

UNIVERSITÉ AIX-MARSEILLE I
(UNIVERSITÉ DE PROVENCE)

THÈSE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

Mention Physico-chimie, Analyse et Spectrométrie Moléculaires

ÉCOLE DOCTORALE de Chimie Moléculaire

par

Sébastien RAUNIER

**Étude par spectrométrie IRTF de la réactivité de l'acide isocyanique
(HNCO) avec des glaces composées d'eau et d'ammoniac :
Production spontanée de l'ion OCN^- dans le milieu interstellaire**

soutenue le 14 Novembre 2003, devant le jury composé de :

J.-P. AYCARD, *Président de jury*
T. CHIAVASSA, *Directeur de thèse*
L. D'HENDECOURT, *Rapporteur*
F. LAHMANI, *Rapporteur*
Z. MIELKE, *Examineur*
C. LEFORESTIER, *Examineur*

Université de Provence
Université de Provence
Université de Paris Sud
Université de Paris Sud
Université de Wrocław
Université de Montpellier II

*à mes parents,
à mes amis,*

*P*our la plupart des gens, 2000 fut l'année du changement de millénaire, pour certains la fin d'une époque ou le commencement d'une nouvelle, et pour d'autres une simple année de plus. Pour ma part, ce fut le début d'une formidable aventure scientifique sur un sujet passionnant et de trois années de relations humaines inoubliables, commençant par un stage de DEA et s'enchaînant avec mon doctorat. C'est dans les meilleures conditions que j'ai pu réaliser ce travail, entouré de personnes actives et actrices de mon étude, et je tiens sincèrement à toutes les remercier.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur Jean-Pierre Aycard pour m'avoir fait confiance et accueilli au sein de l'équipe de Spectrométrie et Dynamique Moléculaire du laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires. Vos conseils toujours avisés, ont souvent dépassé le cadre professionnel et m'ont permis d'éviter de nombreuses erreurs, j'aurais dû vous consulter plus souvent.

Je tiens à remercier Monsieur le Docteur Thierry Chiavassa, sans qui ce travail n'aurait pu voir le jour, pour toute l'expérience et la rigueur qu'il m'a apportées afin de mener à bien cette étude, pour la patience dont tu as toujours fait preuve, Thierry, et l'infatigable ardeur aux multiples relectures de ce manuscrit. J'ai pu tout au long de mon cursus apprécier tes qualités professionnelles, mais au cours de ces trois dernières années, découvrir aussi ta générosité et tes qualités humaines.

Je remercie Monsieur le Docteur Louis d'Hendecourt, Directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté de rapporter et de juger ce travail, mais aussi pour sa collaboration et l'intérêt qu'il a porté à nos expériences.

Je remercie Madame le Docteur Françoise Lahmani, Directeur de recherche au CNRS, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteur.

Je tiens à remercier Madame le Professeur Zofia Mielke et Monsieur le Professeur Claude Leforestier, d'avoir accepté d'être membres de mon jury.

Je remercie Messieurs les Docteurs Alain Allouche et Francis Marinelli, avec qui j'ai pris grand plaisir à travailler et sans qui les parties théoriques de cette étude n'auraient pu être effectuées correctement. Grâce à votre écoute concernant nos résultats expérimentaux, vous avez pu apporter les explications théoriques nécessaires à la probité de nos analyses.

Je tiens à remercier Monsieur le Docteur Thierry Angot, pour m'avoir permis de travailler avec lui sur la méthode HREELS. J'espère que les résultats encourageants de cette étude préliminaire, ouvriront d'autres perspectives.

Je veux remercier Fabien Borget et Stéphane Coussan, avec qui s'est installée une réelle amitié dépassant le cadre du laboratoire. J'ai apprécié votre présence et votre disponibilité à chaque fois que j'avais besoin d'une écoute professionnelle et personnelle, Fabien pour les discussions scientifiques "dînatoires" dont certains raisonnements m'ont échappé, et toi, Stéphane, pour avoir su me motiver, moi le "minot", et m'épauler dans les plus durs moments.

Bien sûr, comment oublier de remercier tous les autres membres du laboratoire qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette étude, Isabelle Couturier et Nathalie Piétri, ainsi que Pascale Roubin et Céline Martin, pour la disponibilité, la gentillesse et l'attention dont vous avez fait preuve à mon égard.

Je remercie également les autres doctorants passés et actuels, Zohra, pour ton aide plus que précieuse tout au long de ma thèse, Carine et Olivier pour m'avoir fait comprendre que tous les problèmes expérimentaux et théoriques rencontrés vous avaient déjà pris la tête bien avant moi, donc merci pour vos solutions.

Je me souviendrai de Guillaume qui a partagé tout mon cursus universitaire, et de Fabrice pour sa collaboration et son dynamisme durant ces derniers mois.

Comment faire face aux difficultés expérimentales sans Astrid et Majid ? Toujours disponibles dans ces mauvais moments, je vous remercie de les avoir passés à mes côtés pour les résoudre.

Je tiens à te remercier, Cécile, tu as été la première à m'encourager dans cette voie, et à me soutenir dans mes périodes de doute.

Merci à vous Anthony, Jean-Noël, Laurent, Christophe et tous mes autres amis, vous étiez toujours là pour me changer les idées et me permettre de me défouler quand j'en avais besoin.

Je ne peux terminer ces pages sans remercier ma famille, qui tient une place plus qu'importante dans la réussite de ce doctorat, merci à vous deux, papa et maman, pour votre présence et pour avoir respecté mes choix tout au long de mes études.

Je pense aussi à ceux qui ne sont plus là pour me voir, mais qui m'ont toujours accompagné.

Encore un merci à tous.

SOMMAIRE

<i>Introduction</i>	11
<i>Bibliographie de l'introduction</i>	17
<i>Partie 1. Les différents constituants</i>	19
<i>Chapitre 1. L'acide isocyanique</i>	21
1. Introduction	21
2. Synthèse de l'acide isocyanique	22
2.1. Déshydratation de l'acide cyanurique	23
2.2. Pyrolyse de l'acide cyanurique	23
2.3. Purification de l'acide isocyanique	25
2.4. Autres méthodes de préparations	26
2.5. Caractéristiques physico-chimiques de HNCO	26
3. Modélisation de la molécule de HNCO: Calcul des fréquences de vibration et représentation des modes	27
4. Spectre de la molécule isolée en matrice d'argon	29
5. Etude des effets de la concentration	33
6. Influence de la température sur la nature de l'échantillon	38
6.1. Sur HNCO isolé en matrice d'argon	38
6.2. Sur HNCO solide	39
<i>Chapitre 2. L'eau</i>	41
1. Introduction	41
2. Modélisation de la molécule d'eau	42
3. Spectre de la molécule isolée en matrice d'argon	43
4. Préparations d'une surface de glace amorphe	46
4.1. A partir d'une matrice d'eau	46
4.2. A partir de vapeur d'eau : dépôt solide	48

4.3. Par entraînement de vapeur d'eau à l'aide d'un gaz vecteur	49
5. Influence de la température sur la nature de l'échantillon	51
6. Modélisation d'une surface de glace	52
Chapitre 3. L'ammoniac	55
1. Introduction	55
2. Modélisation de la molécule d'ammoniac	55
3. Spectre de la molécule isolée en matrice d'argon	57
4. Les différentes phases cristallines	60
5. Modélisation d'une surface d'ammoniac	63
Bibliographie de la partie 1	67
Partie 2. Réactivité de l'acide isocyanique avec des surfaces de glace	71
Chapitre 1. Caractérisation de l'ion Isocyanate OCN⁻	73
1. Introduction	73
2. Obtention de la bande "XCN": irradiations de mélanges complexes	74
3. Caractérisation de l'espèce XCN à partir de l'irradiation UV de mélanges isotopiques	74
3.1. Irradiation UV de mélanges $^{13}\text{CO}:\text{NH}_3$, $\text{CO}:\text{NH}_3$, $\text{C}^{18}\text{O}:\text{NH}_3$	75
3.2. Irradiation UV de mélanges $\text{CO}:\text{ND}_3$	77
4. Conclusion	78
Chapitre 2. Réactivité de l'acide isocyanique avec l'eau	79
1. Etude d'un complexe $\text{HNCO}:\text{H}_2\text{O}$ piégé en matrice cryogénique d'argon	79
1.1. Préparation d'une matrice de $\text{HNCO}:\text{H}_2\text{O}$	79
1.2. Calculs <i>ab initio</i>	81
1.2.1. Géométries et stabilités des complexes	81
1.2.2. Modélisation du spectre vibrationnel	83
2. Adsorption de l'acide isocyanique sur une glace d'eau	85
2.1. Dépôt d'acide isocyanique sur une surface de glace amorphe	85

2.2. HNCO dans un environnement matriciel d'eau	88
3. Calculs <i>ab initio</i>	90
3.1. Modélisation de l'adsorption	90
3.2. Modélisation de la dissociation de HNCO adsorbé sur une surface glace amorphe	94
4. Conclusion	95
Chapitre 3. Réactivité de l'acide isocyanique avec l'ammoniac	97
1. Etude d'un complexe HNCO:NH ₃ piégé en matrice cryogénique d'argon	97
1.1. Préparation d'une matrice de HNCO:NH ₃	97
1.2. Calculs <i>ab initio</i>	102
1.2.1. Modélisation de la géométrie	102
1.2.2. Modélisation du spectre vibrationnel	104
2. Etude expérimentale de la réactivité de l'acide isocyanique adsorbée sur une glace d'ammoniac ou codéposé à basse température	105
2.1. Cas de l'acide isocyanique adsorbé sur une surface d'ammoniac	106
2.2. Cas de l'acide isocyanique codéposé avec l'ammoniac à basse température	108
3. Etude théorique relative à l'adsorption de HNCO sur une film de NH ₃ et sa dissociation dans un environnement de NH ₃	112
3.1. Cas de l'acide isocyanique adsorbé sur une surface d'ammoniac	112
3.2. Modélisation de la réaction de dissociation	114
4. Comparaison expérimentale et théorique de la fréquence du mode ν_{OCN^-} par substitutions isotopiques de NH ₄ ⁺ OCN ⁻	121
4.1. Résultats expérimentaux	121
4.2. Résultats théoriques	122
5. Réactivité de l'acide isocyanique codéposé avec un hydrate d'ammoniac à basse température	123
6. Conclusion	125
Bibliographie de la partie 2	127

<i>Partie 3. Irradiation UV de l'acide isocyanique</i>	131
<i>Irradiation UV de l'acide isocyanique</i>	133
1. Introduction	133
2. Irradiation UV de l'acide isocyanique en matrice d'argon	135
2.1. Processus de photodissociation	135
2.2. Résultats	136
3. Irradiation UV de l'acide isocyanique solide	142
4. Tentative de détection de l'urée et du formamide dans les spectres ISO de glaces interstellaires	146
5. Mécanismes de formation des produits	148
6. Conclusion	150
<i>Bibliographie de la partie 3</i>	151
<i>Conclusion</i>	153
<i>Annexe. Méthodes expérimentales et théoriques</i>	159
<i>Annexe 1. Spectroscopie infrarouge par Transformée de Fourier</i>	161
1. Principe	161
2. Conditions d'enregistrement d'un spectre	164
<i>Annexe 2. Dispositif expérimental</i>	165
1. Le système cryogénique	165
1.1. Le cryostat	165
1.2. Le cryogénérateur	167
1.3. Le contrôleur de température	167
1.4. Le groupe de pompage	167
2. La rampe de mélange	168
3. Dispositif d'irradiation	169

<i>Annexe 3. Préparation d'une matrice cryogénique ou d'une surface moléculaire</i>	173
1. Préparation du mélange	173
1.1. Les constituants	173
1.2. Mesures des concentrations	174
2. Dépôt du mélange gazeux	174
2.1. Obtention d'une matrice cryogénique	174
2.2. Obtention d'une surface moléculaire	175
<i>Annexe 4. Modélisation Quantique</i>	177
1. Principe des calculs quantiques <i>ab initio</i>	177
2. Choix des bases d'orbitales	181
3. Grandeurs moléculaires calculées par GAUSSIAN 98	182
<i>Annexe 5. Analyse vibrationnelle</i>	183
1. Modèle semi-rigide	183
2. Analyse vibrationnelle en mécanique classique	183
2.1. Traitement du problème en coordonnées cartésiennes	183
2.2. Traitement du problème en coordonnées internes	185
2.3. Traitement des coordonnées redondantes	187
3. Calcul de la distribution d'énergie potentielle	188
<i>Bibliographie de l'annexe</i>	189

Introduction générale

Introduction générale

Les étoiles et les planètes, situées dans le milieu interstellaire (MIS) sont formées à partir de nuages moléculaires denses constitués entre autre de grains de poussière d'une taille inférieure à un micron. Ces grains peuvent jouer un rôle fondamental dans le mécanisme de formation des planètes mais aussi des comètes [1].

L'enregistrement de spectres infrarouge de sources protostellaires, effectués par le satellite ISO (*Infrared Spectroscopy Observatory*) dans la ligne de visée de nuages moléculaires denses, a permis de montrer que ces grains de poussière sont constitués de trois couches. Une première couche externe de glace qui est un mélange de composés volatiles condensés tels que : le monoxyde de carbone (CO), l'ammoniac (NH₃), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthanol (CH₃OH), le méthane (CH₄) ... et l'eau (H₂O) qui est le composé prédominant. Une deuxième couche est composée de matériaux organiques réfractaires et une dernière couche de silicate constituant le noyau (Figure 1.). A titre d'exemple, la composition de la couche externe de glaces interstellaires caractéristiques de la source NGC7538 IRS9 [2], est donnée dans le tableau 1.

Espèces	Abondance (%)
H ₂ O	100
CO	16
CO ₂	24
CH ₄	2
CH ₃ OH	4
XCN	2
OCS	...
NH ₃	10
N ₂	...
O ₂	< 30

Tableau 1. Composition de glace interstellaire dans NGC7538 IRS9 en pourcentage relatif à H₂O [2].

Ces grains évoluent dans des conditions de basses températures, comprises entre 10 et 100 K, et sont soumis à différents processus énergétiques de nature thermique ou photochimique. La surface de ces grains peut être aussi le siège de réactions se produisant entre les molécules de la phase gazeuse et celles constituant les grains [3].

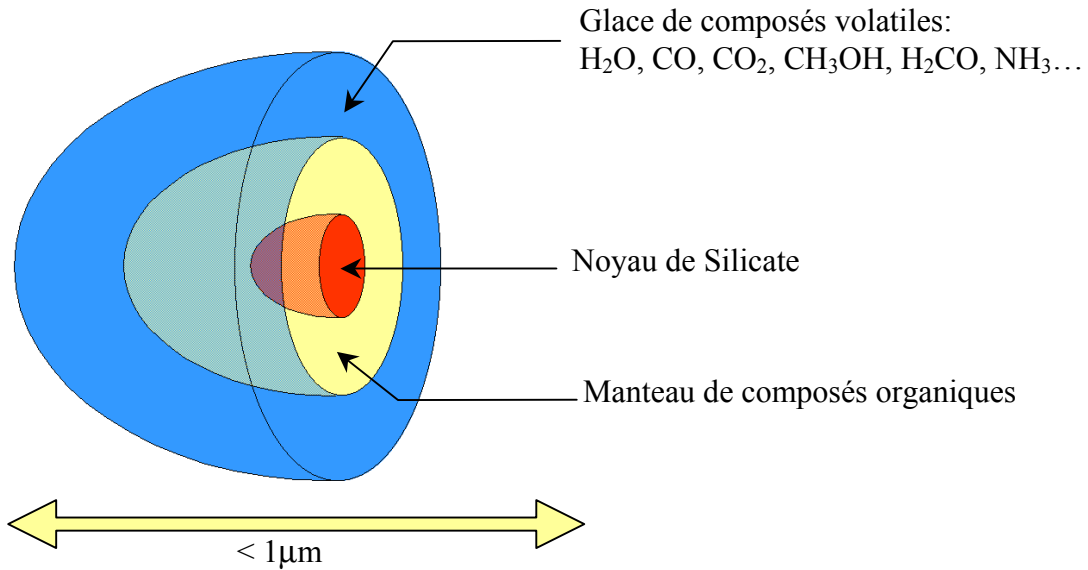


Figure 1. Représentation d'une coupe de grain de poussière

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés aux récentes observations ISO, et plus particulièrement à la bande notée "XCN" [4] observée sur les spectres infrarouge de protoétoiles (W33A [5], NGC7538 IRS9 [2]). La présence de cette bande de vibration, située à $4,62\ \mu\text{m}$ ($2167\ \text{cm}^{-1}$) sur la figure 2, fut attribuée dans un premier temps à la présence de composés nitriles ($\text{X-C}\equiv\text{N}$) [6] et isonitriles ($\text{X-N}\equiv\text{C}$) [7].

Plus récemment, la bande "XCN" a été attribuée à l'ion isocyanate : OCN^- . En effet, des expériences de photolyse UV de mélanges composés de monoxyde de carbone et d'ammoniac ont permis de reproduire une bande de vibration située à la même fréquence et qui correspond au mode ν_3 de l'ion OCN^- [8].

Le mécanisme (Schéma 1.) proposé [8] pour expliquer la formation de cette espèce ionique, OCN^- , implique un composé intermédiaire : l'acide isocyanique (HNCO) mais aussi l'eau ou l'ammoniac. HNCO qui est une molécule qui a déjà été détectée en phase gazeuse dans des environnements protostellaires et cométaires [9] mais jamais en phase condensée dans les grains interstellaires.

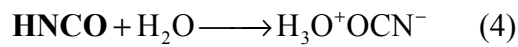
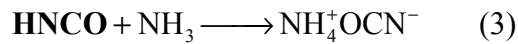
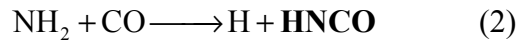
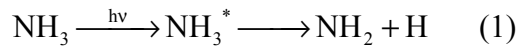


Schéma 1. Mécanisme proposé pour la formation de HNCO et OCN^-

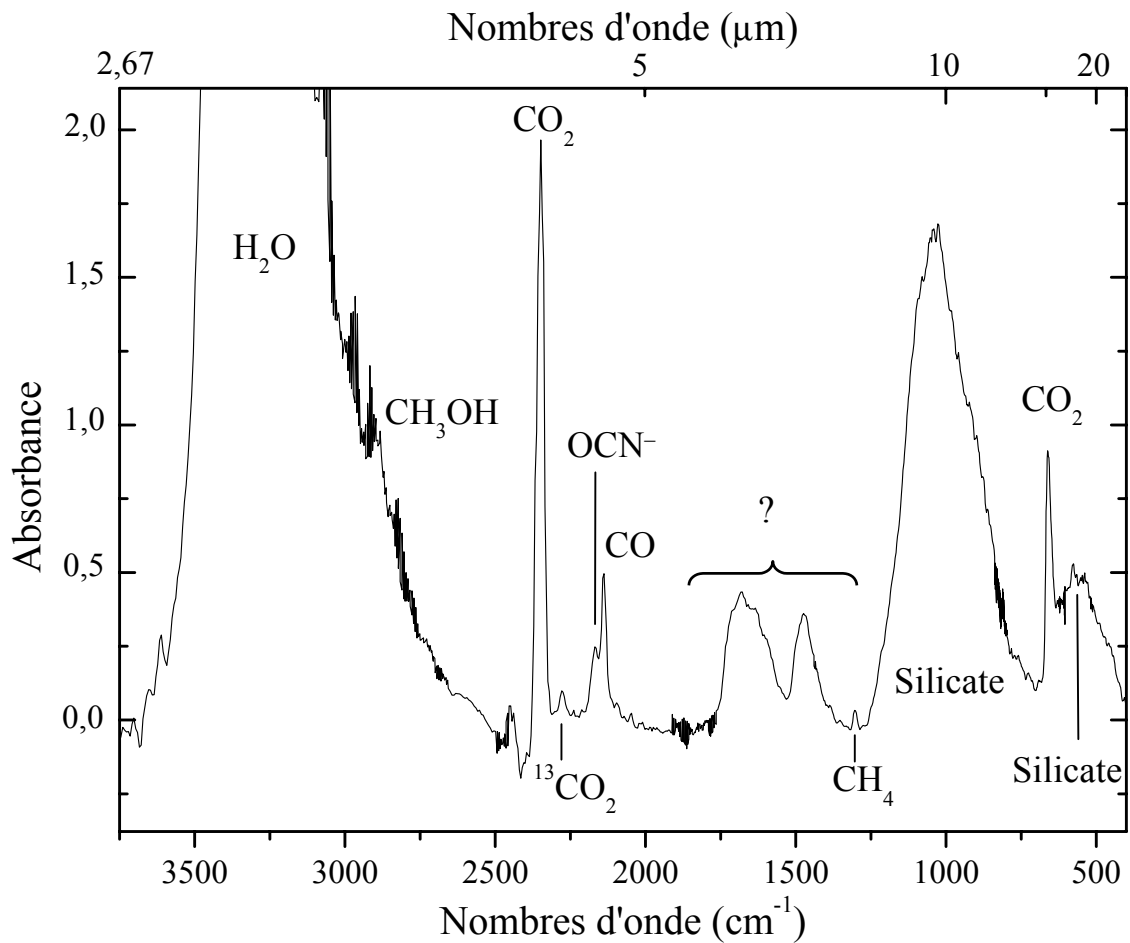


Figure 2. Spectre ISO de la protoétoile NGC7538 IRS9 [2]

Notre étude a pour but, à l'aide de la spectroscopie infrarouge et de calculs quantiques, de montrer que l'acide isocyanique, HNCO, que nous synthétiserons, joue un rôle prépondérant dans la formation de l'ion isocyanate, OCN^- . Les conditions de formation de OCN^- à partir de HNCO et de glace d'eau ou d'ammoniac seront discutées.

Notre première partie sera consacrée à l'étude de la molécule de HNCO isolée en matrice et pure en phase solide. Les modes de préparation et la caractérisation vibrationnelle des autres constituants intervenant au cours de notre étude, eau ou ammoniac, seront également étudiés dans les mêmes conditions.

Dans la deuxième partie, nous rappellerons comment la bande "XCN" a été attribuée à la présence de l'ion OCN^- . Puis, nous étudierons la réactivité de HNCO piégé ou adsorbé sur une surface de glace d'eau ou d'ammoniac. Le cas d'une réactivité avec un mélange mixte constitué de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ sera également envisagé. Les différents résultats expérimentaux obtenus seront complétés par des calculs quantiques.

Dans la dernière partie, nous nous intéresserons à la photolyse UV à basse température de l'acide isocyanique dans différents environnements : isolé en matrice d'argon et pur à l'état solide. Ces résultats seront également utilisés pour interpréter les spectres ISO relatifs aux grains interstellaires enregistrés. La comparaison des spectres infrarouge des produits de photolyse de HNCO solide avec les spectres enregistrés de la source protostellaire NGC7538 IRS9, peut permettre d'expliquer les bandes de vibrations situées à 1700 cm^{-1} ou 1470 cm^{-1} (Figure 2.) dont les attributions restent très ambiguës.

Bibliographie de l'introduction

- [1] (a) J.M. Greenberg, *Surface Science*, 500, **2002**, 793.
(b) H. Cottin, *Thèse de l'Université Paris XII*, **1999**
- [2] D.C.B. Whittet, W.A. Schutte, A.G.G.M. Tielens, A.C.A. Boogert, T. de Graauw, P. Ehrenfreund, P.A. Gerakines, F.P. Helmich, T. Prusti, E.F. van-Dishoek, *Astron. Astrophys.* 315, **1996**, L357.
- [3] F. Borget, T. Chiavassa, J.P. Aycard, *Chem. Phys. Lett.*, 348, **2001**, 425.
- [4] J.H. Lacy, F. Baas, L.J. Allamandola, S.E. Persson, P.J. Mc Gregor, C.J. Lonsdale, T.R. Geballe, C.E.P. Van De Bult, *Astrophys. J.*, 523, **1984**, 276.
- [5] E.L. Gibb, D.C.B. Whittet, W.A. Schutte, A.C.A. Boogert, J.E. Chiar, P. Ehrenfreund, P.A. Gerakines, J.V. Keane, A.G.G.M. Tielens, E.F. van Dishoek, O. Kerkhof, *Astrophys. J.*, 536, **2000**, 347.
- [6] H.P. Larson, D.S. David, J.H. Black, U. Frisk, *Astrophys. J.*, 299, **1985**, 873.
- [7] L. d'Hendecourt, L.J. Allamandola, R.J.A. Grim, J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.*, 158, **1986**, 119.
- [8] R.J.A. Grim, J.M. Greenberg, M.S. de Groot, F. Baas, W.A. Schutte, B. Schmitt, *Astron. Astrophys.*, 78, **1989**, 161.
- [9] S. B. Charnley, P. Ehrenfreund, Y.-J. Kuan, *Spectrochim. Acta Part A*, **57**, **2001**, 685.

Partie 1
Les différents constituants

Chapitre 1. L'acide Isocyanique

1. Introduction

L'acide isocyanique qui contient l'ensemble des quatre éléments de la vie: H, N, C, et O, est l'une des molécules les plus détectées dans le MIS. Elle a été identifiée pour la première fois par spectrométrie rotationnelle dans la direction de Sagittarius B2 par Snyder et Buhl [1] grâce aux transitions $4_{04}-3_{03}$. D'autres transitions ont été observées par la suite: $1_{01}-0_{00}$ [2], $4_{13}-3_{12}$ [3] et $5_{05}-4_{04}$ [4]. Cette molécule n'a pas été seulement identifiée dans la direction de Sagittarius B2, mais aussi dans le nuage moléculaire Taurus 1 (TMC-1: *Taurus Molecular Cloud 1*) [5] et dans la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) [6]. Cette molécule présente dans le milieu interstellaire, en phase gazeuse, n'a pourtant jamais été détectée en phase condensée. Cependant, elle pourrait jouer un rôle important dans la chimie du MIS en conduisant à la formation de nouvelles espèces organiques ou ioniques comme OCN^- [7, 8] déjà observé dans les manteaux de glaces interstellaires [9] et dont nous verrons le mode de formation par la suite. HNCO est le point de départ de la synthèse de composés organiques divers (urée, uréthanes, isocyanates, ...) qui sont des substances biologiques actives et des intermédiaires en synthèse organique [10].

Néanmoins, HNCO reste un composé peu étudié en raison des problèmes rencontrés lors de sa synthèse et de son stockage.

Nous verrons dans un premier temps que l'acide isocyanique peut être obtenu de multiples façons, nous exposerons le mode de préparation que nous avons retenu. Nous caractériserons ensuite HNCO, isolé en matrice cryogénique d'argon et pur à l'état solide, à l'aide de la spectrométrie infrarouge. Et nous comparerons nos résultats expérimentaux et théoriques.

2. Synthèse de l'acide isocyanique

De nombreuses méthodes ont été décrites dans la littérature pour la synthèse de HNCO gazeux pour des températures comprises entre 217 et 697°C [11]. A température ambiante, HNCO gazeux polymérise pour former de l'acide cyanurique et du cyamélide (hydrate d'acide cyanique anhydre) solides [12].

Le moyen le plus direct et le plus efficace pour synthétiser l'acide isocyanique est la décomposition thermique de l'acide cyanurique (Figure 2.1.).

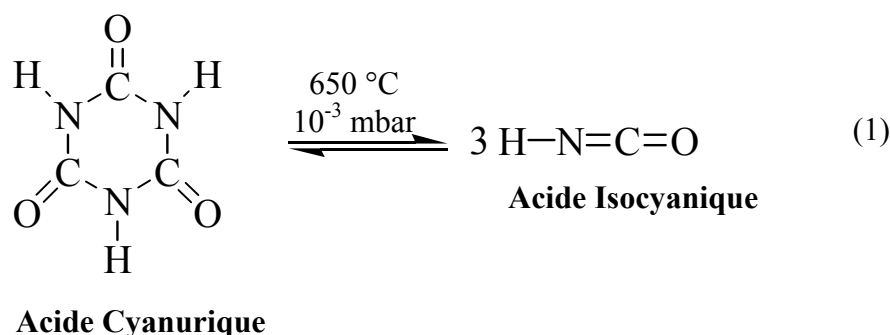


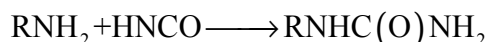
Figure 2.1. Equation bilan de la synthèse de l'acide isocyanique

Linhard a obtenu l'acide isocyanique par décomposition de l'acide cyanurique (1,3,5-triazine-2,4,6-trione) sous un courant d'azote à travers un four chauffé à 700°C [13]. Le produit obtenu, piégé à -80°C, est déshydraté avec du P₂O₅, puis mélangé avec de l'oxyde d'argent (Ag₂O) afin d'oxyder l'acide cyanhydrique (HCN) formé lors du chauffage en HNCO.

Herzberg et Reid ont amélioré cette synthèse [14]. L'acide cyanurique est préalablement déshydraté, puis chauffé lentement à 450°C pour être sublimé sans être dépolymérisé, et ensuite pyrolysé dans un four à 700°C.

Inspirés de cette méthode, Sheludyakov et *al.* [15] ont déterminé que la pyrolyse de l'acide cyanurique est optimale au-delà de 420°C. Ce qui est en accord avec Schmidt [16] qui a déterminé que la constante d'équilibre de la réaction (1) est de 1 à 360°C. HNCO est alors synthétisé avec un rendement de 62,7 % (basé sur la quantité d'acide cyanurique initiale) et une pureté de 99 %.

La pureté du produit est déterminée par titrage à l'aide d'une amine en milieu acide suivant la réaction :



De plus, Sheludyakov et *al.* [15] ont montré que pour un chauffage à une température supérieure à 700°C, HNCO se décompose pour former du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO₂) et du diazote (N₂).

Notre synthèse s'effectuera en trois étapes séparées :

- la déshydratation de l'acide cyanurique
- la pyrolyse
- la purification

2.1. Déshydratation de l'acide cyanurique

L'acide cyanurique se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, hygroscopique et inodore. Son point de fusion est supérieur à 360°C (Aldrich Chemical Co., 98%). Compte tenu de son fort potentiel hygroscopique, nous procédons à sa déshydratation en maintenant quelques grammes d'échantillon placés dans un creuset au sein d'un four portée à une température de 110°C. Le creuset reste ensuite dans le four pendant une nuit.

2.2. Pyrolyse de l'acide cyanurique

C'est l'étape la plus importante. Elle nous permet d'obtenir l'acide isocyanique. Si le chauffage est trop brusque, elle peut conduire, en partie, à la sublimation de l'acide cyanurique.

La température de la pyrolyse est comprise entre 600°C et 650°C. Au-delà, nous savons que l'acide isocyanique se dégrade pour donner d'autres produits (CO, HCN, CO₂ ou encore N₂) [15].

Nous sublimons lentement sous une pression de 10⁻³ mbar, l'échantillon d'acide cyanurique, placé dans un tube de quartz dont la partie inférieure est chauffée à une température comprise entre 450°C et 500°C. Le tube est placé dans un four tubulaire, chauffé sur sa longueur à une température comprise entre 600°C et 650°C. L'acide

isocyanique formé est récupéré dans un piège adapté, et refroidit à la température de l'azote liquide (environ 80 K).

Le montage pour cette étape est représenté sur les figures 2.2. et 2.3.

Il est composé d'un tube de quartz ($T_{\max} = 1500^{\circ}\text{C}$) dans lequel se fait la pyrolyse, un tube coudé en pyrex entouré d'un ruban chauffant, pour minimiser les points froids ($T_{\max} = 120^{\circ}\text{C}$), et d'un piège refroidi à 80 K par de l'azote liquide. Pour éviter que l'agrégation d'acide isocyanique sur les points froids ne bouche le tube, nous avons choisi un tube de section 1,5 cm. La clé du piège est enduite de graisse à vide et ne peut être chauffée au-delà de 100°C , c'est donc un point froid. Sa section de diamètre 0,8 cm est plus importante que celle habituellement utilisée (0,2 cm).

