

**Photolyse des nitrates dans la glace :
Effet de surface**

Par

Patrick Marchand

Thèse présentée au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, mai 2010



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 978-0-494-62819-5
Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-62819-5

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

Le 10 mai 2010

*le jury a accepté la thèse de Monsieur Patrick Marchand
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Patrick Ayotte
Directeur de recherche
Département de chimie

Professeur Pierre Harvey
Membre
Département de chimie

Professeure Jennifer Murphy
Membre externe
Université de Toronto

Professeur Serge Lacelle
Président rapporteur
Département de chimie

Sommaire

Les NO_x sont reconnus pour être des molécules importantes dans la régulation de la capacité oxydative de l'atmosphère où ils entrent dans le cycle de production de l'ozone. Lorsque ces molécules se retrouvent en phase aqueuse, elles se transforment en acide nitrique par la réaction $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$ et peuvent alors se déposer dans les calottes glaciaires lors de précipitations. Toutefois, des mesures de concentration de nitrate dans l'atmosphère aux pôles ont révélées un relâchement d'une grande quantité de NO_x lors des périodes d'ensoleillement. Bien qu'une réaction photochimique des nitrates ait été mise en cause pour expliquer ce phénomène, les tentatives de modélisation des flux observés se sont avérées inadéquates, ces calculs donnant des flux modélisés plus faibles que ceux observés dans le milieu naturel. Les résultats présentés ici tenteront donc de déterminer si une augmentation du taux de photolyse est possible lorsque les molécules sont adsorbées à la surface de la glace plutôt que diluées dans la masse.

Dans un premier temps, l'appareil d'analyse de surface cryogénique construit à l'Université de Sherbrooke a été utilisé pour déterminer si l'acide nitrique se dissociait à la surface de la glace à faible température. Tout d'abord, des films mixtes $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ ont été faits à différentes fractions molaires. Ceci a permis d'obtenir les constantes optiques caractéristiques de l'acide nitrique moléculaire et dissocié. Ces constantes optiques ont été utilisées pour modéliser des spectres infrarouges de films stratifiés où l'acide nitrique était déposé sur un film de glace pure. En comparant les spectres modèles avec ceux obtenus expérimentalement, il a été observé que les premières couches de HNO_3 déposées sur la glace à faible température se dissolvaient dans la glace pour mener à la dissociation. Une fois cette couche de transition dépassée, l'acide nitrique moléculaire s'adsorbait, l'épaisseur de la couche de transition augmente avec la température.

L'augmentation du taux de photolyse à la surface de la glace pourrait être favorisée par un bris de symétrie des orbitales n et π^* du nitrate. Ce bris de symétrie permettrait de favoriser le dipôle de transition, donc d'augmenter l'absorption de cette transition. Des calculs de chimie quantique ont donc été faits pour vérifier si la déformation du NO_3^- faciliterait les transitions électroniques menant à la photolyse. Les déformations provoquées consistent en l'étirement d'un lien NO, au changement de l'angle polaire et au changement de l'angle azimutal. De ces trois déformations, seul le changement de l'angle azimutal a permis de voir une augmentation considérable de la force d'oscillateur. Cette déformation a également été simulée dans des agrégats de 1 à 3 molécules d'eau et une augmentation maximale de 0 à 0,0125 de la force d'oscillateur a été observée pour le dihydrate. De plus, la simulation a montrée que la solvation délocalisait le nuage électronique, ce qui pourrait avoir pour effet de diminuer la force d'un des liens et ainsi briser la résonance existante dans l'ion nitrate.

Finalement, la comparaison du taux de photolyse de surface par rapport à celui de la masse a été effectuée par l'appareil d'analyse des surfaces. L'irradiation a été faite sous ultrahaut vide pour éviter la contamination de l'échantillon et une lampe au Xenon de 1000 W a été utilisée comme source lumineuse. Les résultats montrent tout d'abord que la spectroscopie infrarouge n'est pas une méthode assez sensible pour observer la photolyse d'une quantité inférieure à une monocouche d'acide nitrique déposée sur ou dans la glace. La spectroscopie de masse par désorption thermique a toutefois permis de mesurer un taux de photolyse de $0,05 \text{ h}^{-1}$ lorsque les nitrates sont déposés à la surface. Lorsqu'ils sont dissous dans la masse, la photolyse semble suivre deux taux différents. Au début de la photolyse, un taux de $0,0125 \text{ h}^{-1}$ a été observé et par la suite, le taux a diminué à $0,0029 \text{ h}^{-1}$. Ceci peut s'expliquer par les propriétés de transport dans la masse lors de la déposition de la couche supérieure de glace. Ainsi, les nitrates qui se seraient déplacés plus près de la surface auraient une photolyse plus rapide. Des mesures du taux de photolyse dans la phase liquide ont également montré que l'absorption des nitrates sur

la surface de la glace permettait une augmentation du taux de photolyse d'un facteur 10 par rapport au liquide.

Remerciement

Il y a tant de monde que je voudrais remercier et si peu de place pour le faire que je voudrais commencer par remercier toutes les personnes qui ont croisé mon parcours au cours des dernières années. À votre façon, vous m'avez permis d'atteindre la fin de mon projet. Je pense ici à tous ceux que j'ai eu la chance de côtoyer dans mes activités sociales, sportives et même professionnelles. Sans vous, ces années auraient été beaucoup plus difficiles.

Je voudrais également remercier les professeurs Serge Lacelle, Pierre Harvey et Jennifer Murphy pour avoir accepté d'être sur mon jury.

De façon plus personnelle, je tiens à remercier la première personne qui m'a fait réaliser que j'avais le potentiel de faire un doctorat. Je parle ici de mon mentor, patron, ami, le Pr Patrick Ayotte. Durant ces années, il a été pour moi une source de référence inépuisable. Sa générosité, sa patience, sa passion de la science et sa détermination m'ont donné la motivation nécessaire à continuer dans les moments les plus difficiles. Je ne saurais jamais assez le remercier d'avoir cru en moi.

Au cours des années passées dans le laboratoire, j'ai vu passer mon lot d'étudiants qui étaient des collègues et qui sont devenus des amis. Merci à Martin Hébert, Samuel Rioux, Frédérick Perreault, François Cholette et Guillaume Marcotte. Je veux aussi remercier les étudiants du laboratoire Soldera qui m'ont fait comprendre et apprécier la chimie théorique. Un merci tout spécial également à Stéphanie Pronovost qui a recueilli, pendant son stage, les données de photolyse en phase aqueuse.

Toutefois, un doctorat ne se réalise pas seulement au laboratoire, les temps de détente sont toujours appréciés tout comme les gens avec qui on les passe. Pour ces moments, je voudrais remercier particulièrement Jasmin, Amos, Manu, Pat Arpin, Pat Laflamme, Luc,

Laurent, Hugues, Dave, Étienne et FLQ avec qui j'ai passé des moments mémorables à Sherbrooke. Je m'en voudrais également d'oublier ma gang de Warwick qui m'a permis de complètement décrocher de la chimie quand le besoin se faisait sentir. Merci à Dan, François, Audrey, Francis, Sunny, Josi, Kevin, Felix, Ludo, Tiger, Marie-Ève, Éric et tous les autres.

Pour le soutien moral, je veux remercier ma, ou plutôt mes, famille. Je parle ici de mes frères et sœurs, Nicole, Jean-Claude, Pierre-André, Anita, Nelly, Sébastien et Jennifer et de ma famille par alliance qui m'ont accueilli comme membre à part entière. Raymond et Claudette, merci pour tout.

Je tiens à prendre un moment spécial pour remercier les deux personnes sans qui tout ça n'aurait pu arriver. Je parle ici de mes parents André et Michèle qui ont fait tous les sacrifices nécessaires pour permettre à leurs enfants d'accomplir ce qu'ils voulaient dans leurs vies. Je leur serais éternellement reconnaissant pour ce sacrifice.

Pour terminer, je voudrais remercier une personne qui a été à mes côtés pendant tout ce temps et que j'aime plus que tout au monde. Merci Véro, merci d'être resté, merci de m'avoir encouragé et enduré. Je ne saurais comment te remercier de ton dévouement et de ton amour.

Je remercie également l'université de Sherbrooke, le CRSNG et le FQRNT pour leur soutien financier

Table des matières

Sommaire	ii
Remerciement	v
Table des matières.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Liste des figures	x
Introduction.....	1
Chapitre 1 : La glace de laboratoire et les études de modèles de chimie atmosphérique hétérogène	15
1.1 Morphologie.....	17
1.2 Défauts et transport dans la structure cristalline	20
1.3 Propriétés optiques de la glace.....	23
1.4 La surface de la glace.....	25
1.5 Ségrégation des impuretés lors de la congélation	27
Chapitre 2 : Appareillage et méthode expérimentale.....	29
2.1 Montage expérimental	29
2.2 Les techniques de déposition et leurs calibrations.....	32
2.2.1 <i>Déposition à l'aide d'un faisceau moléculaire</i>	32
2.2.2 <i>Déposition par l'augmentation de la pression partielle dans la chambre d'analyse</i> 35	
2.2.3 <i>Films mixtes et stratifiés</i>	36
2.3 Sources lumineuses pour la spectroscopie et la photolyse.....	37
2.3.1 <i>Spectroscopie infrarouge par réflexion absorption (RAIRS en anglais reflection absorption infrared spectroscopy)</i>	37
2.3.2 <i>Système laser</i>	39
2.3.3 <i>Lampe au Xenon</i>	41
2.3.4 <i>Comparaison OPO et lampe</i>	42
Chapitre 3 : Adsorption de l'acide nitrique sur la glace amorphe	43
3.1 Revue de la littérature	43
3.2 Méthodologie	50
3.2.1 <i>Modèle de Fresnel et simulations numériques</i>	51

3.3	Résultats	58
3.3.1	<i>Films mixtes</i>	58
3.3.2	<i>Extraction des constantes optiques</i>	61
3.3.3	<i>Films stratifiés</i>	66
Chapitre 4 : Bris de symétrie à la surface		74
4.1	Revue de la littérature	75
4.2	Méthodologie	77
4.3	Résultats	79
4.3.1	Structure électronique de NO_3^-	79
4.3.2	Structure électronique du NO_3^- Hydraté : Modèle d'agrégats $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ avec $n=1-3$	86
Chapitre 5 : Photochimie		95
5.1	Revue de la littérature	95
5.1.1	<i>Photolyse des nitrates dans la masse</i>	96
5.1.2	<i>Photolyse des nitrates sur la surface</i>	99
5.2	Méthodologie	101
5.2.1	<i>Phase aqueuse</i>	101
5.2.2	<i>Phase solide</i>	102
5.3	Résultats	103
5.3.1	<i>Phase aqueuse</i>	103
5.3.2	<i>Phase solide</i>	112
Conclusion		123
Bibliographie		126

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition en acide nitrique des différentes monocouches adsorbées sur la glace à 45 et 80K.....	72
Tableau 2 : Énergie des orbitales moléculaires pour l'ion NO_3^-	81
Tableau 3 : Géométrie des orbitales n et π^* pour les agrégats $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ où $n=0-3$	88
Tableau 4 : Réactions incluses dans le mécanisme de la transformation photochimique du NO_3^- et du NO_2^- dans la neige (106)	99
Tableau 5 : Résumé des taux de photolyse obtenus selon les sources d'irradiation.....	111

Liste des figures

Figure 1 : Cycle de l’ozone dans l’atmosphère. L’importance du NO et du NO ₂ dans le cycle est démontrée aux étapes 3 à 5 (2).....	2
Figure 2 : Source des nitrates (1)	2
Figure 3 : Processus physiques et chimiques impliqués dans les interactions air-neige à l’échelle de l’amas de neige et à celle du cristal dans le graphique de droite, gradient de température selon la profondeur dans la neige (10).....	5
Figure 4 : Profil vertical des NO _x dans l’air interstitiel de l’amas neigeux et dans la couche limite atmosphérique à Summit au Groenland le 23 juin 2000 (10)	6
Figure 5 : Coefficients d’extinction molaire du NO ₃ ⁻ , du NO ₂ ⁻ et du H ₂ O ₂ (26).....	7
Figure 6 : Réactions photochimiques primaires et subséquentes lors de la photolyse du NO ₃ ⁻ en solution (27).....	10
Figure 7 : Réactions photochimiques primaires et subséquentes lors de la photolyse du NO ₂ ⁻ en solution (27).....	11
Figure 8 : Graphique du haut : flux solaires mesurés dans la neige à des profondeurs de 1mm (courbe ayant un flux plus élevé) et 5 cm. Graphique du bas : taux de photolyse aux mêmes profondeurs. (28)	12
Figure 9: Processus possibles lors de l’adsorption de HNO ₃ sur la glace sous irradiation UV	15
Figure 10 : Diagramme de phase de l’eau	17
Figure 11 : Simulations de la morphologie d’un film de glace amorphe (50 MC) pour différents angles d’incidence (θ) des molécules d’eau (en noir) lors de la croissance d’un film de glace avec un faisceau moléculaire (30).....	19
Figure 12 : Représentation schématique des défauts ponctuels protoniques dans la glace (32).....	21
Figure 13 : Représentation schématique du montage expérimental	30
Figure 14 : Représentation schématique de la structure de la bicouche d’eau adsorbée sur le Pt(111) (66)	32

Figure 15 : Spectres TPD de l'eau utilisée pour la calibration du flux du faisceau moléculaire après une déposition à 80 K	33
Figure 16 : Préparation de film a) mixte et b) stratifié	36
Figure 17 : Longueurs d'onde disponibles à la sortie de l'OPO.....	40
Figure 18 : Spectre de fluence de la lampe au Xenon de 1000W utilisée pour effectuer la photolyse des nitrates à une distance de 0,5 m (67).....	41
Figure 19: Minimum global et local pour l'agrégat d'acide nitrique tétrahydraté (71)....	44
Figure 20 : Exemple de cellule de simulation utilisée par Bianco et al. pour étudier la dissociation de HNO ₃ (74)	45
Figure 21 : Configuration initiale pour l'adsorption de HNO ₃ perpendiculaire (gauche) et parallèle (droite) à la surface (73).....	46
Figure 22 : Spectres SFG de l'acide nitrique à la surface de solutions aqueuses à 295K (78).....	47
Figure 23 : Représentation des deux structures moléculaires de l'acide nitrique à la surface de l'eau identifiées par génération de fréquences sommes. La figure B est à l'interface, donc l'oxygène libre est en fait dans l'air. (78).....	48
Figure 24 : Cinétiques de dissociation/dissolution de l'acide nitrique dans la glace cristalline à 145 K en fonction des bandes d'étirements NO pour l'acide nitrique moléculaire (a) et l'ion nitrate (b) (80)	49
Figure 25 : Diminution du pK _a lorsque l'on diminue la température. À faible température, la dissociation est favorisée pour tous les acides de la série.....	50
Figure 26 : Réflexions multiples aux interfaces en spectroscopie RAIRS	51
Figure 27 : Réflexion et réfraction en spectroscopie infrarouge: le modèle d'optique classique des interfaces	52
Figure 28 : Propagation d'une onde dans le modèle à une strate.....	54
Figure 29 : le modèle de Fresnel à une strate.....	54
Figure 30: Le principe de fonctionnement du modèle numérique	56

Figure 31 : Spectre infrarouge de 50 MC de glace amorphe (noir), 50 MC de HNO ₃ pur (rouge) et 50 MC d'acide nitrique 20% dans l'eau dans lequel HNO ₃ est dissocié (vert). Les spectres ont été décalés pour plus de clarté.....	59
Figure 32 : Agrandissement des spectres de la Figure 31 montrant les changements dans le spectre infrarouge lors de la dissociation de HNO ₃	59
Figure 33 : Film mixte HNO ₃ /H ₂ O à 45K	61
Figure 34 : Résultats d'ajustement (symboles) sur les spectres expérimentaux (lignes) pour la glace amorphe (noir), l'acide nitrique pur (rouge), et le trihydrate d'acide nitrique (vert).....	62
Figure 35 : Coefficients d'absorption (k) pour les spectres de la Figure 33	63
Figure 36 : Comparaison des k à 45 K (noir) et 80 K (rouge) avec les données de Toon (86) (vert) obtenues à 130 K	64
Figure 37 : Comparaison entre les spectres modélisés pour l'adsorption de HNO ₃ moléculaire (droite) et les spectres expérimentaux (gauche) pour l'addition successive, de 5 doses de 1MC d'acide nitrique, sur la glace amorphe propre (noir) à 45K.....	67
Figure 38 : Spectres de différence lors de l'adsorption de 4 MC d'acide nitrique sur la glace amorphe à 45 K	68
Figure 39 : Spectres de différence expérimentaux (noir) et résultats de modélisation (rouge) pour l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace amorphe à 45 K	69
Figure 40 : Spectres de différence expérimentaux (noir) et résultat de modélisation (rouge) pour l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace amorphe à 80 K	70
Figure 41 : Différence dans l'intensité du continuum lors de l'adsorption séquentielle de 5 MC d'acide nitrique sur la glace à 45 K (panneau du haut), 80 K (milieu) et 120 K (bas).	71
Figure 42 : Comparaison entre les spectres expérimentaux et théoriques avec mélange et dissociation	73
Figure 43 : Orbitales impliquées dans la transition $n \rightarrow \pi^*$	75
Figure 44 : Structures limites de résonance du NO ₃ ⁻ (100).....	76
Figure 45 : Structures optimisées pour les agrégats NO ₃ ⁻ (H ₂ O) _n n=0-3 (71)	77

Figure 46 : Déformations apportées sur l'ion NO_3^- stable (a) : élongation (b), changement de l'angle polaire (c) et azimutal (d) d'un lien NO intramoléculaire.....	78
Figure 47 : Formation des orbitales moléculaires pour l'ion NO_3^-	80
Figure 48 : Changement dans la force d'oscillateur (bas) et dans l'énergie de transition (haut) pour les transitions 1 (noir), 2 (rouge), 3 (vert), 4 (bleu) et 5 (cyan) dans l'ion NO_3^- lors d'un étirement NO.	83
Figure 49 : Changements dans la force d'oscillateur (bas) et l'énergie de la transition électronique (haut) pour les transitions 1 (noir), 2(rouge), 3(vert) et 4 (bleu).....	84
Figure 50 : Changements dans la force d'oscillateur (bas) et les énergies de transition (haut) pour les transitions 1 (noir), 2(rouge), 3(vert) , 4 (bleu) et 5 (cyan)	85
Figure 51 : Changements dans la force d'oscillateur de la transition 2 lors de la modification de l'angle dièdre pour les agrégats $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ où $n=0-3$	89
Figure 52 : Changements dans la force d'oscillateur de la transition 3 lors de la modification de l'angle dièdre pour les agrégats $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ où $n=0-3$	90
Figure 53 : Diagramme d'énergie potentielle calculée pour les déformations d'angle dans le plan (c'est-à-dire polaire). À droite, distribution de Boltzmann des niveaux vibrationnels de cisaillement à 200 K.....	92
Figure 54 : Diagramme d'énergie potentielle calculé pour les déformations d'angle hors plans (c'est-à-dire azimutal). À droite, distribution de Boltzmann des niveaux vibrationnels "par pluie" à 200 K.....	94
Figure 55 : a) Spectre UV/Vis des solutions de nitrates de calcium. Pour chaque concentration, l'intensité a été normalisée à l'unité. (Rouge=1, mauve=0). b) Longueur d'onde du maximum d'absorption, c) Absorptivité molaire à 301 nm et d) Intégrale de l'absorptivité molaire, tous présentés en fonction de la concentration d'ions nitrates. (103)	96
Figure 56 : Quantité totale de NO_2 désorbée lors de la photolyse de solutions gelées de NO_3^- . (104).....	97

Figure 57 : Concentrations de nitrite formées par photolyse des nitrates en fonction de l'épaisseur de glace aux différentes concentrations de nitrate ($[\text{NO}_3^-]/\text{mM}$) : 0 (cercle), 10 (carré), 50 (triangle). (105)	98
Figure 58 : Augmentation de la formation de NO_2 par photolyse de solution de NaCl et NaNO_3 lors de l'augmentation de la fraction de Cl^- (109)	101
Figure 59 : Spectre d'absorbance de solutions de sels de nitrates à des concentrations de 0,001M (noir), 0,01 M (rouge) et 0,1 M (vert). Dans l'encart : absorbance intégrée de la bande à 300nm. En rouge, linéarité de l'absorbance à faible concentration.....	104
Figure 60 : Spectres d'absorbance obtenus lors de la photolyse d'une solution de 0,01 M de KNO_3 pour des temps d'irradiation de 0 (noir), 30 (rouge), 60 (bleu), 90 (vert), 120 (rose), 150 (kaki), 180 (marine), 210 (brun) et 240 min (rose). Encart : intensité de la bande à 300nm	105
Figure 61 : Diminution de la concentration de nitrates (carré noir) et augmentation de la concentration de nitrites (triangle rouge) selon le temps d'irradiation et courbe d'ajustement pour une cinétique d'ordre 1 (vert) et d'ordre 0 (bleu et cyan).....	106
Figure 62 : Spectre de transmission d'un port optique en Kodial (110)	107
Figure 63 : Spectres UV recueillis lors de la photolyse d'une solution de nitrate de 0,01M avec la lampe au Xenon au travers du port optique	108
Figure 64 : Spectres d'absorbance recueillis lors de la photolyse d'une solution de 0,01 M de KNO_3 avec l'OPO à 230 nm pour des temps d'irradiation de 0 (noir), 1 (rouge), 2 (bleu), 3 (vert), 4 (rose), 5 (kaki) et 6h (marine). Encart : Absorbance due aux nitrates de la bande à 300nm	109
Figure 65 : Diminution de la concentration de nitrates (carré noir) et augmentation de la concentration de nitrites (cercle rouge) selon le temps d'irradiation et courbe d'ajustement pour une cinétique d'ordre 1 (vert) et d'ordre 0 (bleu et cyan).....	110
Figure 66 : Réflectance du port optique.....	112
Figure 67 : Spectres infrarouges de 0,5 MC HNO_3 déposée sur 50 MC de glace amorphe à 80 K après 0h (noir) et 4h (rouge) d'irradiation avec la lampe au Xenon dans la chambre à vide	113

Figure 68 : Intensité relative des ratios $m/z = 30$ (NO, noir), 46 (NO ₂ , rouge) et 62 (NO ₃ , bleu) lors de la désorption de l'acide nitrique.....	114
Figure 69 : Reproductibilité du signal de désorption pour les ratios $m/z= 46$ (bas) et 30 (haut) pour 4 films de 0,5 MC HNO ₃ déposée sur 50 MC de glace à 80K.....	115
Figure 70 : Spectre TPD du ratio $m/z=30$ lors de la photolyse de 0,5 MC d'acide nitrique sur 50 MC de glace amorphe à 80 K pendant 0 (noir), 2 (rouge), 3 (vert), 4(bleu) et 8 h (cyan) avec la lampe au Xenon.....	116
Figure 71: Spectre TPD du ratio $m/z=30$ lors de la photolyse de 0,5 MC d'acide nitrique déposé en sandwich entre 2 films de 50 MC de glace amorphe à 80 K pendant 0 (noir), 1 (rouge), 2 (vert), 4(bleu) et 8 h (cyan) avec la lampe au Xenon.....	117
Figure 72 : Diminution relative de l'intensité du pic de désorption au ratio $m/z=30$ lorsque l'acide nitrique est déposé sur la surface (carré rouge) et lorsqu'il est déposé entre deux films de glace de 50 MC (cercle cyan). Les lignes représentent les estimées cinétiques pour une réaction d'ordre 1.....	118

Introduction

De son centre jusqu'aux dernières couches de l'atmosphère, la Terre est un système à l'harmonie fragile. Il suffit d'un petit ajout de molécules ou simplement d'une modification de la concentration d'une autre molécule pour que cette harmonie soit perturbée. Depuis que l'on s'intéresse aux implications environnementales des produits chimiques que l'on utilise dans la vie de tous les jours, ou de leurs résidus, on se rend compte que de plus en plus de ces molécules ont une incidence sur les processus naturels. On peut par exemple penser au fluorocarbure (CFC), aux acides halogénés, aux nitrates, aux sulfates ou encore au gaz carbonique (CO_2). À ces molécules, on peut également ajouter l'acide nitrique. Dans la phase gazeuse, les deux molécules de la famille des NO_x qui ont une conséquence primordiale dans la chimie atmosphérique sont le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2). Ces deux molécules sont essentielles pour le contrôle de la capacité oxydative de la troposphère comme montré à la Figure 1. Par réaction du NO_2 avec l'oxygène, on obtient la formation de l'ozone. Toutefois, en temps normal, cette augmentation d'ozone peut être contrebalancée par la réaction photochimique inverse qui utilise le NO comme réactif. En contrôlant la quantité de réactif, il est donc possible de maintenir l'équilibre atmosphérique permettant une quantité optimale d'ozone dans la troposphère. Lorsque l'on se retrouve dans la haute atmosphère où l'irradiation UV est plus intense, la réaction photochimique impliquée créera des conséquences plus importantes telle la destruction de la couche d'ozone.

Ainsi, on peut voir que l'atmosphère de la Terre nécessite un certain apport en NO_x (NO + NO_2). Afin de conserver la quantité optimale, la production de nitrates se fait en partie de manière naturelle. Cette production provient de la fixation de l'azote et de l'oxygène par les rayons cosmiques (~1 %) ou les éclairs (10 %). Ils sont également créés par l'émission des gaz causée par les incendies de forêt (14 %). Toutefois, il a été recensé que ces différentes contributions naturelles ne pouvaient expliquer qu'environ le quart de

la concentration totale de NO_x que l'on retrouve dans l'atmosphère (1). La Figure 2 montre les autres sources possibles et leurs proportions. On peut donc remarquer que les activités de l'homme ont un effet considérable sur cet équilibre en déversant dans l'atmosphère une quantité massive de nitrates, soit par l'agriculture intensive (11 %), ou encore par la combustion de carburant (63 %).

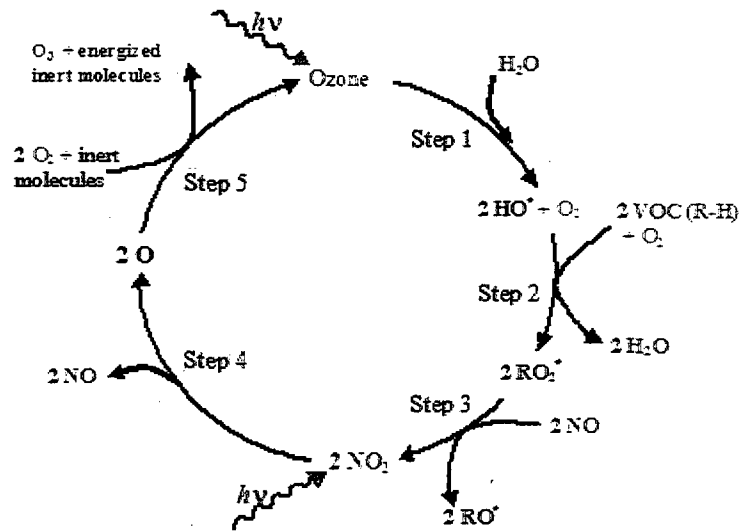


Figure 1 : Cycle de l'ozone dans l'atmosphère. L'importance du NO et du NO_2 dans le cycle est démontrée aux étapes 3 à 5 (2)

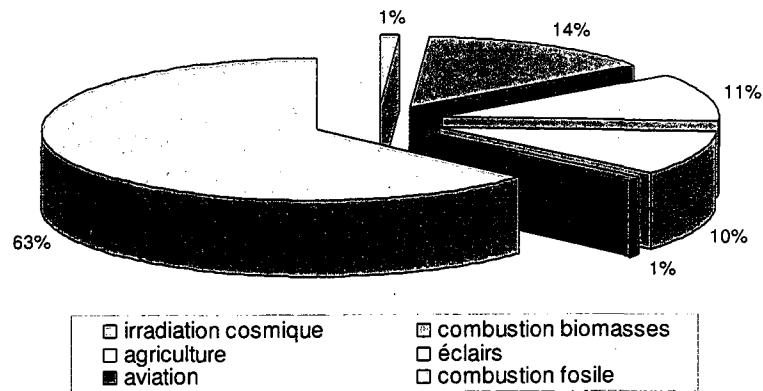


Figure 2 : Source des nitrates (1)

Si ces NO_x étaient simplement évacués à l'extérieur de l'atmosphère, les problèmes engendrés ne seraient pas aussi dévastateurs. Malheureusement, les NO_x anthropogéniques seront incorporés dans les cycles naturels. Pour illustrer ceci, on peut prendre le cas de l'agriculture où les NO_x sont incorporés dans le cycle par les engrais chimiques. Une partie de ces engrais demeure dans le sol pour enrichir les plantes qui s'y trouvent tandis que l'excès est emporté par les eaux de ruissellement. Ces eaux se déversent par la suite dans les rivières, les lacs, les fleuves et les mers et sont soumises à l'évaporation. Lors de l'évaporation de l'eau, une partie des molécules dissoutes est emportée par la vapeur. Ensuite, les NO_x soumis au rayonnement solaire réagissent avec l'eau pour former les nitrates ((3), (4)). De cette façon, les engrais azotés déposés sur la terre ferme se retrouvent sous forme de nitrate dans l'atmosphère. Alors que plusieurs centaines de kilomètres pouvaient séparer le dépôt de nitrates au sol et leur évaporation, lorsque ces polluants sont dans l'atmosphère, ils peuvent en parcourir des milliers. En effet, entraînées par les vents, les gouttelettes vont former des nuages qui vont se déplacer avant de retomber sous forme de pluie ou de neige lorsque la température le permet. Lorsque la précipitation se produit dans les régions polaires, les nitrates se retrouvent donc emprisonnés dans l'amas de neige et sans apport extérieur d'énergie, ils y resteront sous forme d'acide nitrique où ils s'accumuleront.

Ce phénomène crée donc une accumulation des nitrates dans les calottes glaciaires. Si cette concentration de nitrates était conservée, il serait possible d'obtenir des données paléoclimatiques et paléoatmosphériques inestimables. De plus, il serait également possible d'en apprendre davantage sur le cycle de l'azote dans l'atmosphère. Cette connaissance serait un outil avantageux pour, par exemple, mieux comprendre comment le ratio de mélange des NO_x influence les oxydants troposphériques primaires tels les OH, HO_2 et O_3 . Cependant, ceci s'avère extrêmement difficile, car les conditions atmosphériques passées sont camouflées par des distributions globales extrêmement variables des HNO_3 et NO_x . Par exemple, au site de Summit au Groenland, il a été mesuré que les nitrates représentaient entre 50 et 43 % des anions inorganiques totaux de

la glace polaire préindustrielle et contemporaine respectivement. Si on se rapporte au pôle Sud, la mesure montre que les nitrates composent plutôt 34 % des anions totaux (5).

Bien que ces ions et molécules ne causent pas de grand problème atmosphérique lorsqu'ils sont emprisonnés dans la glace, plusieurs processus physiques ou chimiques peuvent venir compliquer la situation, principalement à la surface des calottes. La Figure 3 montre certains de ces processus. Les molécules sont donc incorporées dans l'amas dû aux précipitations puisqu'elles sont adsorbées sur les flocons de neige. Lorsqu'elles sont déposées, ces molécules peuvent alors se déplacer dans la masse de neige pour ensuite réagir avec d'autres polluants à l'intérieur de l'amas. Cette réaction peut produire assez d'énergie pour permettre à la molécule de quitter la surface et retourner dans l'air interstitiel afin de remonter vers la surface. Il se peut également que la présence de lumière vienne provoquer la photolyse des molécules. Ces réactions auront pour effet général d'augmenter la concentration de polluants à la surface des calottes glaciaires et ultimement, de permettre le relâchement de ces molécules dans l'atmosphère.

Si on se rapporte au cas des nitrates, plusieurs équipes de recherche ont effectué des mesures dans le milieu naturel pour savoir si les nitrates étaient réémis dans l'atmosphère par une réaction chimique (6-24). Tout d'abord, Honrath et al. (18) a rapporté, pour le Groenland, que la redistribution des nitrates dans l'amas de neige causait une augmentation du niveau de NO_x de 3 à 10 fois plus élevé dans l'air interstitiel comparativement à l'air ambiant ce qui a été corroboré par Dominé et Shepson (10) comme montré à la Figure 4. Ils ont également démontré que la variation diurne de la quantité de NO_x dans l'air interstitiel était compatible avec une production photochimique. Dans une autre publication, Honrath et al. (17) émettent l'hypothèse que la photolyse du NO_3^- se produirait dans la phase aqueuse en surface des cristaux de neige pour former du $\text{NO}_{2(g)}$ et du $\text{NO}_{2(aq)}^-$, ce dernier devenant un intermédiaire de réaction pour la formation du $\text{NO}_{(g)}$ et du $\text{HONO}_{(g)}$. Ceci a été confirmé par des expériences en laboratoires sur des systèmes modèles (11).

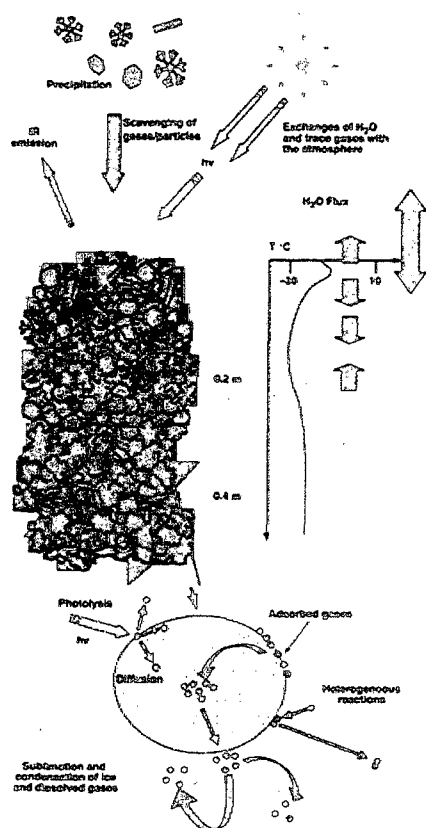


Figure 3 : Processus physiques et chimiques impliqués dans les interactions air-neige à l'échelle de l'amas de neige et à celle du cristal dans le graphique de droite, gradient de température selon la profondeur dans la neige (10)

Afin d'élucider le mécanisme de production des NO_x, Beine et al. (7) ont porté leur attention sur les processus de transport et les sources possibles de nitrates. Ils en sont venus à la conclusion que la radiation seulement n'est pas suffisante pour permettre la production d'une quantité adéquate des trois espèces azotées présentes; une énergie thermique supplémentaire est nécessaire. L'énergie nécessaire varierait selon la morphologie de la neige laissant croire que la diffusion jouerait un rôle primordial dans ces réactions. Ainsi, il semblerait y avoir une préférence pour la photolyse des molécules se retrouvant à la surface de la neige. De plus, il ne semble pas encore évident que la

photolyse soit faite sur le HNO_3 ou encore sur l'ion NO_3^- . Donc est-ce que l'acide serait dissocié ou non dans/sur la glace?

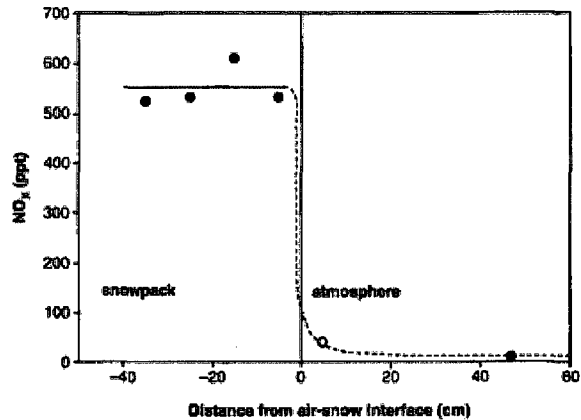


Figure 4 : Profil vertical des NO_x dans l'air interstitiel de l'amas neigeux et dans la couche limite atmosphérique à Summit au Groenland le 23 juin 2000 (10)

Afin de rajouter à la complexité du problème, il semble que le taux de photolyse et le chemin réactionnel varient selon l'endroit où les données sont acquises. Honrath et al. (16) ont mesuré le flux vertical de NO_x , HONO et NO_3^- au dessus du couvert enneigé et ils ont mesuré un flux moyen sur 24h de NO_x équivalent à $2,52 \times 10^{12}$ molécules $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ et de HONO de $4,64 \times 10^{11}$ molécules $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. On voit donc que l'émission de NO_x était supérieure à celle de HONO par un facteur six à Summit au Groenland. Ceci va à l'encontre des résultats obtenus à la station de Alert au Nunavut (8) qui montraient que les deux flux étaient pratiquement identiques.

Grosso modo, il semble qu'un consensus s'établisse identifiant la photolyse des nitrates comme source principale causant l'apparition de NO_x dans l'air interstitiel de la neige. Dans les milieux aqueux, les réactions de photolyse sont assez bien connues. Tout d'abord la Figure 5 montre le spectre d'absorption du $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ en solution aqueuse à

température ambiante. On peut y voir en premier lieu une bande avec une intensité appréciable centrée à 200 nm et une autre bande beaucoup plus faible centrée à 300 nm. La première est associée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et a un coefficient d'extinction molaire (ϵ) maximal de $\sim 10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La seconde est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui a un coefficient d'extinction molaire maximal de $7,14 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ce faible coefficient est explicable par le fait que le dipôle de transition, $\langle \Psi_n | \mu \cdot E | \Psi_{\pi^*} \rangle$, est très faible à cause de la non-compatibilité des symétries des orbitales n et π^* . En effet, cette transition est interdite par les règles de sélection dipolaire dans NO_3^- puisque le résultat globale de l'équation sera antisymétrique si l'orbitale de départ et d'arrivé ont des symétrie équivalente. Pour expliquer l'observation de cette bande, il a été proposé que l'absorption soit rendue possible grâce à une combinaison entre un état singulet et un état triplet provenant des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\sigma \rightarrow \pi^*$ (25). Bien que la bande à 300 nm ait un coefficient beaucoup plus faible, c'est la seule qui puisse expliquer la photolyse de l'ion nitrate dans le milieu naturel puisque le spectre d'irradiation solaire (Figure 8) ne montre pas de flux significatifs à des longueurs d'onde plus faibles que 300 nm dû à l'absorption par la couche d'ozone.

