce qui peut-être représenté par une équation chimique du type :



où k représente une constante de vitesse du premier ordre.

Si on suppose que les sites d'adsorption sont tous équivalents, on peut écrire l'équation cinétique de la réaction :

$$-\frac{dN}{N} = k dt \quad (2)$$

où N est le nombre de molécules adsorbées à l'instant t par unité de surface.

D'après l'équation d'Arrhénius nous savons que:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) \quad (3)$$

où E_{des} est l'énergie d'activation de la désorption, A le facteur pré-exponentiel, R la constante des gaz parfaits. En remplaçant (3) dans (2) on obtient une équation différentielle de la forme:

$$-\frac{dN}{dt} = AN \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) \quad (4)$$

La solution de cette équation est :

$$N(t) = N_0 \exp(-kt) \quad (5)$$

On définit le taux de recouvrement $\theta = \frac{N(t)}{N_0}$ comme étant le rapport du nombre moyen de molécules adsorbées sur le nombre de molécules nécessaires pour recouvrir entièrement la surface N_0 . En utilisant les équations (1), (3) et (5) on obtient :

$$\theta = \frac{N(t)}{N_0} = \exp\left[-\frac{A(T - T_0)}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right)\right] \quad (6)$$

L'équation (6) nous donne l'évolution du recouvrement en fonction de la température. A tout β correspond une température T_p pour laquelle la désorption est maximale. Ce point est le point d'inflexion de la courbe expérimentale représentant l'évolution du taux de recouvrement en fonction de la température. On peut évaluer ce point en annulant la dérivée seconde de l'expression (6). Ceci nous conduit à :

$$\exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_p}\right) - \frac{E_{des}}{A} \frac{\beta}{RT_p^2} = 0 \quad (7)$$

soit :

$$\frac{E_{des}}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_p}\right) \quad (8)$$

et :

$$\ln\left(\frac{\beta}{RT_p^2}\right) = \left(-\frac{E_{des}}{RT_p}\right) - \ln\left(\frac{E_{des}}{A}\right) \quad (9)$$

De cette manière, en faisant varier β et en déterminant pour chacun des β la température de désorption maximale T_p on peut déterminer E_{des} et A en traçant $\ln\left(\frac{\beta}{RT_p^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$. L'énergie d'activation de désorption E_{des} sera donc la pente de la droite obtenue.

Dans le cas de notre montage expérimental et du couplage avec l'analyse infrarouge, le taux de recouvrement sera évalué grâce à l'absorbance intégrée d'un des pics caractéristiques de l'adsorbat utilisé. Cette mesure est effectuée pendant l'élévation en température qui n'est jamais interrompue, l'enregistrement d'un spectre est donc réalisé sur un intervalle de température de l'ordre du kelvin. Avant de réaliser une telle étude un certain nombre de précautions sont nécessaires [Borget *et al.*, 2001] :

- La température de dépôt de l'adsorbat doit correspondre à une température pour laquelle les molécules d'adsorbat sont mobiles afin d'éviter la formation d'agréats.
- Les différents sites d'adsorption doivent être parfaitement identifiés afin d'être sûr de n'évaluer l'énergie d'activation de désorption que d'un seul type de site.
- Il faut s'assurer de ne pas déposer une quantité d'adsorbat supérieure à la monocouche afin d'éviter toute réponse de l'adsorbat solide.

Si on tient compte de ces précautions préalables, une expérience DPT s'effectue en déterminant la température à laquelle débute la désorption (T_0). On vérifie ensuite que la désorption suit bien une cinétique du premier ordre. Si c'est le cas, on peut déterminer

alors T_p . Après avoir effectué ces opérations avec différents β , on peut tracer le graphe correspondant à l'équation (9) et par suite déterminer E_{des} et A .

2.4. Modélisation théorique

A l'appui de notre formalisme expérimental, nous avons employé une approche théorique afin de modéliser nos observations expérimentales au niveau moléculaire. Cette approche est décrite entièrement dans le chapitre 5.

2.5. Méthodologie globale employée

Sur la figure 4.1, nous avons résumé l'ensemble de la méthodologie.

Dans ce synopsis, nous avons représenté l'approche expérimentale et théorique de manière parallèle. Les points de connexion entre les deux approches sont représentés par des doubles flèches. En effet, dans un sens, nous validons le modèle choisi ; dans l'autre sens, le modèle nous aide à l'interprétation des expériences. Dans le cas de ce type d'étude, une réelle synergie s'instaure entre les deux approches.

Approche expérimentale

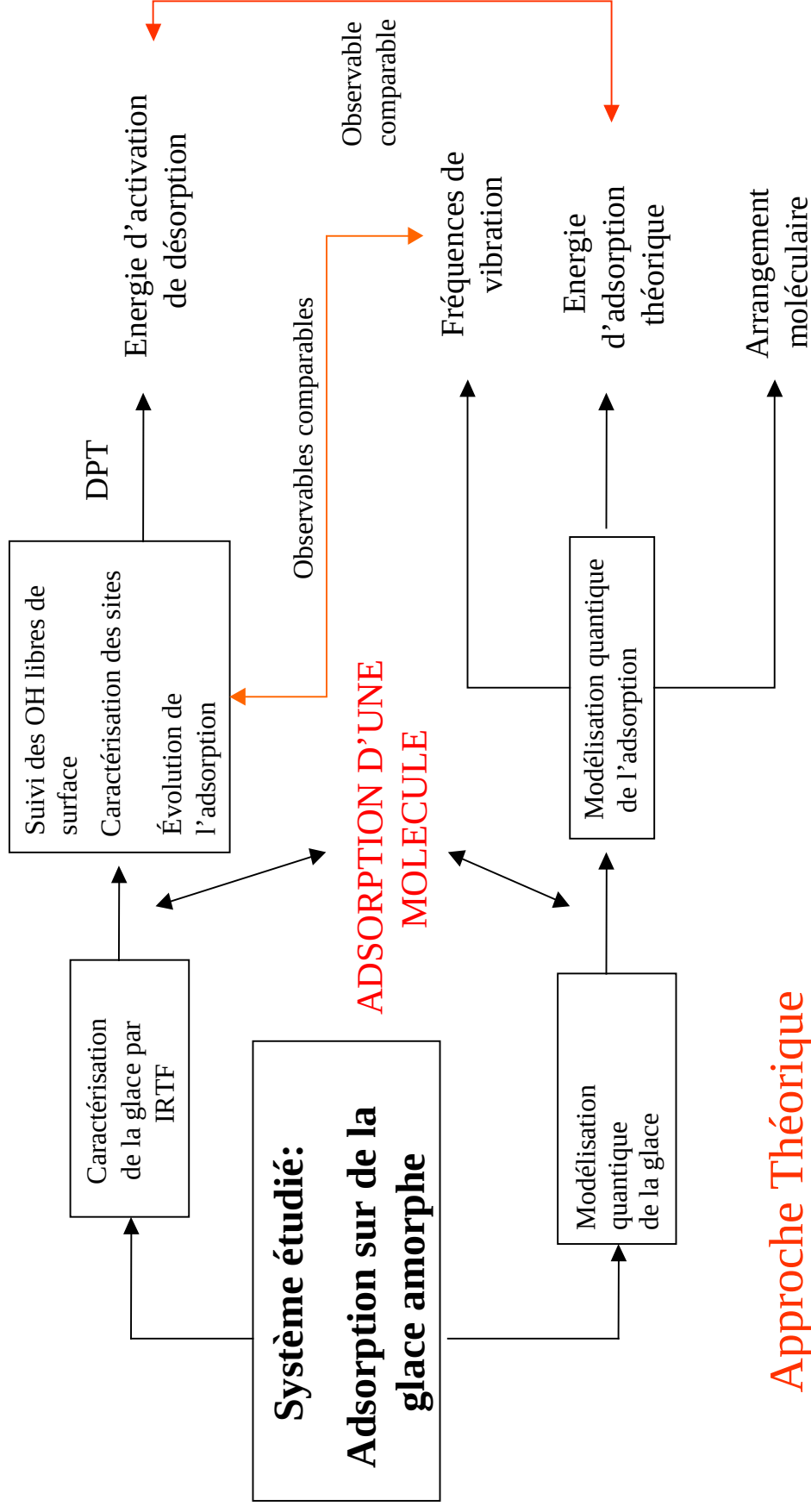


Figure 2.6. Schéma global de la méthodologie employée.

Chapitre 3. Caractérisation des films de glace amorphe d'eau

Dans le premier chapitre, nous avons vu que, lors d'un dépôt de vapeur d'eau, avec ou sans gaz vecteur, sur un support ayant une température inférieure à 100 K à une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar (10^{-3} Pa), la glace obtenue est une glace amorphe basse densité (I_a) (cf. Tableau 1.4). Dans ce chapitre nous présentons une caractérisation des films de glace amorphe obtenus à l'aide de la spectrométrie IRTF. Ce chapitre s'articule autour de trois axes principaux. Dans un premier temps, nous rappelons quelques notions fondamentales tirées des spectres infrarouges d'une molécule d'eau isolée. Nous nous intéressons ensuite à la caractérisation des films de glace ainsi qu'à l'influence des paramètres de dépôt sur leur structure.

1. Etude vibrationnelle de la molécule d'eau isolée

Le spectre de vibration de la molécule d'eau isolée se caractérise par trois fréquences de vibration fondamentales reportées dans le tableau 3.1. et représentées dans la figure 3.1.

Tableau 3.1. : Fréquences expérimentales de vibration du monomère d'eau isolé en phase vapeur [Hornig et al., 1958] et en matrice d'Ar (1/50).

Fréquences expérimentales de la phase vapeur (cm^{-1})	Fréquences expérimentales en matrice d'Ar (cm^{-1})	Attribution
1595	1589.5	δHOH déformation angulaire (v2)
3657	3639.0	vOH symétrique (v1)
3756	3739.4	vOH antisymétrique (v3)

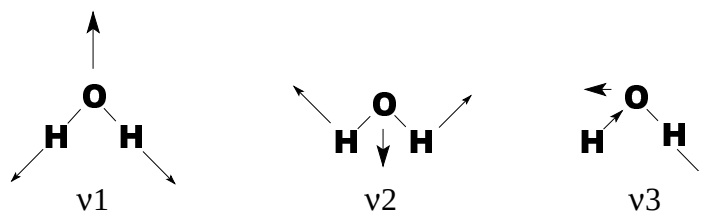


Figure 3.1. : Modes de vibration de la molécule d'eau isolée.

La figure 3.1 nous permet de visualiser les trois modes fondamentaux de vibration de la molécule d'eau isolée. Le mode v_1 correspond à une élongation symétrique des liaisons OH, le mode v_2 à la déformation angulaire, et le mode v_3 à l'élongation antisymétrique.

Si nous comparons les fréquences observées en phase gazeuse à celles obtenues en matrice d'argon (Tableau 3.1), nous constatons que les trois modes fondamentaux sont déplacés vers les basses fréquences ($\Delta v_1 = 18 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta v_2 = 5 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta v_3 = 20 \text{ cm}^{-1}$). En matrice cryogénique de gaz rare, ce phénomène est lié à l'effet de l'environnement matriciel. Ces effets sont comparables aux effets de solvant et sont principalement liés aux interactions eau-argon [Hallam, 1973].

La figure 3.2 représente le spectre de l'eau en matrice d'argon pour un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ égal à 1/50 déposé à 10 K. Une concentration élevée en eau favorise la formation d'agrégats. Ces associations moléculaires d'eau sont parfaitement caractérisées en matrice de gaz rare [Ayers et Pulling, 1976] (cf. Tableau 3.2).

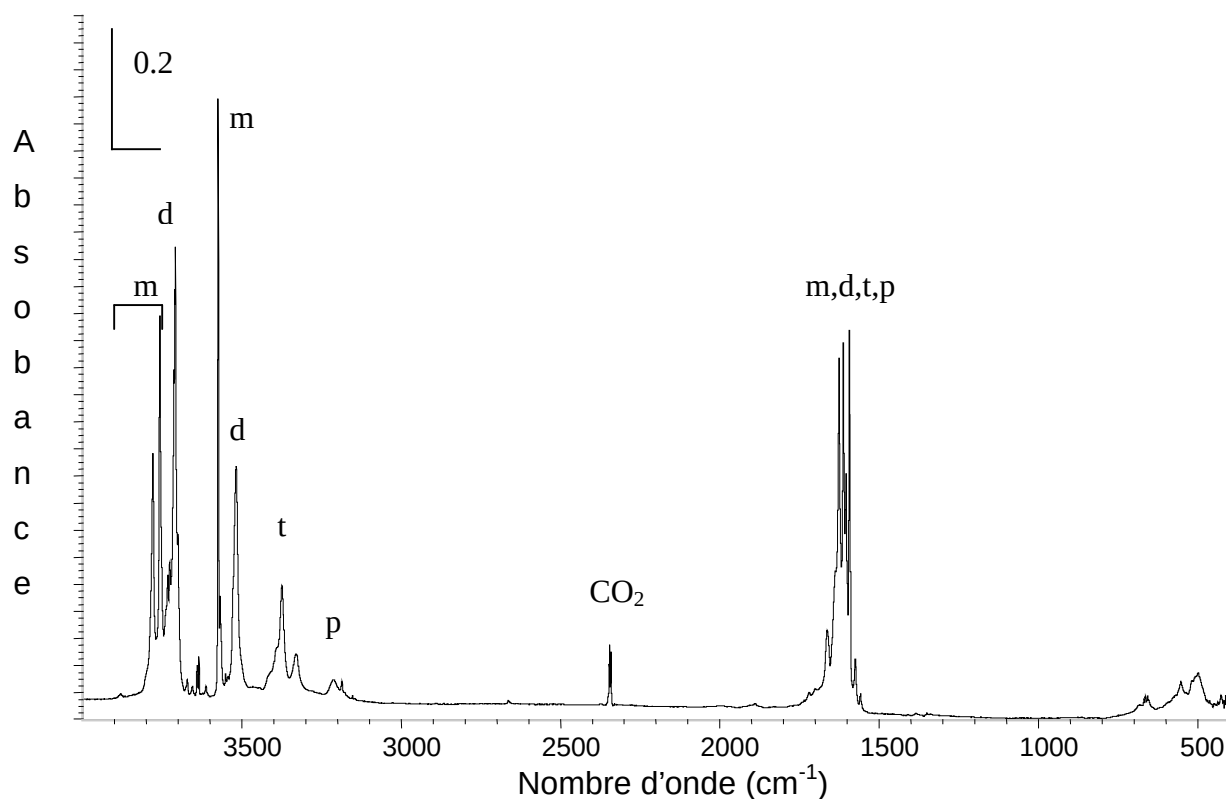


Figure 3.2. : Spectre de l'eau en matrice d'argon pour un dépôt à 10 K d'un mélange H_2O/Ar égal à 1/50 enregistré à 10 K.

Bandes attribuées aux (m) : monomère, (d) : dimère, (t) : trimère, (p) : polymère.

L'exploitation de ce spectre nous permet d'identifier, à partir de la littérature [Ayers et Pulling, 1976], les bandes du monomère, des dimères, trimères et polymères de l'eau en matrice (cf. Tableau 3.2.). De plus, quelques transitions entre niveaux rotationnels, associés à deux états de vibration $v=0$ et $v=1$, sont observables. Ceci nous indique qu'en matrice d'argon la rotation de la molécule d'eau n'est pas totalement empêchée.

Tableau 3.2. : Fréquences expérimentales de l'eau en matrice d'argon pour un dépôt à 10 K d'un mélange H₂O/Ar égal à 1/50..

Fréquences expérimentales de l'eau en matrice d'argon (cm ⁻¹)	Attribution (d'après Ayers et Pulling, 1976)
3776.9	R(1)
3756.8	R(0)
3739.4	Monomère v3
3724.8	Q
3711.4	P(1)
3707.8	Dimère
3705.8	Polymère
3639.0	Monomère v1
3633.8	Dimère
3573.7	Dimère
3527.0	Trimère
3518.2	Trimère
3514.2	Trimère
3393.0	Polymère
3373.5	Polymère
3328.4	Polymère
3212.4	Polymère
1637.5	R(1)
1623.7	R(0)
1610.8	Dimère
1602.4	Trimère
1593.3	Dimère
1589.5	Monomère v2
1573.2	Q
1557.3	P(1)

N.B. : Les bandes caractéristiques des monomères de l'eau, présentées dans ce tableau, sont relatives à des molécules dont la rotation est empêchée en matrice[Ayers et Pulling, 1976]. Ces fréquences seront prises comme référence pour l'eau lors de l'étude des complexes H₂O:HC₃N.

Les trois modes de vibration fondamentaux de l'eau sont présents dans la glace mais se trouvent perturbés par des couplages avec les oscillateurs des plus proches voisins, se transformant ainsi en modes collectifs. Ce phénomène engendre des modifications du spectre de vibration par rapport à celui du monomère d'eau en phase gazeuse ou en matrice d'argon. Il en résulte un élargissement ainsi qu'un déplacement en fréquence des différentes bandes de vibration.

2. Caractérisation des spectres infrarouges de la glace

Dans cette partie, nous nous intéressons à trois méthodes d'obtention d'une surface de glace amorphe. Pour ces trois méthodes d'obtention, la glace sera caractérisée par l'étude du spectre de vibration obtenu par spectrométrie IR.

2.1. Différentes méthodes de préparation de la glace amorphe

Pour obtenir une surface de solide moléculaire, différentes méthodes peuvent être utilisées :

- Par évaporation du gaz matriciel d'un dépôt $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ à basse température ($T > 40$ K).
- Par dépôt direct à basse température de la phase vapeur du solide que l'on veut étudier ($T = 10$ K).
- Par dépôt d'un mélange vapeur/gaz vectoriel à une température suffisamment élevée pour que le gaz vectoriel ne cristallise pas sur la fenêtre ($T = 80$ K).

2.1.1. Obtention d'une surface de glace par élimination du gaz matriciel

Pour obtenir un solide moléculaire par élimination lente du gaz matriciel, nous avons réalisé un recuit contrôlé d'une matrice d'eau dans de l'argon déposé à 10 K avec des concentrations relatives égales à 1/50. La figure 3.3. représente l'évolution spectrale observée.

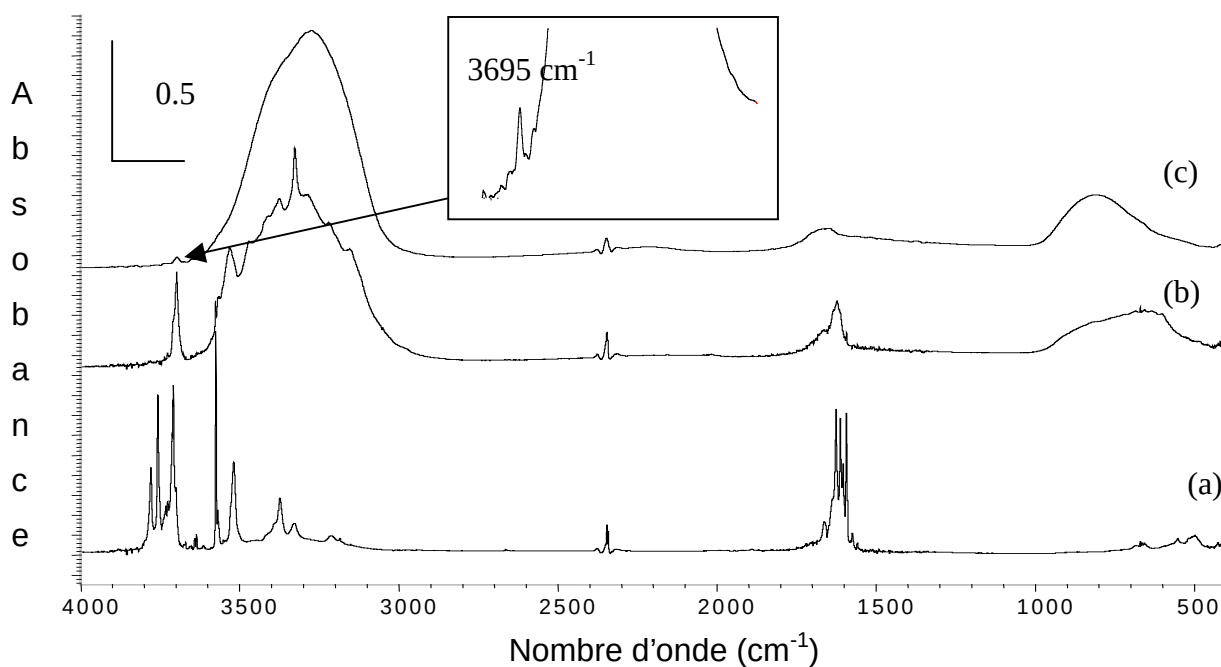


Figure 3.3. : Elimination progressive de l'argon par chauffage d'une matrice H_2O/Ar 1/50 déposée à 10 K. (a) spectre après dépôt à 10 K, (b) spectre à 40 K, (c) spectre à 51 K.

Une large bande à 3265 cm^{-1} ($\text{lmh}=265\text{ cm}^{-1}$, largeur à mi-hauteur d'une bande) apparaît progressivement (cf. Figure 3.3.c). Cette bande large est déplacée d'environ 400 cm^{-1} par rapport aux modes d'élongation ν_1 et ν_3 de l'eau monomère ou piégée en matrice. Elle correspond aux modes collectifs d'élongation symétrique et antisymétrique OH des molécules d'eau liées à d'autres molécules d'eau par liaisons hydrogène. Deux bandes larges de plus faible intensité apparaissent à 1660 cm^{-1} et à 840 cm^{-1} . Elles correspondent respectivement aux modes de déformation HOH (δHOH) et de libration (ν_L), c'est-à-dire du aux rotations empêchées des molécules d'eau au sein du réseau de glace.

Des bandes fines de l'eau en matrice d'argon ($\text{lmh} \approx 3\text{ cm}^{-1}$), ne subsiste qu'une petite composante à 3695 cm^{-1} de très faible intensité (cf. encadré de la Figure 3.3.c) et de largeur à mi-hauteur de 15 cm^{-1} . La fréquence de cette bande, très proche des fréquences relatives aux molécules d'eau isolées, correspond au mouvement d'élongation des liaisons OH libres (dangling OH) des molécules d'eau localisées sur la surface de la glace (Figure 3.4). L'intensité de cette bande peut donner des renseignements sur la porosité ou la surface spécifique de l'échantillon de glace. Elle est en effet d'autant plus intense que la porosité de la glace est élevée.

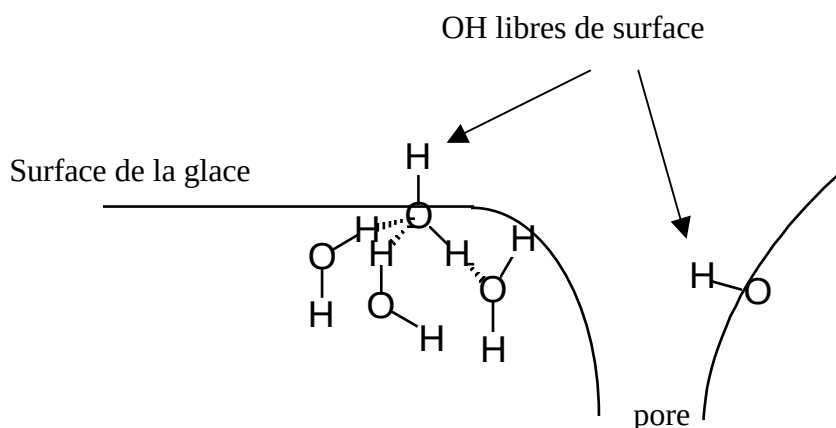


Figure 3.4. : Représentation schématique des OH libres de surface

2.1.2. Obtention d'une surface de glace amorphe par dépôt de vapeur d'eau seule

Ce procédé de formation de glace amorphe par dépôt direct est un des procédés les plus répandus dans la littérature [Holmes *et al.*, 1999; Kolesnikov *et al.*, 1999; Schaff et Roberts, 1998; Smith *et al.*, 1997; Jenniskens et Blake, 1994]. C'est le moyen le plus simple d'obtenir une surface de glace amorphe si la température de dépôt est inférieure à 100 K [Mayer et Pletzer, 1986].

Sur la figure 3.5, nous avons représenté le spectre de la glace obtenu pour un dépôt d'eau pure à 10 K sur la fenêtre de CsBr de notre montage. Le profil obtenu est comparable au précédent présenté sur la figure 3.3.c. Une différence apparaît cependant au niveau du mode des OH libres de surface. En effet, avec notre système de projection, nous voyons que si nous déposons uniquement de l'eau, le mode des OH libres de surface à 3695 cm^{-1} n'apparaît plus. Ce mode servant de sonde de porosité [Givan *et al.*, 1996; Rowland *et al.*, 1991], nous pouvons alors déduire que la glace ainsi déposée est moins poreuse, et se caractérise par une surface spécifique moindre. Dans l'étude qui suit, où nous cherchons à mettre en évidence des états d'adsorption, il est nécessaire que la glace déposée ait une surface spécifique appréciable ; de ce fait, nous n'avons pas retenu ce mode de préparation des surfaces de glace.

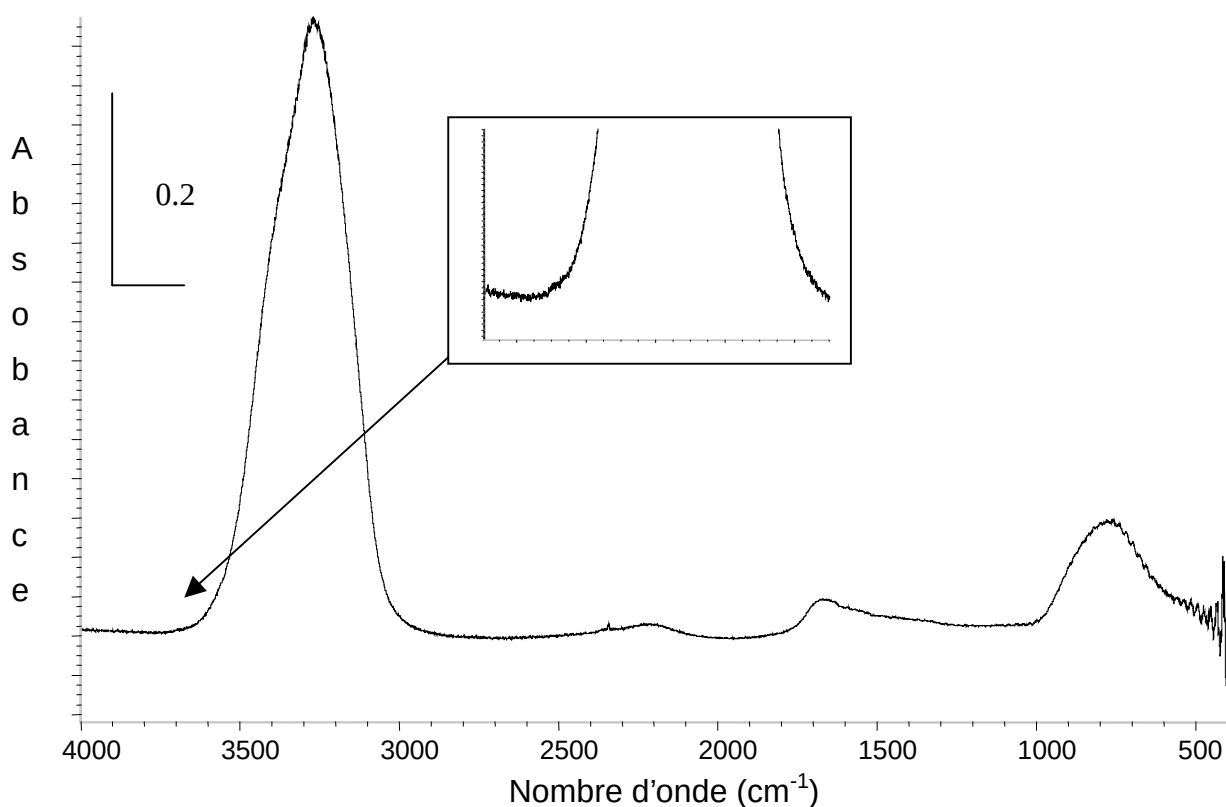


Figure 3.5. : Spectre enregistré à 10 K d'une glace amorphe obtenu par dépôt direct d'eau vapeur à 10 K, on constate l'absence du mode des OH libres pendants à 3695 cm^{-1} .

2.1.3. Obtention d'une surface de glace amorphe par dépôt d'eau et d'argon à 80 K

La troisième méthode d'obtention d'une surface de glace amorphe est la co-déposition d'un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ à une température suffisamment élevée pour que l'argon ne soit pas piégé sur la surface de CsBr au moment du dépôt.

Comme dans les techniques précédentes, le point de départ est une phase gazeuse d'eau. D'après Mayer et Pletzer [Mayer et Pletzer, 1986, 1985, 1984], le processus de formation d'un solide moléculaire d'eau s'effectue en plusieurs étapes. Les molécules d'eau commencent par s'associer sous forme d'agrégats dans la phase gazeuse, pour ensuite se déposer sur la surface refroidie. Parmi les paramètres intervenant dans la formation des surfaces, Mayer et Pletzer ont montré que la vitesse de dépôt est importante.

Plus le dépôt est rapide, plus la glace obtenue est microporeuse car les agrégats n'ont pas le temps de se réorganiser sur la surface.

Cependant, il est nécessaire de prendre quelques précautions lorsqu'on utilise cette méthode de formation de film de glace. En effet, après le dépôt, si on refroidit rapidement à 10 K, de l'argon risque de rester piégé au sein de la glace comme le montrent les figures 3.6.A et 3.6.B. Une transformation réversible est visible dans la zone des elongations et des déformations des molécules d'eau : nous voyons très clairement apparaître de multiples bandes dont certaines correspondent à des bandes de rotation de l'eau identiques à celles de l'eau piégée en matrice d'argon.

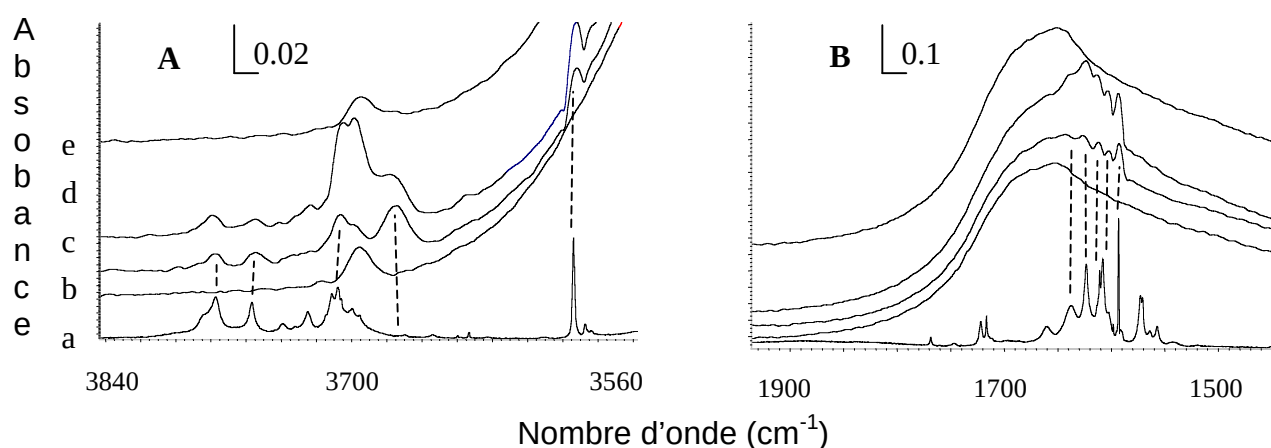


Figure 3.6. : Evolution induite par une "brusque" descente en température après formation du film de glace à 80 K dans la zone des OH libres de surface (A) et dans la zone des déformations de la glace (B). Les spectres correspondent (a) à l'eau en matrice d'argon à 30 K, (b) au dépôt du film de glace à 80 K, (c) à une descente immédiate à 12 K, (d) à un réchauffement à 30 K, (e) puis une remonté à 50 K où l'intensité relative du mode des OH libres de surface est identique à celle du dépôt à 80 K.

Pour éviter ce phénomène, il suffit d'attendre quelques minutes à 80 K, pour permettre à l'argon de se sublimer totalement (Figure 3.7).

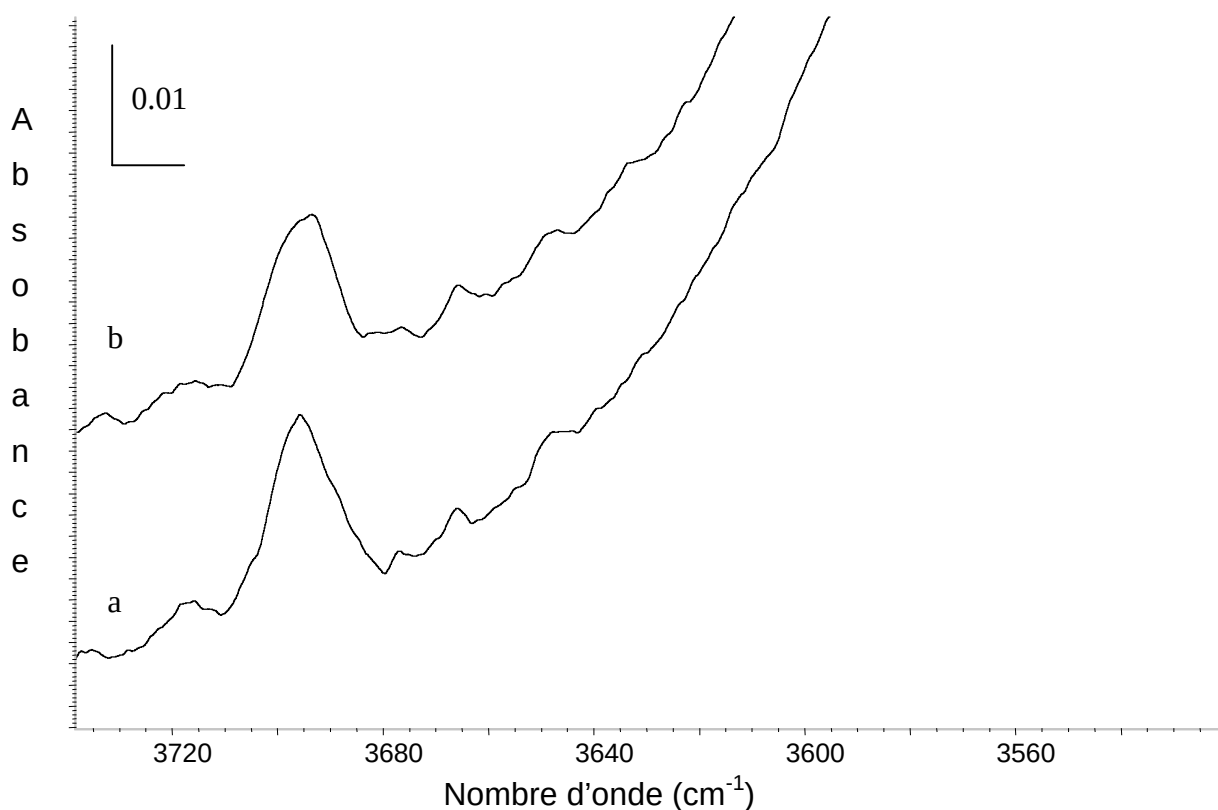


Figure 3.7. : Effet d'un délai de 1 h après dépôt de glace à 80 K dans la zone des OH libres de surface (a) 80 K juste après dépôt et (b) 25 K après 1h à 80 K.

2.2. Importance du mode des OH libres de surface pour l'étude de l'adsorption

Des études expérimentales et théoriques sur la bande des OH libres de surface située à 3695 cm^{-1} ont été réalisées [Devlin, 1992; Buch et Devlin, 1991, 1993; Rowland *et al.*, 1991; Rowland *et al.*, 1995]. Cette bande est attribuée aux OH des molécules d'eau tri-coordinées (cf. Figure 3.8). Certaines expériences IRTF, avec un procédé de formation de clusters de glace par détente d'un mélange eau/gaz vecteur dans une cellule [Rowland *et al.*, 1995; Rowland et Devlin, 1991], ont révélé l'existence d'une bande de faible intensité à 3720 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des OH des molécules d'eau bi-coordinées. Nos conditions expérimentales nous empêchent d'observer cette bande très peu intense. Des études comparables ont aussi été réalisées, par les mêmes auteurs, sur des agrégats de glace cristalline (Ic). Le mode des OH libres de surface a été détecté à 3692 cm^{-1} pour les molécules d'eau tri-coordinées.

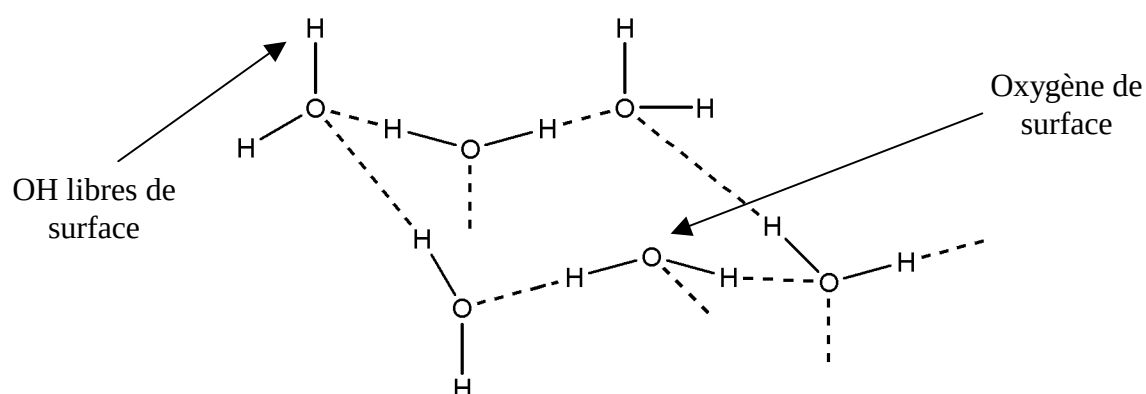


Figure 3.8. : Représentation d'un motif hexagonal d'une surface de glace faisant apparaître les OH libres de surface (dangling OH) et les atomes d'oxygènes de surface (dangling O) [notation d'après Devlin et Buch, 1997]

Ce mode de vibration propre à la surface peut constituer une sonde idéale pour étudier l'adsorption de molécules sur cette dernière. [Rowland *et al.*, 1991; Devlin, 1992; Allouche *et al.*, 1998; Couturier-Tamburelli *et al.*; 1999; Borget *et al.*; 2001 ; Manca *et al.*, 2001]. Ce mode est sensible à l'environnement moléculaire. Ainsi un déplacement en fréquence est observé lorsqu'une molécule vient s'adsorber au voisinage d'un OH libre (cf. Tableau 3.3). Ce déplacement en fréquence s'exprime simplement par la relation:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{k} - \sqrt{k'}}{\sqrt{\mu}}$$

où $\Delta\nu$ est le déplacement en fréquence des OH libres de surface, k la constante de force de la liaison OH, k' la constante de force de la liaison OH complexée et μ la masse réduite de l'eau [Holmes *et al.*, 1999].

Tableau 3.3. : Exemples de déplacement vers les bas nombres d'onde du mode des elongations des OH libres de surface induit par l'adsorption de différentes molécules.

Molécules	Déplacement (cm ⁻¹)	réf.
O ₃	62	Borget <i>et al.</i> , 2001
CF ₄	10	Ce travail
C ₃ O ₂	49	Couturier-Tamburelli <i>et al.</i> , 1999
Ar	21	Ce travail
NCCCH	25	Ce travail

Le groupement hydroxyle (OH) est un donneur de proton dans lequel l'hydrogène va pouvoir interagir avec un centre riche en électrons. Holmes et Sodeau, au moyen de la spectrométrie IRTF [Holmes *et al.*, 1999], ont relié la polarisabilité de molécules d'halométhane adsorbées avec le déplacement en fréquence subit par la bande des OH libres de surface. Il en découle que le déplacement de fréquence observé peut être relié à la perturbation du champ électrique exercé au voisinage des OH incriminés par les adsorbats [Borget *et al.*, 2001; Manca *et al.*, 2001].

2.3. Evolution d'un film de glace amorphe avec la température

2.3.1. Evolution du mode des OH libres de surface avec la température

La figure 3.9 représente l'évolution de la bande des OH libres de surface lorsque le film de glace est réchauffé linéairement.

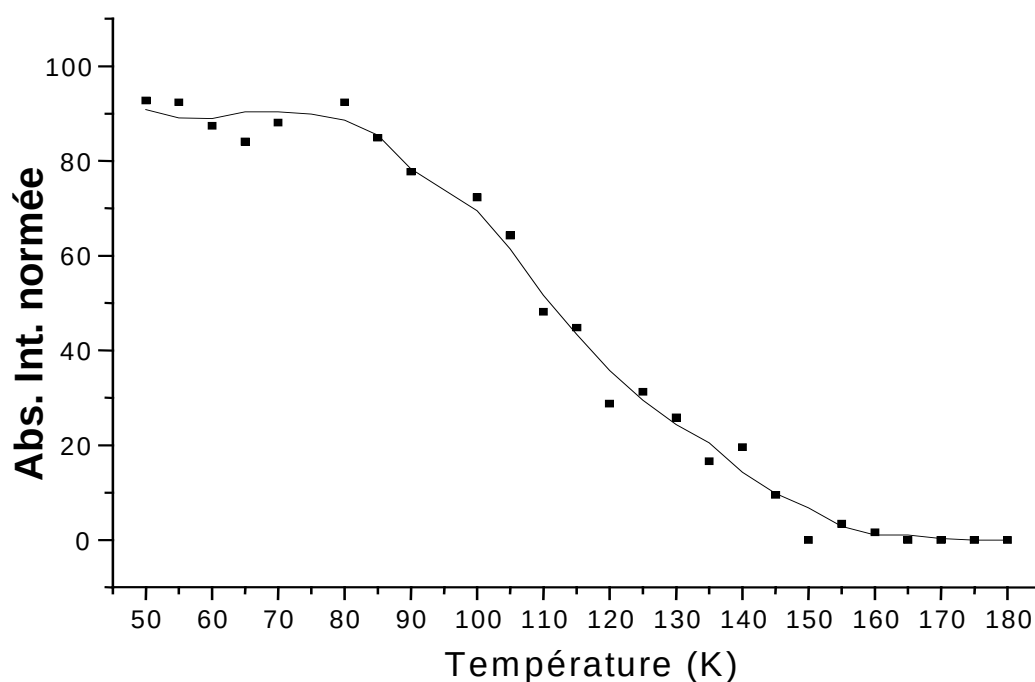


Figure 3.9. : Evolution de l'Absorbance Intégrée des OH libres de surface à 3695 cm^{-1} pour une glace formée à 80 K par dépôt $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (1/50) puis refroidie à 50 K en fonction d'une élévation linéaire dans le temps de la température (0.5 K/min).