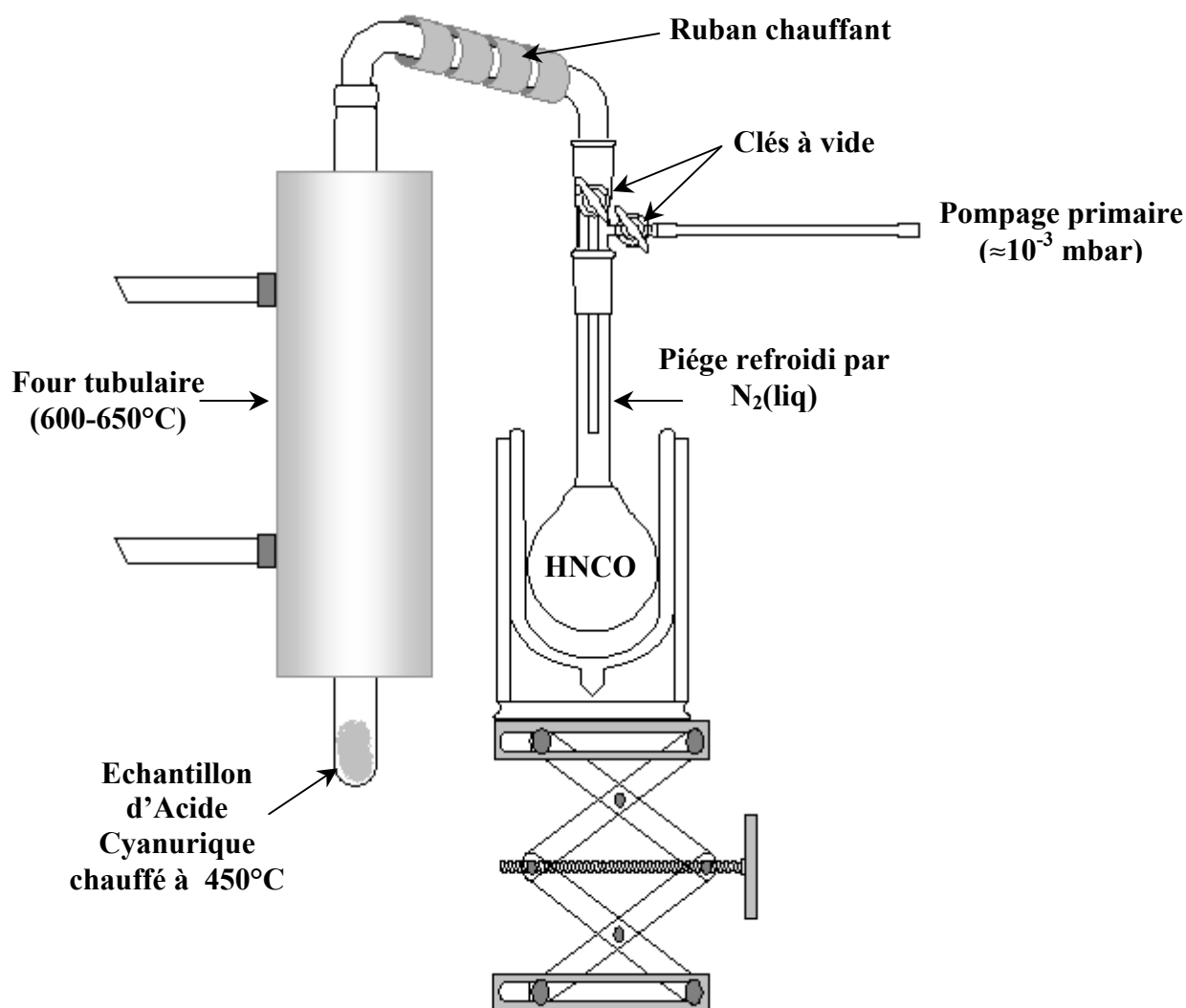


Figure 2.2. Montage de la pyrolyse de l'acide cyanurique

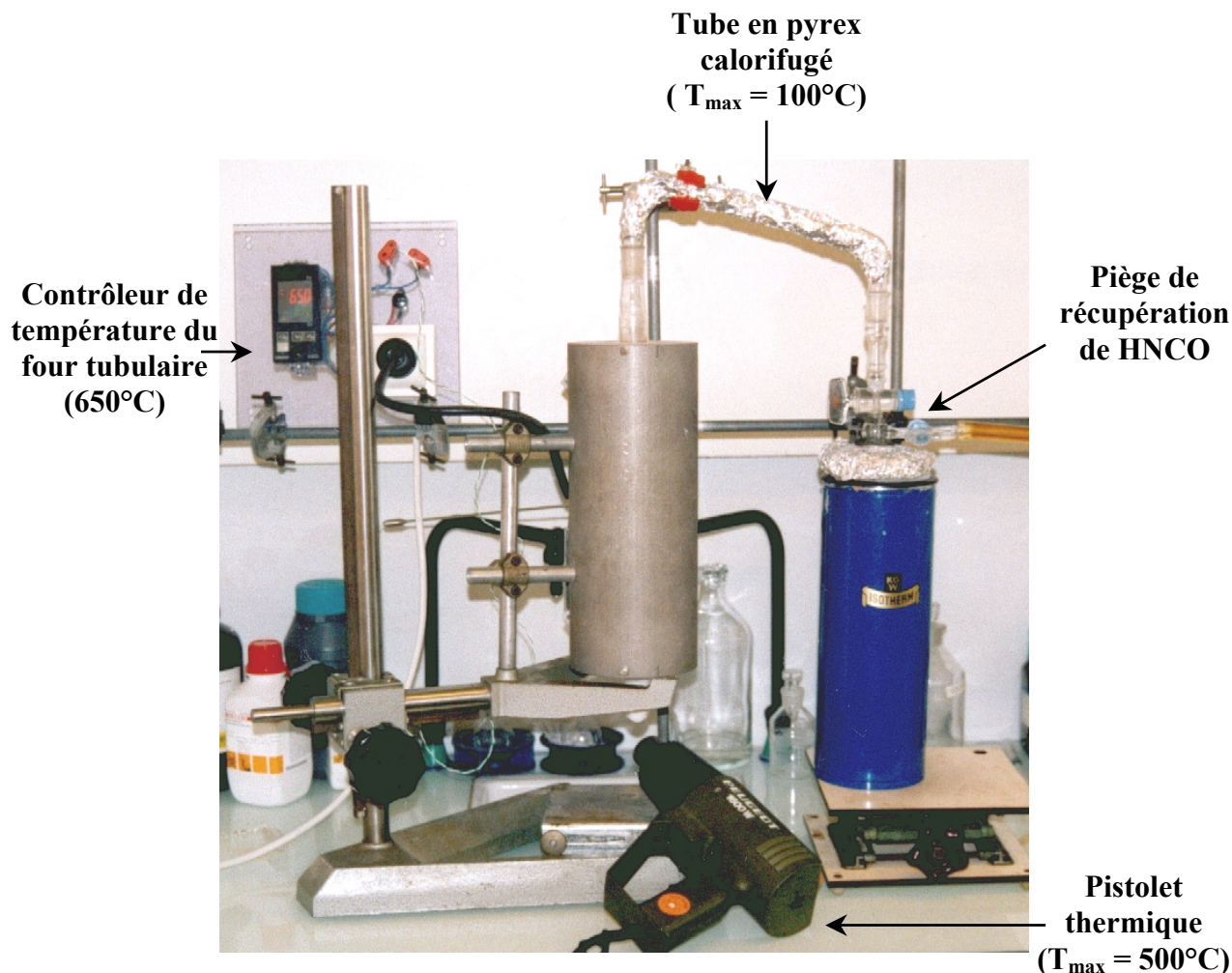


Figure 2.3. Photographie du montage de la pyrolyse de l'acide cyanurique

2.3. Purification de l'acide isocyanique

La purification est la dernière étape de la synthèse. L'acide isocyanique produit est placé sous un vide primaire (10^{-3} mbar) pour éliminer d'éventuelles traces de CO_2 . Le piège est réchauffé en le plongeant dans un bain Ethanol/Azote (liquide) à -115°C (≈ 160 K). A cette température, l'acide isocyanique reste piégé tandis que le CO_2 est éliminé par distillation sous vide.

L'acide isocyanique, sous forme de monomère, est maintenu dans un Dewar rempli d'azote liquide jusqu'à son utilisation. A température ambiante, celui-ci se polymérise à nouveau.

2.4. Autres méthodes de préparation

D'autres méthodes de préparation de HNCO existent :

- La méthode de Ashby et Werner [17], qui consiste à laisser tomber lentement une solution saturée de cyanate de potassium dans une solution d'acide phosphorique (95%). L'acide isocyanique formé est piégé puis distillé pour éliminer l'eau et les impuretés (HCN, CO₂, ...).
- La méthode de Fujimoto [18], qui consiste à synthétiser l'acide isocyanique par chauffage d'un mélange de NaNCO et d'acide stéarique (acide octadécanoïque, C₁₈H₃₆O₂) sous vide. Les vapeurs formées de HNCO sont passées dans des colonnes de P₂O₅ et Ag₂O, pour éliminer les traces de H₂O et de HCN, comme dans la synthèse de Linhard [13].

HNCO est piégé puis purifié à -115°C pour éliminer le CO₂. HNCO purifié est conservé à la température de l'azote liquide. Le produit obtenu ne présentant, par spectrométrie de masse, qu'une quantité de CO₂ comprise entre 2 et 3 %.

2.5. Caractéristiques physico-chimiques de HNCO

L'acide isocyanique se présente sous forme d'un liquide blanchâtre, qui dégage une odeur suffocante.

Densité (273 K) = 1,14

Point de fusion = 187 K (-86°C)

Point d'ébullition = 296 K (23°C)

pKa = 3,7 [19].

3. Modélisation de la molécule de HNCO: Calcul des fréquences de vibration et représentation des modes

Les différents paramètres optimisés de la géométrie de HNCO, sont obtenus par calculs quantiques (MP2/6-31G(d,p) et B3LYP/6-31G(d,p)) et sont comparés aux données expérimentales obtenues par spectroscopie rotationnelle et recueillies par Yamada [20]. Ces paramètres sont notés sur la figure 3.1. et reportés dans le tableau 3.1.

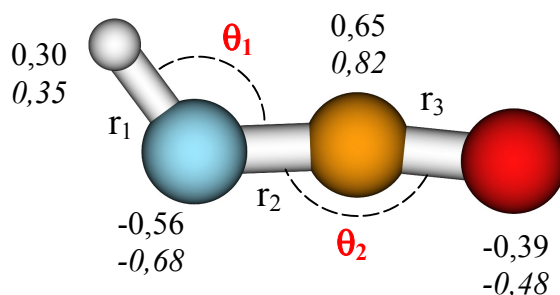


Figure 3.1. Géométrie optimisée de HNCO et charges des atomes obtenues en B3LYP et MP2 (italique)

	Valeurs Théoriques		Valeurs Expérimentales
	MP2/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	
r_1	1,005	1,008	0,995
r_2	1,226	1,219	1,214
r_3	1,185	1,174	1,166
θ_1	124,4	124,7	123,9
θ_2	171,8	172,2	172,6

Tableau 3.1. Valeurs théoriques obtenues par MP2 et B3LYP et expérimentales des liaisons (Å) et angles (degrés) de HNCO

Un excellent accord est observé entre la géométrie calculée par ses deux méthodes et la géométrie expérimentale. Cette géométrie nous servira donc de point de départ pour tous nos calculs quantiques impliquant HNCO.

HNCO est un rotateur asymétrique appartenant au groupe de symétrie C_s . Cette molécule possède 6 modes de vibration, tous actifs en infrarouge:

- 5 de symétrie A' (noté de ν_1 à ν_5)
- 1 de symétrie A'' (noté ν_6)

Le calcul du spectre vibrationnel est effectué au même niveau théorique que celui de la géométrie. Les fréquences obtenues sont présentées dans le tableau 3.2.

	Fréquences théoriques (cm^{-1})		Intensité (%)	Symétrie	Attributions
	MP2/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)			
ν_1	3791,1	3701,2	23,1	A'	ν_{NH}
ν_2	2366,3	2356,6	100,0	A'	$\nu_{\text{NCO}} \text{ asym.}$
ν_3	1310,1	1338,7	0,1	A'	$\nu_{\text{NCO}} \text{ sym.}$
ν_4	793,9	792,0	37,3	A'	δ_{HNC}
ν_6	610,3	610,5	0,5	A''	δ_{NCO}
ν_5	559,1	559,4	12,0	A'	δ_{NCO}

Tableau 3.2. Fréquences théoriques, intensités, symétries et attributions des différents modes de vibration de HNCO (ν pour élongations, δ pour déformations)

Les six modes de vibration sont représentés sur la figure 3.2.

- Le mode ν_1 , correspond à l'élongation (vibration A') de la liaison NH.
- Le mode ν_2 , correspond à l'élongation (vibration antisymétrique A') du groupement NCO.
- Le mode ν_3 , correspond à l'élongation (vibration symétrique A') du groupement NCO.
- Le mode ν_4 , correspond à la déformation angulaire (A') entre les liaisons HNC.
- Le mode ν_5 , correspond à la déformation angulaire (A') entre les liaisons NCO.
- Le mode ν_6 , correspond à la vibration hors du plan (A'') du groupement NCO.

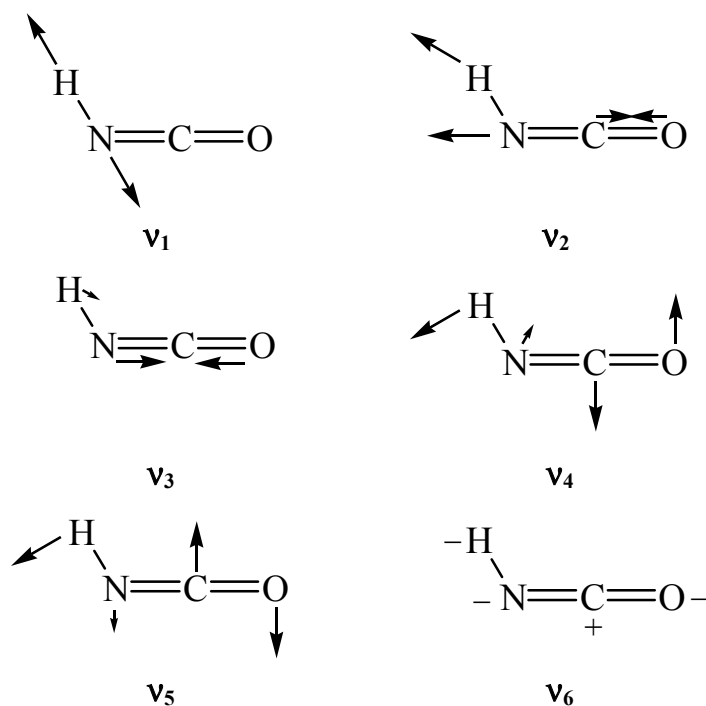


Figure 3.2. Représentations des différents modes de vibration de HNCO isolé

4. Spectre de la molécule isolée en matrice d'argon

L'enregistrement du spectre infrarouge de l'acide isocyanique isolé en matrice cryogénique d'argon est présenté sur la figure 4.1. Le spectre a été enregistré à 10 K avec une résolution de $0,12 \text{ cm}^{-1}$, pour différentes concentrations (1/700, 1/500, 1/460 et 1/100). Les fréquences et l'attribution des modes fondamentaux observés sont reportées dans le tableau 4.1.

Ce spectre montre aussi la présence de nombreuses structures rotationnelles (notées rot. dans la figure 4.1.) analogues à celles observées en phase gazeuse [14], qui indiquent que la molécule peut tourner partiellement dans la cage d'argon dans laquelle elle est piégée.

Il est possible d'observer également sur le spectre un certain nombre de bandes relatives à des multimères de HNCO qui peuvent être mis en évidence par des variations de concentration du mélange HNCO/Ar ou par une modification de la température.

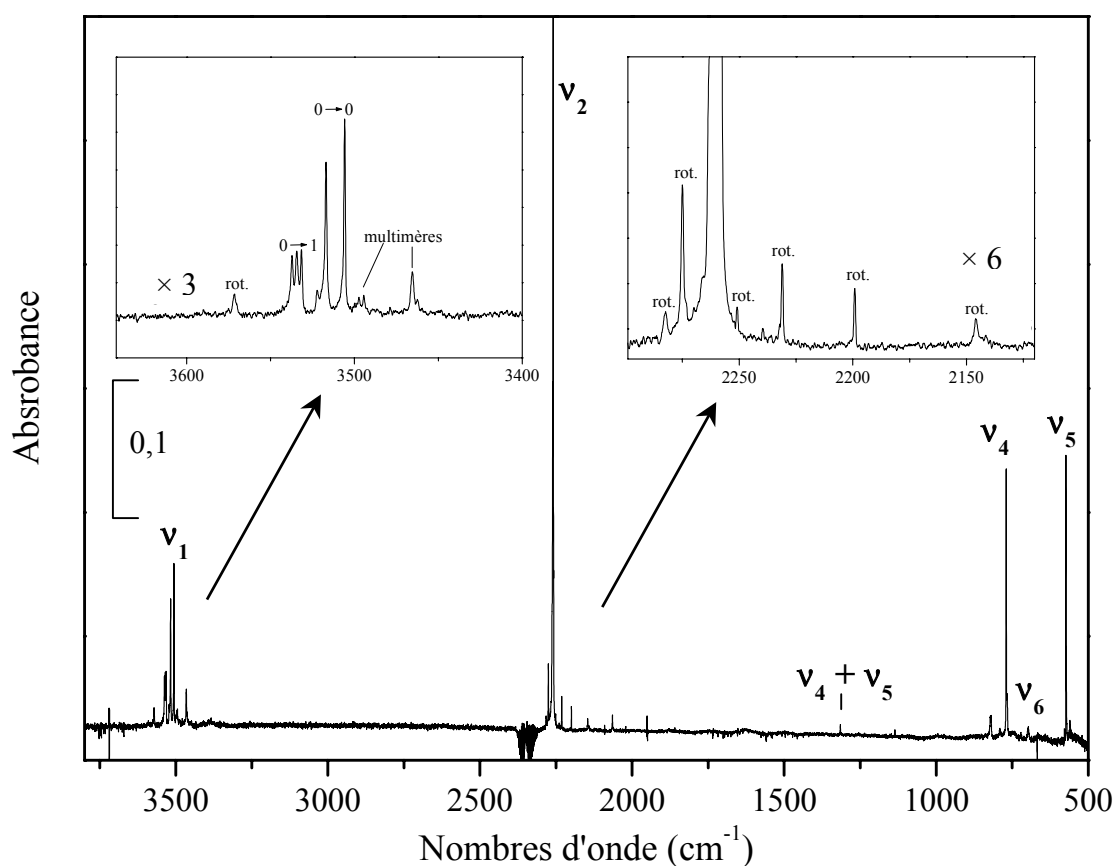


Figure 4.1. Spectre infrarouge de HNCO isolé en matrice cryogénique d'argon (1/700) à 10 K.

L'origine des bandes de rotation observées dans la région du mode ν_1 (ν_{NH}) (Figure 4.1.), repérées par les deux massifs à 3534 et 3511,5 cm^{-1} , provient respectivement des transitions: $K = 0 \rightarrow K' = 1$ (transition $0 \rightarrow 1$) et $K = 0 \rightarrow K' = 0$ (transition $0 \rightarrow 0$) entre deux niveaux rotationnels K et K' relatifs aux états vibrationnels fondamentaux ($\nu = 0$) et excité ($\nu = 1$).

La transition $K = 0 \rightarrow K' = 1$ présente trois bandes liées à des interactions différentes de la molécule HNCO avec les atomes d'argon. L'ensemble des transitions observées est représenté sur la figure 4.2.

Le dédoublement de la bande relative à la transition $K = 0 \rightarrow K' = 0$, à 3517 et 3506 cm^{-1} , peut s'expliquer par l'existence d'une résonance de Fermi entre le mode ν_1 et le mode de combinaison $\nu_2 + \nu_5 + \nu_6$.

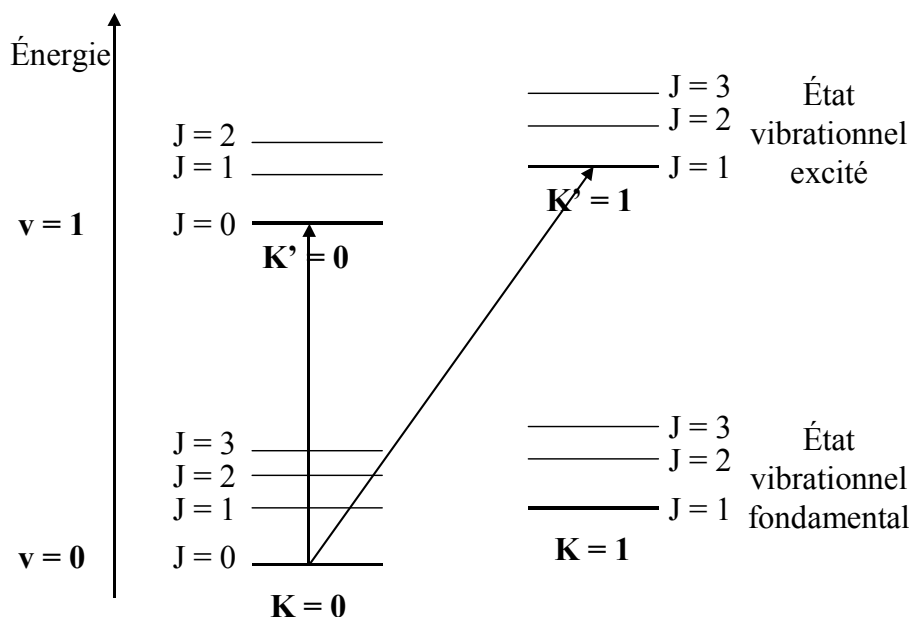


Figure 4.2. Représentation des niveaux d'énergie rotationnels et des transitions observées pour le mode v_1 de HNCO isolé en matrice d'argon

La région comprise entre 2280 et 2150 cm^{-1} montre l'existence de plusieurs autres bandes de rotation liées au mode de vibration d'élongation antisymétrique du groupement NCO, le mode v_2 . Ce mode correspond à la bande la plus intense du spectre située à 2259 cm^{-1} . Il nous servira de sonde au cours de nos études.

Le mode v_3 , correspondant au mode de vibration d'élongation symétrique du même groupement, présente une intensité trop faible en intensité pour être observé en infrarouge. Cependant, ce mode est plus intense en spectrométrie Raman.

Les modes v_4 et v_5 décrivent respectivement les modes de déformation des angles HNC et NCO. Leurs fréquences de vibration sont localisées à 700 et $573,5\text{ cm}^{-1}$, respectivement. La combinaison, $v_4 + v_5$, est observée à la fréquence de 1315 cm^{-1} pour le spectre de HNCO isolée en matrice d'argon [21].

Le mode v_6 correspond à une vibration hors du plan. Sa bande de vibration est située à 697 cm^{-1} .

Nous pouvons comparer les fréquences expérimentales et théoriques (obtenues avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p)) des modes fondamentaux, en utilisant des facteurs de pondération (Tableau 4.1.). Ces facteurs sont choisis différents pour les modes d'élongation et de déformation [22]. Nous avons choisi arbitrairement comme facteur

0,95 pour les modes d'élongation ν_1 , ν_2 , et ν_3 , et 0,98 pour les modes de déformation ν_4 , ν_5 , et ν_6 .

Un spectre calculé est obtenu et directement comparé au spectre expérimental de la figure 4.1. (Figure 4.3.).

Modes	Fréquences (cm ⁻¹)				Attributions
	Expérimentales		Théoriques (B3LYP/6-31G(d,p))		
	Phase gazeuse	Matrice	Non pondérées	Pondérées *	
ν_1	3531	3511,5	3701,2	3516,1	ν_{NH}
ν_2	2274	2259,0	2356,6	2238,8	$\nu_{\text{NCO asym.}}$
ν_3	1327	-	1338,7	1271,8	$\nu_{\text{NCO sym.}}$
$\nu_4 + \nu_5$	1371	1315,0	1351,4	1324,4	
ν_4		770,0	792,0	776,2	δ_{HNC}
ν_6		697,0	610,5	598,3	δ_{NCO}
ν_5		573,5	559,4	548,2	δ_{NCO}

Tableau 4.1. Fréquences expérimentales de HNCO en phase gazeuse et isolé en matrice d'argon (1/700), calculées en B3LYP/6-31G(d,p) pondérées et non pondérées.

* Les facteurs de pondération sont de 0,95 pour ν_1 , ν_2 , et ν_3 , et de 0,98 pour ν_4 , ν_5 , et ν_6 .

Le spectre calculé est défini sur la région 4000 - 400 cm⁻¹ par 36001 points, soit un point tous les 0,1 cm⁻¹. Les bandes de vibration sont représentées par des lorentziennes centrées sur la fréquence pondérée et de largeur à mi-hauteur de 2 cm⁻¹ pour le mode le plus intense ν_2 .

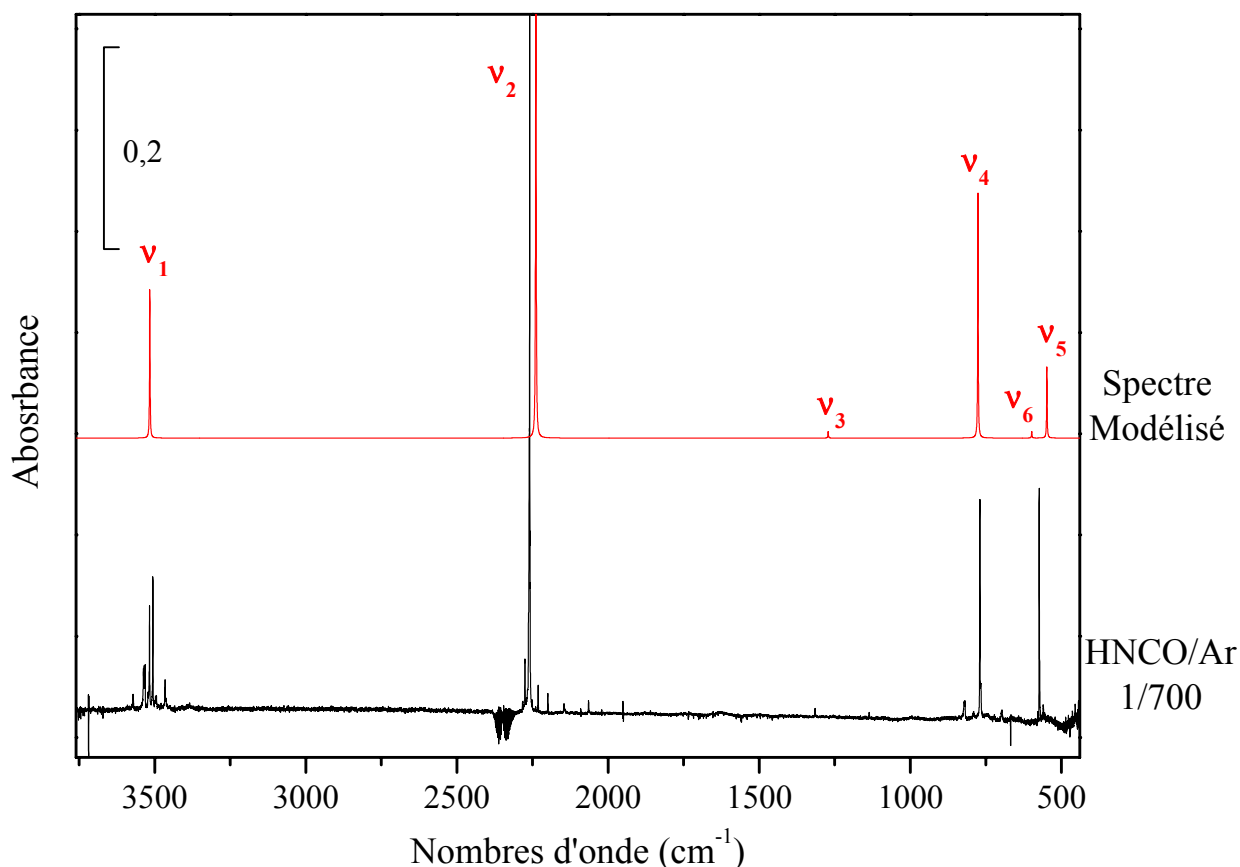


Figure 4.3. Spectre infrarouge de HNCO en matrice d'Argon (1/700) comparé au spectre modélisé (B3LYP/6-31G(d,p)).

A l'exception du mode ν_6 , qui est un mode de vibration hors plan, dont le spectre calculé ne reproduit pas fidèlement la position et l'intensité observées sur le spectre expérimental, nous pouvons remarquer sur les autres modes de vibration un bon accord. Ces résultats coïncident avec ceux obtenus par Teles *et al.* [21].

5. Etude des effets de la concentration

Cette étude permet de mettre en évidence la formation de multimères. Si la concentration en HNCO augmente, les interactions entre les molécules sont favorisées dans la matrice jusqu'à obtenir un spectre dont l'allure est proche de celle du solide.

Les spectres en matrice d'argon, enregistrés pour différentes concentrations de 1/100 à 1/700 avec une résolution de $0,12 \text{ cm}^{-1}$, sont présentés sur les figures 5.1. et 5.2. Les spectres (a), (b), (c), et (d) correspondent respectivement aux concentrations 1/700, 1/500, 1/460 et 1/100. La température d'enregistrement de chaque spectre est 10 K.

Les modes les plus sensibles à cet effet de concentration sont les modes d'élongation vibration, ici ν_1 (ν_{NH}) et ν_2 (ν_{NCO}), sont comparés à ceux enregistrés pour le spectre du solide (e).

La formation de multimères (M) se traduit sur les spectres par l'apparition de nouvelles bandes dont l'intensité augmente avec la concentration.

Nous pouvons voir que lorsque nous augmentons la concentration en HNCO, les structures rotationnelles disparaissent, tandis que de nouvelles bandes larges et intenses analogues à celles observées pour le solide apparaissent. Ces effets peuvent être observés sur le spectre (d) enregistré pour HNCO/Ar avec une concentration de 1/100.

Des bandes observées dans la région du mode ν_1 , comme celles situées à 3497 et 3466 cm^{-1} , sont présentes pour des concentrations inférieures à 1/460 (spectres a, b, et c) en HNCO, puis sont recouvertes totalement à une concentration égale à 1/100.

Il en est de même pour la bande observée à 2262 cm^{-1} dans la région du mode ν_2 qui apparaît pour des concentrations inférieures à 1/460. Toutes ces bandes peuvent être liées à la formation de dimères de HNCO.