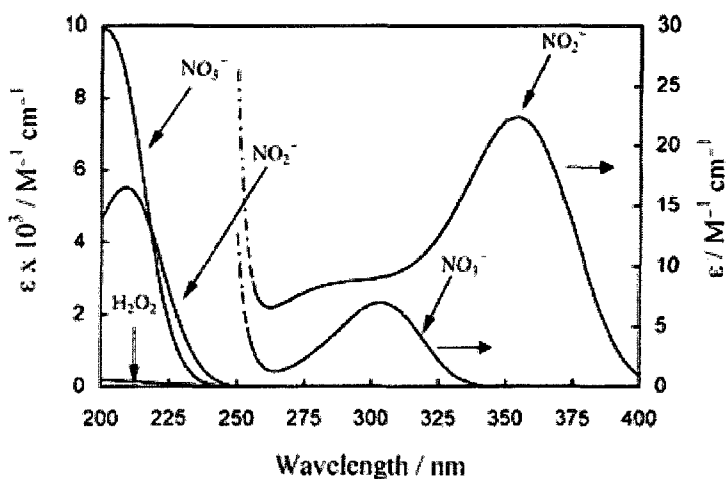
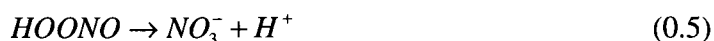


Figure 5 : Coefficients d'extinction molaire du NO_3^- , du NO_2^- et du H_2O_2 (26)

Il est généralement accepté que la stœchiométrie générale principale pour la photolyse des nitrates est la suivante (26) :



En l'absence de molécules pour trapper les OH (provoquant des réactions secondaires), cette stœchiométrie va persister pour la gamme complète de pH. Pour les longueurs d'onde plus faibles que 280 nm (0.2), le chemin réactionnel préférentiel passe par l'isomérisation du $[NO_3^-]^*$, selon les réactions décrites plus bas, pour former le peroxy-nitrite, $ONOO^-$ qui, à faible pH, se transforme en acide peroxy-nitreux, $HOONO$ (0.3). Cet acide peut également se former par recombinaison du NO_2 et du OH dans la cage de solvatation (0.4). Finalement, le $HOONO$ va rapidement s'isomériser pour retourner sous forme de NO_3^- (0.5).



Lorsque les longueurs d'onde sont plus élevées que 280 nm (0.6), la photolyse des nitrates dans les solutions à $pH < 6$ suit les deux premières voies réactionnelles de photolyse indiquées ci-dessous (0.7 et 0.8). Dans l'équation 0.7 le $O(^3P)$ indique la formation d'oxygène atomique se retrouvant dans un état triplet, les deux électrons non-appariés ont le même spin. Le O^- formé dans la réaction 0.8 s'hydrolyse rapidement pour former du OH et du OH^- (0.9).



Le rendement quantique total des deux réactions (0.7 et 0.8) est estimé à 1×10^{-3} et la réaction 0.7 va être préférentielle 9 fois sur 10. L'oxygène atomique produit dans la réaction 0.7 va par la suite réagir avec l'oxygène moléculaire dissout dans l'eau ($[O_2]_{\text{eau}} \sim 0.3\text{mM}$) selon la réaction 0.10 ou avec le nitrate par la réaction 0.11 lorsque $[NO_3^-] \geq 5\text{mM}$. (27)



Les réactions montrées plus haut ne sont en fait qu'une partie des différentes possibilités de schémas réactionnels possibles. Bien que dans le liquide, il semble que ces réactions soient les plus importantes, il est possible d'en imaginer une multitude d'autres pour la réaction 0.1 telle que montrées à la Figure 6 qui suit pour la photolyse du nitrate.

Le spectre d'absorption ultra-violet (UV) des nitrites (NO_2^-) indique trois bandes d'adsorptions différentes (Figure 5): la première se situe à 220 nm tandis que les deux autres ont leurs maximums à 280 nm ($\epsilon_{\text{max}}=10.90 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et 354 nm ($\epsilon_{\text{max}}=22.90 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Tout comme le NO_3^- , les nitrites vont subir la photolyse directe comme montrée à la réaction 0.12 pour former le radical hydroxyle et le monoxyde d'azote. Ils peuvent également être oxydés par les OH tel que décrit à la réaction 0.13.

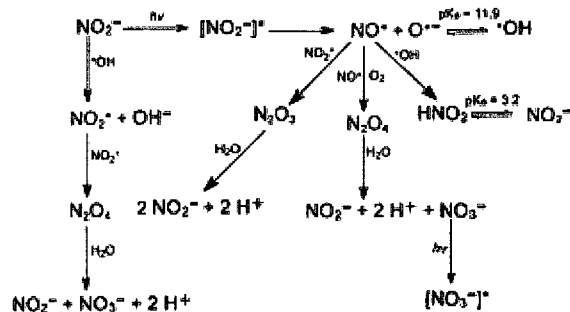


Figure 7 : Réactions photochimiques primaires et subséquentes lors de la photolyse du NO_2^- en solution (27)

Pour tenter de clarifier les mécanismes impliqués dans l'expulsion des nitrates du couvert neigeux aux pôles, Wolff et al. (28) ont essayé de modéliser le flux de nitrates attendu au dessus de la neige à partir de la concentration d'acide nitrique présente à l'intérieur de l'amas de neige et du flux actinique mesuré in situ. Comme on peut le voir à la Figure 8, le taux de photolyse est très faible et il peut difficilement expliquer la perte rapide de HNO_3 dans l'amas de glace. Ce faible taux peut principalement s'expliquer par le fait que la bande d'absorption des nitrates à 300 nm possède un très faible coefficient d'absorption. De plus, comme on peut le voir sur le panneau supérieur de la Figure 8, le spectre de radiation solaire est assez faible autour de 300 nm dû à l'absorption des UVB par l'ozone atmosphérique. À la vue de ces résultats, Wolff a émis les constats suivants : tout d'abord, il est possible que l'incohérence entre les résultats théoriques et ceux observés sur le terrain puisse simplement être due à un manque de données spécifiques à la photolyse dans la glace. En effet, pour effectuer leurs calculs, ils ont utilisé les valeurs de rendements quantiques et de coefficients d'absorptions des nitrates en solutions aqueuses. Ils émettent également l'hypothèse selon laquelle la dégradation de l'acide nitrique n'est pas liée à la présence du rayonnement solaire. La transformation se passerait de façon tout à fait spontanée sans présence de lumière et l'apport d'énergie thermique provoquerait alors la désorption des produits de réactions. Dominé et Shepson (10) ont également tenté de modéliser la production d'espèces gazeuses à la surface de la neige à Alert, et ce, pour différentes molécules. Alors que leurs mesures montraient une

concentration de 25 pptv pour les NO_x au dessus de la neige, le modèle en phase gazeuse donnait plutôt une concentration de 1 pptv. Ils ont également tenté de modéliser d'autres espèces tels le HCHO, CH_3CHO , HONO, OH et HO_2 . Dans chacun des cas, la valeur mesurée est beaucoup plus faible que la valeur prédite. Ceci illustre bien le manque de données spécifiques à la glace empêchant une bonne compréhension et une interprétation cohérente des résultats obtenus dans le milieu naturel.

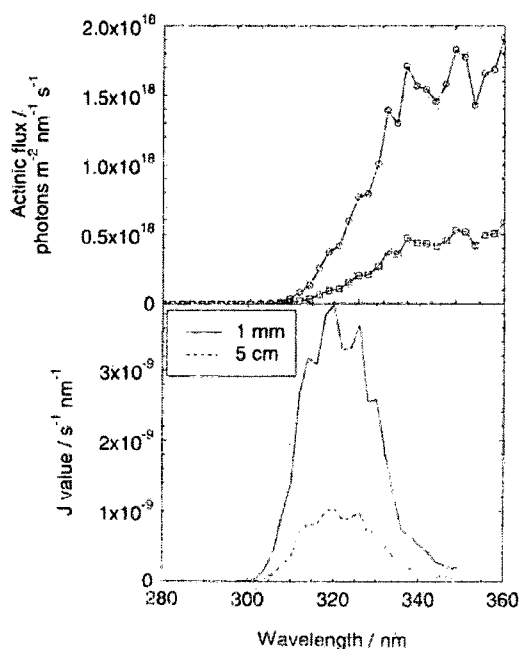


Figure 8 : Graphique du haut : flux solaires mesurés dans la neige à des profondeurs de 1mm (courbe ayant un flux plus élevé) et 5 cm. Graphique du bas : taux de photolyse aux mêmes profondeurs. (28)

À la lumière de ces résultats, il est donc primordial d'avoir des données spécifiques à la photolyse des nitrates sur et dans la glace pour dresser un portrait plus adéquat des observations faites dans la nature. La littérature rapporte plusieurs disparités pour les réactions photochimiques ayant lieu dans la glace comparativement à celles connues en

solutions aqueuses. Bien que les détails de la photolyse dans la glace soient décrits au chapitre 5, une brève description de l'influence du changement de phase sur les propriétés physicochimiques sera présentée ici. Tout d'abord, il a été observé que le rendement quantique, qui est le nombre de molécules formées par photon absorbés, était influencé par le changement de température et de phase. Pour la réaction (0.8) dans la masse de la glace, il a été rapporté que le rendement quantique Φ_{OH} : 1) diminue continuellement dans la glace comparativement au liquide (de ~2% à 350 K jusqu'à ~0,2% à 238K); 2) n'a pas de dépendance en longueur d'onde pour la transition $n \rightarrow \pi^*$; 3) suit une dépendance en température qui est compatible avec une extrapolation des données en phase aqueuse; et 4) montre une faible dépendance sur le pH. La dépendance en température a laissé présager une réaction se produisant dans une couche "semi-liquide" à l'interface air-neige. Le faible rendement quantique dans la phase condensée est expliqué en termes d'effet de cage qui a pour conséquence d'inhiber la fragmentation de l'état excité par le solvant. En admettant ces faits, il serait logique de croire que les molécules adsorbées à la surface de la glace pourrait avoir un rendement quantique plus élevé puisque la cage de solvation est incomplète. En couplant ceci avec l'idée que les ions auraient une propension accrue pour la surface (29), on peut suggérer que le flux photochimique des NO_x issu des molécules adsorbées à la surface de la glace est beaucoup plus élevé que celui provenant de la photolyse dans la glace. De plus, les NO_x étant créés en surface, ils ne souffriraient pas des pertes dues: 1) au lent transport des ions vers la surface pour être délivrés dans l'air (10); ou 2) aux réactions secondaires qui auraient lieu dans l'amas de neige.

L'hypothèse que cette thèse tente de vérifier est donc la possibilité d'augmentation du taux de photolyse des molécules adsorbées à la surface des particules de glace plutôt que dans la masse. Les facteurs suivants sont susceptibles d'influencer l'augmentation de photolyse spécifique à la surface :

1. La probabilité de photolyse peut être influencée par l'état chimique de l'acide (c'est-à-dire dissocié ou moléculaire) en surface qui peut être différent comparativement à la masse
2. L'adsorption de surface peut créer un changement de géométrie dans la molécule occasionné par sa solvation incomplète. Ce changement de géométrie peut favoriser la transition électronique en brisant la symétrie des orbitales ou la résonance.
3. Le rendement quantique peut être augmenté du fait que les produits de réaction adsorbés sur la surface vont plus facilement retourner en phase gazeuse et auront moins de chance de se recombinaison ou d'être consommés par des réactions secondaires

La thèse qui suit présente donc une étude de la probabilité de photolyse accrue lorsque l'acide nitrique est adsorbé à la surface de la glace. Afin de bien comprendre les fondements des explications données subséquentement, le premier chapitre décrit les caractéristiques qui différencient les expériences faites en laboratoire des glaces dans le milieu naturel. Dans le chapitre deux, une description de l'appareil expérimental est faite. Le chapitre trois traite de la dissociation lors de l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace. Le chapitre quatre montre les résultats de modélisation concernant le bris de symétrie à la surface. Le chapitre cinq, quant à lui, s'attarde sur les résultats de photolyse hétérogène. Chacun de ces chapitres est construit de façon identique soit : une revue littéraire sur le sujet précis pour commencer, suivi par une méthodologie permettant d'obtenir les résultats qui seront interprétés, avant d'émettre une conclusion sur le sujet du chapitre. Finalement, ce travail se termine par une conclusion qui vient résumer l'ensemble des résultats importants de cette thèse.

Chapitre 1 :

La glace de laboratoire et les études modèles de chimie atmosphérique hétérogène

La glace dans les milieux naturels est une substance complexe où une multitude de facteurs peuvent venir influencer les phénomènes physico-chimiques qui se produisent à sa surface. Afin d'isoler chacun des facteurs, recréer des surfaces de glaces dans un milieu propre et contrôlé peut s'avérer utile, voire essentiel pour isoler chacun de ceux-ci. L'utilisation d'une chambre à vide s'avère très efficace pour recréer en laboratoire un milieu où très peu de contaminants viennent influencer les résultats. La façon la plus simple de créer de la glace dans une chambre à vide est par déposition de vapeur sur une surface froide. Cette technique de déposition va créer un film mince de glace qui sera le système modèle utilisé pour faire les études de chimie atmosphérique hétérogène. Lorsque l'on dépose des molécules sur cette surface de glace, plusieurs processus peuvent alors se produire tel qu'illustré à la Figure 9.

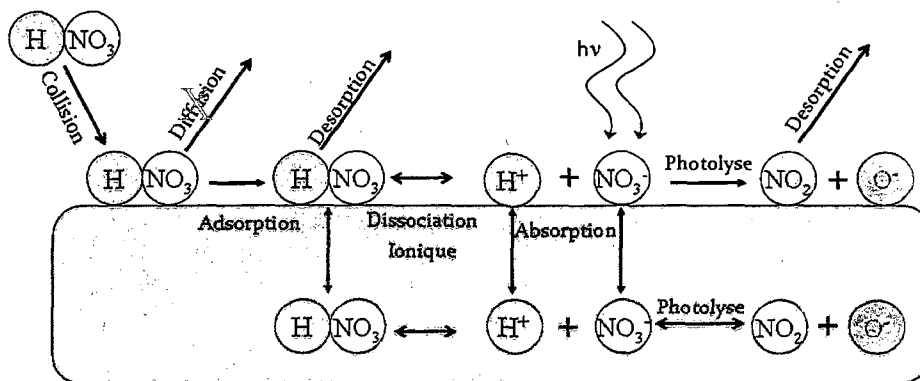


Figure 9: Processus possibles lors de l'adsorption de HNO₃ sur la glace sous irradiation UV

Ces phénomènes sont bien sûr tous en compétition et sont influencés par la forme (structure, morphologie) du film de glace déposé. Comme on peut le voir sur la Figure 9, lorsqu'une molécule de HNO_3 entre en collision avec une surface, deux phénomènes peuvent se produire. Il est possible que la molécule rebondisse sur la surface si l'énergie cinétique de la molécule incidente n'est pas dissipée suffisamment rapidement, ou qu'elle colle à la surface. Il a été observé que la plupart des molécules collent généralement en totalité sur la glace, soit une probabilité de 100% (30). Ceci est dû au fait que la glace est un matériau plutôt mou et flexible qui permet de dissiper rapidement l'énergie cinétique du projectile lors de la collision.

Lorsque la molécule de HNO_3 est adsorbée sur la surface, certains processus entrent en compétition. Tout d'abord, si la température est suffisamment élevée, les molécules adsorbées vont simplement retourner en phase gazeuse. Toutefois, lorsque les molécules de HNO_3 restent sur la surface, elles peuvent se dissocier par le biais d'une réaction de transfert de proton. En effet, il a été constaté que la surface de la glace permet la dissociation d'acides faibles à basse température grâce à la diminution du facteur entropique qui détermine le signe et la valeur de l'énergie libre de réaction (31). Toutefois, que la molécule soit dissociée ou non, les phénomènes de diffusion et d'absorption des molécules et des ions dans la masse sont toujours présents. Évidemment, la diffusion est un phénomène fortement dépendant de la température (10), mais également de la porosité de la glace. Finalement, s'il y a présence de lumière, les réactions de photolyse de HNO_3 et de NO_3^- peuvent se produire. Si l'absorption de la lumière est négligeable, la photolyse des nitrates peut tout aussi bien avoir lieu à la surface que dans la masse du film déposé. Finalement, les produits formés peuvent alors désorber et contribuer au flux photochimique comme discuté au chapitre précédent.

Comme il a été décrit ci-haut, la morphologie de la glace, la diffusion et les propriétés optiques de la glace sont les facteurs à considérer pour obtenir une compréhension adéquate d'un phénomène se produisant à la surface. Les sections qui suivent

s'attarderont donc à ces facteurs dans le contexte des films minces de glace comme interfaces modèles pour les études de chimie atmosphérique hétérogène en laboratoire.

1.1 Morphologie

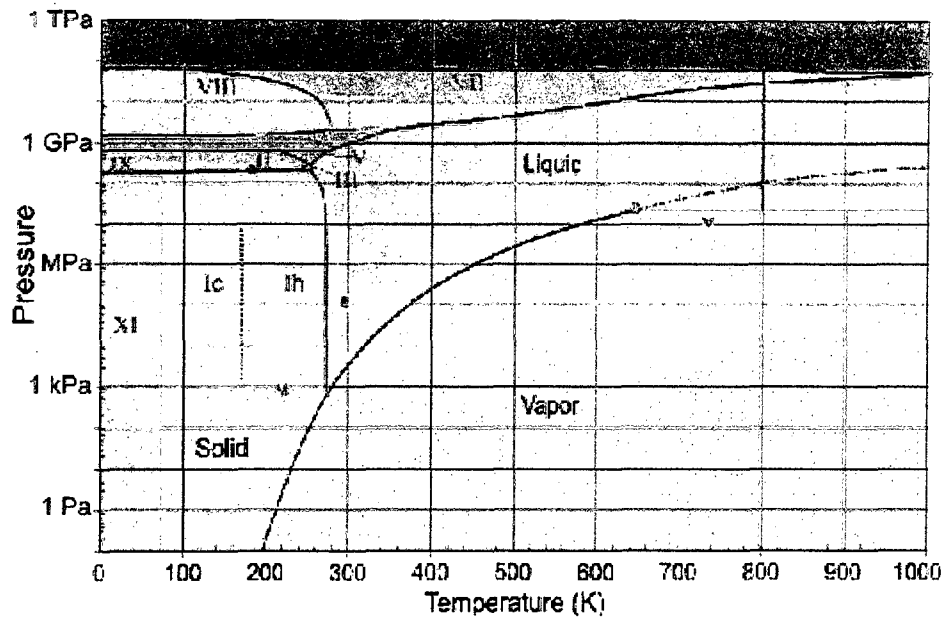


Figure 10 : Diagramme de phase de l'eau

Dans le milieu naturel, entre 193 K et 273 K, la vapeur d'eau déposée sur une surface solide se condensera sous forme d'un solide cristallin dont les molécules seront arrangées avec une symétrie hexagonale. Cette forme est connue comme étant le polymorphe hexagonale, ou glace I_h sur la Figure 10, qui est le polymorphe de la glace le plus stable thermodynamiquement à toutes les températures à $P \leq 1$ bar (32). Si le dépôt est effectué à une température plus basse, soit entre ~ 193 K et 143 K, une structure métastable connue sous le nom de glace cubique, ou glace I_c sur la Figure 10, se développera. Finalement, lorsque la température est inférieure à la T_g , soit 136 K, la déposition de la vapeur d'eau

donnera une phase qui n'aura pas de structure répétitive à longue portée et une glace appelée vitreuse ou amorphe (appelé en anglais, amorphous solid water, ASW) sera formée. Cette glace a en fait une structure non cristalline ou n'ayant que des très petits cristaux. Ces trois phases de la glace sont les plus importantes que l'on forme dans les conditions de travail utilisées en science des surfaces. Au réchauffement, les phases métastables tenteront de se transformer en glace I_h . Bien que la glace, dans le milieu naturel, soit principalement sous sa forme hexagonale, les expériences effectuées en laboratoire utilisent plutôt la forme amorphe ou cubique. Ceci est dû au fait que la glace se sublime rapidement à $T > 170K$ ce qui rend très difficile la formation de glace hexagonale qui se produit lorsque l'on chauffe à $T \sim 180-190K$ (32).

La glace amorphe déposée par condensation de la vapeur à de très faibles températures (20-80 K) présentera une déposition de type balistique, c'est-à-dire que les molécules d'eau colleront près de l'endroit où elles auront atteint la surface. De plus, la faible température empêchera le mouvement subséquent des molécules adsorbées créant ainsi une glace de plus faible densité (0,2 à 0,94 Mg/m³) ayant une grande porosité aux très basses températures. Si on augmente la température jusqu'à 80K, la mobilité des molécules d'eau devient suffisante pour permettre une réorganisation de la surface et ainsi obtenir une glace plus dense (0,94 Mg/m³) ou même causer la densification d'un film initialement poreux. Dans les expériences décrites dans cette thèse, la glace amorphe sera la phase prédominante des échantillons. Cette phase est privilégiée car elle permet de faire la transition entre la phase aqueuse à l'état surfondu et la phase solide. En effet, l'eau à l'état surfondu se trouve être une glace amorphe à basse température tout comme la glace amorphe. De plus, le caractère amorphe nous permet également de faire la jonction avec ce qui peut se passer dans la couche semi liquide qui est présente à la surface des glaces cristallines. La glace amorphe est donc un bon système modèle pour étudier les phénomènes de surfaces pouvant se produire dans le milieu naturel.

Outre la température, la technique de déposition viendra aussi modifier la structure de la glace amorphe déposée par condensation de la vapeur. Généralement, deux techniques peuvent être utilisées pour faire le dépôt de la glace sur une surface froide d'une chambre

à vide: les faisceaux moléculaires et l'augmentation de la pression partielle d'eau à l'aide d'une valve fuite. Ces deux techniques, qui seront expliquées en détail au chapitre 2, peuvent influencer la morphologie des films déposés. Dohnalek et al. (30) ont montré que la porosité de la glace dépendait fortement de l'angle de déposition lors de la croissance de films de glace avec un faisceau moléculaire de H₂O pour des températures plus faibles que 80K. Par exemple, la densité varie entre 0.94 Mg/m³ à angle normal et 0,2 Mg/m³ à 85° pour une déposition à 20 K sur le Pt(111).

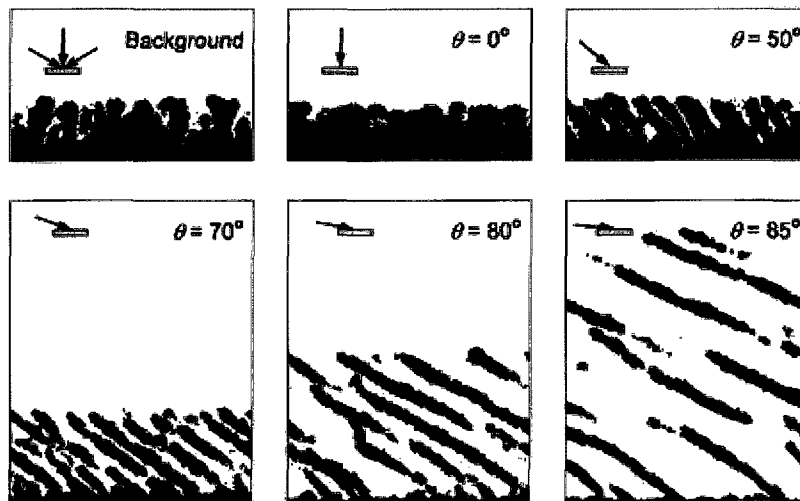


Figure 11 : Simulations de la morphologie d'un film de glace amorphe (50 MC) pour différents angles d'incidence (θ) des molécules d'eau (en noir) lors de la croissance d'un film de glace avec un faisceau moléculaire (30)

La Figure 11 illustre une coupe 2D de simulations de déposition d'un film pour une variété d'angles d'incidence. Ces simulations de dépositions balistiques tiennent compte de la diffusion et des interactions avec la surface. Pour des angles d'incidence plus petits que $\sim 40^\circ$, le film est presque complètement dense. Mais pour les plus grands angles ($>50^\circ$), une structure filamenteuse se développe. La déposition par l'augmentation de la pression partielle quant à elle, donne des filaments orientés de façon normale à la surface

avec un diamètre beaucoup plus gros (panneau "background" de la Figure 11). Ainsi donc, la densité des films diminue avec l'augmentation de l'angle d'incidence des molécules d'eau donnant lieu à un film dont la porosité augmente proportionnellement à l'inverse de la densité (30).

1.2 Défauts et transport dans la structure cristalline

Dans une structure cristalline hexagonale parfaite, le transport des molécules est très coûteux en énergie pour des impuretés plus volumineuses telles les NO_x . Afin de faciliter ce mouvement, il est nécessaire d'avoir la présence de défauts dans la structure cristalline. Normalement, toute structure cristalline de la glace devrait suivre deux règles élémentaires émises par Pauling (32) :

1. Il y a deux atomes d'hydrogènes liés de façon covalente à chaque oxygène
2. Il y a un seul atome d'hydrogène par lien (c.-à-d. entre deux atomes d'oxygène adjacents)

Bien que ceci soit intuitif dans une glace parfaite, il est possible que certaines conditions de croissance ou de déposition poussent des molécules à s'orienter de façon à défier ces lois. Dans ces cas précis, on dira que la glace comporte des défauts dans sa structure appelée défauts ponctuels protoniques. De plus, la mobilité et la concentration de ces défauts définissent, entre autres, le temps de relaxation de Debye. Le temps de relaxation de Debye correspond au temps que le nuage électronique d'une molécule qui a été polarisé revienne à sa distribution normale.

Il existe quatre types de défauts ponctuels dans les structures ressemblant à la glace : les défauts de Bjerrum L et D et les défauts ioniques (H_3O^+ et OH^-). Ces derniers proviennent probablement de l'autodissociation de l'eau dans la couche semi-liquide,

expliquée plus bas, suivi de la diffusion dans la masse. La figure suivante schématise comment ces défauts sont accommodés dans la structure cristalline de la glace.

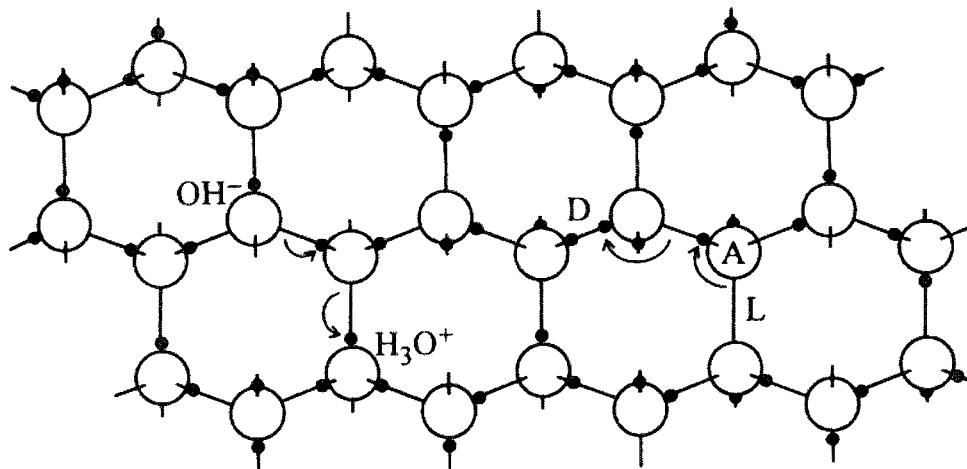


Figure 12 : Représentation schématique des défauts ponctuels protoniques dans la glace (32)

Les défauts de Bjerrum se produisent lorsqu'une molécule d'eau (telle qu'indiquée par A dans la figure ci-haut) se tourne pour adopter une nouvelle orientation de façon à ce que deux protons soient face à face (défaut de Bjerrum de type D). Ceci va donc créer un espace entre deux atomes d'oxygène qui sera dénué de proton (défaut de Bjerrum de type L). Les molécules adjacentes sont donc amenées à se repositionner afin de diminuer le coût énergétique associé à la formation de ces défauts. Dans ce schéma, les défauts ioniques sont créés à partir du transfert d'un proton d'une molécule d'eau vers une molécule voisine. Ce transfert est divisé en différents sauts consécutifs des protons à partir d'un bout du pont hydrogène vers l'autre (mécanisme de Grotthus). Le mouvement des défauts, qu'ils soient de Bjerrum ou ioniques, se produit de façon à suivre une trajectoire en zigzag le long des liaisons suffisamment bien orientées. En plus d'aider la diffusion des molécules d'eau dans la glace, les défauts auront une grande influence sur

certaines propriétés physiques et spécialement sur les propriétés électriques telle que la polarisation du matériel.

Comme mentionnée précédemment, la présence de défauts dans la structure cristalline permet le déplacement d'impuretés dans la glace. Cependant, les défauts décrits précédemment sont spécifiques à un solide pur. Dans les solides mixtes, il existe cinq catégories de défauts qui peuvent expliquer le mouvement d'atomes ou de molécules d'un site vers un autre. En plus des défauts protoniques et des impuretés ioniques ou atomistiques, il y a les défauts moléculaires, les défauts électroniques et les défauts combinés. Les défauts moléculaires impliquent le déplacement d'une molécule d'eau entière laissant une lacune (où une molécule est absente du site cristallographique) ou un défaut interstitiel (une molécule supplémentaire occupe un site non cristallographique ou une cavité). Les impuretés correspondent à la substitution d'une molécule d'eau par une autre molécule (défaut substitutionnel). Dépendamment du nombre de ponts hydrogènes disponibles ou nécessaires pour hydrater la molécule, il peut y avoir modification de la structure cristalline au voisinage du défaut. Les défauts électroniques sont similaires aux défauts d'impuretés à l'exception que la molécule ajoutée est un ion ou un électron piégé. Finalement, comme son nom l'indique, les défauts combinés correspondent à l'effet combiné des différents défauts. Le déplacement de ces défauts va permettre du même coup le déplacement d'un hétéroatome ou toute autre impureté dans la structure de la glace. C'est ce phénomène que l'on appelle la diffusion. Comme la diffusion est un phénomène activé, plus la température est élevée, plus les molécules se déplaceront rapidement dans la masse de la glace. Cette diffusion peut également être facilitée par des défauts structuraux dynamique tels que les dislocations, les lacunes et les joints de grains qui peuvent apparaître lors de la formation de la glace.

1.3 Propriétés optiques de la glace et de la neige

Dans le milieu naturel, la lumière provenant du soleil va interagir avec les particules de neige (ou glace) selon deux mécanismes différents: la diffusion et l'absorption. Ces deux mécanismes dépendent grandement de la longueur d'onde incidente. Selon Warren (33), il y a un minimum d'absorption de la lumière par la glace lorsque l'on se retrouve dans la région visible ou UV proche du spectre solaire. C'est-à-dire que dans ces régions, la diffusion va dominer par rapport à l'absorption. Cependant, lorsque l'on se retrouve dans le proche infrarouge, l'absorption et la diffusion contribuent toutes deux à la dissipation du flux lumineux. Le fait que la diffusion soit le mécanisme d'interaction prioritaire dans les courtes longueurs d'onde va permettre d'accroître la pénétration de la lumière dans la glace grâce aux diffusions multiples.

La variation de l'intensité lumineuse selon la profondeur dans un milieu poreux s'avère un phénomène très complexe. En fait, deux zones principales peuvent être définies. Tout d'abord, dans la zone supérieure, c'est-à-dire dans les quelques premiers centimètres de neige, la dépendance en profondeur de l'intensité lumineuse est influencée par la réflectivité (albédo) du couvert enneigé et par le fait qu'une fraction de la lumière est réfléchi vers l'atmosphère. Puis, lorsqu'on descend en profondeur dans le couvert neigeux, la lumière devient isotrope dû aux diffusions multiples. Il est possible de décrire la variation de l'intensité lumineuse avec la profondeur dans un milieu poreux à l'aide de la loi de Bouger-Lambert:

$$I(d^2) = I(d^1) \exp(-k(\lambda)(d^2 - d^1))$$

Où $I(d^1)$ et $I(d^2)$ sont les intensités lumineuses aux profondeurs d^1 et d^2 , respectivement, et où $k(\lambda)$ est le coefficient d'extinction du flux.

Warren (33) a montré que les propriétés optiques de la glace dans le visible et l'infrarouge dépendent de plusieurs facteurs dont la géométrie des grains de glace, l'inclusion d'eau liquide, la densité et la nature du solide et la concentration des impuretés solubles. Petrovich a ensuite montré que les coefficients d'extinction dans la portion visible et UV du spectre étaient similaires (34). Il est alors possible d'extrapoler les coefficients d'extinction dans l'UV à partir de ceux mesurés dans le visible. Afin de vérifier ceci, Beaglehole et al. (35) ont étudié la transmission de la lumière UV et IR (350 à 900 nm) au travers de la neige en fonction de son épaisseur et ont trouvé que l'inhomogénéité de la densité selon l'épaisseur pouvait causer une non-linéarité dans la transmission, donc, que le coefficient d'extinction pourrait être plus élevé dans les films plus épais. Finalement, King et Simpson (36) ont mesuré la profondeur de pénétration (*e-folding depth*, en anglais) pour les longueurs d'onde comprises entre 300 et 548 nm. Ils ont remarqué que la profondeur variait énormément selon les sites choisis et ont attribué ceci à la variabilité des impuretés présentes dans la glace. Néanmoins, ils ont suggéré qu'environ 85% de la photochimie possible devait se produire dans les 10 premiers centimètres à la surface du couvert neigeux.

Les échantillons préparés en laboratoire peuvent permettre de comprendre les propriétés optiques et spectroscopiques des cristaux de glaces constituant les couverts neigeux en limitant les facteurs émis par Warren (33). Les propriétés optiques des films minces de glace permettent d'étudier la transmission de la lumière au travers d'une interface et dans la masse. Ceci permet d'en apprendre davantage sur les phénomènes physico-chimiques qui se produisent à la surface de chaque grain de flocon de neige. Il est possible de diviser le spectre lumineux en trois zones principales, soit l'infrarouge, le visible et l'ultra-violet. Dans l'infrarouge, la glace est un matériel très absorbant. Cette forte absorption vient des différents modes de vibrations moléculaires et du réseau. À $\sim 3\mu$ par exemple, au maximum de la bande d'absorption des étirements intramoléculaires OH, la profondeur de pénétration dans la glace est de l'ordre de 500 nm.

Dans la section visible du spectre, la glace est généralement transparente aux radiations électromagnétiques, permettant ainsi une étude plus facile de ses propriétés optiques. La glace a été identifiée comme un matériel biréfringent uniaxe. Cette biréfringence peut être expliquée par la structure hexagonale de la glace cristalline. Ainsi, lorsque la lumière se propage perpendiculairement à l'axe-c (l'axe-c traverse les hexagones de la structure et est vertical à la Figure 12), l'indice de réfraction est différent pour les ondes qui sont polarisées avec le champ électrique parallèle ou perpendiculaire à cet axe. Cependant, si la lumière voyage parallèlement à l'axe-c, toutes les polarisations sont équivalentes. Pour la glace, l'indice de réfraction parallèle à l'axe-c est plus grand que celui perpendiculaire donc, la biréfringence est positive.

Le spectre UV de la glace montre une absorption très fine aux environs de 160 nm. Ceci représente une énergie de 7.8 eV qui correspond au minimum requis pour exciter la transition entre les niveaux d'énergie électroniques dans la glace. Pour les photons d'énergies plus élevées, la glace apparaît donc opaque. Cependant, si on travaille à des énergies plus basses, la glace apparaîtra transparente pour l'UV comme c'est le cas pour la lumière visible.

1.4 La surface de la glace

L'interface solide-vide est une zone qui montre des caractéristiques différentes du massif. Ceci est premièrement dû au fait que les atomes se trouvant à l'interface ont des interactions avec les autres molécules à partir d'un seul côté puisque la cage de solvation est incomplète. De plus, ceci va causer une délocalisation des atomes de leurs positions originales, altérer la force associative et la constante d'énergie de ces atomes tout en affectant les couches sous la démarcation glace-air. L'idée qu'une couche semi-liquide puisse exister à la surface de la glace a été élaborée dans les années 1800 par

Michael Faraday (37). D'autres substances telles que les solides cristallins formés par les gaz nobles, les solides moléculaires, les métaux et les semi-conducteurs peuvent également avoir une interface semi-liquide à des températures inférieures à leurs points de fusion normaux. L'existence d'une interface entre les phases solide et vapeur qui peut être mouillée par un film mince semi-liquide à des températures plus basses que le point de fusion normal du solide est favorisée par le fait que ceci permet de minimiser l'énergie libre du système. De plus, cette couche semi-liquide peut venir changer la tension superficielle de la surface du cristal permettant ainsi une diffusion plus rapide des molécules adsorbé. La couche semi-liquide va également influencer sur la morphologie de l'interface en diminuant la rugosité de l'interface. En effet, plus on diminue la température, moins la mobilité des molécules sera grande. Ceci vient grandement influencer la rugosité de l'interface, car lorsque la mobilité est réduite, les molécules ne pourront plus venir former une surface uniforme. Donc, si une couche semi-liquide existe, la mobilité plus grande de la phase liquide va diminuer la rugosité.

L'épaisseur de cette couche semi-liquide sur la glace en fonction de la température a été étudiée autant de façon expérimentale (38-46) que théorique (47-51). Ces études ont montré que l'augmentation de la température créait une augmentation de l'épaisseur de la couche qui tend vers l'infini au point de fusion où la couche semi-liquide devient indiscernable par rapport à la phase liquide. Il faut toutefois noter que l'addition d'impuretés dans la glace, à pression constante, aura pour effet de changer le point de fusion normal du solide. Comme décrite par la loi de Raoult, la nouvelle température de fusion, T_c , peut être calculée par la relation suivante :

$$T_c = T_0 \left(1 - \frac{RT_0 n_i}{q_m n}\right)$$

Où T_0 est la température de fusion, q_m est la chaleur latente de fusion du cristal pur, n_i le nombre de moles d'impureté et n le nombre de moles des constituants du cristal.