L'intensité de la bande des OH libres de surface commence à diminuer aux alentours de 85 K, jusqu'à devenir presque inobservable vers 130 K. Cette forte diminution traduit une diminution de la porosité liée à une réorganisation de la glace. Les molécules d'eau ont tendance à optimiser leur nombre de liaisons hydrogène à quatre par molécule. Cette observation confirme celle de Berland *et al.* [Berland *et al.*, 1995] qui ont montré que la densité de la glace pure augmentait jusqu'à 120 K. Cette évolution traduit le caractère dynamique de la glace [Bar-Nun *et al.*, 1987; Laufer *et al.*, 1987] qui commence à se faire ressentir à des températures inférieures à 90 K. Ce phénomène, particulièrement important, peut expliquer l'incorporation d'autres molécules (O₃, HCl) au sein du réseau de glace à des températures très basses. De plus, comme nous allons voir dans le prochain paragraphe, l'augmentation de la température au-delà de 130 K occasionne des modifications structurales au sein de la glace qui se répercutent sur l'allure des spectres IR.

2.3.2. Caractérisation de différentes phases de la glace par spectrométrie IRTF

La figure 3.10. représente l'évolution de la glace lors d'une augmentation de la température.

On constate très nettement que la bande des vOH liés à 3260 cm⁻¹ s'affine. Cette diminution de largeur de l'ordre de 67 cm⁻¹ est due à une meilleure organisation des molécules d'eau au sein du réseau. Dans le même temps, deux épaulements apparaissent à 3358 et 3156 cm⁻¹. Les modifications spectrales commencent à apparaître à des températures comprises entre 146 et 151 K (pour des vitesses de chauffage comprises entre 0.3 et 1 K/min). Les transformations observées sont irréversibles et correspondent au passage de la glace amorphe (I_ar) vers une glace plus cristalline (I_ar + I_c). Ce changement de phase nécessite une énergie de l'ordre de 42 kJ/mol [Schmitt *et al.*; 1989]. Si l'on continue de chauffer l'échantillon sous des pressions de l'ordre de 10⁻⁷ mbar, l'ensemble du film sublime vers 180 K. L'énergie nécessaire à cette sublimation a été évaluée par Jenniskens *et al.* à 47 kJ/mol. [Jenniskens *et al.*, 1997].

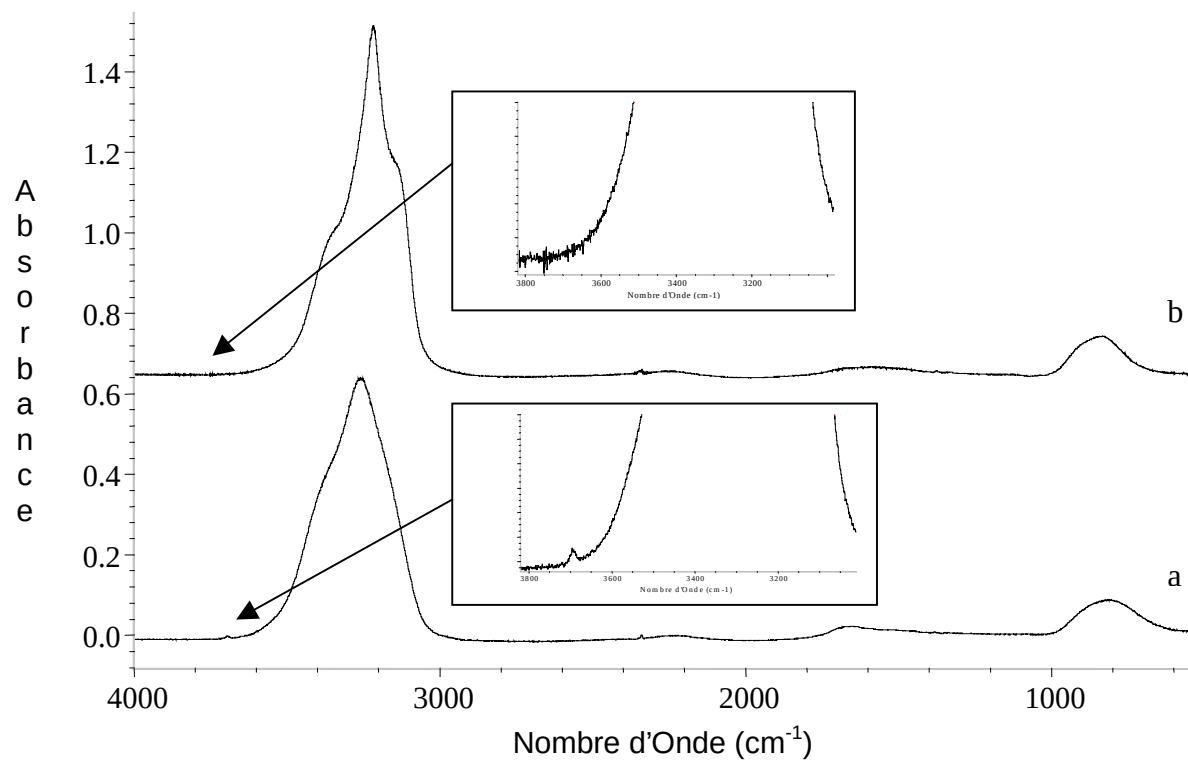


Figure 3.10. : Spectres (a) à 80 K de la glace amorphe obtenue par dépôt à 80 K d'un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (1/50) et (b) à 80 K de glace à caractère cristallin obtenu par recuit d'une heure à 165 K de la première.

Chapitre 4 : Adsorption de l'ozone et du cyanoacétylène sur une surface de glace d'eau

Dans ce chapitre nous étudions l'adsorption de molécules sur une surface de glace amorphe. Nous présenterons deux exemples particuliers : l'ozone et le cyanoacétylène. L'intérêt de cette étude réside dans le fait que ces deux molécules présentent des types d'interactions bien spécifiques avec la glace. Dans chacun des cas, nous commençons par une étude des spectres infrarouges des molécules isolées en matrice d'argon, puis sous forme solide, avant d'aborder l'étude de son adsorption sur une surface de glace.

1. Adsorption de l'ozone sur une surface de glace d'eau

1.1. Introduction

Owen en 1980 [Owen, 1980] émet l'hypothèse qu'une activité biologique sur une exoplanète (planète en dehors du système solaire), serait basée sur la chimie du carbone utilisant l'eau comme solvant. Considérant que cette activité biologique générerait du dioxygène à large échelle, il en conclut que la présence en grande quantité de cette molécule sur une telle planète démontrerait la présence de la vie. En 1986, Angel *et al.* [Angel *et al.*, 1986] montrèrent que l'ozone (O_3) est plus facile à détecter que le dioxygène du fait de son activité infrarouge et peut donc être utilisé comme traceur d' O_2 .

La détection simultanée d'ozone et d'eau sur une exoplanète est actuellement un sujet d'une grande importance [Léger *et al.*, 1999]. En effet, cette co-détection pourrait être la signature d'une activité biologique du même type que celle se développant sur la Terre.

Cependant, Noll *et al.* [Noll *et al.*, 1997] ont récemment affirmé que la détection d'ozone n'est pas une preuve univoque de la présence d'une activité biologique. En effet, des processus abiotiques de formation de l'ozone existent aussi. Ils donnent pour preuve la détection de l'ozone sur Rhea et Dione [Noll *et al.*, 1997], deux satellites de Saturne ainsi que sur Ganymède [Noll *et al.*, 1996] un satellite de Jupiter. Ces satellites possèdent tous une surface glacée, la formation de l'ozone serait induite par des impacts de particules chargées de

haute énergie ou bien par la photolyse de molécules de dioxygène piégées sur la surface des glaces. L'ozone ainsi formé est supposé se trouver dans des pores localisés à la surface de la glace. Notons aussi qu'Ehrenfreund *et al.* [Ehrenfreund *et al.*, 1992] ont souligné la possibilité d'observer de la glace d'ozone interstellaire avec le satellite ISO après avoir constaté la formation d'ozone dans des glaces en laboratoire, riches en oxygène et photolysées à l'aide d'une lampe UV. Cette détection n'a toujours pas été réalisée par ISO.

Afin de déterminer le type d'interaction qui existe entre l'ozone et les molécules d'eau de la glace, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de l'ozone sur une surface de glace amorphe. Cette étude nous conduit à une réflexion plus générale sur les phénomènes de surface qui existent sur les grains interstellaires [Schmitt, 1994] et sur la réactivité potentielle dont ils sont le siège.

1.2. Rappels bibliographiques

L'adsorption de l'ozone sur les groupements hydroxyles (OH) de surfaces d'oxydes métalliques, tels que SiO₂ [Bulanin *et al.*, 1994], TiO₂ [Bulanin *et al.*, 1995], et Al₂O₃ [Thomas *et al.*, 1997], a déjà été reportée dans la littérature. Il a été montré que le caractère basique de l'ozone [Mariey *et al.*, 1997] permettait la formation de liaisons hydrogène faibles entre les OH libres de surface et un oxygène terminal de l'ozone. De plus, l'étude du complexe H₂O...O₃ par spectrométrie IRTF [Schriver *et al.*, 1990] et spectrométrie micro-onde [Gillies *et al.*, 1991] révèle l'existence d'une liaison hydrogène entre ces deux molécules.

Très récemment, est apparu un travail expérimental réalisé par Chaabouni *et al.* [Chaabouni *et al.*, 2000] concernant l'interaction de l'ozone à la surface de la glace amorphe et cristalline. Ces auteurs montrent que l'ozone présente deux états d'adsorption sur la glace amorphe. Le premier correspond à un état physisorbé (état α) pour lequel ils suggèrent que l'ozone interagit faiblement avec les atomes d'oxygène de l'eau et pas du tout avec les OH libres de surface. Le second est caractérisé par un état chimisorbé (état β) où l'ozone interagit avec les OH libres de surface. Cependant aucune estimation de l'énergie d'adsorption sur la surface de glace n'est proposée. Sur une surface de glace cristalline seul l'état physisorbé a pu être identifié. Toutefois, la non utilisation d'inhibiteur de site ne permet pas une caractérisation certaine de ces états. Aussi nous nous proposons, dans la conclusion de cette étude, de comparer les résultats que nous avons obtenus à ceux de Chaabouni *et al.*

1.3. Etude par spectrométrie IRTF de l'ozone

1.3.1. L'ozone isolé en matrice d'argon

Pendant ces vingt dernières années, l'ozone a donné lieu à plusieurs études approfondies. L'ozone a été étudié dans de nombreux gaz matriciels (Ar, Kr, Xe, N₂) [Spoliti *et al.*, 1973; Lugez *et al.*, 1994; Bahou *et al.*, 1997; Schriver-Mazzuoli *et al.*, 1996; Dahoo *et al.*, 1998] mais aussi dans des gaz matriciels moins usuels (O₂, CO₂) afin d'en étudier la réactivité avec d'autres molécules telles que l'éthylène, le méthane, le méthanol [Samuni *et al.*, 1996; Schriver *et al.*, 1991; Schriver-Mazzuoli *et al.*, 1995]. Nous allons reporter ici l'étude vibrationnelle de cette molécule en matrice d'argon.

L'ozone est une molécule triatomique appartenant au groupe de symétrie ponctuelle C_{2v}. La distance entre deux atomes d'oxygène est de 1.272 Å et l'angle de valence vaut 116.8° [Barbe *et al.*, 1974 ; Tanaka *et al.*, 1970]. L'ozone possède trois modes de vibration actifs en infrarouge :

L'élongation symétrique OO (v1)

L'élongation antisymétrique OO (v3)

La déformation de l'angle OOO (v2).

En matrice d'argon, on identifie ces trois modes comme indiqué Tableau 4.1.

Tableau 4.1. : Fréquences expérimentales des modes normaux de vibration de l'ozone en matrice d'argon, vapeur, et solide.

Mode	O ₃ en matrice d'Ar (cm ⁻¹)	O ₃ vapeur (cm ⁻¹)	O ₃ solide à 25 K (cm ⁻¹)
v1	1104.6	1103.1	1106.3
	1103.0		
v2	704.3	700.9	704.8
	703.5		
v3	1041.3	1042.1	1030.3
	1039.7		
v1+v3			2109.6

Pour chacun de ces modes, en matrice d'argon, on observe deux sites distincts qui correspondent à deux orientations de la molécule dans la cage [Brosset *et al.*, 1993; Lakhlifi *et al.*, 1993].

En comparant les fréquences du monomère d'ozone en matrice d'argon avec celles de la phase gazeuse, on observe qu'en matrice, l'ozone interagit faiblement avec les atomes d'argon ($\Delta\nu$ de quelques cm^{-1} par rapport à la phase vapeur). Des études par spectroscopie micro-onde [DeLeon *et al.*, 1979] confirment cette analyse et montrent que la distance moyenne entre un atome d'argon et la molécule d'ozone dans le complexe $\text{Ar}\cdots\text{O}_3$ est légèrement supérieure à la somme des rayons de van der Waals des entités séparées. Ceci est significatif d'une interaction très faible.

1.3.2. L'ozone à l'état solide

Le spectre de l'ozone solide peut être obtenu soit à partir d'ozone en matrice par évaporation du gaz matriciel (Ar) à partir de 35 K ou par dépôt d'ozone gazeux directement sur la surface de CsBr. Dans ce cas, le spectre obtenu lors d'un dépôt de 2.5 μmol d'ozone à 25 K et représenté sur la figure 4.1 correspond à de l'ozone amorphe solide.

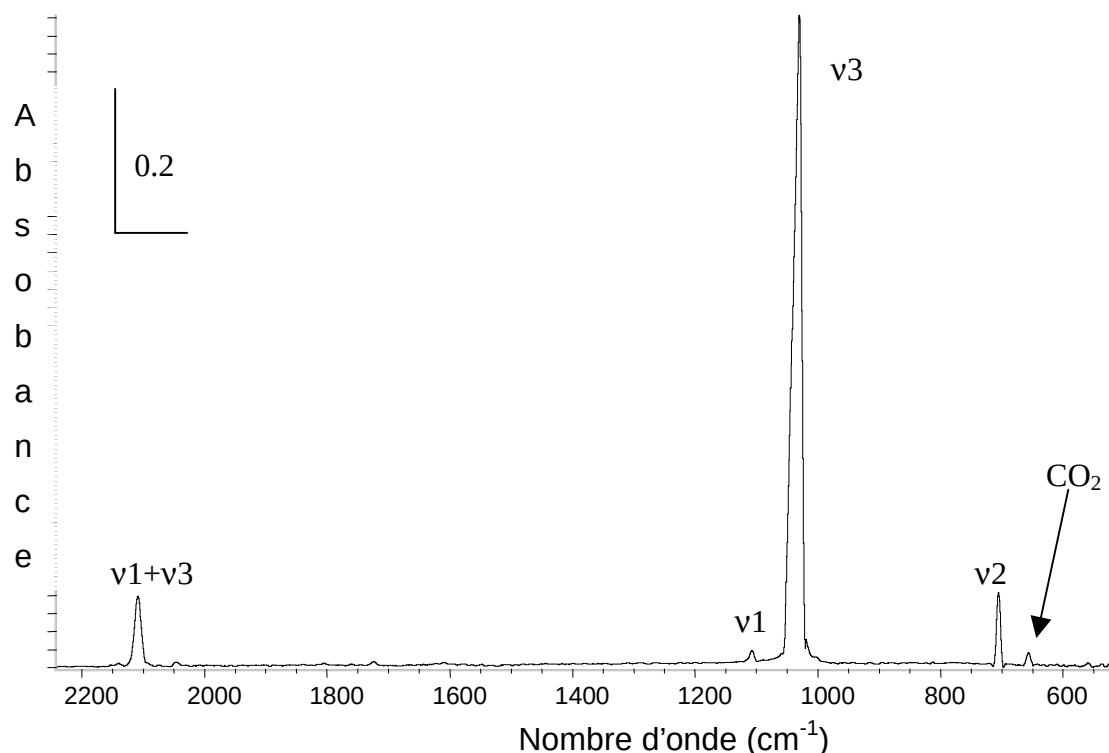


Figure 4.1. : Spectre de l'ozone solide entre 2200 et 600 cm^{-1} enregistré à 25 K avec une résolution de 1 cm^{-1} .

Les différentes fréquences de vibration que l'on observe lors d'un dépôt d'ozone solide sont reportées dans le tableau 4.1. D'une manière générale, les fréquences de l'ozone solide sont proches de celles observées pour la phase gazeuse et en matrice d'argon. Le mode le plus affecté par ce changement de phase est le mode ν_3 qui se retrouve déplacé vers les basses fréquences d'une dizaine de cm^{-1} . Ce mode d'élongation antisymétrique ν_3 , le plus intense, nous servira de sonde tout au long de notre étude. Cette faible modification des fréquences de vibration du solide par rapport à la phase vapeur et au monomère isolé en matrice indique que la cohésion du solide est assurée par des interactions faibles. La différence la plus importante entre le spectre infrarouge de l'ozone isolé en matrice d'argon et à l'état solide réside dans l'augmentation de la largeur à mi-hauteur (lmh) de chacune des bandes ($\text{lmh}=15 \text{ cm}^{-1}$ pour le mode ν_3 du solide).

La figure 4.2 représente l'évolution avec la température de l'absorbance intégrée de la bande centrée à 1030 cm^{-1} (ν_3) d'un film d'ozone solide déposé sur la fenêtre refroidie à 10 K. Cette évolution se caractérise par deux paliers distincts situés entre 10 et 50 K, et 50 et 65 K. Ces deux paliers correspondent à deux phases de l'ozone comme l'indique les spectres de la figure 4.3. Outre une diminution de l'intensité du mode ν_3 à 50 K, nous observons une modification du profil spectral de cette bande avec l'apparition d'un épaulement à 1048 cm^{-1} . Cette modification, étant données nos conditions de dépôt, pourrait être due à la cristallisation du film déposé à 10 K comme l'ont montré Chaabouni *et al.* [Chaabouni *et al.*, 2000]. Cependant, pour infirmer ou confirmer la présence de deux phases de l'ozone à basse température ($T < 60 \text{ K}$) sous basse pression ($P = 10^{-7} \text{ mbar}$), des moyens d'analyses complémentaires sont nécessaires.

Le fait le plus intéressant qui est mis en évidence sur la figure 4.2, est que l'ensemble de l'ozone solide désorbe à 70 K. Chaabouni *et al.* ont déterminé que l'énergie de désorption du solide d'ozone est de $23 \pm 2 \text{ kJ/mol}$. Ceci nous indique que l'énergie de cohésion du solide d'ozone est relativement faible.

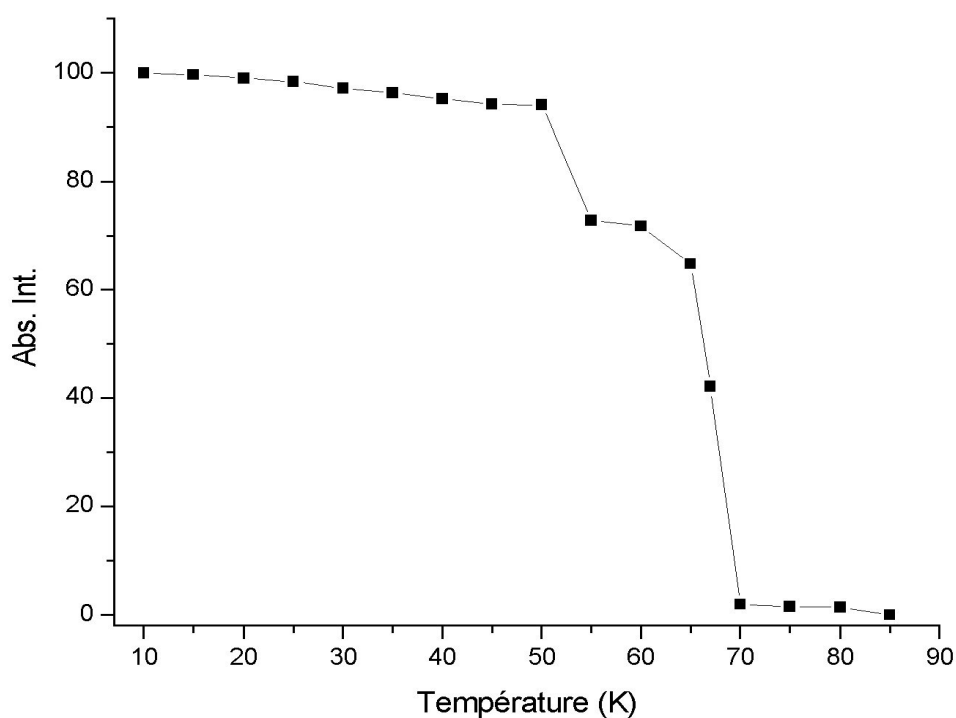


Figure 4.2. : Evolution de l'absorbance intégrée du mode ν_3 de l'ozone solide déposé pur à 10 K et réchauffé à 0.5 K/min. (c)

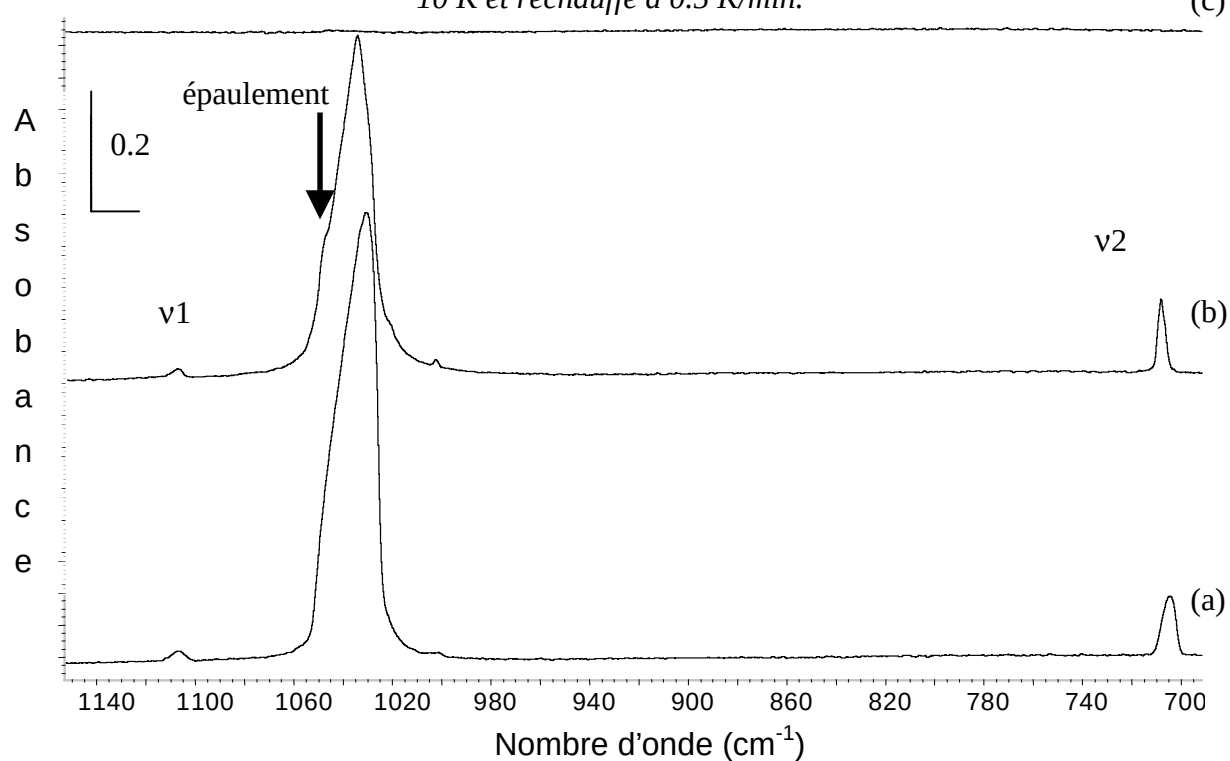


Figure 4.3. : Spectres de l'ozone solide déposé à 10 K et enregistrés à (a) 25 K, (b) 60 K et (c) 80 K avec une résolution de 1 cm^{-1} .

1.4. Dépôt d'ozone sur une surface de glace cristalline

La glace cristalline est préparée, comme indiqué au chapitre 1, par recuit à 165 K d'une glace amorphe préalablement déposée. Sur cette surface de glace, nous avons déposé une faible quantité d'ozone à des températures comprises entre 20 et 55 K. Le profil de la bande du mode ν_3 est comparable à celui de l'ozone solide obtenu à une température identique, comme le montre la figure 4.4.

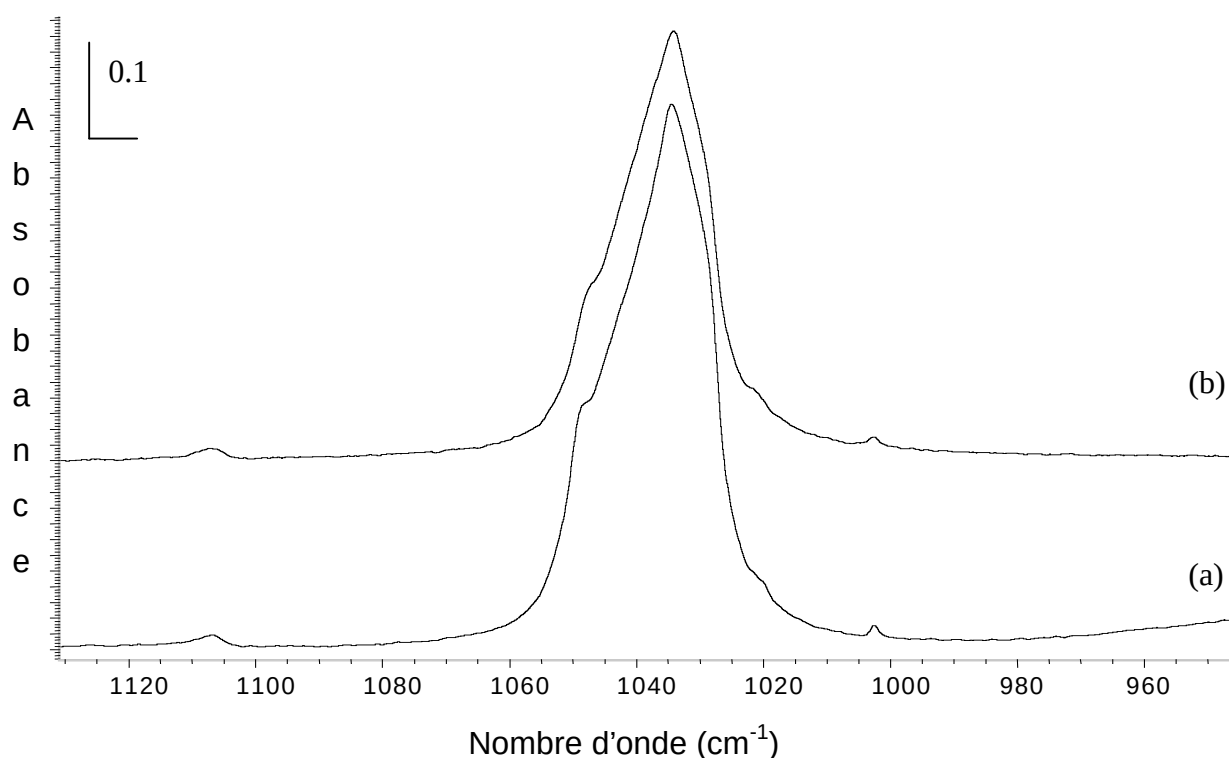


Figure 4.4. : Spectres de l'ozone (a) déposé à 55 K sur une surface de glace cristalline, (b) déposé à 55 K sur une surface de CsBr. Les spectres sont enregistrés à 55 K.

Un réchauffement progressif à raison de 0.5 K/min a été appliqué à notre échantillon. Dans la zone des ν_{OH} (Figure 4.5.A) on ne constate aucune modification spectrale. La glace cristalline n'est pas modifiée entre 55 et 72 K. Parallèlement, dans la zone du mode ν_3 de l'ozone (Figure 4.5.B), on remarque qu'une diminution de l'intensité de cette bande intervient à une température voisine de 70 K, tandis qu'à 72 K le mode ν_3 de l'ozone a complètement disparu.

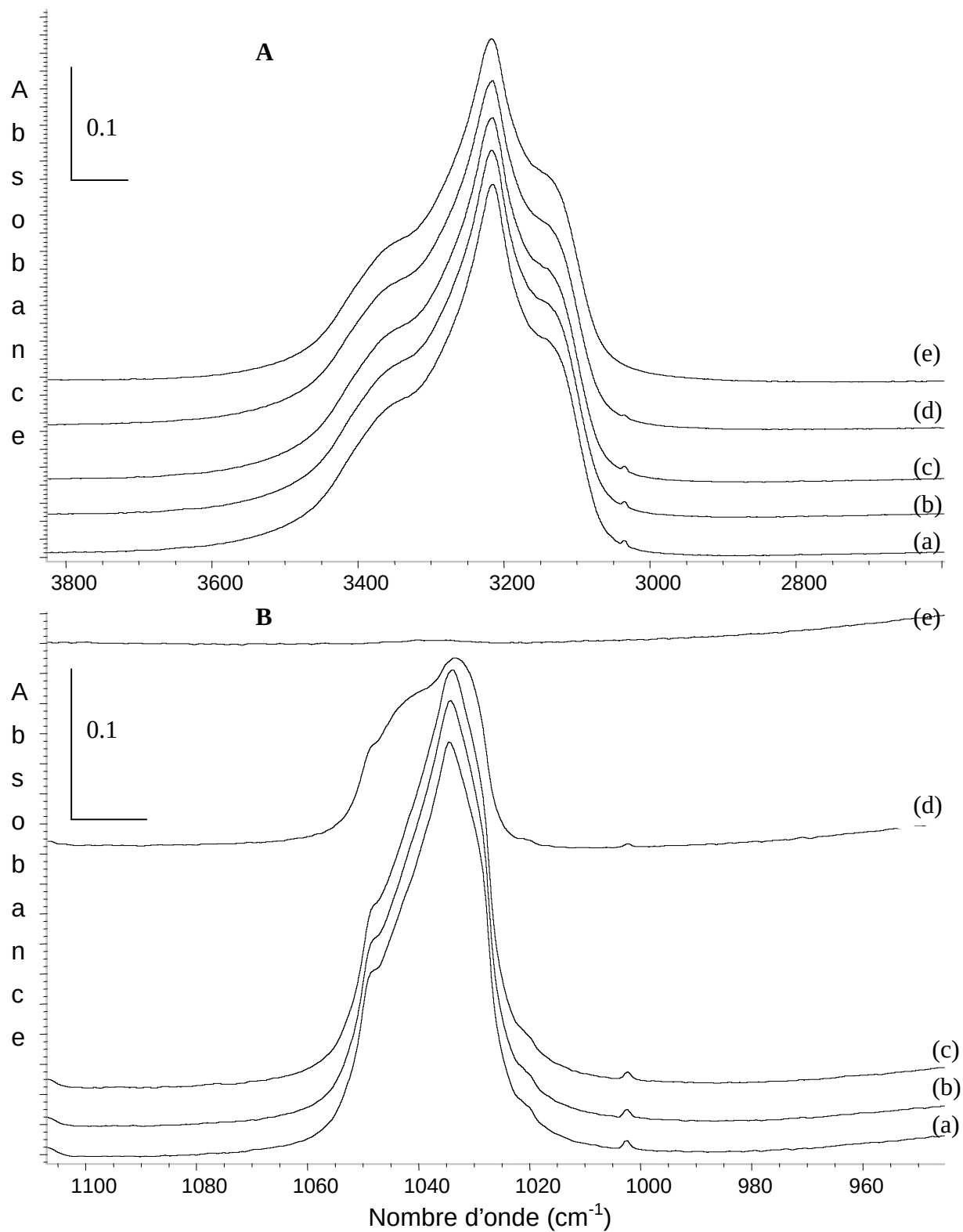


Figure 4.5. : Réchauffement progressif (0.5 K/min) de l'ozone déposé à 55 K sur une surface de glace amorphe (A) dans la zone des νOH de la glace, (B) dans la zone du ν_3 de l'ozone. Spectres enregistrés à (a) 55 K, (b) 60 K, (c) 65 K, (d) 70 K et (e) 72 K.

La courbe (Figure 4.6) de l'évolution thermique (0.5 K/min) de l'ozone sur cette surface de glace cristalline est tout à fait comparable à celle de l'ozone solide (cf. Figure 4.2). A 72 K on ne détecte plus aucune trace d'ozone.

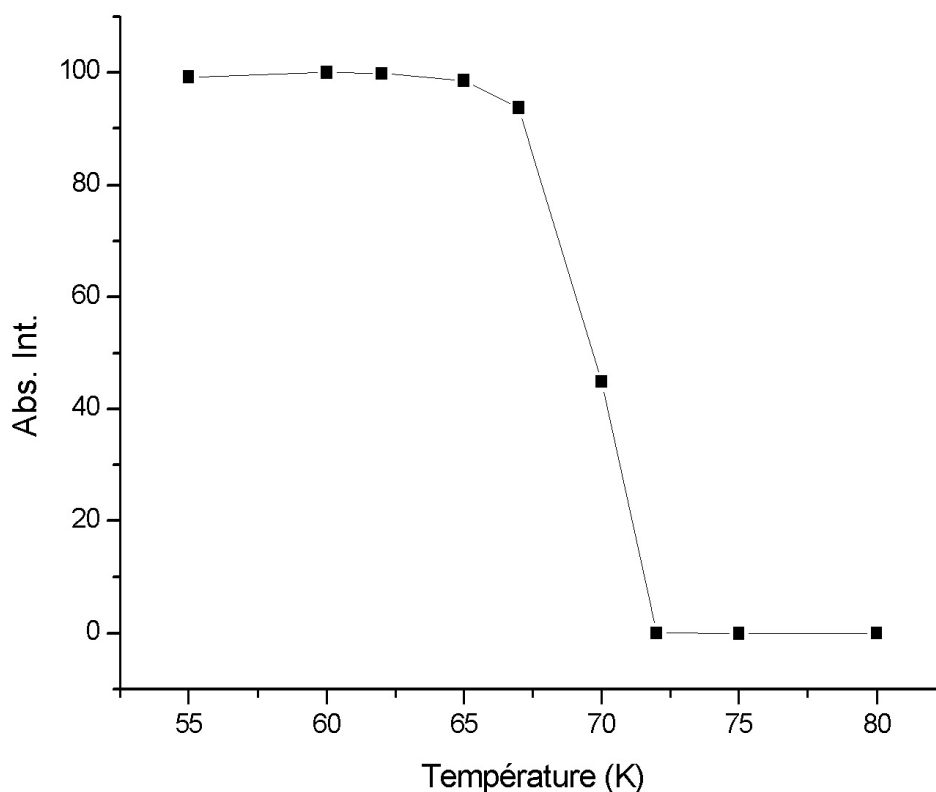


Figure 4.6. : Evolution de l'absorbance intégrée de la bande du ν_3 de l'ozone déposé sur une surface de glace cristalline à 55 K et réchauffée à 0.5 K/min.

On peut donc dire que le comportement de l'ozone déposé sur une surface de glace cristalline est quasiment le même que l'ozone déposé sur la surface de CsBr. Dans ces conditions, il semble impossible de détecter un état d'adsorption pour l'ozone sur une surface de glace cristalline.

1.5. Adsorption de l'ozone à basse température sur une surface de glace amorphe ($T < 40$ K)

L'adsorption de l'ozone sur une surface de glace amorphe à des températures inférieures à 40 K induit un léger élargissement de la bande des OH libres de surface à 3695 cm^{-1} . Aucun déplacement en fréquence n'est observé (Figure 4.7) pour ce mode, ce qui semble indiquer que l'interaction mise en jeu est faible.

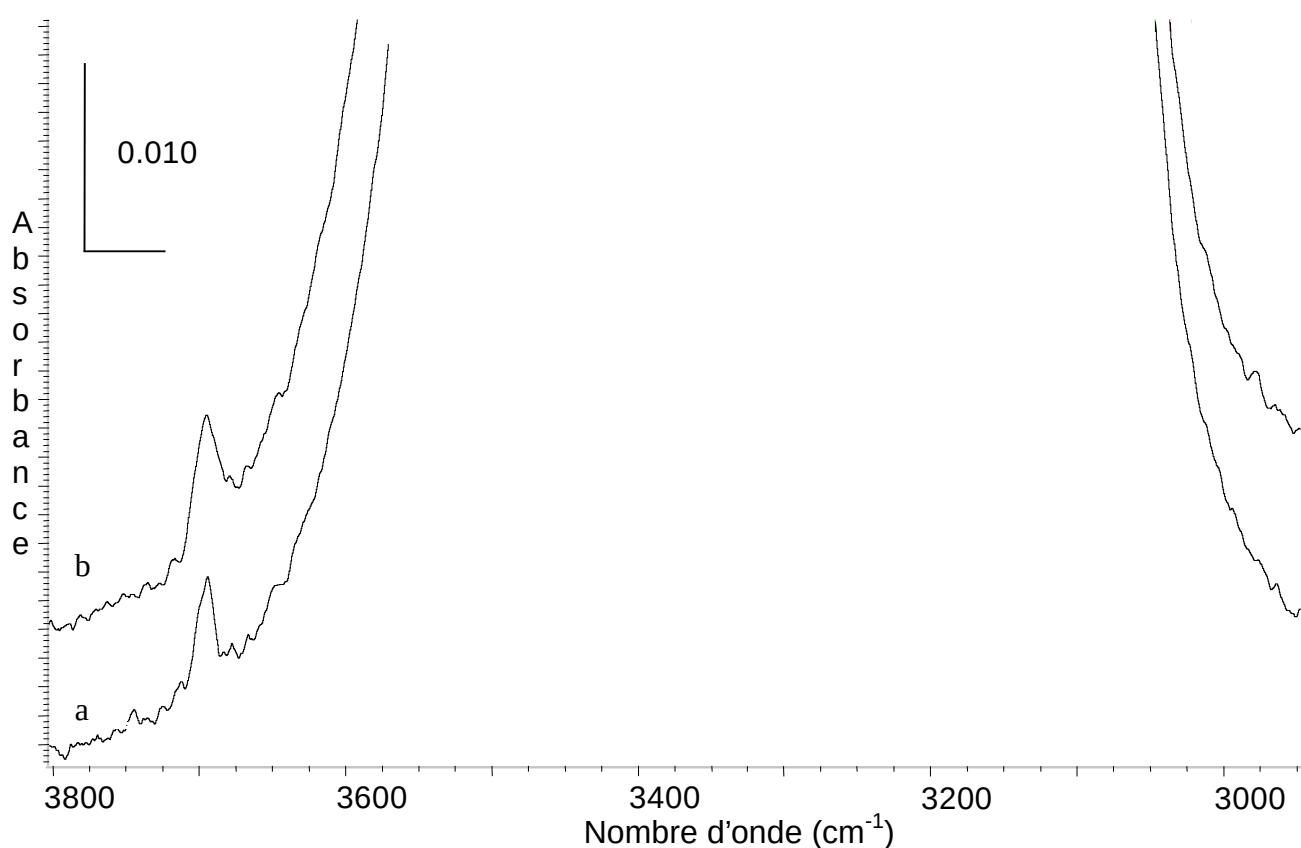


Figure 4.7. : Zone des OH libres de surface (a) glace seule et (b) après un dépôt de 0.8 μmol d'ozone à 25 K. Les deux spectres sont enregistrés à 25 K.

De surcroît, le profil de la bande du mode ν_3 de l'ozone à 1029 cm^{-1} est le même que celui observé pour l'ozone solide (Figure 4.8.b et c) lorsque celui ci est déposé à une température de 25K.

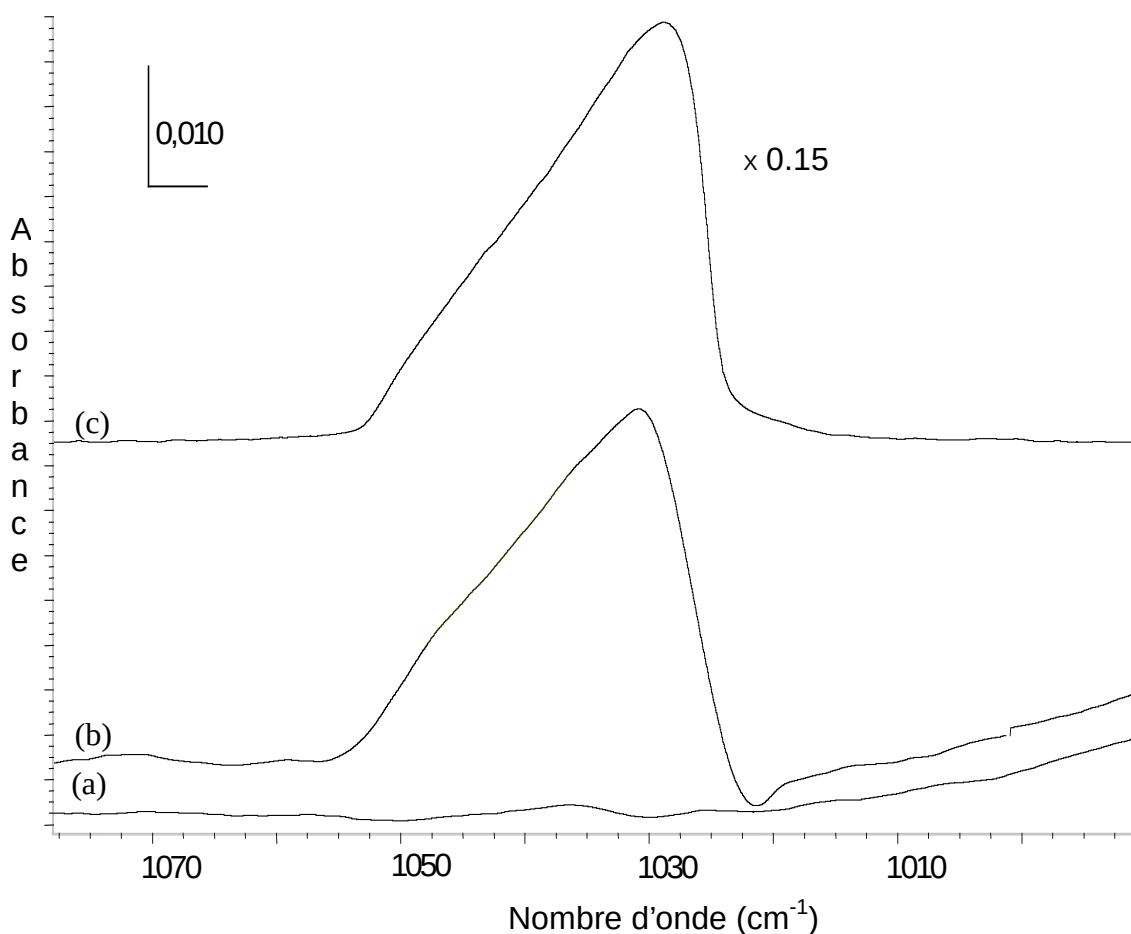


Figure 4.8. : Bande du mode ν_3 de l'ozone pendant un dépôt de $0.8 \mu\text{mol}$ d'ozone à différentes températures (a) glace seule à 25 K, (b) dépôt d'ozone ($0.8 \mu\text{mol}$) sur la glace à 25 K, (c) ozone solide ($2 \mu\text{mol}$) déposé à 25 K. Les trois spectres sont enregistrés à 25 K.