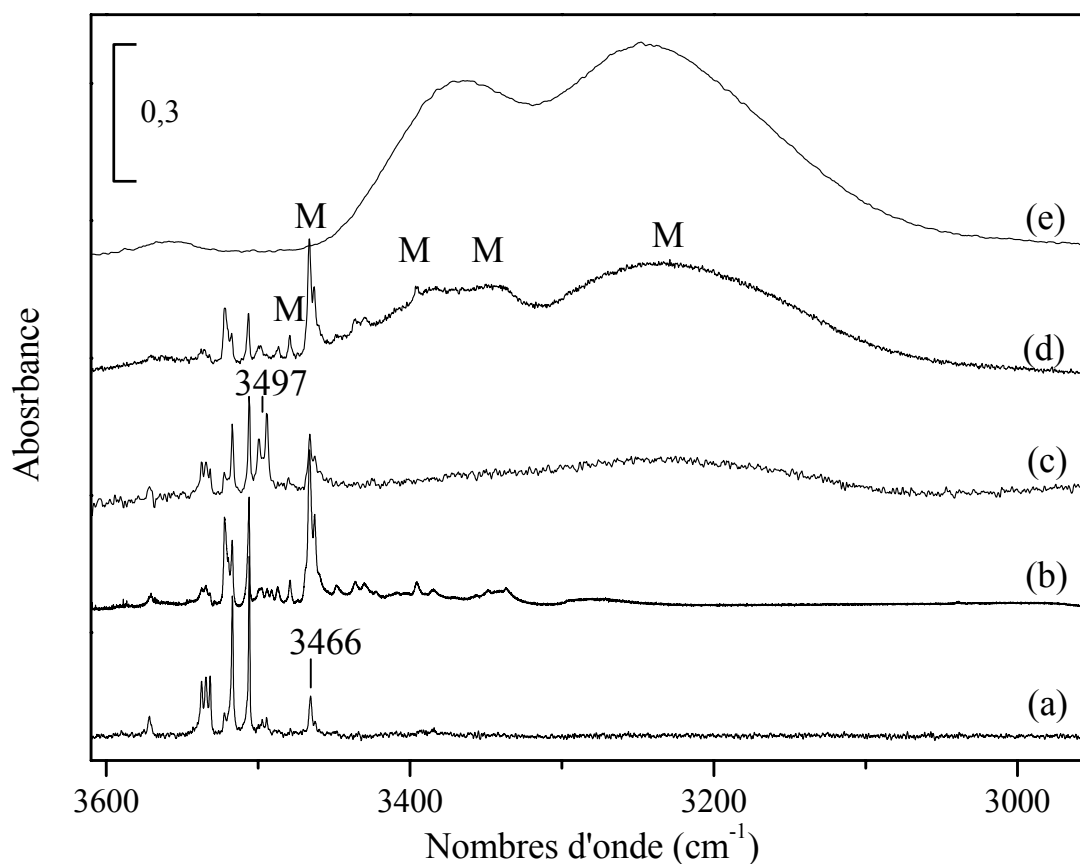


Figure 5.1. Effet de la concentration de HNCO dans la région du mode ν_1
 (a) 1/700; (b) 1/500; (c) 1/460; (d) 1/100; (e) Solide; M : Multimères

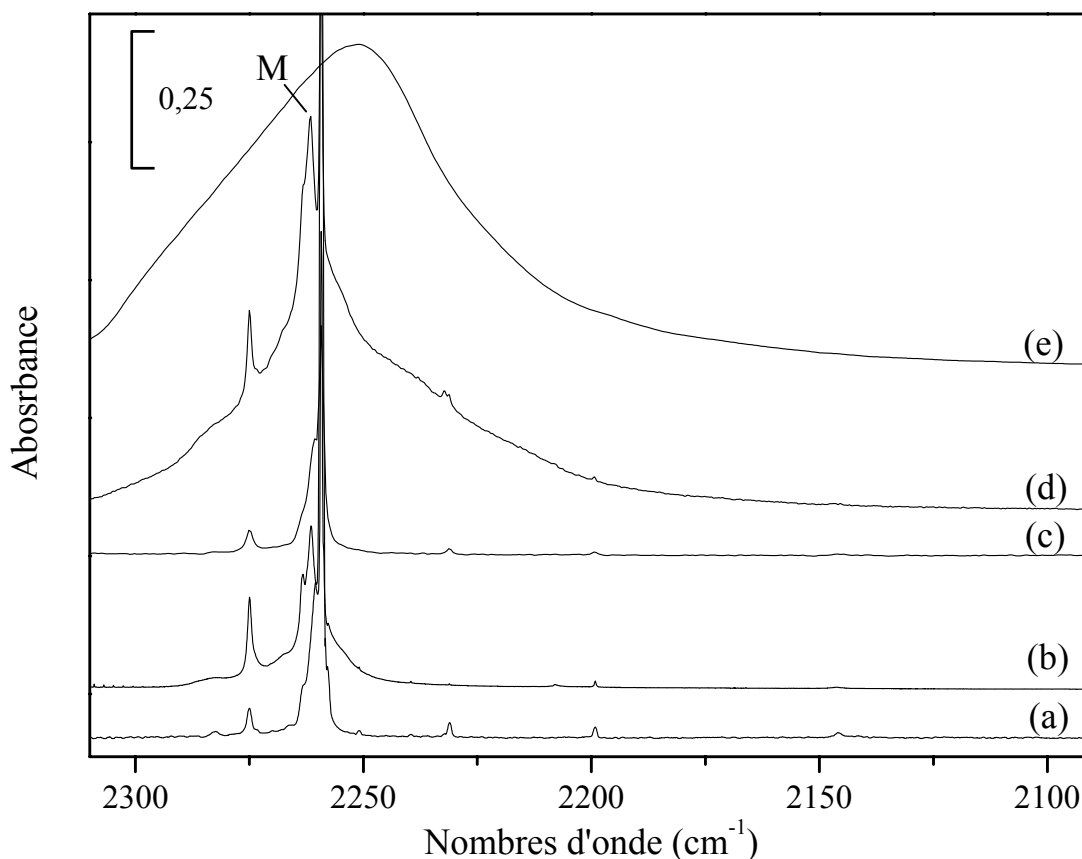


Figure 5.2. Effet de la concentration en HNCO dans la région du mode ν_2
 (a) 1/700; (b) 1/500; (c) 1/460; (d) 1/100; (e) Solide.

Nous avons recherché à modéliser la structure des dimères à l'aide de calculs quantiques (MP2/6-31G(d,p), dans le but de les caractériser.

Compte tenu de la répartition des charges partielles des atomes du monomère, nous avons considéré deux cas possibles d'interaction entre deux molécules de HNCO. Ces deux cas sont représentés sur la figure 5.2.:

- Le premier met en jeu une liaison hydrogène entre l'hydrogène d'une molécule et l'azote de l'autre, noté **Dimère NH**.
- Le deuxième met en jeu une liaison hydrogène entre l'oxygène d'une molécule et l'hydrogène de l'autre, noté **Dimère OH**.

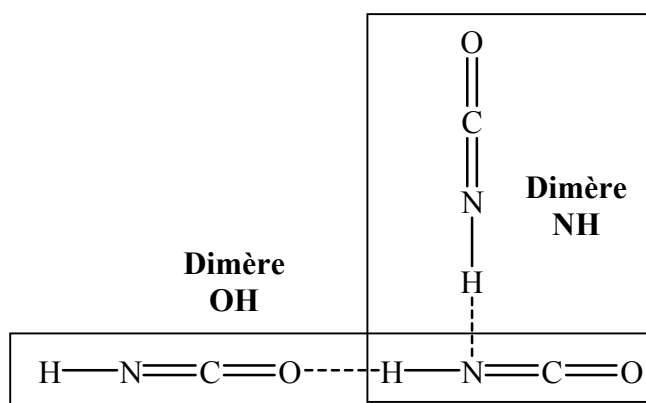


Figure 5.2. Géométries des deux dimères envisageables : **Dimère OH** et **Dimère NH**

Nous avons trouvé après optimisation quatre structures possibles représentées sur la figure 5.3. Les différences d'énergie relatives entre ces quatre dimères n'excèdent pas $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui ne permet pas de conclure sur l'existence d'une seule structure du dimère.

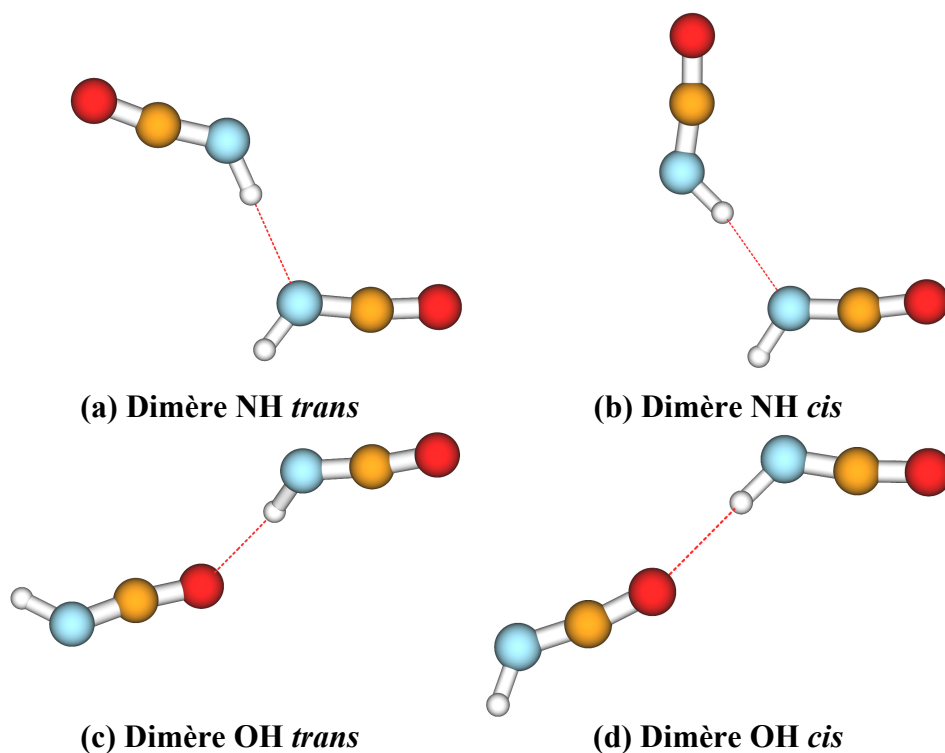


Figure 5.3. Géométries optimisées des différents dimères de HNC O

Après optimisation, le **Dimère NH** conduit à deux structures stables *trans* et *cis* respectivement notées (a) et (b) et le **Dimère OH** aux structures stables *trans* et *cis* respectivement notées (c) et (d).

Les fréquences théoriques obtenues pour le mode le plus intense (ν_{NCO} antisymétrique) de chaque dimère, sont reportées dans le tableau 5.1.

Dimères	MP2/6-31(d,p)	
	$\nu_{\text{NCO}} \text{ asym.}$	$\Delta\nu^*$
NH <i>trans</i>	2358,6 (81)	-7,7
	2374,5 (25)	8,2
NH <i>cis</i>	2358,8 (54)	-7,5
	2374,5 (44)	8,2
OH <i>trans</i>	2370,9 (100)	4,6
	2377,5 (8)	11,2
OH <i>cis</i>	2372,1 (74)	5,8
	2385,2 (33)	18,9

$$*\Delta\nu = \nu_{\text{dimère}} - \nu_{\text{monomère}}$$

Tableau 5.1. Fréquences théoriques (cm^{-1}) et intensités normalisées (%) des modes $\nu_{\text{NCO}} \text{ asym.}$ des dimères de HNCO et déplacements de fréquence calculés ($\Delta\nu$) par rapport au monomère ($2366,3 \text{ cm}^{-1}$).

Les fréquences calculées de chaque dimère pour le mode ν_{NCO} antisymétrique présentent un déplacement vers les hauts nombres d'onde de $+10 \text{ cm}^{-1}$ environ pour tous les dimères par rapport au monomère, et un déplacement vers les bas nombres d'onde de -7 cm^{-1} environ pour les dimères **NH *trans*** et ***cis***. Nous observons en matrice cryogénique une bande dans la région du mode ν_2 à 2262 cm^{-1} qui pourrait être attribuée à la présence de dimères. Cette bande présente un déplacement vers les hauts nombre d'onde de $+3 \text{ cm}^{-1}$ par rapport au mode du monomère (2259 cm^{-1}).

Les différences de fréquence calculées entre les différents dimères sont trop faibles pour caractériser avec certitude en infrarouge les dimères présents en matrice. Il est donc impossible dans nos conditions expérimentales de caractériser la structure des dimères de HNCO observés.

Il est donc possible d'avoir une seule ou toutes les structures présentes dans la matrice.

6. Influence de la température sur la nature de l'échantillon

Cette étude a pour but de montrer l'influence d'une augmentation de la température sur une matrice cryogénique de HNCO et sur un film de HNCO solide. Les échantillons ont été préparés en déposant le mélange gazeux à 10 K, et en élevant la température à une vitesse de $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

6.1. Sur HNCO isolé en matrice d'argon

A 40 K, l'argon commence à sublimer à la surface du dépôt. La formation de multimères est favorisée grâce à un processus de diffusion des molécules de HNCO dans la matrice. Ce phénomène se produit pour des températures supérieures à 30 K. Il permet la migration des plus proches molécules favorisant les interactions. Lorsque l'argon a totalement sublimé pour une température proche de 50 K, nous retrouvons le spectre de HNCO solide.

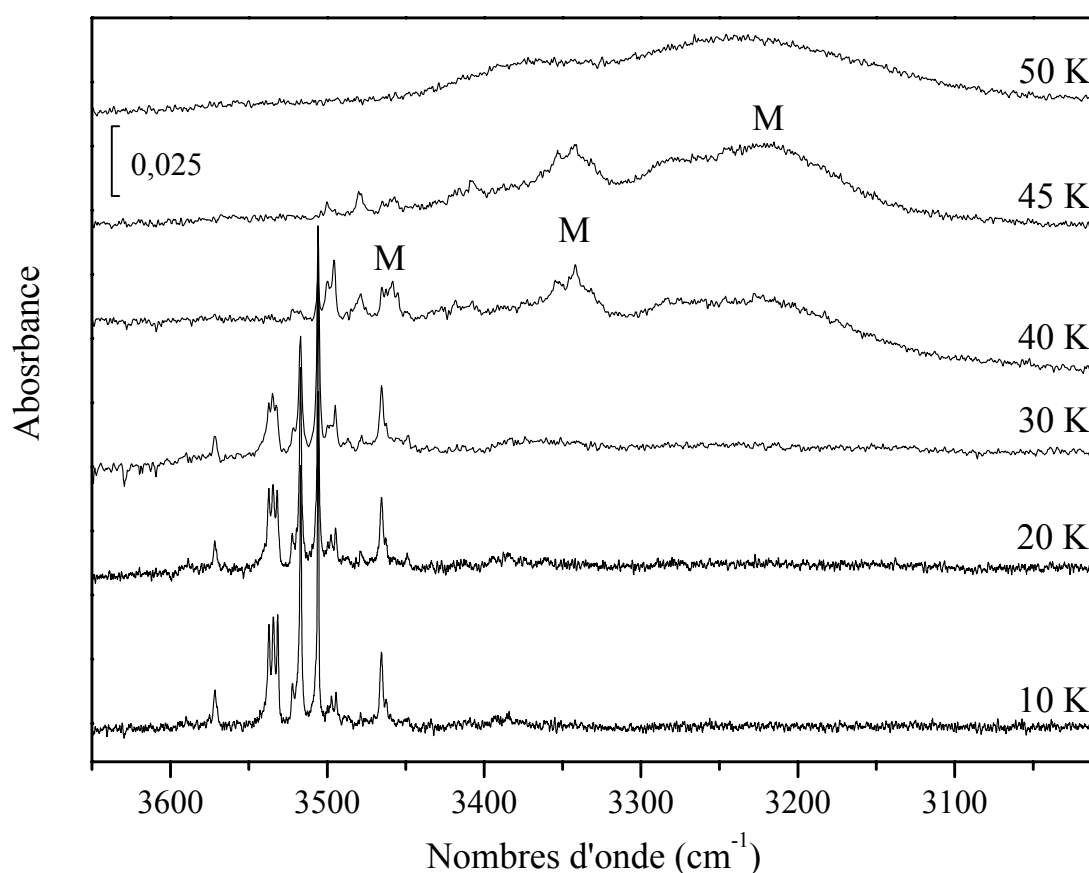


Figure 6.1. Effet de la température sur le spectre de HNCO en matrice d'argon dans la région du mode ν_1 (M : Multimères)

6.2. Sur HNCO solide

De la même façon, nous procédons au recuit d'un échantillon de HNCO solide déposé pur, à 10 K. A cette température le film initial est dit amorphe.

Lors du chauffage de l'échantillon, nous pouvons observer sur le spectre de l'échantillon enregistré à une température supérieure à 110 K, un affinement des bandes et un déplacement vers les bas nombres d'onde ($\Delta\nu = -9 \text{ cm}^{-1}$) pour le mode ν_1 , et un déplacement vers les hauts nombres d'onde ($\Delta\nu = +14 \text{ cm}^{-1}$) pour le mode ν_2 . De même, les bandes relatives aux modes ν_4 , ν_5 , et ν_6 , apparaissent plus fines. Ces transformations traduisent un changement de phase de HNCO au sein du solide, c'est-à-dire le passage d'une forme amorphe vers une forme plus cristalline. Les fréquences correspondant à ces deux phases sont reportées dans le tableau 6.1. et sont en accord avec celles observées par Lowenthal *et al.* [23].

L'échantillon sublime totalement pour une température supérieure à 140 K.

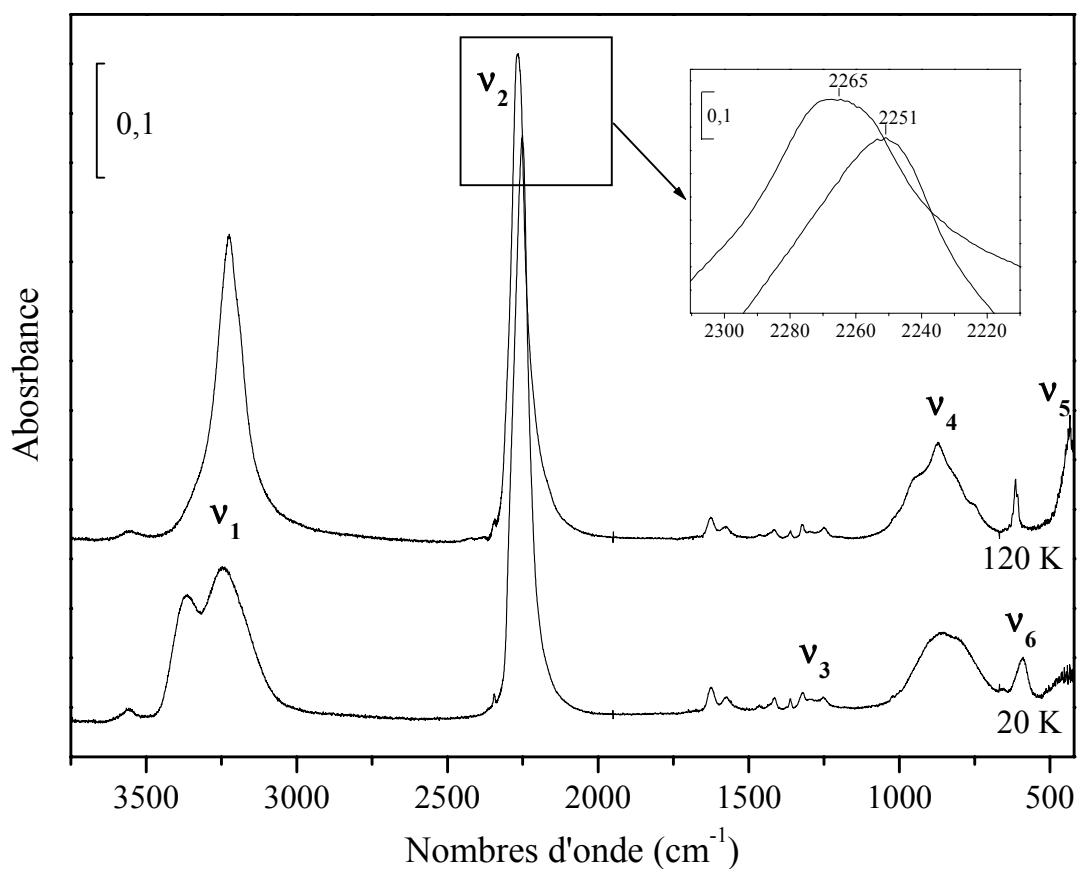


Figure 6.2. Effet de la température sur le spectre de HNCO solide

Modes	Matrice (10 K) d'argon	Amorphe (20 K)	Cristalline (120 K)
ν_1	3511,5	{ 3560 3373 ^a 3233 ^a	3556 3225
ν_2	2259,0	2251	2268
$\nu_4 + \nu_6$	-	1460	1460
$\nu_4 + \nu_5$	1315,0	1322 - 1252 ^b	-
ν_4	770,0	858	874
ν_6	697,0	657	610
ν_5	573,5	593	442

^a Deux composantes sont observées pour ce mode. Ce dédoublement est dû à l'existence de liaisons hydrogène.

^b Résonance de Fermi ν_3 et $2\nu_6$.

Tableau 6.1. Fréquences (cm^{-1}) de HNCO isolée en matrice d'argon, solide dans la phase amorphe et dans la phase cristalline.

Chapitre 2. L'eau

1. Introduction

L'eau est une molécule que l'on peut trouver à l'état solide dans différents milieux: terrestre, atmosphérique ou encore interstellaire. Dans ce dernier, l'eau est le composé le plus abondant dans les phases condensées, comme en témoignent les spectres ISO de protoétoiles comme W33A [24] ou encore NGC7538 [25]. Sur ces spectres infrarouges, la présence de l'eau se traduit par une large bande centrée vers 3260 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration des groupements OH des molécules d'eau associées.

La glace d'eau présente un important polymorphisme. Il a été observé douze formes cristallines et trois amorphes dont la plupart sont obtenues à de haute pression ($1000\text{ GPa} \geq P \geq 0,1\text{ GPa}$) [26, 27]. Dans les conditions du milieu interstellaire (basse pression et basse température) seules deux formes cristallines peuvent exister, dénommées **Ih** (Ice hexagonal) et **Ic** (Ice cubic). Ces deux formes sont obtenues pour des pressions inférieures à $0,1\text{ GPa}$. La glace **Ih** est la plus étudiée.

Dans le milieu interstellaire, l'eau est essentiellement présente sous forme de glace amorphe. Sa surface peut intervenir dans de nombreux processus physico-chimiques du milieu interstellaire. Ainsi, la glace peut jouer un rôle catalytique dans des réactions se produisant en phase hétérogène entre espèces adsorbées à sa surface. C'est le cas de la réaction entre le sous-oxyde de carbone (C_3O_2) et le chlorure d'hydrogène (HCl) [28]. La formation de nouvelles espèces créées à la surface peut être d'une importance capitale pour expliquer l'existence de molécules dans le milieu interstellaire.

Après une étude théorique et expérimentale de la molécule isolée, nous verrons comment obtenir et caractériser une glace d'eau amorphe et comment la surface de glace peut être représentée théoriquement par un modèle périodique hexagonal.

2. Modélisation de la molécule d'eau

Le groupe de symétrie de la molécule d'eau est C_{2v} (Figure 3.1.). Elle possède trois modes de vibrations, tous actifs en infrarouge, qui se décomposent en deux modes de symétrie A_1 et un mode de symétrie B_2 : $2 A_1 \oplus B_2$

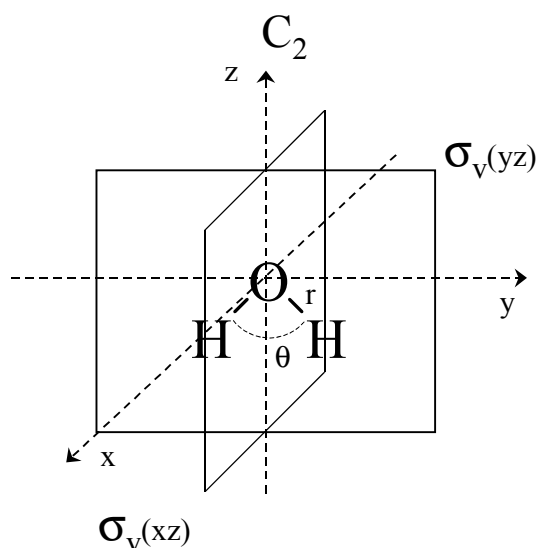


Figure 2.1. Plans et axes de symétrie dans H_2O

Nous avons réalisé des calculs *ab initio* pour déterminer sa géométrie et son spectre vibrationnel avec les deux méthodes (MP2 et B3LYP) et la base 6-31G(d,p). Les différents résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.1.

Paramètres	MP2/6-31G(d,p)		B3LYP/6-31G(d,p)	
	Géométrie	Fréquences	Géométrie	Fréquences
r (Å)	0,962		0,965	
θ (degrés)	103,91		103,76	
ν_{OH} asym. (ν_3)		4028,31 (44)		3913,09 (28)
ν_{OH} sym. (ν_1)		3889,27 (5)		3799,45 (2)
δ_{HOH} (ν_2)		1681,97 (100)		1664,56 (100)

Tableau 2.1. Paramètres géométriques, fréquences théoriques (cm^{-1}) et intensités normalisées (entre parenthèses) des modes de vibration de H_2O .

Les trois modes de vibrations obtenus sont représentés sur la figure 2.2.

- le mode ν_1 , correspond à l'élongation vibration symétrique (A_1) des liaisons OH.
- le mode ν_2 , correspond à la déformation angulaire (A_1).
- le mode ν_3 , correspond à l'élongation vibration antisymétrique (B_2) des liaisons OH.

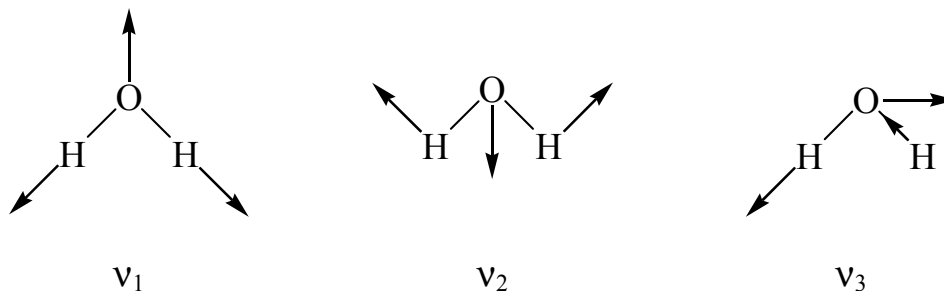


Figure 2.2. Représentations des modes de vibration de la molécule d'eau isolée

3. Spectre de la molécule isolée en matrice d'argon

Le spectre de l'eau en matrice d'argon a été enregistré à 10 K avec une résolution de $0,12 \text{ cm}^{-1}$, pour une concentration de 1/50 (Figure 3.1.). Nous pouvons remarquer la présence de multimères d'eau dans la matrice. Cette formation de multimères a été bien caractérisée en matrice de gaz rare par Ayers et Pulling [29].

Nous reportons les bandes relatives aux monomères, dimères, trimères et agrégats d'eau isolés en matrice, et identifiés sur la figure 3.1. dans le tableau 3.1.

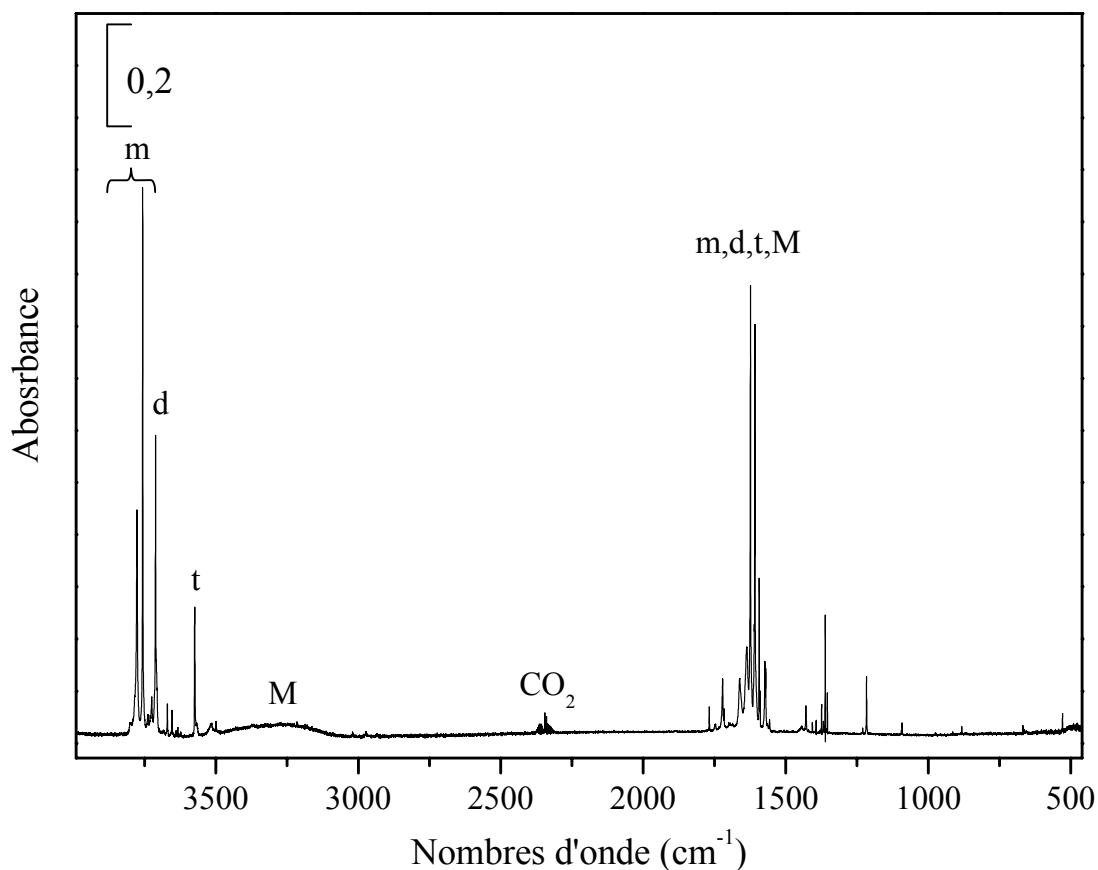


Figure 3.1. Spectre de l'eau en matrice d'argon (1/50) déposé et enregistré à 10 K
(*m*) monomère; (*d*) dimère; (*t*) trimère; (*M*) multimères.

Nous pouvons voir que des bandes relatives à des transitions entre niveaux rotationnels, sont observables. Elles sont associées à des transitions impliquant les niveaux de vibration $\nu = 0$ et $\nu = 1$. Cela montre que la rotation de la molécule d'eau dans la cage d'argon n'est pas totalement empêchée.

Fréquences (cm ⁻¹)	Attributions [29]
3775,5	R(1)
3756,3	R(0)
3739,0	monomère V₃
3724,0	Q
3712,0	P(1)
3706,8	dimère
3702,5	trimère
3699,5	multimère
3639,0	monomère V₁
3630,4	dimère
3611,0	trimère
3571,3	dimère
3560,0	trimère
3527,0	multimère
3515,7	multimère
3350,0	multimère
3371,7	multimère
3329,5	multimère
3210,2	multimère
1661,0	dimère
1638,0	dimère
1625,5	dimère
1610,6	dimère
1607,5	dimère
1601,6	trimère
1592,3	dimère
1590,0	monomère V₂
1573,0	Q
1556,5	P(1)

Tableau 3.1. Fréquences expérimentales de l'eau en matrice d'argon (1/50) à 10 K.

4. Préparations d'une surface de glace amorphe

Il existe trois façons d'obtenir une surface de glace amorphe :

- A partir d'une matrice d'eau.
- A partir de vapeur d'eau : dépôt solide.
- Par entraînement de vapeur d'eau à l'aide d'un gaz vecteur.

4.1. A partir d'une matrice d'eau

Cette glace s'obtient par élimination du gaz matriciel. Dans notre cas, nous faisons un recuit lent ($0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) d'un échantillon d'eau isolée en matrice d'argon déposé à 10 K, avec une concentration $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (1/50). Il en résulte alors une glace poreuse obtenue pour une température supérieure à 40 K, température à laquelle l'argon sublime (Figure 4.1.).