La couche semi-liquide joue un rôle primordial dans les phénomènes environnementaux tel que 1) le contrôle de la friction de la glace et de la neige; 2) le gel au sol et la formation du pergélisol; 3) l'écoulement des glaciers et 4) le comportement des glaces atmosphériques. Cette couche a également été mise en cause lors de l'électrification des nuages via le transfert de charges à l'interface glace-liquide (52). Abbatt et al. (53) ont également proposé que les nuages stratosphériques polaires facilitaient la dissolution du HCl par l'entremise de cette couche semi-liquide pour ensuite enclencher le processus de destruction de la couche d'ozone.

1.5 Ségrégation des impuretés lors de la congélation

La plupart des impuretés incorporées dans la glace sont trop grosses pour être en mesure de s'accommoder adéquatement dans la structure cristalline lorsque la solution gèle (54). Leur solubilité dans la glace est donc excessivement faible. Alors, la majorité de celles-ci (par exemple NO_3^- , HSO_4^- et SO_4^{2-}) va se distribuer dans la couche semi-liquide et dans les canaux d'eau sous la surface (joints de grains). L'ampleur de la ségrégation des ions lors de la congélation va dépendre de leurs concentrations et de la vitesse de refroidissement.

Généralement, les réactions chimiques se déroulent plus rapidement dans la phase liquide comparativement à la phase solide à cause de la migration ou de la diffusion qui y est facilitée. Cependant, il a été observé que certaines réactions pouvaient être accélérées dans des solutions aqueuses partiellement gelées (55-62). Fennema (62) a décrit les 5 facteurs significatifs pour cette accélération : 1) la concentration de produits; 2) l'effet catalytique du cristal de glace; 3) la migration accentuée des protons dans la glace; 4) l'orientation glace-substrat plus adéquate; et 5) la constante diélectrique plus élevée dans l'eau que dans la glace.

De plus, les impuretés cationiques et anioniques montrent une distribution inégale dans la glace et dans la phase aqueuse lors de la congélation. Cette inégalité va causer un potentiel électrique entre la solution et la glace. La force électrostatique générée va induire une accumulation des ions dans l'eau à l'interface où le potentiel est neutralisé par les H_3O^+ et les OH^- extrêmement mobile. Par exemple, Takenaka et al. (63) ont montré que comparativement à la phase liquide, la réaction de l'acide nitreux avec l'oxygène dilué était accélérée par un facteur 10^5 lors de la congélation

Chapitre 2 :

Appareillage et méthode expérimentale

2.1 Montage expérimental

Toutes les expériences effectuées dans le cadre de cette étude ont été faites à l'aide d'un appareil décrit précédemment (64) dont un aperçu sera donné ici. La Figure 13 montre un schéma du montage expérimental. Il s'agit d'une chambre à hypervide (P1) faite d'acier inoxydable (Johnson ultravac) ayant une pression de base avoisinant 10^{-10} Torr. Le pompage est effectué à l'aide d'une pompe turbomoléculaire (Varian V300-ice) ayant une capacité de pompage de 300 L/s. Cette pompe permet l'obtention d'une pression de l'ordre de 10^{-8} Torr. La pression de base minimale est obtenue grâce à la tige cryogénique composant le porte-échantillon tel qu'expliqué plus loin. Afin de nettoyer le substrat, la chambre est équipée d'un canon ionique à l'argon (Thermo Electron VG, EX03) permettant le décapage chimique du substrat de platine. Un analyseur de gaz résiduel (QMS), qui est en fait un spectromètre de masse à quadrupôle (Balzers Prisma QMS200), a été installé afin de vérifier la composition du gaz résiduel de la chambre et de faire les analyses de désorption thermique (TPD, en anglais Temperature Programmed Desorption).

Le substrat utilisé pour faire les expériences est un disque de platine monocristallin de 1 cm de diamètre et d'une épaisseur de 1mm avec une surface polie qui met en évidence la face (111). Ce substrat a été choisi pour sa bonne réflectivité et pour son inertie envers l'eau et les acides. De plus, il a été montré que cette surface ne permettait pas d'obtenir une structure de glace préférentielle (65). Le substrat est soudé sur un fil de tantale de

1mm de diamètre et fixé sur des électrodes de cuivre OFHC (Oxygen Free, High Conductivity) isolées électriquement de la masse par des plaques d'alumine. Le porte-échantillon est une longue tige de cuivre OFHC entourée d'un bouclier thermique, en cuivre également, refroidis à l'aide d'un cryostat à cycle fermé d'hélium (APD, DE-202B). La lecture de température est faite à l'aide d'un thermocouple de type K (chromel-alumel) soudé au centre de la face arrière non polie du monocristal. Alors que la température peut atteindre 10 K à la surface du cryostat, les pertes thermiques le long de la tige de cuivre limitent la température inférieure du platine à 35 K. Le contact thermique entre les électrodes et la tige de cuivre attachée au cryostat est accentué par des feuilles d'indium. Il est également possible de contrôler la température de l'échantillon par chauffage résistif contrôlé à l'aide d'un algorithme PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée).

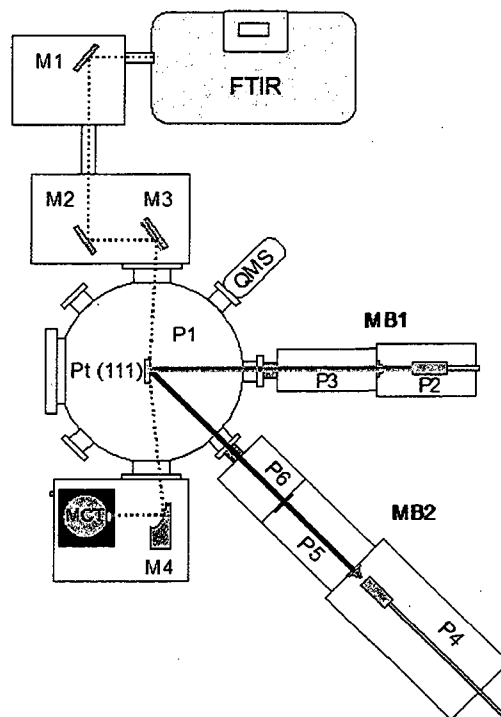


Figure 13 : Représentation schématique du montage expérimental

Comme dit précédemment, le substrat est nettoyé par des bombardements ioniques à l'argon (1keV, 12 μ A, 60 min) de la surface du platine à l'aide du canon ionique suivi d'un ou de plusieurs recuits sous hypervide (1200 K, 15-20 min). La désorption thermique (TPD) permet de vérifier la propreté du substrat. Cette technique est basée sur le chauffage du substrat à vitesse constante (0,5-1 K/sec) tout en mesurant le flux de molécules désorbées en fonction de la température à l'aide du spectromètre de masse. La propreté est donc vérifiée en observant la désorption des multicouches suivie de la désorption de la première couche de glace. Tel que décrit dans la littérature (66), le spectre TPD obtenu d'un film de deux monocouches de H₂O indiquera deux pics de désorption caractéristiques d'un substrat de Pt(111) propre.

La première couche de glace se définit comme étant la première bicouche adsorbée sur le Pt(111). Puisque les molécules d'eau se lient préférentiellement sur le platine via leur atome d'oxygène, la moitié inférieure de la bicouche consistera principalement en des molécules d'eau ayant des liaisons OH pointant vers les atomes d'oxygène de la deuxième moitié supérieure de la bicouche telle qu'illustré à la Figure 14 (67). L'épaisseur de la bicouche correspond donc à l'épaisseur nécessaire pour avoir la formation de cycles à 6 molécules d'eau caractéristique de la glace hexagonale. Habituellement, sur le Pt(111), la croissance de la glace par condensation de la phase vapeur se fait de façon à avoir l'axe c perpendiculaire à la surface, à faible recouvrement ou tant que la glace est monocristalline. Cette géométrie d'adsorption permet un recouvrement d'environ 10^{15} molécules d'eau/cm² à la surface de Pt(111). La monocouche (MC) est définie comme le recouvrement nécessaire pour saturer tous les sites d'adsorption de la moitié de la bicouche. Comme mentionné dans le chapitre 1, cette croissance sera toutefois dépendante de la température. C'est-à-dire qu'à faible température (<130K), la glace sera amorphe (ASW). Si on augmente la température, on passera par les phases cristallines cubique (Ic) et hexagonale (Ih) et il peut y avoir démouillage formant des gouttelettes à la surface du platine.

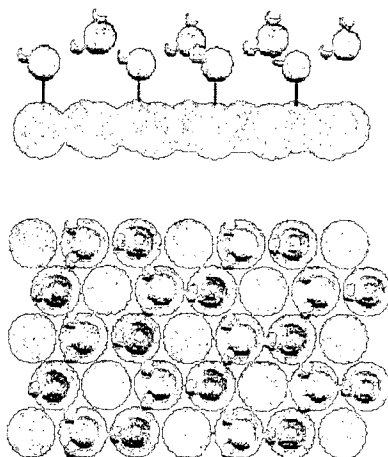


Figure 14 : Représentation schématique de la structure de la bicouche d'eau adsorbée sur le Pt(111) (67)

2.2 Les techniques de déposition et leurs calibrations

2.2.1 Déposition à l'aide d'un faisceau moléculaire

Le faisceau moléculaire est un dispositif qui permet de former un faisceau collimé à partir d'une vapeur ayant une distribution cosinusoidale. La vapeur d'eau déionisée (résistivité $\approx 18\text{M}\Omega/\text{cm}$) présente dans une rampe à gaz s'échappe par une petite ouverture circulaire d'environ 1mm de diamètre se trouvant dans la paroi d'une chambre de stagnation créant un faisceau quasi effusif à 300 K, avec une distribution angulaire cosinusoidale et une distribution de vitesse de type Maxwell-Boltzmann (MB1 et MB2 sur Figure 13). Ce faisceau moléculaire est ensuite collimé à travers un système à double (P2 et P3) ou triple (P4, P5 et P6) pompage différentiel. Le flux de molécules d'eau sortant du faisceau

est calibré grâce à la désorption de la première bicouche d'eau sur le Pt(111) qui est lié plus fortement, donc qui désorbera à plus haute température (voir Figure 14). On exprime généralement le flux des faisceaux moléculaires en monocouche/sec. Il est également possible de transformer ce flux dans les unités de molécule/cm²/sec si on connaît la densité 2D des couches adsorbées.

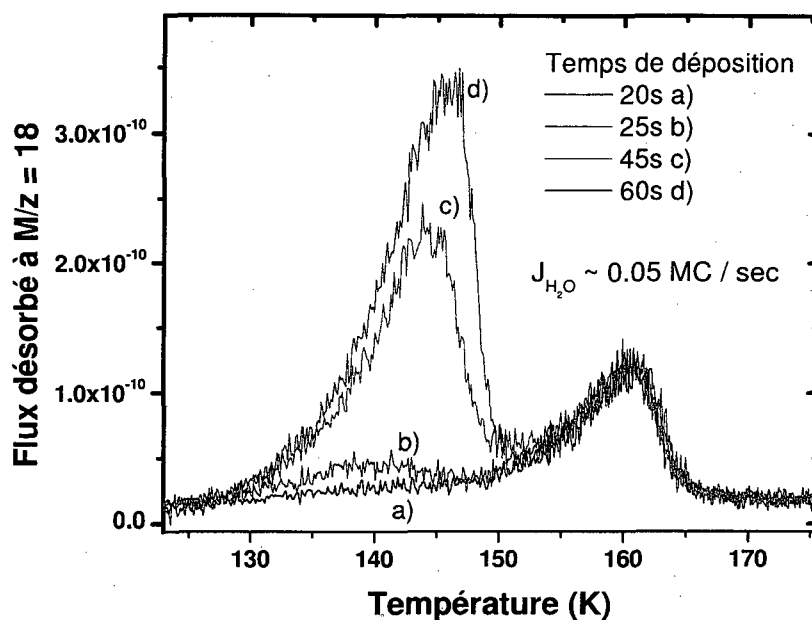


Figure 15 : Spectres TPD de l'eau utilisée pour la calibration du flux du faisceau moléculaire après une déposition à 80 K

La calibration du flux d'eau se fait donc grâce à la désorption d'une dose de H₂O suivie par TPD. Évidemment, cette technique ne peut être utilisée que pour les films déposés à l'aide du faisceau moléculaire puisque le dépôt est assez directionnel pour que la désorption ne provienne que de la surface polie du cristal de Pt(111). Autrement, le signal serait masqué par la désorption des molécules d'eau provenant des autres parties du monocristal ou du porte-échantillon. La Figure 15 montre les spectres de TPD caractéristiques desquels le flux du faisceau moléculaire a été déterminé. Comme on peut

le voir, deux sommets caractéristiques sont observables pour les temps de déposition plus grands que 25 sec. Le premier pic (~145 K) correspond aux multicouches tandis que le second (~160 K) est attribué à la première bicouche. Ceci est dû au fait que les molécules d'eau ont une affinité plus forte pour le platine que pour les autres molécules d'eau. Dépendamment du temps de déposition, le recouvrement est différent et le spectre de désorption thermique peut nous indiquer le flux (J_{H_2O}) du faisceau moléculaire en observant la saturation de la seconde bande de désorption. Ici la saturation du pic de désorption correspondant à la bicouche se produit à des temps de déposition plus grands que 20 secondes indiquant que le flux est de 0,05 MC/sec.

Il faut toutefois savoir que le flux observé dépend de la pression dans la chambre de stagnation et de la masse moléculaire de la vapeur. Pour calibrer le flux du faisceau moléculaire pour une autre molécule, il faut recommencer le même processus. Toutefois, il peut s'avérer impossible de faire cette calibration si le spectre de TPD de cet autre composé ne présente pas une température de désorption distincte pour la première monocouche sur Pt(111). Si tel est le cas, seulement un pic de désorption sera observé et la calibration sera impossible par TPD. Il est néanmoins possible de faire une approximation du flux pour toute autre molécule à l'aide de la théorie cinétique des gaz. La principale différence entre le flux des différentes molécules se situe au niveau de leur vitesse moyenne. Plus une molécule sera lourde, plus sa vitesse moyenne sera faible selon l'équation issue de la théorie cinétique des gaz :

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Où \tilde{v} est la vitesse moyenne des molécules de gaz (m/sec), M est la masse molaire (kg/mol), T est la température (K) et R la constante des gaz parfaits. Cette équation approxime un gaz parfait en régime effusif qui représente un compromis acceptable dans les conditions de température et de pression utilisées pour former les faisceaux moléculaires.

2.2.2 Déposition par l'augmentation de la pression partielle dans la chambre d'analyse

Par nécessité d'avoir un flux plus élevé ou de faire des dépôts de films ayant des compositions mixtes, il peut être nécessaire de déposer les films par augmentation de la pression partielle dans la chambre. Cette technique est basée sur l'introduction de vapeur directement dans la chambre d'analyse. Les molécules vont par la suite s'adsorber sur les parois froides dans la chambre, dont le monocristal, avec une probabilité d'adsorption avoisinant l'unité (30). Cette pression d'eau est maintenue pendant une certaine période de temps afin d'obtenir un film ayant l'épaisseur désirée. Un inconvénient de cette technique est que les molécules d'eau vont aussi s'adsorber sur toute la surface du porte-échantillon. Ceci rendra l'utilisation du TPD inadéquate pour déterminer le flux. Il faudra donc se fier à l'interférométrie infrarouge pour déterminer le nombre de monocouches adsorbées. Ainsi donc, les molécules seront adsorbées sur le platine formant un film de glace dont l'épaisseur varie proportionnellement avec le flux de molécule et le temps de déposition

$$J = \frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

Où J est le flux de molécules, P est la pression partielle du gaz, M est la masse moléculaire du gaz, R est la constante des gaz parfaits et T est la température. Par exemple, pour l'eau à une pression partielle de 1×10^{-6} torr, le taux de déposition est de 1 monocouche/sec ce qui représente un flux 20 fois plus grand que le flux obtenu avec le faisceau moléculaire.

2.2.3 Films mixtes et stratifiés

Selon le type d'expérience désiré, les films de glaces mixtes seront construits de deux façons différentes. Dans la première méthode, les vapeurs d'eau et d'acide nitrique sont déposées simultanément sur le Pt(111) de façon à ce que l'acide nitrique soit distribué de façon homogène dans la glace (Figure 16 a). Dans ce cas, l'épaisseur totale en monocouches est estimée comme étant la somme du nombre de monocouches de glace et du nombre de monocouches d'acide nitrique déposées. Habituellement, pour varier la fraction molaire du film, le taux de déposition de l'acide nitrique est fixé par le flux du faisceau moléculaire, tandis que l'on varie le taux de déposition d'eau en variant la pression partielle d'eau incorporée dans la chambre d'analyse par la valve fuite.

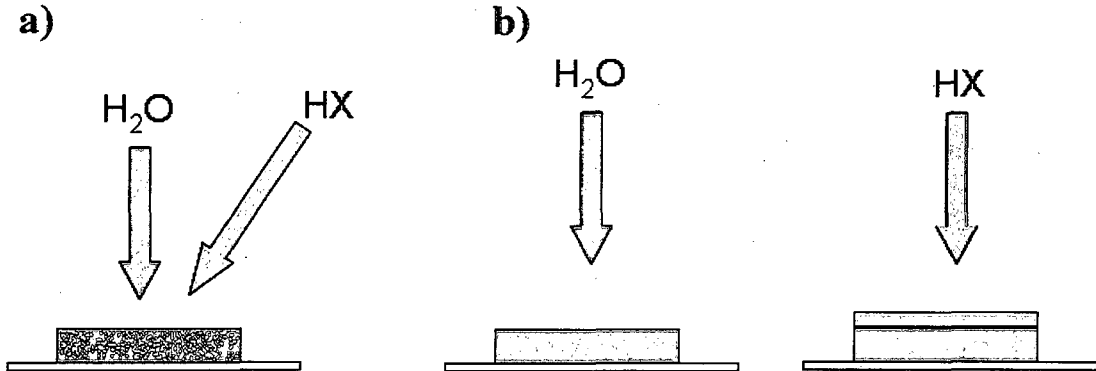


Figure 16 : Préparation de film a) mixte et b) stratifié

La seconde méthode consiste à doser séquentiellement l'eau puis l'acide nitrique. Cette méthode sera principalement utilisée pour déposer l'acide à la surface de la glace. Dans ces cas, si aucun mélange ne se produit lors de la déposition, le film sera constitué de deux strates distinctes, Figure 16 b. Un autre type de dépôt est effectué par ajout de couches d'eau subséquentes par-dessus les deux premières couches. C'est ce qui sera fait

lorsqu'il sera mentionné que le film est préparé sous forme de 'sandwich'. Tout d'abord, une première couche d'eau est déposée sur la surface, ensuite, l'ajout d'une certaine quantité d'acide nitrique et finalement, le dépôt d'une autre couche d'eau vient recouvrir le tout.

2.3 Sources lumineuses pour la spectroscopie et la photolyse

2.3.1 Spectroscopie infrarouge par réflexion absorption (RAIRS en anglais Reflection Absorption Infrared Spectroscopy)

Les spectres RAIRS des films sont obtenus *in situ* à angle rasant (~85°), utilisant la source infrarouge du spectromètre Nicolet Nexus 670 (Figure 13 : FTIR) donnant une lumière non polarisée. Cette lumière est ensuite dirigée et focalisée sur le monocristal par une série de miroirs à position variable (Figure 13 : M1, M2, M3 et M4). Après avoir été réfléchi sur le monocristal, le faisceau infrarouge divergent est intercepté par un miroir elliptique (M4) qui le réfléchit sur le secteur actif du détecteur de Mercure-Cadmium-Tellure (MCT) préalablement refroidi à la température de l'azote liquide. Les spectres sont exclusivement pris avec une résolution de 4 cm⁻¹ et chaque spectre présenté dans cette thèse est une accumulation de 256 spectres moyennés pour favoriser le ratio signal/bruit. Les spectres d'absorbances sont rapportés selon :

$$A(\omega) = -\log[I(\omega) / I_0(\omega)]$$

utilisant la réflectivité du système film/substrat, $[I(\omega)]$, et la réflectivité du substrat propre, $[I_0(\omega)]$, toutes deux enregistrées sur la plage spectrale de $\omega=650-8000 \text{ cm}^{-1}$ et à une même température.

Les spectres RAIRS de films nanoscopiques présentent des comportements complexes provenant des effets optiques comme les réflexions multiples et/ou la réfraction aux interfaces vide glace et glace-platine. L'analyse des spectres RAIRS a été réalisée à l'aide d'un modèle d'optique classique simple afin d'obtenir les paramètres optiques en fonction de la fréquence [c'est-à-dire l'indice de réfraction $n(\omega)$ et la constante d'absorption $k(\omega)$]. Spécifiquement, ce modèle repose sur les lois de l'optique géométrique, décrivant l'interaction de la lumière infrarouge aux différentes interfaces. Ce modèle utilise les coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel, dépendant de l'indice de réfraction des différentes substances, de la fréquence de la lumière, de sa polarisation et de l'angle d'incidence.

Comme dit précédemment, la spectroscopie infrarouge permet également de déterminer l'épaisseur des films déposés sur le substrat de Pt(111) due aux phénomènes d'interférence qui modulent la ligne de base du spectre. Pour ce qui est de l'acide nitrique, cette méthode est essentielle puisque le TPD ne permet pas d'apercevoir la monocouche de façon distincte sur le Pt(111). Si on fabrique des films d'eau pure et d'acide nitrique pur présentant les mêmes conditions d'interférence, on obtiendra des films de même épaisseur optique. Par le modèle décrit au chapitre 3, il est alors possible de déterminer l'épaisseur réelle des films quand on connaît les indices de réfraction des substances pures. Ceci permet d'obtenir le flux du faisceau de HNO_3 en monocouches par seconde. En connaissant la densité des films, qui est obtenue par la relation de Lorentz-Lorentz, il est alors possible de connaître le flux en molécules/ cm^2/sec . Pour les films mixtes, il est essentiel de connaître le flux en molécules/ cm^2/sec pour déterminer la fraction molaire de ces films.

2.3.2 Système laser

Afin d'obtenir une radiation monochromatique dont la longueur d'onde est contrôlée, un système laser Nd³⁺:YAG couplé à un oscillateur paramétrique optique (OPO) et à un cristal doubleur de borate de barium beta (BBO) est utilisé. Le laser Nd³⁺:YAG (Spectra physics) est un système d'amplification de la lumière dont le milieu de résonance est formé par des tubes de YAG dopés aux ions neodymium. La troisième harmonique du Nd³⁺:YAG est envoyée dans l'OPO par des pulses de 8 ns à 355 nm avec une fréquence de 10 Hz. Chaque pulse a une puissance de 350 mJ et le diamètre des pulses à la sortie du Nd³⁺:YAG est de 120 mm².

L'OPO (Spectra physics) est un réseau de conversion de la lumière qui permet de prendre la radiation monochromatique d'un laser pulsé intense et de la transformer, par un processus d'optique non linéaire, en une lumière monochromatique ayant une longueur d'onde accordable. Le système utilisé couple le laser Nd³⁺:YAG comme source de lumière et des cristaux de BBO comme matériel pour créer l'accord de phase. Le BBO est un cristal négatif uniaxe qui a des propriétés de biréfringence intrinsèque lui permettant d'être utilisé dans le processus d'oscillation paramétrique dans l'OPO.

Dans ce processus d'optique non linéaire, le photon pompe à 355 nm distribue son énergie. C'est-à-dire que la fréquence du photon original (ω_p) est transférée à deux autres photons ω_s (la fréquence du signal) et ω_i (la fréquence du idler, voir Figure 17) de façon à satisfaire la loi de conservation de l'énergie ($\omega_p = \omega_s + \omega_i$). En plaçant le milieu de gain paramétrique (BBO) dans la cavité résonante appropriée, l'oscillation à la longueur d'onde du signal et/ou de l'idler peut être obtenue. La sortie de l'OPO a des caractéristiques très similaires à celles du laser pompe. La dépendance angulaire de la biréfringence dans les cristaux anisotropes, tel que le BBO, résulte en la variation dans l'indice de réfraction lorsque le cristal est tourné. Alors, si la longueur d'onde et le

parcours optique sont fixés, un changement de l'angle du cristal de BBO dans la cavité aura pour impact de modifier la longueur d'onde résonante dans la cavité, donc la couleur des photons à la sortie de l'OPO. La Figure 17, illustre les longueurs d'onde obtenues avec l'OPO. Comme on peut le voir sur cette figure, il n'y a aucun signal autour de 300nm, qui est la région d'intérêt dans l'étude. Il a donc fallu ajouter un cristal doubleur supplémentaire à la sortie de l'OPO. En utilisant la sortie de l'OPO à 600 nm, il est possible de la doubler à 300 nm et c'est ce faisceau qui a été utilisé. Le cristal doubleur utilisé est un cristal de BBO de 6mm d'épaisseur dont deux faces ont été polies à des angles spécifiques pour favoriser le doublage de fréquence. Le taux de conversion étant assez faible, il y aura donc une diminution importante de l'intensité du signal à la longueur d'onde finale. Si on fixe la longueur d'onde à la sortie de l'OPO à 600 nm, la durée des impulsions restera à 8 ns et la fréquence à 10 Hz puisque ces caractéristiques sont fixées par le laser pompe. Toutefois, les différentes réflexions et les manipulations optiques diminueront l'énergie autour de 40 mJ/pulse à 600 nm. Le diamètre du faisceau sera également diminué à 80 mm². Afin de maximiser la conversion dans le dernier cristal de BBO, le signal de sortie de l'OPO est focalisé et collimé pour obtenir une aire d'environ 5 mm² donnant une énergie de ~0,2 mJ/pulse à 300 nm.

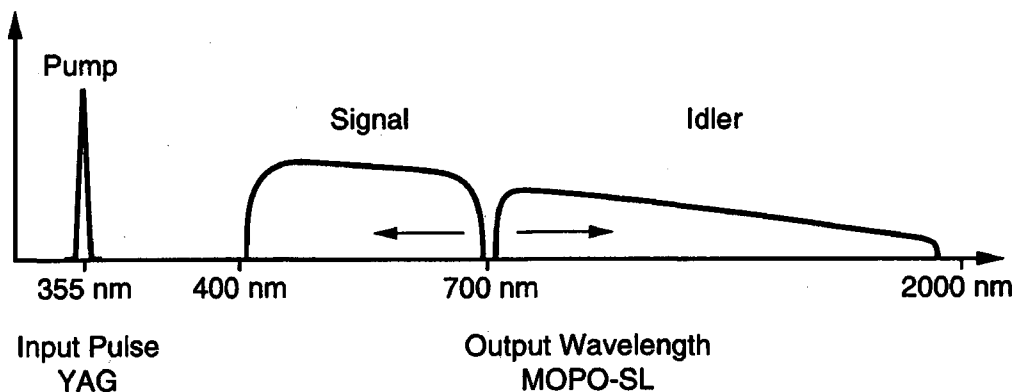


Figure 17 : Longueurs d'onde disponibles à la sortie de l'OPO

2.3.3 Lampe au Xenon

Dans cette section, le fonctionnement et les caractéristiques de la lampe au Xenon seront présentés. Puisque c'est une source polychromatique, son fonctionnement est beaucoup plus simple que celui de l'OPO puisqu'il n'y a pas de sélection en longueur d'onde à effectuer. La lampe au Xenon ne consiste en fait qu'en un bulbe de verre transparent dans les UV rempli de Xenon à l'état gazeux. Une décharge électrique provoque l'excitation électronique des atomes de Xenon et la relaxation de ces derniers vers l'état fondamental provoque l'émission des photons. Les longueurs d'onde obtenues sont donc caractéristiques du gaz à l'intérieur de l'ampoule. Pour la lampe au Xenon de 1000 W (Oriol 66921), le spectre fourni par le fabricant est reproduit à la Figure 18.

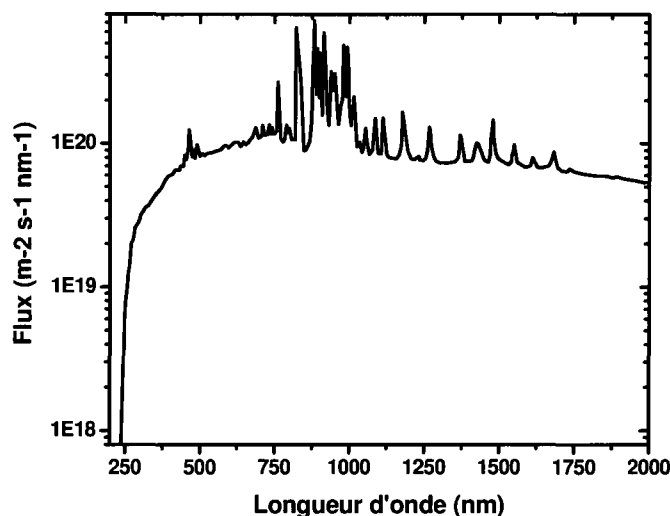


Figure 18 : Spectre de fluence de la lampe au Xenon de 1000W utilisée pour effectuer la photolyse des nitrates à une distance de 0,5 m (68)

2.3.4 Comparaison des caractéristiques de l'OPO et de la lampe comme source UV pour la photolyse

L'utilisation de deux sources lumineuses différentes est régie par le type d'expérience effectuée. La description de chacune des sources a montré les caractéristiques principales différentes entre les deux sources concernant la puissance et la gamme de longueurs d'onde utilisées. L'OPO sera donc utilisé pour les expériences où une sélection en longueur d'onde sera nécessaire. C'est-à-dire, s'il est primordial d'irradier l'échantillon dans la bande de 200 à 300 nm. Sinon, l'usage de la lampe au Xenon rendra les expériences plus rapides. Deux facteurs expliquent ceci. Tout d'abord, la lampe a une puissance totale plus élevée que la sortie de l'OPO, mais surtout, la lampe va irradier sur toutes les longueurs d'onde permettant d'avoir un recouvrement plus complet de la bande d'absorption UV de l'acide nitrique/nitrate. À titre de comparaison, le flux de photons à la sortie de l'OPO devrait être de $6 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ centré à 300 nm ce qui est près de 10 fois le flux de la lampe à 300 nm tel que vu à la Figure 18.

Chapitre 3 :

Adsorption de l'acide nitrique sur la glace amorphe

L'étude effectuée dans ce travail se base sur l'idée que la photochimie des nitrates est favorisée par l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace. Bien que l'acide nitrique soit un acide fort, certaines études montrent que lorsqu'il est déposé sur la glace à faible température, l'acide aurait tendance à demeurer moléculaire. Dépendamment si l'acide est sous sa forme moléculaire ou dissociée, la symétrie des orbitales impliquées dans la photolyse différera. Il est donc primordial de vérifier sous quelle forme il se retrouve lorsqu'adsorbé sur la glace. Le chapitre qui suit traitera donc de ce sujet. Une revue de la littérature sera d'abord faite, suivie de la méthodologie adoptée pour étudier ce phénomène. Finalement, l'analyse des résultats expérimentaux sera effectuée.

3.1 Revue de la littérature

Avec un $pK_a = -1.5$, l'acide nitrique est considéré, à juste titre, comme un acide fort en solution aqueuse à température pièce. Il est justifié de prétendre que l'acide sera également dissocié lorsqu'il se retrouvera à la surface de la glace. Cependant, des résultats de simulations de chimie computationnelle (69-76) couplés à certaines évidences expérimentales (77-80) tendraient à montrer le contraire. En débutant par les résultats de simulation, McCurdy et al. (72) ont fait des études sur les agrégats de $\text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ et $\text{DNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ où $n=0-4$ à 0 K. Ils ont ainsi montré que la dissociation apparaît seulement

lorsque $n=4$. De plus, leurs conclusions confirment que la structure obtenue dans leurs expériences d'isolation de matrice est celle d'un isomère métastable, et non celle du minimum global, tel que représenté à la Figure 19. Cependant, il est à noter que leurs calculs indiquent que la différence d'énergie entre le minimum global et le minimum local est de seulement 0,4 kcal/mol. Ainsi, même lorsque l'acide nitrique est tétrahydraté, la forme moléculaire serait légèrement favorisée dans les petits agrégats.

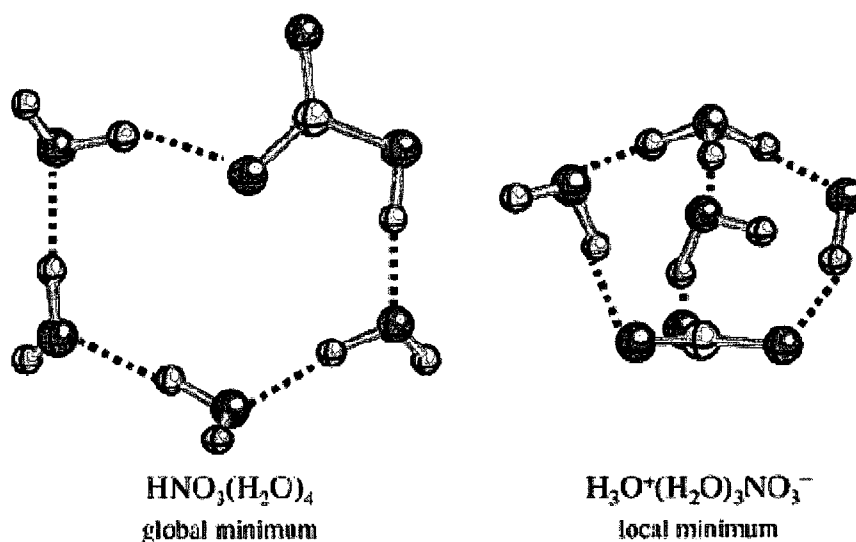


Figure 19: Minimum global et local pour l'agrégat d'acide nitrique tétrahydraté (72)

Cependant, un des résultats le plus surprenant apporté par les simulations vient d'une publication de Miller et Gerber (73) qui ont fait des calculs sur des agrégats ayant un ion nitrate solvatée par 7 molécules d'eau et une molécule de H_3O^+ . Ils ont observé que l'acide nitrique moléculaire avait tendance à se reformer, et ce, dans un temps de quelques picosecondes. De plus, ils ont observé que la recombinaison était possible par le passage du proton par un cation de Zundel (H_5O_2^+).

Bianco et al. (70) ont fait des simulations de chimie quantique pour observer le transfert de proton lors de l'adsorption d'acide nitrique sur la glace. Dans un premier temps (70),

ils ont fait des études de structure électronique avec un niveau de théorie HF/SBK+(d) sur le trihydrate, $\text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, incorporé dans des agrégats contenant 33, 40, 45 et 50 molécules d'eau en augmentant le degré de solvation du groupement nitrate. Ainsi, ils ont pu calculer que l'énergie libre pour la dissociation de l'acide nitrique était défavorable en diminuant la solvation du groupement nitrate. Ils ont calculé une énergie variant de +5.57 kcal/mol à 300 K à +2.67 kcal/mol à 0K. Ils imputent ce résultat au fait que, dans les agrégats, la réaction est endothermique ($\Delta H > 0$) et que le terme entropique est désavantagé lors de la dissociation à 300K ($\Delta S < 0$) dû à l'augmentation de la force de la liaison H dans la paire d'ions produite comparativement à l'acide nitrique dans sa forme moléculaire.

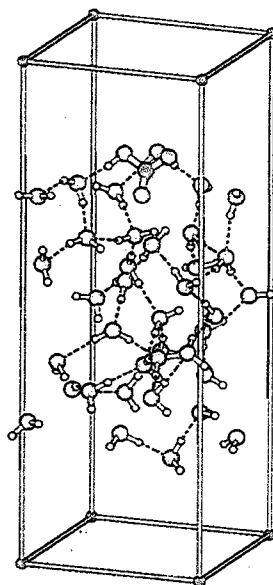


Figure 20 : Exemple de cellule de simulation utilisée par Bianco et al. pour étudier la dissociation de HNO_3 (75)

Dans une seconde publication (75), le même groupe a utilisé une autre approche pour étudier la dissociation. Ils ont construit des cellules avec des conditions limites périodiques 2D dans le plan XY dans lesquelles ils ont inséré une tranche ayant une épaisseur de 14 Å contenant 37 molécules d'eau, séparées en 5 monocouches tel que montré à la Figure 19. Ils ont par la suite incorporé une molécule d'acide nitrique à

différentes profondeurs dans ces films. Cette configuration est utilisée pour reproduire les conditions de faibles recouvrements (c'est-à-dire <0.1 monocouche ou 3×10^{14} molécules/cm²). Par la suite, une simulation de dynamique moléculaire Car-Parrinello a été faite en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats obtenus par cette méthode démontrent que l'acide reste moléculaire lorsqu'il est sur la surface de l'eau, et qu'il est dissocié lorsqu'il se retrouve dans la troisième couche. Entre les deux, c'est-à-dire lorsque HNO₃ se retrouve dans la première et la deuxième couche, la dissociation peut se produire dépendamment de la solvation.

Dans le même ordre d'idée, Shamay et al. (74) ont simulé la structure de l'acide nitrique par une méthode de dynamique moléculaire ab initio dans une boîte contenant 64 molécules d'eau. Tout comme Bianco et al., ils ont observé que la dissociation ne se produisait pas à la surface de l'eau, mais qu'il y avait élongation des liaisons de la molécule d'acide nitrique et ce, peu importe si l'adsorption de la molécule était parallèle ou perpendiculaire à la surface tel que schématisé à la Figure 21.

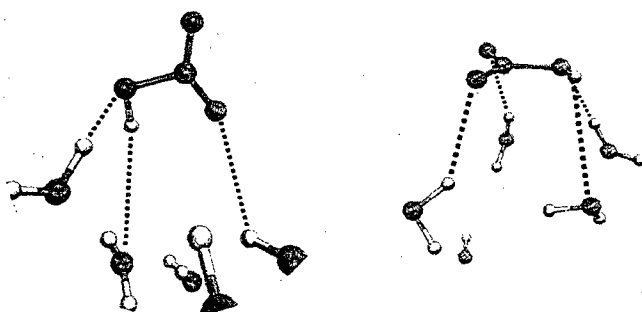


Figure 21 : Configuration initiale pour l'adsorption de HNO₃ perpendiculaire (gauche) et parallèle (droite) à la surface (74)

Un peu à l'opposé de ces méthodes, Ardura et Donaldson (69) ont plutôt essayé de trouver un modèle forçant la dissociation de l'acide à l'aide de calculs. Leurs calculs de dynamique moléculaire QM/MM révèlent qu'il existe une taille critique d'agrégat

nécessaire à la dissociation. Si la stœchiométrie de cet agrégat n'est pas atteinte, la dissociation ne pourra se produire, qu'on soit à la surface ou dans la masse de l'échantillon. Dans le cas de l'acide nitrique, la solvatisation nécessaire à la dissociation peut être atteinte à l'aide de seulement deux molécules d'eau.