Cette observation indique que l'ozone est déposé sous forme de petits agrégats solides, pour des températures inférieures à 40 K. Ces agrégats sont stabilisés par des interactions faibles de type van der Waals, et ils se répartissent sur la surface de la glace. A ces températures, les molécules d'ozone, peu mobiles, ne peuvent pas recouvrir la surface de manière homogène. Généralement pour chaque type de molécule, il existe un seuil de température à partir duquel les molécules déposées deviennent mobiles, et recouvrent l'ensemble de la surface en s'adsorbant sur celle-ci [Devlin, 1992].

Nous avons donc réalisé des expériences afin de déterminer ce seuil de température. Pour cela une faible quantité d'ozone ($0.8 \mu\text{mol}$) a été déposée sur une surface de glace amorphe à 25 K. La quantité d'ozone déposée ($0.8 \mu\text{mol}$), suffisamment faible pour ne pas saturer l'ensemble des sites disponibles, nous assure de toujours nous trouver dans des

conditions d'adsorption inférieure à la monocouche. L'échantillon est alors soumis à une élévation de température avec une vitesse de chauffage inférieure à 1K/min. Les résultats sont présentés dans les figures 4.9. et 4.10.

Dans le domaine d'observation des modes d'élongation ν_{OH} (figure 4.9), nous observons entre 40 et 45 K un déplacement en fréquence du mode des OH libres de surface de 62 cm^{-1} . Les molécules d'ozone, déposées initialement sous forme d'agrégat, diffusent au sein des pores et interagissent alors avec les OH libres de surface.

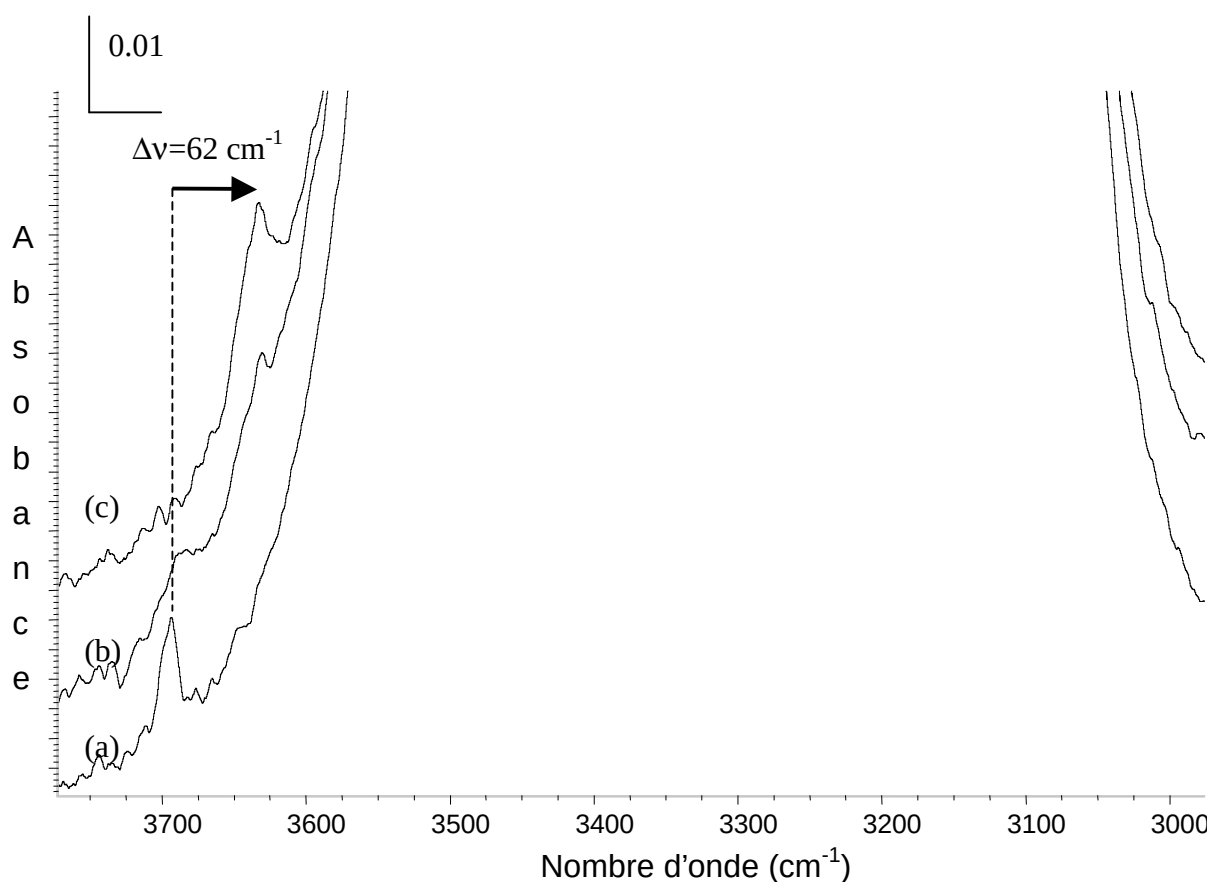


Figure 4.9. : Migration de l'ozone caractérisée par un déplacement de la fréquence du mode des OH libres de surface (a) 25 K, (b) 40 K, (c) 45 K.

Parallèlement, sur la figure 4.10, on constate que le profil de la bande du mode ν_3 de l'ozone évolue entre 25 et 45 K. Le spectre 4.10.a est analogue au spectre infrarouge observé pour un agrégat d'ozone à 25 K. Le spectre 4.10.b enregistré à 45 K correspond quant à lui à de l'ozone adsorbé sur une surface de glace amorphe. Cette évolution correspond à une possibilité de migration des molécules d'ozone qui vont alors se complexer avec les OH libres de surface.

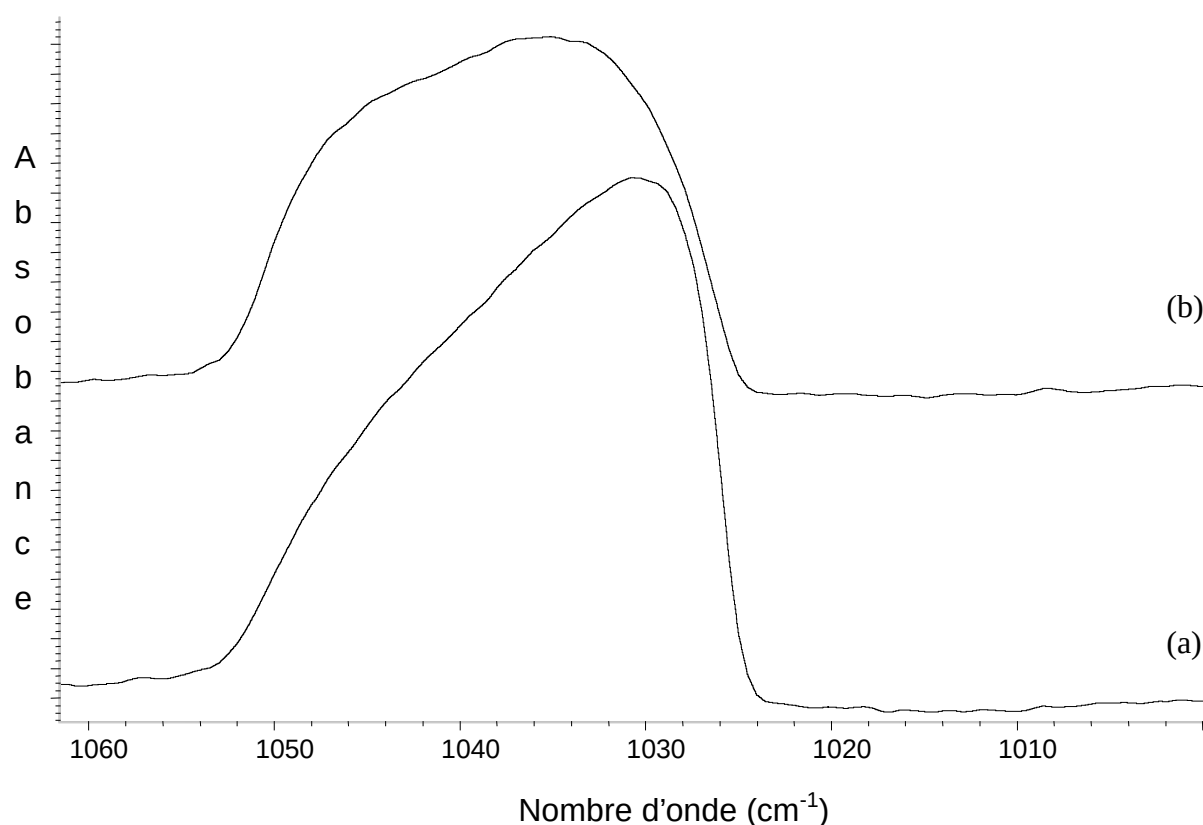


Figure 4.10. : Migration de l'ozone observée grâce à la bande du mode ν_3 (a) 25 K, (b) 45 K.
 N.B. : Le profil obtenu en (b) ne correspond pas à de l'ozone solide, il s'agit ici d'ozone adsorbé.

En résumé, pour des températures inférieures à 40 K, l'ozone a tendance à se déposer sur la surface de la glace amorphe sous forme d'agrégats. A partir de 40-45 K, les molécules deviennent mobiles et peuvent alors interagir avec les OH libres de surface. Ainsi dans la suite de notre étude, afin d'étudier les interactions spécifiques de l'ozone sur une surface de glace amorphe, nous déposerons celui-ci à une température de 50 K.

1.6. Adsorption de l'ozone sur une surface de glace amorphe à 50 K

Nous nous intéressons, dans cette partie, à l'adsorption de l'ozone sur la glace amorphe, dans des conditions où l'ozone est mobile, c'est-à-dire à des températures supérieures à 45 K.

1.6.1. Dépôt d'ozone à 50 K

Sur la figure 4.11 sont représentés les spectres de dépôts de quantités croissantes d'ozone sur une surface de glace amorphe. Dès 0.1 μmol , on constate que la bande du mode des OH libres de surface de la glace à 3695 cm^{-1} commence à diminuer d'intensité au profit d'une bande à 3633 cm^{-1} caractéristique des OH libres de surface en interaction avec des molécules d'ozone. Cette évolution se poursuit jusqu'à une quantité de 1.1 μmol d'ozone déposée. Au-delà l'intensité de cette nouvelle absorption demeure constante.

Parallèlement, le mode ν_3 de l'ozone augmente progressivement d'intensité. On constate notamment au delà de 0.8 μmol déposée, l'émergence progressive d'un épaulement vers 1045 cm^{-1} , dont le profil et la fréquence sont proches de ceux obtenus pour l'ozone solide (Figure 4.4.b).

Ces observations indiquent, à faible dépôt, l'existence d'un état d'adsorption qui met en jeu une interaction entre l'ozone et les OH libres de surface. Cependant, on ne peut pas, à ce stade de notre travail, éliminer l'existence d'interaction, ou d'un état d'adsorption, impliquant les atomes d'oxygène de la glace en surface. C'est pourquoi nous avons confirmé la nature des sites d'adsorption en utilisant un inhibiteur de sites.

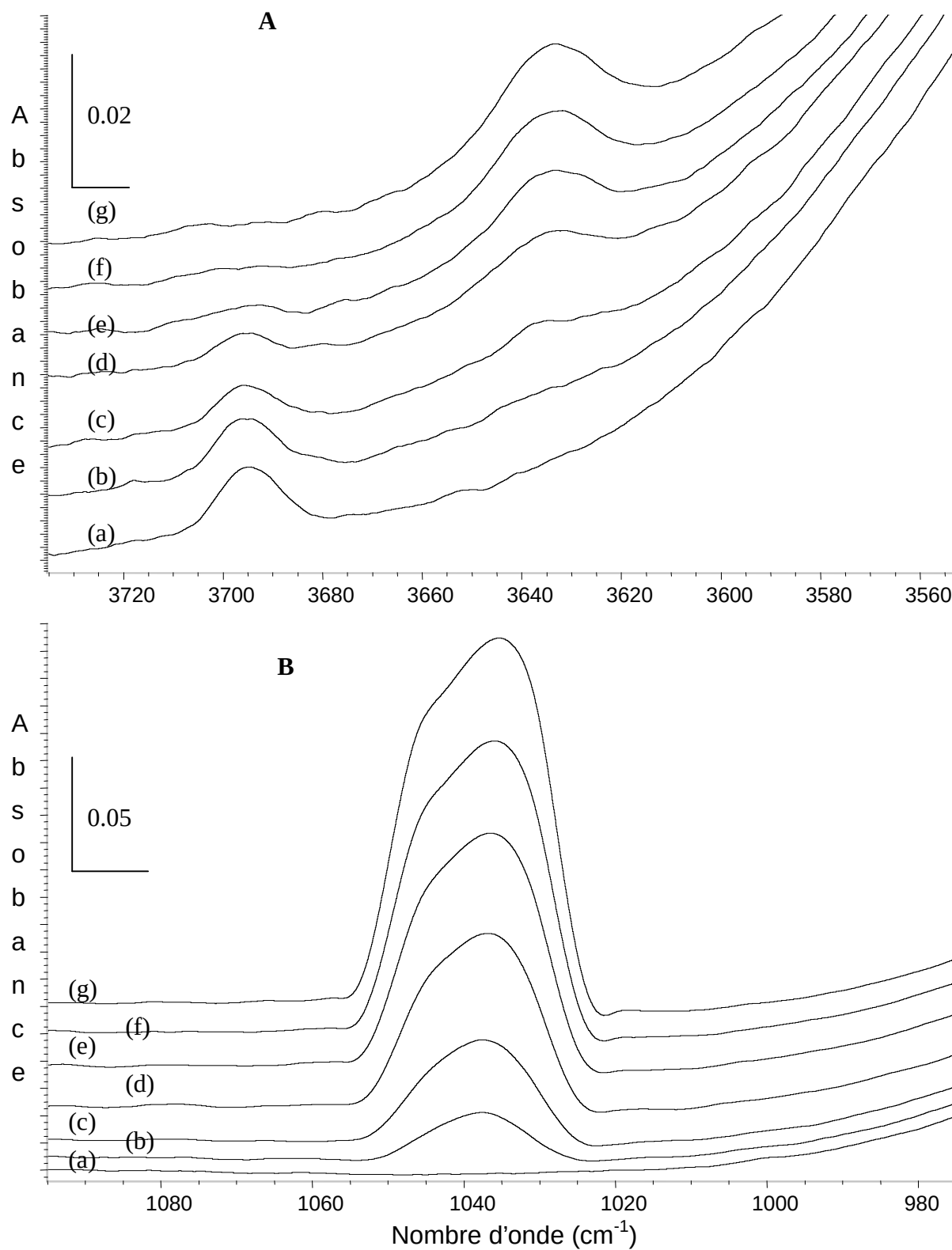


Figure 4.11. : Dépôts d'ozone sur une surface de glace amorphe à 50 K (A) dans la zone spectrale des OH libres de la glace et (B) dans la zone du ν_3 de l'ozone.
 (a) glace seule, (b) 0.1 μmol d'ozone, (c) 0.4 μmol d'ozone, (d) 0.8 μmol d'ozone, (e) 1.1 μmol d'ozone, (f) 1.5 μmol d'ozone, (g) 1.9 μmol d'ozone.
 Tous les spectres sont enregistrés à 50 K.

1.6.2. Caractérisation des sites d'adsorption de l'ozone sur une surface de glace amorphe

Afin de distinguer les sites d'adsorption de l'ozone sur une surface de glace amorphe, nous avons utilisé le CF_4 en tant qu'inhibiteur de sites suivant la méthode proposée par Devlin [Devlin, 1992]. Le CF_4 par son caractère hydrophobe possède une grande affinité pour les sites oxygène, lors d'une co-adsorption sur la surface il va préférentiellement bloquer ces sites ne laissant libre que les sites relatifs aux OH libres de surface.

Sur la figure 4.12, nous avons représenté la bande du mode ν_3 de l'ozone lorsque celui-ci est déposé sur la glace à 50 K, et lorsqu'il est co-déposé avec du CF_4 à 50 K, les profils observés sont identiques. Cette similitude nous indique d'une part la non perturbation des atomes d'oxygène de l'ozone par CF_4 et d'autre part que chaque molécule d'ozone s'adsorbe sur les sites correspondant aux OH libres.

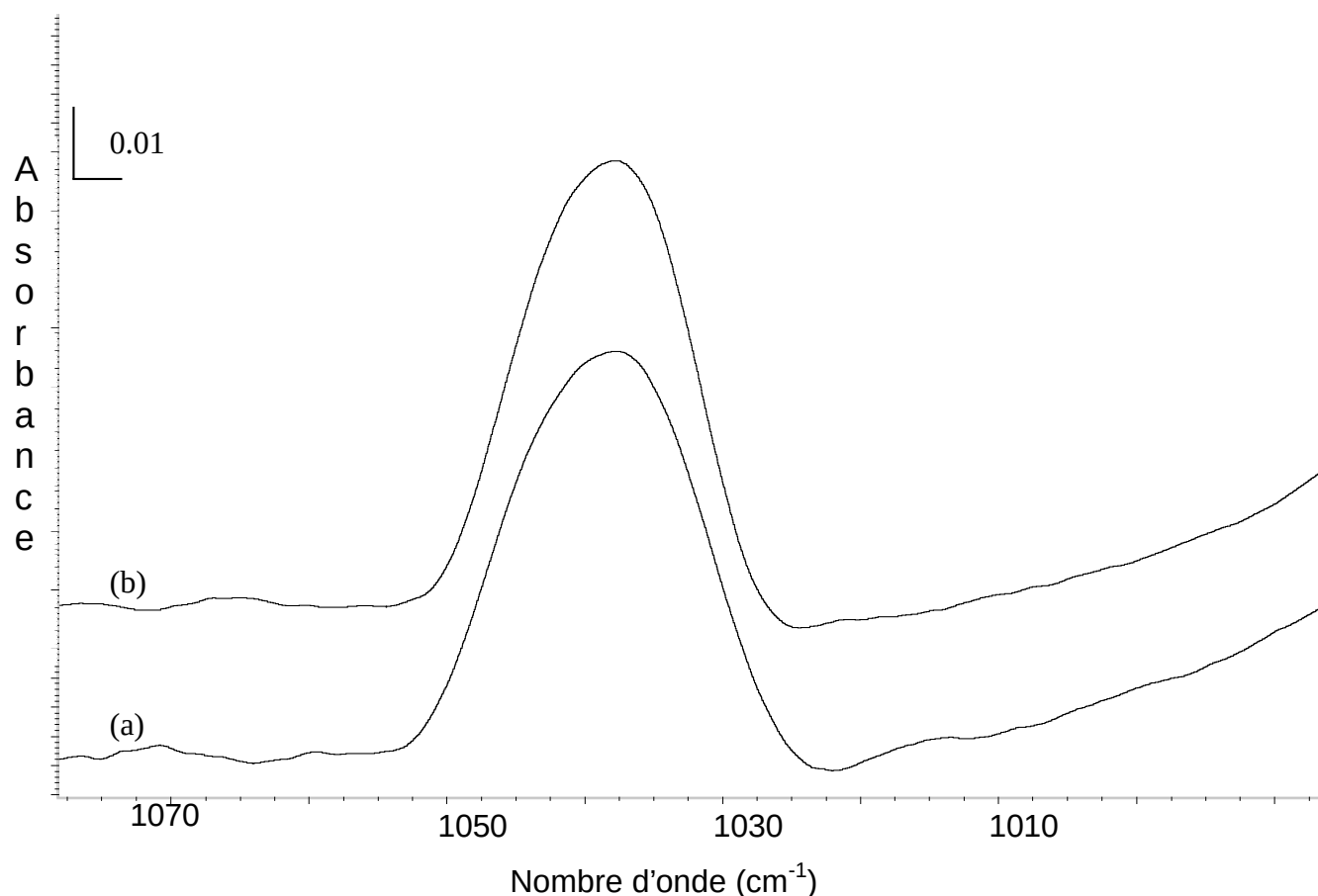


Figure 4.12. : Mode ν_3 de l'ozone (a) Ozone pur déposé à 50 K sur une surface de glace amorphe, (b) mélange O_3/CF_4 déposé à 50 K sur une surface de glace amorphe. Les spectres sont enregistrés à 50 K.

Dans la zone des OH libres de surface, le déplacement en fréquence observé lors de l'adsorption de l'ozone mélangé avec du CF_4 est identique à celui obtenu pour l'ozone seul.

Dans le reste de l'étude, on appellera par convention "monocouche", la quantité d'ozone nécessaire à la saturation de l'ensemble des sites hydrogène que l'on peut suivre grâce à l'évolution de la bande des OH libres de surface.

1.7. Désorption de l'ozone d'une surface de glace amorphe

Cette expérience est réalisée en soumettant l'échantillon à une élévation programmée en température avec une vitesse constante ($\beta = 0.5 \text{ K/min}$). Afin de rendre compte du processus de désorption, nous avons mesuré, pour chacun des spectres enregistrés (Figure 4.13), l'absorbance intégrée du mode ν_3 de l'ozone qui est, rappelons le, le mode nous servant de sonde. Cette évolution est reportée sur la Figure 4.14.

Entre 50 et 72 K, l'absorbance intégrée du mode ν_3 reste quasiment constante (Figure 4.14). L'ozone reste en interaction avec les OH libres de surface.

A partir de 72 K, la bande du mode ν_3 de l'ozone diminue jusqu'au voisinage de 85 K. Cette diminution est accompagnée d'un retour de la bande des OH libres de surface dans sa position originelle à 3695 cm^{-1} . L'ozone désorbe donc de la surface entre 72 et 85 K pour une vitesse de chauffage de 0.5 K/min .

Dans la plage de température comprise entre 85 et 145 K, la présence d'une bande de faible intensité centrée à 1037 cm^{-1} (ν_3 de l'ozone) indique qu'une petite quantité d'ozone subsiste dans le système. De plus, lorsque la bande des OH libres de surface croît à nouveau à 3695 cm^{-1} , on remarque qu'elle possède une intensité plus faible que celle de la glace nue (Figure 4.13. A). Ces résultats indiquent que la porosité de la glace a diminué. La composante d'ozone restante peut donc être attribuée à de l'ozone piégé dans les couches superficielles de la glace. Ce phénomène de piégeage d'espèces dans la glace a déjà été reporté dans la littérature pour d'autres systèmes adsorbés sur de la glace amorphe tels que CCl_4 [Smith *et al.*, 1997], l'acétone [Schaff et Roberts, 1998] et le C_3O_2 [Couturier-Tamburelli *et al.*, 1999].

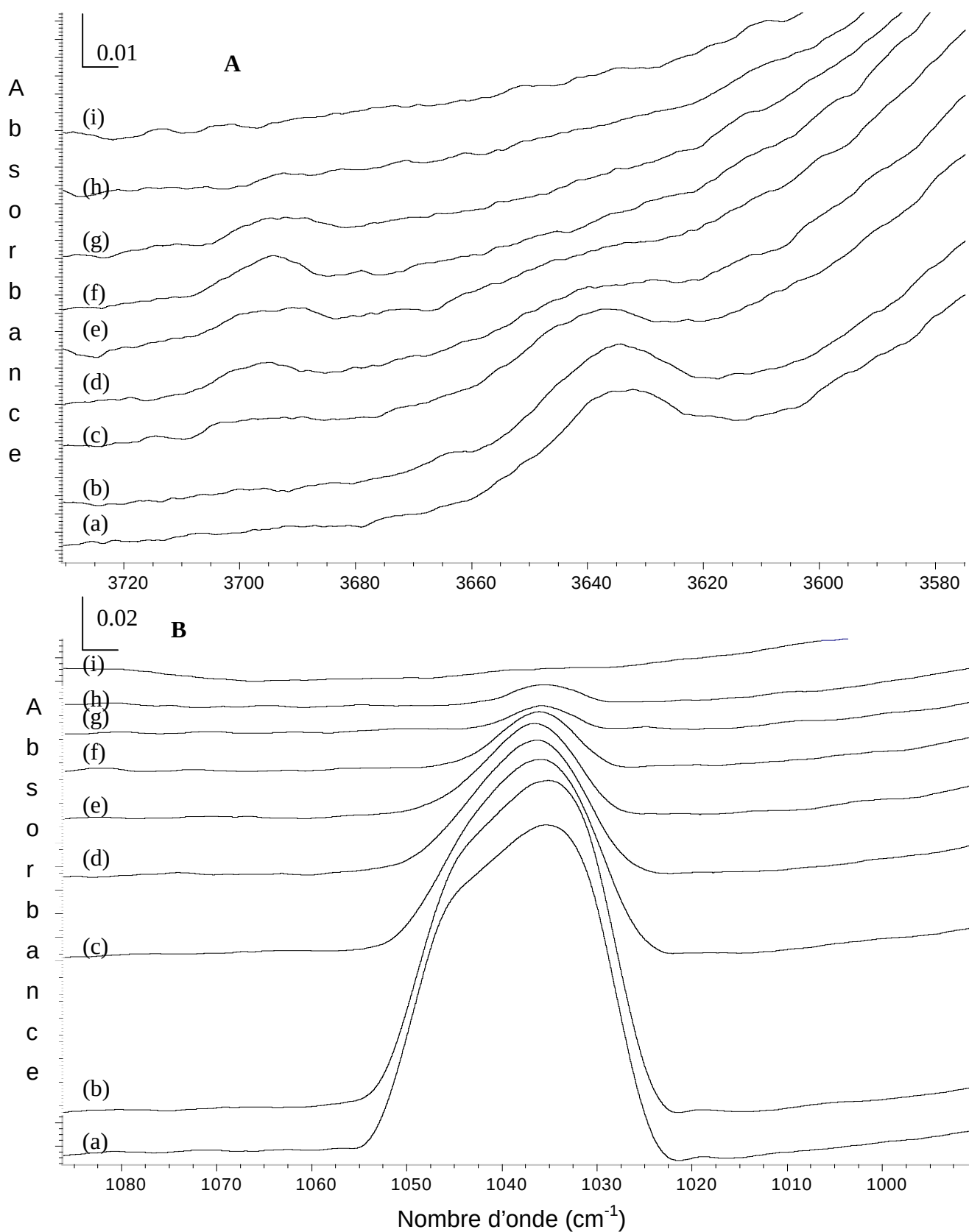


Figure 4.13. : Spectres sélectionnés pendant une expérience de Désorption Programmée en Température ($\beta=0.5$ K/min) de l'ozone sur une surface de glace amorphe. (a) 50 K juste après un dépôt de $0.8 \mu\text{mol}$ d'ozone, (b) 60 K, (c) 72 K, (d) 75 K, (e) 77 K, (f) 80 K, (g) 110 K, (h) 145 K, (i) 150 K.

Il est intéressant de remarquer, sur la figure 4.14, que la totalité de l'ozone disparaît à 145 K, température précise où la glace amorphe cristallise (cf. chapitre 3 et figure 4.15 A et B de ce chapitre).

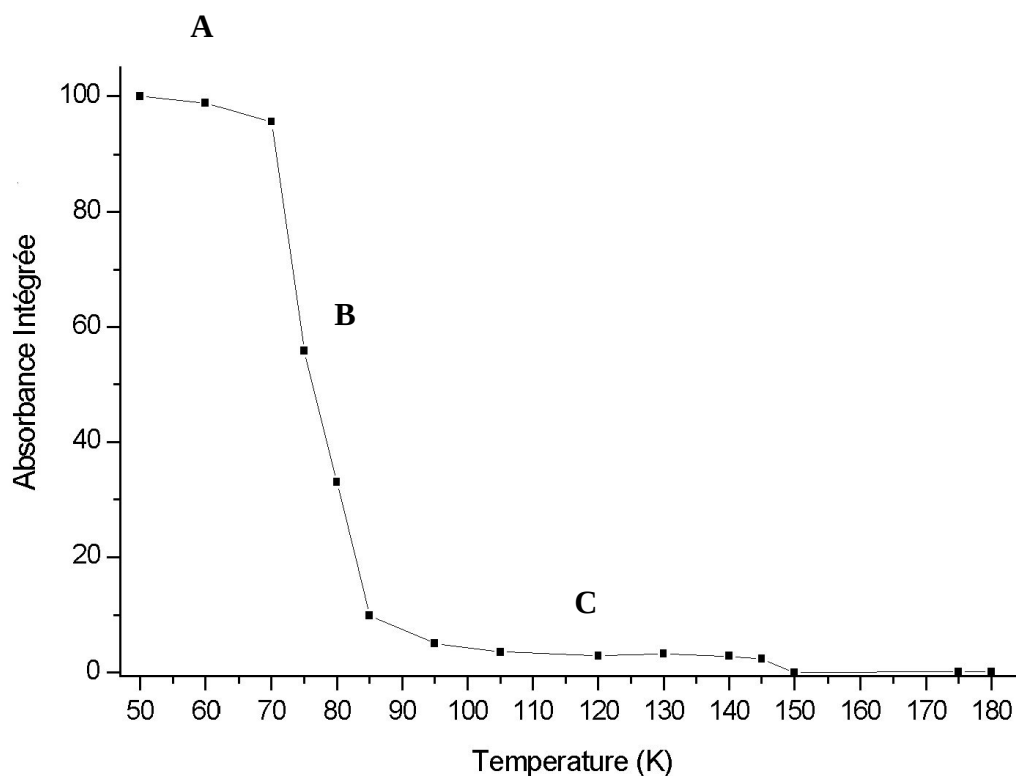


Figure 4.14. : Absorbance intégrée normée du mode ν_3 de l'ozone pendant une expérience de Désorption Programmée en Température à 0.5 K/min. Les domaines de températures sont dénommés (A) monocouche d'ozone entre 50 et 72 K, (B) désorption de l'ozone entre 72 et 90 K, (C) ozone piégé entre 90 et 145 K.

Cette désorption à la cristallisation de la glace a été observée par d'autres équipes avec d'autres composés [Kay *et al.*, 1997 ; Laufer *et al.*, 1997]. Baptisé par Kay et ses collaborateurs [Smith *et al.*, 1997] du nom évocateur de "Volcan Moléculaire", ce phénomène peut s'interpréter dans le cadre de la théorie de la percolation [Smith *et al.*, 1997; Bar-Nun et al, 1997; Laufer *et al.*, 1997]. Il correspondrait à une désorption totale de molécules qui se produit par connexion et ouvertures de canaux lors de la cristallisation de la glace.

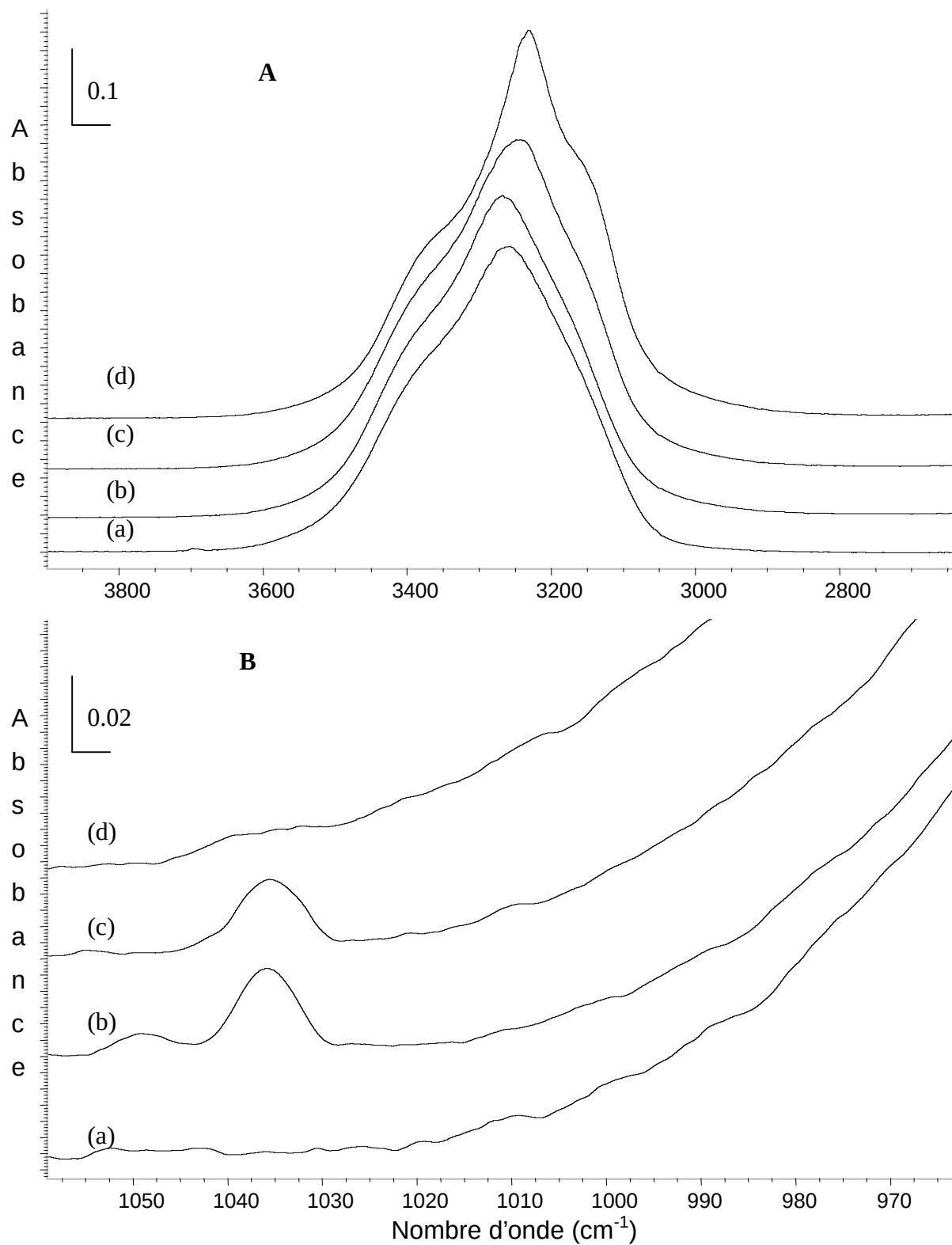


Figure 4.15. : Désorption de la phase piégée de l'ozone dans deux zones spectrales (A) zone des ν_{OH} de la glace, (B) zone du mode ν_3 de l'ozone; à différentes températures (a) glace seule à 50 K, (b) à 140 K, (c) 145 K, (d) 150 K.

1.8. Caractérisation de la phase piégée de l'ozone

Afin de caractériser avec plus de précision la présence d'ozone piégée entre 85 et 145 K au sein du réseau de glace, nous avons réalisé deux expériences. Dans la première, nous avons co-déposé un mélange gazeux d'ozone et d'eau directement sur la surface de CsBr. Dans la seconde, nous avons mis l'ozone dans un "sandwich" formé de deux couches de glace amorphe. Les deux systèmes ont été soumis à un réchauffement progressif ($\beta = 0.5$ K/min).

Sur la figure 4.16, on constate que le profil du mode ν_3 de l'ozone piégé lors d'une expérience d'adsorption et ceux obtenus lors des expériences de co-déposition et de "sandwich" sont semblables. De plus, l'ozone piégé désorbe totalement au moment où la glace cristallise à 145 K, aussi bien dans l'expérience "sandwich" que dans l'expérience de co-déposition. Ceci confirme que la phase de l'ozone subsistant sur la figure 4.14.C est de l'ozone piégé dans la zone superficielle de la glace.

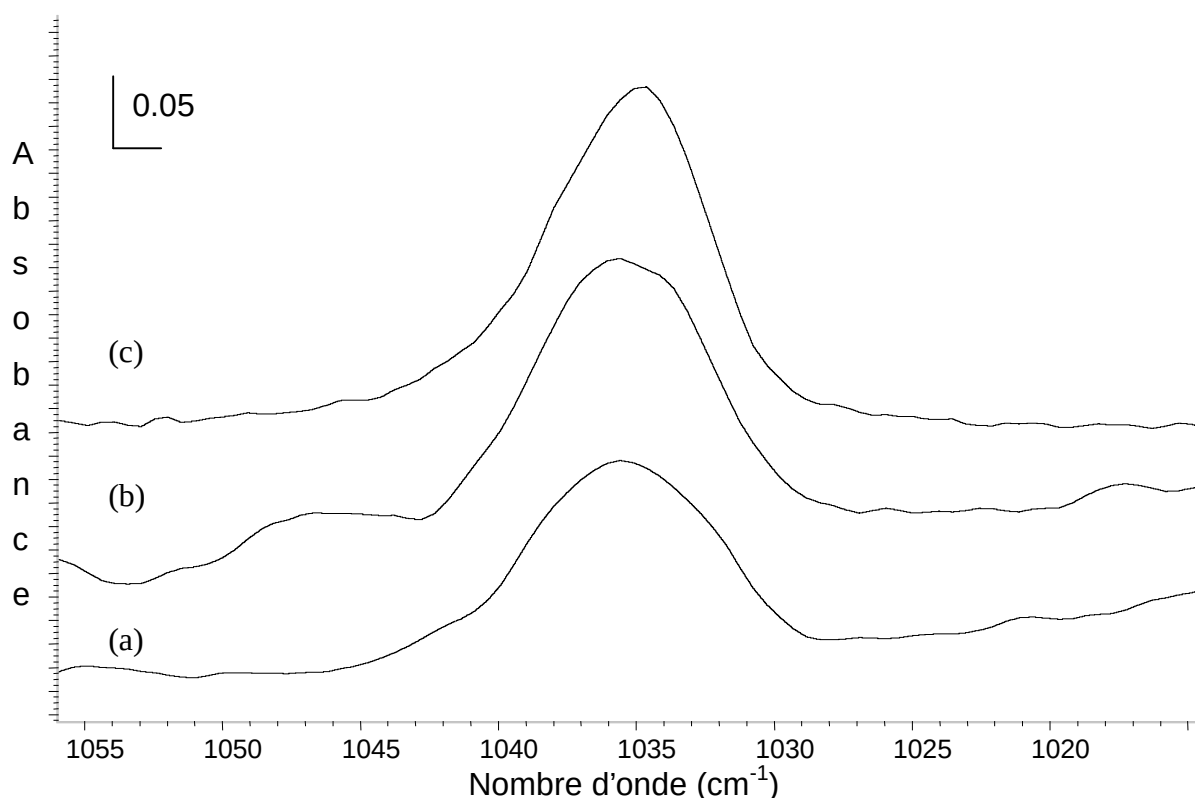


Figure 4.18. : Profil du mode ν_3 de l'ozone à 140 K pour (a) de l'ozone piégé dans une expérience d'adsorption, (b) une co-déposition $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ déposée à 50 K, (c) de l'ozone emprisonné entre deux couches de glace amorphe.

1.9. Evaluation de l'énergie d'activation de désorption par Désorption Programmée en Température (DPT)

La mesure de l'énergie d'activation de désorption est capitale pour caractériser le type d'interaction existant entre la glace et l'ozone. Dans ce but, nous avons déposé de l'ozone, en quantité inférieure à la monocouche, sur la surface de glace. Nous avons ensuite réchauffé progressivement l'échantillon en faisant varier les vitesses de chauffage β dans différentes expériences.

1.9.1. Vérification de la cinétique de désorption

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré que l'ozone désorbe entre 72 et 85 K lors d'un chauffage du système à une vitesse de 0.5 K/min. Entre ces deux températures, nous allons vérifier que ce processus suit une cinétique d'ordre 1.

Soit la définition du taux de recouvrement noté θ :

$$\theta = \frac{N(t)}{N_0}$$

où $N(t)$ est le nombre moyen de molécules adsorbé à l'instant t et N_0 est le nombre de molécules nécessaire pour recouvrir entièrement la surface. On peut évaluer θ en se servant de l'absorbance intégrée du mode ν_3 de l'ozone entre 72 et 85 K, ce qui revient à écrire :

$$\theta = \frac{A(T) - A_{\text{piégé}}}{A(72\text{K}) - A_{\text{piégé}}}$$

$A(T)$ est l'absorbance intégrée mesurée à une température T , $A_{\text{piégé}}$ est l'absorbance intégrée correspondant au ν_3 de l'ozone piégé dans la glace (phase entre 85 et 145 K) et $A(72\text{ K})$ est l'absorbance intégrée au moment où débute la désorption ($T_0 = 72\text{ K}$). A cette température on peut considérer que l'ozone forme une "monocouche" sur la surface de glace amorphe.

Il est alors possible de tracer le graphe $\ln(\theta)$ en fonction de la température (Figure 4.17).

La linéarité de ce graphe nous permet de vérifier que la désorption de l'ozone suit bien une cinétique du premier ordre. La théorie de la Désorption Programmée en Température (DPT), définie au chapitre 2, est donc utilisable pour l'ozone adsorbé sur une surface de glace amorphe.

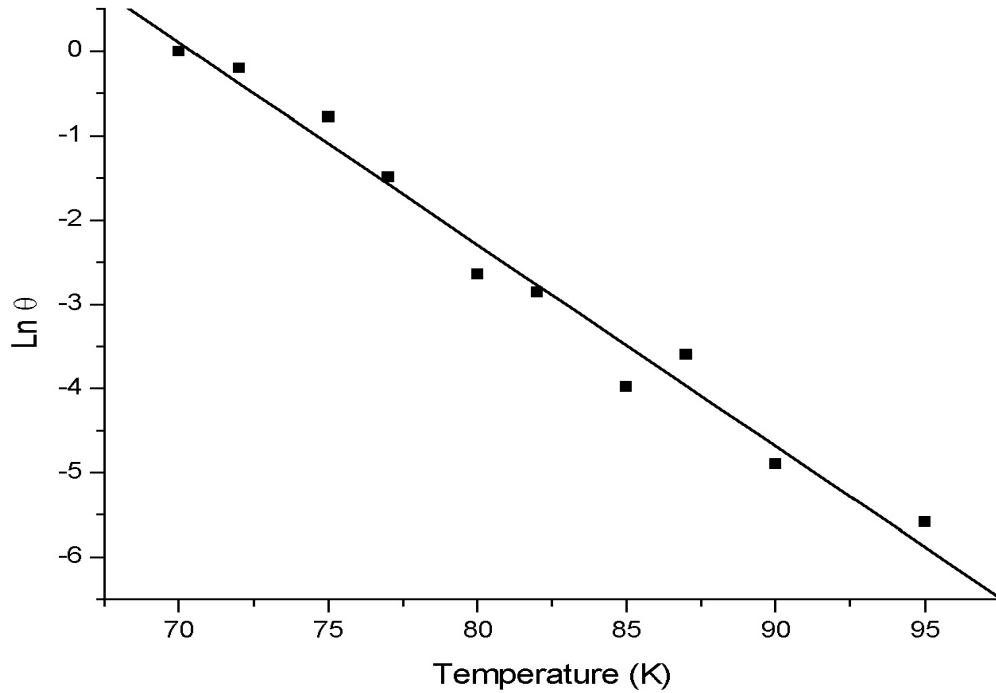


Figure 4.17. : Graphe $\ln(\theta)$ en fonction de la température T entre 72 et 95 K.

1.9.2. Détermination de la température de désorption maximale (T_p)

Le taux de recouvrement, lors d'une désorption suivant une cinétique du premier ordre, est représenté par l'expression:

$$\theta(T) = \frac{N(t)}{N_0} = \exp \left[-\frac{A(T - T_0)}{\beta} \exp \left(-\frac{E_{des}}{RT} \right) \right]$$

Pour déterminer le pic de désorption maximale T_p , nous utilisons le point d'inflexion de la courbe expérimentale. Sur la figure 4.18 est représentée la courbe théorique du taux de recouvrement ajustée au mieux avec les points expérimentaux. Sur cette même figure, ont été représentées les dérivées première et seconde de cette courbe. Le point pour lequel la dérivée seconde s'annule est le point d'inflexion de $\theta(T)$. Ce point correspond au maximum de désorption.