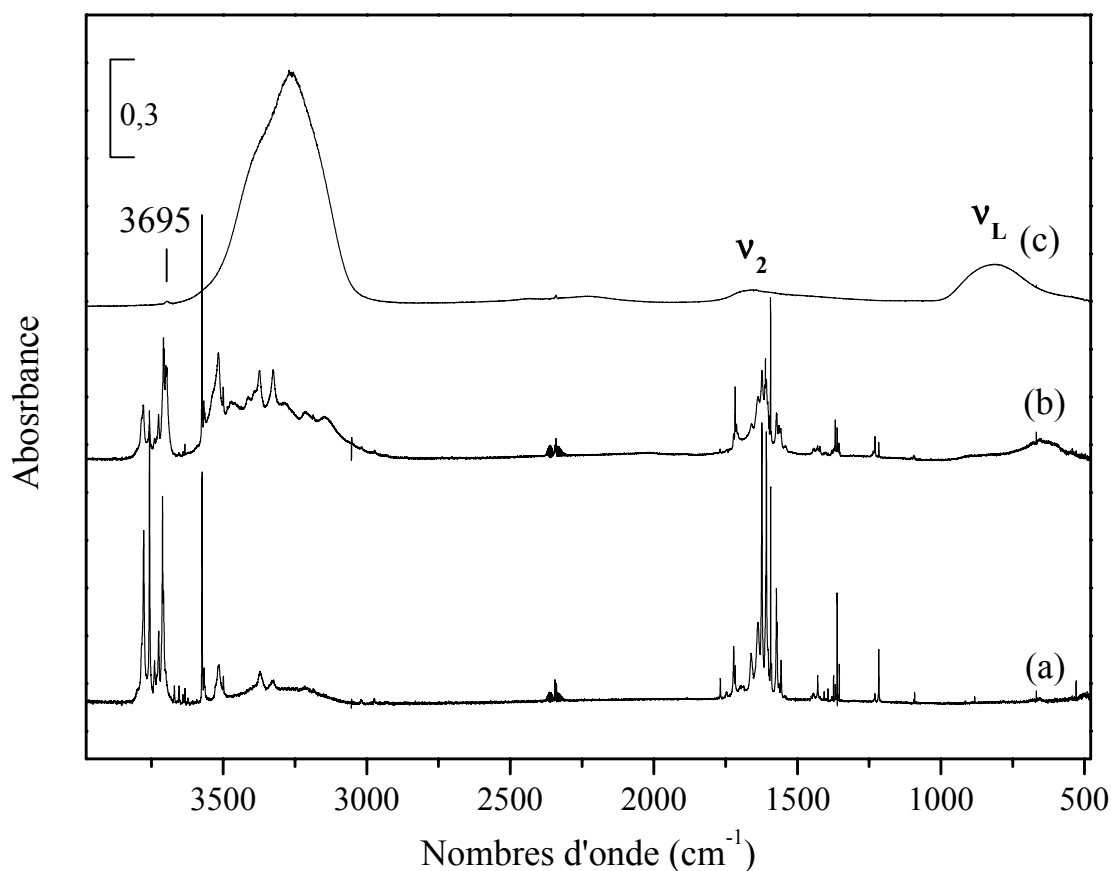


Figure 4.1. Obtention d'une glace amorphe par élimination progressive de l'argon d'une matrice d'eau (1/50) préparée à 10 K. (a) 10 K; (b) 40 K; (c) 80 K.

La suppression progressive du gaz matriciel lié à l'augmentation de la température, permet la formation d'une glace dans laquelle les molécules d'eau interagissent par liaison hydrogène. Cela se traduit sur le spectre infrarouge par l'apparition d'une large bande centrée à 3265 cm^{-1} , qui est déplacée de 400 cm^{-1} environ vers les bas nombres d'onde, par rapport aux modes d'élongation ν_1 et ν_3 de H_2O monomère (piégé en matrice d'argon). Cette large bande correspond aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique OH des molécules d'eau associées.

Deux autres bandes de plus faible intensité apparaissent à 1660 cm^{-1} et 840 cm^{-1} . Ces deux modes correspondent respectivement aux modes de déformation : ν_2 (δ_{HOH}) et de libration : ν_L dû aux rotations empêchées des molécules au sein du solide.

Nous pouvons remarquer une bande de très faible intensité à 3695 cm^{-1} . Des études expérimentales et théoriques [30, 31, 32, 33, 34], ont montré que cette bande correspond aux modes de vibration élongation des liaisons OH des molécules d'eau tricoordinées situées à la surface de la glace, c'est-à-dire des groupements OH libres de surface.

Une bande de faible intensité située à 3720 cm^{-1} a aussi été observée lors d'expérience de formation de glace par détente de mélange eau/gaz vecteur dans une cellule [33, 34]. Mais nos conditions expérimentales ne permettent pas d'observer cette bande trop peu intense.

La bande à 3695 cm^{-1} , correspondant aux OH libres de surface de la glace d'eau, est une parfaite sonde de la surface spécifique et de la porosité de la glace. Toute diminution de l'aire spécifique qui correspond à une diminution de la porosité de la surface de la glace, se traduit par une diminution de l'intensité de la bande relative aux OH libres de surface [35].

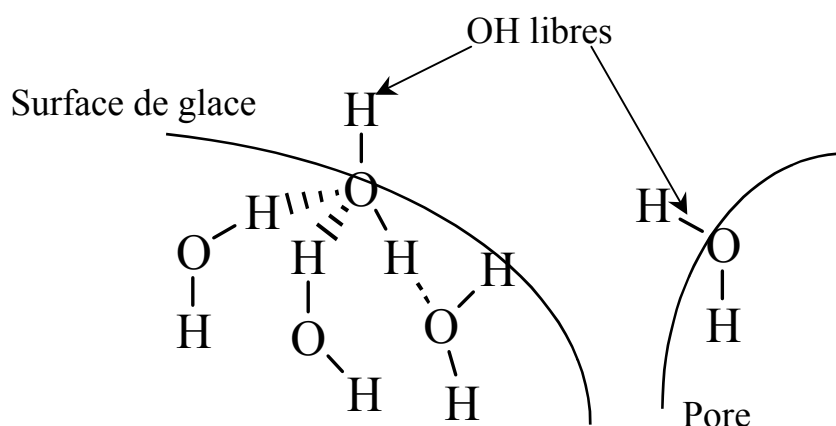


Figure 4.2. Représentation des OH libres de surface à l'intérieur d'un pore

Le mode de vibration des OH libres de surface est une sonde idéale pour étudier l'adsorption des molécules sur la glace.

Ainsi, l'adsorption de différentes molécules comme l'ozone (O_3) [36], le sous-oxyde de carbone (C_3O_2) [37] ou encore le cyanoacétylène (HC_3N) [38], provoque des déplacements de la bande relative aux OH libres de surface vers les bas nombres d'onde par rapport à leur position initiale. Ces déplacements de fréquence sont reportés dans le tableau 4.1. pour ces trois études.

Molécules	Déplacement (cm^{-1})	
O_3	62	[36]
C_3O_2	49	[37]
HCCCN	25	[38]

Tableau 4.1. Déplacement de fréquences observés pour différents adsorbats

4.2. A partir de vapeur d'eau : dépôt solide

Cette méthode consiste à préparer une surface de glace par un simple dépôt de vapeur d'eau à une température inférieure à 100 K [39].

Dans ces conditions, nous déposons directement la vapeur d'eau sur la surface de notre support (Figure 4.3.).

Même si le spectre obtenu à la suite du dépôt présente la même allure que celui obtenu avec la méthode précédente, nous n'observons pas la présence de la bande de vibration

correspondant aux OH libres de surface à 3695 cm^{-1} (Figure 4.3.). La glace ainsi déposée apparaît dans ces conditions poreuse et se caractérise par une surface spécifique moindre [35]. Dans la suite, nous nous intéresserons au cas de l'adsorption de HNCO sur cette surface, il est nécessaire que la glace déposée ait une surface spécifique appréciable; de ce fait nous n'avons pas retenu ce mode de préparation.

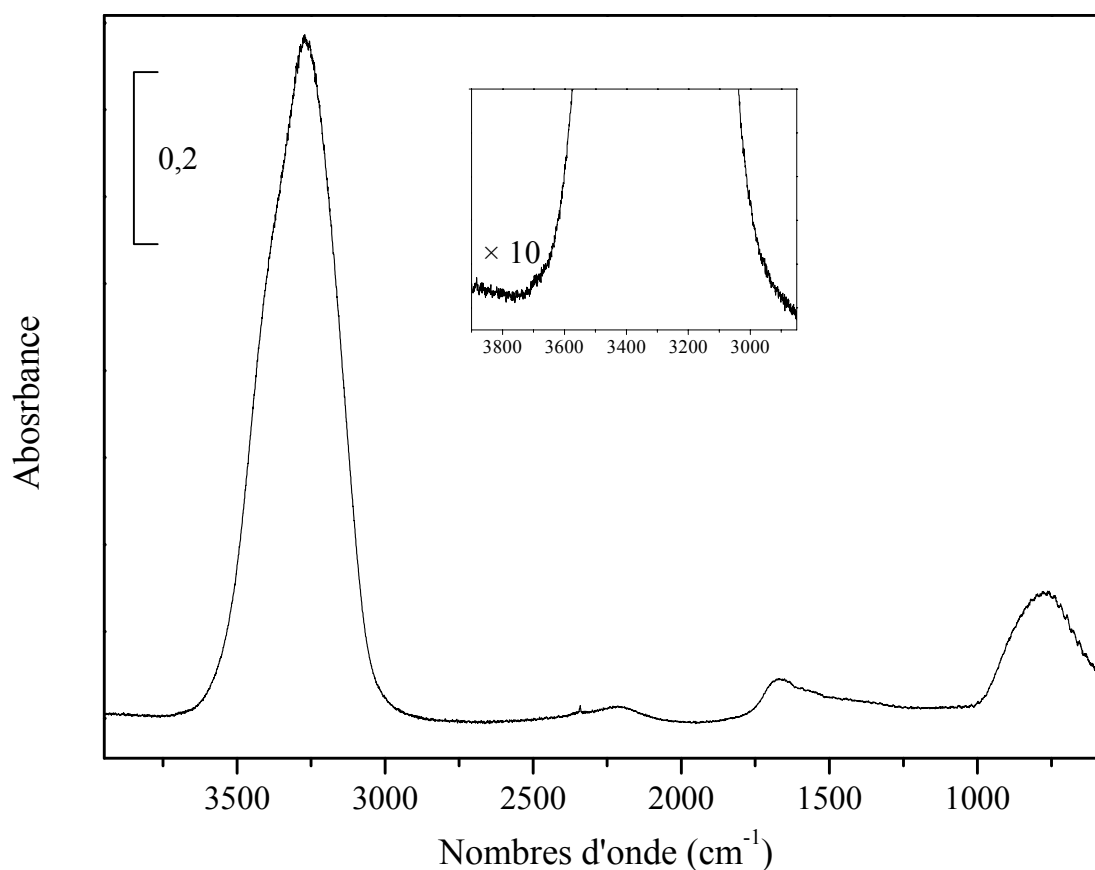


Figure 4.3. Spectre d'une glace obtenue par dépôt direct de vapeur d'eau à 10 K

4.3. Par entraînement de vapeur d'eau à l'aide d'un gaz vecteur

Cette méthode consiste à entraîner la vapeur d'eau à l'aide d'un gaz vecteur, en déposant le mélange à une température suffisamment basse pour obtenir une glace amorphe et éliminer le gaz vecteur. Dans notre cas, nous utilisons comme gaz vecteur l'argon, qui sublime à une température supérieure à 40 K. Comme la glace amorphe s'obtient à des températures inférieures à 130 K [40], nous disposons d'une gamme de température comprise entre 40 et 130 K afin de préparer ces surfaces pour lesquelles les groupements OH libres de surface sont observables. Il sera donc possible de suivre

l'adsorption des molécules sur cette surface. Toutefois, afin d'éviter que de l'argon reste piégé au sein du solide, nous avons préparé nos surfaces à une température de 80 K. Un refroidissement lent, de l'échantillon de glace formé, à une température de 10 K, permet d'éviter un repiégeage de l'argon.

Nous commençons par préparer notre mélange H₂O/Ar en phase gazeuse, des agrégats de molécules d'eau se forment alors. Mayer et Pletzer [39] ont montré que ces agrégats peuvent se restructurer sur le support refroidi si la vitesse de dépôt n'est pas suffisamment rapide. Si, les agrégats n'ont pas le temps de se réorganiser, la surface obtenue est plus poreuse, nous déposons donc notre mélange avec une vitesse rapide de l'ordre de 2 mmol.min⁻¹.

5. Influence de la température sur la nature de l'échantillon

Une glace amorphe est préparée en déposant un mélange composé d'eau et d'argon à 80 K. La température de l'échantillon est augmentée progressivement à la vitesse de 0,4 K.min⁻¹ jusqu'à 150 K. Les spectres du solide présentés ici sont enregistrés avec une résolution de 1 cm⁻¹ (Figure 6.1.).

Lors de cette augmentation de température, la glace amorphe se transforme en une glace de type cristalline pour des températures supérieures à 140 K. Nous pouvons remarquer deux modifications importantes entre les spectres infrarouges enregistrés, dont les principales bandes sont reportés dans le tableau 5.1.

- la première concerne une restructuration, sous forme d'affinement, de la bande relative aux modes de vibration des liaisons OH liés (ν_{OH}) à 3265 cm⁻¹, qui est déplacée vers les bas nombres d'onde ($\Delta\nu = -40$ cm⁻¹). Elle présente alors deux épaulements à 3355 et 3150 cm⁻¹.
- la seconde concerne la disparition de la bande relative aux OH libres de surface à 3695 cm⁻¹ (Figure 5.1.). En effet, lorsque nous élevons la température de l'échantillon, l'intensité de cette bande décroît à partir de 90 K jusqu'à sa complète disparition à une température voisine de 140 K. Ces modifications spectrales traduisent une "fermeture" des pores ainsi qu'une réorganisation de la surface de glace. Au cours de ce processus, des molécules adsorbées peuvent être incorporées au sein du réseau de glace.

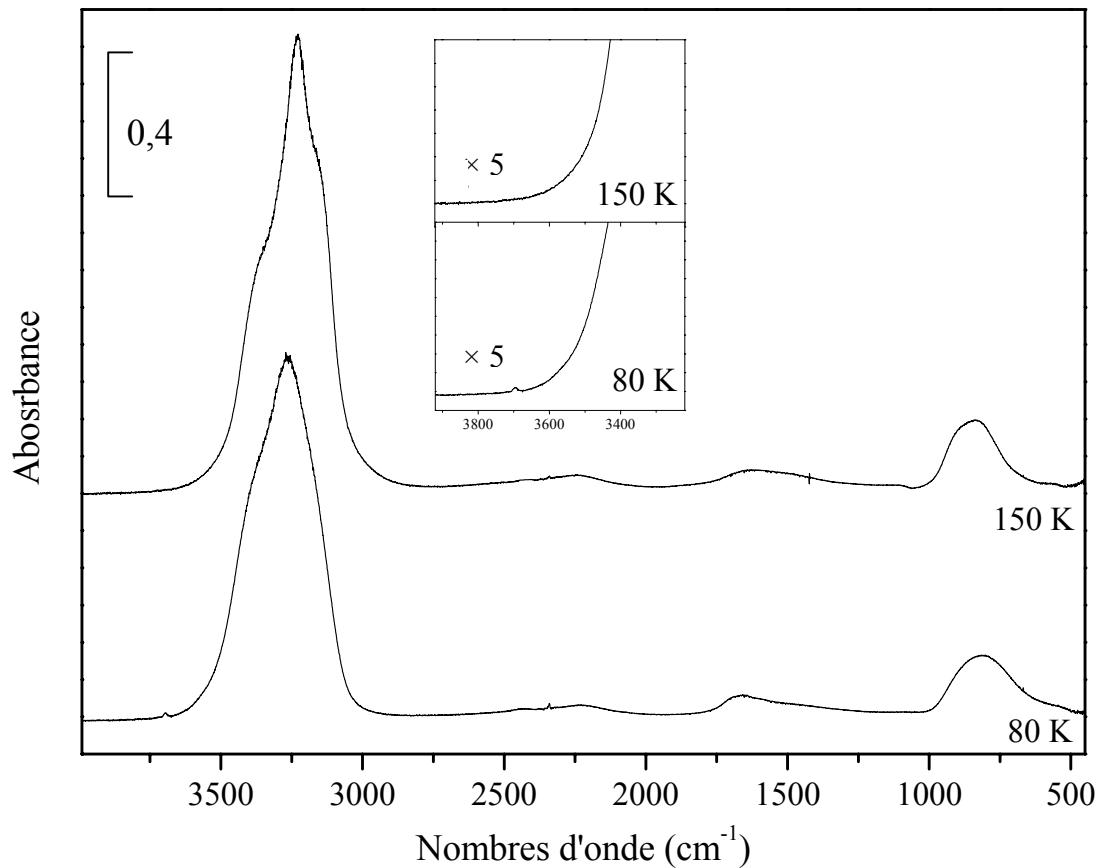


Figure 5.1. Spectres d'une glace préparée à 80 K
(a) amorphe à 80 K (b) cristalline à 150 K.

Ces transformations sont totalement irréversibles. Lorsque l'échantillon est refroidi à 80 K, les modifications spectrales précédemment observées, restent inchangées. La glace sublime totalement pour une température supérieure à 180 K.

Modes	Amorphe (80 K)	Cristalline (150 K)
$\nu_{\text{OH libre}}$	3695	-
ν_1	3265	{ 3355 3225 3150
ν_2	1667	1613
ν_L	809	836

Tableau 5.1. Fréquences infrarouge (cm^{-1}) de la glace en phase amorphe à 80 K et en phase cristalline à 150 K.

6. Modélisation d'une surface de glace

Pour la modélisation de notre surface de glace, nous utilisons un modèle représenté par deux couches périodiques de molécules d'eau formant un réseau infini à deux dimensions. Sa structure est celle d'une glace hexagonale optimisée par Pisani *et al.* (Figure 6.1.) avec une méthode Hartree-Fock Périodique (PHF) utilisée dans le programme CRYSTAL 98 [41].

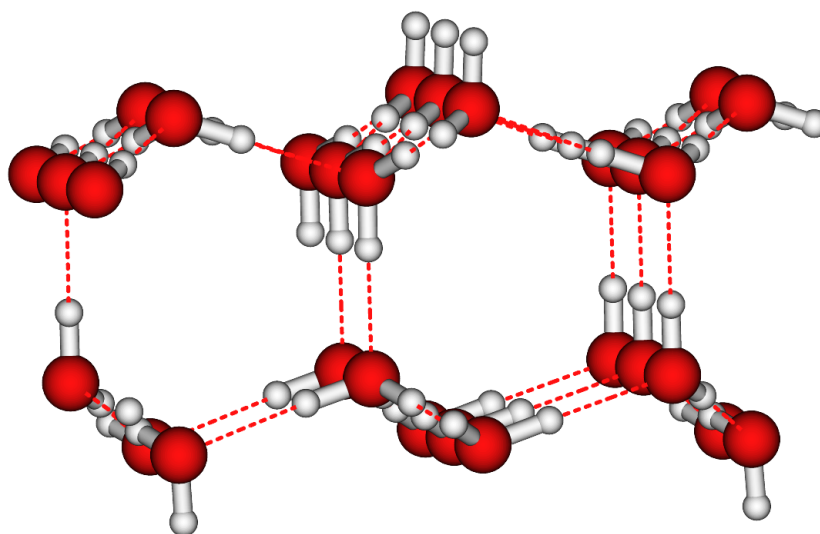


Figure 6.1. Structure de la glace hexagonale P-Ice

La glace ainsi modélisée, est appelée P-ice [42]. Le modèle choisi présente une structure parfaitement périodique, bien qu'expérimentalement notre glace ne soit pas parfaitement organisée. Des études expérimentales [43] et théoriques [44] ont montré que la glace poreuse présente une structure organisée à courte distance. Toutefois, cette organisation s'étend à une échelle suffisamment grande par rapport à la taille des molécules adsorbées. L'hypothèse de prendre alors une surface cristalline pour modéliser la glace n'apparaît pas comme contradictoire et de bons résultats ont pu être obtenus au laboratoire lors de l'étude de différents adsorbats tests (Ar, C₂H₂, C₂H₄, CO, N₂ ...) [45].

L'approche périodique a pour avantage de tenir compte des effets collectifs et coopératifs des liaisons hydrogène de la glace en faisant intervenir les molécules d'eau du réseau.

Pour notre étude, nous avons choisi de décrire le système avec une base d'orbitales 6-31G(d,p) appliquée sur les atomes de la surface de glace et sur ceux de la molécule adsorbée (l'acide isocyanique, Chapitre 2, Partie 2).

La surface de glace amorphe peut être représentée par un ensemble de clusters de forme hexagonale comprenant donc six molécules d'eau (Figure 6.2.). Sur ce modèle, trois sites d'adsorption de surface possibles sont caractérisés pour différents adsorbats qui sont : les groupements OH libres (**dH**), les oxygènes libres (**dO**) et les oxygènes tétracoordinés (**s4**).

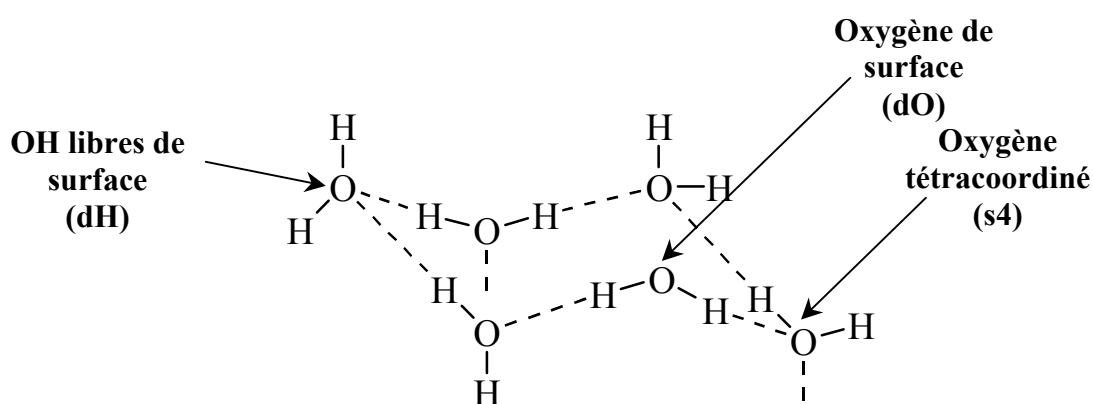


Figure 6.2. Motif hexagonal d'une surface de glace

Cette représentation permet de distinguer trois types de molécules qui diffèrent par leur environnement pour conduire à trois sites d'adsorption différents :

- des molécules d'eau tricoordinées possédant un hydrogène non impliqué dans une liaison hydrogène. Ces groupements OH libres de la surface permettent d'avoir des sites d'adsorption, notés **dH**,
- des molécules d'eau tricoordinées possédant un doublet libre sur l'atome d'oxygène. Les sites d'adsorption formés correspondent à un oxygène libre de la surface et sont notés **dO**,
- des molécules d'eau tétracoordinées dont le tétraèdre est légèrement déformé par rapport à celui du solide. Elles forment les sites d'adsorption notés **s4**. Des expériences ont montré que des atomes d'argon ou de krypton, ou des petites molécules, comme CO ou N₂, pouvaient interagir avec ce site [35].

Chapitre 3. L'ammoniac

1. Introduction

L'ammoniac est, après l'eau, un des composés les plus abondants, dans les phases condensées du milieu interstellaire : dans les protoétoiles NGC7538 IRS9, W33A ... [46], dans les anneaux de Saturne [47] et dans trois des satellites de Galilée [48]. C'est aussi un constituant majeur de l'atmosphère et des satellites de Jupiter [49]. De nombreuses études vibrationnelles ont été réalisées, concernant sa structure moléculaire solide [50] et cristalline [51].

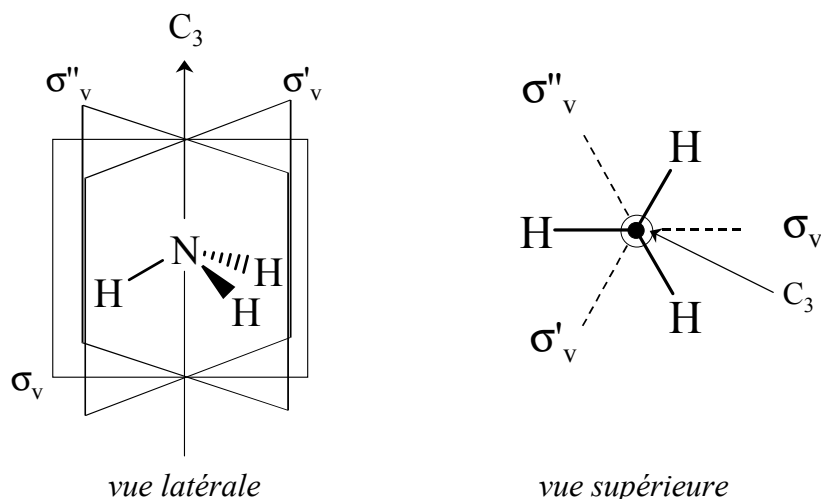
Nous verrons dans notre étude comment caractériser et préparer les différentes phases solides de l'ammoniac. Nous proposerons un modèle théorique pour une surface d'ammoniac. Notre étude commencera par une approche théorique et expérimentale de la molécule isolée.

2. Modélisation de la molécule d'ammoniac

Pour déterminer les paramètres géométriques et les fréquences théoriques de la molécule, nous avons procédé à des calculs quantiques avec deux méthodes : B3LYP et MP2 dans la base 6-31G(d,p).

Le groupe de symétrie de l'ammoniac est C_{3v} (Figure 2.1.). Elle présente six modes de vibration tous actifs en infrarouge : deux non dégénérés (A_1) et deux doublement dégénérés (E) suivant : $2 A_1 \oplus 2 E$.

Les différents paramètres relatifs à la géométrie optimisée de NH_3 sont reportés dans le tableau 2.1.

Figure 2.1. Plans et axes de symétrie dans NH_3

Les fréquences théoriques calculées et leurs attributions sont reportées dans le tableau 2.1. et comparées aux fréquences expérimentales obtenues pour NH_3 en phase gazeuse [52].

Paramètres	Symétrie	Phase gazeuse	MP2/6-31G(d,p)		B3LYP/6-31G(d,p)	
			Géométrie	Fréquences	Géométrie	Fréquences
r_{NH} (Å)			1,012		1,018	
θ_{HNN} (degrés)			106,05		105,73	
ν_{NH} sym. (ν_1)	A_1	3336,7		3559,9 (< 1)		3460,6 (< 1)
δ_{HNN} sym. (ν_2)	A_1	950,4		1122,7 (100)		1090,0 (100)
ν_{NH} asym. (ν_3)	E	3443,8		3716,2 (< 1)		3587,8 (< 1)
δ_{HNN} (ν_4)	E	1626,8		1725,4 (9,3)		1694,4 (9,3)

Tableau 2.1. Paramètres géométriques, fréquences théoriques (cm^{-1}) et intensités normalisées (entre parenthèses) des modes de vibration de NH_3 .

Les quatre modes de vibration obtenus sont représentés sur la figure 2.2.

- le mode ν_1 , correspond à l'élongation vibration symétrique (A_1) des liaisons NH.
- le mode ν_2 , correspond à la déformation angulaire symétrique (A_1) des liaisons NH (appelé aussi mode d'inversion).
- les modes ν_{3a} et ν_{3b} , correspondent à l'élongation antisymétrique doublement dégénérée (E) des liaisons NH.
- les modes ν_{4a} et ν_{4b} , correspondent à la déformation angulaire doublement dégénérée (E) entre les liaisons NH.

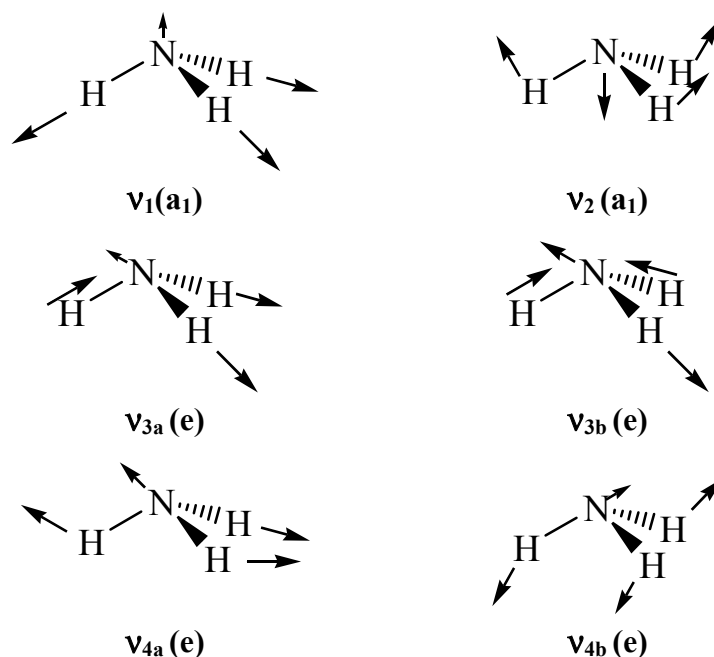


Figure 2.2. Représentations des modes de vibration de la molécule d'ammoniac isolée

3. Spectre de la molécule isolée en matrice d'argon

Le spectre infrarouge de NH₃ isolé en matrice cryogénique d'argon (1/100) à 10 K, présente dans les différentes régions relatives aux modes fondamentaux de la molécule, de nombreuses structures de type rotationnelle sensibles à une modification de la température. Ces structures indiquent que la molécule peut partiellement tourner dans la cage d'argon. D'autre part, l'existence d'un mouvement d'inversion (mode v₂) pour la molécule de NH₃ peut induire un dédoublement des niveaux de vibration qui complique alors le spectre en augmentant le nombre de bandes de rotation, ce dédoublement est dû à un phénomène quantique d'effet tunnel.

L'inversion de l'azote et la rotation de l'ammoniac en matrice d'argon, ont été mises en évidence par Milligan et *al.* [53].

Le spectre infrarouge présente de surcroît l'existence de nombreuses bandes appartenant à des polymères, (NH₃)_n, avec n ≥ 2. Ces bandes sont sensibles à la concentration relative en NH₃ dans la matrice déposée, mais aussi aux effets de recuits. Sur les spectres enregistrés à 10 K après un recuit à 20 K (b), et à 10 K après un recuit à 30 K (c), nous observons, en raison de la diffusion des molécules dans la matrice, que l'intensité des bandes d'adsorption relatives au monomère (m) diminue, tandis que les

intensités relatives aux espèces de type dimère (d), trimère (t) et multimère (M) d'ordre supérieur augmentent.

Lorsque la matrice commence à s'évaporer ($T > 35$ K), les molécules de NH_3 s'associent par des liaisons hydrogène pour former des agrégats en concentration plus importante.

Les différents modes de vibration observés sont reportés dans le tableau 3.1.

Modes	Fréquences Théoriques	Fréquences Expérimentales	Fréquences Expérimentales [54]	Attributions
ν_3	3587,8	3446	3447,3	monomère
		3400	3400,7	dimère
		3390	3391,0	trimère
		3377	3378,0	multimères
ν_1	3460,6	3345	3345,4	monomère
		3310	3310,8	dimère
			3306,0	trimère
		3305	3304,0	multimères
$2\nu_4$	3388,8	3242	3242,4	dimère
		3235	3238,8	monomère
		3236	3236,0	trimère
		3231	3232,0	multimères
		3210	3212,0	trimère
		3204	3207,0	multimères
			3199,0	multimères
ν_4	1694,4	1646	1647,0	multimères
		1644	1645,0	trimère
		1638	1638,9	monomère
		1636		Q(1)
		1630	1631,0	dimère
		1621		Q(0)
		1616		P(1)
		1047	1047,0	multimères
		1017	1018,0	trimère
		1000	999,8	dimère
ν_2	1090,0	990		R(1)
		974	974,3	monomère
		961		P(1)
		955		Q(0)

Tableau 3.1. Fréquences expérimentales et théoriques (cm^{-1}) de l'ammoniac isolée en matrice cryogénique d'argon à 10 K

Les spectres enregistrés à 10 K (a), à 10 K après recuit à 20 K (b) et à 10 K après recuit à 30 K (c), des recuits de la matrice de NH_3 sont représentés dans les trois régions spectrales des modes de NH_3 sur les figures 3.1., 3.2. et 3.3. Les espèces observées sont notées sur les spectres : monomères (m), dimères (d), trimères (t) et multimères (M).