Si on résume les résultats de simulation pour la réaction $HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$ on peut extraire deux tendances générales :

1. La diminution de la solvatisation va favoriser l'acide nitrique moléculaire.
2. La diminution de la température va favoriser sa dissociation.

Évidemment, ce problème n'a pas été seulement traité de façon théorique. Il y a également eu quelques expériences qui ont été réalisées afin de voir si la dissociation peut être observée. Tout d'abord, il y a le groupe de Richmond et al. qui ont étudié la dissociation de l'acide nitrique à la surface du liquide (79) à l'aide d'une expérience d'optique non linéaire (génération de fréquence somme ou SFG).

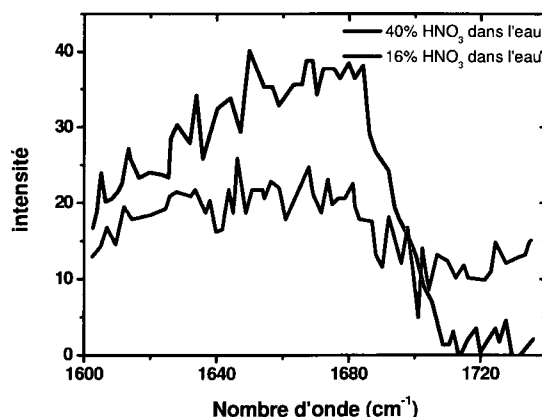


Figure 22 : Spectres SFG de l'acide nitrique à la surface de solutions aqueuses à 295K (79)

Grosso modo, cette méthode permet d'obtenir le spectre des quelques premières monocouches seulement de l'interface étudiée. Les spectres obtenus, analogues aux spectres vibrationnels, sont montrés à la Figure 22. À l'aide de ces spectres, ils ont estimé que l'acide nitrique se retrouvait sous deux formes différentes à la surface de l'eau. Ces deux formes sont schématisées à la Figure 23 et on peut voir qu'elles sont non dissociées.

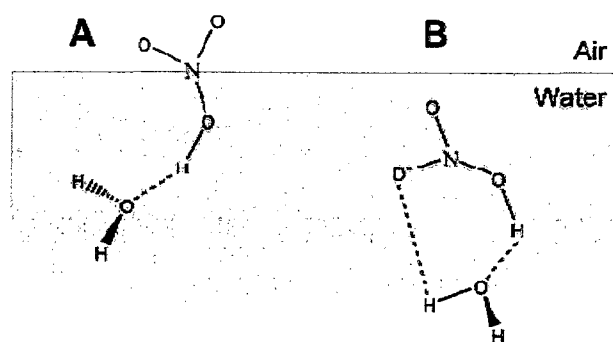


Figure 23 : Représentation des deux structures moléculaires de l'acide nitrique à la surface de l'eau identifiées par génération de fréquences sommes. La figure B est à l'interface, donc l'oxygène libre est en fait dans l'air. (79)

D'un autre côté, le groupe de Pursell (81) a fait une expérience de spectroscopie infrarouge en transmission où ils ont déposé une épaisseur considérable d'acide nitrique sur un film mince de glace cristalline à 145 K. Ils ont par la suite laissé le film reposer en suivant la relaxation du système par spectroscopie infrarouge. Les résultats obtenus sont montrés à la Figure 23. Ils ont ensuite regardé la cinétique de dissolution de l'acide nitrique dans le film en suivant la variation de l'intensité des bandes a et b identifiées dans l'encart de la Figure 24. La bande a est caractéristique de l'acide nitrique moléculaire tandis que la bande b se rapporte plutôt à l'ion NO_3^- . Comme on peut le voir, immédiatement après le dépôt, l'acide semble être majoritairement dans sa forme moléculaire, mais plus le temps avance, plus la proportion d'acide dissocié est grande.

Leurs conclusions semblent montrer que pour se stabiliser, l'acide nitrique quittera la surface de glace pour se dissocier au sein du volume.

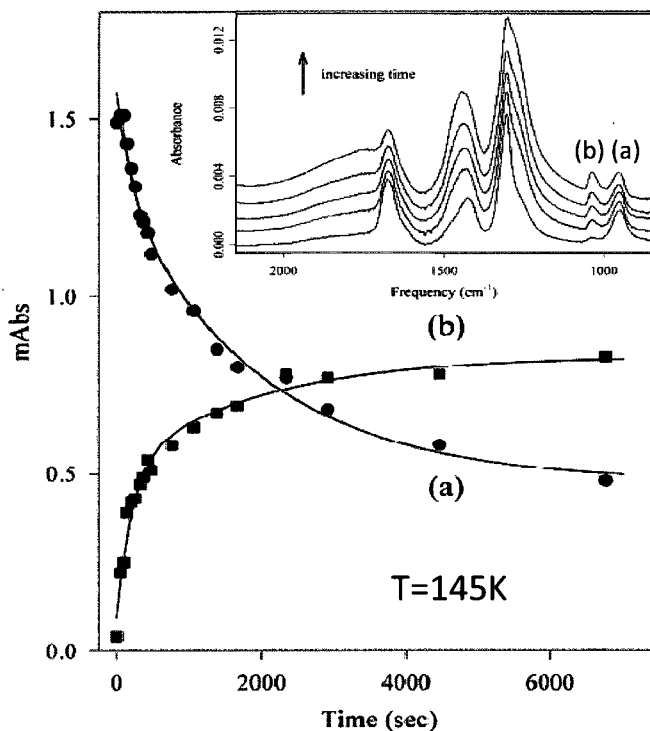


Figure 24 : Cinétiques de dissociation/dissolution de l'acide nitrique dans la glace cristalline à 145 K en fonction des bandes d'étirements NO pour l'acide nitrique moléculaire (a) et l'ion nitrate (b) (81)

Du point de vue thermodynamique il est également possible de voir que le fait de refroidir des solutions d'acide peut favoriser la dissociation en diminuant l'énergie libre. On peut voir sur la Figure 25 que la constante d'acidité, qui est relié à l'énergie libre, pour tous les acides halogénés et pour l'acide nitrique, la diminution de la contribution entropique va favoriser la réaction de dissociation. À titre indicatif, à TPN, l'acide nitrique à une enthalpie de dissociation de

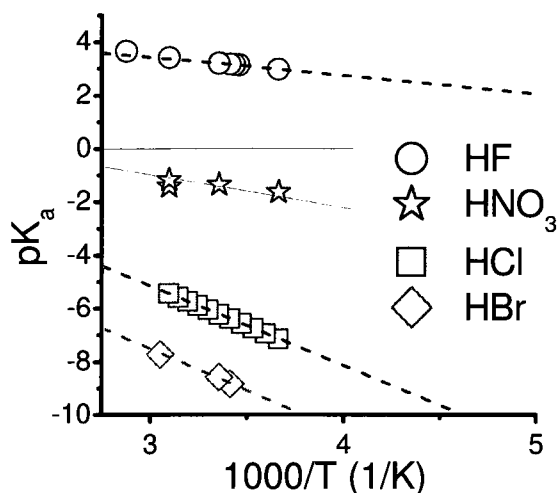


Figure 25 : Diminution du pK_a lorsque l'on diminue la température. À faible température, la dissociation est favorisée pour tous les acides de la série

3.2 Méthodologie

Afin d'étudier le mélange et la dissociation de l'acide nitrique à la surface de la glace amorphe, une méthodologie en trois étapes a été utilisée. Dans un premier temps, une glace mixte de composition connue a été fabriquée dans une gamme de fractions molaires allant de 0 à 100% d'acide nitrique dans la glace. La méthode de fabrication et de détermination des concentrations pour ces films a été décrite au chapitre 2. De ces films, les coefficients d'absorption (k) et les indices de réfraction (n) pour chaque longueur d'onde de la plage entre 650 et 8000 nm sont extraits grâce à un modèle numérique élaboré à partir des équations de Fresnel et de Kramers-Kronig. Cette analyse a été rendue possible grâce à un modèle numérique, développé par Sylvain Plessis et François Porzio, qui sera expliqué plus loin. Finalement, la dernière étape de la méthodologie consiste à faire, expérimentalement, l'adsorption successive de quelques monocouches d'acide nitrique sur des films de glace à différentes températures. Les spectres de ces films sont, par la suite, comparés à ceux calculés numériquement pour lesquels la

composition de chacune des couches adsorbées a été variée selon la possibilité d'un mélange de HNO_3 avec les premières couches de glace à la surface du film lors de l'adsorption. De cette façon, il est possible de déterminer la composition de chacune des couches intermédiaires lors de l'adsorption en comparant les résultats du modèle avec les spectres expérimentaux.

3.2.1 Modèle de Fresnel et simulations numériques

Lors des expériences de spectroscopie infrarouge, les connaissances des règles d'optique sont primordiales afin de bien comprendre la phénoménologie dans le film de glace. Un spectre d'absorbance infrarouge ($\text{Abs} = -\log(I/I_0)$) est en réalité un ratio entre deux spectres d'irradiation corps noir. Le premier spectre (I_0) appelé référence est la mesure de l'irradiation corps noir issu du spectromètre FTIR, Figure 13, se rendant au détecteur en ayant seulement été réfléchi par le substrat de Pt(111), donc sans avoir subi d'absorption. Le second spectre (I) est toujours un spectre d'irradiation corps noir, mais cette fois, le faisceau lumineux a été modifié par la présence d'un agent absorbant. Les longueurs d'onde absorbées par le matériel sont caractéristiques à celui-ci dépendamment des liens chimiques présents. Afin d'augmenter le signal provenant des molécules à la surface de la glace, l'incidence du faisceau est dirigée à angle rasant ($\sim 85^\circ$). Ceci a pour effet de créer une multitude de réflexions telles que montrées à la figure suivante :

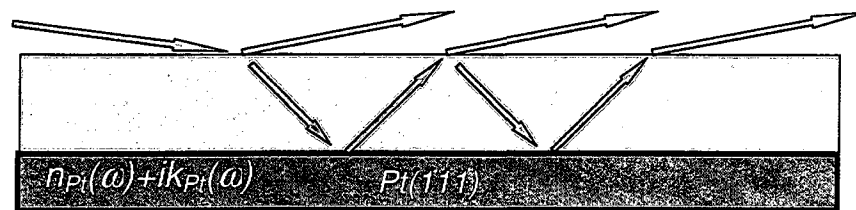


Figure 26 : Réflexions multiples aux interfaces en spectroscopie RAIRS

Ces réflexions multiples peuvent alors faire apparaître, selon l'épaisseur du film, des franges d'interférences constructives ou destructives qui pourraient être interprétées comme des bandes d'absorption. C'est pourquoi il est impératif de séparer l'absorbance en ces deux composantes : l'adsorption et les phénomènes d'interférence.

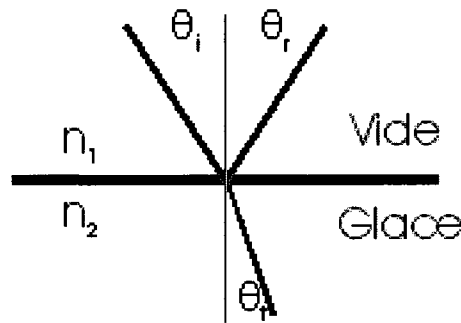


Figure 27 : Réflexion et réfraction en spectroscopie infrarouge: le modèle d'optique classique des interfaces

Pour faire cette analyse, un modèle numérique se basant sur le modèle classique des interfaces parallèles fut utilisé (82). Lorsqu'un rayon de lumière rencontre une interface, avec un angle d'incidence θ_i , où il y a une modification de l'indice de réfraction, l'onde a deux possibilités. Elle peut soit pénétrer dans le milieu, avec un angle θ_t , ou encore être réfléchi à l'interface avec un angle θ_r qui sera égal à l'angle d'incidence. Quantitativement, la proportion du faisceau réfléchi se traduit par les coefficients de réflexion de Fresnel:

$$r_s = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t}$$

$$r_p = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_1 \cos \theta_t - n_2 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_t + n_2 \cos \theta_i}$$

Où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de chaque côté de l'interface, Figure 27. Les coefficients de réflexion sont traduits par deux équations spécifiques aux deux polarisations possibles de la lumière. La première équation est utilisée lorsque la polarisation est perpendiculaire au plan d'incidence et la seconde lorsque la polarisation est parallèle à ce même plan. Toutefois, ces équations ne sont valides que lorsque l'on veut décrire la transmission à l'interface seulement puisqu'en aucun cas on ne tient compte de l'épaisseur des différents milieux n_1 ou n_2 . Il est donc important d'apporter des modifications lorsque l'ont veut faire l'étude de milieux stratifiés.

Comme montré à la Figure 28, l'épaisseur du film est déterminante pour l'apparition des phénomènes d'interférence. Pour ce modèle, il faut donc être en mesure d'incorporer le déphasage dépendant de l'épaisseur du film. De manière générale, le terme de déphasage d_N se définit par l'équation suivante :

$$d_N = \frac{2\pi n_N e_N \cos(\theta_t)}{\lambda}$$

Où n_N est l'indice de réfraction du milieu N, e_N est son épaisseur, θ_t est l'angle du rayon réfracté dans le milieu N et λ est la longueur d'onde. Il est à noter ici que le trajet optique du faisceau dans le milieu est donné par le terme $e_N \cos(\theta_t)$. La formulation du coefficient de réflexion du système $n_1/n_2/n_3$ devient alors la suivante :

$$r_{n_1/n_2/n_3} = \frac{r_{n_1/n_2} + r_{n_2/n_3} \exp(-2id_N)}{1 + r_{n_1/n_2} r_{n_2/n_3} \exp(-2id_N)}$$

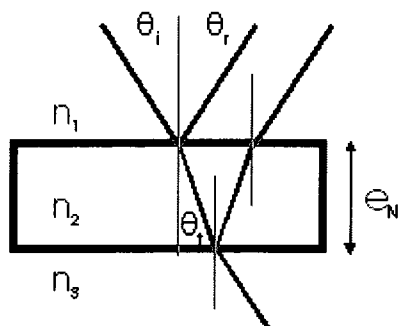


Figure 28 : Propagation d'une onde dans le modèle à une strate

Si on applique ceci au système d'intérêt, c'est-à-dire un film de glace déposé sur le platine, on obtient la représentation suivante :

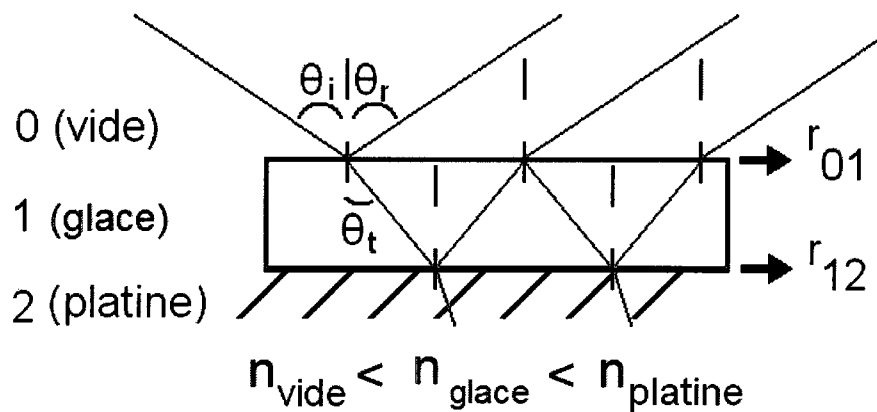


Figure 29 : le modèle de Fresnel à une strate

Numériquement, le coefficient de réflexion sera déterminé grâce à la formule ci-dessous, pour laquelle les indices 01 et 12 sont respectivement associés au passage vide/glace et glace/platine.

$$r_{01/12} = \frac{r_{01} + r_{12} \exp(-2id_1)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(-2id_1)}$$

La routine numérique utilise donc ces équations pour faire l'analyse des spectres RAIRS. Concrètement, le schéma opérationnel est représenté à la Figure 30 et met en valeur les trois niveaux de codes, soit :

- En rouge : le code qui contient les données non modifiables nécessaires aux calculs, c'est-à-dire d'une part celles qui sont intégrées à la routine, et d'autre part les données expérimentales d'absorbance

- En orange : le code qui permet l'entrée par l'utilisateur des données propres au système que l'on souhaite modéliser

- En vert : le code des différentes opérations numériques

Le code qui contient les données non modifiables nécessaires aux calculs, prend en compte les paramètres optiques (k et n , respectivement la partie complexe et la partie réelle de l'indice de réfraction) du substrat de platine qui sont intégrés au code de la routine, ainsi que les données d'absorbance expérimentales obtenues par la spectroscopie infrarouge du film.

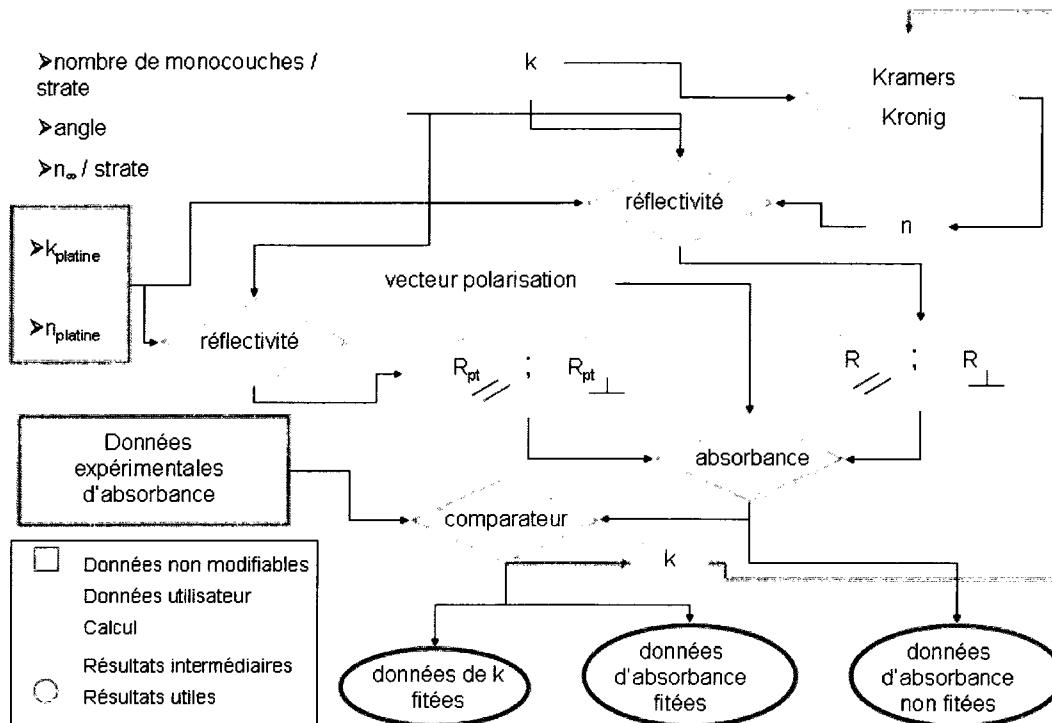


Figure 30: Le principe de fonctionnement du modèle numérique

Le code permet l'entrée des données utilisateur soit : le nombre de monocouches par strate, l'angle d'incidence du faisceau infrarouge et l'indice de réfraction optique de chaque strate, n_{∞} . Cette partie du code permet également la lecture du fichier contenant l'ensemble des parties imaginaires (k) de l'indice de réfraction complexe du matériau, chacune de ces parties imaginaires étant associée à un nombre d'onde, ainsi que la lecture d'un fichier contenant les composantes d'un vecteur de polarisation, P . Chacune des composantes de ce dernier est également associée à un nombre d'onde.

Enfin, le modèle numérique calcule la partie réelle (n) de l'indice de réfraction complexe par la relation de Kramers Kronig et les réflectivités associées au platine et aux différentes strates par les relations :

$$R_s = r_s \overline{r_s} \quad R_p = r_p \overline{r_p}$$

Finalement, le code effectue le calcul de l'absorbance du système modélisé, par la formule :

$$Abs = -\log\left(\frac{R_{tot}}{R_{tot_0}}\right)$$

$$= -\log\left(\frac{[P * R_s] + [(1 - P * R_p)]}{[P * R_{pt,s}] + [(1 - P * R_{pt,p})]}\right)$$

Enfin, le modèle intègre aussi un comparateur permettant d'extraire les paramètres optiques de substances inconnues par des calculs itératifs, i.e. à l'option d'optimisation des k et des n . Concrètement, un spectre d'absorbance expérimental et un spectre théorique sont comparés. Si les données à un nombre d'onde sont différentes, le comparateur renvoie à la routine l'ordre de modifier (par valeur supérieure ou inférieure selon le cas) la partie imaginaire (k) de l'indice de réfraction du matériau. Lorsque tous les points du spectre ont été balayés, la relation de Kramers-Kronig fournit à nouveau la partie réelle de l'indice de réfraction, et un nouveau spectre théorique est calculé à partir des nouveaux paramètres optiques. Ce processus se produit de façon itérative. La boucle comparative prend fin lorsque le nombre maximum de boucles défini par l'utilisateur est atteint, ou que la routine a atteint le niveau de convergence exigé. Cette seconde condition est atteinte lorsque pour chaque nombre d'onde, les données expérimentales et de modélisation sont identiques à 10^{-4} près.

Deux utilisations principales seront faites avec la routine. La première consiste à déterminer les coefficients d'absorption (k) pour différents films minces sur le platine. Dans ce cas, une analyse itérative est faite et la routine fournit les paramètres optiques. La seconde utilisation nécessite la possession des k . Il est possible de modéliser des spectres expérimentaux en implémentant les coefficients comme des valeurs connues. Pour des films constitués de 1 ou plusieurs strates, il suffit de rentrer les coefficients d'absorption pour chacune des strates et la routine numérique créera le spectre infrarouge attendu.

3.3 Résultats

3.3.1 Films mixtes

La première manipulation de la méthodologie utilisée consiste en la fabrication et la prise de spectres infrarouges des films mixtes ayant des compositions entre 0 et 100% HNO_3 dans la glace. Tout d'abord la Figure 31 illustre un spectre infrarouge d'un film de 50 monocouches (MC) de glace déposée sur le Pt(111) à 80K et un spectre d'acide nitrique de même épaisseur optique. Le spectre de glace amorphe (en noir) montre trois bandes caractéristiques de la glace. Tout d'abord, la bande d'absorption centrée à 900 cm^{-1} correspond à la libration intermoléculaire, celle à 1600 cm^{-1} est associée au cisaillement intramoléculaire et finalement, la plus grande bande à 3400 cm^{-1} est due aux étirements OH intramoléculaires. Si on porte un peu plus d'attention à la zone entre 3650 et 3750 cm^{-1} (encart de la Figure 31) on peut également voir un petit pic qui est dû aux étirements OH intramoléculaires se retrouvant à la surface de la glace. Pour le spectre d'acide nitrique (en rouge sur la Figure 31), les bandes caractéristiques se retrouvent surtout entre 650 et 2000 cm^{-1} . L'apparence du spectre infrarouge peut être très révélatrice du niveau d'hydratation de l'acide nitrique. L'acide nitrique pur, ou non dissocié, est caractérisé par quatre bandes principales à 776 , 947 , 1305 et 1673 cm^{-1} (83). Ces bandes ont été respectivement attribuées comme étant dues au cisaillement hors plan du NO_2 , à l'étirement NO, à une bande de combinaison d'étirement symétrique NO et du cisaillement NOH et finalement, à l'étirement asymétrique NO_2 (84, 85). Lorsque l'on atteint le niveau de solvation menant à la dissociation, soit pour un ratio $3\text{H}_2\text{O} : 1\text{HNO}_3$, trihydrate sur la Figure 31, les bandes caractéristiques se situent à 1040 , 1270 et 1420 cm^{-1} (83). Ces bandes correspondent respectivement à l'étirement NO, à l'étirement symétrique NO_2 et à l'étirement asymétrique NO_2 (84, 85). La Figure 32 montre un

grossissement de la zone d'intérêt la plus révélatrice pour déterminer si l'acide nitrique est moléculaire ou dissocié. Les bandes en couleurs sont les bandes qui seront utilisées pour suivre la dissociation de HNO_3 .

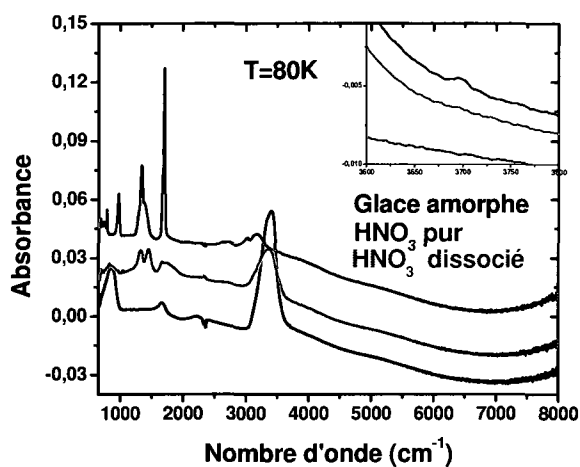


Figure 31 : Spectre infrarouge de 50 MC de glace amorphe (noir), 50 MC de HNO_3 pur (rouge) et 50 MC d'acide nitrique 20% dans l'eau dans lequel HNO_3 est dissocié (vert). Les spectres ont été décalés pour plus de clarté.

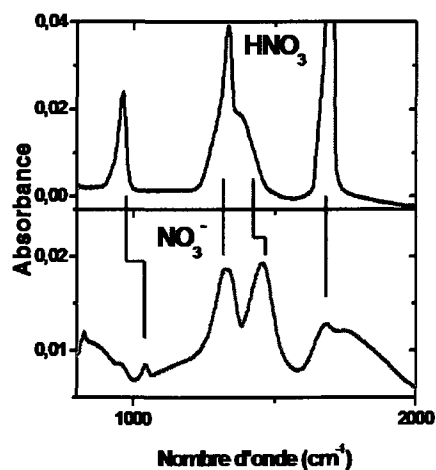


Figure 32 : Agrandissement des spectres de la Figure 31 montrant les changements dans le spectre infrarouge lors de la dissociation de HNO_3

Les spectres présentés à la Figure 33, sont obtenues en faisant la codéposition à différentes pressions partielles d'eau et d'acide nitrique. La première chose à remarquer est qu'à partir de 4000 cm^{-1} tous les spectres se superposent parfaitement. Puisque, dans cette zone, il n'y a pas d'absorbance, la modification de la ligne de base est donc seulement due aux phénomènes d'interférence. Cette superposition de spectres dans la région où ces substances sont transparentes s'explique par le fait que chacun des films possède la même épaisseur optique. Cependant, l'épaisseur réelle des films est différente puisque les indices de réfraction varient de 1,285 pour la glace pure à 1,47 pour l'acide nitrique amorphe à $T= 120\text{K}$. La Figure 33 est divisée en trois panneaux : le premier panneau comprend les fractions molaires entre 0 et 15%. À ces fractions, le continuum d'absorption dû aux protons est en croissance. Le panneau médian correspond aux fractions molaires où le continuum est stable entre 15 et 40% et où la croissance des bandes de HNO_3 moléculaire suit l'augmentation de la concentration de HNO_3 dans le film. Finalement, le panneau inférieur montre les spectres où le continuum d'absorption diminue entre 40 et 100%.

L'interprétation de ce continuum est importante pour bien comprendre les spectres. Il pourrait s'agir en fait d'un continuum de Zundel (86) qui est caractéristique des protons en solutions aqueuses. En effet, lorsque le proton est solvaté par plusieurs molécules d'eau, il n'y a pas formation d'un cation H_3O^+ ou de H_5O_2^+ , mais de plusieurs structures intermédiaires. Ainsi, le proton est solvaté par quelques molécules d'eau créant des interactions hydrogènes plus ou moins fortes avec leurs atomes d'oxygène. Ces interactions sont différentes pour chaque proton résultant d'une absorption de la lumière sur une grande gamme de longueurs d'onde, d'où l'apparition du continuum d'absorption. De plus, une augmentation de l'hydratation des molécules de HNO_3 crée une diminution de l'intensité des bandes à 947 et 1673 cm^{-1} et l'apparition du doublet entre 1300 et 1500 cm^{-1} . Selon ces données recueillies, on observe que plus on augmente la solvatation des molécules d'acide nitrique, plus la forme dissociée prendra d'importance.

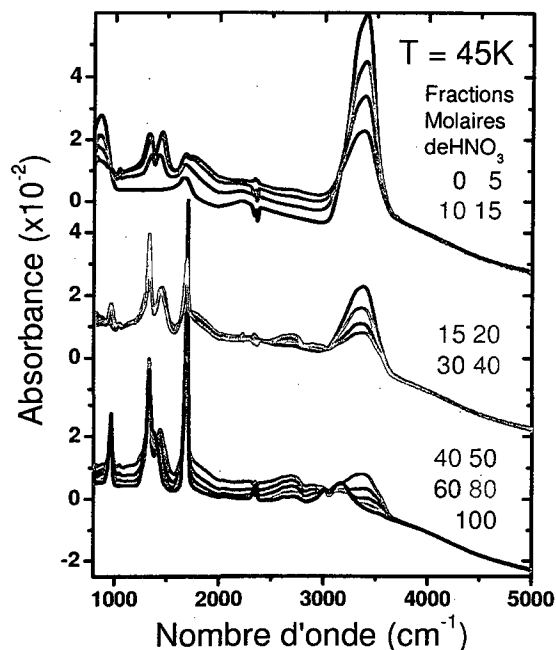


Figure 33 : Film mixte $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ à 45K

3.3.2 Extraction des constantes optiques

Les constantes optiques ont été extraites à partir des spectres obtenus à la Figure 33. La Figure 34 montre les résultats de solutions itératives du modèle de Fresnel pour la glace pure (noir), l'acide nitrique pur (rouge) et le trihydrate (vert). La concordance entre les données expérimentales (lignes) et les résultats de modélisation (symboles) est presque parfaite sur toute la plage de longueurs d'onde d'intérêt. Un inconvénient notable provenant de la simulation est l'incapacité du modèle numérique à ajuster correctement l'intensité des bandes les plus intenses. Ceci est dû au fait que lorsque le coefficient d'absorption (k) devient trop élevé, l'indice de réfraction à la longueur d'onde donnée doit être plus faible que 1. Le modèle estime donc que cette valeur est impossible, puisque

selon la loi de Snell avec un indice inférieur à 1 l'angle obtenue serait tel que le faisceau se propagerait dans le milieu sans en ressortir, et est incapable d'optimiser les valeurs de k . Ces bandes doivent donc être analysées par essais et erreurs. Afin de faire cette optimisation, les coefficients d'absorption (k) de ces bandes sont modélisés à l'aide de plusieurs fonctions gaussiennes jusqu'à l'obtention d'un résultat satisfaisant. Puisque cette façon de faire est beaucoup plus empirique que la méthode numérique itérative, les résultats obtenus ne sont pas tout à fait aussi précis, par contre ce degré de précision est plus que satisfaisant pour l'utilisation qui en sera faite.

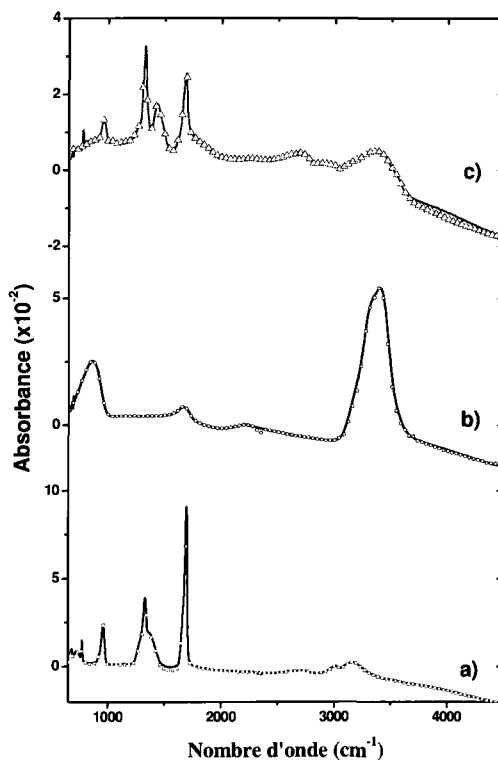


Figure 34 : Résultats d'ajustement (symboles) sur les spectres expérimentaux (lignes) pour la glace amorphe (noir), l'acide nitrique pur (rouge), et le trihydrate d'acide nitrique (vert).

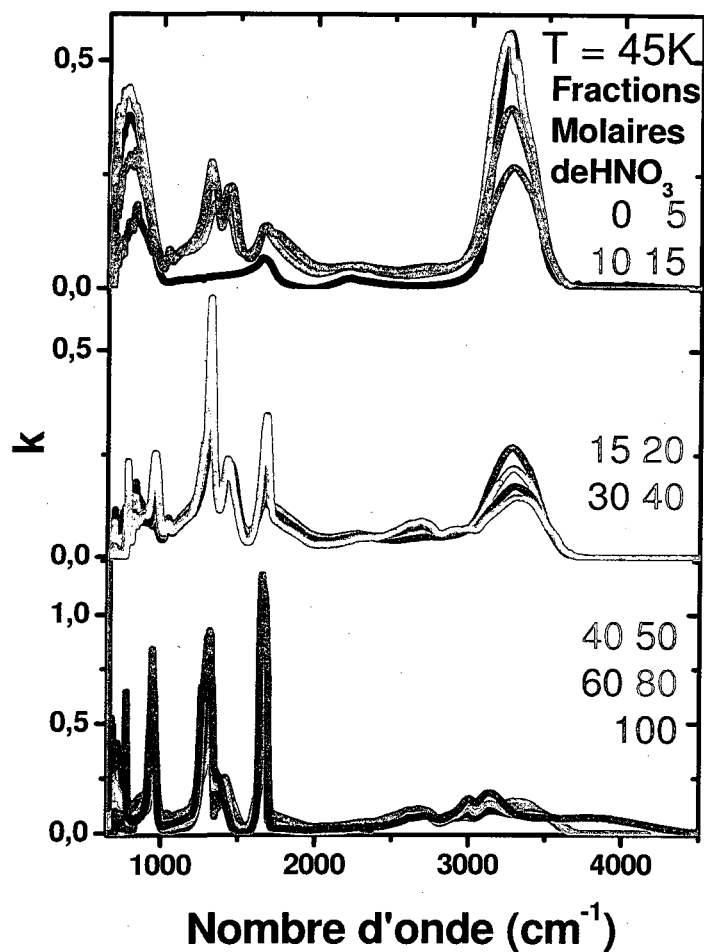


Figure 35 : Coefficients d'absorption (k) pour les spectres de la Figure 33

L'ajustement des données vu à la Figure 34 permet d'obtenir les constantes optiques n et k. Pour l'analyse vibrationnelle, les constantes d'absorption (k) sont plus significatives que les indices de réfraction. C'est pourquoi seuls les k sont présentés dans la

Figure 35. On peut voir tout d'abord que l'effet d'interférence aux grands nombres d'onde a disparu ($\omega > 4000 \text{ cm}^{-1}$). Donc, toutes les bandes peuvent être interprétées

comme étant dues à l'absorption par excitation vibrationnelle dans les films. On peut donc facilement voir dans le panneau du haut que le continuum d'absorption est bien réel indiquant effectivement la présence de protons dans la glace.

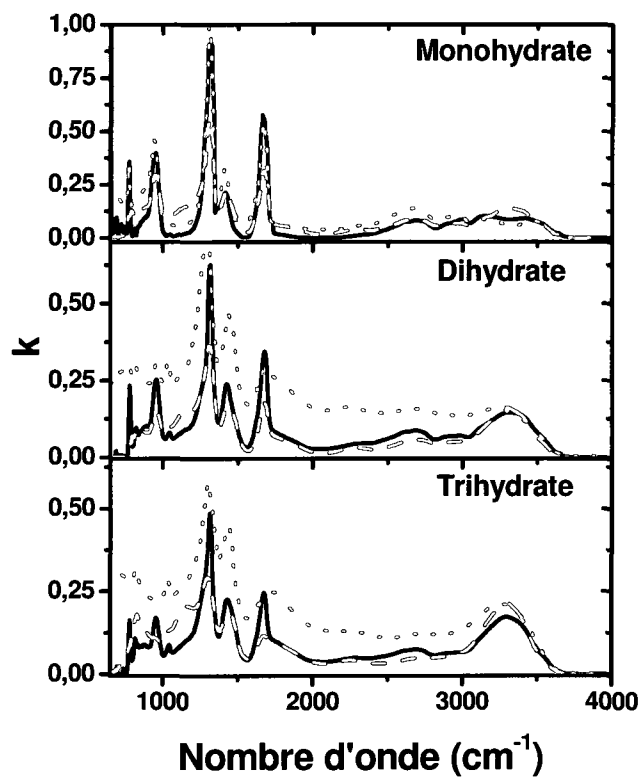


Figure 36 : Comparaison des k à 45 K (noir) et 80 K (rouge) avec les données de Toon (87) (vert) obtenues à 130 K

Dans la littérature, peu de groupes ont fait ce genre de traitement quantitatif lors de leurs études traitant des hydrates d'acide nitrique. On peut toutefois retrouver des données publiées par le groupe de Toon (87). La Figure 36 présente une comparaison entre les données de Toon et al. et celles présentées à la Figure 35 pour les trois hydrates d'acide nitrique d'importance.