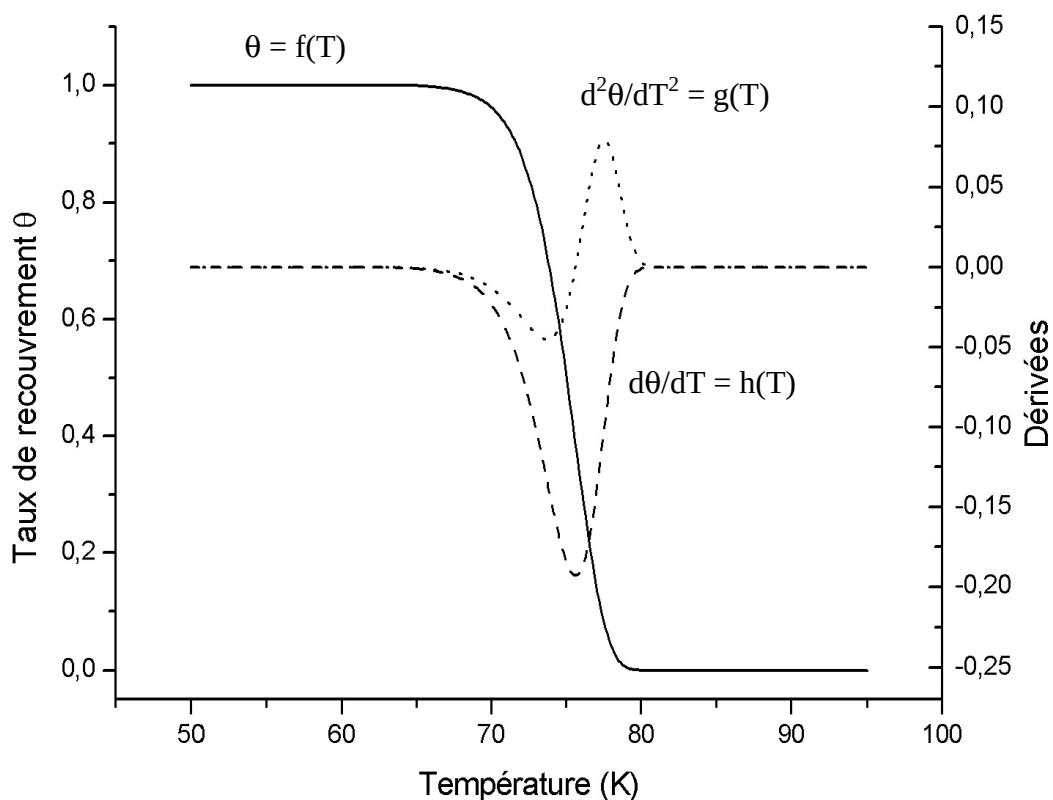


Figure 4.18. : Courbe ajustée de θ en fonction de la température.

T_p a été évaluée pour différentes vitesses de chauffage comprises entre 0.3 et 1 K/min. Pour des raisons d'inertie thermique liées à notre système expérimental, il est impossible d'utiliser des vitesses de chauffage supérieures à 1 K/min. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2. : Température de désorption maximale (T_p) de l'ozone adsorbé sur une surface de glace amorphe en fonction de la vitesse de chauffage (β).

Vitesse de chauffage β (K/min)	T_p (K)
0.3	73.3
0.5	73.9
0.7	75.3
1.0	76.0

1.9.3. Energie d'activation de désorption

Dans le cadre de la théorie de la Désorption Programmée en Température, nous pouvons désormais déterminer l'énergie d'activation de désorption que nous noterons E_{des} .

Sur la figure 4.19 est représenté le graphe de $\ln\left(\frac{\beta}{RT_p^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$.

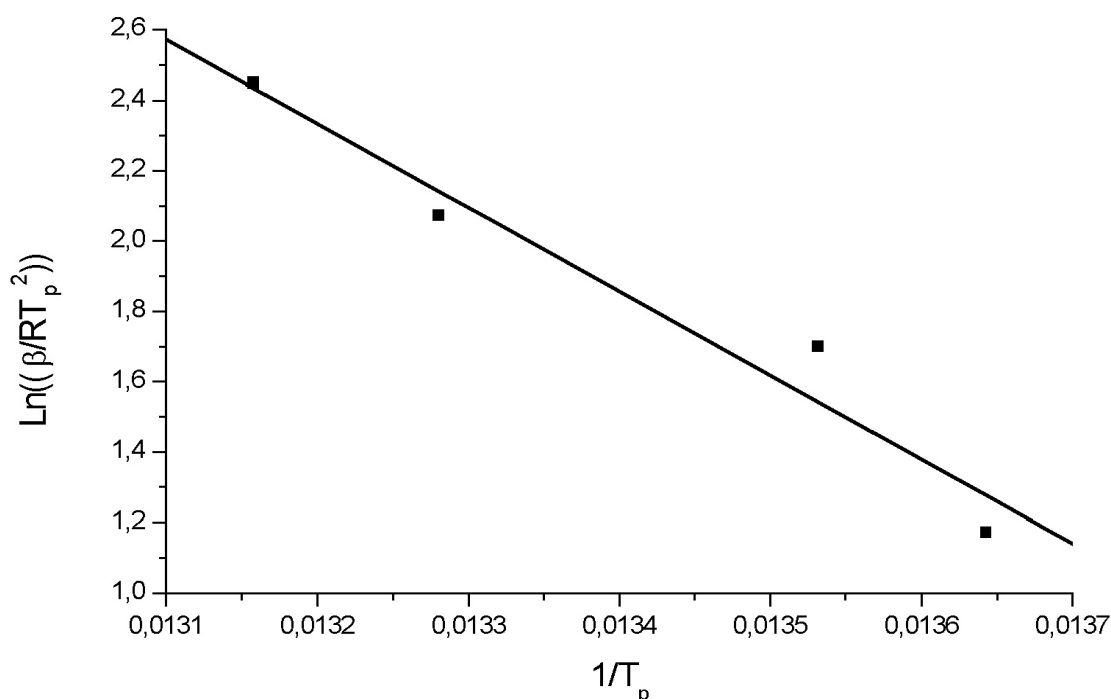


Figure 4.19. : Graphe de $\ln\left(\frac{\beta}{RT_p^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$ pour la désorption de l'ozone d'une surface de glace amorphe.

La pente de la droite nous permet d'obtenir E_{des} et l'ordonnée à l'origine le facteur pré-exponentiel.

Dans le cas de l'ozone : $E_{\text{des}} = 20 \pm 3 \text{ kJ/mol.}$ et $A \sim 4.10^{11} \text{ s}^{-1}$.

L'incertitude sur l'énergie est obtenue en calculant l'écart type de la régression linéaire. Cette incertitude est caractéristique de l'incertitude expérimentale liée à la détermination de

T_p . Elle est due au fait que l'acquisition des spectres se fait pendant le réchauffement de l'échantillon et elle peut être évaluée à ± 0.5 K sur le T_p .

D'un point de vue énergétique, la valeur obtenue semble correspondre à une liaison hydrogène faible comme le laissait supposer l'observation d'un déplacement en fréquence du mode des OH libres de surface. Cependant, sur ce seul critère, il est difficile de prévoir la configuration d'équilibre de la molécule adsorbée. C'est pourquoi nous avons effectué une étude théorique de ce système que nous développerons dans le chapitre 5.

La valeur de l'énergie d'activation de désorption déterminée par DPT est du même ordre de grandeur que celle déterminée par Chaabouni *et al.* [Chaabouni *et al.*, 2000] pour le solide pur d'ozone (23 kJ/mol). Ceci n'est pas surprenant car les températures de désorption de l'ozone solide et adsorbé sur de la glace amorphe restent voisines (respectivement 68 et 73.9 K), ce qui implique que les énergies de désorption du solide et de l'ozone adsorbé sont du même ordre de grandeur. Le fait que la valeur de Chaabouni *et al.* soit supérieure à celle que nous obtenons pour la désorption de la glace est simplement du aux incertitudes expérimentales de chacune des expériences.

1.10. Conclusions

Nous avons vu qu'aucun état d'adsorption n'a pu être détecté, par spectrométrie infrarouge, pour l'ozone déposé sur de la glace cristalline, en raison de la faible densité de OH libres présents à la surface. En revanche, l'ozone s'adsorbe sur la glace amorphe entre 45 et 72 K. Cet état d'adsorption se caractérise par une interaction entre l'ozone et les OH libres de surface de la glace. L'énergie d'activation de désorption mesurée par la méthode DPT est de 20 kJ/mol. Cette énergie est du domaine des liaisons hydrogène.

Une quantité non négligeable d'ozone, 5 à 10 % de l'ozone en interaction directe avec la glace, pénètre dans la glace amorphe. Le processus de piégeage semble se caractériser par une fermeture des pores autour de la molécule d'ozone, ce que traduit une diminution notable de la porosité du film de glace. L'ozone ainsi piégé désorbe totalement à la cristallisation du film de glace.

Nos résultats expérimentaux diffèrent de ceux obtenus par Chaabouni *et al.* [Chaabouni *et al.*, 2000], car nous n'observons qu'un seul état d'adsorption de l'ozone sur une surface de glace. De plus, la méthode de dépôt de la surface de glace utilisée par

Chaabouni *et al.* ne permet pas l'observation du vOH de surface essentiel pour l'étude des phénomènes d'adsorption. L'utilisation d'un inhibiteur de site aurait permis une attribution univoque des sites d'adsorption. Enfin, un des problèmes majeurs des expériences réalisées par ces auteurs est l'observation de l'augmentation du mode vOH de la glace. Ils interprètent cette augmentation comme étant liée à une modification de la structure et de la densité de la glace. Cette augmentation d'intensité est corrélée avec le dépôt d'ozone, ce qui laisse penser qu'ils déposent plutôt un mélange d'ozone, de gaz vecteur et d'eau résiduelle encore présente dans le tube d'injection. Dans nos expériences, nous n'avons jamais observé une augmentation d'intensité de la bande vOH de la glace lors du dépôt d'ozone.

2. Adsorption du cyanoacétylène sur une surface de glace d'eau

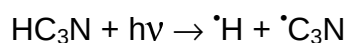
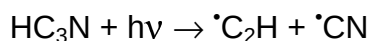
2.1.Introduction

En 1980, la mission Voyager I révéla la présence de nombreux composés hydrocarbonés et de nitriles dans l'atmosphère dense de Titan, satellite de Saturne. En 1990, Masterson et Khanna [Masterson *et al.*, 1990] y identifièrent la phase condensée du cyanoacétylène. Cette atmosphère possède de nombreux éléments propices à une chimie prébiotique.

Plusieurs fois détecté dans le milieu interstellaire, que ce soit dans des nuages moléculaires [Wright *et al.*, 1996 ; Audinos *et al.*, 1994], ou dans des environnements cométaires [Shylaja, 1997 ; Crovoisier *et al.*, 1993], le cyanoacétylène est un substrat qui laisse présager une intéressante réactivité sur une surface de glace. En effet, sa nature nucléophile et électrophile par son groupement nitrile ($C\equiv N$) et son groupement acétylénique vrai ($C\equiv C-H$), permet d'envisager différents types d'interaction avec les sites d'adsorption de la glace.

Des investigations théoriques et expérimentales ont montré que le cyanoacétylène pourrait provenir de l'irradiation UV de l'acétylène ($H-C\equiv C-H$) et de l'acide cyanhydrique ($H-C\equiv N$) [Kaori *et al.*, 1997] tous deux présents dans le MIS.

Le cyanoacétylène peut lui même donner naissance sous irradiation UV à des espèces réactives telles que des radicaux C_2H et C_3N [Halpern *et al.*, 1988 ; Seki *et al.*, 1996] :



ou bien à des isomères de type carbènes ($HCCNC\cdot$, $HNCCC\cdot$) [Kolos *et al.*, 1996].

2.2. Etude par spectrométrie IRTF du cyanoacétylène

2.2.1. Le cyanoacétylène isolé en matrice d'argon

Le cyanoacétylène est le premier membre d'une famille de molécules interstellaires de type HC_nN ($1 \leq n \leq 11$). Le spectre infrarouge de la molécule isolée en matrice d'argon est présenté sur la figure 4.20. Les fréquences de vibration avec leurs attributions respectives sont reportées dans le tableau 4.3. Le dédoublement de certains signaux est dû à l'existence de sites de piégeage.

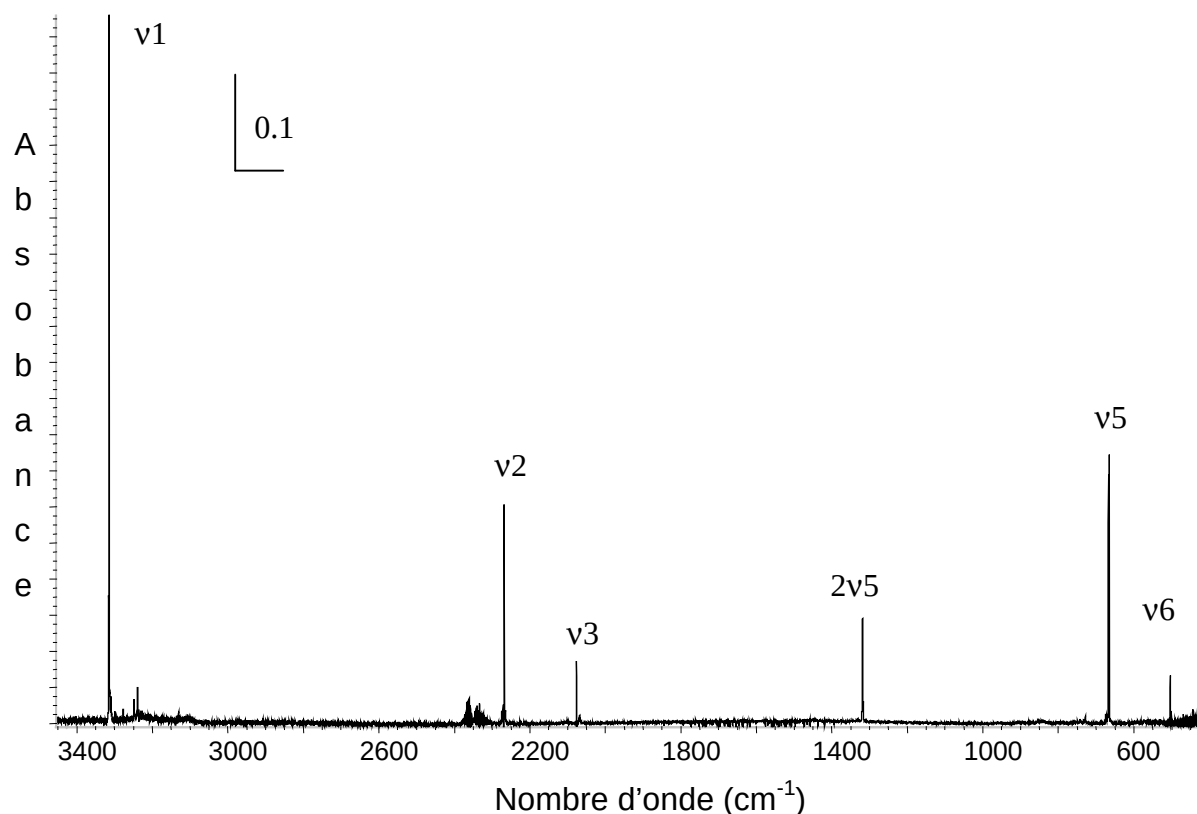


Figure 4.20. : Spectre du cyanoacétylène en matrice d'argon ($\text{CA}/\text{Ar} = 1/650$) déposé et enregistré à 20 K.

Tableau 4.3. : Fréquences des modes de vibration du cyanoacétylène isolé en matrice d'argon et à l'état solide déposé à 50 K sur une fenêtre de CsBr d'après Dello Russo et Khanna, 1996 (ν : élongation, δ : déformation angulaire, F: Forte, m: moyenne, f: faible, apparaissent soulignées les bandes les plus intenses d'un doublet du à un effet de site).

Mode	Fréquences (cm ⁻¹) en matrice d'argon	Fréquences (cm ⁻¹) à l'état solide	Attribution
$\nu_1 + \nu_5$		3958 (f)	
ν_1	<u>3314.9</u> , 3315.9 (F)	3203 (F)	ν_{CH}
$\nu_2 + \nu_4$		3137 (f)	
ν_2	2268.7 (m)	2272 (F)	ν_{CN}
ν_3	2076.5 (m)	2066 (F)	$\nu_{C\equiv C}$
$2\nu_5$	1318.3 (f)	1494 (m)	
ν_4		883 (f)	ν_{C-C}
ν_5	<u>667.3</u> , 665.7 (f)	759 (m)	δ_{CCH}
ν_6	503.5, <u>502.1</u> (m)	505 (m)	δ_{CCN}

Cependant une analyse plus fine du spectre infrarouge montre l'existence de nombreuses bandes de faibles intensités caractéristiques de multimères formés dans la phase gazeuse. Le spectre restreint à la région du mode ν_{CH} montre (Figure 4.21), par comparaison avec les spectres obtenus en phase gazeuse par Yang *et al.*[Yang *et al.*, 1995], la présence de dimères et de trimères.

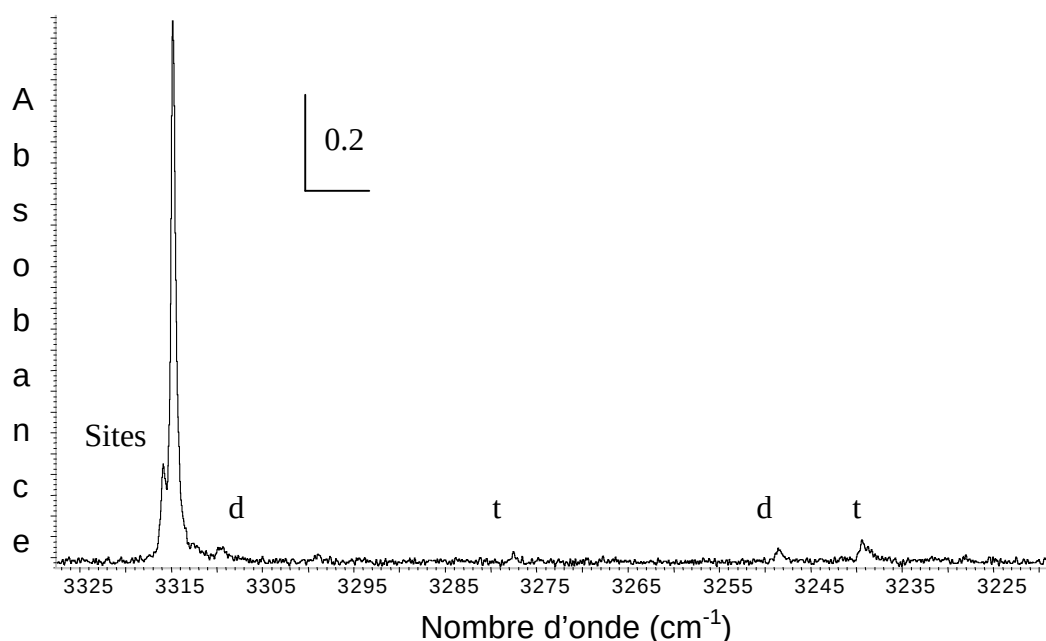


Figure 4.21. : Spectre du cyanoacétylène isolé en matrice d'argon dans la région correspondant au mode ν_1 . On constate la présence de bandes attribuées aux dimères (d), et trimères (t) de cyanoacétylène.

2.2.2. Le cyanoacétylène à l'état solide

Le spectre du cyanoacétylène solide (Figure 4.22.b) peut-être obtenu à partir du spectre du cyanoacétylène isolé en matrice d'argon par évaporation du gaz matriciel ($T > 35$ K). Ce spectre est analogue au spectre enregistré pour le cyanoacétylène déposé pur sur la surface de CsBr.

La phase solide du cyanoacétylène se caractérise en infrarouge par des bandes relativement fines pour un solide moléculaire et dont la largeur à mi-hauteur est de 10 cm^{-1} pour le mode ν_{CN} à 2272 cm^{-1} . Les fréquences des modes de vibration et leurs attributions respectives comparées à celles du monomère de cyanoacétylène piégé en matrice d'argon sont reportées dans le Tableau 4.3. Par rapport à la molécule isolée, nous constatons que les modes les plus perturbés à l'état solide sont ceux impliquant la liaison CH (modes ν_1 et ν_5). La cohésion du solide est assurée par liaison hydrogène entre le CH d'une molécule et le groupement CN d'une autre. Cette structure a été déterminée par diffraction des rayons X comme étant linéaire [Shallcross et Carepenter, 1958 ; Aoki *et al.*, 1989].

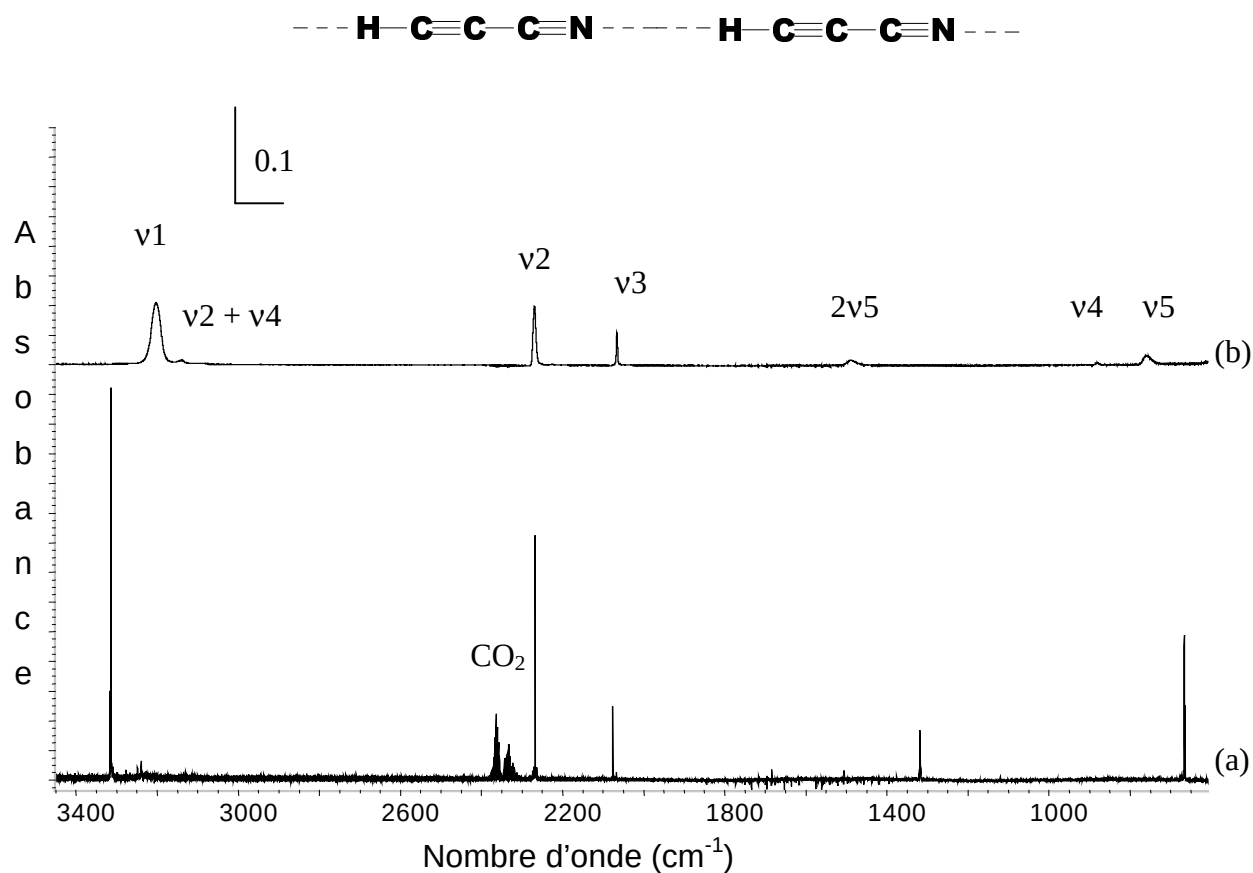


Figure 4.22. : Spectres(a) à 20 K du cyanoacétylène isolé en matrice d'argon (b) à 80 K après recuit de la précédente matrice.

Bien que le mode d'élongation de la liaison CN (ν_2) à 2272 cm^{-1} ne soit pas le plus intense, nous l'avons choisi comme mode sonde caractéristique de la présence de cyanoacétylène pour l'étude de son adsorption sur la glace. En effet, ce mode se trouve dans une région spectrale dans laquelle il n'y a pas de recouvrement possible entre les bandes de la glace et de l'ozone. Il est intéressant de remarquer pour la suite que l'absorbance intégrée du mode ν_2 du cyanoacétylène solide reste constante jusqu'aux environs de 140 K (Figure 4.23) lorsque ce dernier est soumis à une vitesse de chauffage $\beta = 0.5\text{ K/min}$. Au-delà de cette température, le cyanoacétylène désorbe.

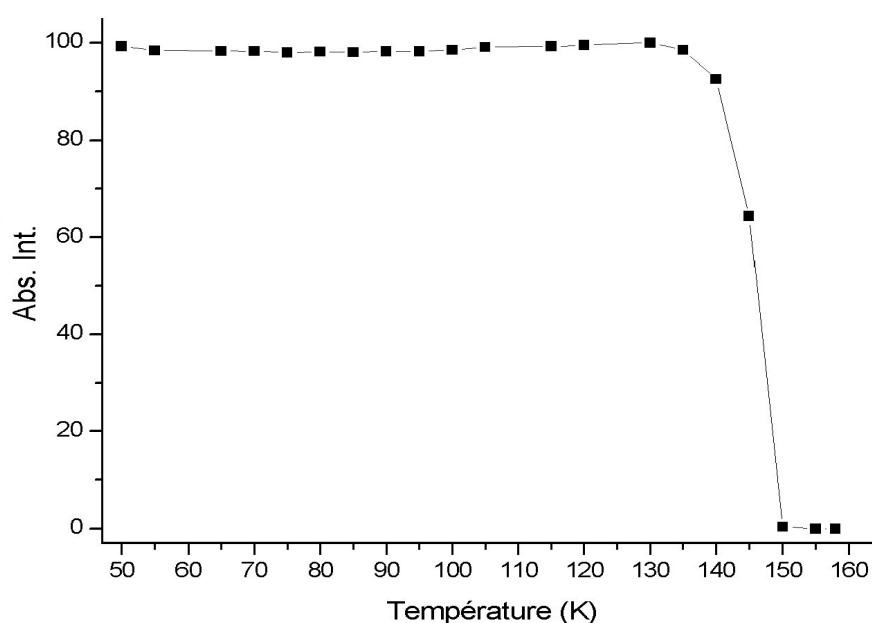


Figure 4.23. : Evolution thermique de l'absorbance intégrée normée du ν_2 du cyanoacétylène solide déposé à 50 K en fonction de la température

2.2.3. Caractérisation des complexes cyanoacétylène...eau isolés en matrice d'argon

Préalablement à l'étude de l'adsorption du cyanoacétylène sur une surface de glace, nous nous sommes intéressés à la co-déposition d'un mélange gazeux $\text{HC}_3\text{N}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ à basse température ($T=20\text{ K}$).

Des travaux antérieurs montrent que le cyanoacétylène forme des complexes avec de nombreuses molécules possédant un caractère accepteur et/ou donneur de proton. C'est le cas

notamment des complexes $\text{HC}_3\text{N}\cdots\text{HCN}$, $\text{HC}_3\text{N}\cdots\text{HCCH}$ [Yang *et al.*, 1996], mais aussi $\text{NC}_3\text{H}\cdots\text{NH}_3$, $\text{NC}_3\text{H}\cdots\text{OH}_2$ [Omron *et al.*, 1996].

Un complexe $\text{NC}_3\text{H}\cdots\text{OH}_2$ a été identifié par spectroscopie micro-onde [Omron, *et al.*, 1996], permettant d'établir l'existence d'une liaison hydrogène entre l'hydrogène du cyanoacétylène et l'oxygène de l'eau. La distance $\text{O}\cdots\text{H}$ trouvée est de 2.128 Å.

Dans ce paragraphe, nous noterons le cyanoacétylène CA de façon à ne pas différencier les différentes orientations possibles de la molécule au sein du complexe.

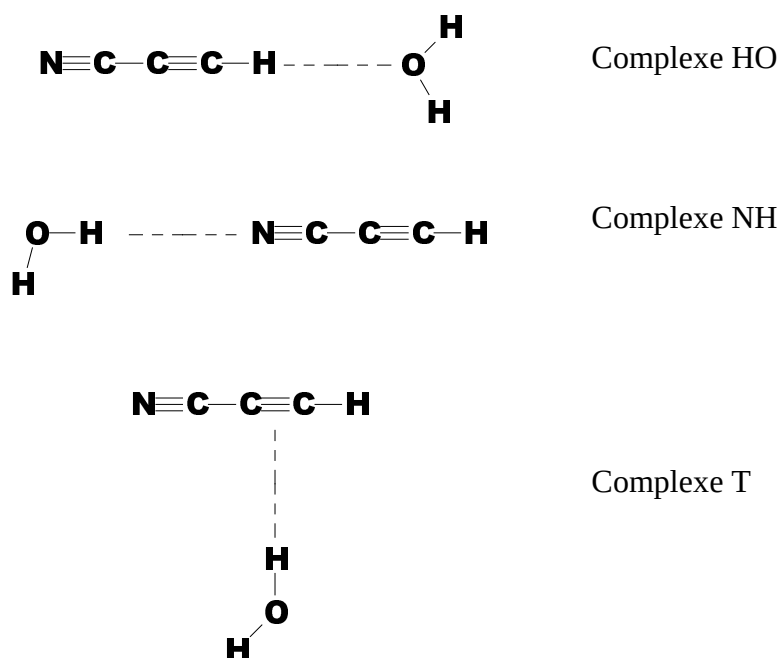


Figure 4.24. : Différentes structures du complexe $\text{CA}\cdots\text{H}_2\text{O}$ envisagées pour les calculs *ab initio* du chapitre 5.

Dans nos expériences, afin de bien caractériser ces entités, nous avons fait varier les concentrations relatives des constituants au sein du mélange $\text{CA}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ préparé à température ambiante. Les spectres obtenus sont représentés dans différentes zones spectrales sur les figures 4.25 à 4.31. Ils sont alors comparés aux spectres des monomères isolés en matrice d'argon.

Dans la zone $3800\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ (Figure 4.25) correspondant aux modes d'élongation OH symétrique et antisymétrique de H_2O , on remarque les bandes attribuées aux monomères, dimères, trimères et polymères de l'eau (cf. §2.1.1. du chapitre 3).

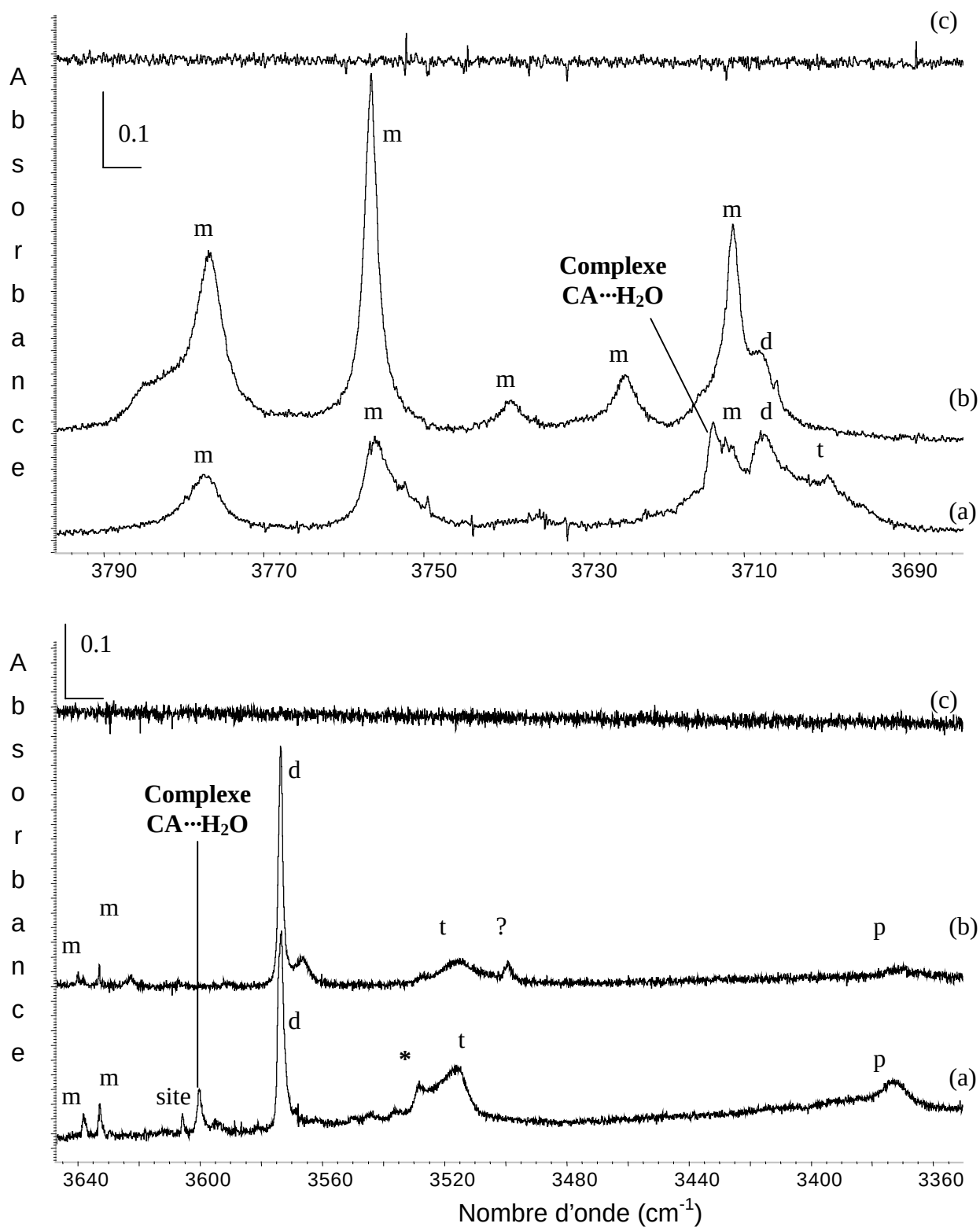


Figure 4.25. : Spectres infrarouges dans la zone des élongations OH de l'eau (modes ν_1 et ν_3). On retrouve dans cette zone les signatures spectrales des monomères (m), dimères (d), trimères (t) et de polymère (p) de l'eau en matrice d'argon.

Tous les spectres sont enregistrés à 10K après dépôt de la matrice à 20 K.

(a) CA/H₂O/Ar 1/20/650, (b) H₂O/Ar 1/50, (c) CA/Ar 1/650

*Bande attribuée à un complexe du CA avec un oligomère de l'eau

Sur le spectre correspondant à la co-déposition de cyanoacétylène et d'eau, on constate qu'en plus des bandes relatives à l'eau, il existe une bande à 3713.9 cm^{-1} . Cette bande est attribuée au complexe $\text{CA}\cdots\text{H}_2\text{O}$ et est déplacée de 25.5 cm^{-1} vers les bas nombres d'onde par rapport au mode ν_3 du monomère isolé de la molécule d'eau. La bande à 3600.3 cm^{-1} peut être aussi attribuée à un mode de la molécule de H_2O associée au sein du complexe $\text{CA}\cdots\text{H}_2\text{O}$. Cette bande est déplacée vers les bas nombre d'onde de 38.7 cm^{-1} par rapport au mode ν_1 de la molécule d'eau isolée en matrice d'argon.

Dans la région relative au trimère de l'eau, des modifications apparaissent aussi lors de la co-déposition du mélange. C'est le cas de la bande observée à 3528 cm^{-1} qui peut rendre compte d'une possibilité d'association du cyanoacétylène avec des oligomères d'eau. Cependant, le très faible déplacement en fréquence ne permet pas de conclure plus précisément. Pour se faire, il faudrait effectuer une étude plus systématique en faisant varier les concentrations relatives d'eau dans une gamme plus étendue que celle utilisée ici.

La zone $3450\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (Figure 4.26) est relative au mode ν_1 du cyanoacétylène. Comme nous l'avons observé précédemment pour la molécule de cyanoacétylène en matrice d'argon, deux sites différents peuvent être caractérisés à 3315.9 et à 3314.9 cm^{-1} . Le rapport de leurs intensités n'est pas modifié par variation de la concentration en eau dans les mélanges $\text{CA}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$. On retrouve aussi les modes relatifs aux dimères et trimères du cyanoacétylène. Les dimères [Kerstel *et al.*, 1993], et trimères [Yang *et al.*, 1995] ont été caractérisés par l'analyse ro-vibrationnelle des elongations CH au moyen de la spectroscopie infrarouge haute résolution dans des jets moléculaires. Ces modes de vibration sont aussi visibles dans les spectres infrarouges obtenus lors d'une co-déposition du cyanoacétylène avec de l'eau. Sur ces derniers spectres (Figure 4.26.a et b) on constate que deux bandes apparaissent à 3218.5 et 3312.2 cm^{-1} . La première de ces bandes est déplacée de 96.4 cm^{-1} vers les bas nombres d'onde par rapport à la fréquence du mode ν_1 du cyanoacétylène isolé. L'autre bande, de plus faible intensité, est quant à elle seulement déplacée de 2.7 cm^{-1} vers les bas nombres d'onde. Ces deux bandes peuvent être dues à l'existence de deux types de complexes entre le cyanoacétylène et l'eau.

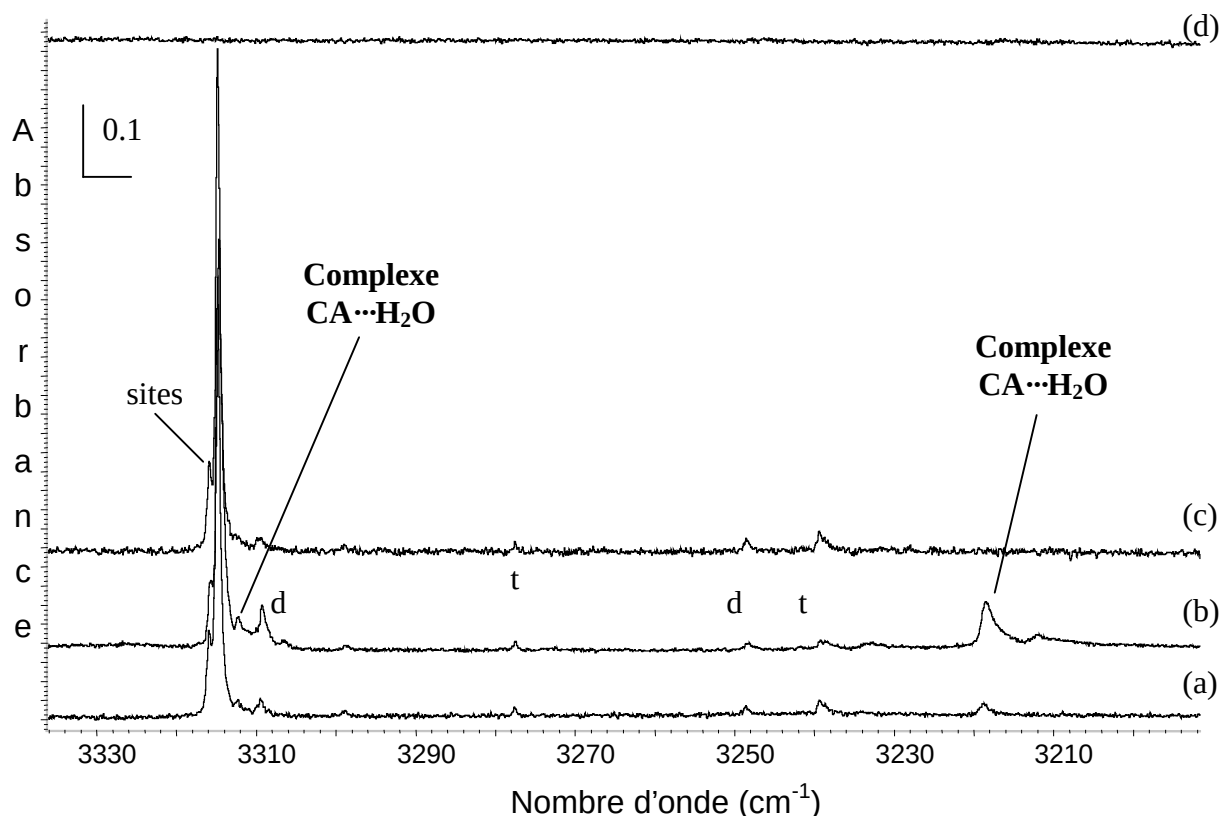


Figure 4.26. : Spectres infrarouges dans la zone des élongations CH du CA.
 (a) CA/H₂O/Ar 1/3.5/650, (b) CA/H₂O/Ar 1/20/650, (c) CA/Ar 1/650, (d) H₂O/Ar 1/50
 Tous les spectres sont enregistrés à 20K

L'analyse de la zone 2280-2250 cm⁻¹ caractéristique des vibrations d'élongations du groupement CN du cyanoacétylène, nous permet d'observer le mode ν_2 du cyanoacétylène à 2268.7 cm⁻¹. Autour de cette bande, des bandes satellites à 2263.5, 2264.4 et à 2272.0, 2274.0 cm⁻¹ peuvent être attribuées à de petits agrégats de molécules de cyanoacétylène formés dans la phase gazeuse. Ils sont notés mc (multimère du cyanoacétylène). Cependant cette attribution est sujette à caution, car aucune étude de référence sur les associations de cyanoacétylène isolés en matrice d'argon n'a été réalisée à ce jour. En plus de ces bandes satellites, on observe à 2263.2 cm⁻¹ la présence d'une bande n'apparaissant que sur le spectre de la co-déposition (spectres b et c de la Figure 4.27). Cette bande peut être attribuée à un complexe du cyanoacétylène avec l'eau et est déplacée de 5.5 cm⁻¹ vers les bas nombres d'onde par rapport au mode ν_2 du cyanoacétylène. Si l'on augmente la concentration relative en eau (spectre c de la Figure 4.27), on constate que cette bande augmente d'intensité et qu'une deuxième bande à 2261.1 cm⁻¹ apparaît. Cette nouvelle bande est probablement due à un effet de site. Sur ce même spectre, on constate également l'apparition de bandes à 2273.6 et à 2271.7 cm⁻¹ attribuées au complexe CA...H₂O. Cette observation semble indiquer qu'il

existe deux types de complexes, les déplacements vers les hautes et basses fréquences laissent présager que le cyanoacétylène joue le rôle d'accepteur et de donneur.