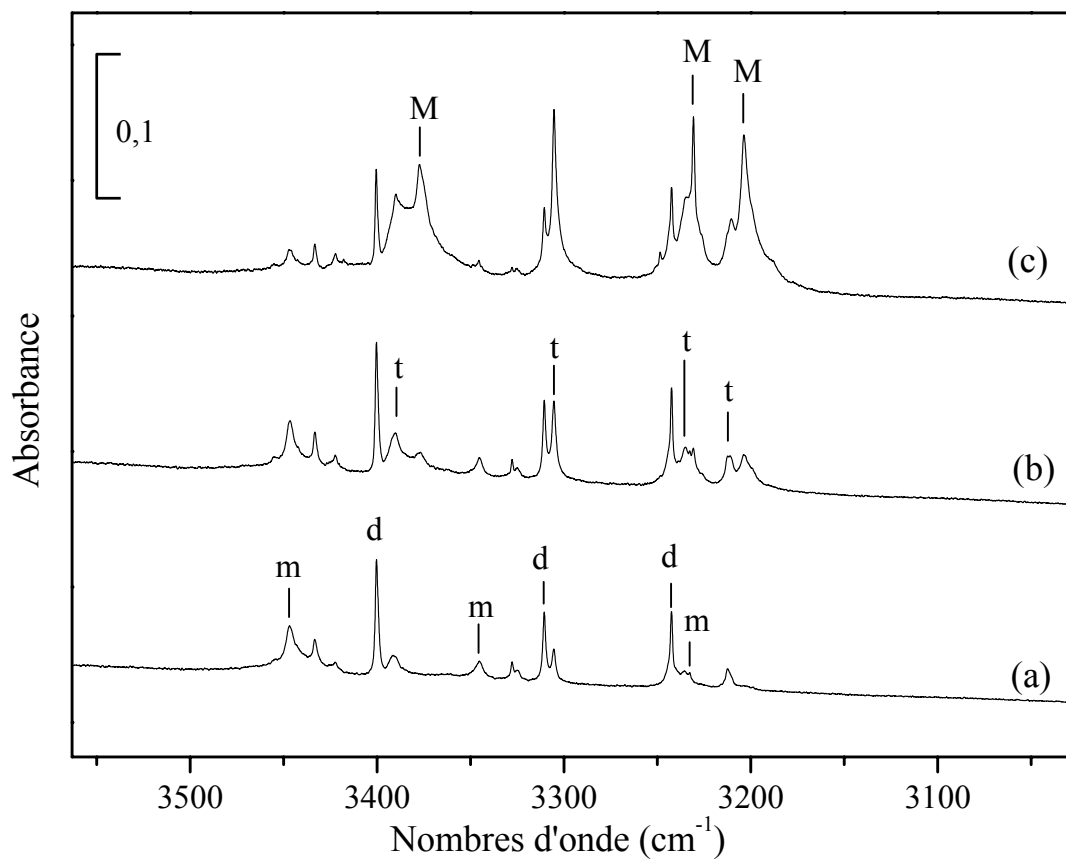


Figure 3.1. Région du mode ν_1 et ν_3 de NH_3 $3560 - 3040 \text{ cm}^{-1}$.

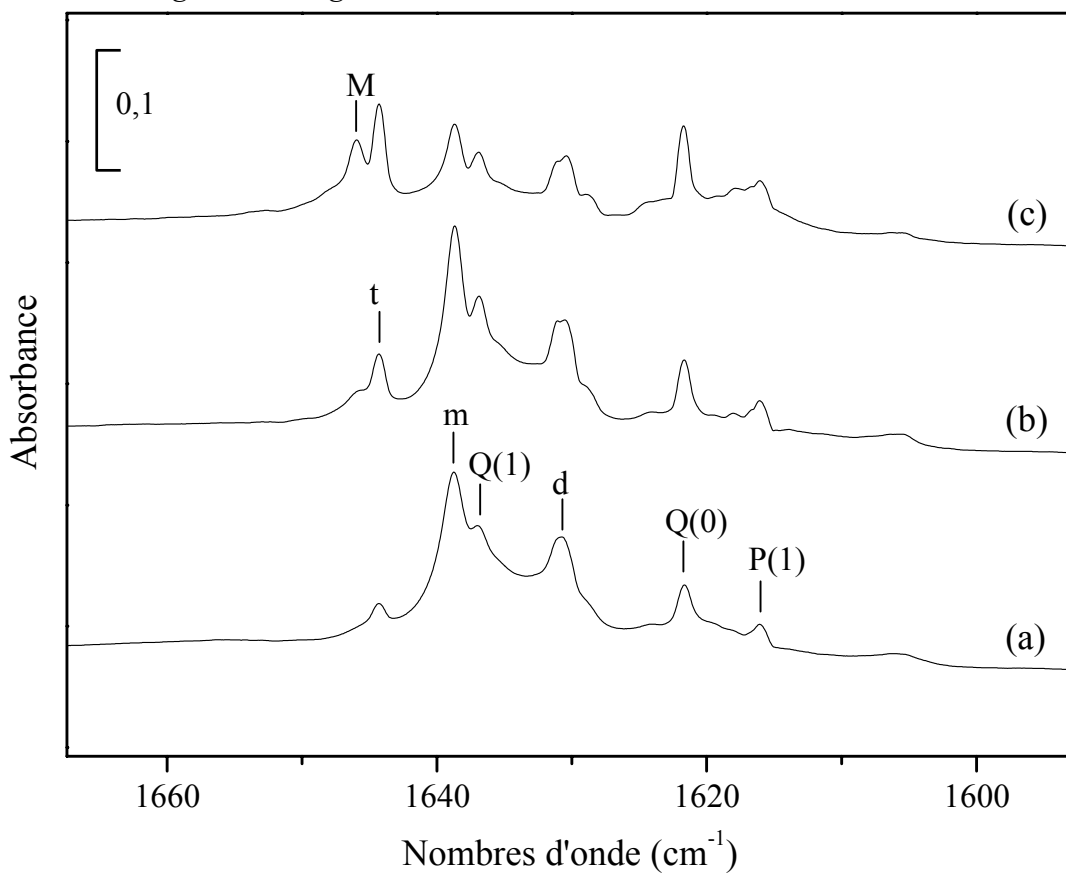


Figure 3.2. Région du mode ν_4 de NH_3 $1670 - 1590 \text{ cm}^{-1}$
 (a) 10 K; (b) 10 K après recuit à 20 K; (c) 10 K après recuit à 30 K.

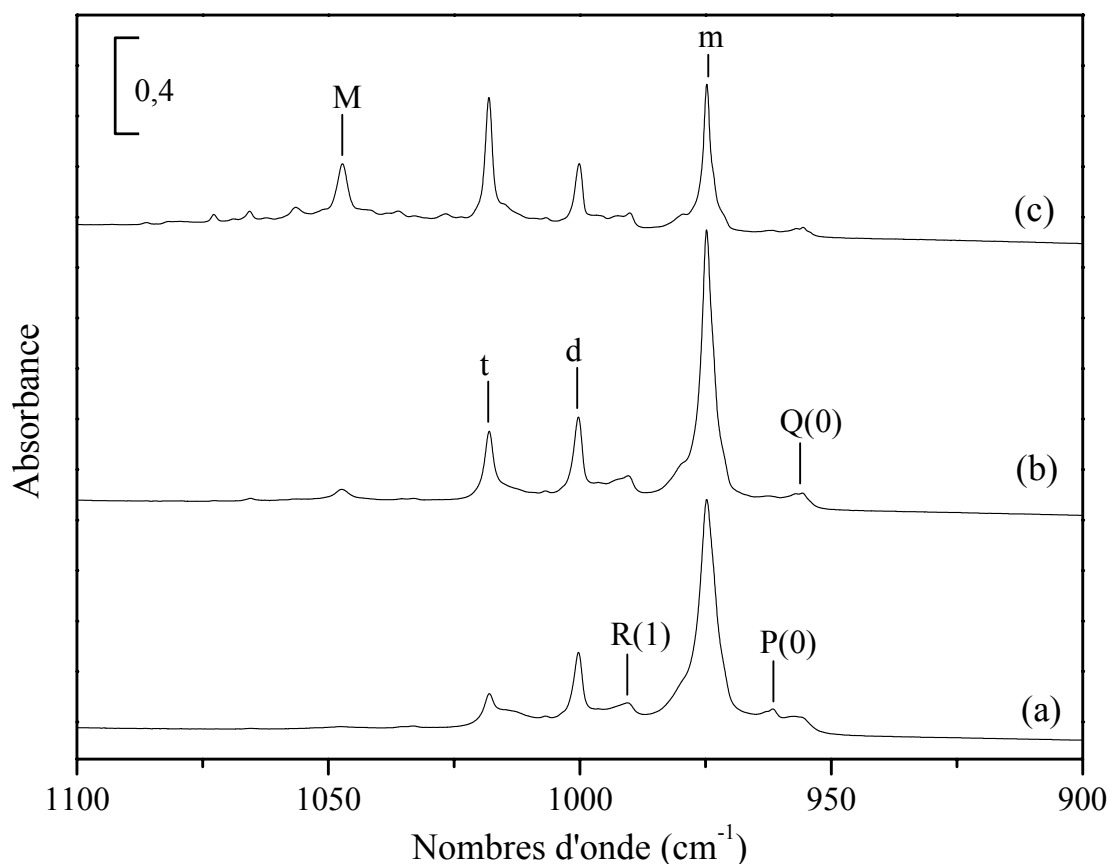


Figure 3.3. Région du mode ν_2 de NH_3 1100 - 900 cm^{-1}
 (a) 10 K; (b) 10 K après recuit à 20 K; (c) 10 K après recuit à 30 K.

4. Les différentes phases cristallines

Plusieurs phases existent pour l'ammoniac solide en fonction des domaines de température : amorphe, métastable et cubique.

Les premiers à avoir étudié ce type de film sont Reding et Hornig [55]; par la suite Staats et Morgan [56] ont montré que la phase cubique observée par Reding et Hornig était une phase métastable (II) et qu'il existait quatre phases de l'ammoniac solide : amorphe, métastable (I), métastable (II) et cubique. Les études menées par Ferraro et *al.* en 1980 [52], montrent l'existence de seulement trois phases. En effet, ils estiment que l'attribution des différentes phases observées par Staats et Morgan est ambiguë. Une bande présente à 3000 cm^{-1} suggère que le solide formé est contaminé par de l'eau (ν_{OH}) et qu'il s'agit en réalité d'un hydrate d'ammoniac. La glace d'ammoniac présente donc, trois phases distinctes : amorphe, métastable et cubique. Pourtant, une deuxième forme métastable a été mise en évidence par Mauer et McMurdie [57] lors d'études par rayons

X. Ils ont montré que la forme métastable peut en fait présenter deux orientations préférentielles différentes qui correspondent à une même forme métastable.

Pipes *et al.* [58] ont obtenu des résultats identiques à ceux de Ferraro *et al.* [52] et ont enregistré le spectre infrarouge de l'ammoniac solide à basse température et caractérisé les trois phases.

Ce spectre présente les quatre modes fondamentaux notés de ν_1 à ν_4 , respectivement à 3210, 1075, 3375 et 1625 cm^{-1} , et par un mode de réseau noté ν_5 à 530 cm^{-1} .

Phase amorphe : cette surface est préparée en déposant NH_3 solide à 20 K, le mode de vibration du réseau (ν_5) comme les modes autres présentent une structure de bande large.

Phase métastable : cette phase s'obtient en déposant NH_3 vers 77 K, elle se caractérise par la présence de trois bandes de même intensité dans la région du mode ν_2 (1062, 1067, 1100 cm^{-1}) et d'un dédoublement de la bande correspondant au mode ν_3 (3362, 3382 cm^{-1}).

Phase cubique : elle est obtenue par élévation de la température de la phase métastable jusqu'à 110 K et reste stable jusqu'à 150 K mais peut être préparée en déposant le solide directement à cette température.

Cette phase est la plus stable, et présente des bandes caractéristiques à 1100 - 1075 cm^{-1} (ν_2), 1650 cm^{-1} (ν_4), 3382 - 3362 cm^{-1} (ν_3), et 3210 cm^{-1} (ν_1). La bande à 3280 cm^{-1} est attribuée à l'harmonique $2\nu_4$. Ce dernier mode est particulièrement intense en spectrométrie Raman. [53]

Modes	Gaz	Liquide	Amorphe (20 K)	Métastable (88 K)	Cristalline (119 K)
ν_5			530		
ν_2	950,4	1058	1075	1062 1067 1100	1057 1100
ν_4	1626,8	1630	1625		1490 1592 1620 1650
$2\nu_4$	3219,1 } 3336,7 }	3230	3290	3285	3280
ν_1			3210	3220	3210
ν_3	3443,8	3360	3375	3362 } 3375 }	3367 } 3374 }

Tableau 4.1. Fréquences expérimentales des différentes phases de NH_3 [52]

La phase cubique est décrite par Olovsson et *al.* [51] comme un site C_3 appartenant à un groupe spatial $P2_13$ avec quatre molécules par cellule élémentaire, 6 modes internes actifs et 5 externes (3 de rotation et 2 de translation).

Lorsque nous préparons un film d'ammoniac en déposant un mélange NH_3/Ar (15/500), nous observons à 45 K la présence des bandes caractéristiques de la phase amorphe et, par augmentation de la température à 110 K, de la phase cubique.

Dans nos conditions, nous n'observons pas la phase métastable, mais un changement spectral vers 70 K conduit à la phase cubique qui désorbe au-dessus de 120 K.

Modes	Amorphe (20K)		Cristalline (110K)	
	Ferraro et <i>al.</i>	Notre étude	Ferraro et <i>al.</i>	Notre étude
ν_5	530			
ν_2	1075	1071	1057 } 1100 }	1075 } 1100 }
ν_4	1625	1628	1490 1592 1620 1650	1459 1567 ? 1650
$2\nu_4$	3290	3287	3280	3291
ν_1	3210	3211	3210	3211
ν_3	3375	3373	3367 } 3374 }	3362 } 3381 }

Tableau 4.2. Fréquences obtenues pour l'ammoniac amorphe et cristallin dans notre étude et celle de Ferraro et *al.* [52]

Les spectres relatifs aux phases amorphes et cristallines de l'ammoniac sont représentés sur la figure 4.1. Les deux phases sont obtenues par élévation progressive de la température à 110 K d'une glace amorphe préparée à 45 K par dépôt d'un mélange gazeux composés de NH_3 et d'argon (15/500).

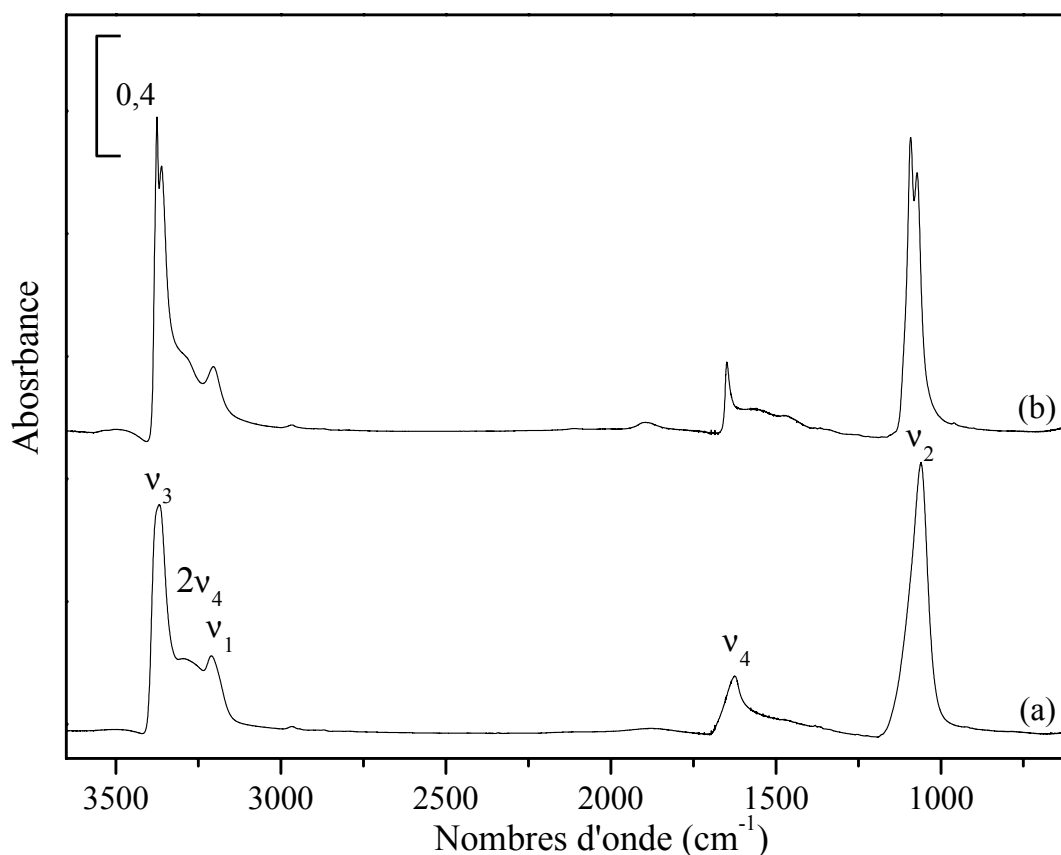


Figure 4.1. Dépôt NH_3/Ar (15/500) à 45 K
(a) 45 K; (b) 110 K.

5. Modélisation d'une surface d'ammoniac

A notre connaissance, aucune étude théorique de cette surface n'a été réalisée, nous nous sommes donc basés sur des études cristallographiques rendant compte d'un cristal d'ammoniac.

La structure de la glace d'ammoniac a été déterminée à l'aide d'études de diffraction des rayons X réalisées par Olovsson et *al.* [51] et par diffraction des neutrons réalisée par Reed et *al.* [59]. Quatre molécules se trouvent dans une unité cubique à faces centrées $P2_13$.

Les coordonnées des atomes de la maille, ont été optimisées avec la méthode DFT, et combinée avec une base d'ondes planes. Tous les calculs sont réalisés en utilisant le code CASTEP [60].

Après optimisation, une déviation à la symétrie cubique est observée. NH_3 est trouvé dans un site orthorhombique. Les paramètres des atomes de la maille sont reportés dans

le tableau 5.1. Pour comparaison, les coordonnées (u' , v' , w') des quatre atomes d'azote de la maille élémentaire de la structure expérimentale sont reportées dans le tableau 5.1. Les paramètres de la maille élémentaire a' , b' , et c' sont égaux à 5,138 Å.

Atomes	u	v	w	u'	v'	w'
N ₁	-0,05495	-0,04550	-0,03581	0,0	0,0	0,0
N ₂	0,55495	0,04550	0,46419	0,5	0,0	0,5
N ₃	0,05495	0,45450	0,53581	0,0	0,5	0,5
N ₄	0,44505	0,54550	0,03581	0,5	0,5	0,0
H ₅	-0,15076	0,01427	0,12533			
H ₆	0,10251	-0,15455	0,01803			
H ₇	0,00760	0,11788	-0,13448			
H ₈	0,65076	-0,01427	0,62533			
H ₉	0,39749	0,15455	0,51803			
H ₁₀	0,49240	-0,11788	0,36552			
H ₁₁	0,15076	0,51427	0,37467			
H ₁₂	-0,10251	0,34545	0,48197			
H ₁₃	-0,00760	0,61788	0,63448			
H ₁₄	0,34924	0,48573	-0,12533			
H ₁₅	0,60251	0,65455	-0,01803			
H ₁₆	0,50760	0,38212	0,13448			

Tableau 5.1. Coordonnées optimisées (u , v , w) pour quatre molécules de NH₃ inscrites dans une maille orthorhombique (Groupe d'espace, N°19. P2₁3: constantes du réseau $a = 5,142$ Å, $b = 5,175$ Å, $c = 5,198$ Å).

La maille élémentaire obtenue est représentée sur la figure 5.1. et la surface modélisée sur la figure 5.2.

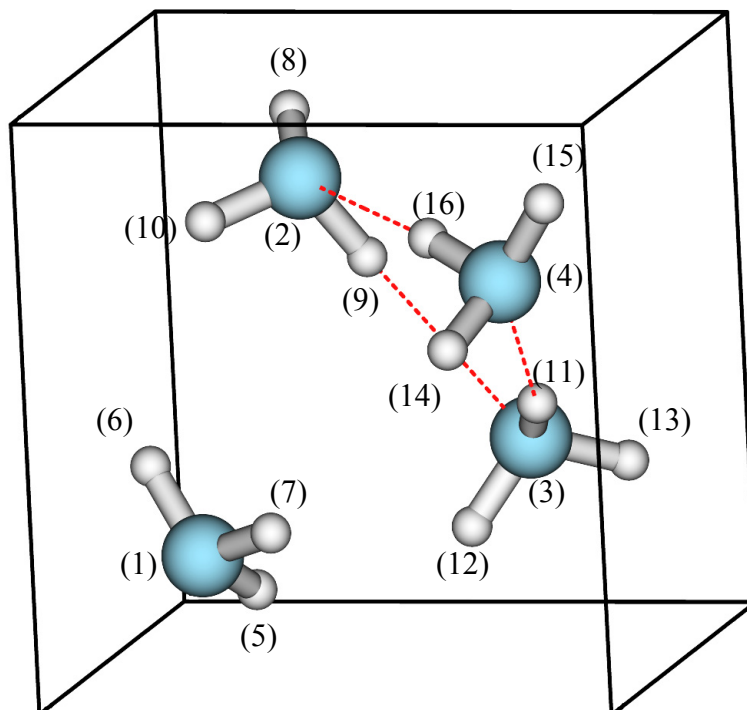


Figure 5.1. Représentation d'une maille élémentaire optimisée

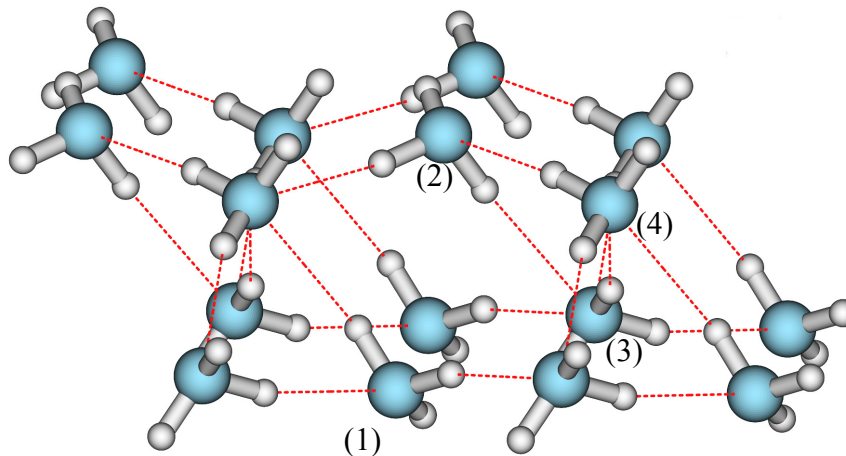


Figure 5.2. Surface optimisée de NH_3

La particularité de cette surface, est que chaque molécule d'ammoniac est liée par liaison hydrogène à ses six plus proches voisins. Ainsi, elle est liée par ses trois hydrogènes et partage le doublet libre de son azote avec trois hydrogènes des trois molécules voisines. Chaque liaison hydrogène formée, entre un atome d'hydrogène et un azote, a une distance de $2,37 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Chaque azote est à une distance de $3,37 \pm 0,4 \text{ \AA}$ de son azote voisin le plus proche. Les liaisons hydrogène forment un angle N-H...N de

$163,3^\circ \pm 1,5^\circ$. Toutes ces valeurs théoriques qui sont en excellent accord avec celles trouvées par Olovsson et *al.* [51] sont reportées dans le tableau 5.2.

Paramètres		Méthodes	
		Diffraction par rayon X	Théorie
N...H	(Å)	$2,374 \pm 0,028$	$2,37 \pm 0,1$
N...N	(Å)	$3,349 \pm 0,003$	$3,37 \pm 0,4$
N-H...N	(degrés)	$164,0 \pm 1,7$	$163,3 \pm 1,5$

Tableau 5.2. Comparaison des paramètres expérimentaux et théoriques pour une surface d'ammoniac

Dans la suite de notre étude, ce modèle nous servira de base pour représenter l'adsorption de l'acide isocyanique sur une surface d'ammoniac.

Bibliographie de la Partie 1

- [1] L.E. Snyder, D. Buhl, *Astrophys. J.*, 177, **1972**, 619.
- [2] D. Buhl, L.E. Snyder, E. Edrich, *Astrophys. J.*, 177, **1972**, 625.
- [3] L.E. Snyder, D. Buhl, *Nature Phys. Sci.*, 243, **1973**, 45.
- [4] P.M. Solomon, A.A. Penzias, K.B. Jefferts, R.W. Wilson *Astrophys. J. (Letters)*, 1885, **1973**, L63.
- [5] R.L. Brown, *Astrophys. J.*, 248, **1981**, L119.
- [6] D.C. Lis, D.M. Mehringer, D. Benford, M. Gardner, T.G. Phillips, D. Bockelée-Morvan, N. Biver, P. Colom, J. Crovisier, D. Despois, H. Rauer, *Earth, Moon, and Planets*, 78, **1999**, 13.
- [7] W.A. Schutte, P.A. Gerakines T.R. Geballe, J.M. Greenberg, E.F. van Dishoeck, *Astron. Astrophys.*, 309, **1996**, 633.
- [8] J.V. Kean, A.G.G.M. Tielens, A.C.A. Boogert, W.A. Schutte, D.C.B. Whittet, *Astron. Astrophys.*, 376, **2001**, 254.
- [9] L. d'Hendecourt, E. Dartois, *Spectrochim. Acta Part A*, 57, **2001**, 669.
- [10] Y.L. Sheludyakov, F.Z. Shubareva, V.A. Golodov, *Russ. J. Appl. Chem.*, 67, **1994**, 780.
- [11] (a) N. Groving, A. Holm, *Acta Chem. Scand.*, 19, **1965**, 1768.
(b) U.S. Pat. 4,372,934, IPC C 01 C 3/14. *Method for Production of Isocyanic Acid.*
(c) U.S. Pat. 4,389,386, IPC C 01 C 3/14. *Isocyanic Acid Production by Catalitic Oxidation of HNC via Palladium-Promoted Silver Catalyst.*
(d) Eur. Pat. 0,124,704 IPC C 01 C 3/00. *Technology and Device for Producing Ammonia and Isocyanic Acid Mixture with Low Content of Cyanuric Acid.*
- [12] E.A. Werner, J. Gray, *Sci. Proc. Royal Dubl. Soc.*, 24, **1946**, 77.
- [13] M. Linhard, *Z. Anorg. Chem.*, 236, **1938**, 200.
- [14] G. Herzberg, C. Reid, *Disc. Faraday Soc.*, 9, **1950**, 92.
- [15] Y.L. Sheludyakov, F.Z. Shubareva, V.A. Golodov, *Russ. J. Appl. Chem.*, 67, **1994**, 1080.
- [16] A. Schmidt, *Monatsh. Chem.*, 101, **1970**, 866.

- [17] R.A. Ashby and R.L. Werner, *J. Mol. Spectr.*, 18, **1965**, 184.
- [18] G.T. Fujimoto, M.E. Umstead and M.C. Lin, *Chem. Phys.*, 65, **1982**, 197.
- [19] B.J. Belson, A.N. Strachan, *Chem. Soc. Rev.*, 11, **1982**, 41.
- [20] K. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.*, 79, **1980**, 323.
- [21] J.H. Teles, G. Maier, B.A. Hess, L.J. Schaad, M. Winnewisser, B.P. Winnewisser, *Chem. Ber.*, 122, **1989**, 753.
- [22] A.P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, 100, **1996**, 16502.
- [23] M.S. Lowenthal, R.K. Khanna, M.H. Moore, *Spectrochim. Acta Part A*, 58, **2002**, 73.
- [24] E.L. Gibb, D.C.B. Whittet, W.A. Schutte, A.C.A. Boogert, J.E. Chiar, P. Ehrenfreund, P.A. Gerakines, J.V. Keane, A.G.G.M. Tielens, E.F. van Dishoek, O. Kerkhof, *Astrophys. J.*, 536, **2000**, 347.
- [25] D.C.B. Whittet, W.A. Schutte, A.G.G.M. Tielens, A.C.A. Boogert, T. de-Graauw, P. Ehrenfreund, P.A. Gerakines, F.P. Helmich, T. Prusti, E.F. van Dishoek, *Astron. Astrophys.* 315, **1996**, L357.
- [26] P. Jenniskens, D.F. Blake, *Science*, 265, **1994**, 755.
- [27] C. Lobban, J.L. Finney, W.F. Kuhs, *Nature*, 391, **1998**, 268.
- [28] N. Piétri, T. Chiavassa, A. Allouche, J.P. Aycard, *J. Phys. Chem. A*, 101, **1997**, 1093.
- [29] G.P. Ayers, D.E. Pulling, *Spectrochim. Acta*, 32A, **1976**, 1629.
- [30] J.P. Devlin, *J. Phys. Chem.*, 96, **1992**, 6185.
- [31] V. Buch, J.P. Devlin, *J. Chem. Phys.*, 94, **1991**, 4091.
- [32] V. Buch, J.P. Devlin, *J. Chem. Phys.*, 98, **1993**, 4195.
- [33] B. Rowland, J.P. Devlin, *J. Chem. Phys.*, 94, **1991**, 812.
- [34] B. Rowland, N.S. Kadagathur, J.P. Devlin, V. Buch, T. Feldman, M.J. Wojcik, *J. Chem. Phys.*, 102, **1995**, 8328.
- [35] C. Manca, *Thèse de l'Université de Provence*, **2002**.
- [36] F. Borget, T. Chiavassa, A. Allouche, J.P. Aycard, *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 449.
- [37] I. Couturier-Tamburelli, T. Chiavassa, J. Pourcin, *J. Phys. Chem. B*, 103, **1999**, 3677.
- [38] F. Borget, T. Chiavassa, A. Allouche, F. Marinelli, J.P. Aycard, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 10668.
- [39] E. Mayer, R. Pletzer, *Nature*, 319, **1986**, 298.
- [40] P. Jeniksen, S.F. Banham, D.F. Blake, M.R.S. McCoustar, *J. Chem. Phys.*, 107, **1997**, 1232.