Tout d'abord, pour le monohydrate sur la Figure 36, on peut voir que les données sont similaires pour $T=45$ K et 80 K et qu'elles correspondent bien avec celles de Toon et al. à $T=130$ K. Le changement est dû au changement de phase et au degré de dissociation des molécules. Cependant, les k associés au dihydrate et au trihydrate, sont marqués par des différences plus significatives. Tout d'abord, bien que les bandes semblent toutes se retrouver aux mêmes longueurs d'onde, leurs intensités sont assez différentes. Ceci peut être indicatif du degré de dissociation de l'acide nitrique dans la glace. En effet, comme décrit par Ritzhaupt et Devlin (83) la diminution ou la disparition de la bande à 1700 cm^{-1} est reliée à la diminution de la concentration de l'acide nitrique moléculaire dans la glace. De plus, on note également la diminution de l'intensité de la bande à 900 cm^{-1} qui est également associée à l'acide nitrique moléculaire. Dans le même ordre d'idée, le ratio d'intensité entre les deux pics situés entre 1200 et 1500 cm^{-1} semble indiquer que la glace s'enrichit en ion NO_3^- en augmentant la température. Ceci nous amène donc à croire que l'augmentation de température va favoriser la dissociation dans la glace amorphe. Le problème majeur lors de cette affirmation se situe au niveau de l'intensité du continuum. Bien que l'on voie un léger continuum dans nos données que l'on peut associer au continuum de Zundel, il semble être beaucoup plus intense dans les résultats de Toon. Tout comme mentionné dans la littérature (88), il serait surprenant que l'augmentation du degré de dissociation à 130 K provoque une aussi grande différence dans le continuum alors que la différence notée entre 45 et 80 K est très faible. De plus, il semble étrange que le continuum obtenu par Toon augmente de plus en plus lorsque les nombres d'onde diminuent. L'explication possible pour ceci serait une mauvaise entrée des données expérimentales (soit l'épaisseur de leur film, l'angle d'incidence ou l'indice de réfraction) lorsqu'ils ont extrait leurs données créant ainsi une ligne de base fictive qui ne serait pas à 0. En fait, il serait surprenant que le problème soit lié à l'indice de réfraction optique puisque nos résultats ont été extraits grâce aux indices rapportés dans la littérature par le groupe de Toon (89). Pour la suite de l'étude seulement nos résultats ont été utilisés puisqu'il a été impossible de recréer nos spectres avec les paramètres optiques obtenus par Toon.

3.3.3 Films stratifiés

Ayant obtenu les constantes optiques, il est maintenant possible de modéliser les spectres théoriques pour l'adsorption de HNO_3 sur la glace afin de pouvoir les comparer avec les spectres expérimentaux. Si on se réfère au début du chapitre, section 3.1, les modèles semblent affirmer que l'acide nitrique déposé à la surface de la glace ne devrait pas se dissocier. Donc, on devrait simplement observer le spectre de l'acide pur à la surface de la glace amorphe. Notre modèle permet de créer le spectre attendu si tel était le cas. La section de droite de la Figure 37 montre les spectres théoriques pour l'adsorption successive de 5 monocouches d'acide nitrique moléculaire sur la glace. Pour tous les spectres, les bandes d'acide nitrique ont une croissance monotone régulière et le continuum de Zundel n'est pas apparent.

La section de gauche quant à elle montre les spectres expérimentaux à 45K. On peut tout d'abord voir qu'il y a une variation beaucoup plus importante du continuum de Zundel dans ces spectres. Ce dernier est sans doute dû à l'apparition des protons issus de la dissociation de HNO_3 . De plus, il est possible d'observer un retard dans la croissance de la bande à 1700 cm^{-1} pour les premières monocouches ainsi que la présence du doublet dans la zone entre 1200 et 1400 cm^{-1} . Toutes ces observations pourraient être imputables à la dissociation de l'acide ou à la présence d'un hydrate à la surface de la glace. Il serait envisageable que lors de l'adsorption de l'acide nitrique, une zone de transition entre la glace amorphe pure et l'acide nitrique pur apparaîtrait comme dans le cas de l'adsorption du HF (31). Afin de déterminer la composition de ces zones, des spectres de différence ont été utilisés. Pour la suite, la discussion sera séparée en trois parties selon la température à laquelle l'adsorption a été faite. Il y aura donc l'adsorption à 45 K, 80 K et 120 K. Pour les cas de l'adsorption de HNO_3 sur la glace amorphe, la glace elle-même a été crue à 80K afin de conserver la même densité de pores.

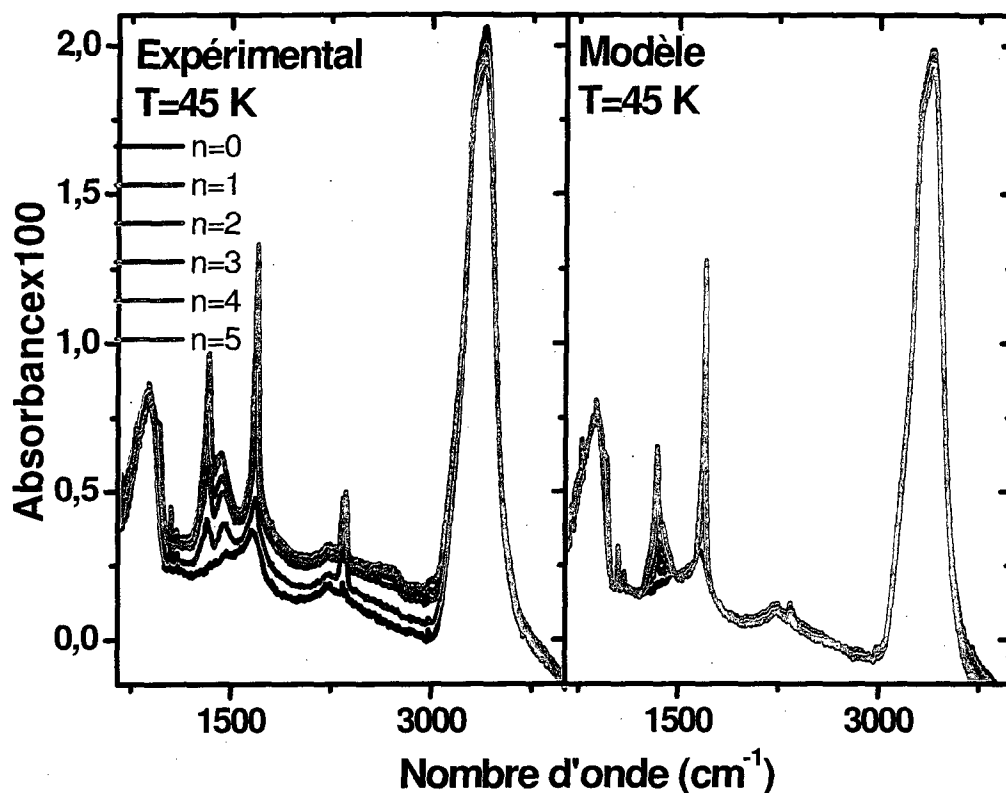


Figure 37 : Comparaison entre les spectres modélisés pour l'adsorption de HNO_3 moléculaire (droite) et les spectres expérimentaux (gauche) pour l'addition successive, de 5 doses de 1MC d'acide nitrique, sur la glace amorphe propre (noir) à 45K

Afin de voir l'effet de l'adsorption de chacune des monocouches ajoutée indépendamment les unes des autres, les spectres de différence ont été obtenus en faisant la soustraction d'un spectre issu d'un nombre de monocouche n de HNO_3 avec le spectre issu d'un nombre de monocouche $n-1$ de HNO_3 sur la glace amorphe. Par exemple, pour le spectre de différence de la deuxième monocouche de HNO_3 , le spectre ayant une monocouche de HNO_3 adsorbée sur la glace a été soustrait du spectre ayant deux

monocouches. Sur la Figure 38, on peut voir que la première monocouche semble avoir un continuum beaucoup plus important et que ce dernier semble diminuer rapidement lors de l'ajout de la deuxième monocouche pour disparaître complètement aux additions subséquentes à 45 K. Donc, la zone de "transition" serait d'environ trois monocouches. Il est à noter que sur les Figure 39 et Figure 40, seulement la zone des bandes de l'acide nitrique et des nitrates est représentée car il s'agit de la section des spectres la plus significative.

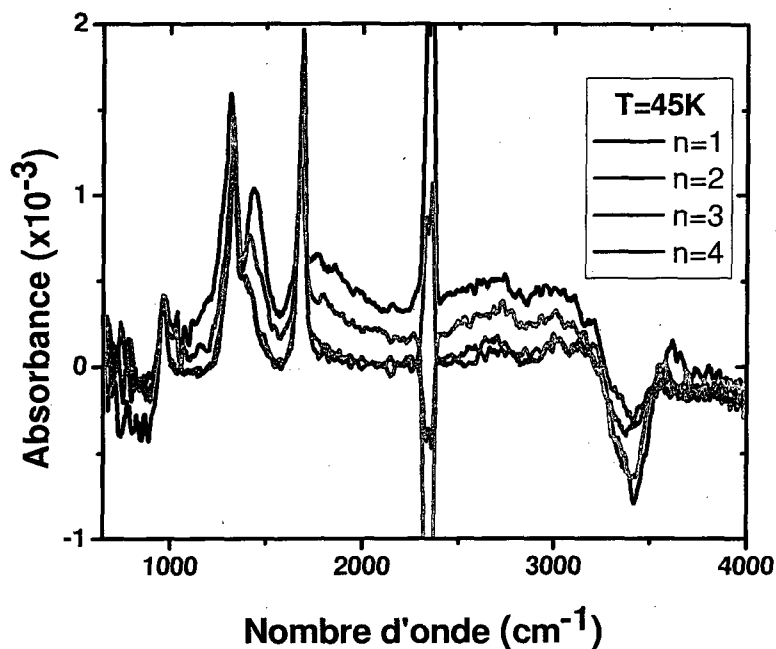


Figure 38 : Spectres de différence lors de l'adsorption de 4 MC d'acide nitrique sur la glace amorphe à 45 K

Afin d'obtenir la composition des monocouches adsorbées, le même traitement a été fait aux spectres de simulation. Ainsi, le spectre de glace initial a été optimisé et par la suite l'adsorption a été simulée en modifiant la composition de chacune des couches adsorbées tout en gardant la quantité totale d'eau dans le film constant. C'est-à-dire que si l'adsorption était non dissociative, le film serait formé de 20 monocouches de glace et de 1 MC d'acide nitrique pur. Par contre, si la première monocouche formait le trihydrate, le

film serait composé de 17 monocouches de glaces recouvertes de 4 monocouches de trihydrate d'acide nitrique. Par la suite, les spectres de différences théoriques sont obtenus et comparés avec les spectres expérimentaux.

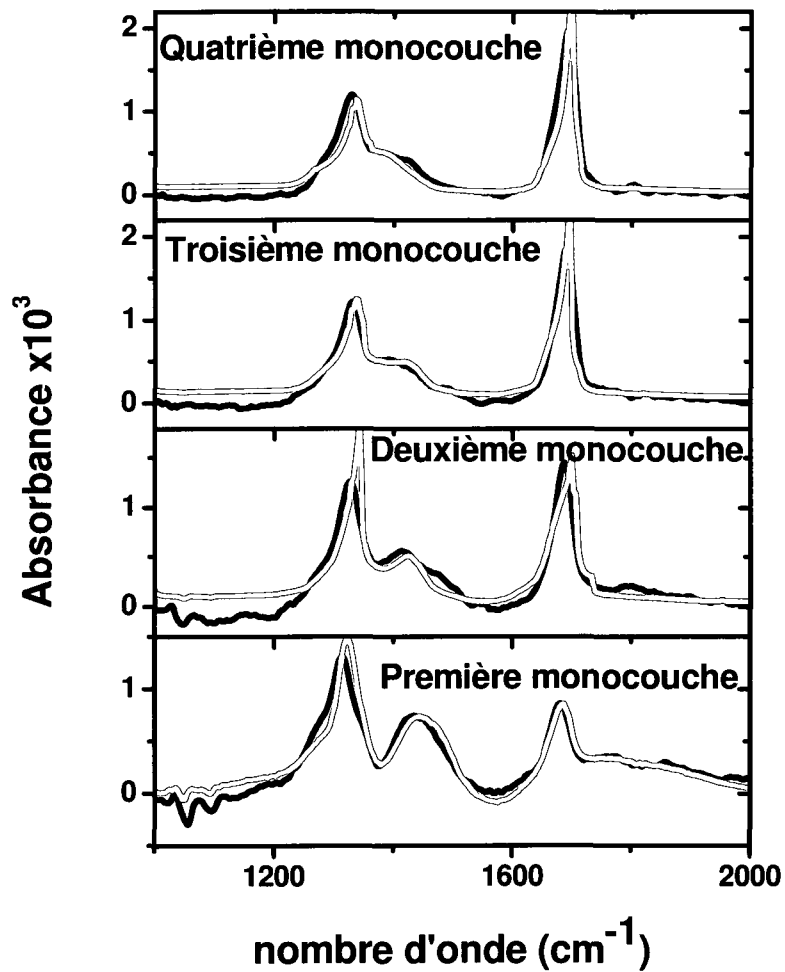


Figure 39 : Spectres de différence expérimentaux (noir) et résultats de modélisation (rouge) pour l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace amorphe à 45 K

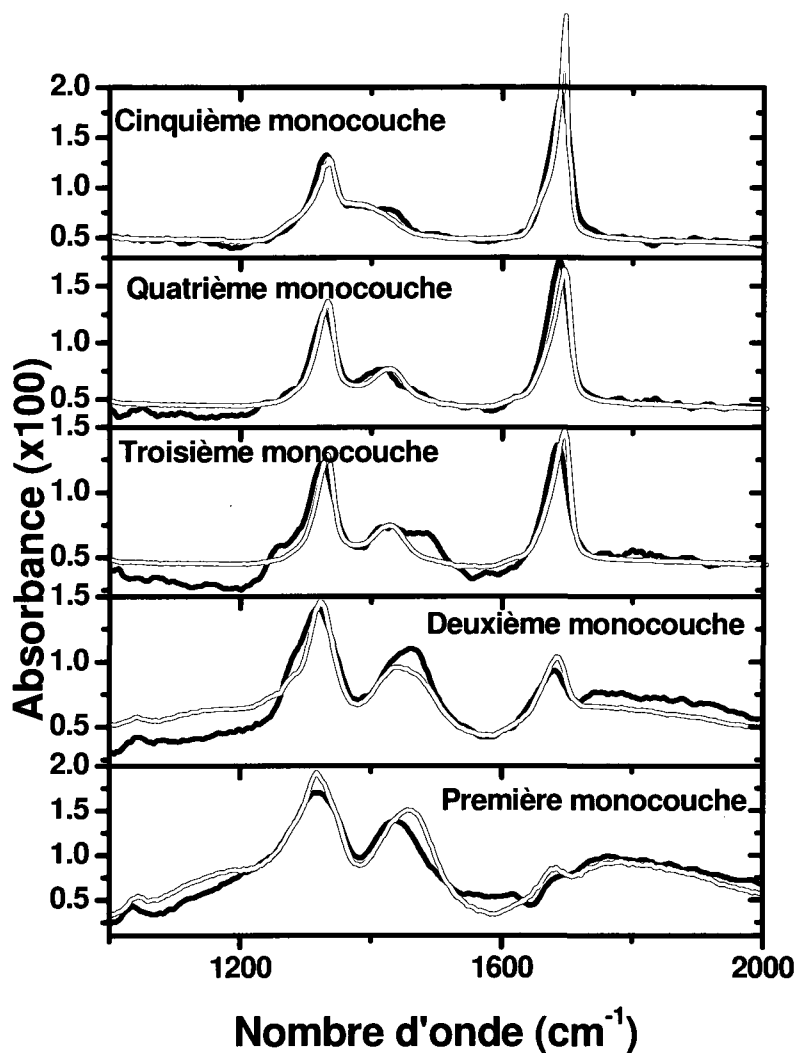


Figure 40 : Spectres de différence expérimentaux (noir) et résultat de modélisation (rouge) pour l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace amorphe à 80 K

Comparativement aux résultats à 45 K (Figure 39), les résultats à 80 K semblent montrer une zone de transition plus étendue. En effet, en observant les résultats de la Figure 40, on peut voir que la bande à 1700 cm^{-1} commence seulement à être visible à la deuxième voire la troisième monocouche et que pour obtenir la signature spectrale de l'acide

nitrique moléculaire pur, on doit se rendre jusqu'à l'addition de la 5e monocouche alors qu'à 45 K (Figure 39) elle apparaissait déjà à la 3e monocouche.

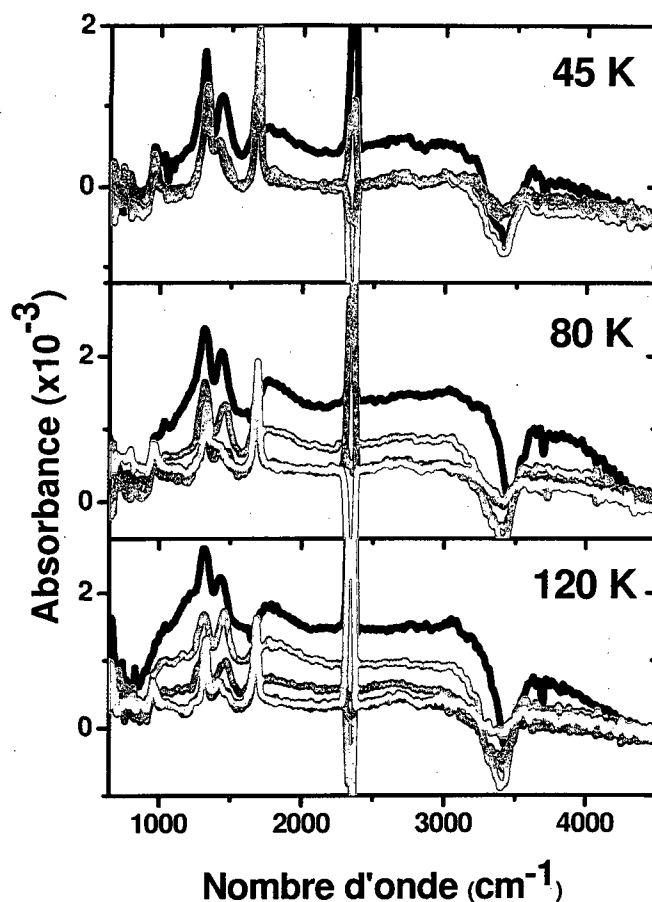


Figure 41 : Différence dans l'intensité du continuum lors de l'adsorption séquentielle de 5 MC d'acide nitrique sur la glace à 45 K (panneau du haut), 80 K (milieu) et 120 K (bas).

Afin de mieux observer le changement du continuum d'absorption dans les spectres de différence, la Figure 41 présente les spectres complets à 45, 80 et 120 K. Bien que le continuum soit plus faible à 45 K, il est tout de même clairement présent pour la première monocouche tandis qu'il est inexistant dans les couches subséquentes. Dans l'adsorption

à 80 K, le continuum est présent dans la première monocouche, mais diminue pour la deuxième, laissant croire que la proportion d'ions dans la deuxième monocouche est plus faible que dans la première. Pour l'adsorption à 120 K, on peut voir qu'il faut attendre à la 4e monocouche pour constater la disparition complète du continuum. On peut donc déduire une tendance qui favorise le mélange lorsque l'on augmente la température. Ceci est tout à fait normal sachant que la diffusion est un processus activé par la température. Il serait plausible de croire que la dissociation serait étroitement liée à la diffusion. En résumé, le Tableau 1 donne la composition de chaque monocouche absorbée à 45 et 80K tel qu'obtenu en comparant les spectres expérimentaux aux spectres théoriques. Bien que les multicouches semblent changer de composition aux températures plus élevées, les données montrent que la première monocouche semble toujours atteindre la composition du trihydrate qui est l'hydrate d'acide nitrique le plus stable (83). De plus, cette composition est le ratio minimum nécessaire pour avoir la dissociation dans les petits agrégats (72).

Tableau 1 : Composition en acide nitrique des différentes monocouches adsorbées sur la glace à 45 et 80K

	45K	80K
<i>1^{ère} monocouche</i>	20%	20%
<i>2^e monocouche</i>	50%	30%
<i>3^e monocouche</i>	80%	50%
<i>4^e monocouche</i>	100%	80%
<i>5^e monocouche</i>	100%	100%

Afin de vérifier si les spectres modélisés reproduisent bien les spectres expérimentaux montrés à la Figure 37, une comparaison détaillée est effectuée à la Figure 42. Comme on

peut le remarquer, le modèle reproduit fidèlement les observations laissant peu de doute sur l'interprétation donnée.

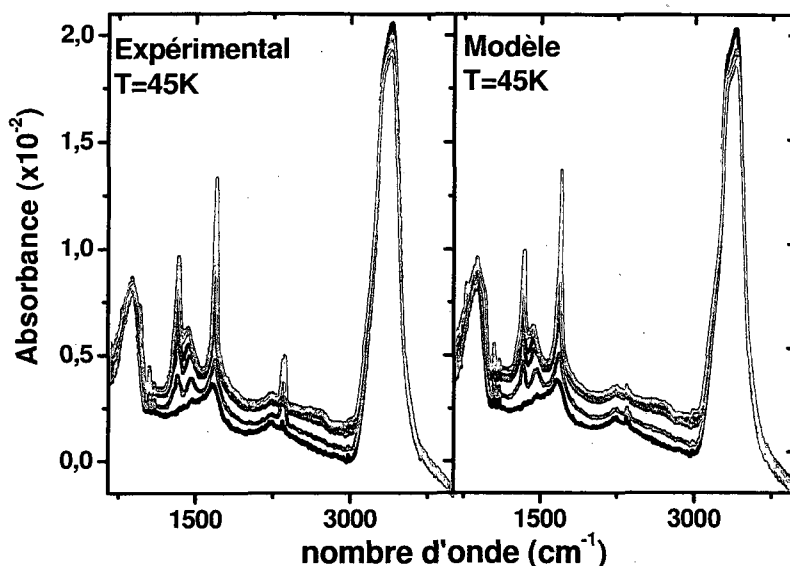


Figure 42 : Comparaison entre les spectres expérimentaux et théoriques avec mélange et dissociation

Les résultats attestent donc que, même si l'acide nitrique qui serait déposé sur la surface n'avait pas tendance à se dissocier, il est probable que la dissociation se produise à cause du mélange avec la glace. Il a en effet été observé que la première monocouche va pénétrer dans la glace pour obtenir une zone de transition ayant une composition d'environ 25 % permettant la dissociation. Cette zone de transition est présente à des températures aussi faibles que 45 K et son épaisseur augmente avec la température. Par la suite, l'acide moléculaire sera déposé sur la surface. Ainsi donc, il paraît peu probable, voire impossible, que la première monocouche demeure sur la surface de glace sous sa forme moléculaire.

Chapitre 4 :

Bris de symétrie à la surface

Lorsque l'on observe le spectre d'absorption UV (Figure 5) de l'acide nitrique, un des problèmes majeurs identifiables pour la photochimie dans le milieu naturel survient dans l'absorbance de la transition $n \rightarrow \pi^*$ centrée à 300 nm. En effet, comparativement à la bande d'absorption située à 200 nm, cette bande a un coefficient d'absorption très faible. Cependant, puisque dans le milieu naturel, il n'y a pas d'intensité lumineuse aux longueurs d'onde plus faibles que 300 nm due à l'absorption de la couche d'ozone, la photolyse des nitrates doit néanmoins être attribuée à la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$. Une des explications possibles pour expliquer la faiblesse de l'intensité de cette transition provient de la symétrie des orbitales impliquées. Selon la chimie quantique, pour qu'une transition soit admise, il est nécessaire que le dipôle de transition $\langle \psi_n | \mu \cdot E | \psi_{\pi^*} \rangle$ soit différent de 0. Donc, il faut que l'orbitale de départ ait une symétrie différente de l'orbitale d'arrivée. Seulement, comme les résultats de simulations Hartree-Fock, Figure 43, l'indiquent, les symétries des orbitales n et π^* sont similaires. Donc, cette transition est interdite à cause des règles de sélection dipolaires.

Afin de permettre cette transition, il faudrait donc briser la symétrie D_{3h} des molécules de NO_3^- . Ce bris de symétrie pourrait survenir puisque la solvation des ions est incomplète à la surface de la glace. Ceci peut causer une déformation de la molécule ou des modifications de la structure électronique reliées aux effets du champ électrostatique. Le chapitre qui suit présente donc les résultats de simulations de chimie quantique pour étudier la déformation nécessaire, soit par l'élongation d'un lien, la déformation angulaire de l'ion NO_3^- ou soit par la solvation, qui pourrait favoriser la transition.

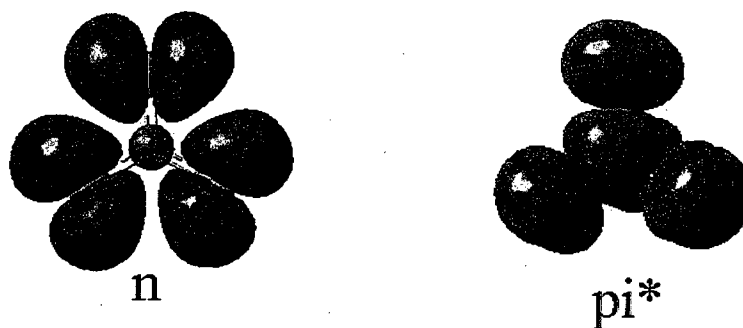


Figure 43 : Orbitales impliquées dans la transition $n \rightarrow \pi^*$

4.1 Revue de la littérature

Très peu de recherches publiées dans la littérature portent leurs intérêts sur le bris de symétrie de molécules adsorbées à la surface de la glace. On peut toutefois en trouver qui ont fait des études dans les petits agrégats. Lebrero et al. (90) ont simulé des petits agrégats $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ où $n=1-2$. Les simulations ont été faites en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec une base d'orbitales gaussiennes. Ils ont alors trouvé un bris de symétrie prononcé des nitrates solvatés dans les agrégats. Leurs résultats suggèrent que le coût énergétique lié à ce bris de symétrie est compensé par la solvation préférentielle des espèces anioniques dipolaires. Toutefois, le temps de résidence dans cet état asymétrique n'est que de l'ordre de la picoseconde. Toujours pour les agrégats de 1 à 2 molécules d'eau, Waterland et al. (91) ont déterminé, en faisant des calculs *ab initio* Hartree-Fock, qu'il serait plus favorable de localiser la charge négative sur un des oxygènes appartenant au nitrate (tel que montré à la Figure 44 e). Il serait ainsi possible de former un pont hydrogène particulièrement fort avec les molécules d'eau. Ceci permettrait de polariser le solvant autour d'un bout de la molécule créant l'asymétrie. Dans le cas présent, ceci pourrait plus facilement être fait à la surface de la glace que dans la masse dû à la cage de solvation incomplète et asymétrique. Ce phénomène a aussi été invoqué pour expliquer le bris de symétrie du I_3^- dans un solvant

polaire (92, 93), la relaxation vibrationnelle très rapide du I_2^- , O_3^- et N_3^- dans les solvants polaires (94-97), la spectroscopie et les dynamiques ultrarapides des électrons hydratés (98) et la structure des petits agrégats halogénure- H_2O (99, 100). Cependant, les calculs de Hynes et al. (101) viennent rendre cette explication un peu obsolète. En effet, ils ont fait des calculs *ab initio* qui ont démontré que l'importance dominante du système π (Figure 44 d) vient empêcher de localiser la charge principalement sur un des oxygènes dans une sphère de solvation. De plus, la possibilité de faire trois liaisons hydrogènes plus fortes est favorisée davantage. Ceci vient donc diminuer le possible bris de symétrie dans la masse, mais encore une fois, puisque la cage de solvation est incomplète sur la surface, la localisation pourrait y être favorisée dû à l'attraction du nuage électronique sur seulement la moitié de l'ion.

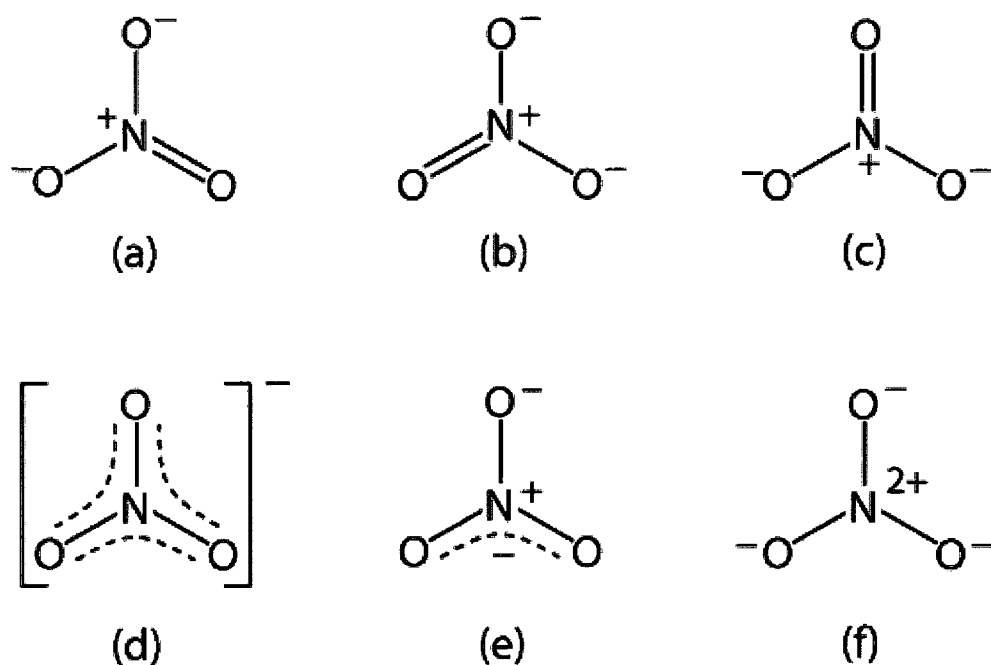


Figure 44 : Structures limites de résonance du NO_3^- (101)

4.2 Méthodologie

Tous les calculs *ab initio* ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 03. Les structures de départ ont été obtenues de Xantheas (72) et sont reproduites à la Figure 45. Ces structures ont été optimisées par la théorie de perturbation du deuxième ordre (MP2) en utilisant la base orbitale Aug-cc-pVDZ. Ce niveau de théorie a été utilisé puisqu'il s'agit d'un bon compromis entre la précision et la faisabilité des calculs spécialement lors des calculs pour les plus gros agrégats. Xantheas a également démontré son acuité pour produire des résultats fiables pour la structure et les fréquences vibrationnelles des agrégats neutres, chargés positivement ou chargés négativement, contenant des liaisons hydrogènes (72).

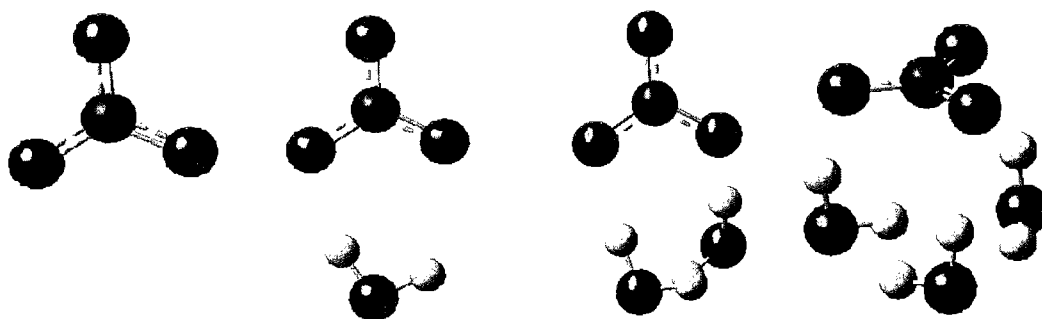


Figure 45 : Structures optimisées pour les agrégats $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=0-3$ (72)

L'étude faite ici consiste à déformer l'ion nitrate dans les agrégats présentés plus haut et de vérifier si cette déformation a une influence soit sur la géométrie des orbitales n et π^* , soit sur la force d'oscillateur (f). Par définition, la force d'oscillateur est le ratio de la probabilité de transition sur la probabilité de transition d'un oscillateur harmonique

isotrope en trois dimensions. L'oscillateur harmonique est défini pour avoir une masse et une charge égale à celles de l'électron et des fréquences vibrationnelles équivalentes à la transition électronique d'intérêt. Puisqu'il s'agit d'un ratio de probabilité de transition, la force d'oscillateur n'a pas d'unité et sa valeur est située entre 0 et 1 (102). Afin de minimiser le temps de calcul, et puisqu'on veut surtout observer la tendance qualitative, les calculs ont été faits avec la base d'orbitale 6-311g+. Il a été démontré précédemment que les résultats obtenus de cette façon étaient satisfaisants (72). De plus, pour s'assurer que les résultats obtenus sur la force d'oscillateur ne sont pas un artefact de la méthode utilisée, une contre vérification a été faite à l'aide de la technique TD-DFT avec la même base d'orbitale.

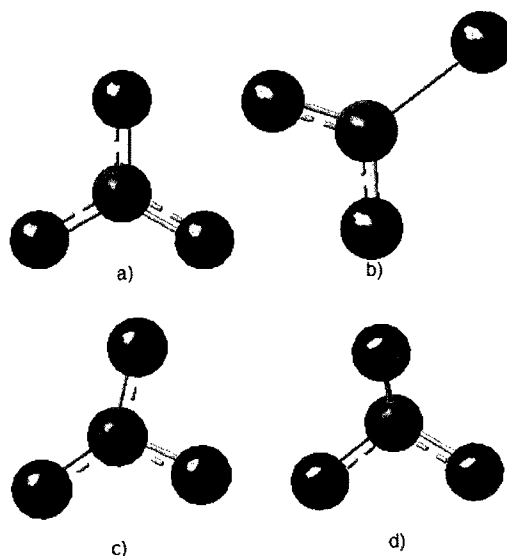


Figure 46 : Déformations apportées sur l'ion NO₃⁻ stable (a) : élongation (b), changement de l'angle polaire (c) et azimutal (d) d'un lien NO intramoléculaire

Trois types de déformations seront étudiés : l'étirement d'un seul des liens NO, Figure 46 b, le changement de l'angle polaire d'un oxygène dans le plan, Figure 46 c, et le changement de l'angle azimutal d'un atome d'oxygène hors du plan, Figure 46 d. Afin de s'assurer que l'ion se trouve dans la forme la plus stable après la déformation, une

optimisation partielle de la structure a été faite en gelant la déformation apportée, soit la longueur du lien, l'angle dièdre ou l'angle polaire.

4.3 Résultats

4.3.1 Structure électronique de NO_3^-

Avant de vérifier le changement de symétrie des orbitales, l'identification des orbitales impliquées dans la transition électronique menant à la photolyse est tout d'abord vérifiée. Le schéma ci-bas, Figure 47, présente la construction des orbitales moléculaires de l'ion NO_3^- . Comme on peut le voir, les orbitales de plus basses énergies correspondent aux orbitales atomiques 1s de l'azote et des oxygènes qui ne sont pas impliquées dans les liaisons chimiques, tout comme les orbitales atomiques 2s des oxygènes qui se retrouvent un peu plus hautes en énergie. Par la suite, les orbitales 2s et 2p de l'azote vont s'hybrider pour donner des orbitales sp qui permettront le recouvrement des orbitales 2p de l'oxygène. Les trois premières liaisons formeront trois orbitales moléculaires σ . Ensuite, un des oxygènes formera une liaisons π avec les électrons supplémentaires de l'azote. Il n'y a pas de préférence quant à savoir quels oxygènes formeront ces liaisons et c'est pourquoi il y aura de la résonance. Ceci vient donc créer deux orbitales n qui seront conjugués avec le systèmes π . Les orbitales 2p pleines de l'oxygène ne participeront pas aux liaisons et deviendront les orbitales n de l'ion. La transition $n \rightarrow \pi^*$ correspond donc à la transition entre les orbitales p de l'oxygène et l'orbitale π^* non occupée.

L'optimisation de la géométrie de l'ion NO_3^- nous permet également de calculer l'énergie et la forme de ces orbitales montrés au Tableau 2. La dégénérescence des niveaux énergétiques n'est pas tout à fait la même que celle schématisée à la Figure 47. Dans certains cas, il est possible de comprendre, compte tenu de la répulsion électronique, qu'une des orbitales qui serait normalement dégénérées ait une énergie plus faible comme

dans le cas des orbitales moléculaires assignées 2S des atomes d'oxygène. Toutefois, il peut paraître plus étrange que deux orbitales ayant une assignation différente ait la même énergie, comme dans le cas de la deuxième orbitale π et de la première orbitale n . Néanmoins, la forme de l'orbitale semble suggérer que l'assignation est bonne. À titre de comparaison, les résultats de photodétachement des électrons obtenus par Wang et al. (76) sont également illustrés. Bien que dans leur cas, la dégénérescence ressemble un peu plus à celle attendue par la Figure 47, on peut voir que les orbitales n'ont pas tout à fait la même énergie. Cependant, la symétrie des orbitales obtenues ici et celles décrites par Wang et al. semble être identique.