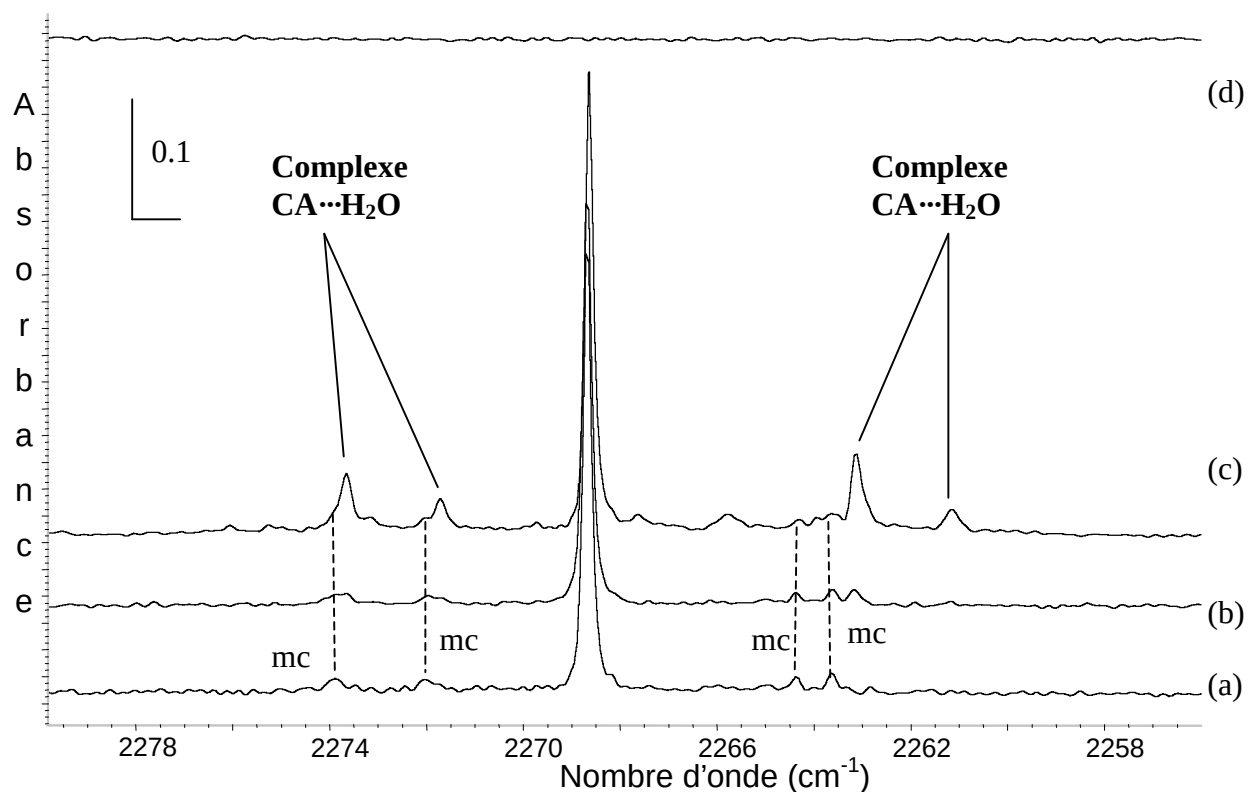


Figure 4.27. : Spectres infrarouges dans la zone des elongations $C\equiv N$ du CA.
 (a) CA/Ar 1/650, (b) CA/H₂O/Ar 1/3.5/650, (c) CA/H₂O/Ar 1/20/650, (d) H₂O/Ar 1/50
 Les bandes relatives aux multimères de cyanoacétylène sont notées mc.

Dans la zone du ν_3 du cyanoacétylène (Figure 4.28) correspondant aux elongations $C\equiv C$, on remarque la présence d'une bande à 2066.7 cm^{-1} qui est déplacée de 9.8 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport au mode ν_3 du cyanoacétylène isolé.

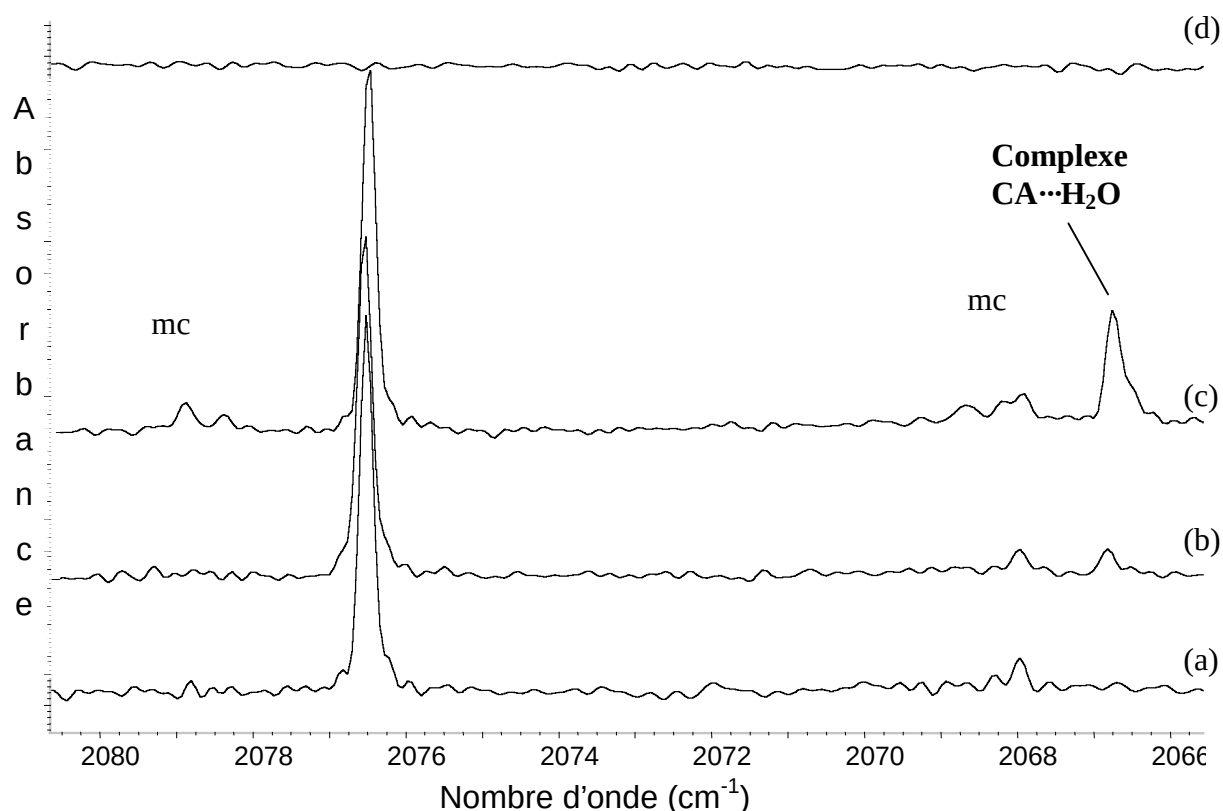


Figure 4.28. : Spectres infrarouges dans la zone des elongations $C\equiv C$ du CA.
 (a) CA/Ar 1/650, (b) CA/H₂O/Ar 1/3.5/650, (c) CA/H₂O/Ar 1/20/650, (d) H₂O/Ar 1/50
 Les bandes relatives aux multimères de cyanoacétylène sont notées mc

Dans la zone $1650\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, caractéristique des déformations HOH des molécules d'eau (figure 4.29), on constate la présence d'oligomères d'eau. En ce qui concerne la co-déposition de cyanoacétylène et d'eau (spectre 4.29 b et c), deux petites bandes à 1601.7 et 1597.0 cm^{-1} sont présentes. Si on diminue la concentration en eau dans un rapport CA/H₂O/Ar égal à 1/3.5/650, seule la bande à 1597.0 subsiste. Elle correspond à un déplacement de 3.8 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde par rapport au mode ν_2 du monomère d'eau. Quant à l'autre bande à 1601.7 cm^{-1} , elle correspond sans doute à l'association du cyanoacétylène avec un dimère ou un trimère d'eau.

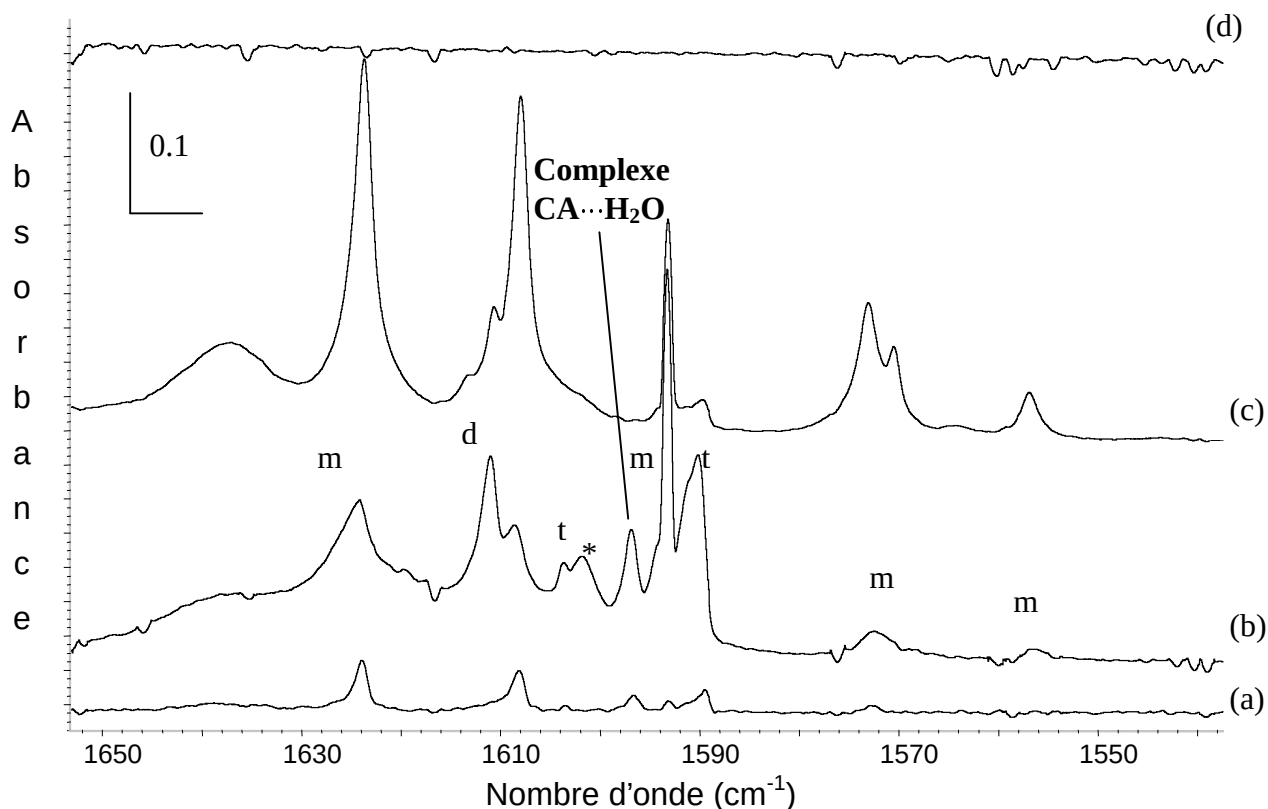


Figure 4.29. : Spectres infrarouges dans la zone $1650-1500\text{ cm}^{-1}$. On retrouve dans cette zone les signatures spectrales des monomères (m), dimères (d) et trimères (t) de l'eau en matrice d'argon.

(a) $\text{CA}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 1/3.5/650, (b) $\text{CA}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 1/20/650, (c) $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 1/50, (d) CA/Ar 1/650
 * Bande attribuée à un complexe du cyanoacétylène avec un dimère ou un trimère d'eau
 Tous les spectres sont enregistrés à 20 K.

En ce qui concerne les modes de déformation du cyanoacétylène, on constate l'apparition d'une bande à 1327.5 cm^{-1} dans la région relative à la première harmonique du mode ν_5 ($2\nu_5$) (Figure 4.30) lors d'une co-déposition avec de l'eau. Cette nouvelle bande peut être attribuée au complexe $\text{CA}\cdots\text{H}_2\text{O}$. Dans la zone spectrale du mode ν_5 , deux nouvelles bandes de vibrations apparaissent à 760.0 et 670.4 cm^{-1} (Figure 4.31) lors de la co-déposition. Ces deux bandes peuvent être attribuées aussi au complexe $\text{CA}\cdots\text{H}_2\text{O}$ et elles correspondent respectivement à un déplacement de 92.7 et 3.1 cm^{-1} vers les hauts nombre d'onde par rapport au mode ν_5 du cyanoacétylène. Dans la région spectrale du mode ν_6 du cyanoacétylène, on constate l'apparition d'une bande à 506.1 cm^{-1} qui peut être attribuée au complexe. Cette bande est alors déplacée de 2.6 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde par rapport au mode ν_6 du cyanoacétylène isolé.

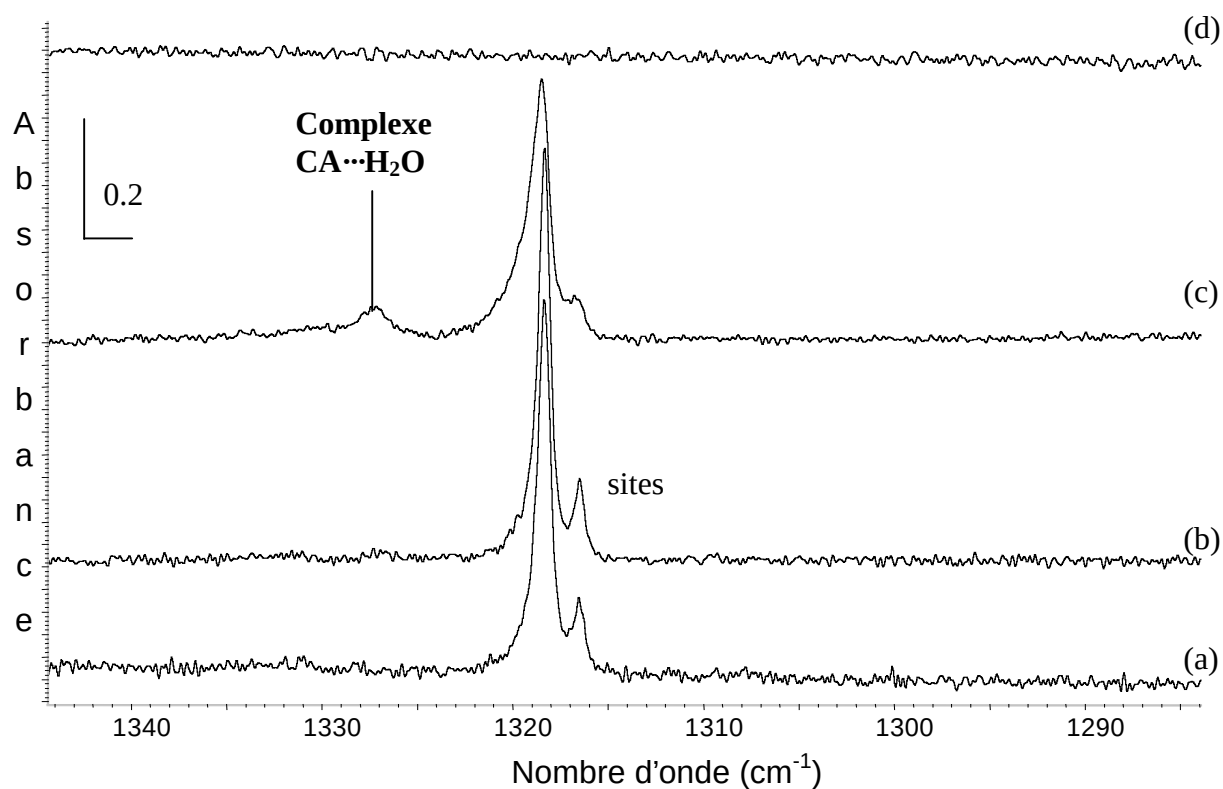


Figure 4.30. : Spectres infrarouges dans la région relative à l'harmonique $2\nu_5$ du CA.
 (a) CA/Ar 1/650, (b) CA/H₂O/Ar 1/3.5/650, (c) CA/H₂O/Ar 1/20/650 (d) H₂O/Ar 1/50
 Tous les spectres sont enregistrés à 20 K.

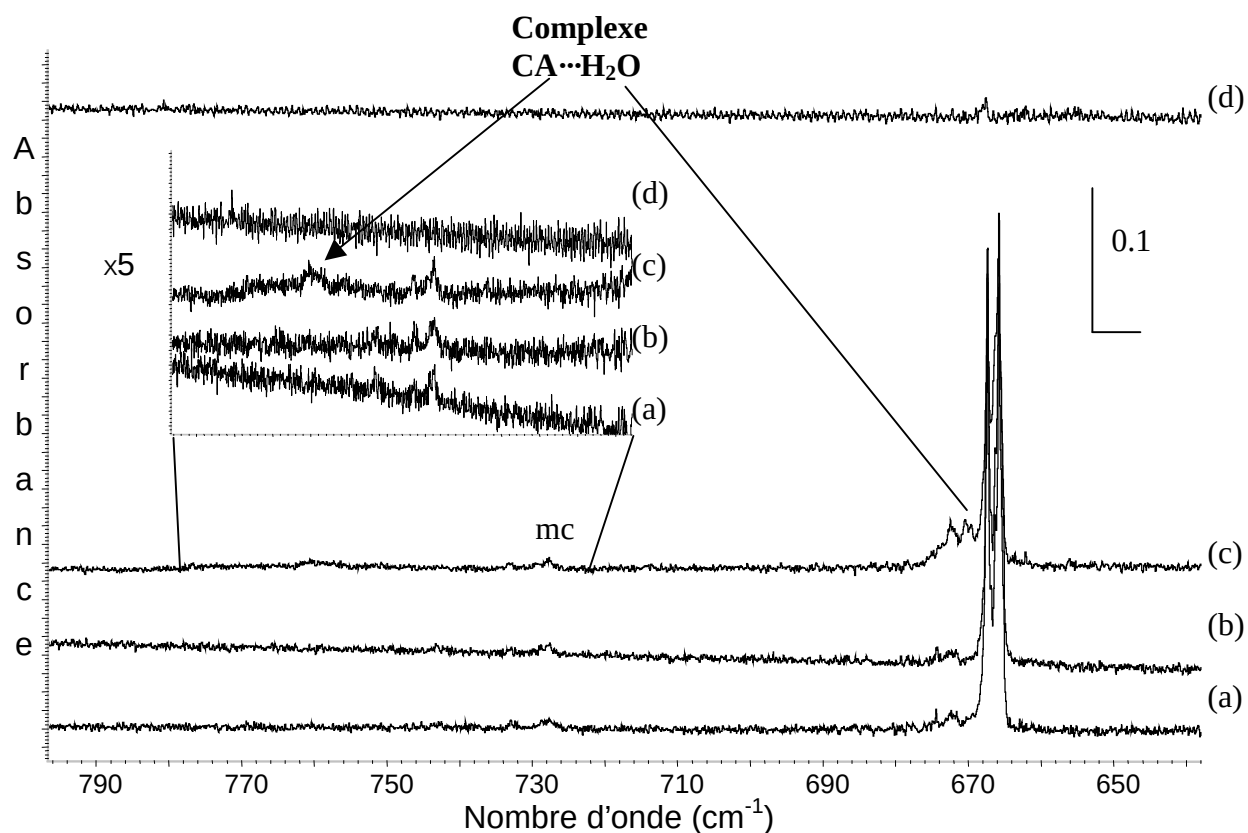
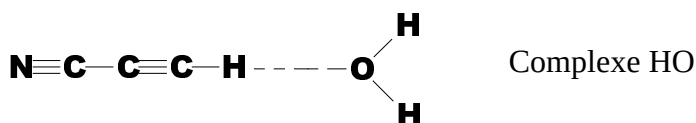


Figure 4.31. : Spectres infrarouges dans la région relative au mode ν_5 du CA.
 (a) CA/Ar 1/650, (b) CA/H₂O/Ar 1/3.5/650, (c) CA/H₂O/Ar 1/20/650 (d) H₂O/Ar 1/50
 Tous les spectres sont enregistrés à 20 K.

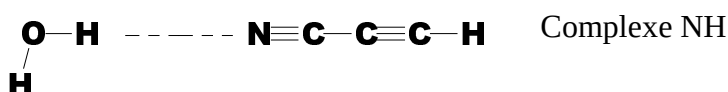
L'ensemble des fréquences observées expérimentalement pour le complexe et les fréquences des monomères isolés en matrice d'argon sont reportées dans le Tableau 4.4.

Par référence aux résultats observés pour les complexes HCN : H₂O pour lesquels Heikkilä *et al.* [Heikkilä *et al.*, 1999] ont montré l'existence de deux types d'arrangement NCH...OH₂ et HCN...HOH, nous pouvons considérer que la présence de deux bandes dans les régions correspondant aux modes ν_1 et ν_2 du cyanoacétylène, dont les intensités sont les plus importantes, suggère l'existence de deux complexes différents avec l'eau. Un de ces complexes (le complexe HO) résulte de l'interaction avec une molécule d'eau via la liaison CH du cyanoacétylène et se caractérise à la fois par un fort déplacement vers les basses fréquences pour le mode ν_{CH} du complexe et un faible déplacement vers les basses fréquences pour le mode ν_{CN} du complexe par rapport à la molécule isolée. L'autre complexe (le complexe NH) provient de l'interaction avec une molécule d'eau via la liaison CN et se caractérise par un faible déplacement vers les hautes fréquences pour le mode ν_{CN} par rapport à la molécule isolée.

A partir de ces résultats nous pouvons faire l'hypothèse de deux arrangements possibles pour le complexe CA...H₂O :



et



Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, nous avons effectué une modélisation théorique pour chacun de ces complexes afin de comparer notamment les fréquences théoriques aux fréquences expérimentales (Tableau 4.4). Le détail de ces calculs est présenté dans le chapitre suivant.

Tableau 4.4. : Déplacements de fréquences expérimentales et calculées (cm^{-1}) des complexes $\text{CA}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{monomère}} - \nu_{\text{complexe}}$), les intensités apparaissent entre parenthèses et sont normées sur la bande la plus intense du composé étudié.
Les fréquences calculées et attribuées expérimentalement au complexe NH apparaissent en italique.

Expérimentalement						Théoriquement (MP2/6-31G(d,p))					
	Monomère	Complexe (HO)	Complexe (NH)	$\Delta\nu(\text{HO})$	$\Delta\nu(\text{NH})$	Monomère	Complexe (HO)	Complexe (NH)	$\Delta\nu(\text{HO})$	$\Delta\nu(\text{NH})$	
H₂O	v3	3739.4 (2)	3713.9 (100)		25.5	4030.7 (44)	4029.7 (15)	4010.5 (100)	1	20.2	
	v1	3639.0 (2)	3600.4 (63)		38.6	3891.9 (5)	3895.4 (4)	3878.1 (95)	-3.5	13.8	
	v2	1589.5 (100)	1597.0 (98)		-7.5	1681.7 (100)	1674.3 (14)	1703.9 (7.1)	7.4	-22.5	
HC₃N	v1	3315.9 (100)	3312.2 (36)		2.7	3530.0 (100)		3527.6 (62)		2.4	
	v2	2268.7 (82)	3218.5 (100)	96.4	-4.9	2246.4 (11)	3419.2 (100)		110.8	-6.5	
	v3	2076.5 (16)	2263.2 (47)	5.5			2241.4 (10)		5		
	2v5	1318.3 (10)	2066.7 (65)	9.8		2051.8 (6)	2045.2 (6)	2058.6 (3)	6.6	-6.8	
	v4		1327.3 (12)	-9							
	v5	667.3 (52)	760 (3)	-92.7		891.1 (0.5)	894.8 (0.0)	898.5 (0.0)	-3.7	-7.4	
						611.1 (56)	711.4 (10)		-100.3		
	v6	503.5 (15)	670.4 (10)	-2.6	-3.1	502.8 (1)		617.2 (33)		-6.1	
							512.6 (0.1)	498.6 (0.01)	-9.8	4.2	

N.B. Le détail des calculs *ab initio* présentés dans ce tableau apparaît dans le chapitre 5

2.3. Adsorption de cyanoacétylène sur une surface de glace amorphe

2.3.1. Dépôt de cyanoacétylène sur une surface de glace amorphe à 15 K

Le cyanoacétylène déposé en faible quantité ($1.2 \mu\text{mol}$) sur une surface de glace amorphe à 15 K ne donne lieu à aucune modification spectrale notable dans la zone des OH libres de surface (Figure 4.32 spectre b) par rapport à la glace nue. Dans ces conditions, et comme nous l'avons observé pour l'ozone, le cyanoacétylène est déposé sous forme d'agrégats. Le spectre est alors analogue à celui obtenu pour le cyanoacétylène solide (Figure 4.33).

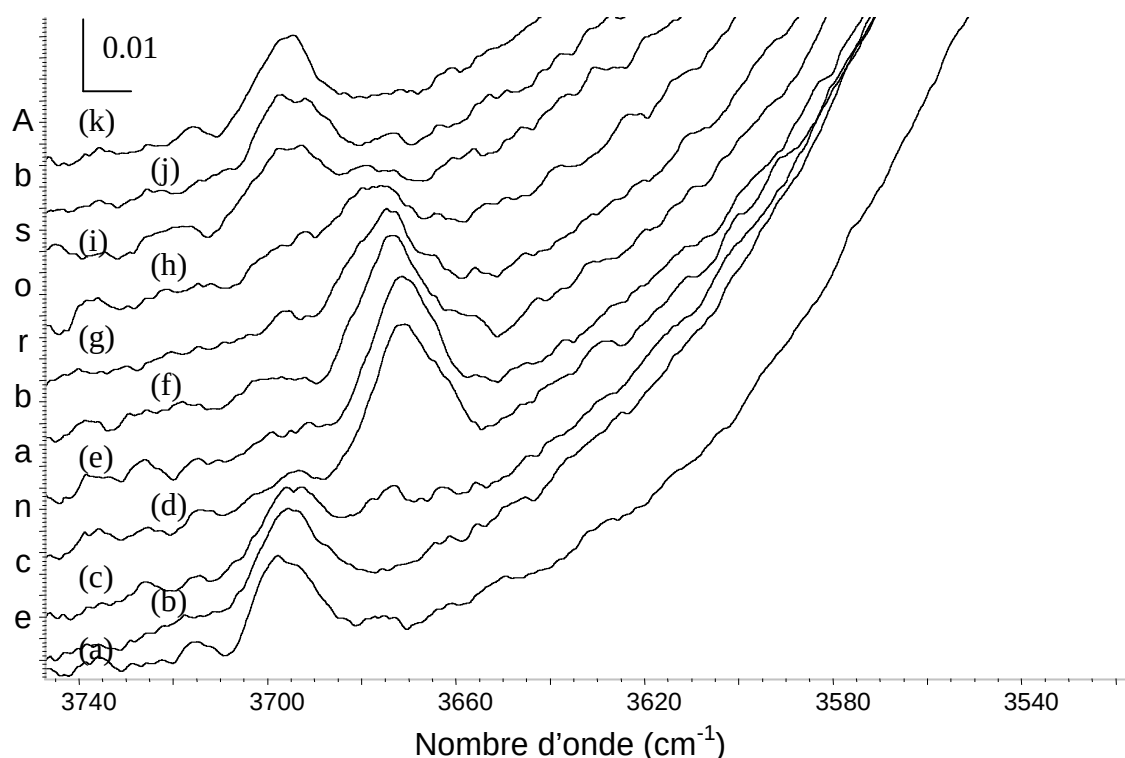


Figure 4.32. : Evolution spectrale en fonction de la température (0.5 K/min) dans la zone des OH libres de surface lors d'un dépôt de $1.2 \mu\text{mol}$ de cyanoacétylène sur de la glace amorphe à 15 K.

(a) glace à 15 K, (b) dépôt de cyanoacétylène à 15 K, (c) 20 K, (d) 25 K, (e) 35 K, (f) 45 K, (g) 50 K, (h) 55 K, (i) 65 K, (j) 75 K, (k) 80 K.

2.3.2. Evolution en température de 15 à 50 K : caractérisation d'un premier état d'adsorption

L'échantillon préparé à 15 K est soumis à une élévation de température de 0.5 K/min. A partir de 20 K, nous observons un déplacement de 25 cm^{-1} vers les basses fréquences du mode des OH libres de surface (Figure 4.32. spectre d). Ce déplacement est alors significatif d'une interaction entre les OH libres de surface et le cyanoacétylène. Nous pouvons donc considérer que le cyanoacétylène devient mobile à partir de 20 K et que les molécules diffusent au sein des pores. Dans la zone spectrale caractéristique du mode νCN , on observe un déplacement vers les basses fréquences de la bande associée (Figure 4.33. spectre b). De 25 à 45 K (Figure 4.32 spectres d à f), la position du mode des OH libres de surface reste inchangée à 3670 cm^{-1} .

Nous pouvons donc affirmer qu'il existe un état d'adsorption entre 25 et 45 K entre le cyanoacétylène et les OH libres de surface de la glace.

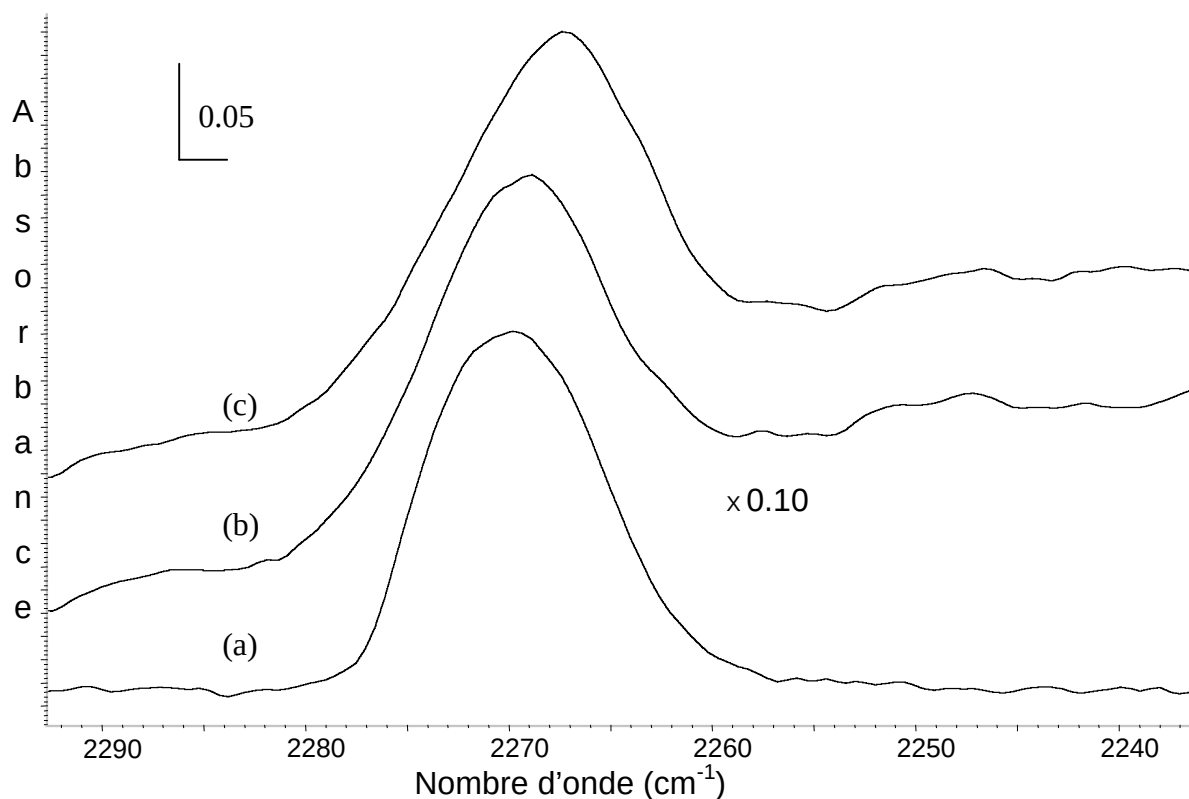
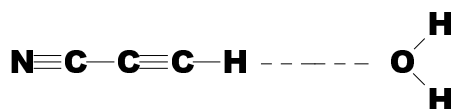


Figure 4.33 : Spectre du cyanoacétylène dans la zone spectrale du ν_2 du cyanoacétylène
(a) solide à 15 K, (b) sur de la glace à 15 K, (c) sur de la glace amorphe à 40 K

2.3.3. Evolution en température de 50 à 80 K : caractérisation d'un second état d'adsorption

A partir de 50 K (Figure 4.32. spectre g), nous observons une diminution de l'intensité du mode des OH associés avec du cyanoacétylène au profit d'une bande qui réapparaît à 3695 cm^{-1} , position originelle du mode des OH libres de surface. A cette température les OH de surface sont libérés de toutes interactions avec le cyanoacétylène. A 80 K, l'intensité du mode des OH libres de surface redevient comparable à celle observée pour la glace nue. Cette évolution s'effectue donc sans modification de la surface spécifique de la glace et avec une quantité de cyanoacétylène qui demeure constante (Figure 4.33). Le cyanoacétylène reste donc sur la surface, piégé sur un autre site de la glace.

Parallèlement, dans le domaine spectral correspondant aux modes νCN et νCC du cyanoacétylène (Figure 4.34), nous constatons une modification de ces fréquences par rapport à celles du cyanoacétylène interagissant avec les OH libres (premier état d'adsorption). Le spectre de différence indique qu'entre 25 et 70 K, les modes νCN et νCC sont respectivement déplacés de 6.6 et 4 cm^{-1} vers les basses fréquences. Le sens de ces déplacements est analogue à celui que l'on observe quand on passe du complexe HO au complexe NH en matrice d'argon. C'est pourquoi il semble bien que l'interaction spécifique liant le cyanoacétylène et la glace à partir de 50 K soit du type



dans lequel un oxygène libre d'une molécule d'eau de la surface de la glace est impliqué.

Ce nouvel état d'adsorption devrait donc présenter d'importantes modifications spectrales sur le mode ν_1 relatif à l'élongation CH du cyanoacétylène. Cependant, ce mode est totalement masqué par la bande intense du mode νOH de la glace. Nous avons donc tenté de déposer du cyanoacétylène sur une surface de glace de D_2O . Malheureusement, nous n'avons pas pu nous affranchir d'une bande de vibration propre aux OH de H_2O et HOD, espèces toutes deux présentes dans notre échantillon de D_2O .

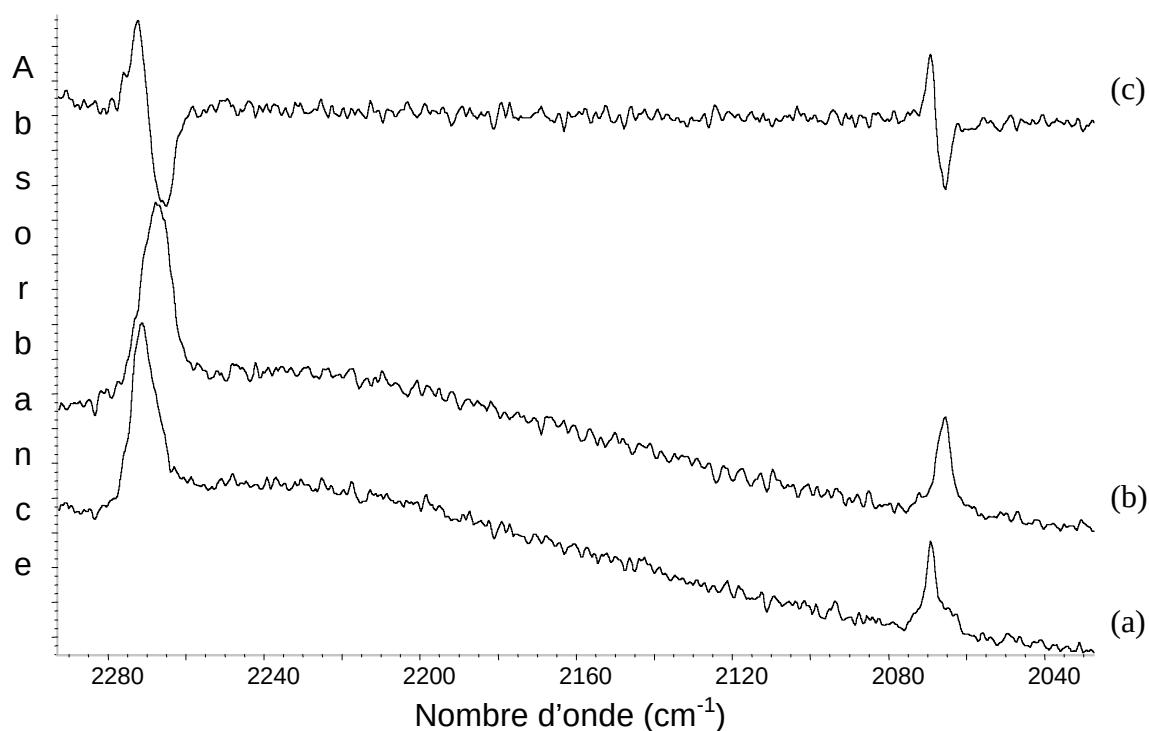


Figure 4.34. : Spectres des modes ν_2 et ν_3 du cyanoacétylène enregistrés lors du dépôt sur une surface de glace à (a) 25 K et (b) 70K. Le spectre (c) correspond au spectre de différence (b) – (a). Apparaît en positif, le cyanoacétylène adsorbé sur les OH libres et en négatif, adsorbé sur les sites oxygène.

En résumé, lorsque le cyanoacétylène devient mobile vers 25 K, il interagit avec les OH libres de surface. Un apport supplémentaire d'énergie par élévation de température à 55 K conduit à un échange de site d'adsorption. L'interaction avec les OH libres de surface disparaît au profit d'une interaction avec les sites oxygène de surface de la glace.

2.4. Désorption du cyanoacétylène d'une surface de glace amorphe

L'échantillon de cyanoacétylène adsorbé sur de la glace amorphe, a été réchauffé avec une vitesse de chauffage constante de 0.5 K/min. La Figure 4.35 représente l'absorbance intégrée du mode ν_{CN} du cyanoacétylène lors de ce réchauffement.

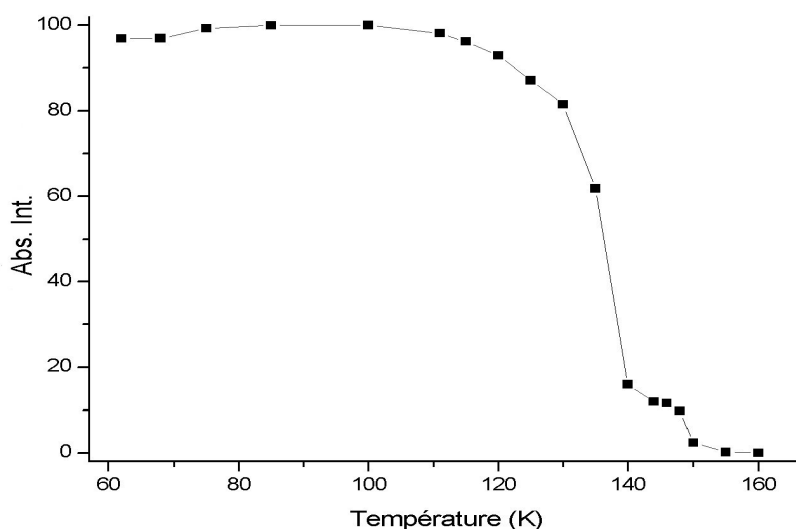


Figure 4.35. : Evolution en fonction de la température ($\beta = 0.5 \text{ K/min}$) de l'absorbance intégrée normée du mode ν_2 du cyanoacétylène obtenu par dépôt à 60 K de $0.8 \mu\text{mol}$ de cyanoacétylène sur une surface de glace amorphe.

La désorption provoquée par l'augmentation de température peut se diviser en trois grandes étapes.

De la température de dépôt jusqu'à 110 K, le cyanoacétylène est adsorbé sur la surface de glace amorphe. Pour un dépôt au-dessus de 55 K, nous avons vu que l'adsorption se fait sur les sites oxygène de la glace.

La désorption du cyanoacétylène a lieu de 110 K jusqu'à 140 K. Cependant, à cette température, il existe encore, comme pour l'ozone, une petite quantité de cyanoacétylène piégé dans les couches superficielles de la glace. Cette phase piégée désorbe totalement lors de la cristallisation de la glace amorphe vers 150 K. Au-delà de cette température, aucune trace de cyanoacétylène n'est détectée.

La température de désorption du cyanoacétylène, adsorbé sur de la glace, intervient à partir de 110 K pour une vitesse de chauffage de 0.5 K/min . Pour la désorption du cyanoacétylène solide avec cette même vitesse de chauffage, nous avons vu que la désorption débutait à une température un peu plus élevée de 140 K (cf. Figure 4.23). Cette différence importante indique que la phase adsorbée du cyanoacétylène est moins liée au substrat que les molécules de cyanoacétylène entre elles dans le solide.

La phase piégée du cyanoacétylène concerne environ 10% du cyanoacétylène en interaction avec la glace. Contrairement à l'ozone qui est piégé dès 80 K, l'incorporation du cyanoacétylène intervient à des températures supérieures à 80 K. En effet, l'intensité du mode

des OH libres de surface à 80 K montre que l'état de surface de la glace n'a pas été modifié entre 50 et 80 K. Ceci nous indique que les processus de piégeage au sein de la glace peuvent être de natures différentes.

2.5. Dépôt de cyanoacétylène sur de la glace cristalline

Du cyanoacétylène a été déposé à 80 K sur une surface de glace cristalline obtenue par recuit à 165 K d'une surface de glace amorphe. Nous avons choisi de déposer le cyanoacétylène à 80 K car seul nous intéresse le deuxième état d'adsorption du cyanoacétylène.

Les spectres du cyanoacétylène adsorbé sur de la glace amorphe et sur de la glace cristalline à 80 K sont comparables. Sur la figure 4.36, nous avons représenté l'évolution avec la température de l'absorbance intégrée du mode ν_{CN} du cyanoacétylène adsorbé sur une surface de glace amorphe, et déposé sur une surface de glace cristalline lorsque le système est soumis à une vitesse de chauffage de 0.8 K/min.

Nous constatons que les deux évolutions sont similaires, sauf dans la zone 140-150 K où nous avons vu que le palier observé pour de la glace amorphe correspondait à du cyanoacétylène piégé. L'absence de cyanoacétylène piégé dans la glace cristalline est liée à la faible porosité de cette surface. Par conséquent, la possibilité de piégeage par emprisonnement dans les pores est impossible.

Il semble donc qu'il existe un état d'adsorption du cyanoacétylène sur de la glace cristalline identique à celui observé sur la glace amorphe au-delà de 50 K où le cyanoacétylène s'adsorbe sur les sites oxygène de la glace.