-
- [41] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Moetti, M. Causa, N.M. Harrison, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL 98 user's manual*, **1998**, Università di Torino.
- [42] (a) C. Pisani, S. Casassa, P. Ugliengo, *Chem. Phys. Lett.* 1253, **1996**, 201.
(b) S. Casassa, P. Ugliengo, C. Pisani, *J. Chem. Phys.*, 106, **1997**, 8030.
(c) G. Bussolin, S. Casassa, C. Pisani, P. Ugliengo, *J. Chem. Phys.*, 108, **1998**, 9516.
- [43] W. Langel, H.W. Flegler, E. Knözinger, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, 98, **1994**, 81.
- [44] A. Allouche, P. Verlaque, J. Pourcin, *J. Phys. Chem. B*, 102, **1998**, 89.
- [45] C. Manca, A. Allouche, *J. Chem. Phys.*, 114, **2001**, 4226.
- [46] S.B. Charnley, P. Ehrenfreund, Y.-J. Kuan, *Spectrochim. Acta Part A*, 57, **2001**, 685.
- [47] G.P. Kuiper, D.P. Cruikshank, U. Fink, *Sky and Telescope*, 39, **1970**, 14.
- [48] U. Fink, N.H. Dekkers, H.P. Larson, *Astrophys. J. Lett.*, 179, **1973**, L155.
- [49] G.P. Kuiper, "*The atmospheres of the Earth and Planets*" edited by G.P. Kuiper University of Chicago, Chicago, **1952**.
- [50] E.L. Wagner, D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 18, **1950**, 296.
- [51] I. Olovsson, D.H. Templeton, *Acta Cryst.* 12, **1959**, 832.
- [52] J.R. Ferraro, G. Sill, U. Fink, *Appl. Spectr.*, 34, **1980**, 525.
- [53] D.E. Milligan, R.H. Hexter, K. Dressler, *J. Chem. Phys.* 34, **1961**, 1009.
- [54] S. Süzer, L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 5131.
- [55] F.P. Reding, D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 19, **1951**, 594 .
- [56] P.A. Staats, H.W. Morgan, *J. Chem. Phys.*, 31, **1959**, 554.
- [57] F.A. Mauer, H.F. McMurdie, *American Crystallographic Association Meeting*, June **1958**.
- [58] J.G. Pipes, J.A. Roux, A.M. Smith, H.E. Scott, *AIAA Journal*, 16, **1978**, 984.
- [59] J.W. Reed, P.M. Harris, *J. Chem. Phys.* 35, **1961**, 1730.
- [60] V. Milman, B. Winkler, J. White, C. Pickard, M. Payne, E. Akhmatkaya, R. Nobes, *Int. J. Quantum Chem.* 77, **2000**, 895.

Partie 2

Réactivité de l'acide isocyanique

avec des surfaces de glace

Chapitre 1. Caractérisation de l'ion Isocyanate OCN

1. Introduction

Détectée en 1979 par Soifer et *al.* [1] dans la protoétoile W33A, la bande notée "XCN" et située à 4,62 μm (2167 cm^{-1}), a fait l'objet de nombreuses études pour déterminer son attribution. Depuis, cette bande a été également observée sur d'autres spectres ISO de protoétoiles [2], comme celui de NGC7538 IRS9 [3] présenté sur la figure 1. L'appellation toujours donnée à cette bande par les astrophysiciens, résulte du fait qu'elle fut attribuée dans un premier temps à un groupement $\text{C}\equiv\text{N}$ par Lacy et *al.* [4], puis à des composés de type nitriles ($\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$) [5] et isonitriles ($\text{X}-\text{N}\equiv\text{C}$) [6] attachés à un fragment de molécule de structure inconnue (X).

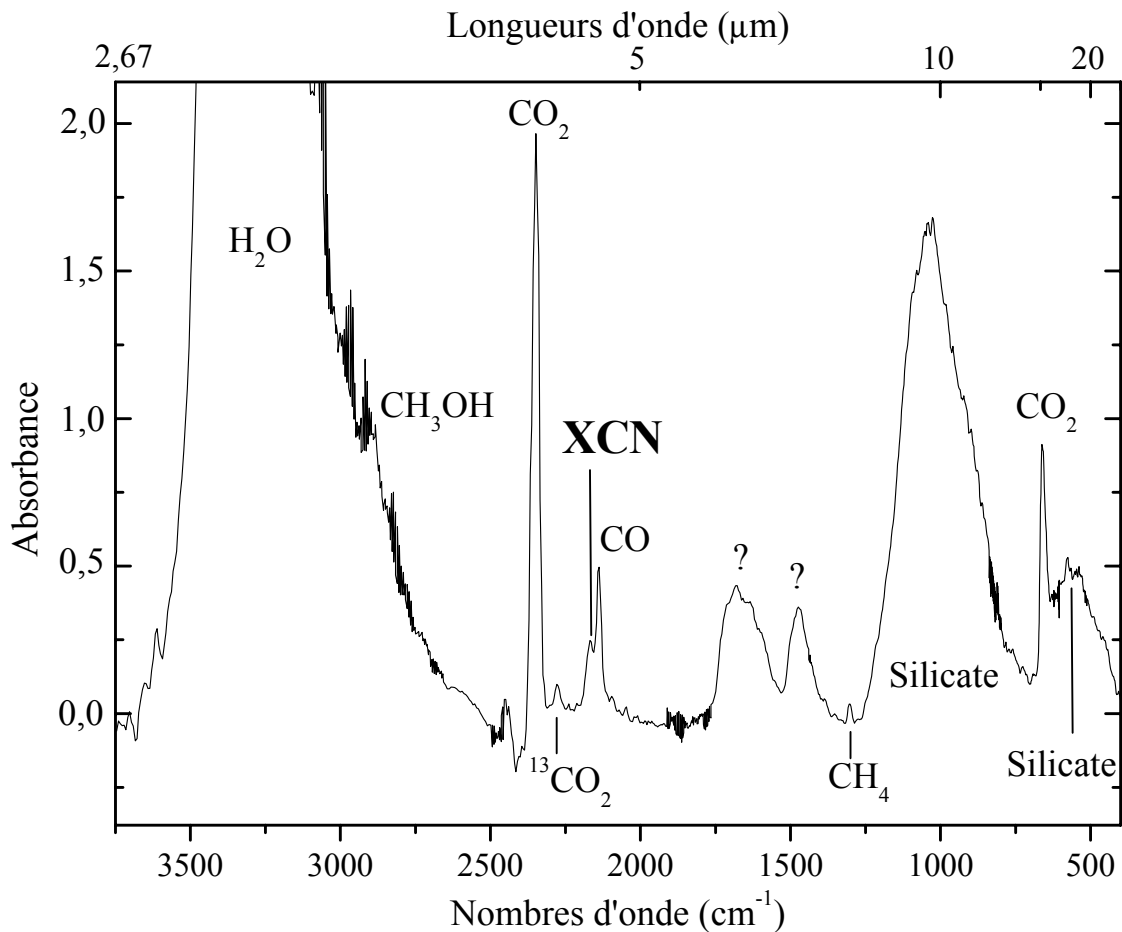


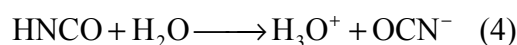
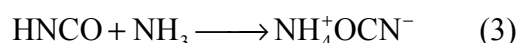
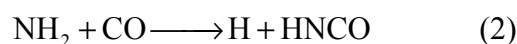
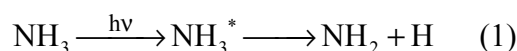
Figure 1. Spectre ISO NGC7538 IRS9 [3]

2. Obtention de la bande "XCN": irradiations de mélanges complexes

Plusieurs études en laboratoire ont été menées sur des irradiations de mélanges complexes (modèles de glace sales) constitués de NH_3 , CO , H_2O , ... afin de tenter d'obtenir une bande d'absorption similaire à celle observée dans les spectres ISO [7].

De récents travaux, comme ceux de Schutte et *al.* [8] ou encore Demyk et *al.* [9], ont tenté de montrer que la bande "XCN" pouvait être attribuée à la présence de l'ion isocyanate OCN^- .

Nous rappelons que cet ion peut être obtenu lors de la photolyse de mélanges $\text{CO}:\text{NH}_3$ [10] ou $\text{CO}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ [6] selon le mécanisme réactionnel impliquant les réactions, notées de (1) à (4) :



HNCO produit peut réagir ultérieurement avec NH_3 ou H_2O afin de produire les ions NH_4^+ et OCN^- ou H_3O^+ et OCN^- .

Pour aider à déterminer la nature chimique du composé à l'origine de cette bande "XCN", des études de substitutions isotopiques ont été effectuées. Les déplacements de fréquences observés permettent de déterminer quels atomes sont à l'origine de la bande "XCN".

3. Caractérisation de l'espèce XCN par irradiation UV de mélanges isotopiques

De nombreuses expériences d'irradiation UV large bande de mélanges contenant de l'eau, de l'ammoniac [11] ou du méthanol [12] substitués isotopiquement ont été réalisées afin de déterminer l'influence des différents atomes substitués sur la position de la bande observée à 4,62 μm .

Les résultats présentés dans ce chapitre concernant ces études de substitutions isotopiques, sont ceux obtenus par Bernstein et *al.* [13].

3.1. Irradiation UV de mélanges $^{13}\text{CO}:\text{NH}_3$, $\text{CO}:^{15}\text{NH}_3$, $\text{C}^{18}\text{O}:\text{NH}_3$

Lors de l'irradiation UV de ces mélanges, à basse température (12 K) les grandeurs observées pour les déplacements de fréquences par rapport à la bande obtenue pour le mélange $\text{CO}:\text{NH}_3$, sont reportées dans les figures 3.1. et 3.2. et plus loin dans le tableau 3.1.

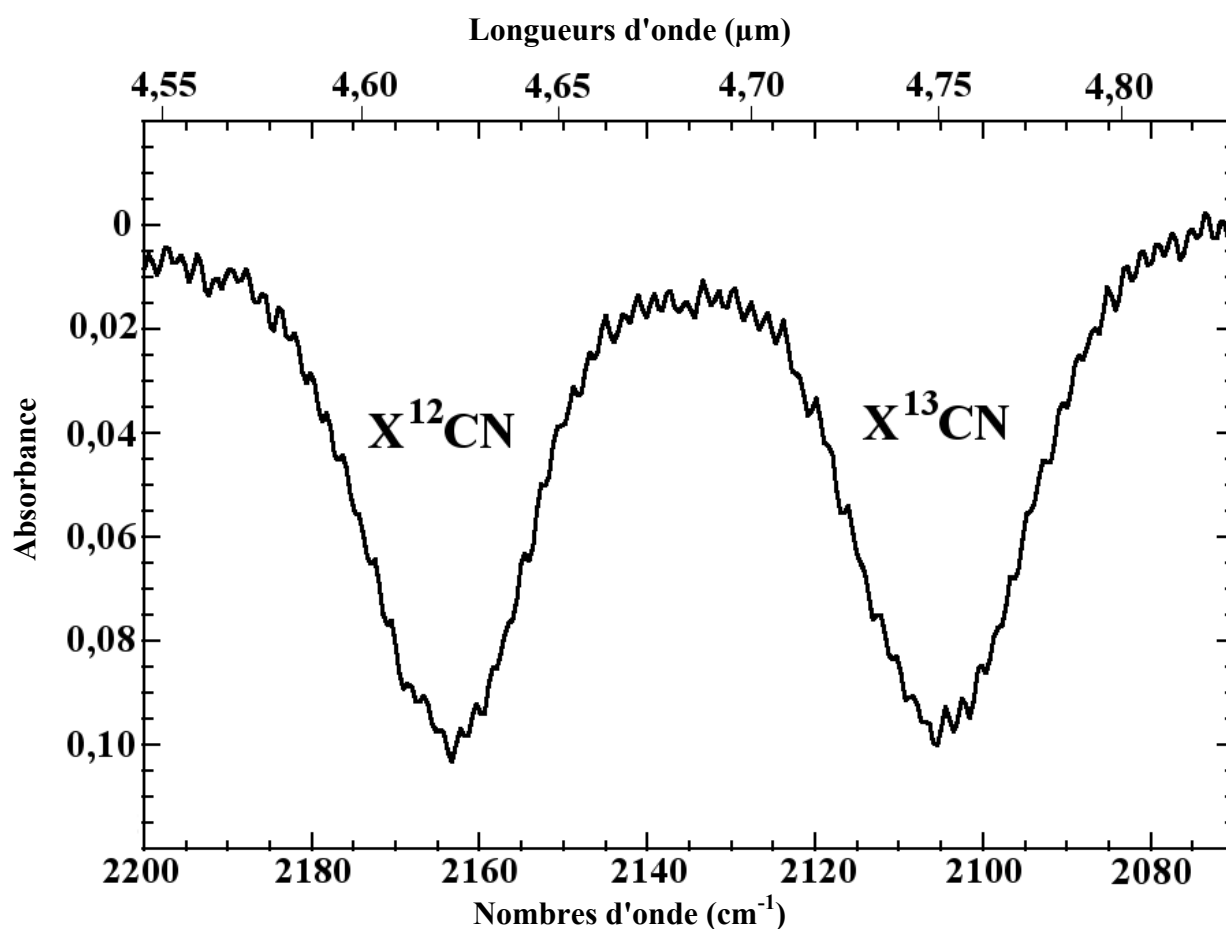


Figure 3.1. Production de la bande "XCN" à partir de l'irradiation UV de $^{12}\text{CO}:\text{NH}_3$ pour un mélange 1:1:2 à 12 K (d'après Bernstein et *al.* [13]).

Les valeurs obtenues pour ^{13}C (-58 cm^{-1}) et ^{15}N (-18 cm^{-1}) confirment la présence des deux espèces C et N comme composants directement responsables de la bande "XCN". Ce qui est en accord avec les premières observations qui suggéraient que

cette bande pouvait résulter de la vibration de groupements nitriles ($X-C\equiv N$) ou isonitriles ($X-N\equiv C$).

De plus, l'absence d'autres pics (en plus des deux observés sur la figure 3.1.) produits lors de l'irradiation UV d'un film de $^{12}CO:^{13}CO:NH_3$ (1:1:2) suggère que le groupement à l'origine de "XCN" ne contient qu'un atome de carbone. En effet, si la molécule formée contenait plusieurs atomes de carbone substitués, les pics additionnels résulteraient de la combinaison de multiples substitutions. Ainsi, pour deux atomes de carbones, les différentes substitutions isotopiques obtenues seraient $^{12}C:^{12}C$, $^{12}C:^{13}C$, $^{13}C:^{12}C$ et $^{13}C:^{13}C$.

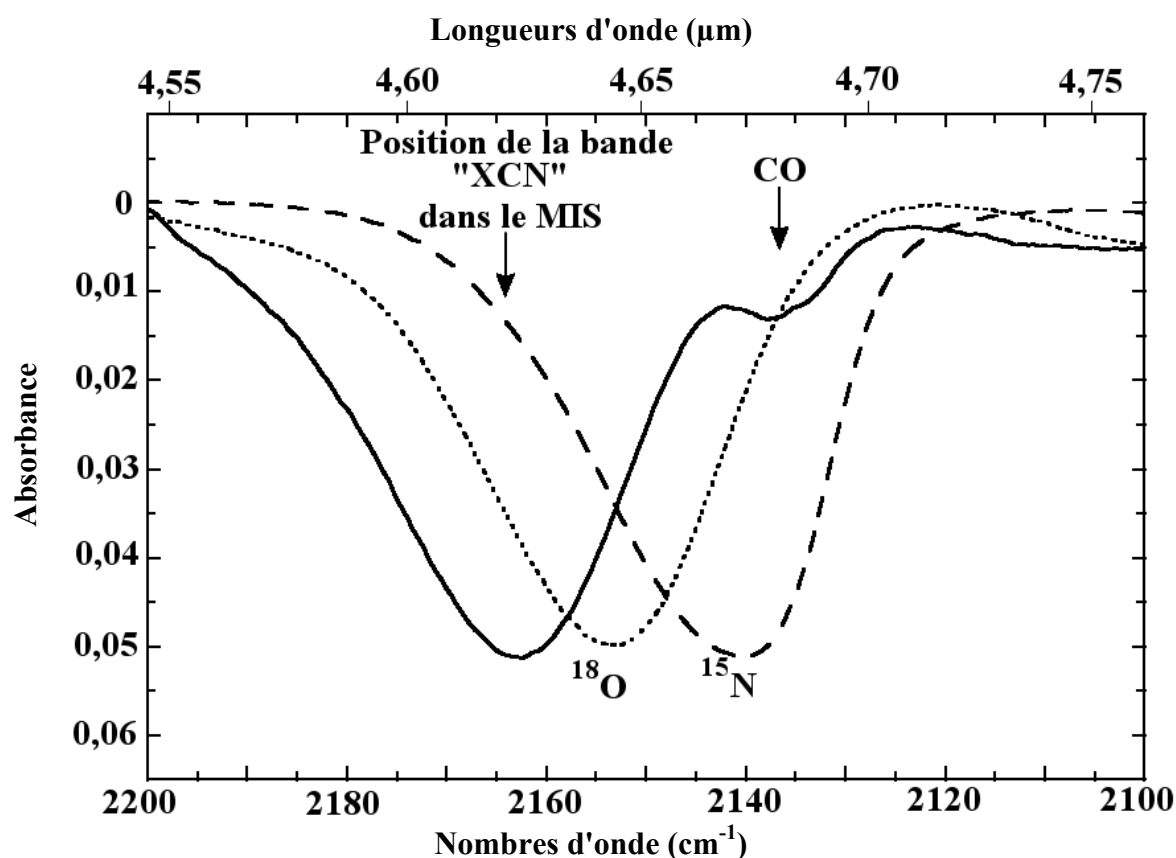


Figure 3.2. Production de la bande "XCN" à partir de l'irradiation UV de $CO:NH_3$ (trait plein), $C^{18}O:NH_3$ (trait pointillés serrés) et $CO:^{15}NH_3$ (trait pointillé) pour des mélanges 1:1 à 12 K (d'après Bernstein et al. [13]).

Les substitutions des atomes O et N par ^{18}O et ^{15}N , induisent des déplacements de fréquences respectivement de -9 et -19 cm^{-1} (Figure 3.2.). Ces résultats sont cohérents avec ceux que l'on peut attendre pour des déplacements de fréquences impliquant la présence de tels atomes.

Ces trois déplacements de fréquences observés pour ^{13}C , ^{15}N , et ^{18}O (respectivement 58, 19, et 9 cm^{-1}) sont en accord avec une espèce possédant un groupement fonctionnel $\text{C}\equiv\text{N}$ et un atome d'oxygène lié à ce groupement.

3.2. Irradiation UV de mélanges $\text{CO}:\text{ND}_3$

Lors de l'irradiation UV de mélanges $\text{CO}:\text{ND}_3$, la substitution de l'hydrogène par le deutérium, conduit à un faible déplacement de fréquence de -8 cm^{-1} par rapport à la bande obtenue pour le mélange $\text{CO}:\text{NH}_3$ (Figure 3.3. et Tableau 3.1).

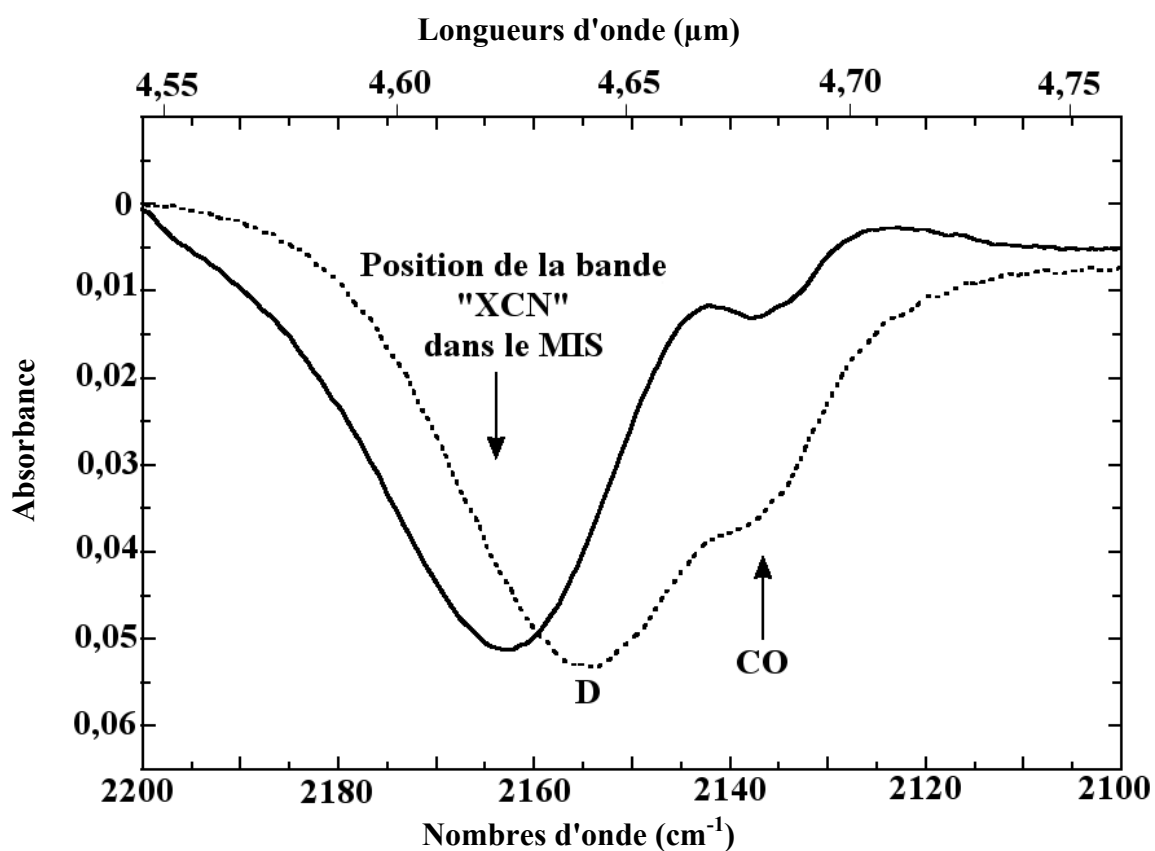


Figure 3.3. Production de la bande "XCN" à partir de l'irradiation UV de mélanges 1:1 $\text{CO}:\text{NH}_3$ (trait plein) et $\text{CO}:\text{ND}_3$ (trait pointillé) à 12 K (d'après Bernstein et al. [13]).

Ce déplacement indique que l'atome d'hydrogène n'est pas inclus dans l'espèce responsable de la bande "XCN" à 2165 cm^{-1} . En effet, un déplacement plus important aurait été enregistré. Cependant, il joue un rôle dans la modification de cette bande. Une explication à ce déplacement est que l'espèce XCN est sensible aux effets

d'environnement, c'est-à-dire aux interactions avec les molécules de NH_3 ou à l'ion ammonium, NH_4^+ , formé.

Isotopes	Substitution Isotopique	Positions (cm^{-1})	Δv^a (cm^{-1})
$^{12}\text{C}, ^1\text{H}, ^{16}\text{O}, ^{14}\text{N}$	Aucune	2163	0
$^{12}\text{C}, ^{13}\text{C}, ^1\text{H}, ^{16}\text{O}, ^{14}\text{N}$	$^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$	2154, 2096	-58 ^b
$^{12}\text{C}, ^2\text{H}, ^{16}\text{O}, ^{14}\text{N}$	$^1\text{H} \rightarrow ^2\text{H}$	2155	-8
$^{12}\text{C}, ^1\text{H}, ^{18}\text{O}, ^{14}\text{N}$	$^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$	2154	-9
$^{12}\text{C}, ^1\text{H}, ^{16}\text{O}, ^{15}\text{N}$	$^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$	2144	-19

$$^a\Delta v = v(\text{XCN}) - 2163$$

$$^b\Delta v = v(\text{X}^{13}\text{CN}) - v(\text{X}^{12}\text{CN})$$

Tableau 3.1. Position et déplacements de fréquences par rapport à la fréquence initiale (2163 cm^{-1}) de la bande "XCN" en fonction des substitutions isotopiques

4. Conclusion

Les expériences d'identification en laboratoire de la bande "XCN" à partir de l'irradiation de mélanges isotopiques à basse température, montrent que l'ion isocyanate est le meilleur candidat pour l'attribution la bande "XCN" observée dans le milieu interstellaire à $4,62 \mu\text{m}$.

Lors de ces expériences, d'autres bandes de l'ion OCN^- , attribuées aux modes $2\nu_2$, ν_1 et ν_2 , ont pu être mises en évidence respectivement à 1295 , 1210 et 630 cm^{-1} . Cependant, ces dernières, du fait de leurs très faibles intensités, n'ont jamais pu être détectées dans les spectres ISO des protoétoiles.

Nous tenterons donc, dans la suite de notre travail, d'apporter notre contribution sur les conditions de formation de l'ion OCN^- . En particulier, nous étudierons les processus thermiques impliquant les réactions pouvant se produire entre l'acide isocyanique, HNCO , et des molécules telles que H_2O ou NH_3 présentes dans le manteau de glace constituant les grains interstellaires.

Chapitre 2. Réactivité de l'acide isocyanique avec l'eau

Nous avons vu que l'eau est un composé majeur des glaces interstellaires. L'acide isocyanique étant lui présent dans la phase gazeuse, il est important de savoir si ces deux molécules peuvent interagir par adsorption, ou réagir entre elles pour conduire à la formation de nouvelles espèces.

Pour cela, nous avons étudié l'interaction entre HNCO et H₂O, dans un premier temps en matrice cryogénique d'argon, puis, dans un second temps, adsorbé sur une surface de glace d'eau. Nous avons terminé par l'étude d'un mélange de ces deux molécules, c'est-à-dire HNCO dans un environnement matriciel d'eau.

1. Etude d'un complexe HNCO:H₂O piégé en matrice cryogénique

1.1. Préparation d'une matrice d'acide isocyanique et d'eau

Une matrice cryogénique d'argon, d'un mélange composé d'acide isocyanique et d'eau, a été préparée dans des conditions similaires à celles de l'étude des différents constituants séparés : HNCO et H₂O. Cette matrice est obtenue en mélangeant les deux espèces en phase gazeuse, et addition du gaz matriciel. Afin de caractériser la formation de complexes, nous avons procédé à une étude préalable en concentration des différents composés. L'échantillon présenté, a été préparé par dépôt d'un mélange gazeux HNCO/H₂O/Ar pour les concentrations respectives 0,5/6/600, à une température de 20 K, et enregistré avec une résolution de 0,12 cm⁻¹.

Nous avons choisi de déposer notre échantillon à 20 K pour favoriser l'organisation des espèces dans la cage matricielle et favoriser la transparence de la matrice.

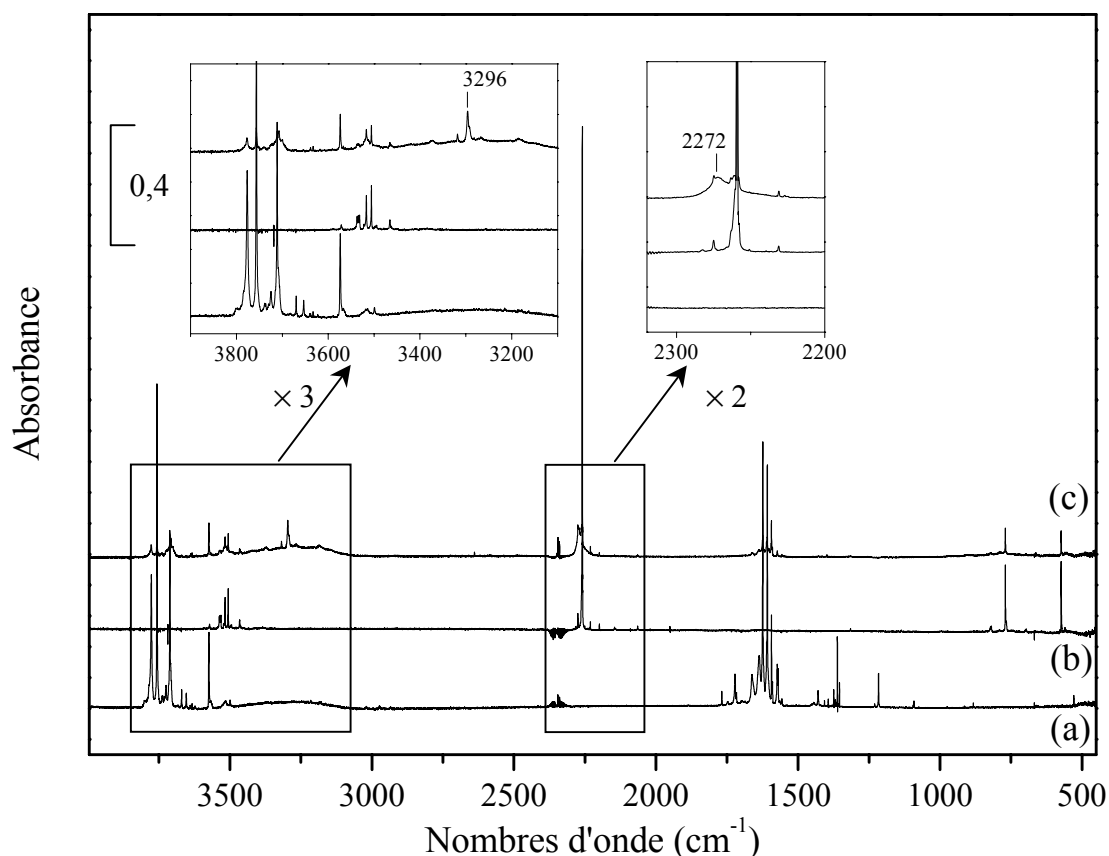


Figure 1.1. Spectres à 10 K de (a) $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 1/50 (b) HNCO/Ar 1/700 (c) $\text{HNCO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (0,5/6/600)

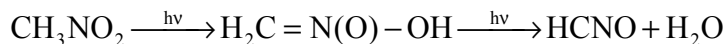
Par comparaison du spectre du mélange $\text{HNCO}/\text{H}_2\text{O}$ avec les spectres de l'eau et de l'acide isocyanique enregistrés dans les mêmes conditions, nous observons l'apparition de deux nouvelles bandes intenses:

- dans la région du mode ν_1 de HNCO à 3296 cm^{-1}
- dans la région du mode ν_2 de HNCO à 2272 cm^{-1} .

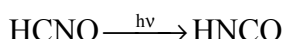
Ces deux bandes sont observées dans les régions des modes du monomère de HNCO , et sont susceptibles d'appartenir à un complexe 1:1 entre HNCO et H_2O impliquant une liaison hydrogène entre les deux molécules. Le mode ν_{NH} doit être déplacé vers les bas nombres d'onde de 215 cm^{-1} par rapport au monomère (3511 cm^{-1}) et le mode ν_{NCO} vers les hauts nombres d'onde de 13 cm^{-1} par rapport au monomère (2259 cm^{-1}), ainsi nous serions en présence d'un complexe dans lequel HNCO est le donneur de proton et H_2O l'accepteur, par conséquent le mode ν_{NH} doit être le plus perturbé. Les résultats obtenus ici corroborent ceux obtenus quelques années plus tôt par M. Jacox.

En effet, Jacox [14] a déjà observé une bande se formant à 3290 cm^{-1} lors de la photodécomposition du nitrométhane (CH_3ONO) en matrice d'argon. Elle suggéra que

cette bande correspondait au mode ν_1 de HNCO, déplacé vers les bas nombres d'onde, et résultait d'une liaison hydrogène entre HNCO et H₂O. Elle fit l'hypothèse de la formation d'un complexe produit par photoréactions successives :



suivi de l'isomérisation photochimique de HCNO (acide fulminique) en HNCO comme le suggéra Bondybey et *al.* [15] :



Afin de déterminer quelle est la structure relative à ce complexe, nous avons effectué des calculs *ab initio*.

1.2. Calculs *ab initio*

Pour déterminer la structure du complexe observé, nous devons modéliser toutes les conformations possibles et chercher celles qui conduisent, après optimisation, à une conformation stable. Nous pourrions alors comparer le spectre infrarouge expérimental avec le spectre des fréquences harmoniques calculées propres à chacune des géométries obtenues.

Ces calculs *ab initio* ont été effectués avec la méthode MP2 dans la base 6-31G(d,p).

1.2.1. Géométries et stabilités des complexes

L'eau et l'acide isocyanique sont simultanément donneur et accepteur de proton et sont connus pour former des liaisons hydrogène. Du fait de la répartition des charges partielles sur les deux molécules, nous pouvons envisager quatre types de complexe, représentés de façon schématique sur la figure 1.2. :

- Complexe **HO_w** : dans ce cas, HNCO possède un caractère électrophile et joue un rôle de donneur de proton, et présente une liaison hydrogène entre l'Oxygène de H₂O (**O_w**) et l'Hydrogène de HNCO.