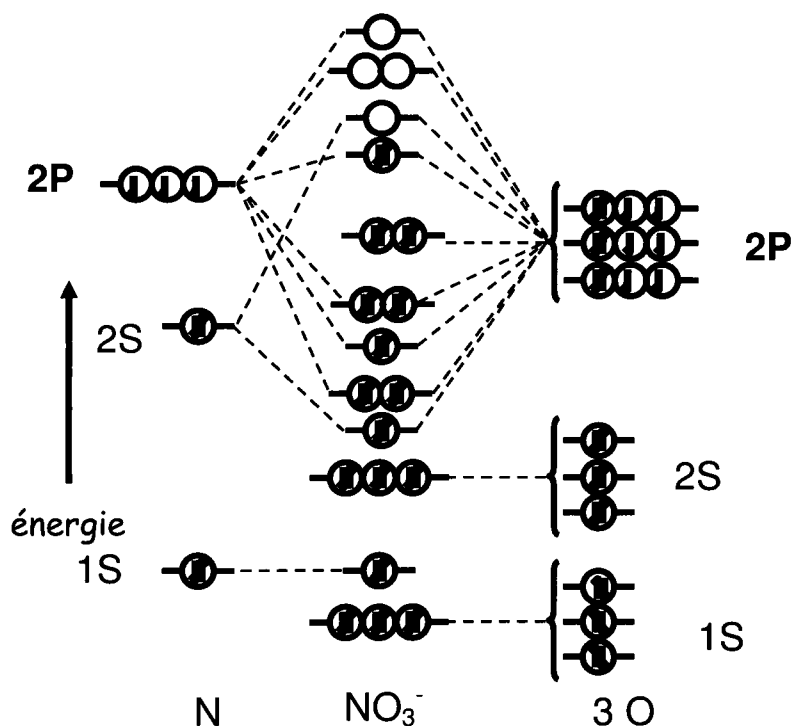





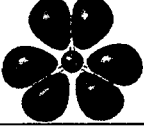
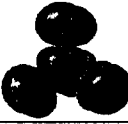


Figure 47 : Formation des orbitales moléculaires pour l'ion NO_3^-

Tableau 2 : Énergie des orbitales moléculaires pour l'ion NO_3^-

Assignation	Énergie (eV)	Énergie de photodétachement (eV) (76)	Orbitale
1s O	-510,14	----	
1s O	-510,14	----	
1s O	-510,14	----	
1s N	-381,12	----	
2s O	-31,09	----	
2s O	-26,82	----	
2s O	-26,82	----	
σ	-17,38	----	
σ	-14,77	----	
σ	-14,77	-6	

π	-13,76	-5.9	
n	-10,23	-5.8	
n	-10,23	~-5.3	
n conjugué avec π	-9,85	~-5.1	
n conjugué avec π	-9,85	~-4.9	
n	-8,92	-4,1	
π^* vide	-3,75	----	

La première étude réalisée concernait l'influence de l'élongation spécifique d'une des liaisons NO. Sur la surface de la glace, ceci serait imagé comme si seulement deux oxygènes de l'ion nitrate formaient des ponts hydrogène avec les molécules d'eau. Ceci aurait pour effet de délocaliser la densité électronique autour de ces oxygènes. Ainsi, il y aurait création d'une élongation de l'autre liaison NO. La longueur du lien NO a été modifiée entre 1.29 et 2.2 Å avec des incréments de 0.1 Å. La Figure 48 montre les changements dans les forces d'oscillateurs pour les cinq premières transitions. Ces cinq transitions devraient être les transitions entre les cinq dernières orbitales occupées et l'orbitale π^* vide ce qui est cohérent avec la dégénérescence des transitions. Comme on peut le voir, les trois premières transitions ne montrent aucune augmentation de leur force

d'oscillateur. Donc, un étirement NO ne favorise en aucun cas ces transitions. On peut cependant voir que la force d'oscillateur des transitions 4 et 5 (possiblement associé à une transition $n \rightarrow \pi^*$) diminue à mesure qu'on étire le lien NO. Pour cette transition, l'étirement serait donc nuisible et empêcherait le passage de l'électron vers une orbitale d'énergie supérieure. Ainsi, il semblerait que l'étirement de la liaison NO ne serait pas une perturbation efficace pour expliquer une augmentation de photolyse sur la surface pour aucune de ces 5 transitions.

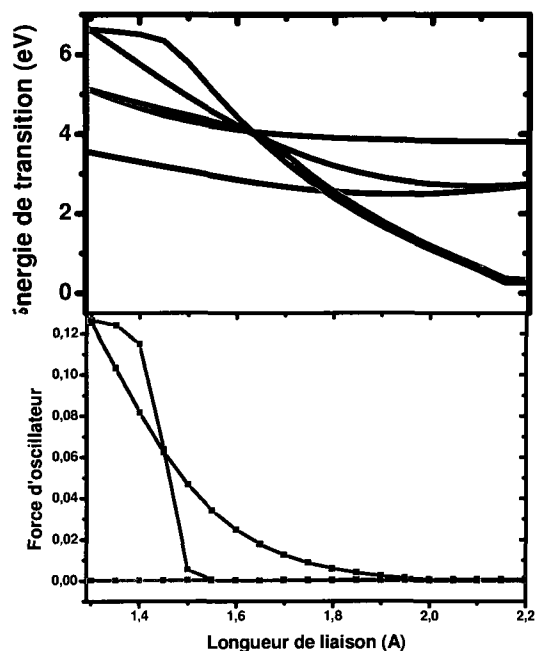


Figure 48 : Changement dans la force d'oscillateur (bas) et dans l'énergie de transition (haut) pour les transitions 1 (noir), 2 (rouge), 3 (vert), 4 (bleu) et 5 (cyan) dans l'ion NO_3^- lors d'un étirement NO.

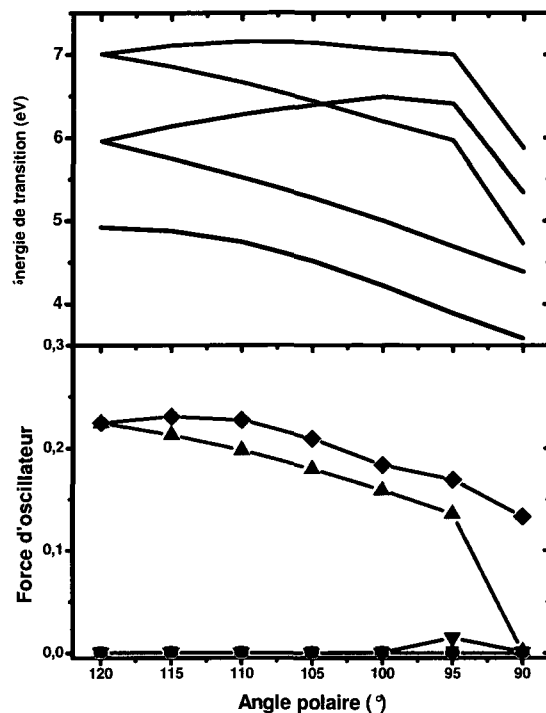


Figure 49 : Changements dans la force d'oscillateur (bas) et l'énergie de la transition électronique (haut) pour les transitions 1 (noir), 2(rouge), 3(vert) et 4 (bleu)

La deuxième étude concerne le changement d'angle dans le plan d'un des oxygènes. Encore une fois, l'ion NO_3^- est modifié de façon à se retrouver perpendiculaire à la surface afin de permettre un mouvement plus libre de l'oxygène et ainsi faciliter la déformation. On cherche toujours dans ce cas à détruire la résonance dans l'ion pour favoriser la transition électronique. Comme le marque la Figure 49, le changement d'angle ne se montre que légèrement bénéfique dans le cas de la troisième transition (bleu sur la figure), et ce, seulement à des angles difficilement accessibles énergétiquement dans le milieu naturel. De plus, on peut voir que l'énergie de cette transition augmente lors de la déformation. Donc, si cette transition était celle d'intérêt, il faudrait que l'irradiation se produise à des longueurs d'onde encore plus faible que pour la molécule en solution (donc avec un angle de 120°). Ceci diminuerait encore plus le couplage entre

la bande d'absorption et le spectre d'irradiation solaire. De plus, la déformation provoque une diminution de la force d'oscillateur associée à la transition 4 ce qui limite la probabilité de cette transition

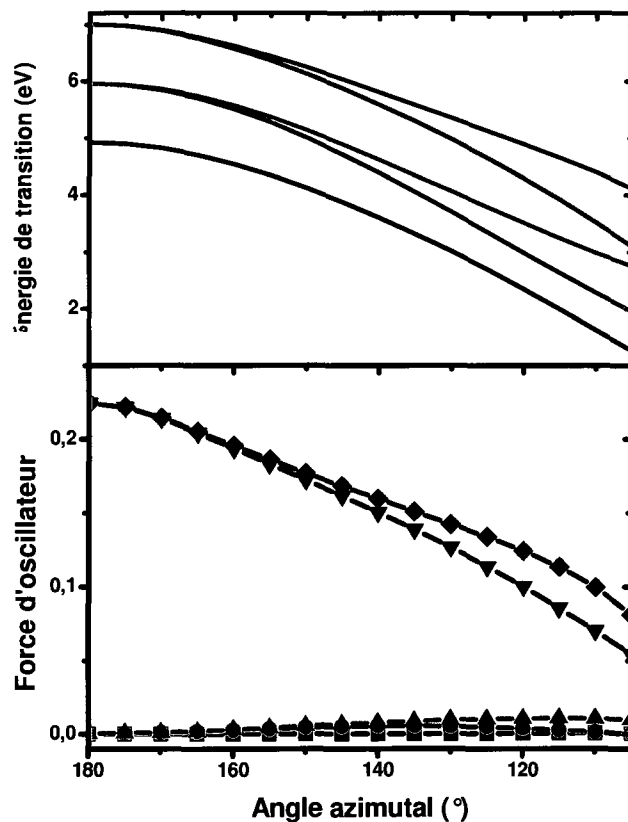


Figure 50 : Changements dans la force d'oscillateur (bas) et les énergies de transition (haut) pour les transitions 1 (noir), 2(rouge), 3(vert) , 4 (bleu) et 5 (cyan)

Au cumulatif, les résultats de modélisation ne sont pas très satisfaisants pour expliquer une augmentation possible dans l'intensité de la transition $n \rightarrow \pi^*$. Ceci peut sembler normal puisque peu importe le changement effectué jusqu'à maintenant, l'alignement des

orbitales p nécessaire à la formation des liaisons doubles est toujours dans le même plan. Il faudrait donc, pour favoriser la transition, déformer la molécule de façon à supprimer l'alignement dans le plan de la molécule. Pour ce faire, il suffit de changer l'angle azimutal d'un oxygène pour le déplacer hors plan, voir Figure 46. Comme on peut le voir sur la Figure 50, le changement d'angle azimutal est beaucoup plus prometteur, car il permet de produire une augmentation de la force d'oscillateur pour les transitions de plus faible énergie, à l'exception de la première transition. Bien qu'il soit difficile d'affirmer hors de tout doute que ces transitions correspondent bien à la bande expérimentale à 300 nm, il est légitime de penser que les transitions les plus basses en énergie seront celles en cause. Pour ce qui est de la première transition, il est acceptable de considérer, comme mentionné précédemment, qu'il s'agirait du passage d'un électron de l'orbitale π^* occupée vers l'orbitale π^* vide de l'ion nitrate. Un autre facteur intéressant à considérer est l'énergie des transitions qui semble diminuer dans tous les cas, favorisant le recouvrement avec les longueurs d'onde présentes dans le spectre d'irradiation solaire.

4.3.2 Structure électronique du NO_3^- hydraté : Modèle d'agrégats $\text{NO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_n$ avec $n=1-3$

Bien que la déformation de l'angle azimutal de l'ion non hydraté offre une explication plausible, la solvatation posséderait un plus grand rôle pour favoriser la probabilité de transition en brisant la symétrie des orbitales impliquées lors de la transition. Le Tableau 3 illustre les orbitales n et π^* calculées avec la méthode Hartree-Fock. Comme on peut le voir dans le tableau, il y a effectivement une délocalisation des orbitales qui se distribuent également sur les molécules d'eau plus l'hydratation de l'ion devient importante. Cette délocalisation crée également un bris de la symétrie des orbitales n favorisant ainsi la probabilité de transition d'une orbitale n vers une orbitale π^* . Bien qu'un changement d'orbitale s'effectue pour le monomère eau/acide, le changement de la forme des

orbitales est négligeable comparativement à l'ion non hydraté. Une assumption de base serait associée à l'électronégativité de la molécule d'eau trop faible pour attirer la densité électronique du NO_3^- . Cependant, dès l'ajout de la seconde molécule, la distorsion des orbitales commence à se faire sentir. Ceci est plus frappant pour l'orbitale n_1 qui partageait ses électrons entre deux atomes d'oxygène dans l'ion non hydraté, tandis que l'hydratation amène une partie non négligeable de l'orbitale sur le troisième atome d'oxygène. Ceci tend à changer la symétrie de l'orbitale. De plus, l'orbitale π^* ne subit aucun changement donc, sa symétrie est conservée selon le modèle. Ces deux observations prédisposent le système à une augmentation de la probabilité de la transition $n \rightarrow \pi^*$ si le modèle représente bien l'expérience.

En focalisant sur les orbitales de l'agrégat $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3$, des changements beaucoup plus drastiques sont observés. Tout d'abord, les orbitales commencent à déborder sur les molécules d'eau. Ceci crée une délocalisation plus grande de la densité électronique, ce qui a comme effet d'affaiblir les liaisons chimiques et favoriser la photolyse. De plus, la distribution des électrons dans chacune des orbitales n_1 , n_2 et n_3 ont des proportions différentes sur les oxygènes de l'ion. Il est même difficile dans certains cas de reconnaître l'orbitale originale. Tout comme expliqué précédemment, ceci pourrait favoriser la probabilité de transition électronique vers l'orbitale π^* qui, mis à part le transfert de la densité vers les molécules d'eau, n'éprouve pas de changement significatif. Il est à noter que la distribution des molécules d'eau autour de l'ion a été faite de façon à essayer de reproduire l'adsorption sur une surface de glace.

Tableau 3 : Géométrie des orbitales n et π^* pour les agrégats $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ où $n=0-3$

	NO_3^-	$\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_1$	$\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3$
n_1				
n_2				
n_3				
π^*				

Puisque cette avenue semblait plus prometteuse, l'étude sur la déformation de l'angle azimutale a été faite sur des agrégats ayant de 1 à 3 molécules d'eau. Les structures initiales des agrégats sont issues des travaux de Xantheas et sont présentées à la Figure 45 (72). Comme illustré à la Figure 50, la première transition ne montre aucun changement dans la force d'oscillateur selon le changement d'angle apporté. Il faut aller à la deuxième

et à la troisième transition pour en réaliser un. Tout d'abord, l'effet du changement de l'angle azimutal sur la force d'oscillateur de la deuxième transition est illustré à la Figure 51.

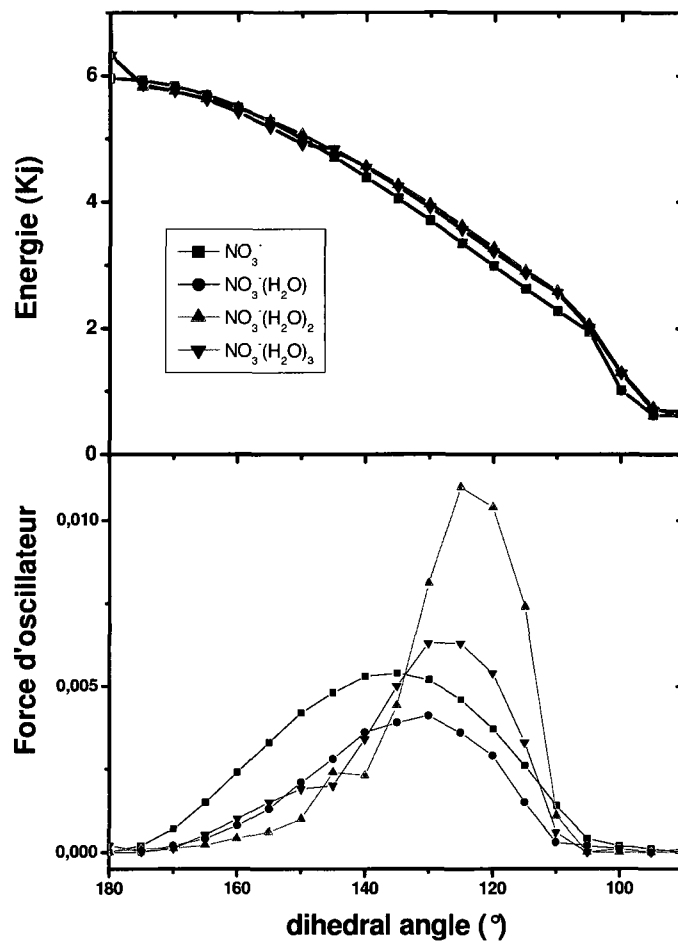


Figure 51 : Changements dans la force d'oscillateur de la transition 2 lors de la modification de l'angle dièdre pour les agrégats $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ où $n=0-3$

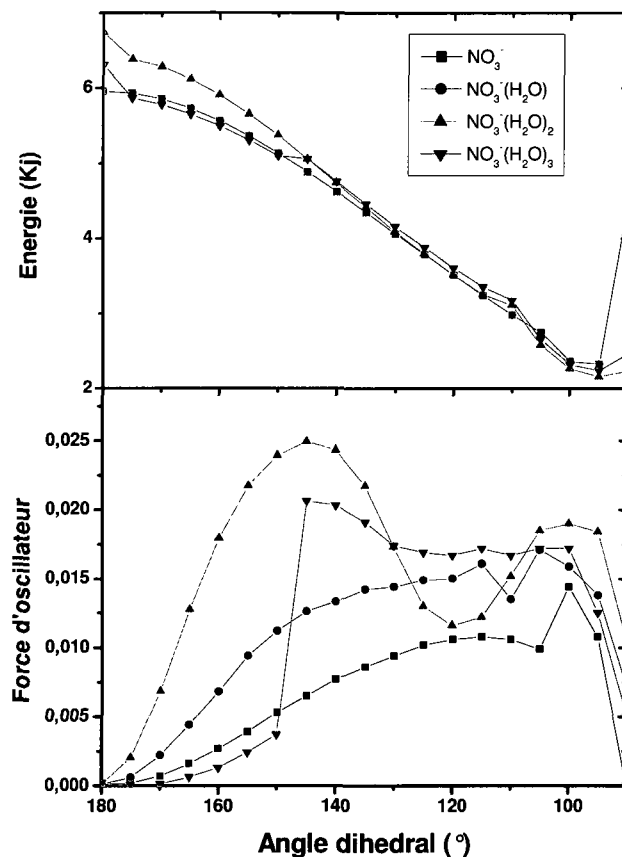


Figure 52 : Changements dans la force d'oscillateur de la transition 3 lors de la modification de l'angle dièdre pour les agrégats $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ où $n=0-3$

En effet, cette transition montre une déformation optimale qui favorise la force d'oscillateur, peu importe le niveau d'hydratation. Cette déformation se trouve à 40° par rapport au plan pour l'ion seul. Par contre, un angle optimal supérieur est observé lorsqu'il est hydraté. Ceci est associé à l'apport de la (ou des) molécule d'eau qui viendrait stabiliser la densité électronique, limitant ainsi la délocalisation, reliée à l'apport

d'une charge partielle portée par les hydrogènes des molécules qui attireraient les électrons vers eux. De plus, la force d'oscillateur maximum atteint son paroxysme à l'ajout de deux molécules d'eau et qu'elle diminue lors de la troisième. Il semblerait donc que $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2$ soit la forme qui permettrait d'avoir la transition la plus efficace. Ceci peut être dû au fait que l'agrégat à trois molécules d'eau va créer des ponts hydrogène avec chacun des oxygène de l'ion, comparativement à l'agrégat à 2 molécules ou un des oxygènes est libre. Cette solvation incomplète peut permettre la délocalisation électronique dans l'ion et favoriser la transition caractérisée par l'augmentation de la force d'oscillateur. De plus, l'agrégat ayant trois molécules d'eau est beaucoup plus symétrique que l'agrégat à deux molécules d'eau, Tableau 3. Bien sûr, la symétrie des orbitales ne peut être issue seulement de la symétrie de la molécule, mais une molécule plus symétrique aura plus de facilité à impliquer un phénomène de résonance qu'une molécule moins symétrique puisque l'alignement des orbitales sera favorable.

Bien que l'on puisse concevoir une avenue prometteuse dans ces agrégats, l'angle nécessaire pour avoir une force d'oscillateur maximum est assez grand. Cependant, la transition 3 est énergétiquement dégénérée avec la transition 2 et doit donc aussi être considérée comme une transition possible (Figure 50). Selon la Figure 52, la force d'oscillateur semble varier beaucoup plus intensément dans la troisième transition. De plus, si l'agrégat $n=3$ était écarté, car elle présente une coupure inexplicée autour de 150° , il semblerait qu'une augmentation de la force d'oscillateur pourrait émerger lors de l'hydratation de l'ion NO_3^- . Néanmoins, le point important sur cette figure est que l'on peut obtenir une augmentation de la force d'oscillateur à des angles dièdre aussi faibles que 160° . Ainsi, la déformation nécessaire est beaucoup plus accessible que pour la transition 2. De plus, on peut remarquer que l'augmentation de la force d'oscillateur est beaucoup plus importante que pour la transition 2. Donc, cette transition a beaucoup plus de chances d'être favorisée par la déformation apportée.

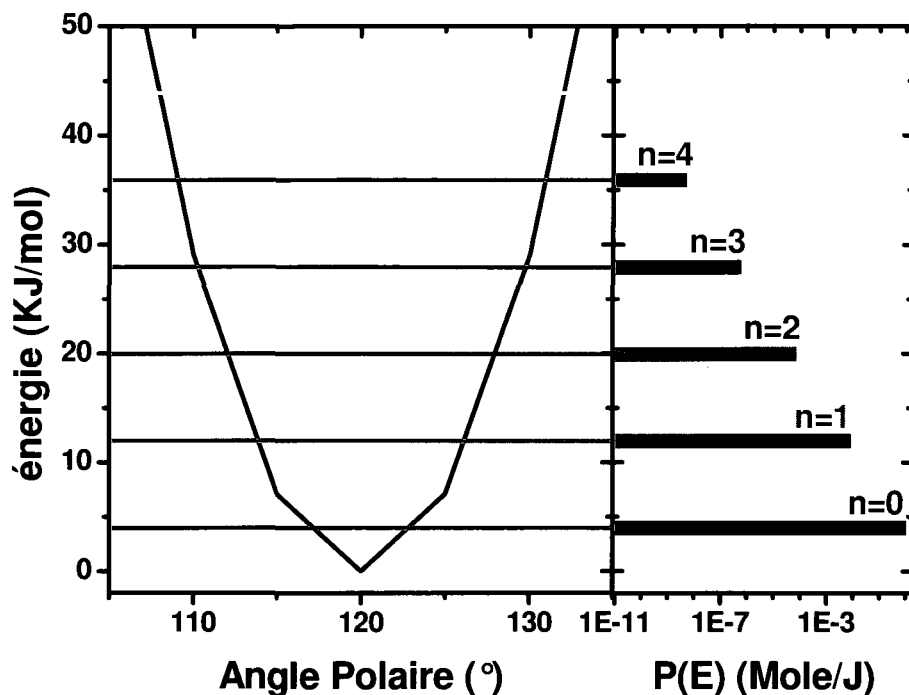


Figure 53 : Diagramme d'énergie potentielle calculée pour les déformations d'angle dans le plan (c'est-à-dire polaire). À droite, distribution de Boltzmann des niveaux vibrationnels de cisaillement à 200 K

Finalement, une déformation suffisante de l'ion moléculaire NO_3^- dans les agrégats $\text{NO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_n$ pour être en mesure d'augmenter la force d'oscillateur. Il faut cependant se demander si cette déformation est accessible dans les conditions naturelles, c'est-à-dire si l'énergie thermique présente est suffisante pour créer cette déformation. Pour ce faire, les structures optimisées de NO_3^- pour chaque déformation ont été considérées et l'énergie totale de l'ion a été extraite. Les résultats pour chacune des déformations sont présentés dans les figures suivantes. Il faut noter ici que le diagramme d'énergie pour l'élongation n'a pas été montré puisque la force d'oscillateur n'est que très peu influencée par cette déformation. Les Figure 53 et Figure 54, illustrent les courbes d'énergies potentielles. À droite, les lignes de couleur correspondent aux populations des différents niveaux

vibrationnelles accessibles aux molécules, selon une distribution de Boltzmann à 200K, pour le mouvement permettant cette déformation. Comme on peut le voir, le premier niveau, niveau fondamental, qui contient la majorité des molécules, n'apporte qu'un petit changement dans l'angle qu'il est possible d'atteindre. Pour le changement de l'angle polaire, seulement une variation de 3° est obtenue pour l'amplitude du mode de cisaillement ONO à l'état fondamental. Si on la traduit en différence de force d'oscillateur, aucune variation significative pour le changement d'angle dans le plan est obtenu (Figure 49).

Concernant l'angle azimutal montré à la Figure 54, le niveau vibrationnel fondamental du mode "parapluie" peut nous permettre d'obtenir une déformation maximale de 10°. Lorsqu'on regarde la transition 2 pour la déformation hors plan (Figure 51), un changement de 10 degrés ne créera aucun changement significatif. Finalement pour la transition 3 (Figure 52), une augmentation de la force d'oscillateur de 0.005 est observée pour une déformation de 10° de l'angle azimutal dans $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2$. Bien que cette augmentation soit très faible, on ne peut toutefois pas négliger totalement cet effet puisque l'on ne connaît pas l'augmentation réelle de la force d'oscillateur. Toutefois, les distributions de Boltzmann sur ces niveaux vibrationnels indiquent qu'une certaine quantité de molécules sont sur des niveaux plus élevés. Si on considère seulement le second niveau vibrationnel ($n=2$), les angles accessibles passent à 6° pour l'angle polaire et à 15° pour l'angle azimutal. Dans le cas de l'angle polaire, cette déformation n'est toujours pas suffisante pour causer un changement dans la force d'oscillateur. Toutefois, pour la transition 2, $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2$ on obtient une force d'oscillateur maximum de 0,0015 alors que pour la transition 3, il montre une force d'oscillateur de ~0,0125. On peut alors dire que cette transition est beaucoup plus probable lorsque l'ion nitrate hydraté subit une déformation hors plan.

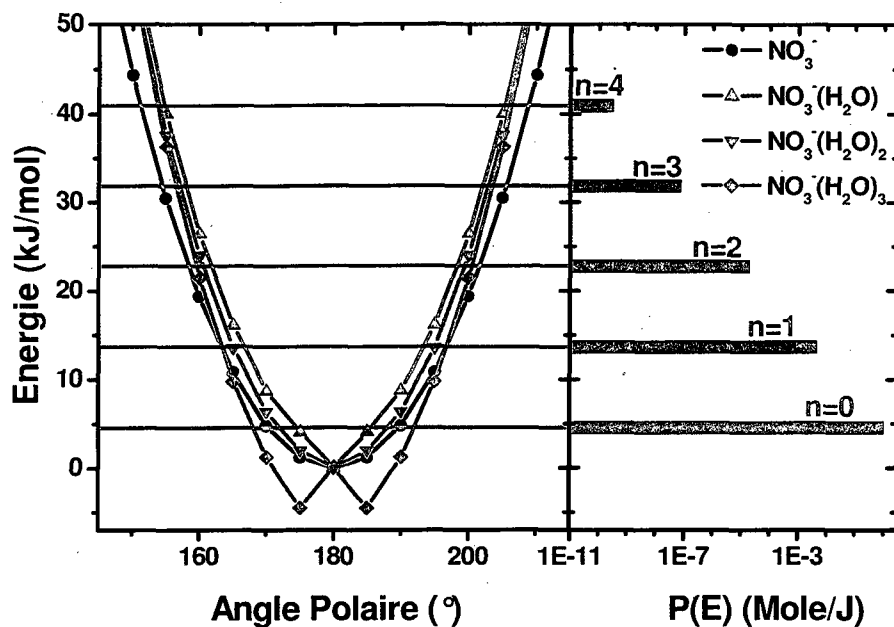


Figure 54 : Diagramme d'énergie potentielle calculé pour les déformations d'angle hors plans (c'est-à-dire azimutal). À droite, distribution de Boltzmann des niveaux vibrationnels "parpluie" à 200 K

À la lumière de ces simulations de chimie quantique, il est possible de conclure que l'étirement d'une des liaisons NO et la modification de l'angle polaire n'apportent pas de changement significatif sur la probabilité des transitions électroniques qui pourraient potentiellement être associées à la transition $n \xrightarrow{h\nu} \pi^*$. Toutefois, pour l'ion nitrate non hydraté, une augmentation appréciable de la force d'oscillateur a été observée lors d'une déformation hors plan. Il a également été démontré que cette augmentation était encore plus grande lorsque l'on solvatait l'ion pour atteindre un maximum pour l'agrégat $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2$. L'occupation des niveaux énergétiques a également permis de montrer que certaines molécules peuvent atteindre une déformation de l'angle azimutal allant jusqu'à 15° ce qui correspond à une augmentation de la force d'oscillateur de 0,0125. De plus, il a été observé que la solvataion permet également de modifier la distribution électronique des orbitales n ce qui peut favoriser le dipôle de transition.

Chapitre 5 :

Photochimie

Le chapitre suivant tentera de répondre à la question première présentée dans cette thèse quant à savoir si, oui ou non, il y a une augmentation du taux de photolyse des nitrates lorsqu'ils sont déposés à la surface de la glace amorphe plutôt que dissous dans la masse. Bien que la question semble assez simple à répondre de première approche, une attention particulière sera mise sur l'élaboration de la démarche expérimentale rigoureuse pour y répondre. Comme pour les chapitres précédents, une revue de la littérature sera faite afin de fournir toutes les connaissances nécessaires pour bien apprécier les résultats. Par la suite, la méthodologie spécifique à ces expériences sera décrite. Finalement, les résultats seront présentés auxquels s'ajoutent les conclusions que l'on peut en tirer.

5.1 Revue de la littérature

Comme il a été mentionné dans l'introduction, les observations faites dans le milieu naturel sont difficiles à interpréter puisque, bien que l'on connaisse assez bien la photochimie des nitrates dans la phase aqueuse, les données physicochimiques dans la phase solide sont méconnues. Puisqu'il a été démontré que l'extrapolation des données en phase aqueuse ne sont pas suffisantes pour expliquer le comportement après congélation (103), il est donc important de comprendre le comportement de la photolyse dans le solide. Dans un premier temps, une attention particulière sera apportée aux travaux qui ont porté sur la photolyse de l'acide nitrique dans le massif de la glace et par la suite, on s'attardera à la surface.

5.1.1 Photolyse des nitrates dans la masse

Dans le but de déterminer certains facteurs pouvant favoriser la photolyse des nitrates dans le milieu naturel, Hudson et al. (104) ont fait l'irradiation de solutions aqueuses à différentes concentrations. Ils ont observé qu'il y avait un changement important de l'activité photochimique avec l'humidité relative. Ils ont démontré que, pour les faibles concentrations de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, les ions nitrates deviennent moins planaires et que les liaisons N-O ne sont alors plus équivalentes. Ceci résulte en un bris de symétrie qui amène la transition $n \rightarrow \pi^*$ vers des énergies plus faibles, Figure 55 a et b, permettant un meilleur recouvrement avec le spectre solaire. De plus, comme représenté à la Figure 55 c et d, en diminuant la concentration (de 30M à 0,02M), l'absorptivité augmente d'un facteur ~4.

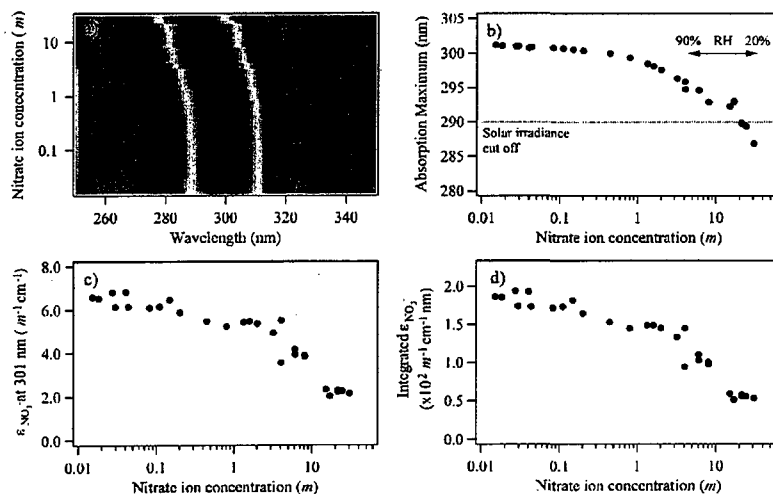


Figure 55 : a) Spectre UV/Vis des solutions de nitrates de calcium. Pour chaque concentration, l'intensité a été normalisée à l'unité. (Rouge=1, mauve=0). b) Longueur d'onde du maximum d'absorption, c) Absorptivité molaire à 301 nm et d) Intégrale de l'absorptivité molaire, tous présentés en fonction de la concentration d'ions nitrates. (104)

Afin de vérifier si cette tendance était conservée dans la phase solide, Boxe et al. (105) ont étudié l'émission de NO_2 à partir de solutions de NO_3^- gelées à différentes concentrations et à différentes températures. Ils ont observé qu'il y avait tout d'abord une température optimale favorisant la production de NO_2 et située autour de -8°C (265 K). Ils ont également prouvé que la formation de NO_2 n'était pas proportionnelle à la concentration de NO_3^- comme illustré à la Figure 56. Ceci est expliqué par la possibilité d'avoir une quantité de NO_2 qui s'hydrolyse dans la glace pour retourner sous la forme NO_3^- au lieu de désorber selon la réaction suivante qui est compatible avec une dépendance du type $\sum_N \propto [\text{NO}_3^-]^{1/2}$. Donc, il semble que la moitié des NO_2 initiaux se transforme en NO_3^- dans l'eau.

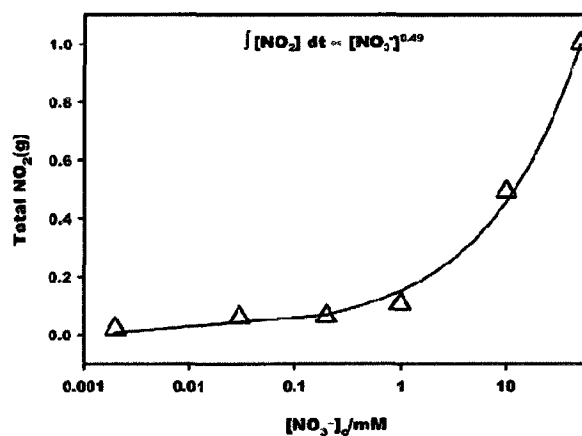
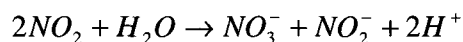


Figure 56 : Quantité totale de NO_2 désorbée lors de la photolyse de solutions gelées de NO_3^- . (105)

Afin de voir si la limitation du flux de NO_2 émis par les solutions gelées était réellement due à la présence de réactions secondaires, Dubowski et al. (11) ont refait la photolyse, mais cette fois, ils ont utilisé des molécules pour trapper les produits de réactions. Ceci

leurs a permis de mesurer des rendements quantiques pour le NO_2 et le NO_2^- . Les valeurs trouvées sont de $\phi_{\text{NO}_2^-} \approx 4,8 \times 10^{-3}$, ce qui est semblable à la valeur obtenue en phase aqueuse, et $\phi_{\text{NO}_2} \approx 1,3 \times 10^{-3}$, ce qui est environ 5 fois plus faible que l'extrapolation du comportement des solutions aqueuses à la température de l'expérience. La dépendance linéaire du rendement quantique avec la température laisse présager que la photolyse aurait lieu dans un environnement semblable au liquide (106) et que la valeur du rendement quantique pourrait dépendre de la morphologie de la neige. De plus, ils ont montré que, pour une même concentration, il n'y avait pas d'augmentation de la production de NO_2^- avec l'épaisseur du film de glace telle que reproduite à la Figure 57.

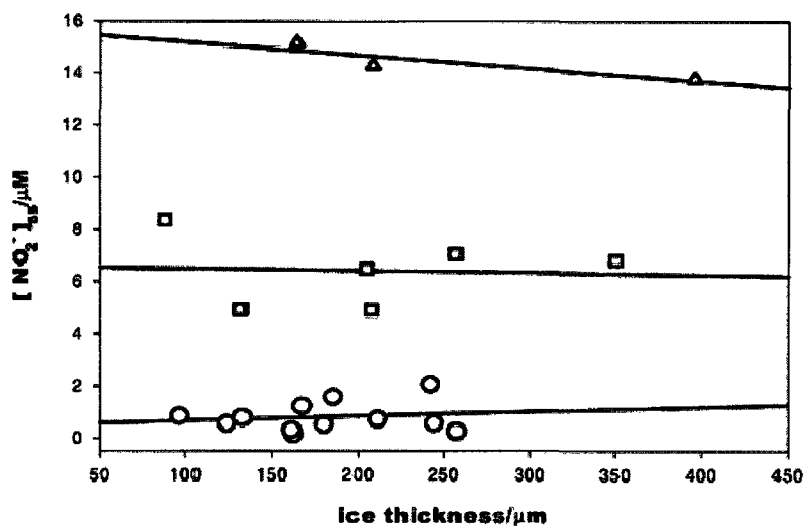


Figure 57 : Concentrations de nitrite formées par photolyse des nitrates en fonction de l'épaisseur de glace aux différentes concentrations de nitrate ($[\text{NO}_3^-]/\text{mM}$) : 0 (cercle), 10 (carré), 50 (triangle). (106)

Toujours dans le but de mieux comprendre les flux observés et les réactions secondaires possibles, certains groupes de recherche se sont attardés sur les mécanismes en jeux lors de la photolyse dans la glace. C'est le cas du groupe de Jacobi qui a étudié, par chromatographie ionique, les résidus de photolyse dans la neige polluée créée

artificiellement (107). Les différentes équations utilisées pour développer le mécanisme ainsi que les taux sont indiqués dans le Tableau 4. Le mécanisme proposé est très complexe et beaucoup de réactions entrent en compétition ce qui rend difficile l'interprétation des résultats. Néanmoins, ce groupe de recherche semble arriver aux mêmes conclusions que celles apportées précédemment, c'est-à-dire que la photolyse a lieu dans la couche semi-liquide. Cependant, leur mécanisme ne tient pas compte des autres polluants de la neige, en particulier le peroxyde qui viendrait modifier la concentration des OH.