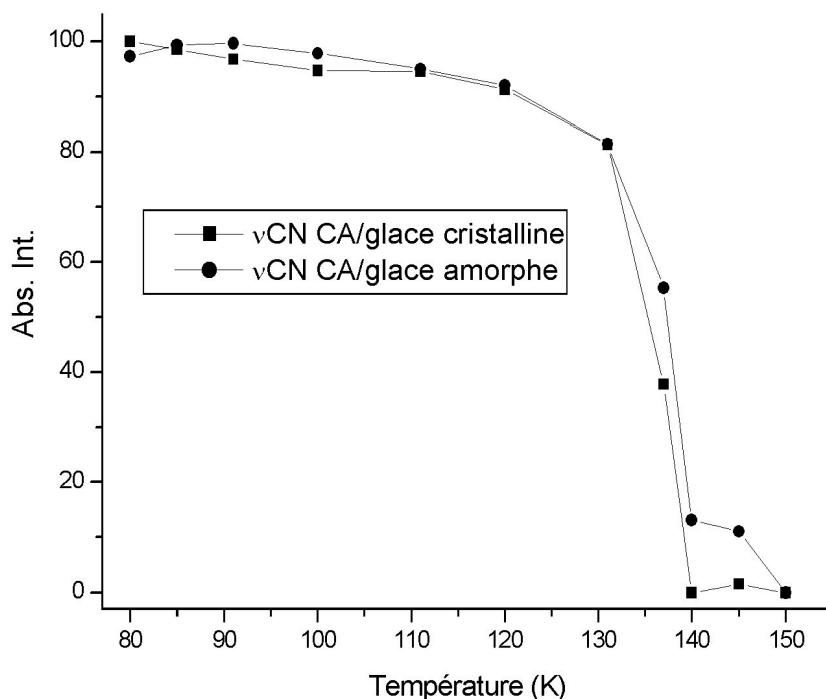


Figure 4.36. : Evolution (0.8 K/min) de l'absorbance intégrée normée du mode v2 du cyanoacétylène déposé à 80 K sur une surface de glace cristalline et une surface de glace amorphe avec la température.

2.6. Evaluation de l'énergie d'activation de désorption du cyanoacétylène d'une surface de glace amorphe

Comme pour l'ozone, nous avons utilisé la Désorption Programmée en Température pour déterminer l'énergie d'activation de désorption du cyanoacétylène d'une surface de glace amorphe.

Des expériences précédentes, nous savons que le cyanoacétylène désorbe entre 120 et 140 K, lorsqu'il est soumis à une vitesse de chauffage de 0.5 K/min. Nous pouvons définir le taux de couverture en utilisant les absorbances intégrées normées du mode v2 du cyanoacétylène à différentes températures. La Figure 4.37 représente les points expérimentaux du taux de couverture, ajustés par l'expression théorique de ce même taux de couverture. La qualité du coefficient de corrélation ($R^2=0.9988$) confirme bien que la cinétique de désorption est une cinétique du premier ordre.

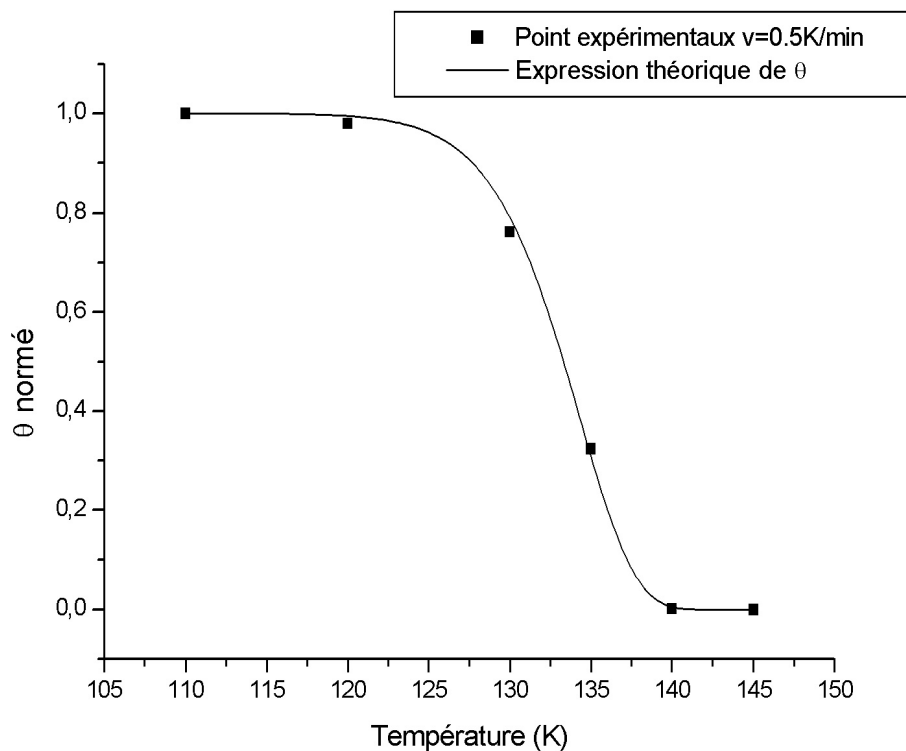


Figure 4.37. : Représentation du taux de couverture θ et de l'ajustement par l'expression théorique de θ dans le cadre d'une cinétique du premier ordre (cf. chapitre 2 §2.3) pour la désorption du cyanoacétylène d'une surface de glace amorphe.

Comme pour l'ozone, le point de désorption maximale T_p peut être déterminé par le point d'inflexion de la courbe expérimentale.

Les T_p obtenues pour différentes vitesses de chauffage sont reportées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5. : Température de désorption maximale (T_p) du cyanoacétylène adsorbé sur une surface de glace amorphe en fonction de la vitesse de chauffage (β).

Vitesse de chauffage (K/min)	T_p (K)
0.3	134.3
0.5	134.8
0.7	137.0
0.8	137.3

Ayant déterminé la température de désorption maximale T_p , nous pouvons tracer le graphe $\ln\left(\frac{\beta}{RT_p^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$ pour déterminer l'énergie d'activation de désorption (Figure 4.38).

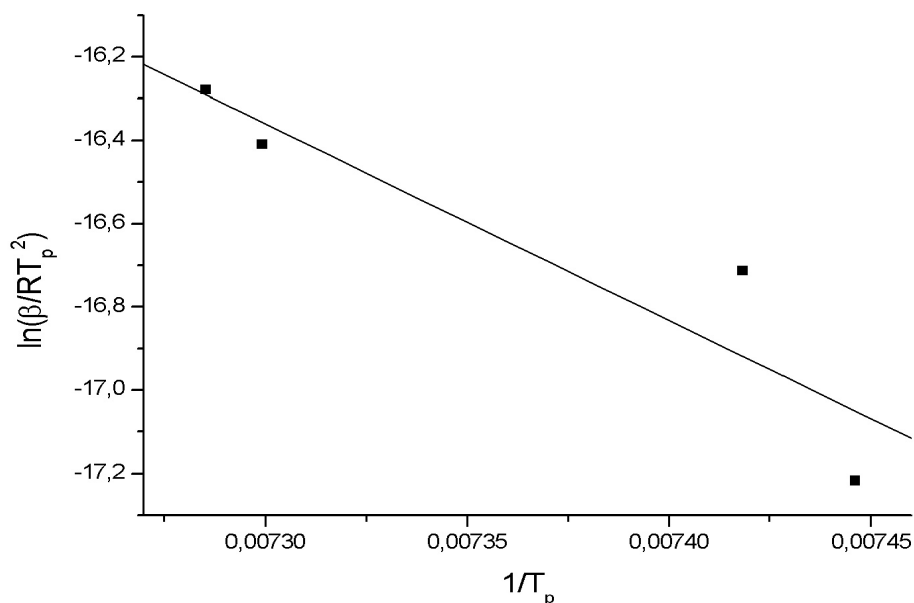


Figure 4.38. : Graphe de $\ln\left(\frac{\beta}{RT_p^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$ pour la désorption du cyanoacétylène d'une surface de glace amorphe.

On trouve : $E_{\text{des}} = 39 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ et $A \sim 3.10^{12}$.

L'énergie d'activation de la désorption du cyanoacétylène d'une surface de glace amorphe est de l'ordre de grandeur d'au moins une liaison H. Cette liaison H s'établit entre l'atome d'hydrogène du cyanoacétylène, qui joue alors le rôle de donneur de proton, et l'atome d'oxygène de la surface de la glace qui joue le rôle d'accepteur.

2.7. Conclusions

Le cyanoacétylène s'adsorbe sur de la glace amorphe à partir de 25 K. A cette température il entretient une interaction de type $\text{-OH}\cdots\text{NC-}$ avec les OH libres de surface. A partir de 55 K, le cyanoacétylène migre et interagit aussi par liaison hydrogène avec les sites oxygène de la surface de glace. Le cyanoacétylène a joué successivement le rôle d'accepteur de proton puis de donneur.

Le site "hydrogène", impliquant les OH libres de surface, peut-être considéré comme un site cinétique alors que le site "oxygène" correspond à un site thermodynamique. L'énergie d'activation de désorption pour le site oxygène a été déterminée par Désorption Programmée en Température. La valeur est de 39 kJ/mol.

Ces expériences montrent également que le cyanoacétylène peut être utilisé sur un large domaine de température ($45\text{ K} < T < 110\text{ K}$) en tant qu'inhibiteur de site "oxygène". A ce titre, après un dépôt préalable de ce dernier à 50 K, si l'on adsorbe de l'ozone, on confirmera que l'ensemble des molécules d'ozone interagit bien avec les OH libres de surface, comme nous l'avons vu lors d'une co-déposition O_3/CF_4 .

Chapitre 5 : Modélisation quantique

Afin de déterminer les configurations d'équilibre des molécules sur la surface, une étude théorique *ab initio* concernant l'adsorption de l'ozone et du cyanoacétylène sur une surface de glace a été effectuée. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus expérimentalement. Une des difficultés majeures pour ce genre d'étude est de choisir un système modèle suffisamment représentatif du système étudié. De ce point de vue, l'approche choisie résultera d'un compromis entre une représentation théorique satisfaisante des adsorbats seuls et celle du support.

1.Principe des calculs quantiques *ab initio*

1.1. Principe

Les calculs quantiques procèdent de la résolution de l'équation de Schrödinger qui traite la molécule comme un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction :

$$H\Psi = E\Psi$$

H est l'hamiltonien du système, c'est-à-dire un opérateur contenant l'énergie cinétique et potentielle de toutes les particules du système, Ψ est la fonction d'onde totale du système et la valeur propre E est l'énergie associée à l'état Ψ .

Pour des systèmes contenant plus d'un électron, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible, aussi sa résolution approchée repose sur deux approximations principales.

La première est l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de dissocier le mouvement électronique de celui des noyaux. La fonction d'onde totale ne dépendra alors que des variables électroniques, les coordonnées nucléaires jouant le rôle de simples paramètres.

La deuxième est l'approximation orbitalaire qui, associée au principe de Pauli, considère que la fonction d'onde totale du système est le produit antisymétrisé de fonctions monoélectroniques Φ_i appelées orbitales moléculaires vérifiant chacune l'équation à un électron $F\Phi_i = \epsilon_i\Phi_i$. L'hamiltonien monoélectronique F, appelé hamiltonien de Fock, se déduit de l'hamiltonien électronique moléculaire en remplaçant l'interaction instantanée entre

électrons par un potentiel effectif moyen créé par les $N-1$ autres électrons auquel est soumis l'électron étudié. Pour un système moléculaire comprenant N électrons, nous avons donc un système de N équations couplées à un électron (méthode HF).

La méthode SCF (Self Consistent Field : méthode du champ autocohérent) permet de résoudre ces équations. En effet, pour être défini, l'opérateur de Fock suppose que l'on connaisse déjà la densité électronique et donc les solutions de l'équation de Hartree-Fock, c'est-à-dire les orbitales moléculaires et leurs énergies associées. On résout le problème par itérations successives où, à partir des fonctions calculées à la $n^{\text{ième}}$ itération, on calcule le potentiel moyen introduit dans l'opérateur F , ce qui conduit à un nouvel ensemble de fonctions propres correspondant à la $n+1^{\text{ième}}$ itération, et ce jusqu'à ce que la variation de l'énergie obtenue soit inférieure à une limite fixée.

Le potentiel effectif de Hartree-Fock ne tient donc pas compte de l'interaction instantanée entre électrons. Ceci entraîne que l'énergie calculée tend vers une limite appelée limite Hartree-Fock, qui demeure toujours supérieure à la valeur réelle de l'énergie. La différence entre la limite Hartree-Fock et l'énergie réelle est par définition l'énergie de corrélation. La méthode la plus courante pour tenir compte de l'énergie de corrélation électronique est de recombinaison la fonction d'onde de l'état fondamental avec les fonctions des états excités. Ceci peut se faire par deux types d'approches :

- Un calcul d'interaction de configurations est réalisé à partir de l'ensemble des N fonctions propres Hartree-Fock que l'on peut décomposer en deux sous-ensembles distincts. L'un constitué d'orbitales occupées et l'autre d'orbitales virtuelles. On peut alors construire un ensemble de configurations monoexcitées en promouvant dans la configuration électronique de base un électron d'un niveau occupé vers un niveau virtuel. Par le même procédé, on peut construire des configurations bi, tri...excitées. Le problème majeur de ce type d'approche est la limitation de la base des excitations élémentaires (bi, tri...) puisque le nombre de configurations devient très rapidement impraticable. Les algorithmes les plus souvent utilisés pour atteindre cependant une cohérence sont QCISD (Quadratic Configuration Interaction Single and Double : interaction de configuration englobant les simples et les doubles excitations) et CCSD (Coupled Cluster Single and Double), qui est dérivé des méthodes du problème à N corps. La fonction ainsi développée est déterminée par un calcul variationnel.
- Un calcul faisant appel à la théorie des perturbations le plus couramment utilisé est celui développé par Møller et Plesset [Møller *et al.*, 1934], le plus souvent limité au

deuxième ordre (MP2). Le poids de chacune des configurations est déterminé par un calcul de perturbation de l'état HF.

Une alternative aux calculs *ab initio* est l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet de tenir compte de l'énergie de corrélation dès la première étape du calcul. Le principe de base repose sur les travaux de Hohenberg et Kohn [Hohenberg *et al.*, 1964] qui ont démontré que toutes les propriétés d'un système dans son état fondamental sont complètement déterminées par sa densité électronique $\rho(r)$. L'énergie apparaît alors comme une fonctionnelle de la densité électronique. Kohn et Sham [Kohn *et al.*, 1965] ont montré que la fonction $\rho(r)$ exacte correspond au minimum de l'énergie.

Le formalisme DFT est également souvent mis en œuvre dans les calculs portant sur des systèmes périodiques pour évaluer l'énergie de corrélation à partir d'une densité électronique HF.

1.2. Les bases d'orbitales

Les orbitales monoélectroniques atomiques sont généralement définies pour chaque noyau, elles ne dépendent que de la charge de ce noyau et sont fonctions propres des opérateurs de moment angulaire de ce noyau, ce qui leur confèrent des propriétés de symétrie locales. Ces orbitales atomiques sont notées s,p,d... suivant la valeur propre du moment angulaire auxquelles elles sont associées. Elles sont un moyen commode de développer les solutions de l'équation de Hartree-Fock. Deux grands types de bases d'orbitales sont couramment utilisés.

- Les orbitales de Slater (STO pour Slater Type Orbitals) dont la forme en $\exp(-\zeta r)$ est la plus proche des orbitales hydrogénoïdes. Cependant l'intérêt pratique de ces orbitales est limité en *ab initio* du fait de la grande complexité des calculs qu'elles impliquent.
- Les orbitales gaussiennes (GTO pour Gaussian Type Orbitals) possèdent une partie exponentielle en $\exp(-\alpha r^2)$. Elles ont été créées afin de pallier aux difficultés d'emploi des STO. Leur principale propriété est que le produit de deux gaussiennes centrées en des points différents de l'espace est encore une gaussienne, le calcul d'intégrale multicentrique s'en trouve facilité.

Dans la pratique, les orbitales gaussiennes sont utilisées sous forme de combinaisons linéaires (contractions) de fonctions gaussiennes (primitives) d'exposants α_i différents. La base la plus rudimentaire est la base STO-3G [Here *et al.*, 1969] qui représente une orbitale de Slater par une contraction de trois gaussiennes.

La base utilisée pour cette étude est la base étendue 6-31G qui développe chaque orbitale atomique de cœur sur six gaussiennes, une contraction de trois gaussiennes et une gaussienne isolée pour les couches de valence. Suivant les propriétés que l'on projette d'étudier et la précision que l'on désire, il est possible d'introduire des orbitales de polarisation, c'est-à-dire des fonctions de bases supplémentaires destinées à améliorer la flexibilité de la densité électronique. Par exemple, des fonctions de polarisation 3d pour les atomes C, N, O et des fonctions p pour l'atome H ont été rajoutées pour certaines des études présentées dans ce mémoire. Par convention ce type de base d'orbitales est noté 6-31G(d,p).

2. Modélisation de l'adsorption de l'ozone

2.1. Modélisation de l'ozone

L'ozone possède 18 électrons de valence. Si on considère en première approximation que les électrons émanant des orbitales 2s des atomes d'oxygène sont situés sur des niveaux énergétiques profonds [Laing, 1995], la structure de valence de l'ozone peut-être représentée à l'aide de douze électrons de valence. La structure électronique de l'état fondamental de l'ozone peut alors être décrite qualitativement par trois représentations présentées sur la Figure 5.1 tirée de l'article de Borowski *et al.* [Borowski *et al.*, 1992].

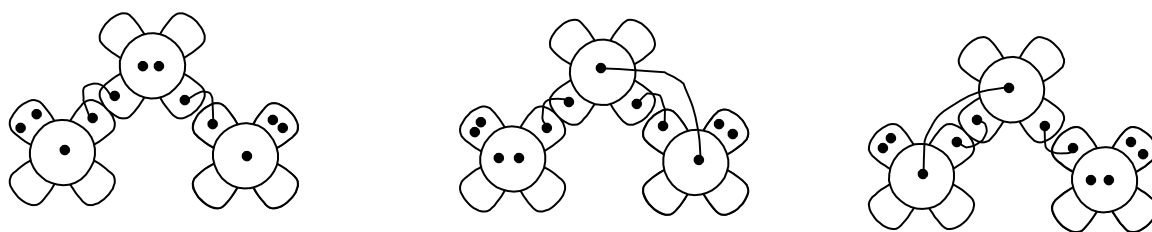


Figure 5.1. : Représentation schématique de la structure de valence de l’ozone à l’état fondamental d’après Borowski *et al.*, 1992.

Si on cherche à modéliser l’ozone, l’ensemble de ces représentations doit être pris en compte. Par conséquent , il faut utiliser des méthodes de calcul tenant compte de l’aspect multi-configurationnel de cette molécule.

De nombreux calculs dans ce sens ont été réalisés et l’état fondamental de l’ozone peut alors être représenté par deux configurations dont l’une correspond à celle obtenue à partir d’un calcul HF [cœur] $4b_2^2 6a_1^2 1a_2^2$ et l’autre à une double excitation dans laquelle deux électrons sont promus d’une orbitale π vers une orbitale π^* : $(1a_2^2) \rightarrow (2b_1^2)$ [Tsuneda *et al.*, 1995 ; Borowski *et al.*, 1995 ; Leninger *et al.*, 1997].

Nous avons choisi ici d’introduire la corrélation électronique en effectuant des calculs de type MP2 mais aussi des calculs d’interaction de configuration (QCISD). La géométrie calculée pour chacune de ces méthodes est comparée dans le tableau 5.1 à celle qui est obtenue par un calcul de type HF et à la géométrie expérimentale. Tous nos calculs ont été réalisés avec le programme GAUSSIAN 98 [Frisch *et al.*, 1998].

Tableau 5.1. : Paramètres géométriques de l’ozone calculés par différentes méthodes de calculs *ab initio* dans différentes bases moléculaires.

Méthode	Base	r (Å)	θ (°)	Ref.
HF	6-31G(d)	1.204	119.0	Ce travail
MP2	6-31G(d)	1.300	116.3	Ce travail
QCISD	6-31G(d)	1.275	117.4	Ce travail
Experience		1.272	116.8	Barbe <i>et al.</i> , 1974 ; Tanaka et Morino, 1970

On s’aperçoit ainsi que la méthode HF, qui ne tient pas compte de l’aspect multi-configurationnel ne donne pas une bonne représentation de la molécule. La méthode MP2 permet de l’améliorer sans être toutefois satisfaisante. On observe que les meilleurs résultats sont obtenus avec les méthodes d’interaction de configuration de type QCISD. Ceci confirme

les résultats déjà reportés dans la littérature [Yamaguchi, et al., 1986 ; Alder-Golden et al., 1985 ; Stanton et al., 1989 ; Majers et al., 1989 ; Lee et al., 1987].

Cependant, ces méthodes nécessitent des temps de calculs très longs, ce qui restreint les possibilités d'investigation de l'interaction de l'ozone avec une ou plusieurs molécules d'eau.

Nous avons donc débuté ce travail par la modélisation du système le plus simple, c'est-à-dire le complexe binaire eau...ozone.

2.2. Modélisation du complexe eau...ozone

Expérimentalement, Schriver *et al.* [Schriver *et al.*, 1990], ont caractérisé, par spectrométrie infrarouge, le complexe eau...ozone en matrice cryogénique d'argon. Ils ont montré que ce complexe est stabilisé par liaison hydrogène faible. Ce même complexe a été étudié en phase gazeuse par spectrométrie micro-onde [Gillies et al., 1991], ce qui a permis de déterminer une distance entre les centres de masse de chacune des molécules de 2.957 Å. Ces mêmes auteurs ont effectué une modélisation théorique *ab initio* du complexe eau...ozone en fixant un certain nombre de paramètres géométriques, le niveau de théorie envisagé tient compte de la corrélation électronique (MP2 et MP4) et la base d'orbitales choisie est étendue (6-31G(d,p)). L'énergie de complexation corrigée de l'erreur de superposition de base (BSSE) est de 2.9 kJ/mol. Cette structure a été le point de départ pour nos modélisations.

2.2.1. Calculs de la structure géométrique du complexe H₂O...O₃

Le point de départ de cette étude est la structure obtenue par Gillies *et al.*, mais, à la différence de ces auteurs, nous avons laissé relaxer l'ensemble des paramètres géométriques. D'une manière analogue au traitement de l'ozone monomère, nous avons réalisé, dans un premier temps, des calculs de type HF, ensuite la corrélation électronique a été introduite au niveau MP2 [Møller et Plesset, 1934] et QCISD [Pople et al., 1989]. Tous nos calculs ont été réalisés dans la base d'orbitales atomiques 6-31G(d), avec le programme GAUSSIAN 98 [Frisch *et al.*, 1998].

La Figure 5.2 représente la géométrie optimisée. Le tableau 5.2 donne les différents paramètres obtenus par différentes méthodes de calcul. Au minimum, l'énergie de stabilisation du complexe est calculée de la manière suivante :

$$E_{\text{dim}} = \Delta E = (E_{\text{H}_2\text{O}} + E_{\text{ozone}}) - E_{\text{complexe}}$$

L'énergie de stabilisation E_{dim} est corrigée de l'erreur de superposition de base (BSSE) par la méthode standard de Boys [Boys et Bernardy, 1970].

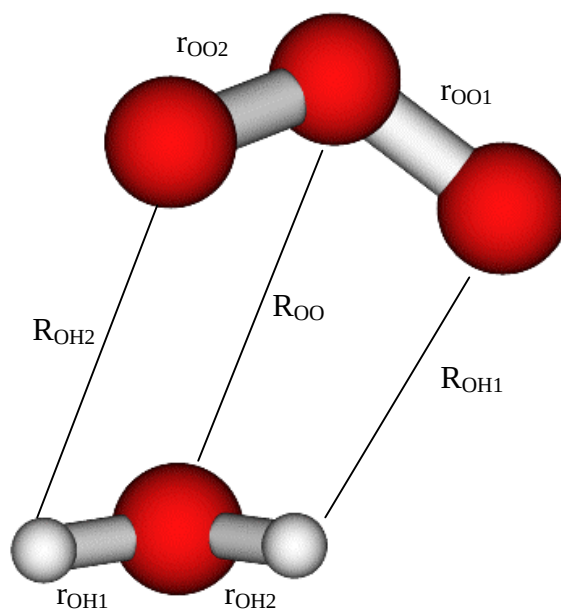


Figure 5.2. : Paramètres géométriques optimisés du complexe $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}_3$.

Tableau 5.2. : Paramètres géométriques du complexe $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}_3$ et des monomères correspondants obtenus avec différentes méthodes de calculs dans la base 6-31G(d).

Les différents paramètres sont référencés sur la Figure 5.2.

(a) d'après Gillies et al., 1991 ; (b) d'après Schriver et al., 1990 ; (c) d'après Lide et al. ; 1997 ; (d) d'après Barbe et al., 1974 et Tanaka et Morino, 1970

	HF/6-31G*		MP2/6-31G*		QCISD/6-31G*		Expérience	
	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}_3$	Monomères	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}_3$	Monomères	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}_3$	Monomères	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}_3$	Monomères
$r_{\text{OH1}} (\text{\AA})$	0.947	0.947	0.970	0.969	0.970	0.970		0.96 ^(c)
$r_{\text{OH2}} (\text{\AA})$	0.947	0.947	0.969	0.969	0.970	0.970		
$\alpha_{\text{HOH}} (^\circ)$	106.7	105.5	103.8	103.9	103.4	103.9		104.5 ^(c)
$r_{\text{OO1}} (\text{\AA})$	1.206	1.204	1.300	1.300	1.277	1.275		1.272 ^(d)
$r_{\text{OO2}} (\text{\AA})$	1.206	1.204	1.301	1.300	1.272	1.275		
$\alpha_{\text{OOO}} (^\circ)$	118.8	119.0	116.0	116.3	117.3	117.4		116.8 ^(d)
$R_{\text{OH1}} (\text{\AA})$	3.490		2.760		2.844			
$R_{\text{OH2}} (\text{\AA})$	3.469		2.352		2.430			
$R_{\text{OO}} (\text{\AA})$	2.849		2.695		3.031		2.96 ^(a)	
ΔE_{BSSE}	-6.6		-3.83		-4.94		-5 ^(b)	
(kJ/mol)								

Quelle que soit la méthode de calcul utilisée, les paramètres géométriques de chacun des monomères complexés sont très peu différents de ceux des monomères isolés. L'énergie de stabilisation reflète une faible interaction entre ces deux molécules. De plus, on constate que la prise en compte de la corrélation électronique ($E_{\text{dim(MP2)}} = -3.83$ kJ/mol et $E_{\text{dim(QCISD)}} = -4.94$ kJ/mol) a pour effet de diminuer E_{dim} ($E_{\text{dim(HF)}} = -6.6$ kJ/mol) et donne des résultats en bon accord avec la valeur déterminée expérimentalement par Schriver *et al.* (≈ -5 kJ/mol). La méthode QCISD donne toutefois une meilleure estimation de R_{OO} . A partir des géométries optimisées, nous avons poursuivi l'étude par un calcul des fréquences de vibration harmoniques.

2.2.2. Calculs des fréquences de vibration harmoniques du dimère $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{O}_3$

Les calculs *ab initio* surestiment d'une manière systématique les fréquences harmoniques calculées. D'autre part, les fréquences expérimentales sont le plus souvent éloignées de l'approximation harmonique. Cependant une analyse semi-quantitative valable peut-être basée sur l'étude de la variation des fréquences harmoniques calculées pour le complexe et pour les monomères.

Dans le tableau 5.3 sont reportées les fréquences associées aux différents modes de la molécule d'eau et d'ozone complexées, pour des calculs de type MP2 et QCISD.

Tableau 5.3. : Fréquences de vibration en cm^{-1} de la molécule d'eau et d'ozone non complexées et complexées entre elles.

$$\Delta\nu = \nu(\text{complexe}) - \nu(\text{monomère})$$

(a) d'après Schriver et al. ; 1990, (b) cf. chapitre 3.

	Mode	MP2/6-31G(d)			QCISD 6-31G(d)			Expérimentalement		
		O ₃ ⋯H ₂ O	monomère	Δv	O ₃ ⋯H ₂ O	monomère	Δv	O ₃ ⋯H ₂ O ^a	monomère	Δv
H ₂ O	v2	1732.9	1736.6	-3.7	1749.3	1746.5	2.8	1592.5	1589.5 ^b	3
	v3	3768.6	3775.2	-6.6	3754.3	3750.1	4.2	3632.5	3639.0 ^b	-6.5
	v1	3905.4	3915.9	-10.5	3879.7	3875.9	3.8	3726.5	3739.4 ^b	-12.9
O ₃	v2	734.2	727.2	7	723.1	717.1	6	709.5	705.8 ^a	3.7
	v3	1165.2	1173.1	-7.9	925.8	922.5	3.3	1048.5	1042.0 ^a	6.5
	v1	2384.5	2379.1	5.4	1227.2	1221.7	5.5	1107.5	1104.0 ^a	3.5

Si nous comparons les différences de fréquences $\Delta\nu$ théoriques avec celles obtenues expérimentalement pour la molécule d'eau, nous constatons que la méthode QCISD ne permet pas de prévoir les signes de ces différences de fréquence. La méthode MP2 dans la base choisie ne permet en aucun cas de prévoir une quelconque différence de fréquence en ce qui concerne le complexe étudié avec ces monomères respectifs.

On peut améliorer la qualité des calculs en choisissant une base d'orbitales plus étendue. En effet, nous avons réalisé des calculs identiques en QCISD avec la base DZP et l'approximation du déplacement des modes de l'eau s'en trouve améliorée. Cependant, les temps de calculs avec une telle base dans la méthode choisie deviennent très rapidement prohibitifs.

Cette modélisation des fréquences de vibration harmoniques du complexe $\text{O}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ montre toute la difficulté théorique qui existe pour modéliser l'ozone. En effet, dans un article récent, Watts et Bartlett [Watts *et al.*, 1998] ont montré que pour obtenir un champ de force harmonique de l'ozone comparable avec l'expérience, il est nécessaire de tenir compte des quadruples excitations avec une méthode d'interaction de configuration de type "Coupled Cluster".

Pour une modélisation du complexe $\text{O}_3 \cdots (\text{H}_2\text{O})_3$, nous avons été confrontés à des difficultés dès que nous avons introduit la corrélation électronique. Les calculs d'optimisation de géométrie n'ont pas convergé. C'est pourquoi nous avons abandonné l'approche "agrégat" pour nous tourner vers une approche périodique afin de modéliser l'adsorption sur la glace.

2.3. Approche périodique

Dans le cadre de la modélisation périodique, la glace est représentée par deux bi-couches de molécules d'eau formant un réseau infini en deux dimensions. La structure de la glace (Cf. Figure 1.1) correspond à celle de la glace hexagonale optimisée par Pisani *et al.* [Pisani *et al.*, 1996] en utilisant une méthode Hartree-Fock Périodique (PHF) mise en œuvre dans le programme CRYSTAL 98 [Saunders *et al.*, 1998]. Le modèle choisi implique une représentation du substrat comme une structure parfaitement périodique. Or la glace servant de support à notre étude est loin d'être parfaitement organisée. Des études antérieures, tant expérimentales [Langel *et al.*, 1994] que théoriques [Allouche *et al.*, 1998], ont cependant montré que la glace dite poreuse possède une structure localement organisée, à une échelle suffisamment grande par rapport à la taille des molécules adsorbées pour que le modèle HF périodique fournisse des résultats exploitables en pratique. Cette hypothèse a été valablement vérifiée au Laboratoire sur un certain nombre d'adsorbats tests tels que Ar, C₂H₂, C₂H₄, CO, N₂... [Manca *et al.*, 2001]. De ces études on peut déduire indirectement que si la glace poreuse n'est pas rigoureusement périodique au sens cristallographique du terme, elle conserve malgré tout localement et à l'échelle moléculaire les caractéristiques fondamentales de la glace [Devlin *et al.*, 2000] : structure tétraédrique de H₂O, coopérativité et aspect collectif de la liaison hydrogène...

L'avantage de la méthode périodique par rapport à une approche agrégat est de tenir compte des effets collectifs et coopératifs des liaisons hydrogène de la glace en faisant intervenir les molécules d'eau du réseau.

Afin de modéliser l'adsorption de l'ozone sur la glace, nous avons choisi une base d'orbitales 6-31G(d,p) et nous avons tenu compte de la correction de l'erreur de la superposition de base. L'optimisation de la structure géométrique concerne à la fois la molécule d'ozone adsorbée et la molécule d'eau portant le groupement OH assimilable à un OH libre de surface. Comme le calcul du gradient d'énergie n'est pas inclus dans le programme CRYSTAL 98, le minimum d'énergie est déterminé par interpolations quadratiques successives. En chaque point de l'espace des configurations, l'énergie HF est corrigée de la corrélation électronique calculée par la fonctionnelle de la densité corrigée du gradient par Perdew et Wang (PW GGA) [Perdew *et al.*, 1986].

L'énergie d'interaction à 0 K est alors calculée de la même manière que pour le complexe O₃...H₂O :

$$E_{\text{ads}} = \Delta E = (E_{\text{glace}} + E_{\text{ozone}}) - E_{\text{glace} + \text{ozone}}$$

Cette quantité peut être considérée comme une première approximation de l'énergie d'adsorption et, à ce titre, être comparée aux valeurs expérimentales. Il faut cependant noter que dans l'approche périodique, la maille cristalline unité comporte un seul OH libre. L'approche périodique traite donc la monocouche d'ozone à raison d'une molécule d'ozone par OH libre.

2.3.1. Configuration d'équilibre de la molécule d'ozone adsorbée sur une surface de glace

La géométrie de la molécule d'ozone calculée par la méthode DFT est comparée à des résultats de calculs d'interaction de configuration dans le Tableau 5.4. Les distances O-O obtenues par DFT sont voisines des autres méthodes mais aussi des valeurs expérimentales. La principale différence se situe au niveau de l'angle de valence pour lequel la DFT tend à le surestimer, mais il reste du même ordre de grandeur qu'un calcul de type CCSD.

Tableau 5.4. : Paramètres géométriques obtenus avec différentes méthodes
(a) ce travail, (b) d'après Leninger et al., 1997

	GGA/ 6-31G(d,p) ^(a)	QCISD/ 6-31G(d) ^(a)	CCSD(T)/ DZP ^(b)	CISD(TQ)/ DZP ^(b)	Expérience ^(b)
R(Å)	1.283	1.275	1.287	1.281	1.272
α (°)	117.9	117.4	116.8	116.7	116.8

Après avoir testé plusieurs positions pour la molécule d'ozone adsorbée à la surface, celle-ci relaxe vers la configuration présentée Figure 5.3. dont les paramètres géométriques sont détaillés dans le Tableau 5.5.

Tableau 5.5. : Paramètres géométriques référencés Figure 5.3. de l’ozone adsorbé sur une surface de glace calculés en PHF+GGA/6-31G(d,p).
(a) d’après Barbe et al., 1974 et Tanaka et Morino, 1970, (b) cf. chapitre 4

	O ₃ isolé GGA	O ₃ adsorbé PHF+GGA	Expérience (gaz)
R_{O1O2} (Å)	1.283	1.193	1.272 ^(a)
R_{O2O3} (Å)	1.283	1.186	1.272 ^(a)
α (°)	117.9	118.8	116.8 ^(a)
R_{OO} (Å)		3.001	
R_{OH1} (Å)		2.348	
ΔE (kJ/mol.)		15	20 $\pm$ 3 ^(b)

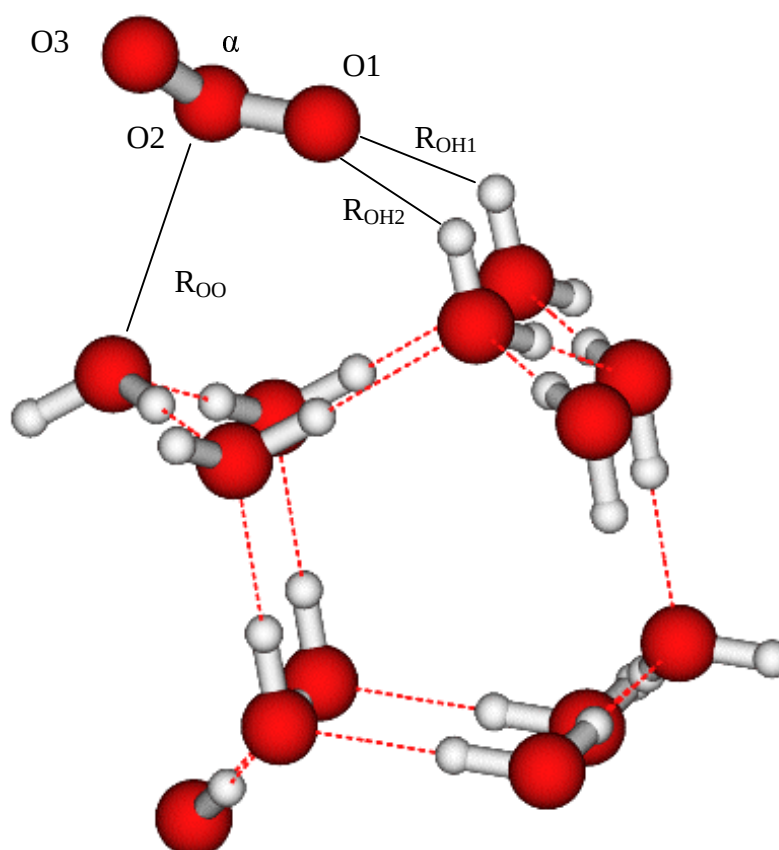


Figure 5.3. : Ozone adsorbé sur une surface de glace optimisé à partir d'un calcul PHF+GGA/6-31G(d,p)

La stabilité d'un tel système est assurée d'une part, grâce à une liaison hydrogène faible entre le OH libre de surface le plus proche ($R_{OH1} = 2.348 \text{ \AA}$) et un atome d'oxygène terminal de l'ozone, d'autre part, grâce à des interactions électrostatiques entre le doublet libre de l'atome d'oxygène de la glace et l'atome d'oxygène central de l'ozone. L'énergie d'adsorption corrigée de la BSSE est égale à 15 kJ/mol, ce qui est en bon accord avec l'énergie expérimentale de désorption mesurée par DPT ($20 \pm 3 \text{ kJ/mol}$).

La molécule adsorbée se présente d'une manière dissymétrique à la surface, la distance R_{O1O2} est en effet plus grande que R_{O2O3} . Les distances O-O de la molécule d'ozone restent plus petites que dans la molécule isolée.

Le phénomène d'adsorption implique aussi une réorganisation électronique dans la molécule d'ozone. L'analyse des charges de Mulliken (Tableau 5.6) montre qu'un transfert de charges de l'atome d'oxygène central vers les atomes d'oxygène terminaux a lieu.

Tableau 5.6. : Charges de Mulliken de l'ozone isolé et adsorbé sur la glace au niveau de calcul PHF+GGA/6-31G(d,p) pour l'ozone adsorbé et pour l'ozone isolé.

	O ₃ isolé (GGA)	O ₃ adsorbé (PHF+GGA)
O1	-0.105	-0.212
O2	0.210	0.365
O3	-0.105	-0.147

2.3.2. Calcul du déplacement en fréquence du mode des OH libres de surface

Les vibreurs OH, au sein du réseau de glace, sont couplés entre eux car chacun des groupements OH appartient à un réseau de liaisons hydrogène. Le vibreur correspondant aux OH libres de surface est seulement soumis à un champ électrostatique de surface. La fréquence de vibration de ce vibreur OH est sensible à toute modification de surface car localisé dans un domaine où les champs électriques générés par le substrat et l'adsorbat sont très forts [Manca *et al.*, 2001]. Un des effets majeurs de cet effet d'environnement est de découpler le mode d'élongation des OH libres. La seule possibilité de couplage de ce mode serait avec celui de son plus proche OH libre voisin qui se trouve à 4.4 Å, ce qui n'implique qu'un très faible couplage.

Par conséquent, le mode des OH libres de surface peut être considéré comme un mode local placé dans un champ électrique résultant de celui de la glace qui se combine au champ généré par l'adsorbat. D'un point de vue théorique, il est possible de calculer les vibrations d'une telle molécule d'eau. Ces calculs ont été envisagés avec la méthode des éléments finis [Allouche et al., 1995], au même niveau de théorie que l'étude d'optimisation de géométrie (PHF+GGA).

Les fréquences de vibration sont calculées à partir de la matrice des dérivées secondes de l'énergie totale du système par rapport aux coordonnées internes (OH_1 , OH_2 , H_1OH_2) de la molécule d'eau portant le OH libre. Les fréquences théoriques calculées sont pondérées d'un facteur standard 0.85 afin de tenir compte d'une part de l'erreur systématique des calculs HF et d'autre part de l'anharmonicité des fréquences expérimentales. De toute manière, cet ajustement n'altère en rien ici l'ordre de grandeur ou le sens de variation du déplacement en fréquence analysé.

Dans ce cadre, le déplacement de fréquence est de 81 cm^{-1} vers les basses fréquences, ce qui est tout à fait comparable, au niveau d'approximation des calculs, au déplacement observé expérimentalement de 62 cm^{-1} . Le sens et l'ordre de grandeur sont donc bien reproduits par le calcul quantique, ce qui milite en faveur de notre modèle.

Le calcul quantique rend compte d'un déplacement en fréquence important par rapport à l'énergie d'interaction mise en jeu (15 kJ/mol calculée). Le déplacement en fréquence doit donc être plutôt relié à la perturbation du champ électrique au voisinage du OH libre de surface et donc plus probablement à la polarisabilité de la molécule adsorbat comme suggéré par Holmes et Sodeau [Holmes *et al.*, 1999].

2.4. Conclusions

La modélisation de l'adsorption de l'ozone sur une surface de glace nécessite un compromis. D'une part, il est nécessaire d'utiliser un modèle de la glace qui rende compte des effets coopératifs et collectifs de la liaison hydrogène. D'autre part, la représentation de l'adsorbat doit être la plus précise possible, ce qui est problématique dans le cas de l'ozone du fait d'un caractère multi-configurationnel de l'état fondamental qui n'est pas pris en compte à l'état solide dans les méthodes de calcul.

La validation du modèle est assurée par le bon accord expérience/théorie qui existe sur l'observable énergétique mais qui existe aussi sur une observable correspondant à la dérivée seconde de l'énergie (déplacement en fréquence du mode des OH libres de surface). Ces résultats permettent de conforter l'interprétation des résultats de diffraction des rayons X de Langel *et al.* [Langel *et al.*, 1994] qui montrent qu'une surface de glace poreuse possède un ordre local à courte distance.

3. Modélisation de l'adsorption du cyanoacétylène sur une surface de glace

3.1. Modélisation du cyanoacétylène

De nombreuses équipes se sont intéressées à cette molécule sous un aspect théorique. Ainsi le cyanoacétylène a été modélisé par des méthodes HF [Karpfen, 1996], MP2 [Kolos *et al.*, 2000 ; Karpfen, 1996, 1998 ; Deakyne *et al.*, , 1987] ou encore avec des méthodes faisant appel à la fonctionnelle de la densité [Karpfen, 1996].

L'étude que nous avons envisagée a été réalisée au niveau de la théorie MP2, dans la base d'orbitales 6-31G(d,p) avec le programme GAMESS 98 [Schmidt *et al.*, 1993]. Nous avons calculé la géométrie optimisée et les fréquences harmoniques de vibration de cette molécule.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux 5.7 et 5.8.