- Complexe **OH_w** : dans ce cas, HNCO possède un caractère nucléophile et joue un rôle d'accepteur de proton, et présente une liaison hydrogène entre l'Hydrogène de H₂O (**H_w**) et l'Oxygène de HNCO.
- Complexe **NH_w** : ce complexe présente une liaison hydrogène entre l'Hydrogène de H₂O et l'Azote de HNCO:.
- Complexe **T** : ce complexe présente une interaction nucléophile - électrophile entre l'Oxygène de H₂O et le Carbone de HNCO.

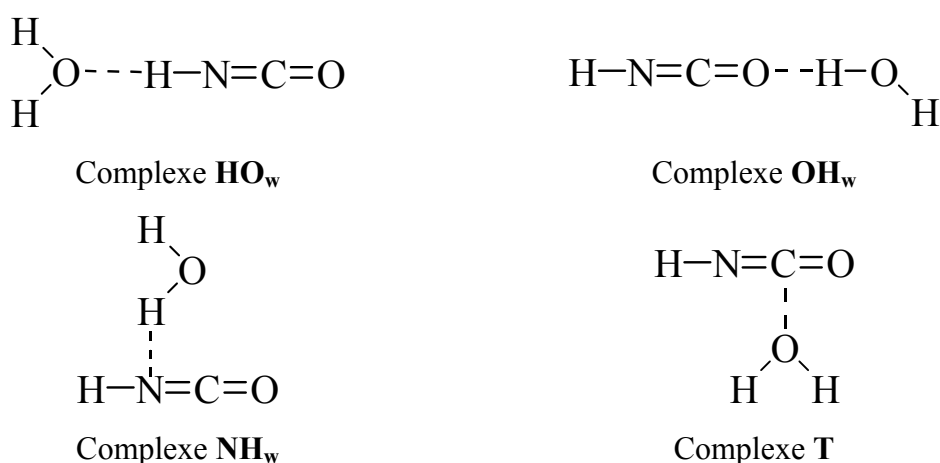


Figure 1.2. Géométries de départ envisagées pour la modélisation des complexes

De ces quatre structures de départ, seules deux conduisent, après optimisation de leurs géométries, à des conformations stables. Elles sont représentées sur la figure 1.3. Ces deux complexes ont tous deux une géométrie appartenant au groupe de symétrie Cs. Les différents paramètres géométriques sont reportés dans le tableau 1.1. avec leurs énergies de formation relatives.

- la première structure, la plus stable, correspond au complexe **HO_w**. La distance entre l'oxygène de H₂O et l'hydrogène de HNCO de 1,87 Å indique une liaison hydrogène forte entre ces deux molécules. Par rapport aux monomères de H₂O et HNCO, une légère augmentation des distances de liaison NH de HNCO et OH de H₂O est observée. L'énergie de complexation ($\Delta E(\text{BSSE})$) entre les deux molécules est de $-28,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et est déterminée par la relation décrite dans l'annexe 4:

$$\Delta E_{\text{BSSE}} = E_{\text{BSSE}}^{\text{Tot}}[\text{HNCO} : \text{H}_2\text{O}] - E_{\text{BSSE}}[\text{HNCO}] - E_{\text{BSSE}}[\text{H}_2\text{O}]$$

- la deuxième, moins stable de $23,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, correspond au complexe OH_w . Elle implique une liaison hydrogène entre l'oxygène de HNCO et l'hydrogène de l'eau, avec une distance de $2,18 \text{ \AA}$. Son énergie de complexation est plus faible et égale à $-8,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Pour confirmer la formation d'un de ces deux complexes, nous avons calculé le spectre vibrationnel relatif à ces deux structures.

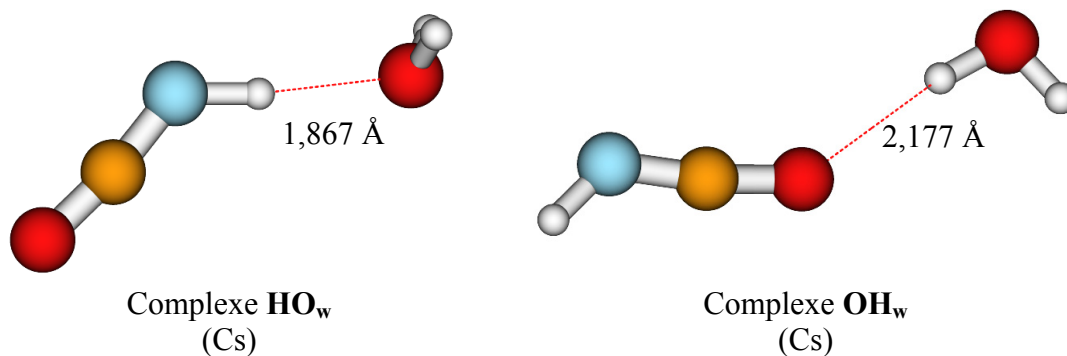


Figure 1.3. Structures optimisées pour les complexes $\text{HNCO:H}_2\text{O}$

1.2.2. Modélisation du spectre vibrationnel

La caractérisation de la structure présente en matrice cryogénique est réalisée par comparaison des déplacements de fréquences, théoriques et expérimentaux, obtenus par différence entre les fréquences des complexes HO_w et OH_w et celles des monomères de H_2O et de HNCO. Ces déplacements, obtenus à partir des spectres de la figure 1.1., sont reportés dans le tableau 1.2.

Les fréquences de vibration calculées pour le complexe OH_w sont peu différentes de celles des monomères. Ce n'est pas le cas pour le complexe HO_w où le mode ν_1 de HNCO est le plus affecté. Expérimentalement, ce mode est déplacé vers les bas nombres d'onde de 215 cm^{-1} . Cette valeur concorde avec celle obtenue théoriquement pour le complexe HO_w (255 cm^{-1}). De plus, nous remarquons aussi un bon accord pour les modes ν_2 de HNCO et ν_3 de H_2O , avec respectivement des déplacements expérimentaux de $+13$ et -17 cm^{-1} contre des déplacements théoriques de $+9$ et -15 cm^{-1} , ce qui conforte l'hypothèse de la présence du complexe HO_w .

espèces	ΔE (kJ/mol)	longueurs de liaisons (Å)						angles (deg)					
		H-N	N=C	C=O	H...O	H-O	O-H	HNC	NCO	CO...H	O...HO	NH...O	HOH
HNCO		1,005	1,226	1,185				124,4	171,8				
H₂O						0,961	0,961						103,9
Complexe OH_w	+23,3	1,004	1,221	1,187	2,177	0,963	0,961	126,6	171,6	143,7	179,6		103,5
Complexe HO_w	0	1,018	1,220	1,189	1,867	0,963	0,963	128,2	172,2			173,1	104,7

Tableau 1.1. Energies relatives par rapport au complexe **HO_w** et paramètres géométriques calculés (MP2/6-31G(d,p)) pour les complexes HNCO:H₂O

espèces	fréquences expérimentales					fréquences théoriques (MP2/6-31G(d,p))							attributions
	monomère		complexe			monomère		Complexe HO_w			Complexe OH_w		
	v	v	Int (%)	Δv_{exp}	v	v	Int (%)	Δv_{calc}	v	Δv_{calc}			
H₂O	v ₃	3739	3722	(1)	-17	4028	4013	(6,6)	-15	4024	(20)	-4	v _{OH} asym.
	v ₁	3639				3889	3881	(1,6)	-8	3894	(8,7)	5	v _{OH} sym.
	v ₂	1589	1590	(6)	1	1682	1674	(7,1)	-8	1697	(12,6)	15	δ_{HOH} sym.
HNCO	v ₁	3511	3296	(52)	-215	3791	3536	(100)	-255	3799	(34,6)	8	v _{NH}
	v ₂	2259	2272	(100)	13	2366	2375	(45,3)	9	2377	(100)	11	v _{NCO} asym.
	v ₃					1310	1315	(1)	5	1320	(0,4)	10	v _{NCO} sym.
	v ₄	770				794	898	(33)	104	763	(45,4)	-31	δ_{HNC}
	v ₆	697				610	624	(0,3)	14	606	(0,1)	-4	δ_{NCO}
	v ₅	573	575	(10)	2	559	559	(7,3)	0	563	(14,5)	4	δ_{NCO}

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

Intensités normalisées par rapport à la bande la plus intense, notées entre parenthèses.

Tableau 1.2. Déplacements de fréquences expérimentales et calculées (cm⁻¹) pour le complexe HNCO:H₂O (0,5/6/500 à 10 K) en MP2/6-31G(d,p)

Nous pouvons donc conclure qu'en matrice, nous sommes en présence du complexe HO_w dans lequel HNCO se comporte comme un donneur de proton. L'acide isocyanique interagit par une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau.

En considérant les résultats obtenus dans cette étude préliminaire en matrice, nous avons étudié successivement le comportement de HNCO adsorbé sur une surface de glace d'eau ou codéposé avec H_2O .

2. Etude de l'adsorption de l'acide isocyanique sur une surface de glace d'eau

2.1. Dépôt d'acide isocyanique sur une surface de glace amorphe

La glace amorphe a été préparée par dépôt d'eau entraînée à l'aide d'un gaz vecteur à 80 K, et ensuite refroidie à 10 K suivant le protocole décrit précédemment (Chapitre 2, Partie 1). L'acide isocyanique est ensuite déposé pur à 10 K en faible quantité (10^{-6} mol) sur la surface. L'ensemble est chauffé progressivement afin de suivre le comportement de HNCO sur la glace.

Nous avons vu que la caractéristique principale de la glace amorphe est la présence d'un mode de surface correspondant aux groupements OH libres de l'eau (**dH**), situé à 3695 cm^{-1} . Ce mode nous sert de sonde de surface de la glace, et nous permet de déterminer la nature de l'interaction entre HNCO et cette surface.

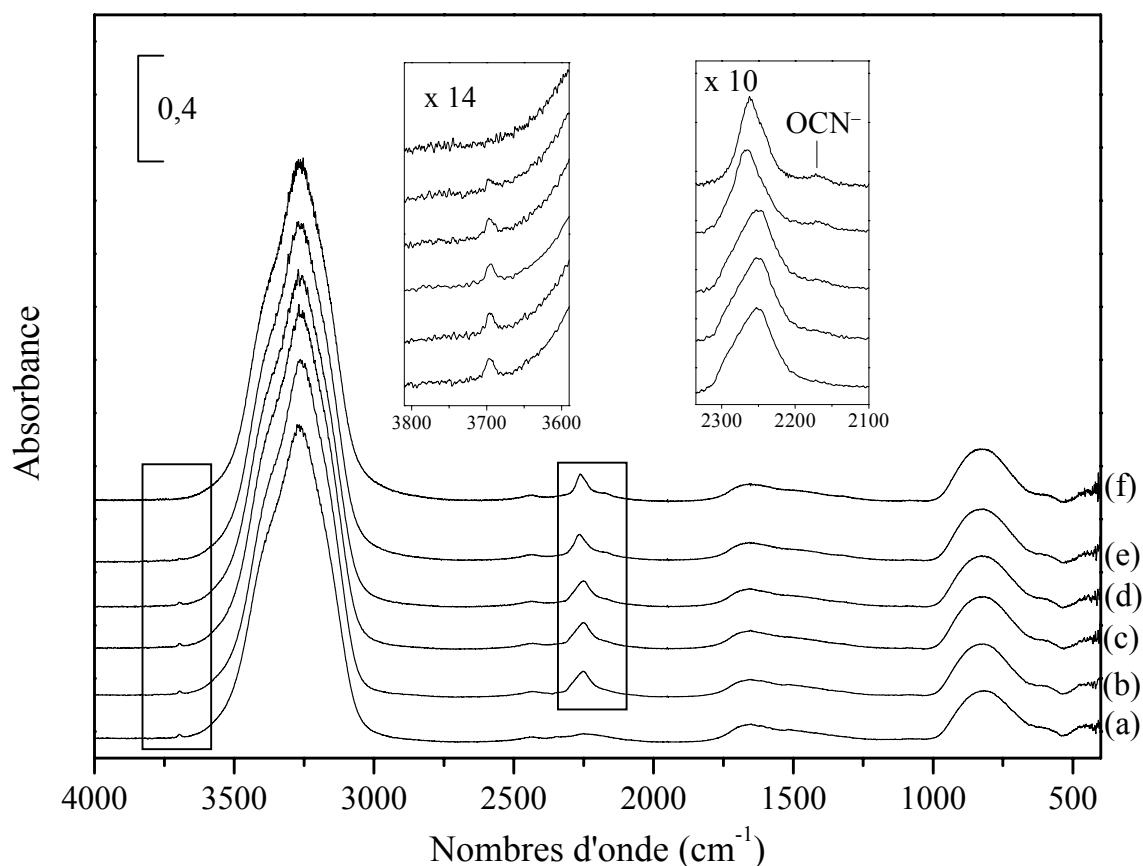
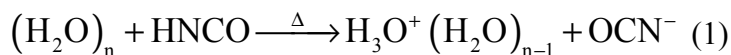


Figure 2.1. Adsorption de HNCO sur une surface de glace amorphe
 (a) Glace nue à 10 K; (b) Glace + HNCO à 10 K; (c) 80 K
 (d) 100 K; (e) 125 K; (f) 145 K;

Lorsque nous déposons HNCO sur notre surface de glace, nous pouvons constater que le groupement OH libre de surface n'est pas affecté (Figure 2.1.). Même lorsque nous élevons la température de l'échantillon, avec une vitesse constante de $0,9 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, nous n'observons une diminution de ce signal qu'à partir de 100 K et sa complète disparition à 145 K lorsque la glace devient cristalline. Cette évolution est comparable à celle obtenue pour la glace nue (Chapitre 2, Partie 1). Aucun changement en intensité n'est observé sur les bandes relatives à HNCO jusqu'à une température de 110 K.

Ce résultat montre donc que HNCO n'interagit pas avec les groupements OH libres de surface mais plutôt avec les sites correspondants aux Oxygènes libres de la surface de glace (**dO**). Ce résultat est donc en accord avec ceux obtenus précédemment en matrice d'argon, où HNCO interagit via son hydrogène avec l'oxygène de H_2O dans le complexe $\text{HNCO}:\text{H}_2\text{O}$ (Complexe **HO_w**).

L'analyse de la région du mode le plus intense de HNCO, le mode ν_2 , indique que la forme de raie et la position de cette bande à 2252 cm^{-1} sont les mêmes que celles observées dans le spectre de l'acide isocyanique solide. Elles sont similaires à celles observées sur le spectre publié par Lowenthal et *al.* [16] (Partie 1, Chapitre 1). Cette observation indique que HNCO est vraisemblablement adsorbé sur la glace sous la forme d'un agrégat solide. Aucun changement n'est observé quand l'échantillon est chauffé ($0,9\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à une température de 110 K. Au-delà de cette température, nous pouvons voir dans la région du mode ν_2 de HNCO l'apparition d'une bande de faible intensité à 2170 cm^{-1} . Cette bande, observable sur les spectres obtenus par différence avec ceux de la glace nue à la même température (Figure 2.1.), concorde avec celle de l'ion OCN^- [17]. Elle semble indiquer l'existence d'une réaction acido-basique entre HNCO et H_2O , conduisant à la formation de l'ion OCN^- . La nature des interactions existant entre HNCO et les molécules d'eau de la surface est favorable, dans ces conditions, à un transfert du proton de HNCO vers l'oxygène de H_2O . La formation de cet ion par une réaction de dissociation de HNCO sur la surface de glace peut donc se schématiser de la façon suivante:

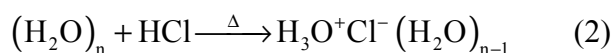


Cette réaction d'ionisation, se produit à une température critique de 110 K, à partir de laquelle une réorganisation de la surface de la glace commence à se produire. En effet, dès cette température, la glace commence à se transformer en glace cristalline. La diminution de l'intensité du mode des OH libres de surface indique que les pores se referment. Il est donc possible que cette réaction d'ionisation puisse être favorisée par l'incorporation des molécules de HNCO adsorbées dans le réseau de glace. Ainsi, l'ion OCN^- est formé en faible quantité à l'interface du film d'eau et d'acide isocyanique solide, les autres bandes de OCN^- correspondant aux modes $2\nu_2$, ν_1 et ν_2 , de plus faibles intensités, reportées par Lowenthal et *al.* à 1296 , 1206 et 630 cm^{-1} , ne sont pas observables.

Une observation similaire a été déjà faite lors de la désorption de l'ozone [18] et du cyanoacétylène [19] adsorbés sur des surfaces de glaces amorphes.

Nous n'avons pas pu détecter les réponses spectrales du contre-ion H_3O^+ dont les bandes de vibration attendues vers 3157 , 2560 , 1685 et 1065 cm^{-1} , respectivement attribuées aux modes ν_3 , ν_1 , ν_4 et ν_2 , doivent être recouvertes par celles de la glace [20]. Nous avons tenté par une méthode de spectroscopie de surface (HREELS : *High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*) de caractériser l'ion H_3O^+ . Mais nos expériences ne l'ont pas permis, l'ion hydronium étant probablement solvaté par les molécules d'eau au sein de la glace et non à sa surface.

Les résultats de cette étude, peuvent être comparés à ceux obtenus pour HCl adsorbé sur une surface de glace. Du fait de la valeur des différents pKa relatifs à HCl [21] et HNCO [22] nous constatons que HCl se dissocie sur la glace à une température plus basse que pour HNCO en formant des hydrates amorphes de HCl :



Afin de déterminer la possibilité de réactivité de HNCO au sein de la glace, avons par la suite piégé HNCO dans un environnement matriciel d'eau.

2.2. HNCO dans un environnement matriciel d'eau

Quand un mélange composé d'acide isocyanique et d'eau dans les proportions 1/10, est déposé à 10 K sur la fenêtre froide, nous observons la présence de deux épaulements qui ne sont pas observés sur les spectres infrarouge de HNCO et H_2O solides. Ces deux épaulements situés à 3591 et 2970 cm^{-1} , sont vraisemblablement des bandes d'absorption associées à la formation de complexes $\text{HNCO}:(\text{H}_2\text{O})_n$ dans le solide. Elles sont différentes de celles du complexe moléculaire $\text{HNCO}:\text{H}_2\text{O}$ préalablement observé en matrice. Ces deux modes peuvent être attribués au mode d'élongation ν_{NH} de HNCO. Les bandes les plus intenses de HNCO et H_2O correspondant aux modes ν_{OH} et $\nu_{\text{NCO asym}}$ sont aussi déplacées vers les bas nombres d'onde d'environ 40 et 10 cm^{-1} par rapport aux modes de HNCO et H_2O solides.

Lorsque nous élevons la température de notre échantillon, avec une vitesse de $0,7 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, les bandes de vibration relatives aux complexes $\text{HNCO}:(\text{H}_2\text{O})_n$ diminuent fortement d'intensité dès 130 K . A cette température, une nouvelle bande d'absorption

de faible intensité située à 2172 cm^{-1} est observée, alors que dans cette région seul le mode ν_{NCO} asym. situé à 2252 cm^{-1} et relative à HNCO solide existe. Cette bande, caractéristique de l'ion OCN^- précédemment observé, suggère une ionisation complète de HNCO comme indiqué dans la réaction (3) :

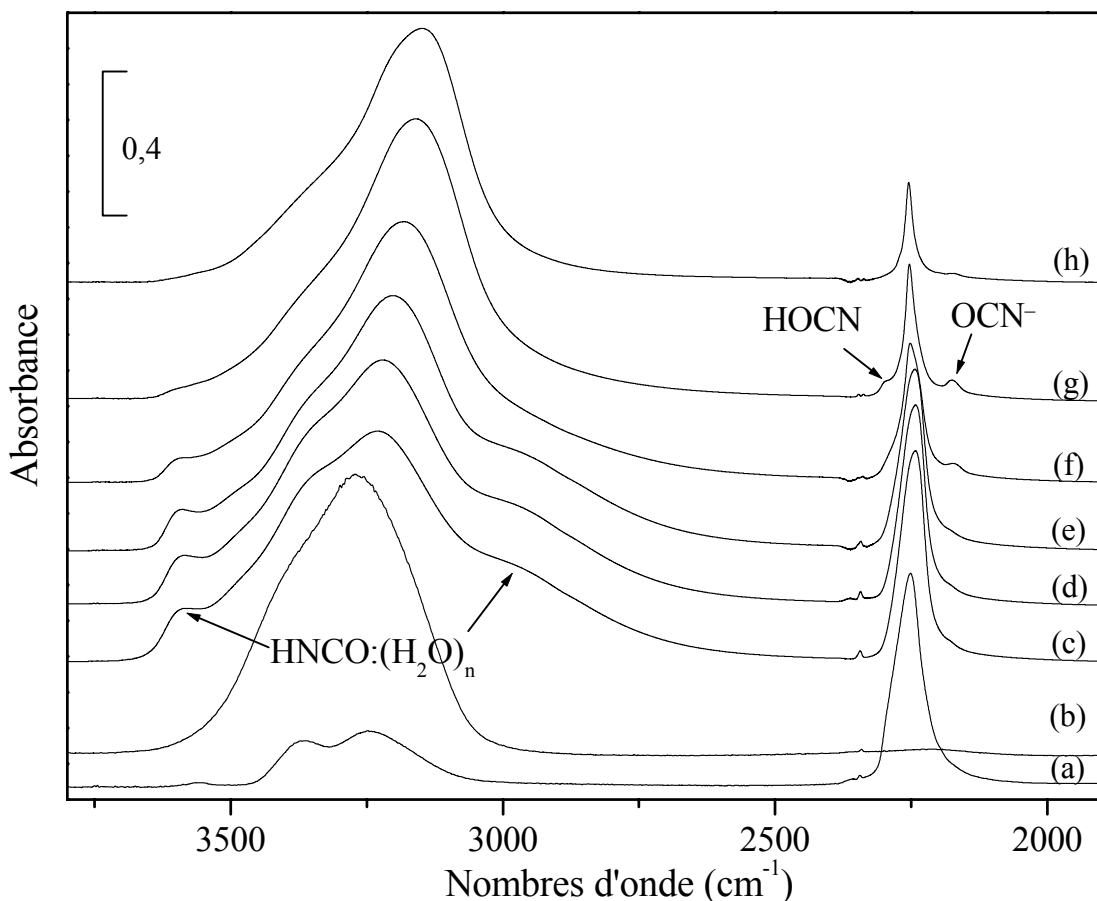
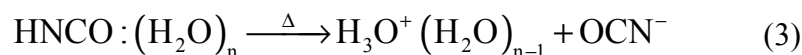
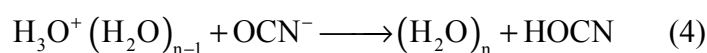


Figure 2.2. HNCO dans un environnement matriciel de H_2O (a) HNCO solide à 10 K; (b) H_2O solide à 10 K; (c) Mélange HNCO/ H_2O 10 K; (d) 50 K; (e) 110 K; (f) 130 K, $t = 0'$; (g) 130 K, $t = 30'$; (h) 150 K.

Il est à noter que dans le réseau de glace, OCN^- est formé en quantité plus importante que lorsque HNCO est adsorbé, comme le montre l'intensité de la bande à 2172 cm^{-1} . Malgré le fait que ces conditions favorisent la formation de OCN^- , nous n'observons toujours pas les autres bandes d'intensités plus faibles relatives à cet ion, ni les bandes d'absorption de l'ion hydronium hydraté : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$.

Si nous laissons le système évoluer à température constante (130 K), pendant 30 minutes environ, les bandes des complexes $\text{HNCO} : (\text{H}_2\text{O})_n$ continuent de décroître et

nous observons une légère augmentation de la bande du mode ν_2 de OCN^- ainsi que l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 2295 cm^{-1} concordant avec la fréquence du mode d'élongation ν_{OCN} de l'acide cyanique HOCN [23]. Cette observation suggère la possibilité d'un nouveau transfert de proton entre $(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ et OCN^- pour former l'acide cyanique HOCN isomère de l'acide isocyanique, selon la réaction (4) :



Pour des températures supérieures à 135 K, HNCO et OCN^- subliment totalement et seules les bandes de vibration de l'eau peuvent être encore observées.

3. Calculs *ab initio*

Pour comprendre comment HNCO peut s'adsorber sur la surface de glace et ensuite se dissocier quand nous élevons la température de l'échantillon, nous avons procédé à des calculs *ab initio*.

3.1. Modélisation de l'adsorption

Pour modéliser la surface de glace d'eau, nous nous sommes servis des résultats précédemment décrits (Chapitre 2, Partie 1). Nous avons alors procédé à la modélisation de l'adsorption de HNCO sur une surface de glace. Afin de diminuer le temps de calcul, la description de la surface de glace est représentée, dans un premier temps, par un cluster hexagonal constitué de six molécules d'eau (Figure 3.1.)

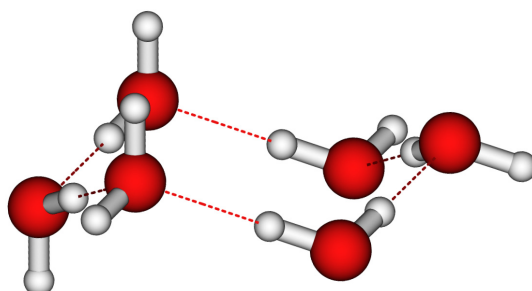


Figure 3.1. Représentation d'un cluster hexagonal de glace d'eau

Différentes interactions de HNCO avec les sites d'adsorption (**dH**, **dO**, **s4**) ont été envisagées. Après optimisation, seulement deux structures stables ont été trouvées. Les énergies relatives et les longueurs des liaisons hydrogène sont reportées dans le tableau 3.1.

Les deux structures optimisées sont représentées sur la figure 3.2.

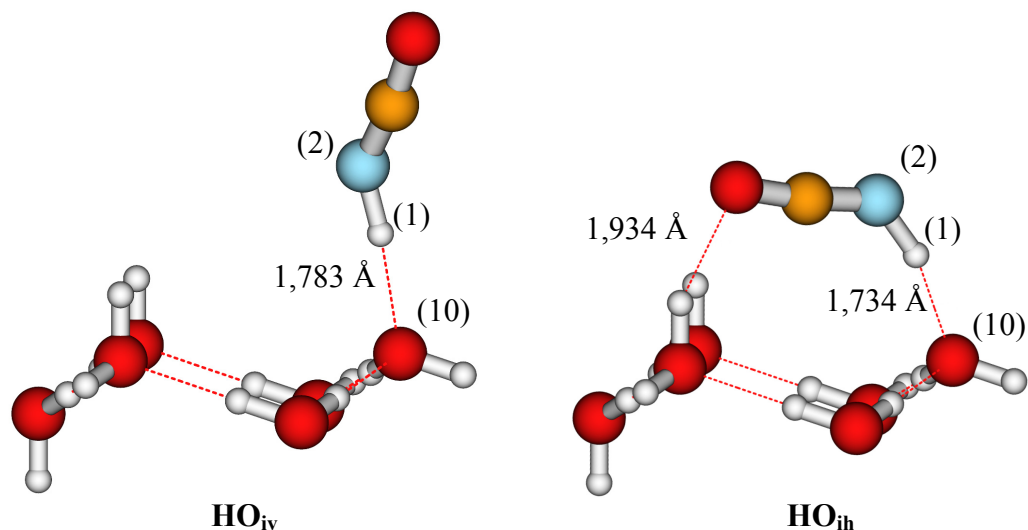


Figure 3.2. Structures optimisées de HNCO adsorbé sur un cluster hexagonal d'eau

- la première structure, notée **HO_{iv}** (ice vertical), présente HNCO en position verticale au-dessus d'un oxygène libre de la surface de glace. La distance N-H...O (1,783 Å) est caractéristique d'une liaison hydrogène forte. Cette structure ressemble, si on ne tient compte que de la molécule de HNCO et d'eau en interaction directe, à celle trouvée lors de l'étude des complexes entre HNCO et H₂O. Elle correspond au complexe **HO_w** (Figure 1.3.). Cette structure est énergétiquement défavorisée par rapport à la seconde de 11,8 kJ.mol⁻¹.
- la deuxième structure, la plus stable, notée **HO_{ih}** (ice horizontal), présente HNCO en position couchée sur la surface de glace, à la fois donneur et accepteur de proton avec, respectivement, un hydrogène et un oxygène libre de la surface. Les liaisons hydrogène formées présentent respectivement des longueurs de liaisons de 1,934 et 1,734 Å.

Pour cette dernière structure, plus stable, la liaison hydrogène existant entre l'oxygène de HNCO et le groupement OH libre de surface devrait affecter ce dernier. En

effet, nous avons vu que dans le cas du complexe 1:1 entre HNCO et H₂O, une liaison hydrogène de 1,86 Å était calculée et qu'un déplacement vers les bas nombres d'onde d'environ 200 cm⁻¹ était enregistré pour le mode ν_{NH} de HNCO. Pourtant, notre expérience montre que la position de la bande de vibration relative aux OH libres de surface n'est pas modifiée.

Il est donc probable que la modélisation de l'adsorption de HNCO sur une surface de glace ne puisse se restreindre à l'étude d'une seule molécule de HNCO adsorbée, ou que la structure trouvée comme étant la plus stable n'est pas la bonne.

Nous avons donc envisagé de rajouter dans notre modèle une deuxième molécule de HNCO pour analyser son influence sur la première et sur la liaison hydrogène qui la lie à H₂O en surface.

Nous sommes donc partis de la précédente géométrie (**HO_{ih}**) en y incorporant une nouvelle molécule de HNCO. Après optimisation, trois nouvelles configurations ont été alors obtenues et sont représentées dans la figure 3.3. :

- dans la première structure, notée **D_A**, l'arrangement des deux molécules de HNCO correspond à celui que nous avons modélisé pour le dimère de HNCO (Dimère NH *cis*, Chapitre 1, Partie 1). La liaison hydrogène formée entre l'azote de la première et l'hydrogène de la deuxième est de 2,282 Å. La liaison hydrogène qui implique le OH libre de surface ($d_{\text{O}_4 \dots \text{H}_{25}} = 2,108 \text{ \AA}$) est allongée de 0,174 Å.
- dans la seconde structure, notée **D_B**, la deuxième molécule de HNCO est placée à proximité de la première sans former de liaison hydrogène avec elle. La liaison hydrogène ($\text{O}_4 \dots \text{H}_{25}$) est alors de 2,004 Å au lieu de 1,934 Å.
- la dernière structure, la plus stable, notée **D_C**, présente la deuxième molécule de HNCO en interaction avec l'oxygène de la première ($d_{\text{O}_4 \dots \text{H}_5} = 2,251 \text{ \AA}$). Cette dernière présente à la fois un caractère donneur et doublement accepteur de proton. La liaison hydrogène ($\text{O}_4 \dots \text{H}_{25}$) est alors de 2,616 Å.

Nous venons donc de montrer qu'une deuxième molécule de HNCO, en interaction avec une première déjà adsorbée, affaiblit la liaison hydrogène ($\text{O}_4 \dots \text{H}_{25}$) entre cette dernière et les groupements OH libres de la surface. Ces résultats montrent que l'introduction d'une nouvelle molécule, dans certains arrangements, peut expliquer qu'expérimentalement les OH libres de surface ne sont pas affectés par l'interaction avec

HNCO. Cette molécule de HNCO se trouvant associée à d'autres molécules de HNCO lorsqu'il est déposé à la surface de la glace d'eau.