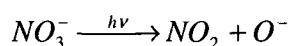
Tableau 4 : Réactions incluses dans le mécanisme de la transformation photochimique du NO_3^- et du NO_2^- dans la neige (107)

Reaction no.		Reaction rates ^a
		$T = -31\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{OH} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^-$	(R1)	$1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$(\text{R2}) \text{NO}_2^- (+\text{H}^+) \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{OH}$		$3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1\text{c}}$
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	(R3)	$360 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1\text{e}}$
$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	(R4)	$1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	(R5)	$5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$(\text{R6}) \text{NO}_3^- (+\text{H}^+) \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2 + \text{OH}$		$1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1\text{c}}$
$(\text{R7}) \text{NO}_3^- \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2^- + \text{O}$		$2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1\text{c}}$
$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	(R8)	$1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1\text{e}}$
$\text{NO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	(R9)	$2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	(R10)	$2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	(R11)	$3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$(\text{R12}) \text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}$		1 s^{-1}
$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_{\text{gas}}$	(R13)	$45 \text{ s}^{-1\text{c}}$
$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_{2\text{gas}}$	(R14)	$3 \text{ s}^{-1\text{c}}$

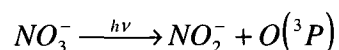
5.1.2 Photolyse des nitrates sur la surface

Suite aux conclusions des expériences où les nitrates étaient mélangés de façon homogène dans la glace, une tendance indiquerait qu'un phénomène de surface soit impliqué dans le milieu naturel. C'est donc pourquoi certaines recherches se sont dirigées vers la photolyse des nitrates de surface. Ce caractère unique de la photochimie de

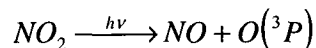
surface a été mis en relief par Vogt et Finlayson-Pitts (108) qui ont observé qu'en irradiant une surface recouverte de NaNO_3 , aucun nitrite ne se formait comparativement à la photolyse dans la masse. Cette observation assez surprenante les a amenés à réviser le mécanisme de photolyse des nitrates pour éliminer toutes les réactions menant à la formation des nitrites. Ainsi, ils proposent que la réaction dominante à la surface soit plutôt la suivante :



Cependant, selon leur conclusion, cette réaction serait favorisée par la présence du contre-ion (dans ce cas, Na^+) qui faciliterait la photolyse. Cependant, de manière indépendante, Yabushita et al. (109) ont observé la présence de $\text{O}(^3\text{P})$ qui désorbait du film de glace lors de la photolyse à 100 K. La source principale d'oxygène atomique devrait provenir de la réaction de photolyse suivante qui produit le nitrite :



Afin de résoudre cette contradiction entre les deux résultats, on pourrait toutefois supposer que la réaction suivante, connue en phase gazeuse, pourrait se produire :



Afin de vérifier l'influence des ions sur la distribution des nitrates dans la glace, Wingen et al. (110) ont fait des études de simulations de dynamique moléculaire couplées à des expériences de photolyse expérimentale. Ils ont montrés que, pour des solutions de NaCl et NaNO_3 dans l'eau, plus on augmentait le ratio $\text{Cl}^-:\text{NO}_3^-$, plus les ions nitrates avaient tendance à remonter vers la surface. Ceci est dû à l'existence d'une double couche formée par Cl^- et Na^+ à l'interface et qui pousserait les ions nitrates à la surface. Ceci viendrait expliquer pourquoi le taux de photolyse augmente dans les mélanges plus concentrés en

NaCl. La Figure 58 montre cette augmentation de la formation de NO_2 lors de l'augmentation de la fraction de Cl^- .

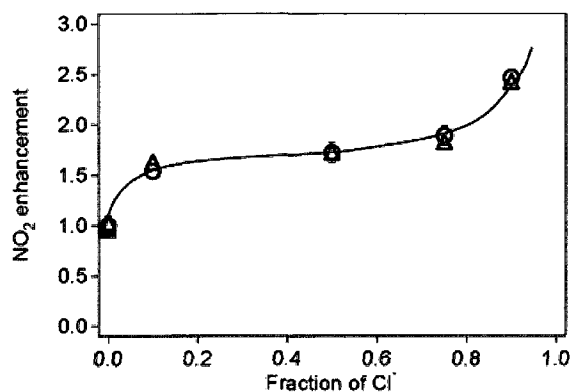


Figure 58 : Augmentation de la formation de NO_2 par photolyse de solution de NaCl et NaNO_3 lors de l'augmentation de la fraction de Cl^- (110)

5.2 Méthodologie

5.2.1 Phase aqueuse

Afin de vérifier que les outils utilisés sont adéquats et que l'interprétation des résultats sera cohérente, des essais avec des solutions de sel de nitrates en phase aqueuse ont été faits. On utilise la phase aqueuse car les manipulations sont beaucoup plus faciles puisque les expériences seront faites sur la paillasse et non dans la chambre à vide. Les solutions utilisées lors de ces expériences ont été fabriquées par dissolution de sel de nitrate de potassium avec de l'eau déionisée. Ces solutions ont alors été mises dans des cuvettes transparentes dans l'UV et un spectre d'absorption UV a été pris. Le blanc consiste simplement en une cuvette remplie d'eau déionisée. De plus, chaque cuvette était munie

d'un bouchon en plastique pour limiter la contamination et l'évaporation de l'échantillon. Lors des expériences de photolyse, un spectre UV était pris à intervalles réguliers entre les séances d'irradiation. L'irradiation était simplement faite en insérant la cuvette dans le parcours optique de la lampe ou du laser. Pour ce qui est de la lampe, la cuvette était placée près du point focal.

5.2.2 Phase solide

Les expériences en phase solide demandent un peu plus de matériel et sont plus difficiles à réaliser. Pour faire ces expériences, l'appareil décrit au chapitre 2 est utilisé. Puisque le substrat est un disque de platine et qu'il doit rester dans la chambre à vide pour éviter la contamination, il est impossible d'utiliser la spectroscopie UV pour faire les analyses puisque l'absorption dans les films minces est beaucoup trop faible. En fait, dans la chambre à vide, deux techniques peuvent être utilisées : la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie de masse. L'avantage principal de la spectroscopie infrarouge vient du fait que c'est une méthode non destructive. Le spectromètre de masse quant à lui est beaucoup plus sensible donc, les manipulations seront plus longues et un effort accru devra être mis sur la reproductibilité des résultats.

L'expérience typique était faite de la façon suivante. Tout d'abord, un recuit du substrat de platine était fait jusqu'à 1100 K pour éviter la contamination de la surface par des gaz résiduels (ex. CO). Lors du retour à la température de travail désirée (généralement ~80K), un spectre FTIR de référence de la surface propre était fait avant de débiter le dépôt. Les dépôts étaient faits sous forme de films stratifiés de deux ou trois strates. La première et la troisième strate étaient des films de glaces, déposés par augmentation de la pression partielle dans la chambre. La deuxième couche quant à elle était de l'acide nitrique déposé par faisceau moléculaire. Afin de trapper l'eau dans l'acide nitrique, un

mélange 3 :1 HNO₃ :H₂SO₄ était utilisé. Dans le cas de la photolyse en phase solide seule la lampe au Xenon a été utilisée pour irradier la surface. Ce choix est imputé à la faiblesse de l'intensité du faisceau laser à 300 nm.

5.3 Résultats

5.3.1 Phase aqueuse

Avant de présenter les résultats de photolyse, la Figure 59 montre la linéarité du signal UV avec la concentration de nitrates dans l'eau. Comme on peut le voir sur cette figure, il est plus facile d'utiliser la bande à 300 nm pour suivre la diminution de la concentration des nitrates puisque l'absorbance de cette bande est beaucoup plus faible donc, elle est plus loin du seuil de saturation. L'encart de la figure montre l'intégrale de la bande d'absorbance à 300 nm. Pour les concentrations plus faibles que 0,1 M l'augmentation du signal croît linéairement avec la concentration de la solution. Afin de pouvoir faire une corrélation directe entre le spectre et la quantité de nitrates présents, il faudrait travailler sous cette limite.

La Figure 60 illustre les résultats de photolyse pour une solution ayant une concentration initiale de 0,01 M de KNO₃ à 25°C avec la lampe au Xenon. On peut remarquer que la présence de nitrite est révélée par l'apparition d'une nouvelle bande à 355 nm. Cette bande est caractéristique de l'absorption menant à la réaction suivante : $NO_2^- \xrightarrow{h\nu} NO + O^-$. De plus, la croissance à un rythme plutôt constant de cette bande laisse croire que la réaction de photolyse ne dépend pas de la concentration dans ces conditions. Cependant, il peut paraître étrange que la bande à 300 nm ne révèle pas de décroissance tel que montré par l'encart dans la figure. Pour expliquer ceci, il faut se

référer à la Figure 5 où les coefficients d'extinction molaires sont indiqués pour les solutions de nitrates et de nitrites. Comme on peut le voir, la bande d'absorption des nitrites empiète sur celle des nitrates. Donc, lorsque les nitrites sont en quantité suffisante, ils viennent contribuer à l'absorbance à 300 nm créant ainsi une augmentation de l'absorption. Afin de pouvoir suivre adéquatement la disparition des nitrates, il faut donc décomposer les spectres d'absorption.

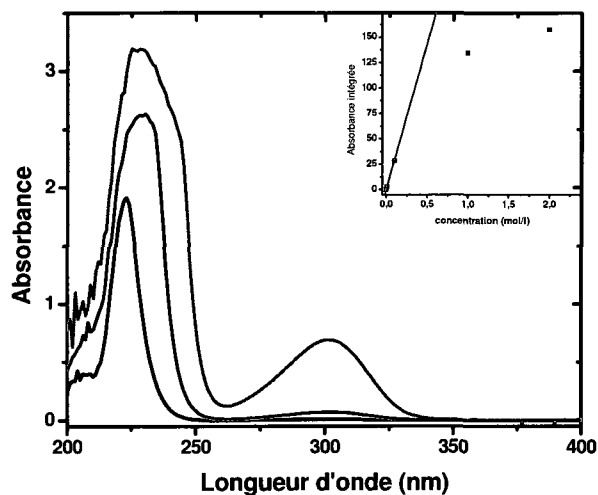


Figure 59 : Spectre d'absorbance de solutions de sels de nitrates à des concentrations de 0,001M (noir), 0,01 M (rouge) et 0,1 M (vert). Dans l'encart : absorbance intégrée de la bande à 300nm. En rouge, linéarité de l'absorbance à faible concentration.

Puisque l'on se retrouve dans la gamme de concentration où l'intensité de la bande d'absorption est proportionnelle à la concentration, il est possible de déterminer cette concentration en fonction du temps de photolyse à partir des spectres et des coefficients d'extinction molaire de la Figure 5. Le résultat de cette manipulation est rapporté à la Figure 61. Comme mentionné précédemment, le changement de concentration n'est pas très élevé ce qui est cohérent avec le faible taux de photolyse prédit pour le nitrate. Sur la même figure, on peut également remarquer l'augmentation de concentration de nitrites

dans la solution par la croissance de la bande à 355nm. Cette concentration a été déterminée en divisant le signal obtenu par le spectre des coefficients d'absorption molaire. Bien que la concentration initiale de nitrates dans la solution fût de 0,01 M, lorsqu'on additionne les concentrations de nitrates et de nitrites, on ne retrouve pas la même valeur. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la bande des nitrites à 355nm est ralentie (i.e., par rapport à la disparition des nitrates) par l'augmentation de la vitesse de photolyse des nitrites avec leur concentration (réaction photochimique du premier ordre) et par la production simultanée de NO_2 (qui s'évapore de la solution) par la photolyse des nitrates (branching ratio de 10%). Comme le spectre d'absorption révèle seulement la formation de nitrites, il est possible que le restant soit transformé sous forme de NO_2 . Finalement, toujours à cause de la large zone d'irradiation de la lampe, il se peut qu'une partie des nitrites soit aussi elle-même photolysée en NO .

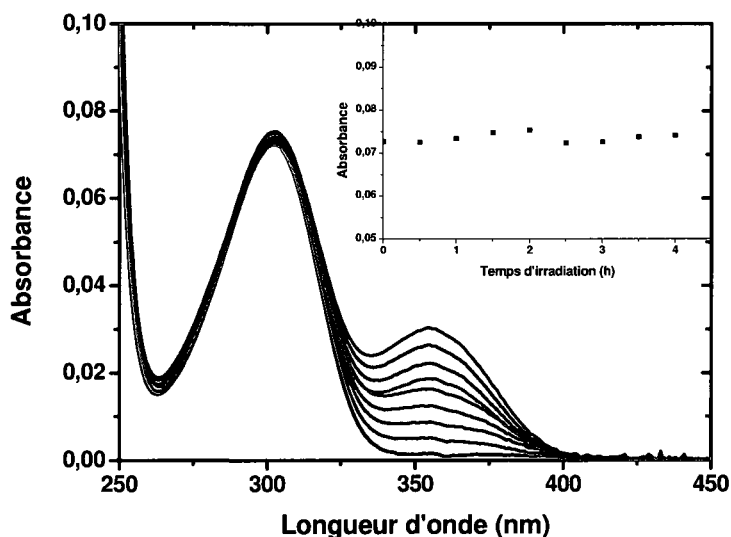


Figure 60 : Spectres d'absorbance obtenus lors de la photolyse d'une solution de 0,01 M de KNO_3 pour des temps d'irradiation de 0 (noir), 30 (rouge), 60 (bleu), 90 (vert), 120 (rose), 150 (kaki), 180 (marine), 210 (brun) et 240 min (rose). Encart : intensité de la bande à 300nm

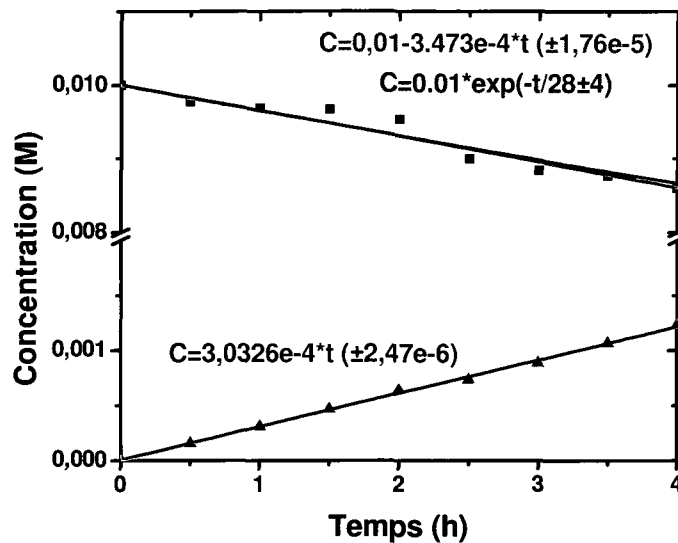


Figure 61 : Diminution de la concentration de nitrates (carré noir) et augmentation de la concentration de nitrites (triangle rouge) selon le temps d'irradiation et courbe d'ajustement pour une cinétique d'ordre 1 (vert) et d'ordre 0 (bleu et cyan)

À partir de la régression obtenue sur les points de la Figure 61, il est possible de calculer le taux de photolyse obtenu. En multipliant la concentration par le volume de solution dans la cuvette, on est en mesure de trouver le nombre de molécules de nitrates qui ont disparu. En ajustant les données obtenues à l'aide d'une exponentielle décroissante, il est possible d'obtenir le taux de photolyse des nitrates. De ce taux de photolyse, le temps de demi-vie peut être obtenu. En sachant que la réaction est d'ordre 1, la cinétique nous enseigne que le temps de demi-vie est calculé par $t_{1/2} = \ln(2)/k$ où k est le taux de photolyse mesuré. De cette façon, on a estimé un taux de photolyse de $0,036 \pm 0,009 \text{ h}^{-1}$ et un temps de demi-vie de $19 \pm 2 \text{ h}$. La Figure 61 montre qu'il est également possible d'ajuster les données avec une cinétique d'ordre 0. Dans ce cas, le flux de molécule est de $0,035 \pm 0,002 \text{ h}^{-1}$, ce qui rentre dans la marge d'erreur des données précédentes. Afin de vérifier si ces résultats sont cohérents avec les résultats de la littérature, le taux de photolyse théorique et le temps de demi-vie attendu pendant l'irradiation avec la lampe

au Xenon ont été calculés. Pour trouver le taux de photolyse théorique, il a suffi de multiplier l'irradiance de la lampe montré à la Figure 18 par la section efficace d'absorption (σ), calculée selon l'équation suivante $\sigma = \epsilon * 1000 / N_A$ où ϵ est le coefficient d'extinction molaire et N_A est le nombre d'Avogadro. En faisant l'intégrale du taux de photolyse sur toutes les longueurs d'onde, on peut obtenir un taux de photolyse de 0.053 h^{-1} et un temps de demi-vie de 13 h.

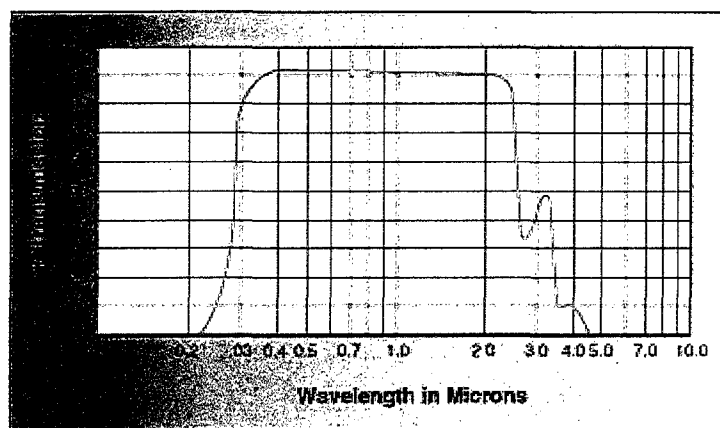


Figure 62 : Spectre de transmission d'un port optique en Kodial (111)

Ces résultats semblent montrer que, dans le cas du liquide, les résultats obtenus sont cohérents avec ce que l'on devrait obtenir selon la littérature donc, que la lampe est adéquate pour faire les expériences de photolyse. Un autre facteur à considérer est la transmission des ports optiques de la chambre à vide. En effet, pour pénétrer dans la chambre UHV, le faisceau doit passer au travers des ports optiques faits en Kodial. Le spectre de transmission du Kodial est illustré à la Figure 62. Comme la transmittance du Kodial est de 80 % à 300 nm, il ne semble pas y avoir de problème avec le port optique. Cependant, comme on peut le voir à la Figure 63, si on essaie de faire la photolyse de solutions aqueuses en mettant la fenêtre de Kodial dans le parcours optique entre la lampe et l'échantillon, aucune photolyse ne semble se produire. Les facteurs pouvant expliquer ceci sont : 1) Le port optique ne fait pas passer suffisamment de lumière autour de 300

nm; ou 2) la photolyse observée en solution se produit pas à 300 nm, mais bien à 200 nm. Bien que l'émission de la lampe est beaucoup plus faible à cette intensité, l'augmentation de l'absorption vient permettre une cinétique presque équivalente pour les deux bandes. Pour vérifier ceci, la photolyse à été faite avec le laser pour pouvoir cibler précisément la bande d'adsorption due à la transition $n \rightarrow \pi^*$. Premier constat, la fenêtre de Kodial semble couper l'irradiation à partir d'environ 300nm. En effet, en mettant le port optique en Kodiak dans le parcours du faisceau laser à 300 nm, il semble que le faisceau perd complètement son intensité. Donc, un port optique laissant passer l'UV a été utilisé.

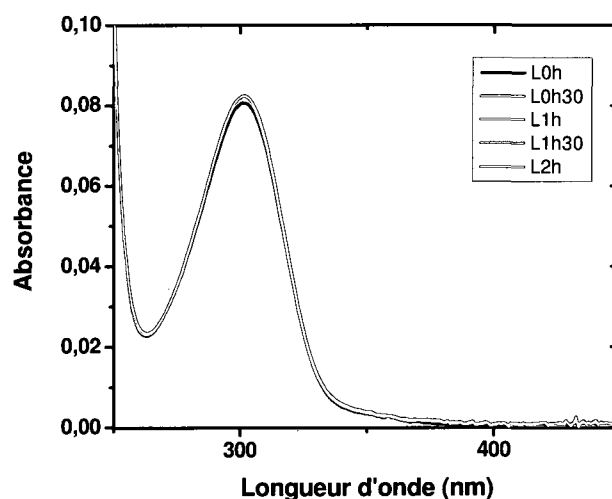


Figure 63 : Spectres UV recueillis lors de la photolyse d'une solution de nitrate de 0,01M avec la lampe au Xenon au travers du port optique

Des essais de photolyse dans la phase liquide ont également été tentés avec le laser. Ceux-ci ont montré qu'aucune photolyse ne se produisait à 300 nm. Bien que ceci puisse paraître étrange, il est possible que l'intensité du laser ne soit pas suffisamment élevée pour que la photolyse se produise dans l'intervalle de temps de l'expérience. En effet, l'intensité mesurée à la sortie de l'OPO à une longueur d'onde de 300 nm est de 0,01

mJ/pulse ce qui équivaut à 0,1 mW. À 300 nm, le taux de photolyse théorique maximum auquel on devrait s'attendre est de 0.0067 h^{-1} . On voit donc que le taux de photolyse théorique est environ 100 fois plus faible avec le laser qu'avec la lampe. Donc, il est plus que probable qu'on ne voit pas de photolyse puisque le flux du faisceau laser est trop faible.

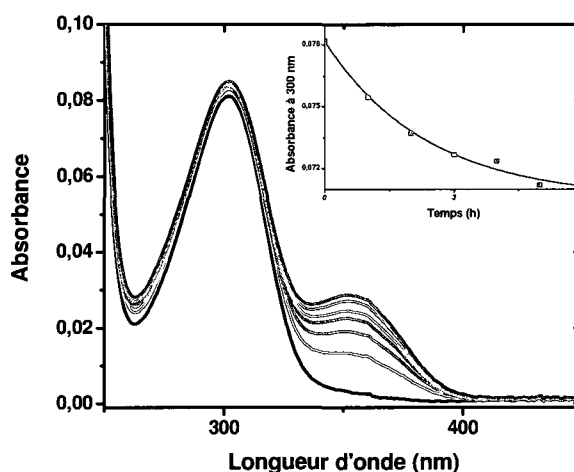


Figure 64 : Spectres d'absorbance recueillis lors de la photolyse d'une solution de 0,01 M de KNO_3 avec l'OPO à 230 nm pour des temps d'irradiation de 0 (noir), 1 (rouge), 2 (bleu), 3 (vert), 4 (rose), 5 (kaki) et 6h (marine). Encart : Absorbance due aux nitrates de la bande à 300nm

Toutefois, afin de vérifier s'il est possible de faire la photolyse dans le liquide avec le faisceau laser, dont le diamètre est beaucoup plus petit que la cellule, une expérience de photolyse a été faite à 230 nm. Dans ce cas, dû au coefficient d'extinction molaire beaucoup plus élevé, on devrait s'attendre à un taux de photolyse de 0.053 h^{-1} et un temps de demi-vie équivalent à 13h, ce qui est similaire à ce qui était possible avec la lampe. Les résultats de photolyse sont indiqués à la Figure 64. À première vue, on remarque que

la photolyse a lieu, mais on constate que le temps nécessaire pour obtenir la même concentration de nitrite semble plus long (6h au lieu de 4h). Encore une fois, les mêmes décompositions spectrales décrites précédemment ont été faites pour obtenir la variation de l'intensité de la bande à 300 nm. Les valeurs du graphique dans l'encart de la Figure 64 montrent les résultats d'absorbance des nitrates. À la différence de l'irradiation avec la lampe, il semblerait que la diminution de l'absorbance à 300 nm soit exponentielle alors qu'elle était linéaire avec la lampe au Xenon.

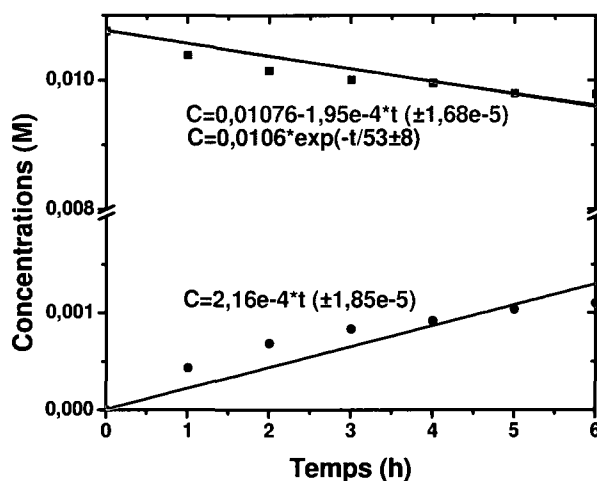


Figure 65 : Diminution de la concentration de nitrates (carré noir) et augmentation de la concentration de nitrites (cercle rouge) selon le temps d'irradiation et courbe d'ajustement pour une cinétique d'ordre 1 (vert) et d'ordre 0 (bleu et cyan)

Cette non-linéarité de la diminution de l'intensité de la bande à 300 nm peut être expliquée par la grosseur relative de la zone irradiée par rapport à la taille de la cellule. En effet, lors de la photolyse avec la lampe, le faisceau lumineux était suffisamment gros pour irradier complètement la cellule. Cependant, le diamètre du laser est un facteur 50% plus faible que la grosseur de la cellule. De plus, puisqu'à 230 nm le faisceau est

fortement absorbé par la solution de nitrates, il est beaucoup moins apparent que l'intensité lumineuse sera constante à travers l'échantillon au complet.

En apportant des corrections pour estimer la dimension de la zone irradiée, il est possible de transformer l'intensité des bandes du spectre UV en concentration tel que montré à la Figure 65. Dans ce cas-ci, il semble que la majorité des nitrates sont transformés en nitrites puisque pour chaque temps d'irradiation, la diminution de la concentration des nitrates est compensée presque totalement par l'augmentation de la concentration des nitrites. De plus, il semblerait qu'il y ait très peu de photolyse des nitrites à 230 nm. Il se pourrait également que la diminution du taux de photolyse soit causée par la réaction qui permettrait aux nitrites de retourner sous forme de nitrates. Pour ces différentes raisons, le taux de photolyse mesuré est beaucoup plus faible que celui attendu soit $0,019 \pm 0,003 \text{ h}^{-1}$ et le temps de demi-vie correspondant est de $36 \pm 7 \text{ h}$. Encore une fois, les résultats en supposant une cinétique d'ordre 0 sont dans les limites d'erreur des résultats obtenus pour la cinétique d'ordre 1. Le Tableau 5 montre un comparatif des différents taux de photolyse obtenus en phase aqueuse.

Tableau 5 : Résumé des taux de photolyse obtenus selon les sources d'irradiation

Source	Taux théoriques (h⁻¹)	Taux obtenus (h⁻¹)
Lampe au Xe	0,053	$0,036 \pm 0,009$
OPO 300 nm	0,0065	-----
OPO 230 nm	0,053	$0,019 \pm 0,003$

Maintenant que l'on sait que la photolyse fonctionne dans la phase aqueuse avec les instruments utilisés, il est possible de passer à la photolyse dans la phase solide. Un nouveau port optique transparent dans l'UV a été installé sur la chambre UHV pour maximiser le taux de photolyse. La Figure 66 montre la réflectance de ce nouveau port optique dans la plage de 200 à 300 nm.

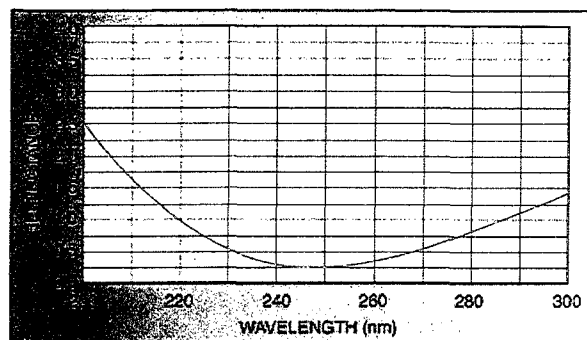


Figure 66 : Réflectance du port optique

5.3.2 Phase solide

La Figure 67 montre le suivi de la photolyse par infrarouge d'un film stratifié composé de 50 monocouches d'eau et de 0,5 monocouche d'acide nitrique adsorbé à sa surface. Comme présenté au chapitre 3, dans ces conditions, l'acide nitrique devrait former le trihydrate et être complètement dissocié. Dans l'encart, on peut observer un grossissement de la zone principale des bandes infrarouges des nitrates. Comme il est possible de remarquer, il semble n'y avoir aucune photolyse après 4 h d'irradiation avec la lampe au Xenon. De plus, puisque ces expériences prennent un temps considérable, des traces d'eau en phase gazeuse apparaissent et semblent cacher les bandes d'absorption des nitrates rendant l'analyse beaucoup plus difficile. Le temps d'irradiation étant long, une quantité non négligeable d'eau (~4 MC) est venue s'adsorber sur le film. Ceci peut être observé par l'augmentation de l'intensité de la bande des étirements OH intramoléculaires autour de 3400 cm^{-1} . Le zoom sur la zone caractéristique des nitrates indique qu'il y a un faible changement dans la forme des bandes, mais l'intensité reste la même. Plusieurs facteurs peuvent influencer ce résultat : 1) Le flux lumineux n'est pas assez intense pour permettre à la photolyse de se dérouler dans un temps acceptable; 2)

La spectroscopie infrarouge n'est pas assez sensible pour détecter les changements dans la quantité de nitrates; 3) Les bandes des nitrates et des produits formés (NO , NO_2 et NO_2^-) se superposent empêchant ainsi de voir la diminution dans l'intensité des bandes vibrationnelles des nitrates; 4) Il n'y a pas de photolyse qui se déroule en phase solide et seulement les nitrates se trouvant dans la couche semi-liquide provoqueront l'émission des NO_x dans la nature; 5) Les effets d'interférences optiques viennent camoufler les changements dans le spectre.

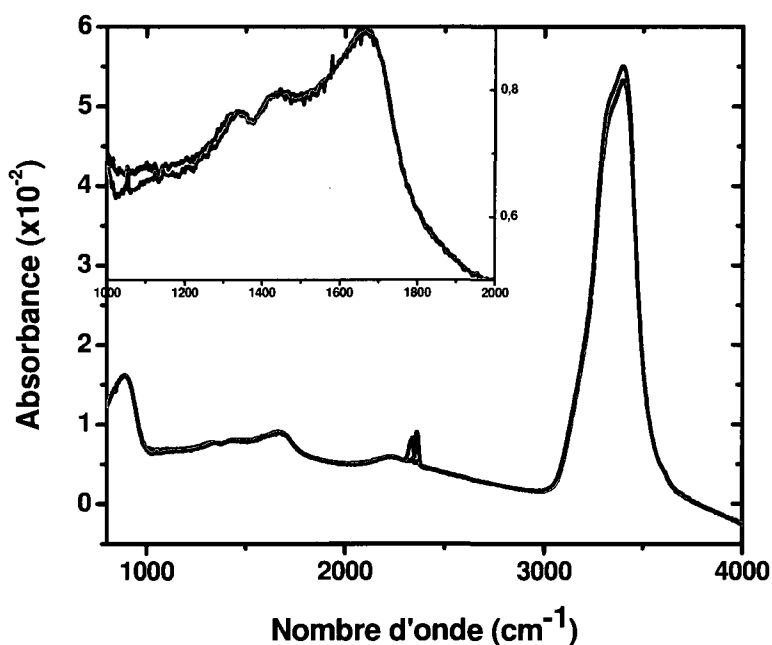


Figure 67 : Spectres infrarouges de 0,5 MC HNO_3 déposée sur 50 MC de glace amorphe à 80 K après 0h (noir) et 4h (rouge) d'irradiation avec la lampe au Xenon dans la chambre à vide

Afin de vérifier si l'absence de photolyse est réelle ou s'il s'agit juste d'un artefact créé par la méthode d'analyse, l'utilisation de la spectrométrie de masse a été retenue. L'avantage principal de la spectroscopie infrarouge réside dans le fait qu'il s'agit d'une méthode non destructive. Cependant, l'analyse par spectrométrie de masse est une méthode beaucoup plus sensible, donc plus appropriée lorsque l'on utilise de très faibles

quantités de nitrates comme dans le cas présent. De plus, cette méthode d'analyse ne devrait pas être perturbée par l'adsorption d'eau pendant l'expérience. Les principaux fragments qu'il est possible d'observer en spectrométrie de masse de l'ion nitrate sont les ratios masse/charge = 30 (NO^+), 46 (NO_2^+) et 62 (NO_3^+). Dans les figures suivantes, les résultats de TPD sont montrés. L'axe des ordonnées montre un temps relatif ou l'origine correspond au début de l'expérience, soit lors du début de la déposition du film. La Figure 68 montre un spectre de masse caractéristique de la désorption de nitrates. Comme on peut le voir, les masses 30 et 46 donnent des signaux d'amplitudes comparables tandis que la masse 62 est difficilement observable. Donc, pour la suite, l'attention sera portée sur ces deux ratios masse/charge caractéristiques des fragments NO^+ et NO_2^+ .

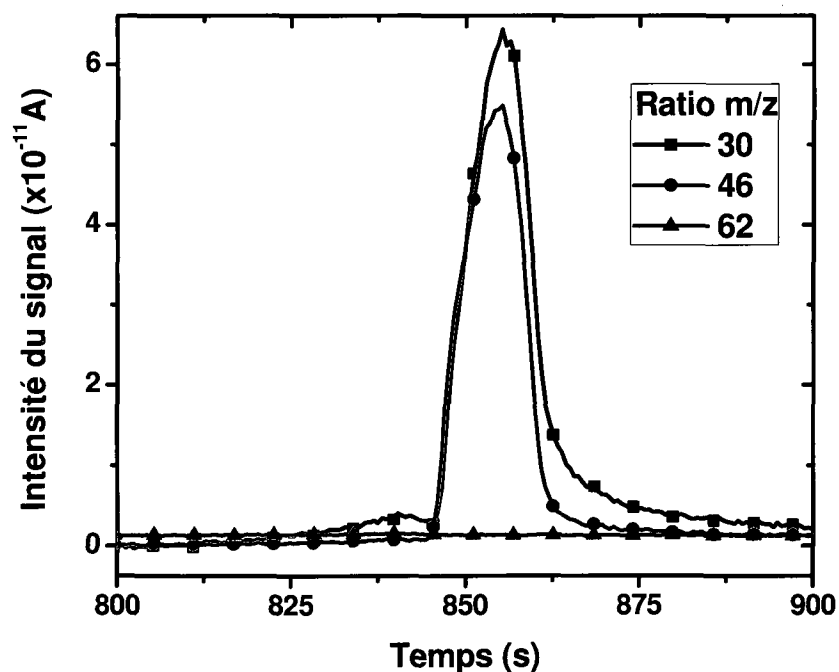


Figure 68 : Intensité relative des ratios m/z = 30 (NO , noir), 46 (NO_2 , rouge) et 62 (NO_3 , bleu) lors de la désorption de l'acide nitrique.

Puisque cette méthode d'analyse est destructrice, il est nécessaire de fabriquer un nouveau film pour chaque expérience. Donc, il faut s'assurer que les dépôts soient reproductibles. Pour ce faire, quelques films identiques ont été construits et l'analyse par désorption thermique a été faite sans aucune photolyse. Les résultats obtenus à la Figure 69 permettent de déterminer qu'il n'y a aucune variation dans le signal de désorption de la masse 30. Cependant, si on regarde la masse 46, on peut voir qu'il y a une légère variation entre les 4 essais. Puisqu'il est difficile de donner la raison de cette variation, il est préférable de faire l'analyse avec le signal de masse 30. La masse 46 permettra quant à elle de confirmer les résultats.

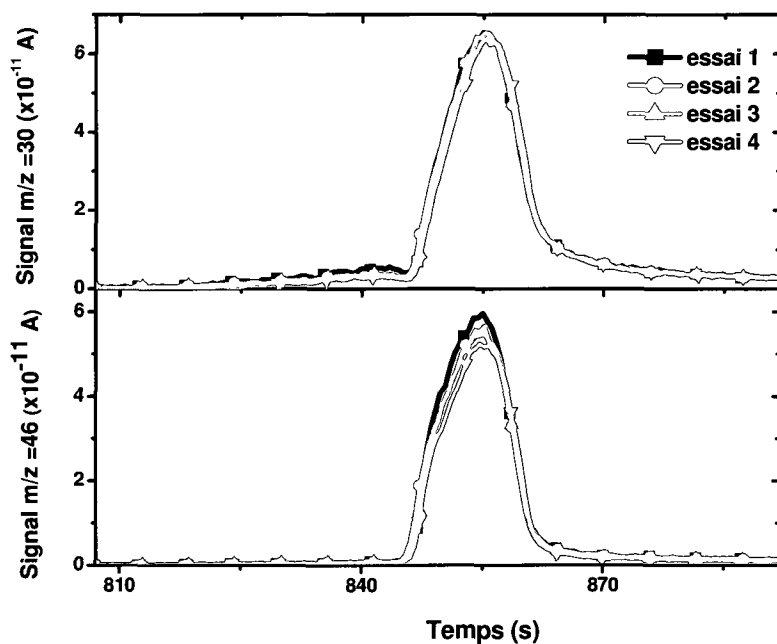


Figure 69 : Reproductibilité du signal de désorption pour les ratios $m/z= 46$ (bas) et 30 (haut) pour 4 films de 0,5 MC HNO_3 déposée sur 50 MC de glace à 80K

La Figure 70 présente finalement les résultats de photolyse pour un film stratifié composé de 0,5 MC d'acide nitrique déposé sur 50 MC de glace. L'irradiation a été faite sur des

périodes de temps de 0, 2, 3, 4 et 8h. Chaque spectre présente, bien entendu, un nouveau film et pour chacun des films, un blanc a été fait. Le blanc consiste en un film stratifié qui a été laissé sur le substrat de Pt(111) à 80 K sans irradiation pour la même période de temps que le film irradié. Il a été observé que les signaux de désorption de masse 30 et 46 étaient semblables dans les intervalles d'erreurs de reproductibilité indiquées à la Figure 69. Avant tout, on peut constater qu'il semble y avoir photolyse puisque l'aire de la bande de désorption diminue. De plus, la diminution du signal semble être linéaire laissant croire à une cinétique d'ordre 0, mais comme décrit plus loin, il est également possible d'ajuster ces valeurs avec une cinétique d'ordre 1.