Tableau 5.7. : Paramètres géométriques en Å calculés pour le cyanoacétylène par différentes méthodes théoriques *ab initio* avec la base 6-31G(d,p)
(a) Ce travail, (b) d'après Karpfen, 1996, (c) d'après Kerstel *et al.*, 1993

	MP2 ^(a)	HF ^(b)	B3LYP* ^(b)	Exp. ^(c)
r_{C-H}	1.064	1.058	1.067	1.058
$r_{C=C}$	1.223	1.185	1.210	1.205
r_{C-C}	1.377	1.392	1.373	1.378
$r_{C=N}$	1.188	1.136	1.166	1.155

*B3LYP est une fonctionnelle utilisée avec les méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La géométrie MP2 est donc tout à fait en accord avec les résultats de la spectroscopie micro-onde.

Tableau 5.8. : Calculs des fréquences harmoniques en cm^{-1} du cyanoacétylène au niveau de théorie MP2/6-31G(d, p)

Mode	Fréquences (cm^{-1}) calculées	Fréquences expérimentales en matrice d'argon (cm^{-1})
v1 (C-H)	3529.8	3419.9
v2 ($\text{C}\equiv\text{N}$)	2246.2	2268.7
v3 ($\text{C}\equiv\text{C}$)	2051.7	2076.5
v4 (C-C)	891.1	
v5 (CCH)	611.0	667.3
v6 (CCN)	502.7	503.5
v7 (CCC)	237.1	

3.2. Modélisation du complexe eau...cyanoacétylène

3.2.1. Calcul de la structure géométrique du complexe $\text{CA}\cdots\text{H}_2\text{O}$

Afin de confirmer les hypothèses émises lors de l'étude par spectrométrie infrarouge en matrice d'argon sur le complexe $\text{CA}\cdots\text{H}_2\text{O}$, nous avons effectué des calculs *ab initio* en utilisant la méthode MP2 dans la base 6-31G(d,p). Ces calculs ont aussi été réalisés avec le programme GAMESS 98 [Schmidt *et al.*, 1993].

Expérimentalement (cf. chapitre 4), nous avons remarqué qu'il existait deux complexes différents entre l'eau et le cyanoacétylène jouant tour à tour le rôle de donneur et d'accepteur de proton. En considérant les charges ponctuelles de Mulliken de chacune des molécules incriminées, il est possible d'envisager trois arrangements moléculaires différents où le cyanoacétylène est alternativement donneur ou accepteur de proton (Figure 5.4).

Tableau 5.9. : Charges de Mulliken du cyanoacétylène et de l'eau.

H₅—C₄≡C₃—C₂≡N₁			
HC₃N		H₂O	
N1	-0.433	O	-0.673
C2	0.245	H	0.337
C3	0.260	H	0.337
C4	-0.377		
H5	0.305		

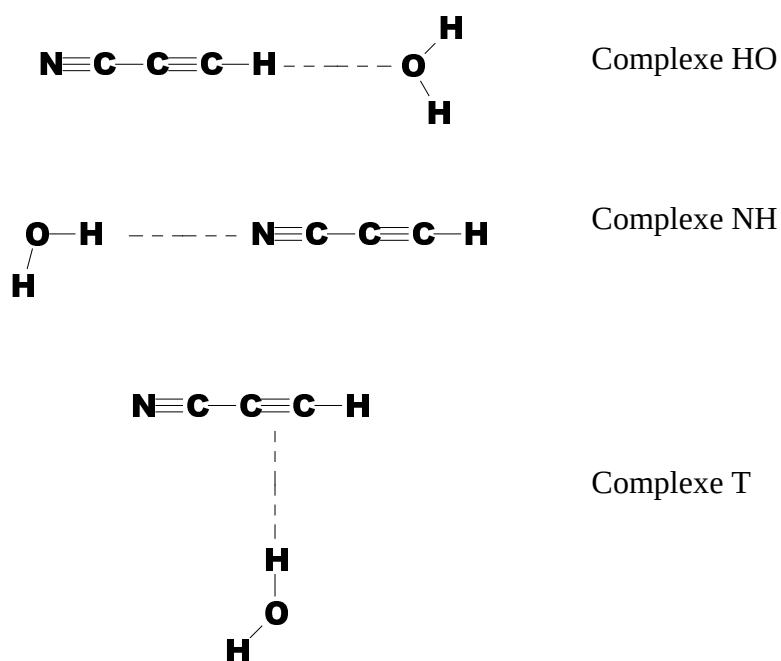


Figure 5.4. : Différentes structures du complexe CA···H₂O envisagées pour les calculs *ab initio*.

Le complexe HO correspond au cas où le cyanoacétylène est un donneur de proton.

Le complexe NH correspond au cyanoacétylène accepteur de proton.

Le complexe T correspond au cyanoacétylène en tant qu'accepteur de proton mais en interagissant par le nuage π de la triple liaison du groupement acétylénique.

Le calcul de géométrie consiste à optimiser l'ensemble des paramètres pour minimiser l'énergie.

Seules les structures HO et NH ont conduit à des complexes stables. La structure T conduit après relaxation aux différents paramètres géométriques à la structure HO. Les résultats des optimisations géométriques sont résumés dans le tableau 5.10.

*Tableau 5.10. : Paramètres géométriques optimisés du cyanoacétylène, de l'eau et des complexes HO et NH calculés en MP2/6-31G(d,p).
Les distances sont en Å, les angles en degré, et ΔE en kJ/mol.*

	HC₃N	H₂O	H₂O...HC₃N Complexe HO	HOH...NC₃H Complexe NH
rN1C2	1.188		1.188	1.186
rC2C3	1.377		1.376	1.376
rC3C4	1.223		1.225	1.223
rC4H5	1.064		1.072	1.064
rO6H7		0.961	0.961	0.964
rO6H8		0.961	0.961	0.961
αH7O6H8		103.9	104.9	103.4
rH5O6			2.057	
rN1H7				2.189
ΔE avec BSSE (kJ/mol)			-20.8	-14.0

Par rapport aux molécules monomères, les paramètres géométriques des deux partenaires, lorsqu'ils sont complexés, sont très peu perturbés.

Cependant, le transfert de charge (cf. Tableau 5.11) observé lors de la complexation implique un profond bouleversement de la répartition électronique de chacun des atomes du cyanoacétylène qui peut se réaliser grâce à la conjugaison de la molécule. La distance calculée entre chacune des molécules est de 2.057 Å pour le complexe HO, ce qui est proche de la valeur expérimentale (2.128 Å) déterminée par Omron *et al.* [Omron *et al.*, 1996]. Pour le complexe NH, la distance entre le cyanoacétylène et l'eau est de 2.189 Å. Ces distances intermoléculaires sont du même ordre de grandeur que celle attendue pour une liaison hydrogène.

Tableau 5.11. : Charges de Mulliken calculées du cyanoacétylène isolé et complexé avec une molécule d'eau après optimisation en MP2/6-31G(d,p).

	Cyanoacétylène	Complexe HO	Complexe NH
N1	-0.433	-0.347	-0.386
C2	0.245	0.091	0.158
C3	0.260	0.253	0.349
C4	-0.377	-0.341	-0.364
H5	0.305	0.315	0.263

D'un point de vue énergétique, les valeurs calculées (-20.8 et -14.0 kJ/mol) pour ces deux complexes indiquent que l'interaction liant ces molécules met en jeu une liaison hydrogène.

Ces calculs montrent aussi, comme l'indiquent les absorbances expérimentales, que le complexe HO est plus stable d'environ 7 kJ/mol que le complexe NH. Ceci confirme les résultats observés en phase gazeuse par spectrométrie micro-onde où seul le complexe HO a pu être observé [Omron et al., 1996]. Selon Legon et Millen [Legon et al., 1992], cette observation en phase gazeuse résulte d'un caractère plus nucléophile qu'électrophile pour la molécule d'eau. Ainsi les complexes $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HX}$ prédominent, c'est le cas des complexes $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HC}_2\text{H}$ [Peterson et al., 1984], $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NCH}$ [Fillery-Travis et al., 1983] et $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCCCCCH}$ [Ohshima et al., 1990].

Cependant, la faible différence énergétique (7 kJ/mol) calculée entre les complexes HO et NH n'est pas incompatible avec l'observation en matrice de ces deux entités. Il est donc possible que le cyanoacétylène puisse jouer à la fois un rôle de donneur et d'accepteur de proton respectivement dans le complexe HO et NH.

Pour affiner et conforter cette analyse, nous avons envisagé le calcul des fréquences de vibration harmoniques des complexes $\text{CA}\cdots\text{H}_2\text{O}$.

3.2.2. Calcul des fréquences harmoniques de vibration des complexes $\text{CA}\cdots\text{H}_2\text{O}$

Comme pour l'étude du complexe $\text{O}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$, nous raisonnerons ici sur les variations de fréquence des modes de vibration des complexes HO et NH par rapport à ceux des molécules

isolées. Les fréquences harmoniques ont été calculées pour les géométries optimisées des complexes HO et NH avec GAMESS 98, et au même niveau de théorie que pour les monomères respectifs.

Les résultats obtenus (Tableau 4.4) confirment l'existence de deux complexes différents. Les deux ensembles de bandes observées dans chacune des régions relatives aux modes ν_1 , ν_2 et ν_5 du cyanoacétylène peuvent être attribuées aux complexes HO pour les bandes à 3218.5, 2263.2, 760.0 cm^{-1} et au complexe NH pour les bandes à 3312.2, 2273.6, 670.4 cm^{-1} . Pour le complexe HO, les forts déplacements en fréquence (théorique et expérimental) des modes ν_1 et ν_5 sont en accord avec l'attaque de l'hydrogène du groupement acétylénique vrai sur l'atome d'oxygène de l'eau. Pour le complexe NH, de faibles déplacements vers les hautes fréquences des modes du cyanoacétylène et des déplacements importants des modes de l'eau sont en accord avec l'attaque de l'atome d'hydrogène de l'eau sur l'atome d'azote du cyanoacétylène.

Dans les autres régions du spectre caractéristiques des modes ν_3 et ν_6 du cyanoacétylène, nous n'observons que les bandes du complexe HO.

Quant au mode ν_4 , il n'est pas observé expérimentalement ni pour les monomères, ni pour les complexes, en raison de sa faible intensité.

Aucune bande de l'eau n'est détectée pour le complexe HO. Ceci peut s'expliquer théoriquement à partir des intensités et des déplacements en fréquence prévus pour chacun des modes. Ainsi les trois modes de l'eau ont des intensités beaucoup plus faibles que les autres modes du complexe HO alors qu'ils apparaissent comme étant les plus intenses pour le complexe NH. De plus, en raison du faible déplacement calculé pour chacun des modes de l'eau dans le complexe HO, il est possible que ceux-ci soient recouverts par les bandes d'absorption du monomère.

Ainsi, nous pouvons affirmer que les deux complexes sont effectivement présents en matrice d'argon, et que le cyanoacétylène joue à la fois le rôle de donneur et d'accepteur d'hydrogène lorsqu'il forme un complexe avec l'eau.

Le rôle du substrat de glace et du champ qu'il génère est cependant susceptible d'altérer d'une manière significative la géométrie des complexes, d'autant plus que les écarts en énergie sont très faibles.

Tableau 4.4. : Déplacements de fréquences expérimentales et calculées (cm^{-1}) du complexe $\text{CA}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta v = \nu \text{ monomère} - \nu \text{ complexe}$), les intensités apparaissent entre parenthèses et sont normées sur la bande la plus intense du composé étudié.
 Les fréquences calculées et attribuées expérimentalement au complexe NH apparaissent en italique.

Expérimentalement						Théoriquement au niveau MP2/6-31G(d,p)					
	Monomère	Complexe (HO)	Complexe (NH)	$\Delta\nu(\text{HO})$	$\Delta\nu(\text{NH})$	Monomère	Complexe (HO)	Complexe (NH)	$\Delta\nu(\text{HO})$	$\Delta\nu(\text{NH})$	
H ₂ O	v3	3739.4 (2)	3713.9 (100)		25.5	4030.7 (44)	4029.7 (15)	4010.5 (100)	1	20.2	
	v1	3639.0 (2)	3600.4 (63)		38.6	3891.9 (5)	3895.4 (4)	3878.1 (95)	-3.5	13.8	
	v2	1589.5 (100)	1597.0 (98)		-7.5	1681.7 (100)	1674.3 (14)	1703.9 (7.1)	7.4	-22.5	
HC ₃ N	v1	3315.9 (100)	3312.2 (36)		2.7	3530.0 (100)		3527.6 (62)		2.4	
		3218.5 (100)		96.4			3419.2 (100)		110.8		
	v2	2268.7 (82)	2273.6 (59)		-4.9	2246.4 (11)		2252.9 (13)		-6.5	
		2263.2 (47)		5.5			2241.4 (10)		5		
	v3	2076.5 (16)	2066.7 (65)	9.8		2051.8 (6)	2045.2 (6)	2058.6 (3)	6.6	-6.8	
	2v5	1318.3 (10)	1327.3 (12)	-9							
	v4					891.1 (0.5)	894.8 (0.0)	898.5 (0.0)	-3.7	-7.4	
	v5	667.3 (52)	760 (3)	-92.7		611.1 (56)	711.4 (10)		-100.3		
			670.4 (10)		-3.1			617.2 (33)		-6.1	
	v6	503.5 (15)	506.1 (3)	-2.6		502.8 (1)	512.6 (0.1)	498.6 (0.01)	-9.8	4.2	

3.3. Approche agrégat

Avant d'aborder l'étude périodique, nous avons modélisé l'interaction qui existe entre une molécule de cyanoacétylène avec un agrégat constitué de six molécules d'eau, motif constitutif de la surface de glace. Il dérive de la glace hexagonale que nous avons précédemment détaillée (Figure 1.1). Les résultats obtenus pour l'étude des complexes $CA \cdots H_2O$ permettent d'envisager que le cyanoacétylène puisse interagir avec la glace soit au niveau d'un doublet libre d'un atome d'oxygène soit au niveau d'un OH libre de la glace. De plus, par analogie avec les résultats obtenus avec l'acétylène [Allouche, 1999], nous avons envisagé une position du cyanoacétylène "couchée" au-dessus de l'agrégat.

Nous avons donc laissé relaxer ces différentes positions sur la surface tout en optimisant les paramètres géométriques de la molécule de cyanoacétylène. Deux positions stables sont obtenues, la première correspondant au cyanoacétylène interagissant avec les OH libres de surface par son atome d'azote (Figure 5.5). La distance entre ces deux atomes, 2.003 Å, est compatible avec celle d'une liaison hydrogène. Par analogie avec l'étude du complexe $CA \cdots H_2O$, cette position est dénommée position NH.

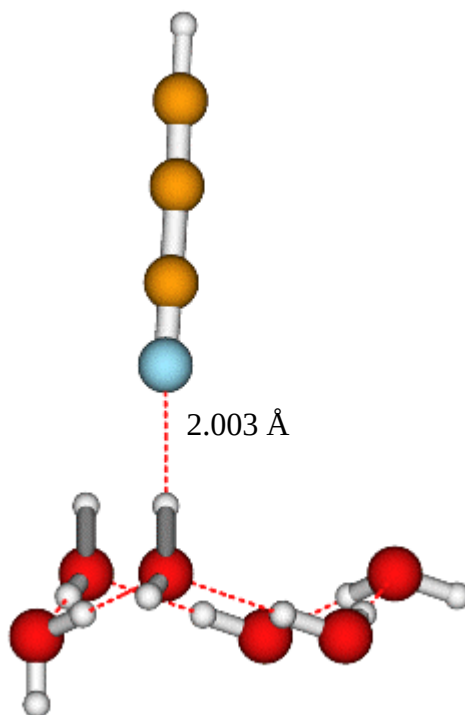
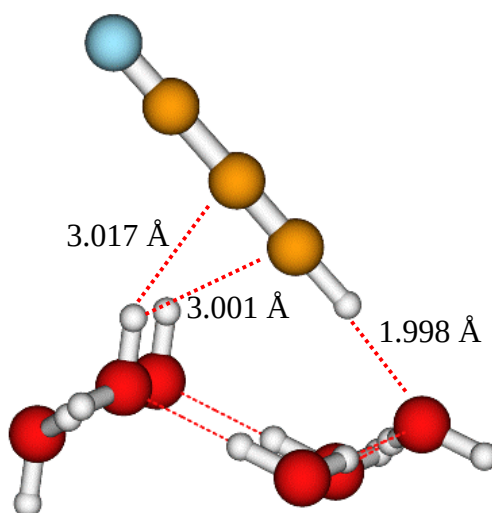


Figure 5.5. : Cyanoacétylène adsorbé sur un OH libre d'un agrégat de six molécules d'eau.
Géométrie en MP2/6-31G(d,p)
Position NH

La deuxième position, dénommée position HO (Figure 5.6), représente le cyanoacétylène interagissant avec un doublet libre de l'oxygène d'une molécule d'eau en surface. La distance calculée entre ces deux atomes, 2.038 Å, indique qu'une liaison hydrogène s'établit entre ces deux molécules. De plus, la molécule apparaît inclinée sur la surface en raison des interactions entre les OH libres de la glace et le système π du cyanoacétylène.



*Figure 5.6. : Cyanoacétylène adsorbé sur un atome d'oxygène libre d'un agrégat de six molécules d'eau. Géométrie optimisée en MP2/G-31g(d,p)
Position HO*

La différence d'énergie entre ces deux positions montre que la position HO est plus stable que la position NH d'environ 8 kJ/mol. Cette différence est relativement faible et comparable à celle obtenue pour les deux complexes $CA \cdots H_2O$ isolés. Ceci nous permet de confirmer qu'expérimentalement, nous observons ces deux types d'adsorption.

Tableau 5.12. : Charges de Mulliken calculées sur le cyanoacétylène isolé et en interaction avec un agrégat de six molécules d'eau après optimisation en MP2/6-31G(d,p).

	cyanoacétylène	Position HO	Position NH
N1	-0.433	-0.456	-0.501
C2	0.245	0.206	0.267
C3	0.260	0.096	0.279
C4	-0.377	-0.252	-0.368
H5	0.305	0.389	0.315

Dans le tableau 5.12, nous avons représenté les charges de Mulliken calculées pour le cyanoacétylène lorsqu'il est adsorbé sur un agrégat de six molécules d'eau dans les deux configurations possibles. Dans le cas de la position NH, on constate un transfert d'électron vers l'azote par rapport au cyanoacétylène isolé. Dans le cas de la position HO, on constate une nouvelle répartition de charge sur l'ensemble de la molécule et plus particulièrement sur le groupement acétylénique vrai ($C\equiv C-H$) ainsi que le renforcement du caractère électrophile de l'atome d'hydrogène.

3.4. Approche périodique

Pour prendre en compte de manière plus exhaustive l'ensemble des effets collectifs et coopératifs de la surface de glace lors de l'adsorption du cyanoacétylène, nous avons réalisé des calculs périodiques. La glace est alors représentée par le même modèle que celui décrit lors de l'adsorption de l'ozone et les positions du cyanoacétylène sont identiques à celles obtenues avec l'approche agrégat. L'énergie des systèmes est calculée de manière à pouvoir comparer les stabilités relatives des positions HO et NH et l'influence du champ cristallin de la glace.

Les Figures 5.7 et 5.8 représentent les positions NH et HO obtenues.

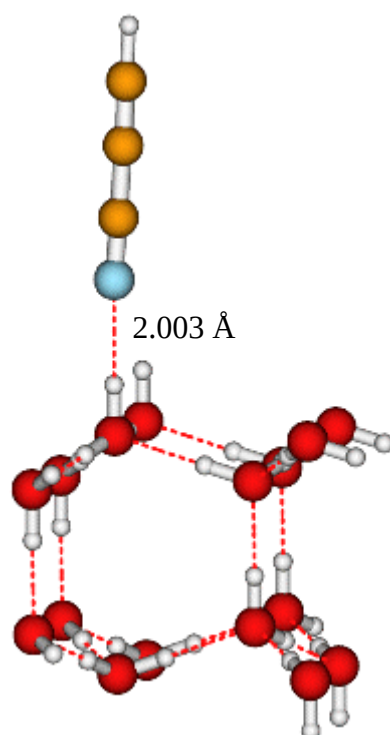


Figure 5.7. : Adsorption du cyanoacétylène sur une surface de glace.
Position NH en PHF/GGA dans la base 6-31G(d,p)

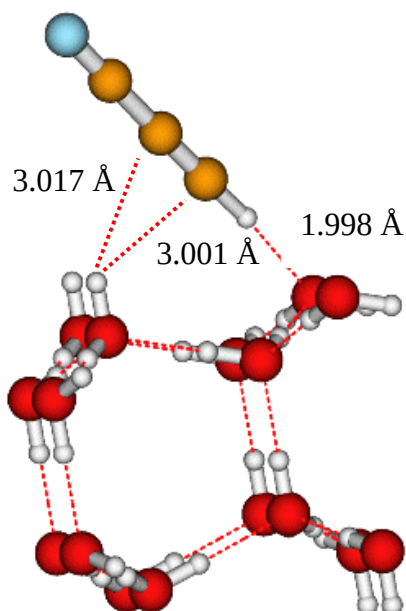


Figure 5.8. : Adsorption du cyanoacétylène sur une surface de glace.
Position HO en PHF/GGA dans la base 6-31G(d,p)

La position HO est plus stable de 6 kJ/mol que la position NH, ce qui indique que les effets collectifs de la glace ne modifient pas la stabilité relative des positions HO et NH. Cependant, la différence d'énergie entre les deux positions est moindre que dans le calcul de type agrégat (8 kJ/mol) alors que les géométries d'adsorption sont rigoureusement identiques.

La faible différence d'énergie entre les deux positions justifie nos observations expérimentales et la caractérisation de ces deux sites d'adsorption.

3.5. Conclusions

La modélisation des complexes $CA \cdots H_2O$ (complexes HO et NH) nous a permis d'effectuer l'attribution de chacune des bandes de vibration que nous observions en matrice d'argon. Cette modélisation s'est révélée primordiale en ce qui concerne la compréhension de ces expériences. Fort de ces résultats, nous avons poursuivi l'étude théorique en déterminant les différents types d'arrangement du cyanoacétylène sur la glace. Les modèles "agrégats" et "périodiques" ont permis de montrer d'une part, l'existence de deux états d'adsorption pour lesquels le cyanoacétylène joue à la fois le rôle de donneur et d'accepteur de proton et d'autre part, que l'interaction stabilisant le cyanoacétylène sur une surface de glace est de type liaison hydrogène.

Ces différentes modélisations montrent que dans tous les cas, la structure de type HO est favorisée. Ces résultats justifient, comme nous l'avons déjà évoqué, l'observation expérimentale des deux types de complexes et des deux sites d'adsorption. Néanmoins, l'évolution de l'occupation des sites d'adsorption avec la température semble contradictoire avec une approche thermodynamique de l'adsorption. En effet, en dessous de 45 K, seul le site thermodynamiquement le moins stable, correspondant à la position NH (l'atome d'azote du cyanoacétylène interagit avec les OH libres de surface) est occupé. Une élévation de température ($T > 45$ K) favorise un changement de site en permettant au cyanoacétylène d'occuper les sites oxygène, thermodynamiquement les plus stables.

Ces résultats semblent indiquer, soit que les sites associés aux OH libres de surface sont cinétiquement favorisés, alors que les sites associés aux atomes d'oxygène de surface sont thermodynamiquement favorisés ; soit qu'il existe une entropie d'adsorption négative qui favorise la forme NH à basse température.

Chapitre 6 : Etude préliminaire de la photodissociation de l’ozone et de sa réaction avec des composés azotés

Ce chapitre présente une première approche de l’étude de la photoréactivité de l’ozone vis-à-vis du cyanoacétylène lorsque ces deux molécules sont adsorbées sur une surface de glace amorphe.

L’étude de la réactivité sur une surface est un problème complexe. En effet, ce genre d’analyse nécessite un certain nombre de pré-requis. L’interaction existant entre les réactifs et la surface doit être parfaitement caractérisée, comme cela a été fait dans les chapitres précédents. Ensuite les potentialités de réaction sans intervention du support doivent être abordées le plus précisément possible, ce qui peut être réalisé en matrice d’argon avec des molécules tests.

Avant d’aborder l’aspect qualitatif de la réaction, nous rappellerons l’influence d’une irradiation UV sur les substrats isolés et sur une surface de glace. Dans nos expériences, nous ne photodissocierons que la molécule d’ozone car celle-ci possède une bande d’absorption électronique dans le domaine UV que nous pouvons irradier à l’aide d’un laser accordable. Ce n’est pas le cas du cyanoacétylène qui possède une bande d’absorption à une longueur d’onde inférieure à 235 nm.

Ensuite, nous aborderons la réactivité de l’oxygène atomique vis-à-vis de différentes molécules azotées en matrice d’argon et sur une surface de glace. Ceci nous permettra de présenter les résultats préliminaires que nous avons obtenus lors de l’irradiation de l’ozone lorsqu’il est co-adsorbé sur cette même surface avec du cyanoacétylène.

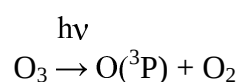
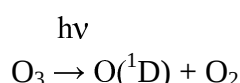
1. Photolyse de l’ozone

1.1. Photodissociation de l’ozone en matrice cryogénique

La molécule d’ozone absorbe dans l’UV-visible. Son spectre électronique est constitué de trois bandes d’absorption distinctes qui sont usuellement dénommées :

- Bande de Chappuis (centrée à 600 nm et s’étendant de 450 à 850 nm)
- Bande de Huggins entre 300 et 360 nm
- Bande de Hartley (centrée à 255 nm et s’étendant de 200 à 300 nm).

La bande la plus intense est la bande de Hartley. L’irradiation UV dans cette bande conduit à la photodissociation de la molécule selon deux processus formant de l’oxygène atomique respectivement dans un état excité et fondamental :



La photolyse de l’ozone en matrice d’argon a donné lieu à de nombreux travaux [Benderskii *et al.*, 1994 ; Bahou, 1997] indiquant que l’atome d’oxygène (${}^1\text{D}$) pouvait relaxer vers l’état fondamental par simple choc avec les parois de la cage ou avec la molécule de dioxygène présente.



Outre cette relaxation, il est intéressant de noter que l’oxygène atomique (${}^3\text{P}$) peut migrer en matrice d’argon [Bahou, 1997 ; Benderskii *et al.*, 1996] et ainsi diffuser en son sein pour réagir avec un dopant différent. L’étude de la diffusion au sein d’une matrice d’azote a aussi été effectuée [Bahou *et al.*, 1997], indiquant que deux processus de diffusion étaient possibles. Le premier, entre 14 et 20 K, a lieu à courte distance et est complètement indépendant de la morphologie de la matrice. Le second est sensible aux défauts de la matrice et a lieu à partir de 20 K. Des calculs semi-empiriques ont été effectués et montrent que la vitesse de diffusion à 25 K est faible ($D=1.4 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$).

1.2. Photolyse de l'ozone adsorbé sur une surface de glace amorphe

De l'ozone adsorbé sur une surface de glace a été photolysé à 255 nm à une température de 15 K de façon à piéger et analyser qualitativement d'éventuels produits de réaction. La bande caractéristique du mode ν_3 de l'ozone disparaît et seules apparaissent une bande relativement large à 2860 cm^{-1} (Figure 6.1) et une autre de très faible intensité à 3670 cm^{-1} . Des travaux antérieurs réalisés par Sedlacek *et al.* [Sedlacek *et al.*, 1989] nous ont permis d'identifier la bande à 2860 cm^{-1} comme étant caractéristique du mode νOH associé de H_2O_2 . La possibilité de formation de H_2O_2 à partir de l'irradiation à 266 nm des complexes de l'ozone avec de l'eau a aussi été montrée en matrice d'argon par Schriver *et al.* [Schriver *et al.*, 1990].

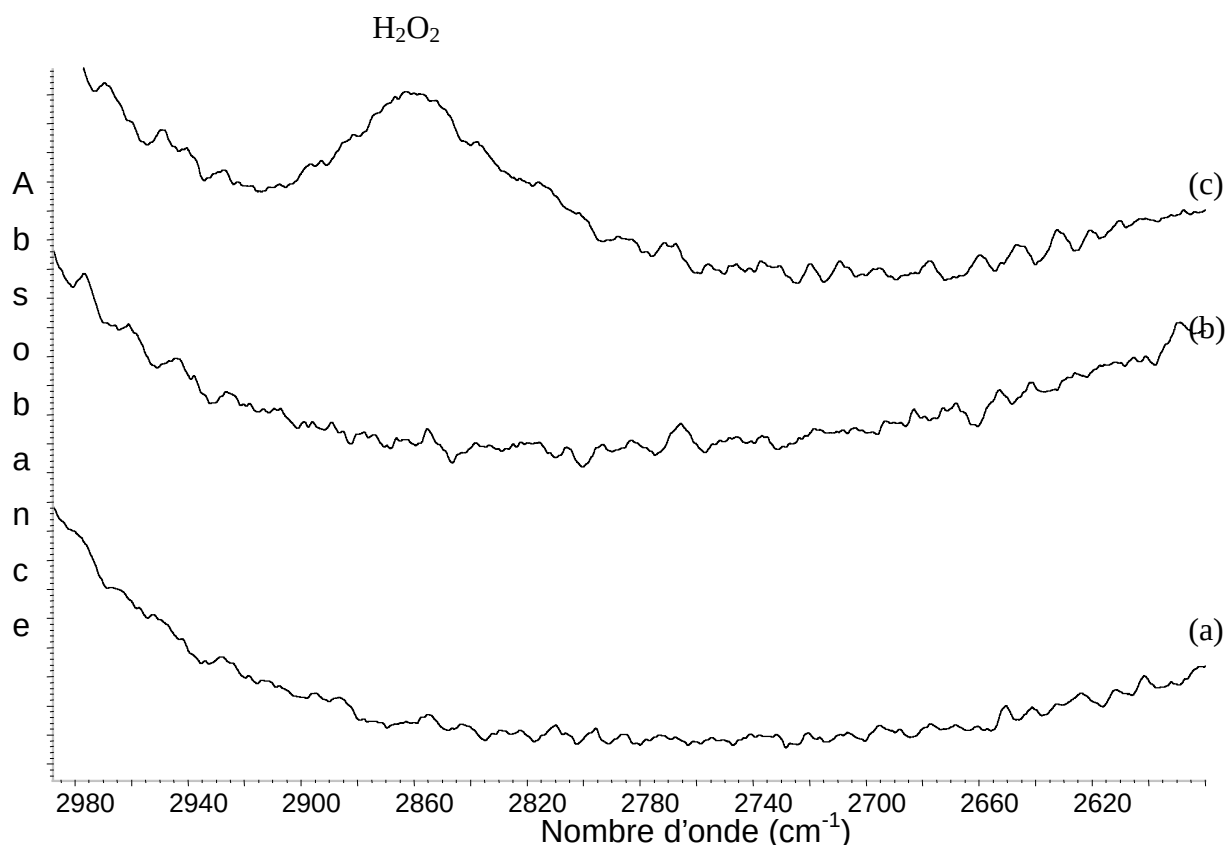


Figure 6.1. : Irradiation à 15 K de l'ozone adsorbé sur une surface de glace amorphe.
(a) Glace seule à 60 K, (b) après dépôt d'ozone à 60 K, (d) après 1h d'irradiation à 255 nm à 15 K.

Sur la figure 6.2, est représenté le résultat de l'irradiation dans la zone des OH libres de surface. Nous constatons que l'adsorption de l'ozone se traduit par le déplacement de ce mode vers les basses fréquences de 62 cm^{-1} (cf. chapitre 4). Lors de l'irradiation, nous observons une diminution de l'absorbance de cette bande déplacée sans que le mode des OH libres de surface ne réapparaisse à sa fréquence originelle de 3695 cm^{-1} . L'analyse de la figure 6.2 spectre c, montre qu'il subsiste une absorbance à 3670 cm^{-1} . Ce déplacement de 25 cm^{-1} du mode des OH libres de surface est très certainement dû à l'adsorption du dioxygène sur la surface de glace, comme l'indique la figure 6.2 (spectre d) qui rend compte de l'effet de l'adsorption du dioxygène déposé à 15 K sur une surface de glace amorphe.

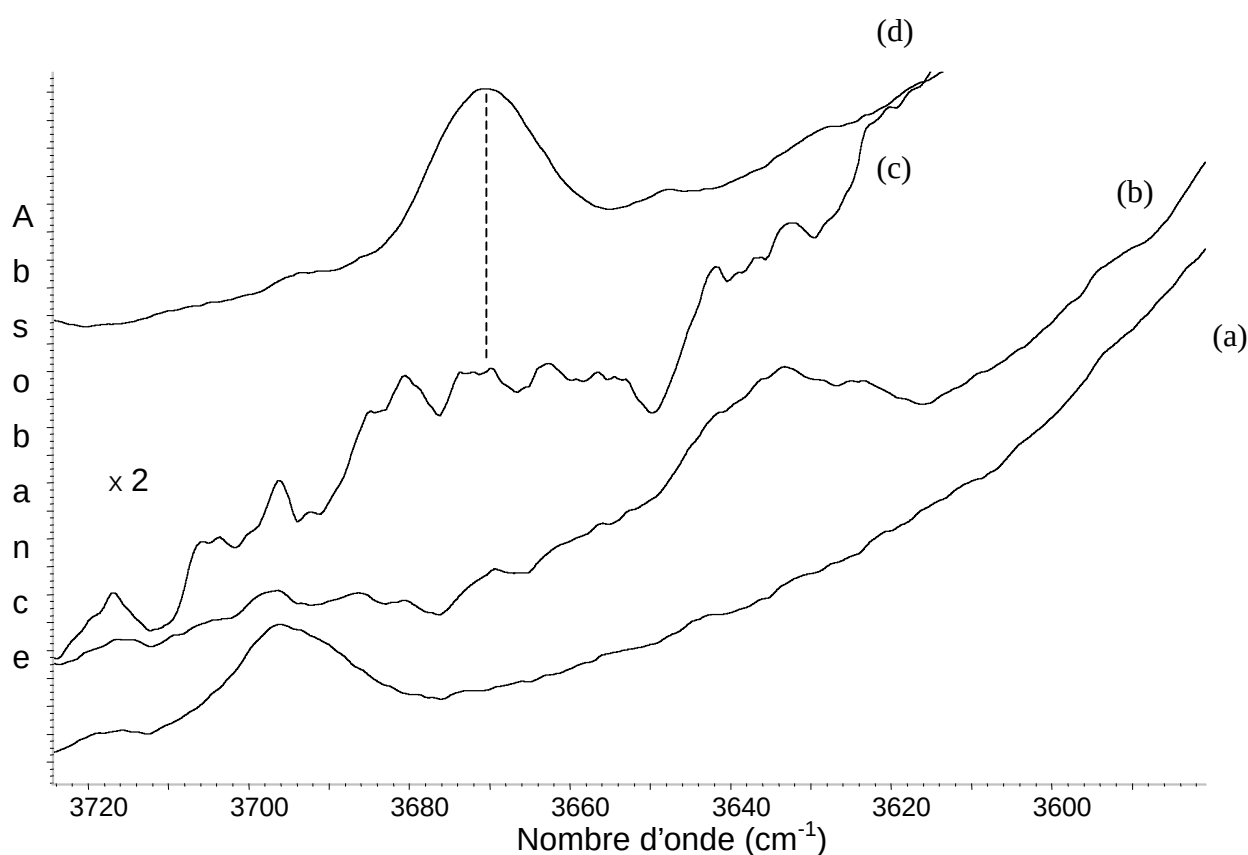


Figure 6.2. : Effet de 1h d'irradiation à 255 nm d'ozone adsorbé sur une surface de glace amorphe.

(a) Glace seule à 60 K, (b) après dépôt d'ozone à 60 K, (c) après 1h d'irradiation à 255 nm à 15 K (d) effet de l'adsorption de dioxygène à 15K sur de la glace amorphe.

Il semble donc que la dissociation de l'ozone sur la surface de la glace conduise à une adsorption du dioxygène sur les OH libres de surface, alors que l'oxygène atomique produit va former H_2O_2 sur la surface de la glace.

2. Réactivité de l'oxygène atomique

2.1. Réactivité en matrice d'argon

Dans le paragraphe précédent, lors de la présentation de la photodissociation de l'ozone en matrice d'argon, nous avons rappelé que l'oxygène atomique pouvait diffuser au sein de la matrice. Des études antérieures ont permis d'exploiter ce phénomène de manière à initier une réactivité avec une tierce molécule. Ainsi Parker et Davis [Parker *et al.*, 1999] ont fait réagir de l'oxygène atomique sur du benzène en matrice d'argon. Plusieurs produits (Figure 6.3) de réaction ont pu être mis en évidence tels que le phénol, la cyclohexadienone, l'oxyde de benzène et le butadienylcétène. Ces mêmes auteurs ont montré que l'oxygène atomique pouvait aussi réagir avec du diméthylacétylène, formant ainsi du diméthylcétène [Parker *et al.*, 1999].

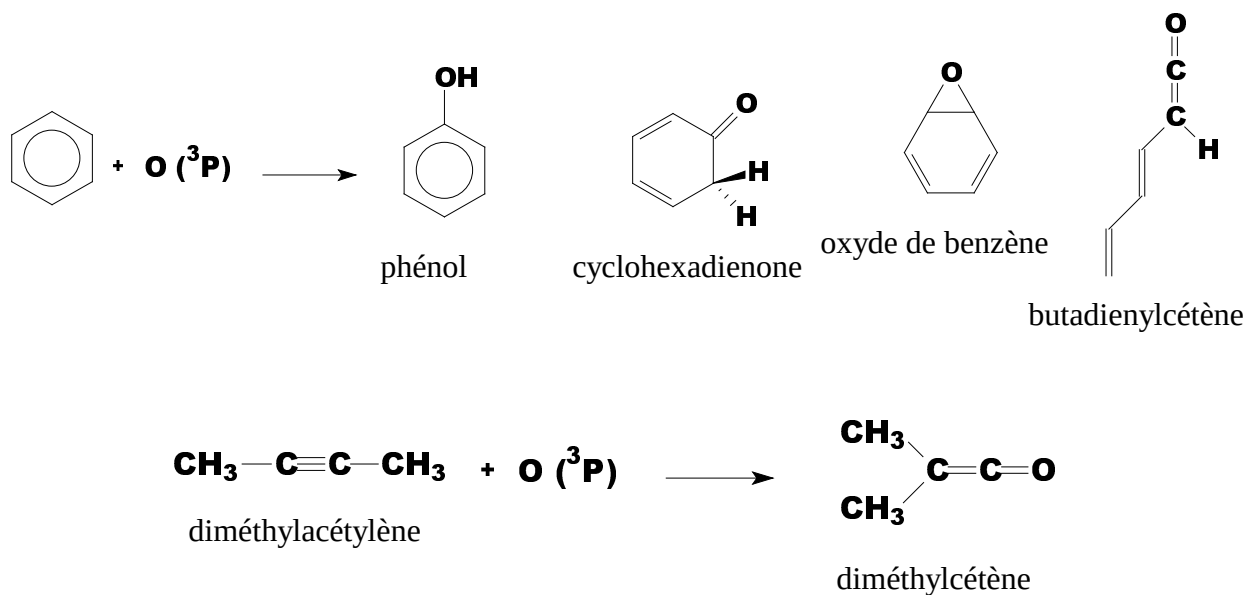


Figure 6.3. : Produit principaux de la réaction de l'oxygène atomique sur du benzène et du diméthylacétylène observés par Parker et Davis [Parker *et al.*, 1999]

Nous avons cherché à vérifier si nous pouvions reproduire ce type de réactivité en matrice d'argon sur des molécules azotées. De manière à pouvoir utiliser les résultats de Parker et Davis comme référence, nous avons décidé de tester la possible réactivité de la pyridine avec l'oxygène atomique. Notre dispositif ne permettant pas de déposer simultanément les deux réactifs, nous avons déposé à 20 K des matrices superposées Pyridine

/Ar//O₃/Ar dans des rapports 1/400//1/400. Nous avons ensuite irradié à 255 nm de façon à photolyser l’ozone.

Au cours de cette irradiation (Figure 6.4), les bandes de la pyridine diminuent d’intensité et de nouvelles bandes apparaissent dans différentes zones spectrales.

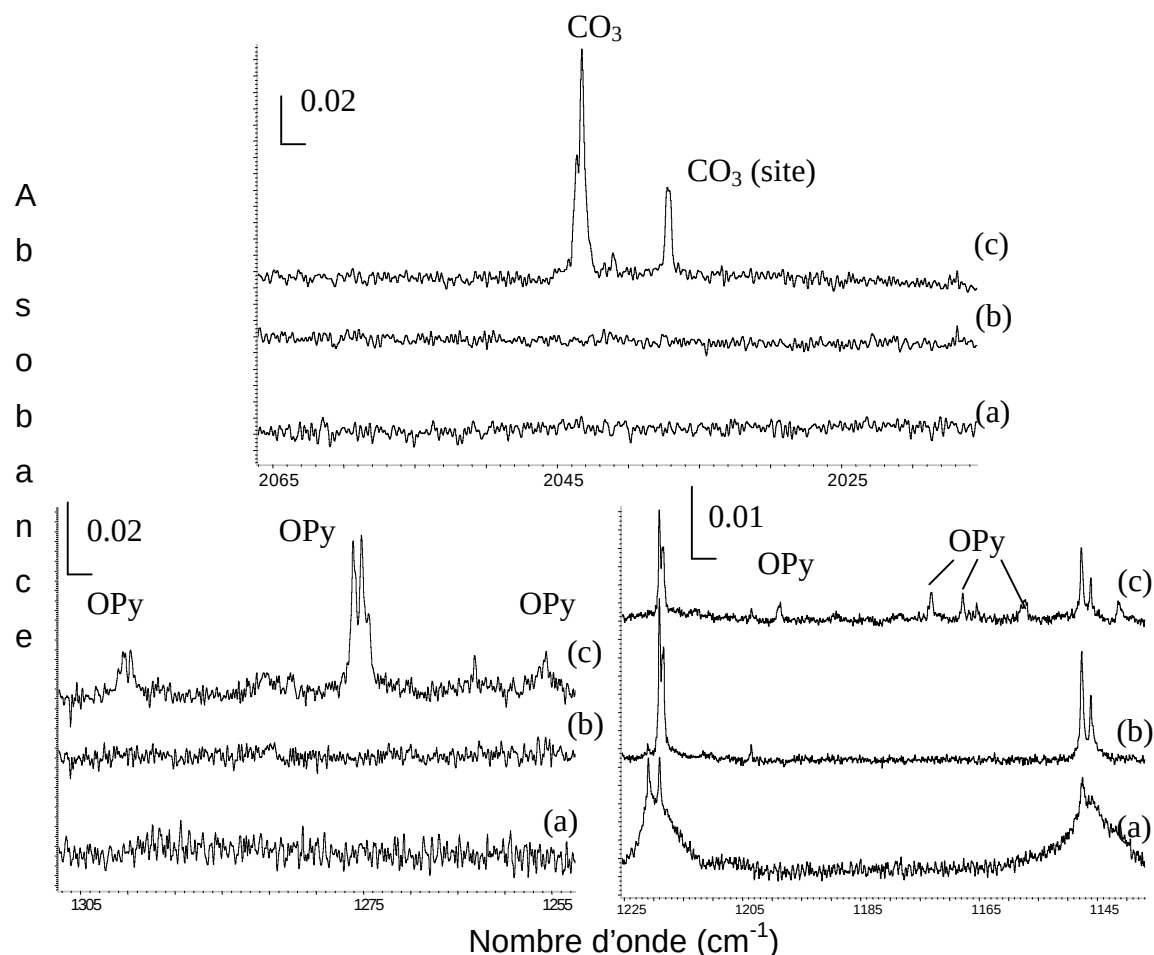
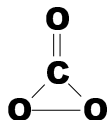


Figure 6.4. : Effet de 5h d’irradiation à 255 nm sur une double matrice Py/Ar//O₃/Ar 1/400//1/400 dans différentes zones spectrales (a) spectre de référence Py/Ar 1/500 à 20 K, (b) double matrice avant irradiation à 15 K, (c) après 5h d’irradiation à 255 nm à 20 K.