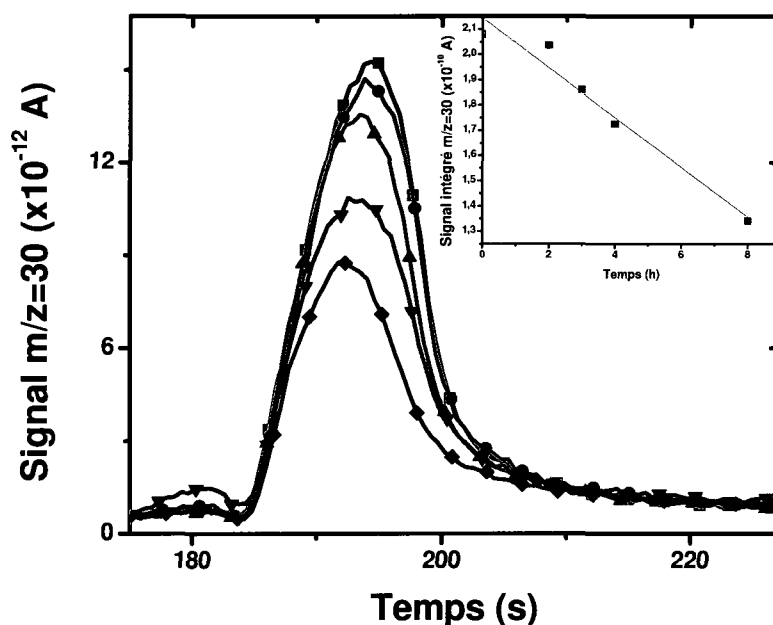


Figure 70 : Spectre TPD du ratio $m/z=30$ lors de la photolyse de 0,5 MC d'acide nitrique sur 50 MC de glace amorphe à 80 K pendant 0 (noir), 2 (rouge), 3 (vert), 4(bleu) et 8 h (cyan) avec la lampe au Xenon

La Figure 71 présente les résultats lors de la photolyse d'un film de type sandwich composé de 50 MC de glace amorphe/0,5 MC d'acide nitrique/50 MC de glace amorphe,

tous trois déposés à 80 K et pour des temps d'irradiation de 0, 1, 2, 4 et 8 h. À première vue cette figure permet d'observer une diminution beaucoup plus lente du signal à $m/z=30$. Ceci serait donc caractéristique d'une photolyse plus lente lorsque le dépôt d'acide nitrique est incorporé dans le film au plutôt qu'adsorbé à sa surface. De plus, on peut remarquer que la décroissance est beaucoup moins linéaire et qu'au début de l'irradiation (2 premières heures), la photolyse semble aussi rapide qu'en surface. Afin de mieux voir les différences de taux de photolyse, la Figure 72 présente la fraction d'acide nitrique encore présent après la photolyse pour l'adsorption d'acide nitrique en surface (noir) et celle dans la masse (rouge).

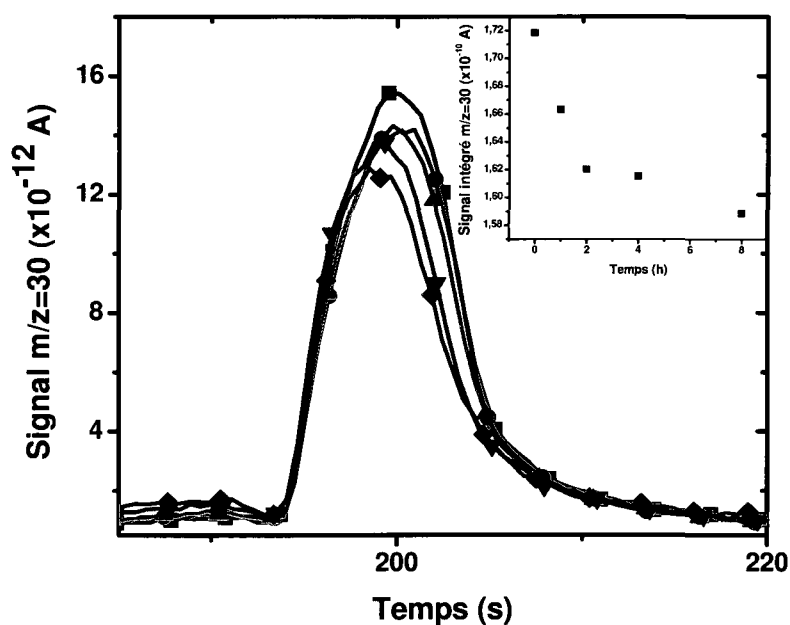


Figure 71: Spectre TPD du ratio $m/z=30$ lors de la photolyse de 0,5 MC d'acide nitrique déposé en sandwich entre 2 films de 50 MC de glace amorphe à 80 K pendant 0 (noir), 1 (rouge), 2 (vert), 4(bleu) et 8 h (cyan) avec la lampe au Xenon

Tout d'abord, si on regarde la photolyse de surface, il est possible d'ajuster les valeurs obtenues selon deux cinétiques différentes. Une cinétique d'ordre 0, la droite n'est pas montrée sur le graphique pour plus de clarté, permet d'ajuster les données selon

l'équation $\%_{NO_3^-} = 100 - 4,3(\pm 0,2)t$. De cette équation on peut trouver un temps de demi-vie de 12 ± 1 h. La courbe en noire, quant à elle, représente une cinétique d'ordre 1 ajustée avec une décroissance exponentielle dont l'équation est $\%_{NO_3^-} = 100 * \exp(-t/22 \pm 4)$. On trouve donc que le taux de photolyse est de $0,045 \pm 0,008 \text{ h}^{-1}$ et un temps de demi-vie de 15 ± 4 h. Comme on peut le voir, les deux temps de demi-vie sont comparables avec une différence relative d'environ 15%. Il est donc difficile de définir exactement la bonne cinétique avec ces seuls résultats. Mais selon la littérature (107), la photolyse des nitrates devrait suivre une cinétique d'ordre 1 donc, on peut considérer le temps de demi-vie de 15 ± 4 h comme étant le plus représentatif.

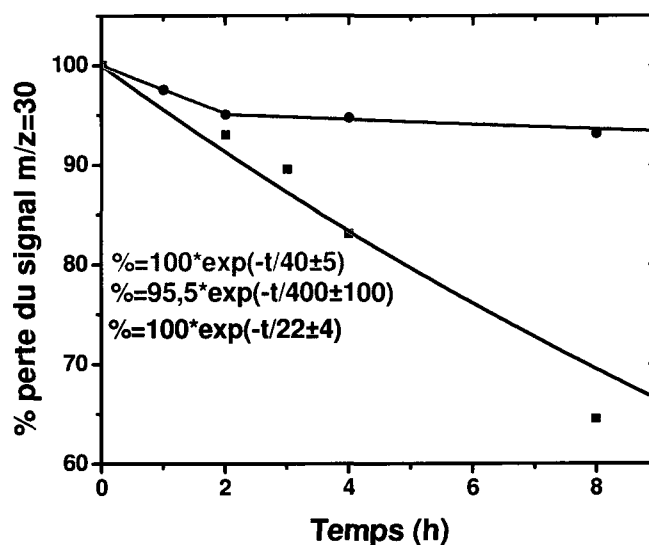


Figure 72 : Diminution relative de l'intensité du pic de désorption au ratio m/z=30 lorsque l'acide nitrique est déposé sur la surface (carré rouge) et lorsqu'il est déposé entre deux films de glace de 50 MC (cercle cyan). Les lignes représentent les estimées cinétiques pour une réaction d'ordre 1

Pour la photolyse dans la masse, on peut voir du premier coup d'œil que la photolyse est loin d'être linéaire. En fait, il est difficile d'ajuster les valeurs avec une seule exponentielle. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant deux cinétiques différentes. Même si physiquement une seule cinétique bimodale serait plus acceptable, les résultats obtenus de cette façon sont difficilement interprétable possiblement dû à un effet de concentration. La courbe en vert montre la première de ces deux exponentielles qui est utilisée pour expliquer la disparition d'environ 5% des nitrates dans la glace. Par la suite, la deuxième cinétique commence. Cette dernière est beaucoup plus lente. Les deux courbes sont décrites par les équations d'ordre 1 suivantes : l'équation est $\%_{NO_3^-} = 100 * \exp(-t/40 \pm 5)$ pour la première et $\%_{NO_3^-} = 95.5 * \exp(-t/400 \pm 100)$ pour la seconde. Ceci correspond donc à des taux de photolyse respectifs de $0,025 \pm 0,004 \text{ h}^{-1}$ et $0,0025 \pm 0,0008 \text{ h}^{-1}$ et des temps de demi-vie de $28 \pm 4 \text{ h}$ et $277 \pm 100 \text{ h}$.

Pour expliquer ceci, on peut penser qu'une partie des ions se déplaceraient vers la surface pendant l'expérience de photolyse. Cette ségrégation de surface a été observée dans la littérature pour certains ions (110) et devrait jouer un rôle important si la photochimie de surface contribue au flux accru de NO_x dans le milieu naturel. Ainsi, lors du dépôt de l'eau sur l'acide nitrique, des molécules d'eau déplaceraient les molécules d'acide nitrique ou de nitrate sur la surface de glace menant à une flottaison de ces ions qui se rapprocheraient de plus en plus de la surface. Les ions plus près de la surface se photolyseraient plus rapidement que ceux qui seraient restés enfouis plus profondément dans la masse faisant apparaître la première cinétique plus rapide observée aux temps les plus courts. Le second taux de photolyse observé proviendrait de la photolyse des ions restés enfouis plus profondément dans la masse. Bien sûr, ces deux photolyses se produiraient en même temps, mais initialement, la photolyse des ions de surfaces aurait un apport majoritaire au flux total puis, lorsque la quantité des ions de surface aurait diminuée, la photolyse des ions de la masse viendrait enfin contribuer au flux total. Donc, si on veut comparer la photolyse de surface et la photolyse dans la masse, il faut

comparer les taux de photolyse de $0,045 \text{ h}^{-1}$ et $0,0025 \text{ h}^{-1}$ ce qui correspond une augmentation d'un facteur d'environ 20 pour les nitrates adsorbés à la surface de la glace.

Bien que les résultats obtenus plus haut démontrent clairement une augmentation de la photolyse lorsque l'acide est déposé sur la surface plutôt que dans la masse, on ne sait toujours pas si la photolyse est plus rapide que dans la phase aqueuse. Il semble que le taux soit plus rapide puisque les résultats obtenus en phase aqueuse donnent un temps de demi-vie de 19 h comparativement à 15 h pour la surface. Ce qui correspond à une augmentation de 25% pour la photolyse des nitrates adsorbés sur la glace. Cependant, si on compare avec le taux de photolyse théorique, on s'aperçoit que la concordance est presque parfaite avec le taux de photolyse des nitrates adsorbés sur la glace. Il faut toutefois faire attention au fait que le temps de demi-vie, donc le taux de photolyse, dépend directement de la densité de photon qui atteint la cible. Lors de l'entrée de la lumière dans la chambre UHV, un diaphragme a été installé pour empêcher la lumière d'irradier autre chose que la surface. Le diaphragme a pour but de couper une partie de l'irradiation diminuant du fait même la densité de photon frappant l'échantillon ce qui a pour effet d'augmenter le temps de demi-vie. Puisque la sortie de la lampe est un faisceau non-collimé, la divergence du rayon est observée selon la distance. Ainsi donc, l'aire du faisceau à la sortie du diaphragme est environ 10 fois plus faible que l'aire du monocristal. Ceci aurait donc pour effet de diminuer la densité de photon frappant le monocristal et d'augmenter le temps de demi-vie par un facteur 10 également. Le temps de demi-vie théorique serait donc passé de 13 h à 130 h. Les résultats obtenus créeraient donc une augmentation de la photolyse par le même facteur. Évidemment, un effet de dispersion va également être mis en cause puisqu'une certaine distance sépare le point où la mesure a été prise à l'extérieur de la chambre et l'échantillon. De plus, une perte due à la réflectivité du port optique, estimée à $\sim 2\%$, va également venir diminuer le flux de photon à la surface. C'est pourquoi le temps de demi-vie théorique doit être estimé comme une limite inférieure.

Il semblerait donc que le taux de photolyse des nitrates à la surface de la glace soit 20 fois plus élevé que celui des nitrates dans la masse et 10 fois plus élevé que dans le liquide. Puisque le calcul du taux de photolyse théorique est effectué à l'aide de l'équation $k = \int J * \sigma * \Phi d\lambda$, son augmentation peut alors être reliée à l'augmentation de la section efficace σ ou à l'augmentation du rendement quantique Φ . Une augmentation de la section efficace est sans doute attribuable à une augmentation du coefficient d'extinction, car $\sigma = \varepsilon * 1000 / N_A$. Plusieurs facteurs peuvent expliquer l'augmentation des flux photochimiques hétérogènes tel que : 1) Une augmentation de la probabilité de transition; 2) Une augmentation du rendement quantique; 3) Une diminution des réactions post-photolyse; ou 4) Les propriétés de transport permettant une libération plus facile des produits. Il est difficile de prédire lesquels de ces facteurs vont être prioritaires pour expliquer le résultat obtenu. Évidemment, les conclusions apportées au chapitre 4 semblent démontrer qu'il est difficile d'augmenter la probabilité de transition par la seule adsorption à la surface. Il reste donc les facteurs 2, 3 et 4. À l'heure actuelle, il est très difficile de différencier ces 3 facteurs étant donné que l'analyse par TPD n'observe que le fragment NO ce qui ne permet pas d'en apprendre plus sur le type de NO_x présent dans la glace.

On peut donc conclure ici que l'adsorption des nitrates à la surface semble augmenter considérablement le taux de photolyse dans la glace par un facteur de 25% comparativement au taux mesuré dans l'eau. Il a également été observé que le taux de photolyse dans la masse de la glace était plus faible par un facteur 20 comparativement à celui de la surface. Cependant, beaucoup de questions subsistent. La première de celles-ci consiste à savoir si la photolyse observée avec la lampe au Xenon est due à l'absorption à 300 nm ou à 200 nm. Dans un second temps, il faudrait être capable de déterminer ce qui cause réellement l'augmentation de ce taux de photolyse, soit le rôle respectif de la probabilité de transition et du rendement quantique. Finalement, il serait possible de déterminer l'ordre de la réaction en mesurant le taux de photolyse à différentes

concentrations d'acide nitrique dans la glace. Si la cinétique est d'ordre 0, le taux de photolyse devrait demeurer identique peu importe la concentration.

Conclusion

Cette thèse a permis d'étudier le mécanisme de l'augmentation du taux de photolyse des ions nitrates à la surface de la glace amorphe à 80 K. Ceci dans le but d'expliquer le flux anormalement élevé des NO_x se dégageant de la calotte glaciaire aux pôles.(10)

Tout d'abord, des études sur l'adsorption du HNO_3 sur la surface de la glace ont été faites. Contrairement aux résultats précédents qui démontraient que l'acide nitrique demeurait sous sa forme moléculaire lors de l'adsorption sur l'eau et sur la glace, les résultats présentés dans cette thèse indiquent la présence de dissociation pour la première couche d'acide nitrique adsorbé sur la glace amorphe à des températures aussi faible que 45 K. Cette dissociation semble être provoquée par le mélange qui se produit lors de l'adsorption de la première monocouche menant à une zone mixte dont la composition a été estimée à ~ 25% de HNO_3 . Lors de l'adsorption des couches subséquentes, il y a enrichissement en acide nitrique jusqu'à l'obtention d'un film d'acide nitrique pure. Alors que seulement 3 monocouches d'acides nitriques permettent de passiver la surface de glaces à 45 K, il en faut jusqu'à 5 à 80 K et encore d'avantage à 120 K.

Par la suite, des calculs de chimie quantique ont été faits pour tenter de vérifier si un bris de symétrie de l'ion nitrate pouvait produire une augmentation du taux de photolyse. Ce bris de symétrie pourrait être causé par l'adsorption de l'ion à la surface. Dépendamment de la géométrie d'adsorption des nitrates, il serait possible de délocaliser suffisamment le nuage électronique pour permettre un affaiblissement d'une des liaisons NO favorisant la photolyse. Par le biais du calcul de la force d'oscillateur, il a été possible de voir que l'étirement d'une des liaisons NO et la modification de l'angle polaire n'apportaient pas de changements significatifs sur la probabilité des transitions électroniques qui pourraient potentiellement être associée à la transition $n \xrightarrow{h\nu} \pi^*$. Toutefois, pour l'ion nitrate non hydraté, une augmentation appréciable de la force d'oscillateur a été observée lors de

l'augmentation de l'angle dièdre. Il a également été démontré que cette augmentation était encore plus grande lorsque l'on solvatait l'ion pour atteindre un maximum de l'angle dièdre de $\sim 35^\circ$ pour l'agrégat $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2$. Une étude concernant l'occupation des niveaux vibrationnels a également permis de constater que certaines molécules pouvaient atteindre une déformation de l'angle azimutal allant jusqu'à 15° ce qui correspond à une augmentation de la force d'oscillateur de 0 à 0,0125. De plus, il a été observé que la solvataion permettait également de modifier la distribution électronique des orbitales n ce qui pourrait favoriser le dipôle de transition pour la transition $n \xrightarrow{h\nu} \pi^*$.

Finalement, des études du taux de photolyse ont été faites dans le liquide, sur la surface et dans la masse de la glace amorphe à 80 K. Dans le liquide, le taux de photolyse a été mesuré par spectroscopie UV lors de l'irradiation d'une solution contenant 0,01 M d'acide nitrique dans l'eau par une lampe au Xenon de 1000 W. Les résultats obtenus indiquent que le taux de photolyse était de $0,036 \pm 0,009 \text{ h}^{-1}$ avec un temps de demi-vie de $19 \pm 2 \text{ h}$. Ces résultats sont en assez bon accord avec le temps de demi-vie théorique attendu de 13 h. Dans la glace, le temps de demi-vie théorique attendu était de $\sim 131 \text{ h}$. La spectroscopie de masse a été utilisée pour déterminer le taux de photolyse dans la masse et sur la surface. Dans la masse, des cinétiques bimodales ont été trouvées : Le taux de photolyse observé pendant la première heure est de $0,025 \pm 0,0004 \text{ h}^{-1}$ avec un temps de demi-vie de $28 \pm 4 \text{ h}$. Puis, la photolyse ralentie pour atteindre un taux beaucoup plus lent de $0,0025 \pm 0,0008 \text{ h}^{-1}$, correspondant donc à un temps de demi-vie de $277 \pm 100 \text{ h}$. On estime que l'apparition des deux taux s'expliquerait par le transport des nitrates vers la surface lors de la préparation du film en sandwich. Ceux-ci se photolyseraient alors beaucoup plus rapidement que les nitrates enfouis dans la masse. On a mesuré un taux de photolyse de $0,045 \pm 0,008 \text{ h}^{-1}$ avec un temps de demi-vie de $15 \pm 4 \text{ h}$. Il est donc apparent ici que la photolyse de surface est beaucoup plus rapide que celle de la masse et que celle du liquide.

Dans le futur, des calculs pour déterminer quelle est la géométrie d'adsorption de l'acide nitrique sur une surface de glace devraient être envisagés. Pour ce faire, on pourrait envisager de faire des calculs de dynamique moléculaire ou un ion nitrate serait incorporé sur la surface d'une épaisseur de glace amorphe et/ou cristalline. Ceci permettrait de déterminer s'il est possible d'obtenir une déformation permettant d'avoir une augmentation de la probabilité des transitions électroniques. Ces calculs pourraient également permettre de déterminer si la solvataion incomplète à la surface peut favoriser la photolyse. De plus, il serait intéressant de déterminer quel est l'effet réelle de la force d'oscillateur sur la section efficace et sur le coefficient d'extinction molaire des nitrates à 300 nm. Il sera également possible de faire une étude sur l'énergie d'absorption pour la transition $\pi \xrightarrow{h\nu} \pi^*$, ceci pourrait favoriser la transition par un meilleur recouvrement avec le spectre d'irradiation solaire.

Par ailleurs, bien que les résultats expérimentaux démontrent une augmentation du taux de photolyse à la surface de la glace, les causes exactes ne sont toujours pas connues. On peut se demander si le rendement quantique plus grand est simplement dû à un relâchement plus rapide des produits de réaction. Il serait également intéressant de déterminer quels sont les produits de réactions formés à la surface (c'est-à-dire NO et/ou NO₂) et dans la masse pour déterminer les réactions possibles. De plus, à l'aide du système laser, il serait possible de mesurer le taux de photolyse à chaque longueur d'onde pour tenter de déterminer si la bande d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ est identique dans le liquide et dans le solide. Prioritairement, il serait important de déterminer l'ordre des cinétiques mesurées. Ceci pourrait être fait assez facilement en mesurant le taux de photolyse à différentes concentrations que ce soit dans la masse ou sur la surface. Une étude du taux de photolyse selon la profondeur des nitrates dans la glace pourrait également aider à mieux comprendre la cinétique bimodale observée. Finalement, une étude du taux de photolyse selon la température et selon la phase de la glace (cubique, hexagonale ou amorphe) permettrait de faire une meilleure corrélation entre les résultats obtenus et ceux auxquels on pourrait s'attendre dans le milieu naturel.

Bibliographie

1. K.A. BARBARICK. *Nitrogen Sources and transformations*. 2006 (cited 2009)
Available from: <http://www.ext.colostate.edu/pubs/crops/00550.html>.
2. R. CASIDEY et R. FREY. *Improving air quality with electric vehicle*. (cited 2009)
Available from: <http://www.chemistry.wustl.edu/~courses/genchem/LabTutorials/AirQuality/AirQuality.htm>.
3. J.A. LOGAN, *Journal of geophysical research*. 88: 10785 (1983).
4. U. PLATT, *The origin of Nitrous and nitric acid in the atmosphere*, New York.1986,
5. C.S. BOXE, *Nitrate photochemistry and interrelated chemical phenomena in ice: influence of the quasi-liquid layer (QLL)*, in *chemistry*. 2005, Caltech: LA.
6. H.J. BEINE, F. DOMINE, A. IANNIELLO, M. NARDINO, I. ALLEGRINI, K. TEINILA et R. HILLAMO, *Atmos. Chem. Phys.* 3: 335 (2003).
7. H.J. BEINE, F. DOMINÉ, W. SIMPSON, R.E. HONRATH, R. SPARAPANI, X. ZHOU et M. KING, *Atmospheric Environment*. 36: 2707 (2002).
8. H.J. BEINE, R.E. HONRATH, F. DOMINÉ, W. SIMPSON et J.D. FUENTES, *Journal of geophysical research*. (2002).
9. D. DAVIS, G. CHEN, M. BUHR, J. CRAWFORD, D. LENSCHOW, B. LEFER, R. SHETTER, F. EISELE, L. MAULDIN et A. HOGAN, *Atmospheric Environment*. 38: 5375 (2004).
10. F. DOMINÉ et P.B. SHEPSON, *Science*. 297: 1506 (2002).
11. Y. DUBOWSKI, A.J. COLUSSI et M.R. HOFFMANN, *The Journal of Physical Chemistry A*. 105: 4928 (2001).
12. H. FISCHER, D. WAGENBACH et J. KIPFSTUHL, *Journal of geophysical research*. 103: 21927 (1998).
13. H. FISCHER, D. WAGENBACH et J. KIPFSTUHL, *Journal of geophysical research*. 103: 21935 (1998).

14. A.M. GRANNAS, A.E. JONES, J. DIBB, M. AMMANN, C. ANASTASIO, H.J. BEINE, M. BERGIN, J. BOTTENHEIM, C.S. BOXE, G. CARVER, G. CHEN, J.H. CRAWFORD, F. DOMINÉ, M.M. FREY, M.I. GUZMAN, D.E. HEARD, D. HELMIG, M.R. HOFFMANN, R.E. HONRATH, L.G. HUEY, M. HUTTERLI, H.W. JACOBI, P. KLAN, B. LEFER, J. MCCONNELL, J. PLANE, R. SANDER, J. SAVARINO, P.B. SHEPSON, W.R. SIMPSON, J.R. SODEAU, R. VON GLASOW, R. WELLER, E.W. WOLFF et T. ZHU, *Atmos. Chem. Phys.* 7: 4329 (2007).
15. M.G. HASTINGS, E.J. STEIG et D.M. SIGMAN, *Journal of geophysical research.* 109: D20306 (2004).
16. R.E. HONRATH, Y. LU, M.C. PETERSON, J.E. DIBB, M.A. ARSENAULT, N.J. CULLEN et K. STEFFEN, *Atmospheric Environment.* 36: 2629 (2002).
17. R.E. HONRATH, M.C. PETERSON, M.P. DZIOBAK, J.E. DIBB, M.A. ARSENAULT et S.A. GEN, *Geophysical research letters.* 27: 2237 (2000).
18. R.E. HONRATH, M.C. PETERSON, S. GUO, J.E. DIBB, P.B. SHEPSON et B. CAMPBELL, *Geophysical research letters.* 26: 695 (1999).
19. L.G. HUEY, D.J. TANNER, D.L. SLUSHER, J.E. DIBB, R. ARIMOTO, G. CHEN, D. DAVIS, M.P. BUHR, J.B. NOWAK, R.L. MAULDIN, F.L. EISELE et E. KOSCIUCH, *Atmospheric Environment.* 38: 5411 (2004).
20. H.-W. JACOBI, R.C. BALES, R.E. HONRATH, M.C. PETERSON, J.E. DIBB, A.L. SWANSON et M.R. ALBERT, *Atmospheric Environment.* 38: 1687 (2004).
21. S. MORIN, J. SAVARINO, M.M. FREY, N. YAN, S. BEKKI, J.W. BOTTENHEIM et J.M.F. MARTINS, *Science.* 322: 730 (2008).
22. S.P. ONCLEY, M. BUHR, D.H. LENSCHOW, D. DAVIS et S.R. SEMMER, *Atmospheric Environment.* 38: 5389 (2004).
23. R. QIU, S.A. GREEN, R.E. HONRATH, M.C. PETERSON, Y. LU et M. DZIOBAK, *Atmospheric Environment.* 36: 2563 (2002).
24. C. STROUD, S. MADRONICH, E. ATLAS, B. RIDLEY, F. FLOCKE, A. WEINHEIMER, B. TALBOT, A. FRIED, B. WERT, R. SHETTER, B. LEFER,

- M. COFFEY, B. HEIKES et D. BLAKE, *Atmospheric Environment*. 37: 3351 (2003).
25. H.J. MARIA, J.R. MCDONALD et S.P. MCGLYNN, *Journal of the American Chemical Society*. 95: 1050 (2002).
 26. J. MACK et J.R. BOLTON, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 128: 1 (1999).
 27. P. WARNECK et C. WURZINGER, *The Journal of Physical Chemistry*. 92: 6278 (2002).
 28. E.W. WOLFF, A.E. JONES, T.J. MARTIN et T.C. GRENFELL, *Geophys. Res. Lett.* 29: 1944 (2002).
 29. R. MULVANEY, E.W. WOLFF et K. OATES, *Nature*. 331: 247 (1988).
 30. Z. DOHNALEK, G.A. KIMMEL, P. AYOTTE, R.S. SMITH et B.D. KAY, *The Journal of Chemical Physics*. 118: 364 (2003).
 31. P. AYOTTE, Z. RAFIEL, F. PORZIO et P. MARCHAND, *The Journal of Chemical Physics*. 131: 124517 (2009).
 32. V.F. PETRENKO et R.W. WHITWORTH, *Physics of ice*, Oxford.1999, 373
 33. S.G. WARREN, *Review of geophysics*. 20: 67 (1982).
 34. D.K. PETROVICH et J.W. GOVANI, *Geophysical research letters*. 18: 1233 (1991).
 35. D. BEAGLEHOLE, B. RAMANATHAN et J. RUMBERG, *Journal of geophysical research Atmosphere*. 103: 8849 (1998).
 36. M.D. KING et W.R. SIMPSON, *Journal of geophysical research Atmosphere*. 106: 12499 (2001).
 37. M. FARADAY, *Michael Faraday's Diary*, Londre.1833, 79
 38. D. BEAGLEHOLE et D. NASON, *Surface science*. 96: 357 (1980).
 39. M.H. CONKLIN et R.C. BALES, *Journal of geophysical research Atmosphere*. 1993: 16851 (1993).
 40. A. DOPPENSCHMIDT et H.J. BUTT, *Langmuir*. 16: 6709 (2000).
 41. H. DOSCH, A. LIED et J.H. BILGRAM, *Surface science*. 366: 43 (1996).

42. M. ELBAUM, S.G. LIPSON et J.G. DASH, *Journal of crystal growth*. 129: 491 (1993).
43. Y. FURUKAWA et H. NADA, *Journal of physical chemistry B*. 101: 6167 (1997).
44. R.R. GILPIN, *Journal of colloid interface science*. 77: 435 (1980).
45. I. GOLECKI et C. JACCARD, *Journal of physics C: solid state physics*. 11: 4229 (1978).
46. V. SADTCHENKO et G.E. EWING, *journal of chemical physics*. 116: 4686 (2002).
47. H. HAKKINEN et M. MANNINEN, *Physical review B*. 46: 1725 (1992).
48. A. LANDA, P. WYNBLATT, H. HAKKINEN, R.N. BARNETT et U. LANDMAN, *physical review B*. 51: 10972 (1995).
49. R. OHNESORGE, H. LOWEN et H. WAGNER, *Physical review E*. 50: 4801 (1994).
50. J.M. PHILLIPS, *Physical letter A*. 147: 54 (1990).
51. J.S. WETLAUFER, *Physical review letter*. 82: 2516 (1999).
52. M.B. BAKER et J.G. DASH, *Journal of geophysical research Atmosphere*. 99: 10621 (1994).
53. J.P.D. ABBATT, K.D. BEYER, A.F. FUCALORO, J.R. MCMAHON, P.J. WOOLDRIDGE, R. ZHANG et M.J. MOLINA, *J. Geophys. Res.* 97: 15819 (1992).
54. N. TAKENAKA, A. UEDA, T. DAIMON, H. BANDOW, T. DOHMARU et Y. MAEDA, *The Journal of Physical Chemistry*. 100: 13874 (1996).
55. N.H. GRANT, D.E. CLARK et H.E. ALBURN, *Journal of the American Chemical Society*. 83: 4476 (1961).
56. T.C. BRUICE et A.R. BUTLER, *Journal of the American Chemical Society*. 86: 4104 (1964).
57. A.R. BUTLER et T.C. BRUICE, *Journal of the American Chemical Society*. 86: 313 (1964).

58. H.E. ALBURN et N.H. GRANT, *Journal of the American Chemical Society*. 87: 4174 (1965).
59. N.H. GRANT et H.E. ALBURN, *Biochemistry*. 4: 1271 (1965).
60. N.H. GRANT et H.E. ALBURN, *Science*. 150: 1589 (1965).
61. N.H. GRANT et H.E. ALBURN, *Nature*. 212: 194 (1966).
62. O. FENNEMA, *Water relations of foods*, London.1975,
63. N. TAKENAKA, A. UEDA, T. DAIMON, H. BANDOW, T. DOHMARU et Y. MAEDA, *Journal of physical Chemistry* 100: 13874 (1996).
64. P. MARCHAND, *Développement d'une nouvelle méthode pour l'étude de la diffusion dans les glaces: Application sur le méthanol*, Sherbrooke.2005,
65. A. HODGSON et S. HAQ, *Surface Science Reports*. 64: 381 (2009).
66. J.L. DASCHBACH, B.M. PEDEN, R.S. SMITH et B.D. KAY, *The Journal of Chemical Physics*. 120: 1516 (2004).
67. H. OGASAWARA, B. BRENA, D. NORDLUND, M. NYBERG, A. PELMENSCHIKOV, L.G.M. PETTERSSON et A. NILSSON, *Physical Review Letters*. 89: 276102 (2002).
68. O. PRODUCTS. *Spectral irradiance*. 2009 (cited 2009 Available from: http://www.newport.com/file_store/Supporting_Documents/Tech_Ref_Spectral_Irradiance24.pdf).
69. D. ARDURA et D.J. DONALDSON, *physical chemistry chemical physics*. 11: 857 (2009).
70. R. BIANCO, S. WANG et J.T. HYNES, *The Journal of Physical Chemistry A*. 111: 11033 (2007).
71. O. GALVEZ, P.C. GOMEZ et L.F. PACIOS, *The Journal of Physical Chemistry A*. 110: 3750 (2006).
72. P.R. MCCURDY, W.P. HESS et S.S. XANTHEAS, *The Journal of Physical Chemistry A*. 106: 7628 (2002).
73. Y. MILLER et R.B. GERBER, *physical chemistry chemical physics*. 10: 1091 (2008).

74. E.S. SHAMAY, V. BUCH, M. PARRINELLO et G.L. RICHMOND, *Journal of the American Chemical Society*. 129: 12910 (2007).
75. S. WANG, R. BIANCO et J.T. HYNES, *The Journal of Physical Chemistry A*. 113: 1295 (2009).
76. X.-B. WANG, X. YANG, L.-S. WANG et J.B. NICHOLAS, *The Journal of Chemical Physics*. 116: 561 (2002).
77. J.P.D. ABBATT, *Geophys. Res. Lett.* 24: 1479 (1997).
78. S.K. LAIRD, D.A. BUTTRY et R.A. SOMMERFELD, *Geophys. Res. Lett.* 26: 699 (1999).
79. M.C.K. SOULE, P.G. BLOWER et G.L. RICHMOND, *Journal of physical Chemistry A*. 111: 3349 (2007).
80. H. YANG et B.J. FINLAYSON-PITTS, *The Journal of Physical Chemistry A*. 105: 1890 (2001).
81. C.J. PURSELL, M.A. EVEREST, M.E. FALGOUT et D.D. SANCHEZ, *The Journal of Physical Chemistry A*. 106: 7764 (2002).
82. M.B.E.E. WOLF, ed. *Principles of Optics, Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Fifth Edition ed., ed. Pergamon. 1975. 808.
83. G. RITZHAUPT et J.P. DEVLIN, *The Journal of Physical Chemistry*. 95: 90 (2002).
84. R.M. ESCRIBANO, D. FERNÁNDEZ-TORRE, V.J. HERRERO, B. MARTÍN-LLORENTE, B. MATÉ, I.K. ORTEGA et H. GROTHE, *Vibrational Spectroscopy*. 43: 254 (2007).
85. B. MARTÍN-LLORENTE, D. FERNÁNDEZ-TORRE, V.C.J. HERRERO, I.K. ORTEGA, R. ESCRIBANO et B. MATÉ, *Chemical Physics Letters*. 427: 300 (2006).
86. G. ZUNDEL, *Adv. chem. phys.* 111: 1 (2000).
87. O.B. TOON, M.A. TOLBERT, B.G. KOEHLER, A.M. MIDDLEBROOK et J. JORDAN, *J. Geophys. Res.* 99: 25631 (1994).

88. R.F. NIEDZIELA, R.E. MILLER et D.R. WORSNOP, *The Journal of Physical Chemistry A*. 102: 6477 (1998).
89. B.S. BERLAND, D.R. HAYNES, K.L. FOSTER, M.A. TOLBERT, S.M. GEORGE et O.B. TOON, *The Journal of Physical Chemistry*. 98: 4358 (2002).
90. M.C.G. LEBRERO, D.E. BIKIEL, M.D. ELOLA, D.A. ESTRIN et A.E. ROITBERG, *The Journal of Chemical Physics*. 117: 2718 (2002).
91. M.R. WATERLAND, D. STOCKWELL et A.M. KELLEY, *The Journal of Chemical Physics*. 114: 6249 (2001).
92. R.M. LYNDEN-BELL, R. KOSLOFF, S. RUHMAN, D. DANOVICH et J. VALA, *The Journal of Chemical Physics*. 109: 9928 (1998).
93. H. SATO, F. HIRATA et A.B. MYERS, *The Journal of Physical Chemistry A*. 102: 2065 (1998).
94. I. BENJAMIN, P.F. BARBARA, B.J. GERTNER et J.T. HYNES, *The Journal of Physical Chemistry*. 99: 7557 (2002).
95. A. MORITA et S. KATO, *The Journal of Chemical Physics*. 109: 5511 (1998).
96. P.K. WALHOUT, J.C. ALFANO, K.A.M. THAKUR et P.F. BARBARA, *The Journal of Physical Chemistry*. 99: 7568 (2002).
97. P.K. WALHOUT, C. SILVA et P.F. BARBARA, *The Journal of Physical Chemistry*. 100: 5188 (1996).
98. K.A. MOTAKABBIR, J. SCHNITKER et P.J. ROSSKY, *The Journal of Chemical Physics*. 90: 6916 (1989).
99. R. AYALA, J.M. MARTINEZ, R.R. PAPPALARDO et E. SANCHEZ MARCOS, *The Journal of Physical Chemistry A*. 104: 2799 (2000).
100. G.H. PESLHERBE, B.M. LADANYI et J.T. HYNES, *The Journal of Physical Chemistry A*. 103: 2561 (1999).
101. S.G. RAMESH, S. RE et J.T. HYNES, *The Journal of Physical Chemistry A*. 112: 3391 (2008).
102. I.N. LEVINE, *Molecular spectroscopy*, New York.1975, 491

103. A.M. GRANNAS, A.R. BAUSCH et K.M. MAHANNA, *The Journal of Physical Chemistry A*. 111: 11043 (2007).
104. P.K. HUDSON, J. SCHWARZ, J. BALTRUSAITIS, E.R. GIBSON et V.H. GRASSIAN, *The Journal of Physical Chemistry A*. 111: 544 (2007).
105. C.S. BOXE, A.J. COLUSSI, M.R. HOFFMANN, J.G. MURPHY, P.J. WOOLDRIDGE, T.H. BERTRAM et R.C. COHEN, *The Journal of Physical Chemistry A*. 109: 8520 (2005).
106. Y. DUBOWSKI, A.J. COLUSSI, C. BOXE et M.R. HOFFMANN, *The Journal of Physical Chemistry A*. 106: 6967 (2002).
107. H.-W. JACOBI et B. HILKER, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 185: 371 (2007).
108. R. VOGT et B.J. FINLAYSON-PITTS, *The Journal of Physical Chemistry*. 99: 17269 (2002).
109. A. YABUSHITA, N. KAWANAKA, M. KAWASAKI, P.D. HAMER et D.E. SHALLCROSS, *The Journal of Physical Chemistry A*. 111: 8629 (2007).
110. L.M. WINGEN, A.C. MOSKUN, S.N. JOHNSON, J.L. THOMAS, M. ROESELOVA, D.J. TOBIAS, M.T. KLEINMAN et B.J. FINLAYSON-PITTS, *physical chemistry chemical physics*. 10: 5668 (2008).
111. (cited Available from:
http://www.lesker.com/newweb/flanges/viewports_cf_glass.cfm?pgid=0.