Dans la zone autour de 2040 cm⁻¹, apparaît une bande qui pousse systématiquement lors de l’irradiation d’autres double-matrices avec de l’ozone et d’autres dopants. Il s’agit donc d’une réaction parasite se produisant au sein même de la matrice d’ozone. Comme nous l’avons déjà mentionné dans le chapitre 3, il existe du CO₂ en faible quantité dans nos matrices d’ozone. Ce CO₂ réagit avec l’oxygène atomique et forme du CO₃. La caractérisation de cette molécule a été réalisée par photolyse d’ozone en matrice de CO₂ par Moll *et al.* [Moll *et al.*, 1966] et par Jacox et Milligan [Jacox *et al.*, 1971].

Des études théoriques ont été réalisées sur cette molécule [Froese *et al.*, 1993] et il a été montré que la réaction du CO₂ avec l'oxygène atomique dans un état singulet ou triplet conduit bien à la formation de CO₃. Cette même étude a montré que la géométrie la plus stable du CO₃ a une symétrie C_{2v}.



L'expérience de Moll *et al.* [Moll *et al.*, 1966] permet d'effectuer l'attribution des bandes apparaissant à 2043 et 1870 cm⁻¹ dans nos expériences comme relatives au CO₃ (Tableau 6.1).

Tableau 6.1. : Comparaison des fréquences de vibration attribuées au CO₃ lors d'une expérience de photolyse d'ozone dans deux matrices différentes.

Expérience de Moll <i>et al.</i> en matrice de CO ₂	Ce travail en matrice d'argon
2045	2043
1879	1870
1073	
971.9	
593	
568	

Sur la figure 6.4, nous avons aussi représenté les spectres obtenus après irradiation dans d'autres zones spectrales. Les autres bandes apparaissant pendant l'irradiation de cette double-matrice (Py/Ar//O₃/Ar) ont été attribuées à la formation de N-oxyde Pyridine (OPy) [Mielke, 1982, 1983]. A la différence des expériences réalisées avec du benzène [Parker *et al.*, 1999], OPy est le seul produit obtenu (Tableau 6.2). Cependant, des expériences complémentaires avec des concentrations d'ozone différentes sont nécessaires de façon à envisager une possible réactivité de l'oxygène atomique avec le cycle aromatique.

Tableau 6.2. : Bandes apparaissant au cours de l'irradiation à 255 nm à 20 K d'une double matrice Py/Ar//O₃/Ar attribuable à de la N-oxyde pyridine

Bandes apparaissant au cours de l'irradiation à 255 nm d'une double matrice Py/Ar/O ₃ /Ar à 20 K	OPy en matrice d'argon à 42 K d'après Mielke [Mielke, 1983]	Attribution d'après Mielke [Mielke, 1983]
	1606	
	1554	
1481	1478	
	1466	Dimère de OPy
	1461	
	1385	
1300	1291	
	1289	
	1280	Dimère de OPy
1275	1274	Dimère de OPy
	1264	
1255	1258	Polymère de OPy
	1224	
	1184	
1173	1177	
1167	1167	
1141	1147	
	1067	
895	886	
873	883	
	774	
	766	
	761	
	672	
	636	
	542	

Ces expériences confirment bien que l'oxygène atomique diffuse à 20 K dans une matrice d'argon. L'atome diffusant réagit avec l'atome d'azote de la pyridine afin de former de la N-oxyde pyridine (OPy).



2.2. Réactivité sur une surface de glace

2.2.1. Co-adsorption de l'ozone et du cyanoacétylène : évolution thermique

Du cyanoacétylène a été déposé sur une surface de glace amorphe à 80 K, température à laquelle il s'adsorbe sur un site oxygène de la glace. Le système est alors refroidi jusqu'à 50 K, température à laquelle l'ozone est adsorbé. Dès le dépôt d'ozone, le déplacement caractéristique de 62 cm^{-1} vers les basses fréquences du mode des OH libres de surface est observé, nous indiquant que l'ozone s'adsorbe bien sur ce site. L'échantillon est alors soumis à une augmentation graduelle de la température (0.5 K/min). La Figure 6.6 représente l'évolution thermique de l'absorbance intégrée des bandes ν_3 de l'ozone et ν_{CN} du cyanoacétylène.

L'évolution de chacune des deux espèces adsorbées successivement (Figure 6.6) est identique à celle de chacune des espèces adsorbées individuellement (cf. Figure 4.14 et 4.33) sans qu'aucun produit d'une éventuelle réaction thermique entre ces deux molécules ne soit observé dans le domaine de température utilisé.

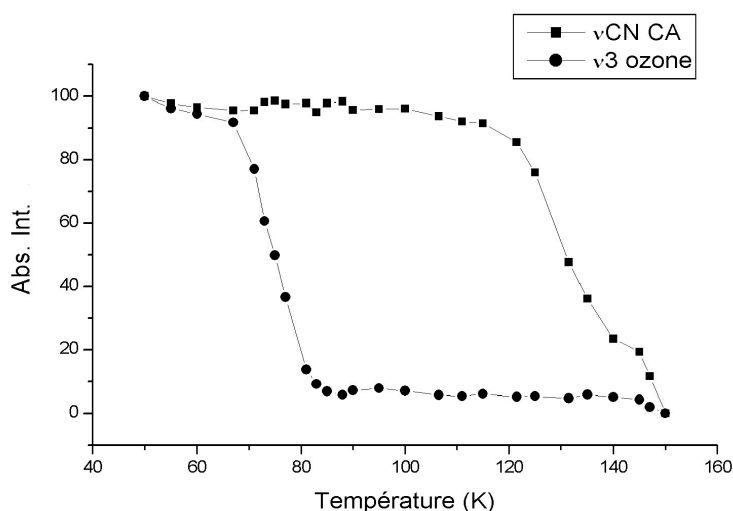


Figure 6.6. Evolution de l'absorbance intégrée normée des bandes des modes ν_3 de l'ozone et ν_{CN} du cyanoacétylène adsorbés successivement sur une surface de glace amorphe puis soumis à une élévation de température de 0.5 K/min .

2.2.2. Co-adsorption de l'ozone et du cyanoacétylène : irradiation à 255 nm

Pour cette expérience, nous avons déposé successivement du cyanoacétylène et de l'ozone sur une surface de glace amorphe à 60 K, température suffisamment élevée pour que l'ozone soit adsorbé sur les OH libres et le cyanoacétylène sur les oxygènes libres. Nous avons ensuite irradié sélectivement l'ozone à 255 nm.

Les résultats de l'irradiation sont reportés sur la Figure 6.6. Dans la zone 2950-2700 cm^{-1} , on constate l'apparition de la bande à 2860 cm^{-1} qui correspond à H_2O_2 , et que nous avons déjà observée lors de l'irradiation à la même longueur d'onde de l'ozone adsorbé seul sur une surface de glace. Cependant l'oxygène moléculaire ne peut être observé car celui-ci désorbe à la température d'irradiation. Dans la zone 2280-2060 cm^{-1} , sont observées la disparition du mode de combinaison de l'ozone ainsi que l'apparition d'une bande de très faible intensité à 2156 cm^{-1} . De plus, on remarque que les intensités des modes ν_2 et ν_3 du cyanoacétylène diminuent légèrement.

Cette diminution d'intensité peut être le résultat d'une réaction entre l'oxygène atomique généré à partir de l'ozone et le cyanoacétylène, le produit de réaction étant caractérisé par une unique bande d'absorption à 2156 cm^{-1} . Le processus de formation de ce produit est soit en compétition avec celui correspondant à la formation de H_2O_2 et de O_2 , soit correspond à une réaction de H_2O_2 avec le cyanoacétylène.

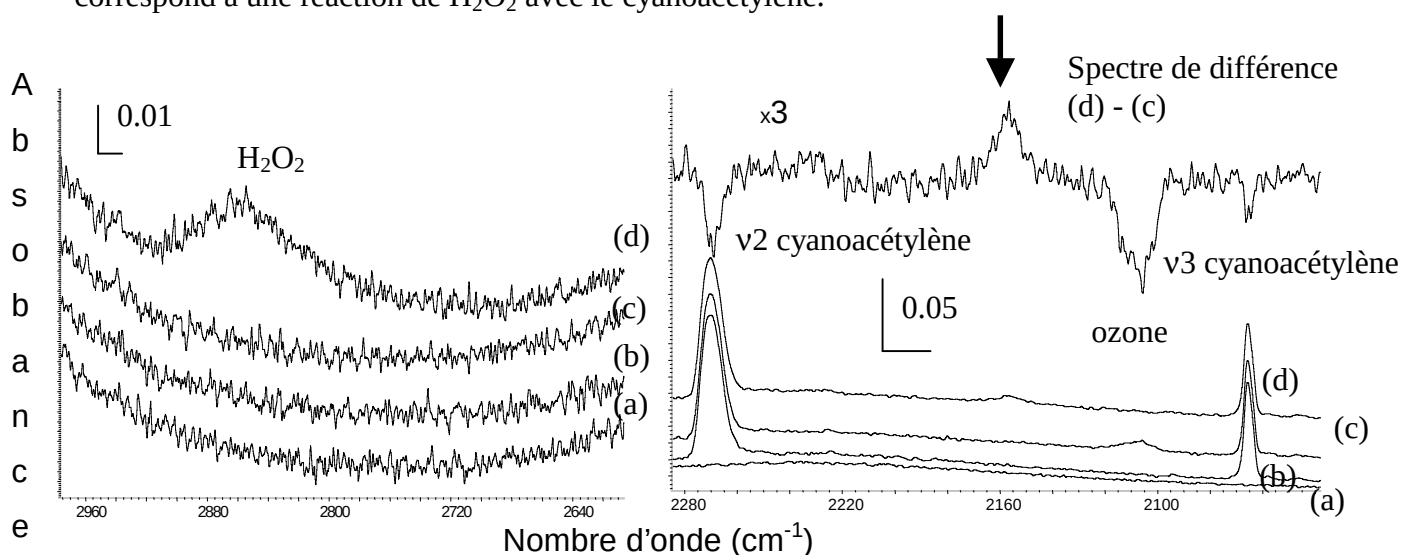
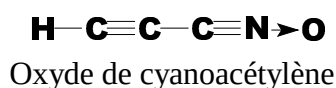


Figure 6.6. : résultat d'une irradiation de 5 min à 255 nm de l'ozone lorsqu'il est co-adsorbé sur une surface de glace amorphe à 60 K.

(a) Glace seule à 60 K, (b) adsorption de cyanoacétylène à 60 K, (c) adsorption d'ozone à 60 K, (d) après 5 min d'irradiation à 255 nm à 60 K

Du fait de l'observation d'une bande unique, aucune attribution n'a pu être réalisée. Des études complémentaires visant à faire apparaître d'autres modes de vibration de produits de réaction sont envisagées. Un des aspects limitant de ce genre d'expérience est la quantité d'oxygène atomique produite car nous travaillons avec une très faible quantité d'ozone qui correspond à une "monocouche".

Toutefois, par analogie avec les résultats obtenus par Parker et Davis et nos résultats obtenus sur la pyridine, deux types de produits peuvent être envisagés : l'oxyde de cyanoacétylène et le cyanocétène :



La bande d'absorption infrarouge à 2156 cm^{-1} laisse supposer qu'il puisse s'agir de la molécule de cyanocétène [Tidwell, 1995].

Conclusion

En vue d'étudier la photoréactivité des molécules d'ozone et de cyanoacétylène adsorbées sur une surface de glace amorphe, nous avons caractérisé leurs sites d'adsorption à l'aide de la spectroscopie infrarouge par Transformée de Fourier.

Sur la glace amorphe, l'ozone s'adsorbe sur les sites correspondant aux OH libres de surface. La désorption a lieu entre 70 et 90 K et l'énergie d'activation de désorption mesurée par la méthode de Désorption Programmée en Température (DPT) est de 20 kJ/mol. Cette valeur est en bon accord avec celle estimée à partir d'un calcul Hartree-Fock périodique. Ces calculs ont, de plus, confirmé la nature électrostatique des forces d'interaction. Le déplacement en fréquence de 62 cm^{-1} du mode correspondant aux OH libres de surface est en bon accord avec la valeur calculée (81 cm^{-1}). Au cours d'un réchauffement, une faible quantité d'ozone (~10%) reste incorporée dans la glace jusqu'à ce que celle-ci cristallise aux environs de 145 K. Cette incorporation résulterait d'une fermeture des pores qui emprisonnent les molécules d'ozone par reconstruction dynamique de la surface. Sur de la glace cristalline obtenue par recuit, l'ozone adsorbé sublime à la même température que l'ozone solide sans qu'aucune phase piégée ne subsiste au sein du réseau.

Sur la glace amorphe, deux états d'adsorption pour le cyanoacétylène ont été détectés. Le premier, appelé NH, existe entre 15 et 45 K et correspond à un arrangement où l'atome d'azote du cyanoacétylène interagit avec un OH libre de surface par liaison hydrogène. Le deuxième, dénommé HO, existe entre 45 et 110 K et présente lui aussi une liaison hydrogène, mais entre l'atome d'hydrogène du cyanoacétylène et un doublet libre d'un atome d'oxygène de la surface de glace. L'énergie d'activation de désorption a été mesurée par DPT pour le deuxième état d'adsorption et est égale à 39 kJ/mol. Le processus d'adsorption du cyanoacétylène sur la glace amorphe à basse température (<45 K) favorise cinétiquement la position NH, tandis qu'à partir de 45 K, la position HO, thermodynamiquement plus stable, est la seule obtenue. Les deux états d'adsorption du cyanoacétylène sur une surface de glace amorphe indiquent que cette molécule joue alternativement le rôle d'accepteur et de donneur de proton. Cette observation est renforcée par la détection de deux complexes cyanoacétylène...eau isolés en matrice cryogénique d'argon dans lesquels le cyanoacétylène joue aussi le rôle d'accepteur et de donneur de proton.

Parallèlement à ces expériences, des calculs utilisant une approche théorique de type *ab initio* ont permis d'une part de définir les différents types d'arrangement de HC₃N sur la glace et d'autre part de confirmer nos hypothèses de travail. Ainsi, sur la surface de glace, pour l'arrangement HO, le cyanoacétylène est stabilisé par une interaction latérale entre le nuage π de la liaison C $\equiv$ C et les OH libres de surface, lui conférant une position oblique sur la surface qui est plus stable d'une dizaine de kJ/mol que la position NH.

D'une manière générale, un bon accord est obtenu entre les calculs théoriques décrivant l'adsorption des molécules étudiées sur la glace et les données expérimentales (énergie d'activation de désorption, déplacements en fréquences...). Ceci valide le modèle périodique utilisé pour représenter la glace et confirme bien que la glace poreuse possède un ordre local à courte distance.

En raison de la spécificité de l'adsorption de chacune des molécules étudiées (O₃ et HC₃N), celles-ci peuvent être utilisées en tant qu'inhibiteur de sites d'adsorption et ainsi aider à la compréhension de l'adsorption d'autres molécules sur une surface de glace.

Le processus de photodissociation de l'ozone adsorbé sur de la glace conduit à la formation de H₂O₂ et d'oxygène moléculaire. La formation de H₂O₂ indique une participation de la surface de glace durant la réaction. Quand l'ozone est co-adsorbé avec le cyanoacétylène, sa photodissociation entraîne la formation des mêmes produits (H₂O₂, O₂) mais aussi d'un autre produit caractérisé par une bande à 2156 cm⁻¹ susceptible d'être un cétène.

Ces résultats montrent que la surface de glace, outre son rôle de support, peut aussi intervenir comme réactif et à ce titre peut jouer un rôle important dans la chimie se développant dans le MIS. Le caractère poreux de la glace peut lui aussi jouer un rôle important dans cette réactivité. Cependant, les observations directes du MIS n'ont pas pu révéler à ce jour la présence des OH libres de surface. La détection du mode des OH libres de surface dans la glace du MIS pourrait renseigner quant à la nature poreuse de la glace interstellaire.

Dans le MIS, une chimie organique peut se développer à la surface de glace des grains interstellaires. Il a été observé que le cyanoacétylène est présent en grande quantité dans le MIS sous forme gazeuse mais jamais dans des grains, bien que sa stabilité soit compatible avec le domaine de température de ces derniers. Une des raisons pouvant expliquer sa non détection dans les grains résulte dans sa forte réactivité.

Bien que préliminaire, l'étude de la photoréactivité de l'ozone et du cyanoacétylène co-adsorbés sur la surface de glace ouvre des perspectives à ce travail.

Ainsi pour identifier le produit de réaction, nous envisageons d'irradier sélectivement l'ozone au sein d'un mélange d'ozone et de cyanoacétylène isolé en matrice d'argon. L'obtention d'une telle matrice nécessite la co-déposition d'un mélange ($\text{HC}_3\text{N}/\text{Ar}$) et (O_3/Ar) à l'aide d'un dispositif de double injection, ce qui permet d'éviter qu'une réaction préalable se produise entre ces deux espèces en phase gazeuse.

L'irradiation du cyanoacétylène adsorbé à la surface de la glace pourrait entraîner la formation de différents produits en raison de l'existence de deux types d'arrangement (HO et NH). L'acquisition récente d'une source d'irradiation résonante avec les bandes du cyanoacétylène (longueur d'onde inférieure à 230 nm) nous permet dès à présent d'envisager une étude plus complète qui pourrait servir de modèle à la chimie du milieu interstellaire.

Bibliographie

- Alder-Golden, S.M.; Langhoff, S.R.; Bansclisher, C.W.; Carney, G.D.; *J. Chem. Phys.*; **1985**, 83, 255
- Allamandola, L.J.; Sandford, S.A.; Valero, G.J. *Icarus*; **1988**, 76, 225
- Allouche, A.; Cora, F.; Girardet, C.; *Chem. Phys.*; **1995**, 201, 59
- Allouche, A.; Verlaque, P.; Pourcin, J.; *J. Phys. Chem. B*; **1998**, 102, 89
- Allouche; *J. Phys. Chem. A*; **1999**, 103, 9150
- Angel, J.R.; Cheng, A.Y.S.; Woolf, N.J.; *Nature*; **1986**, 322, 341
- Aoki, K.; Kakudate, Y.; Yoshida, M.; Usuba, S.; Fujiwara, S.; *J. Chem. Phys.*; **1989**, 91, 778
- Arie, E.; Dang-Nhu, M.; Arcas, Ph.; Graner, G.; Bürger, H.; Pawelke, G.; Khlifi, M.; Raulin, F.; *J. Mol. Spectrosc.*; **1990**, 143, 318
- Audinos, P.; Kahane, C.; Lucas, R.; *Astron. Astrophys.*; **1994**, 287, L5
- Ayers, G.P.; Pulling, D.E., *Spectrochim. Acta*; **1976**, 32A, 1629
- Bahou, M.; Schriver-Mazzuoli, L.; Camy-Peyret, C.; Schriver, A.; Chiavassa, T.; Aycard, J.P.; *Chem. Phys. Lett.*; **1997**, 265, 145
- Bahou, M.; Thèse de l'Université de Paris VI; **1997**
- Barbe, A.; Secroun, C.; Jouve, P.; *J. Mol. Struct.*; **1974**, 49, 171
- Bar-Nun, A.; Dror, J.; Kochavi, E.; Laufer, D.; *Phys. Rev. B*; **1987**, 35, 2427
- Benderskii, A.V.; Wight, C.A.; *Chem. Phys.*; **1994**, 189, 307
- Berland, B.S.; Brown, D.E.; Tolbert, M.A.; George, S.M. *Geophys. Res. Lett.*; **1995**, 22, 3493
- Bernal, J.D.; Fowler, R.H.; *J. Chem. Phys.*; **1933**, 1, 515
- Bjerrum, N.; Structure and Properties of Ice Science; **1952**, 115, 385
- Borget, F.; Chiavassa, T.; Allouche, A.; Aycard, J.P.; *J. Phys. Chem. B*; **2001**, 105, 449
- Borowski, P.; Andersson, K.; Malmqvist, P.; Roos, P.; *J. Chem. Phys.*; **1992**, 97, 5568
- Borowski, P.; Fülcher, M.; Malmqvist, P.; Roos, B.; *Chem. Phys. Lett.*; **1995**, 237, 195
- Boys, S.F.; Bernardy, F.; *Mol. Phys.*; **1970**, 19, 553
- Bragg, W.H.; *Proceedings of the Physical Society*; **1922**; 34, 98
- Brosset, P.; Dahoo, R.; Gauthier-Roy, B.; Abouaf-Marguin, L.; Lakhlifi, A.; *Chem. Phys.*; **1993**, 172, 315

Brucato, J.R.; Castorina, A.C.; Palumbo, M.E.; Satorre, M.A.; Strazzulla, G.; *Planetary and Space Science*; **1997**, 45, 835

Buch, V.; Devlin, J.P.; *J. Chem. Phys.*; **1991**, 94, 4091

Buch, V.; Devlin, J.P.; *J. Chem. Phys.*; **1993**, 98, 4195

Bulanin, K.M.; Alexeev, A.V.; Bystrov, D.S.; Lavalley, J.C.; Tsyganenko, A.A.; *J. Phys. Chem.*; **1994**, 98, 5100

Bulanin, K.M.; Lavalley, J.C.; Tsyganenko, A.A.; *J. Phys. Chem.*; **1995**, 99, 10294

Chaabouni, H; Schriver-Mazzuoli, L.; Schriver, A.; *J. Phys. Chem. A*; **2000**, 104, 6962

Chiar, J.E. ; Tielens, A.G.G.M. ; Whittet, D.C.B. ; Schutte, W.A. ; Boogert, A.C.A. ; Lutz, D. ; van Dishoeck, E.F. ; Bernstein, M.P. ; *Astrophys. J.*; **2000**, 537, 749

Chiavassa, T.; Thèse de l'Université de Provence; **1992**

Cottin, H.; Thèse de l'Université de Paris XII; **1999**

Couturier-Tamburelli, I.; Chiavassa, T.; Pourcin, J.; *J. Phys. Chem. B*; **1999**, 103, 3677

Couturier-Tamburelli, I.; Thèse de l'Université de Provence; **1998**

Crovoisier, J.; Bockelée-Morvan D.; Colom, P.; Despos D.; Paubert G.; *Astron. Astrophys.*; **1993**, 269, 527

Crutzen, P.J.; Arnold, F.; *Nature*; **1990**, 347, 347

Dahoo, P.R.; Jasmin, D.; Brosset, P.; Gauthier-Roy, B.; Abouaf-Marguin, L.; *J. Chem. Phys.*; **1998**, 108, 8541

Dartois, E.; Thèse de l'Université de Paris VI; **1998**

Dartois, E. ; d'Hendecourt, L. ; *Astron. Astrophys.* ; **2001**, 365, 144

Deakyne, C.A.; Meot-Ner, M., Buckley, T.J.; Metz, R.; *J. Chem. Phys.*; **1987**, 86, 2334

DeLeon, R.L.; Mack, K.M.; Muentner, J.S.; *J. Chem. Phys.*; **1979**, 71, 4487

Dello Russo, N.; Khanna, R.K.; *Icarus*; **1996**, 123, 366

Devlin, J.P.; Buch, V.; *J. Phys. Chem. B*; **1997**, 101, 6095

Devlin, J.P.; *J. Phys. Chem.*; **1992**, 96, 6185

Devlin, J.P.; Joyce, C.; Buch, V.; *J. Phys. Chem. A*; **2000**, 104, 1974

Devlin, J.P.; *Physics and Chemistry of Ice*; Maeno et Hondo ed.; Sapporo; **1992**, 183

Dubost, Thèse de l'Université Paris XI; 1975

Ehrenfreund, P. ; Breukers, R. ; d'Hendecourt, L. ; Greenberg, J.M. ; *Astron. Astrophys.* ; **1992**, 1-2, 431

Ehrenfreund, P.; Burgdorf, M.; d'Hendecourt, L.; Greenberg, J.M.; *Adv. Space. Res.*; **1993**, 13, (12)465

Essmann, U.; Geiger, A.; *J. Chem. Phys.*; **1995**, 103, 4678

Falk, M.; Seto, P.F.; *Can. J. Spectrosc.*; **1986**, 31, 134

Ferry, D.; Thèse de l'Université de la Méditerranée; **1997**

Fillery-Travis, A.J.; Legon, A.C.; Willoughby, L.C.; *Chem. Phys. Lett.*; **1983**, 98, 369

Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrzewski, V.G.; Montgomery Jr., J.A.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P.Y.; Cui, Q.; Foresman, J.B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Baboul, A.G.; Stefanov, B.B.; Liu G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres J.L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E.S.; Pople J.A.; *Gaussian 98, Rev. A7* (Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**).

Froese, R.D.J.; Goddard, J.D.; *J. Phys. Chem.*; **1993**, 97, 7484

Gerakines, P.A.; Schutte, W.A.; Ehrenfreund, P.; *Astron. Astrophys.*; **1996**, 312, 289

Gillet, F.C.; Forrest, W.J.; *Astron. J.*; **1973**, 179, 483

Gillies, J.Z.; Gillies, C.W.; Suenram, R.D.; Lovas, F.J.; Schmidt, T.; Cremer, D.; *J. Mol. Spectrosc.*; **1991**, 146, 493

Givan, A.; Loewenschuss, A.; Nielsen, C.; *Vibrational Spectroscopy*; **1996**, 12, 1

Hagen, W.; Allamandola, L.J.; Greenberg, J.M.; *Astrophysics and Space Science*; **1979**, 65, 215

Hallam, H.E.; *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*; Wiley ed.; London; **1973**, 68

Halpern, J.B.; Miller, G.E.; Okabe, H.; Nottingham, W.; *J. Photochem. Photobiology A*; **1988**, 42, 63

Handa, Y.P.; Mishima, O.; Whalley, E.; *J. Chem. Phys.*; **1986**, 84, 2766

Harmony, M.D.; Laurie, V.W.; Kuczkowski, R.L.; Schwendeman, R.H.; Ramsey, D.A.; Lovas, F.J.; Lafferty, W.J.; Maki, A.G.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*; **1979**, 8, 619

Heikkilä, A.; Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M.; *J. Phys. Chem. A*; **1999**, 103, 2945

d'Hendecourt, L.; Allamandola, L.J.; Grim, R.J.A.; Greenberg, J.M.; *Astron. Astrophys.*; **1986**, 158, 119

d'Hendecourt, L. ; Joblin, C. ; Jones, A. ; in *Solid interstellar matter. The ISO revolution*, Les Houches Workshop ; 1998 ; EDPSciences and Springer-Verlag, **1999**

d'Hendecourt L. ; Jourdain de Muizon, M. ; *Astron. Astrophys* ; **1989**, 223, L5

d'Hendecourt L. ; Jourdain de Muizon, M. ; Dartois, E ; Breittellner, M. ; Ehrenfreund, P. ; Benit, J. ; Boulanger, F. ; Puget, J.L. ; Habing, H.J. ; *Astron. Astrophys* ; **1996**, 315, L365

Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B*; **1964**, 136, 864

Holmes, N.S.; Sodeau, J.R.; *J. Phys. Chem. A*; **1999**, 103, 4673

Horning, D.F.; White, H.F.; Reding, A.C.; Nielson, G.; *J. Phys. Chem.*; **1983**, 87, 4295

Horning, D.F.; White, H.F.; Reding, A.C.; *Spectrochim. Acta.*; **1958**, 12, 338

Jacox, M.E.; Milligan, D.E.; *J. Chem. Phys.*; **1971**, 54, 919

Jenniskens, P.; Banham, S.F.; Blake, D.F.; Mc Coustra, M.R.S.; *J. Chem. Phys.*; **1997**, 107, 1232

Jenniskens, P.; Blake, D.F. ; Wilson, M.A.; Pohorille, A.; *Astrophys. J.*; **1995**, 455, 389

Jenniskens, P.; Blake, D.F.; *Astrophys. J.*; **1996**, 473, 1104

Jenniskens, P.; Blake, D.F.; *Science*; **1994**, 265, 753

Jichen, L.; Ross, D.K. *Nature*; **1993**, 365, 327

Job, V.A.; King, G.W.; *Can. J. Chem.*; **1963**, 41, 3132

Kaori, F.; Yoshihiro, O.; *Astrophys. J.*; **1997**, 489, 113

Karpfen, A.; *J. Phys. Chem. A*; **1998**, 102, 9286

Karpfen, A.; *J. Phys. Chem.*; **1996**, 100, 13474

Kerstel, E.R.Th.; Scoles, G., Yang, X.; *J. Chem. Phys.*; **1993**, 99, 876

Khelifi, M.; Raulin, F.; Arie, E.; Graner, G.; *J. Mol. Spectrosc.*; **1990**, 143, 209

Khelifi, M.; Raulin, F.; Dang-Nhu, M.; *J. Mol. Spectrosc.*; **1992**, 155, 77

Khon, W.; Sham, L.; *J. Phys. Rev. B*; **1965**, 13, 4274

Kittel, C.; *Physique de l'Etat Solide*; Dunod; Paris; **1983**

Klotz, A.; *Ecole thématique du CNRS: Chimie Organométallique dans le Milieu Interstellaire*, Hendaye, France; **1998**

Koehler, B.G.; McNeill, L.S.; Middlebrook, A.M.; Tolbert, M.A.; *J. Geophys. Res.*; **1993**, 98 (D6), 10563

Kolesnikov, A.I.; Li, J.; Parker, S.F.; Eccleston, R.S.; *Phys. Rev. B*; **1999**, 59, 3569

Kolos, R.; Grabowski, Z.R.; *Astrophys. Space Sci.*; **2000**, 271, 65

Kolos, R.; Waluk, J.; *J. Mol. Struct.*; **1997**, 408/409, 473

Lacy, J.H. ; Baas, F. ; Allamandola, L.J. ; van de Bult, C.E.P. ; Persson, S.E. ; Mc Gregor, P.J. ; Lonsdale, C.J. ; Geballe, T.R. ; *Astrophys. J.* ; **1984**, 276, 533

Laing, M.; *Structural Chemistry*; **1995**, 6, 397

Lakhlifi, A.; Girardet, C.; Dahoo, R.; Brosset, R.; Gauthier-Roy, B.; Abouaf-Marguin, L.; *Chem. Phys.*; **1993**, 177, 31

Langel, W. ; Fleger, H.-W.; Knözinger, E.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; **1994**, 98, 81.

Laufer, D.; Kochavi, E.; Bar-Nun, A.; *Phys. Rev. B*; **1987**, 36, 9219

Lee, T. J.; Allen, W. D.; Schaeffer, H. F.; *J. Chem. Phys.*; **1987**, 87, 7062

Léger, A.; Klein, J.; De Chevigne, S.; Guinet, C.; Defourneau, D.; Belin, M.; *Astron. Astrophys.*; **1979**, 79, 256

Léger, A.; Ollivier, M.; Altwegg, K.; Woolf, N.J.; *Astron. Astrophys.*; **1999**, 341, 304

Legon, A.C.; Millen, D.J.; *Chem. Soc. Rev.*; **1992**, 71

Leninger, M.L.; Schaeffer, H.F.; *J. Chem. Phys.*; **1997**, 107, 9059

Li, A.; Greenberg, J.M.; *Astron. Astrophys.*; **1997**, 323, 566

Lide, D.R.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; **1997**; 78th Ed.; CRC press

Lobban, C.; Finney, J.L.; Kuhs, W.F.; *Nature*; **1998**, 391, 268

Lugez, C.; Schriver, A.; Levant, R.; Schriver-Mazzuoli, L.; *Chem. Phys.*; **1994**, 181, 129

Machara, N.; Ault, B.; *J. Phys. Chem.*; **1988**, 92, 6241

Majers, D. H.; Bartlett, R. J.; Stanton, J. F.; *J. Chem. Phys.*; **1989**, 91, 1945

Mallinson, P.D.; Fayt, A.; *Mol. Phys.*; **1976**, 32, 473

Manca, C.; Allouche, A.; *J. Chem. Phys.*; à paraître janvier **2001**

Mariey, L.; Lamotte, J.; Hoggan, P.; Lavalley, J.C.; Boulanine, K.; Tsyganenko, A.; *Chemistry Lett.*; **1997**, 835

Masterson, C.M.; Khanna, R.K.; *Icarus*; **1990**, 83, 83

Materer, M.; Starke, U.; Barbieri, A.; Van Hove, M.A.; Somerjai, G.A.; Kroes, G.V; Minot, C.; *Surf. Sci.*; **1997**, 381, 190

Mayer E.; Pletzer, R.; *J. Phys. Chem.*; **1985**, 89, 3474

Mayer E.; Pletzer, R. *Nature*; **1986**, 319, 298

Meyer, D.M.; in *Molecules in Astrophysics: Probes and Process*; Kluwer Academic Publishers; Dordrecht; **1997**, 411

Mielke, Z.; *J. Phys. Chem.*; **1984**, 88, 3288

Mielke, Z.; *Spectrochim. Acta.*; **1983**, 39A, 141

Mishima, O.; Calvert, L.D.; Whalley, E.; *Nature*; **1984**, 310, 393

Mishima, O.; Calvert, L.D.; Whalley, E.; *Nature*; **1985**, 314, 76

Moll, N.G.; Clutter, D.R.; Thompson, W.E.; *J. Chem. Phys.*; **1966**, 45, 4469

Moller, C.; Plesset, M.S.; *Phys. Rev.*; **1934**, 46, 618

Monnier, M.; Thèse d'état, Université de Provence; **1991**

Moureu, C.; Bongrand, J.C.; *Ann. Chim. (Paris)*; **1920**, 14, 47

Murray, C.W.; Handy, N.C.; Amos, R.D.; *J. Chem. Phys.*; **1993**, 98, 7145

Narten, A.H.; Venkatesh, C.G.; Rice, S.A.; *J. Chem. Phys.*; **1976**, 64, 1106

Noll, K.S.; Johnson, R.E.; Lane, A.L.; Domingue, D.L.; Weaver, H.A.; *Science*; **1996**, 273, 341

Noll, K.S.; Roush, T.L.; Cruikshank, D.P.; Johnson, R.E.; Pendleton, Y.J.; *Nature*; **1997**, 388, 45

Ohshima, Y.; Endo, Y.J.; *Chem. Phys.*; **1990**, 93, 6256

Omron, R.M.; Hight Walker, A.R.; Hilpert, G.; Fraser, G.T.; Suenram, R.D.; *J. Mol. Spectros.*; **1996**, 179, 85

Owen, T.; *Strategies for the search for life in the Universe*; **1980**; ed. M.D. Papagiannis, Reidel Publ Co.; 177

Parker, J.K.; Davis, S.R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1999**, 121, 4271

Parker, J.K.; Davis, S.R.; *J. Phys. Chem. A*; **1999**, 103, 7280

Pauling, L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1935**, 57, 2680

Perdew, J. P.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B*; **1986**, 33, 8800.

Peterson, K.A.; Mayrhofer, R.C.; Sibert III, E.L.; Woods, C.; *J. Chem. Phys.*; **1991**, 94, 418

Peterson, K.I.; Klemper, W.J.; *Chem. Phys.*; **1984**, 80, 3073

Petrenko, V.F.; Whitworth, R.W.; *Physics of Ice*; **1999**; Oxford University Press; New York

Pineau des Forêts, G.; Flower, D.; in *Molecules in Astrophysics: Probes and Process*; Kluwer Academic Publishers; Dordrecht; **1997**, 113

Pisani, C.; Canassa, S.; Ugliengo, P.; *Chem. Phys. Lett.*; **1996**, 253, 201

Pople, J.A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K.; Trucks, G.W.; *Chem. Phys. Lett.*; **1989**, 164, 185

Redhead, P.; *Vacuum*; **1962**, 12, 203

Roberts, J.T.; *Acc. Chem. Res.*; **1998**, 31, 415

Rothery, D.A.; *Satellites of the outer planets*; **1992**; Clarendon Press, Oxford.

Rowland, B.; Devlin, J.P.; *J. Chem. Phys.*; **1991**, 94, 812

Rowland, B.; Fisher, M.; Devlin, J.P.; *J. Chem. Phys.*; **1991**, 94, 818

Rowland, B.; Fisher, M.; Devlin, J.P.; *J. Chem. Phys.*; **1991**, 95, 1378

Rowland, B.; Kadagathur, N.S.; Devlin, J.P.; Buch, V.; Feldman, T.; Wojcik, M.J.; *J. Chem. Phys.*; **1995**, 102, 8328

Rowland, B.; Kadagathur, N.S.; Devlin, J.P.; *J. Chem. Phys.*; **1991**, 94, 4091

Rowland, F.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; **1996**, 35, 1786

Samuni, U.; Fraenkel, R.; Haas, Y.; Fajgar, R.; Pola, J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1996**, 118, 3687

Saunders, V.R.; Dovesi, R.; Moetti, C.; Causa, M.; Harrison, N.M.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C.M.; *CRYSTAL 98 user's manual*; **1998**; Universitat di Torino

Schaff, J.E.; Roberts, J.T.; *J. Phys. Chem.*; **1996**, 100, 1451

Schaff, J.E.; Roberts, J.T.; *Langmuir*; **1998**, 14, 1478

Schmidt, M.W.; Baldrige, K.K.; Boatz, J.A.; Elbert, S.T.; Gordon, M.S.; Jensen, J.J.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K.A.; Su, S.; Windus, T.L.; Dupuis, M.; Montgomery, J.A. *J. Comput. Chem.*; **1993**, 14, 1347

Schmitt, B.; Grim, R.; Greenberg, M.; in *22nd Eslab Symposium on Infrared Spectroscopy in Astronomy (ESA-SP290)*, Salamanca, Espagne; **1989**, 213

Schmitt, B.; in *Molecules and Grains in Space; Proceedings of the AIP Conference*, Mont Sainte-Odile, France, 1993. Cambridge and New-York, AIP Press; **1994**, 735-757

Schriver, L.; Barreau, C.; Schriver, A.; *Chem. Phys.*; **1990**, 140, 429

Schriver, L.; Gauthier-Roy, B.; Carrère, D.; Schriver, A.; Abouaf-Marguin, L.; *Chem. Phys.*; **1992**, 163, 357

Schriver-Mazzuoli, L.; de Saxcé, A.; Lugez, C.; Camy-Peyret, C.; Schriver, A.; *J. Chem. Phys.*; **1995**, 102, 690

Schriver-Mazzuoli, L.; Schriver, A.; Lugez, C.; Perrin, A.; Camy-Peyret, C.; Flaud, J.M.; *J. Mol. Spectrosc.*; **1996**, 176, 85

Schutte, W.A.; Allamandola, L.J.; Sandford, S.A.; *Icarus*; **1993**, 104, 118

Schutte, W.A.; Greenberg, J.M.; *Astron Astrophys.*; **1997**, 317, L43

Sedlacek, A.J.; Wight, C.A.; *J. Phys. Chem.*; **1989**, 93, 509

Seki, K.; He, M.; Liu, R.; Okabe, H.; *J. Phys. Chem.*; **1996**, *100*, 5349
 Shallcross, F.V.; Carpenter, G.B.; *Acta. Crystallogr.*; **1958**, *11*, 490
 Shylaja, B.S.; *Bull. Astronomical Soc. India*; **1997**, *25*, 155
 Smith, R.S.; Huang, C.; Kay, B.D.; *J. Phys. Chem. B*; **1997**, *101*, 6123
 Smith, R.S.; Huang, C.; Wong, E.K.L.; Kay, B.D. ; *Surf. Sci.*; **1996**, 367, L13
 Smith, R.S.; Huang, C.; Wong, E.K.L.; Kay, B.D.; *Phys. Rev. Lett.*; **1997**, *79*, 909
 Solomon, S.; Garcia, R.R.; Rowland, F.S.; Wuebbles, D.J.; *Nature*; **1986**, *321*, 755
 Spoliti, M.; Nunziante Cesaro, S.; Mariti, B.; *J. Chem. Phys.*; **1973**, *59*, 985
 Stanton, J. F.; Limpscomb, W. N.; Majers, D. H., Bartlett, R. J.; *J. Chem. Phys.*; **1989**, *90*, 1077
 Stevenson, K.P.; Kimmel, G.A.; Dohnàlek, Z.; Smith, R.S.; Kay, B.D. *Science*; **1999**, *283*, 1505
 Strazzulla, G.; Brucato, J.R.; Palumbo, M.E.; Satorre, M.A.; *Astron. Astrophys.*; **1997**, *321*, 618

 Tammann, G.; *Annalen de Physik, Series 4*; **1900**, *2*, 1
 Tanaka, T.; Morino, Y.; *J. Mol. Spectrosc.*; **1970**, *33*, 538
 Thomas, K.; Hogan, P.E.; Mariey, L.; Lamotte, J.; Lavalley, J.C.; *Catal. Lett.*; **1997**, *46*, 77
 Tidwell, T. ; *Ketenes* ; **1995** ; John Wiley and Sons Ed. ; New York ; 196
 Tielens, A.G.G.M.; Whittet, D.C.B.; in *Molecules in Astrophysics: Probes and Process*; Kluwer Academic Publishers; Dordrecht; **1997**, 51
 Tolbert, M.A.; Middlebrook, A.M.; *J. Geophys. Res.*; **1990**, *95 (D13)*, 22423
 Tsuneda, T.; Nakano, H.; Hirao, K.; *J. Chem. Phys.*; **1995**, *103*, 6520

 Uyemura, M.; Maeda, S.; *Bull. Chem. Soc. Japan*; **1974**, *47*, 2930

 Watts, J.D.; Bartlett, R.J.; *J. Chem. Phys.*; **1998**, *108*, 2511
 Winther, F.; Klee, S.; Mellau, G.; Naïm, S.; Mbosei, L.; Fayt, A.; *J. Mol. Spectros.*; **1996**, *175*, 354
 Wright, M.CH.; Plambeck, R.L.; Wilner, D.J.; *Astrophys. J.*; **1996**, *469*, 216

 Yamaguchi, Y.; Frish, M.J.; Lee, T.J.; Schaeffer, H.F.; Binkley, J.S.; *Theoret. Chim. Acta*; **1986**, *69*, 337

Yang, X.; Kerstel, E.R.Th.; Scoles, G.; Bemish, R.J.; Miller, R.E.; *J. Chem. Phys.*; **1995**, *103*, 8828

Yang, X.; Pearson, R.Z.; Lehmann, K.K.; Scoles, G.; *J. Chem. Phys.*; **1996**, *105*, 10725

Yates, J.T.; *Methods Exp. Phys.*; **1985**, *22*, 425

Zhang, Q.; Buch, V.; *J. Chem. Phys.*; **1990**, *92*, 1512

Zhang, Q.; Buch, V.; *J. Chem. Phys.*; **1990**, *92*, 5004