	Monomères		Dimères		
	Energies relatives ^a		Energies relatives ^a		
	HO _{iv}	HO _{ih}	D _A	D _B	D _C
ΔE	11,8	0,0	18,9	11,0	0,0
d(O...H-O) ^b		1,934	2,108 ^c	2,004 ^c	2,616 ^c
d(O...H-N) ^b	1,783	1,734	1,875 ^d	1,918 ^d	1,959 ^d

a) Energies données par rapport aux conformations les plus stables en kJ.mol⁻¹

b) Å

c) d(O₄...H₂₅-O)

d) d(O₁₀...H₁-N)

Tableau 3.1. Energies totales des monomères et dimères de HNCO adsorbés

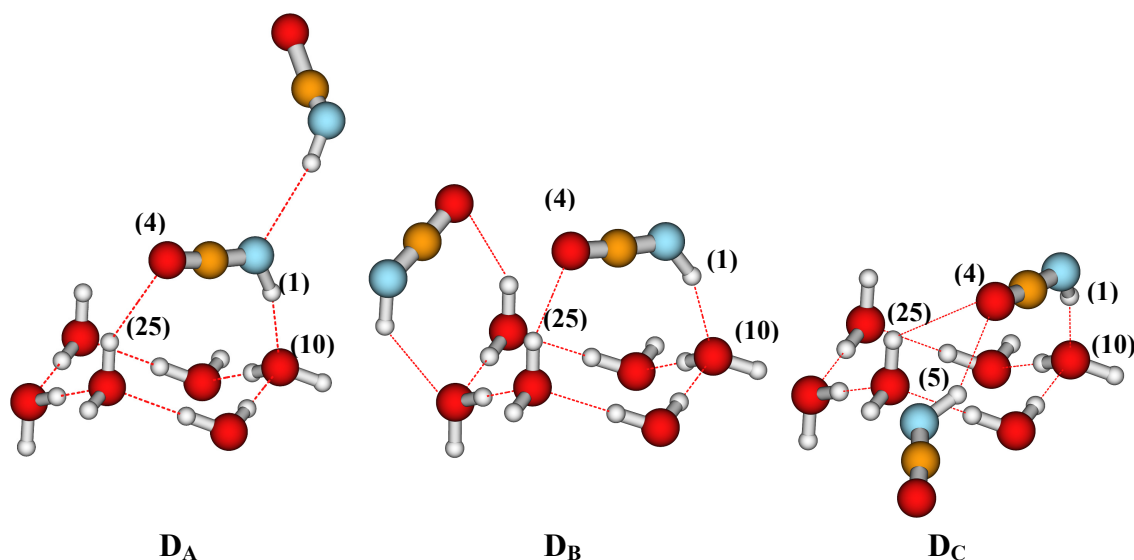


Figure 3.3. Structures optimisées des dimères de HNCO adsorbés

En conclusion, la modélisation de deux molécules de HNCO adsorbées sur la surface de glace permet de conforter notre analyse du spectre infrarouge et, montre que les propriétés de HNCO solide sont un facteur important à l'origine de la non-perturbation spectrale du mode des OH libres de surface.

3.2. Modélisation de la dissociation de HNCO adsorbé sur une surface glace amorphe

Lors de notre expérience, nous avons vu que l'élévation de la température induit la réaction de dissociation de HNCO en H_3O^+ hydraté et OCN^- . Partant de la configuration obtenue pour une molécule adsorbée sur une surface de glace, nous pouvons déterminer théoriquement l'énergie d'activation nécessaire à la réaction de dissociation.

La prise en compte des molécules qui constituent le réseau, est importante pour décrire le processus de dissociation de HNCO. C'est pourquoi, le système choisi a été augmenté, en introduisant 18 molécules d'eau qui entourent le cluster hexagonal d'eau du système HO_{1h} . Nous avons considéré comme coordonnée de réaction, la longueur de la liaison NH de HNCO.

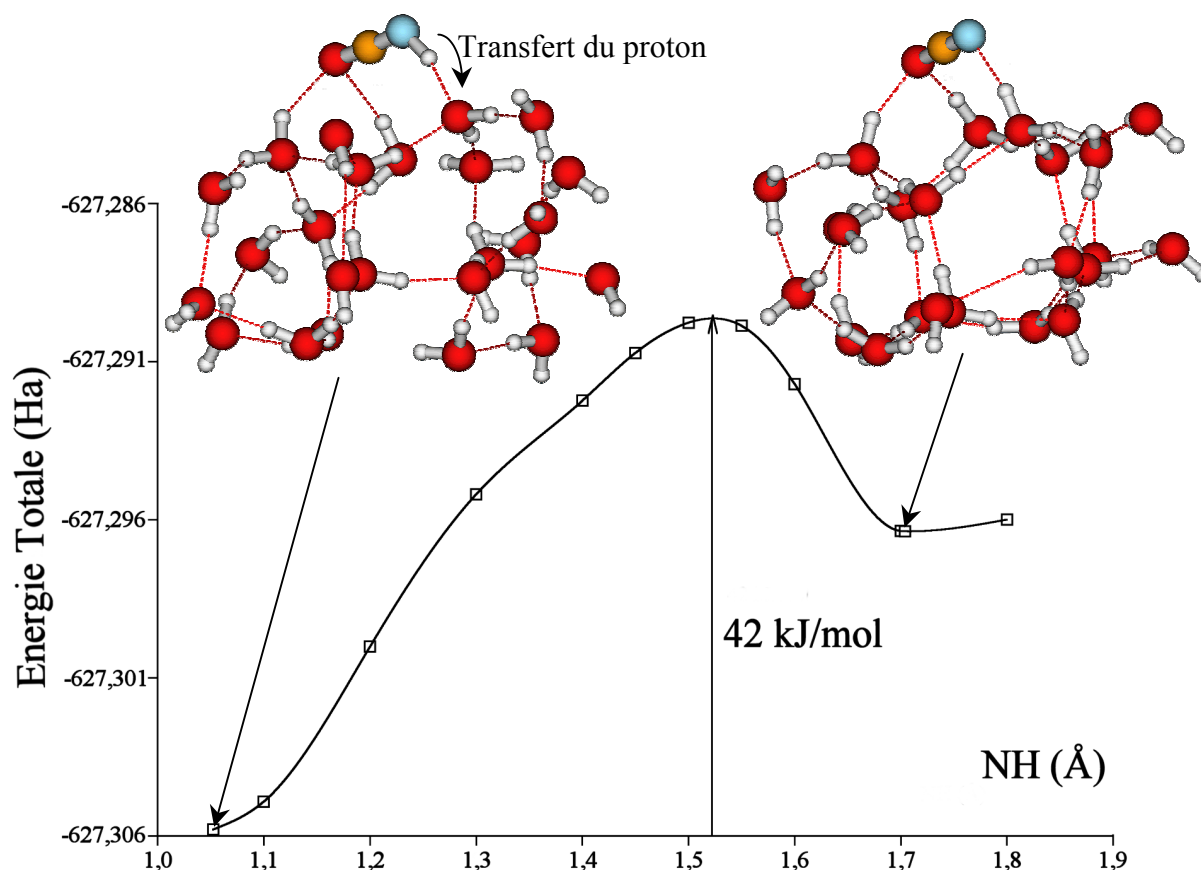


Figure 3.4. Courbe d'énergie potentielle correspondant à la dissociation de l'acide isocyanique adsorbé sur une surface de glace

Le système complet a été optimisé avec GAUSSIAN 98 et le modèle ONIOM [24] avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p) pour la partie supérieure du cluster et PM3 pour la partie inférieure. Les configurations avant et après dissociation ainsi que la courbe d'énergie, sont représentées sur la figure 3.4.

La hauteur de barrière d'énergie correspondant à cet état de transition est de 42 kJ.mol^{-1} . Cet état de transition est obtenu pour une distance NH proche de $1,55 \text{ \AA}$. Dans cette structure, le contre ion H_3O^+ est proche de l'ion OCN^- et présente une liaison hydrogène de $1,571 \text{ \AA}$.

La configuration dissociée stable de l'état final, est obtenue pour une distance NH égale à $1,704 \text{ \AA}$ et correspond à celle de l'ion isocyanate adsorbé sur une surface de glace.

La faible distance existant entre l'ion hydronium H_3O^+ et l'ion isocyanate OCN^- ($1,571 \text{ \AA}$) semble être une condition favorable au retour du proton sur l'oxygène de OCN^- et peut expliquer la formation de l'acide cyanique HOCN.

L'ionisation a lieu suivant un mécanisme de transfert de proton concerté dans lequel participent les molécules d'eau du réseau de la glace. Un transfert de proton analogue a déjà été mis en évidence par Bianco et *al.* [25] pour expliquer la réactivité du nitrate de chlore sur la glace.

L'ion H_3O^+ est formé au sein du réseau de glace, ce résultat conforte notre observation précédente obtenue par spectroscopie HREELS .

4. Conclusion

Notre étude a montré que HNCO piégé en matrice cryogénique d'argon, en présence d'eau, ou adsorbé sur une surface de glace, présente un caractère acide vis à vis des molécules d'eau. Pour cette raison, nous avons pu caractériser en matrice un complexe 1:1, noté **HO_w**, qui présente le même type d'interaction que lorsque HNCO est adsorbé sur une surface de glace. Une forte liaison hydrogène entre le proton de HNCO et l'oxygène de l'eau (ou l'oxygène libre de la surface de glace **dO**) peut être alors observée. Dans les deux cas, HNCO présente un fort caractère de donneur de proton.

Les calculs *ab initio* menés pour déterminer la structure de ce complexe, ont permis de mettre en évidence une deuxième structure moins stable que la première. Elle

correspond à une interaction entre l'atome d'oxygène de HNCO et l'hydrogène de H₂O, (le OH libre de la surface de glace), ce dernier est noté complexe **OH_w**. La comparaison des résultats expérimentaux et des calculs montre que les molécules de HNCO ont tendance à former à la surface de la glace des multimères qui vont jouer un rôle sur l'orientation spatiale des molécules individuelles en contact avec la surface. Ainsi, la molécule de HNCO reste dans une position couchée sur la surface de glace, où HNCO est à la fois donneur et accepteur de proton, mais la distance entre l'oxygène de HNCO et le groupement OH libre de surface est accrue par la formation des multimères. Cette interaction peut alors expliquer l'absence de perturbation du signal relatif au mode de vibration des OH libres de surface.

Pour des températures supérieures à 110 K, la bande relative aux OH libres de surface diminue d'intensité pour disparaître à 130 K, la glace passant d'une phase amorphe à une phase cristalline. Ce phénomène s'accompagne de la formation d'une bande caractéristique de l'ion OCN⁻, à 2170 cm⁻¹. La formation de cet ion est plus importante lorsque HNCO est piégé dans la glace.

La modélisation de la réaction de dissociation de HNCO sur la surface de glace, montre que l'énergie nécessaire pour activer cette réaction est de l'ordre de 42 kJ.mol⁻¹. Ceci explique que la réaction ne peut se produire que dans un domaine de température cohérent avec celui que nous avons observé.

La recombinaison entre l'ion hydronium H₃O⁺ et l'ion isocyanate OCN⁻ est observable quand HNCO est piégé dans un environnement matriciel d'eau. Elle conduit à la formation d'acide cyanique HOCN, un isomère de HNCO. Dans ce cas, la glace d'eau joue un rôle de support catalytique pour la réaction d'isomérisation.

D'un point de vue astrophysique, les grains interstellaires étant dans un environnement dont la température est inférieure à 100 K, la bande observée à 4,62 μm dans les spectres ISO, attribuée à l'ion OCN⁻, ne peut résulter d'une réaction impliquant uniquement HNCO et H₂O, puisque celle-ci intervient à plus haute température.

Ainsi, la présence d'une autre espèce basique telle que NH₃, présente dans les grains interstellaires, peut et doit très certainement jouer un rôle important dans la formation de l'ion isocyanate à de plus basses températures.

Chapitre 3. Réactivité de l'acide isocyanique avec l'ammoniac

Nous avons vu dans le précédent chapitre que l'acide isocyanique peut réagir avec l'eau selon une réaction acido-basique conduisant à la formation de l'ion isocyanate OCN^- . La faible quantité d'ions détectés lors de cette réaction, ainsi que le domaine de température dans lequel ils sont formés, suggèrent que l'eau n'est pas la seule molécule impliquée dans la réaction de dissociation de HNCO en OCN^- .

Nous allons donc dans cette partie étudier les conditions de formation de OCN^- à partir de l'acide isocyanique et de l'ammoniac qui est avec l'eau un des composés les plus abondants, observé dans les objets protostellaires comme W33A (abondance 1/10 par rapport à l'eau) [26].

Nous commencerons, comme nous l'avons fait pour l'eau, par une étude des interactions entre HNCO et NH_3 en matrice cryogénique d'argon, puis nous aborderons successivement le cas de la réactivité de l'acide isocyanique adsorbé sur une surface d'ammoniac et enfin codéposé avec NH_3 à basse température.

1. Etude d'un complexe $\text{HNCO}:\text{NH}_3$ piégé en matrice cryogénique d'argon

1.1. Préparation d'une matrice de $\text{HNCO}:\text{NH}_3$

Pour la réalisation d'une matrice cryogénique d'argon composée de HNCO et NH_3 , nous avons procédé d'une manière différente de celle qui a été utilisée pour la réalisation d'une matrice composée de HNCO et H_2O . En effet, pour la caractérisation du complexe entre HNCO et H_2O , nous avons déposé un mélange gazeux composé des deux espèces et du gaz matriciel pour différentes concentrations. Avec NH_3 , nous avons

observé que HNCO et NH₃ réagissent déjà dans la phase gazeuse et que seul l'ammoniac en excès peut être détecté.

Pour palier ce problème, nous avons effectué un dépôt simultané (codéposition) sur le support refroidi de deux mélanges gazeux, HNCO/Ar et NH₃/Ar, de concentration définie à une vitesse de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ mol.min⁻¹. Cette codéposition se fait par deux buses séparées qui présentent un angle d'incidence de 90° avec la surface du miroir.

Le dispositif expérimental, pour ce type d'expérience, est donc différent de celui décrit dans l'annexe 2. L'enceinte cryostatique, maintenue sous vide secondaire (10^{-7} mbar), comprend un miroir doré à l'or qui sert de support d'analyse. Les spectres sont enregistrés en réflexion avec un spectromètre IRTF (Nicolet Série II Magna 750). La rampe de mélange est similaire à celle décrite précédemment, et équipée d'un deuxième capillaire nécessaire pour injecter le deuxième mélange gazeux. Les deux espèces ne sont jamais en contact dans la même phase gazeuse, sauf au niveau de la "réunion" des deux buses d'injection situées à quelques millimètres de la surface dorée.

Nous avons montré que deux molécules inertes l'une par rapport à l'autre, notées *A* et *B*, de concentrations respectives *a* et *b*, mélangées dans la même phase gazeuse avec le gaz matriciel *M*, de concentration *m*, ont un rapport de concentration *a/b/m*. C'est le cas pour nos expériences concernant les complexes HNCO/H₂O (Chapitre 2, Partie 2).

Dans le cas où les deux espèces réagiraient entre elles, les mélanges sont séparés dans deux ballons, 1 et 2, de concentrations *a/m*₁ et *b/m*₂ et déposés simultanément à la même vitesse. L'échantillon déposé a une concentration relative *A/B/M* égale à [27]:

$$A/B/M = am_2/bm_1/2m_1m_2 \quad (1)$$

où *A* est la concentration globale de l'espèce *A* dans l'échantillon avec $A = am_2$

où *B* est la concentration globale de l'espèce *B* dans l'échantillon avec $B = bm_1$

où *M* est la concentration globale du gaz matriciel *M* dans l'échantillon avec $M = 2m_1m_2$

Nous avons préparé des dépôts de concentrations différentes afin d'identifier les bandes de vibrations des monomères et des multimères. La concentration relative des dépôts matriciels est donnée selon la formule (1) pour les différents mélanges HNCO/Ar et NH₃/Ar.

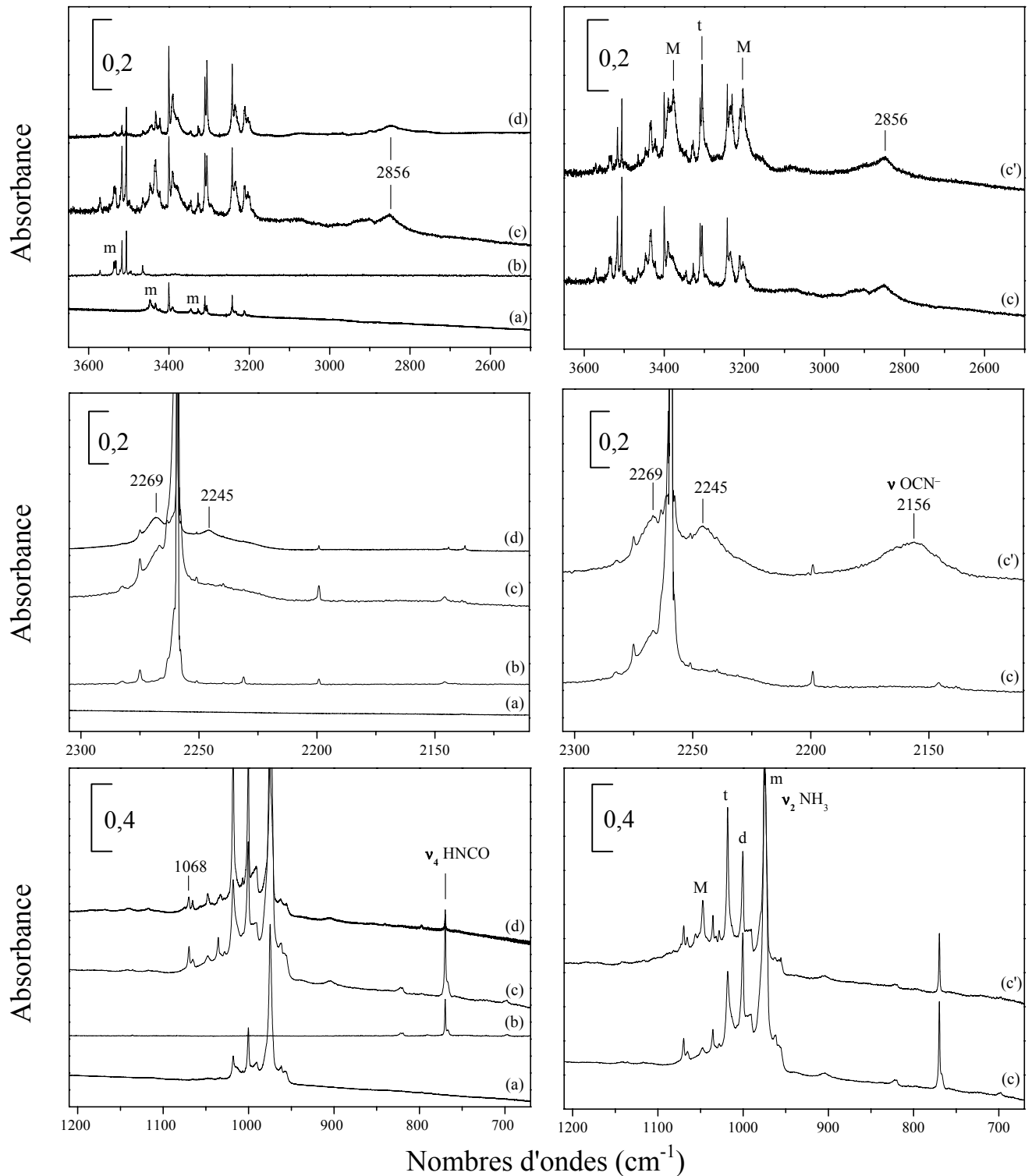


Figure 1.1. Spectres de $\text{HNCO}/\text{NH}_3/\text{Ar}$ à 10 K (a) HNCO/Ar 1/700; (b) NH_3/Ar 1/100; (c) $\text{HNCO}/\text{NH}_3/\text{Ar}$ 2/2/1000; (d) $\text{HNCO}/\text{NH}_3/\text{Ar}$ 2/20/1000; (c') $\text{HNCO}/\text{NH}_3/\text{Ar}$ 2/2/1000 10 K après 30 K.

Les spectres présentés ont été enregistrés à 10 K avec une résolution de $0,12 \text{ cm}^{-1}$. Ils correspondent à des codépositions de mélanges HNCO/Ar et NH_3 /Ar pour des concentrations respectives de 2/500 et de 20/500, (HNCO/ NH_3 /Ar : 2/20/1000 (d)) puis de 2/500 et de 2/500, (HNCO/ NH_3 /Ar : 2/2/1000 (c)). La figure 1.1. présente les spectres enregistrés à 10 K relatifs à ces mélanges, après le dépôt et sont directement comparés aux spectres de HNCO/Ar : 1/700 (a) et NH_3 /Ar : 10/1000 (b) dans les trois régions les plus caractéristiques de HNCO et NH_3 .

Sur le spectre correspondant au mélange de HNCO/ NH_3 /Ar de concentration relative 2/2/1000, de nouvelles bandes d'absorption apparaissent par rapport aux spectres de chaque espèce isolée en matrice. Ces bandes sont reportées dans le tableau 1.2.

Dans la région $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, relative au mode ν_{NH} de HNCO, apparaît centrée à 2856 cm^{-1} , une bande large et faible en intensité. Celle-ci est déplacée vers les bas nombres d'onde par rapport à celles des modes ν_{NH} de HNCO et de NH_3 . Ce déplacement suggère l'existence d'une liaison hydrogène forte résultant de la formation d'un complexe entre HNCO et NH_3 et correspondant au mode ν_{NH} complexé de HNCO donneur de proton ($\Delta\nu_{\text{NH}} = -655,5 \text{ cm}^{-1}$). Parallèlement, une autre bande apparaît à 2269 cm^{-1} , dans la région du mode d'élongation antisymétrique ν_2 du groupement NCO du monomère de HNCO dont la fréquence est de 2259 cm^{-1} , qui indique un déplacement vers les hauts nombres d'onde ($\Delta\nu_{\text{NCO}} = +10 \text{ cm}^{-1}$).

Dans la région du mode d'inversion de l'ammoniac, ν_2 , le mode le plus intense (Chapitre 3, Partie 1), croît une bande située à 1068 cm^{-1} . Cette bande correspond au mode ν_2 déplacé vers les hauts nombres d'onde par rapport au monomère dont la fréquence correspondante est 974 cm^{-1} [28].

Quand nous augmentons la concentration en NH_3 dans la matrice, nous voyons pour une concentration proche de 2/20/1000, une nouvelle bande qui apparaît à 2245 cm^{-1} . Cette dernière apparaît dans la région du mode ν_2 de HNCO déplacée vers les bas nombres d'onde par rapport au mode du monomère. Dans le même temps, les bandes d'absorption relatives aux dimères de NH_3 (d), trimères (t), et multimères (M) voient leurs intensités augmenter.

Lorsque nous procédons au recuit après 30 K (c') de la matrice correspondant au mélange HNCO/NH₃/Ar : 2/2/1000, nous pouvons voir que ceci induit des effets similaires à ceux obtenus avec une concentration plus élevée en NH₃. Nous pouvons observer une augmentation des bandes relatives aux multimères de NH₃ corrélées à la diminution de celles relatives aux modes du monomère. De plus la bande à 2245 cm⁻¹, non observée à 10 K, augmente d'intensité.

Ces évolutions indiquent que les processus de diffusion et de réorganisation de NH₃ dans la matrice sont à l'origine de la formation de complexes d'ordre supérieur à 1, qui pourraient être des complexes de types 1:2 (HNCO:(NH₃)₂) caractérisés principalement par la bande la plus intense à 2245 cm⁻¹. Ce complexe ne peut résulter de la diffusion de HNCO dans la matrice, car nous avons vu que lors des recuits de matrice de HNCO isolé en matrice d'argon, aucune bande d'absorption n'apparaissait à 2245 cm⁻¹. Cette espèce ne peut donc pas être un dimère de HNCO complexé à un ou plusieurs NH₃. Cependant, nous n'avons pas détecté d'autres bandes relatives à ce complexe 1:2, notamment dans la région du mode ν_{NH} , probablement en raison d'un recouvrement de bande dans ces régions ou de leurs intensités trop faibles.

Durant le recuit entre 10 K et 30 K, une nouvelle bande apparaît à 2157 cm⁻¹. Cette bande d'absorption est proche de celle attribuée au mode d'élongation antisymétrique du groupement NCO de l'ion isocyanate OCN⁻ déjà observé par réaction acido-basique entre HNCO et H₂O. La présence de cette bande nous indique qu'il y a réaction entre HNCO et NH₃ à basse température pour former le sel attendu d'isocyanate d'ammonium : NH₄⁺OCN⁻. Néanmoins, nous n'avons pu détecter, en matrice, les bandes caractéristiques de l'ion NH₄⁺, du fait de leurs faibles intensités. Cependant, nous sommes certain de sa formation car lors de la sublimation du gaz matriciel le spectre infrarouge obtenu est identique à celui qui est enregistré pour cette espèce à basse température et qui sera présenté plus loin (Figure 2.3.).

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur ces complexes, nous avons réalisé les mêmes expériences, avec les mêmes concentrations, en remplaçant NH₃ par ND₃ dans le mélange matriciel.

Ces bandes d'adsorption de ND₃ monomère et complexé avec HNCO sont reportées dans le tableau 1.2.

Dans la matrice HNCO/ND₃/Ar obtenue, le mode le plus intense de l'ammoniac (ν_2), observé précédemment à 1068 cm⁻¹ avec NH₃, est situé à 830 cm⁻¹, déplacé de 82 cm⁻¹ vers les hauts nombres d'onde par rapport au monomère (748 cm⁻¹) [29].

1.2. Calculs *ab initio*

Pour expliquer ces déplacements de fréquences expérimentaux entre le complexe et les monomères respectifs, nous avons procédé à des calculs *ab initio*.

Ces calculs ont été réalisés en B3LYP dans la base d'orbitales 6-31G(d,p). Nous avons choisi cette méthode pour pouvoir comparer nos résultats aux données de la littérature traitant de la modélisation de clusters de NH₃.

1.2.1. Modélisation de la géométrie

En considérant la répartition de charges sur les atomes de HNCO (Chapitre 1, Partie 1), nous avons envisagé quatre arrangements possibles impliquant une interaction avec une molécule de NH₃ (Figure 1.2.).

HNCO est en interaction avec un molécule d'ammoniac :

- par son hydrogène avec le doublet libre de l'azote (a)
- par son carbone avec le doublet libre de l'azote (b)
- par son azote avec un hydrogène de l'ammoniac (c)
- par son oxygène avec un hydrogène de l'ammoniac (d)

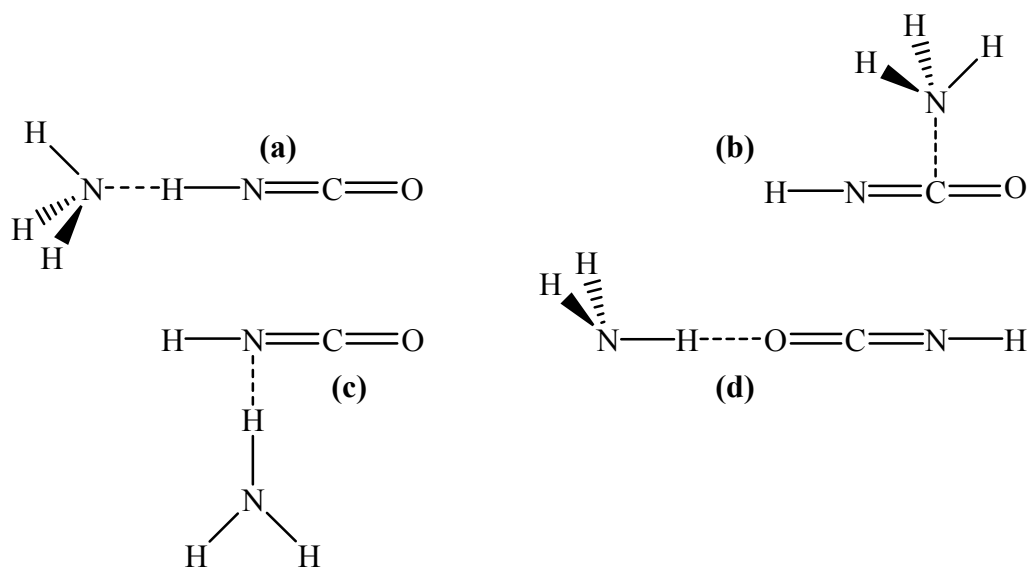


Figure 1.2. Conformations de départ envisagées

Après optimisation, toutes ces conformations convergent vers une seule conformation stable dans laquelle HNCO présente un caractère donneur de proton formant donc une liaison hydrogène entre son proton et la paire d'électrons libres de l'azote de NH₃. Cette conformation, similaire à la conformation de départ (a) et au complexe **HO_w** obtenu avec H₂O (Chapitre 2, Partie 2), est représentée sur la figure 1.3. et ses différents paramètres géométriques correspondant sont reportés dans le tableau 1.1.

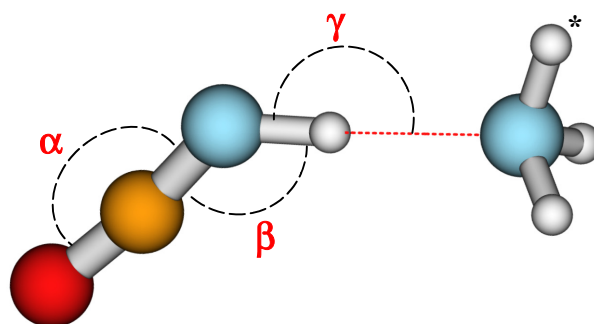


Figure 1.3. Complexe HNCO:NH₃ optimisé en B3LYP/6-31G(d,p)

Paramètres	Monomères		Complexe HNCO:NH ₃
	HNCO	NH ₃	
d(CO)	1,174		1,183
d(CN)	1,219		1,209
d(NH)	1,008		1,040
d(NH ₃)		1,018	1,017
d(H...N)			1,825
α	171,8		173,7
β	124,4		130,2
γ			177,2
$\Phi(\text{NH}\dots\text{NH}^*)$			0,0

Tableau 1.1. Paramètres géométriques, liaisons (Å) et angles (degrés), pour le complexe HNCO:NH₃ comparés à ceux des monomères optimisés (B3LYP/6-31G(d,p))

Pour ce complexe, l'énergie d'interaction entre les deux fragments, calculées suivant la formule décrite dans l'annexe 4, est de 46,14 kJ.mol⁻¹:

$$\Delta E_{\text{BSSE}} = E_{\text{BSSE}}^{\text{Tot}} [\text{HNCO} : \text{NH}_3] - E_{\text{BSSE}} [\text{HNCO}] - E_{\text{BSSE}} [\text{NH}_3]$$

La liaison hydrogène formée entre les deux molécules provoque l'allongement de la liaison NH de HNCO de 0,032 Å par rapport à celle du monomère (1,008 Å). La

complexation entre les deux molécules a pour effet de modifier la liaison NH et l'angle HNC de HNCO.

1.2.2. Modélisation du spectre vibrationnel

A partir de la géométrie optimisée précédente, nous avons calculé le spectre vibrationnel du complexe HNCO:NH₃ et HNCO:ND₃. Les déplacements de fréquences théoriques et expérimentaux, calculés par rapport aux monomères, sont reportés dans le tableau 1.2.

Espèces	Modes	Monomère		Complexe 1:1				Int %	Attributions
		v_{exp}	v_{calc}	v_{exp}	Δv_{exp}	v_{calc}	Δv_{calc}		
ND ₃	v_3	2564	2614			2654	40,0	0,0	ν_{NH}
	v_1	2420	2466			2485	19,0	0,0	ν_{NH}
	v_4	1191	1222			1220	-2,0	0,6	δ_{HNN}
	v_2	748	814	830	82	871	57,0	4,6	δ_{HNN} (parapluie)
NH ₃	v_3	3587	3587			3606	19,0	0,4	ν_{NH}
	v_1	3345	3460			3478	18,0	0,0	ν_{NH}
	v_4	1638	1694			1683	-11,0	1,0	δ_{HNN}
	v_2	974	1090	1068	94	1141	51,0	5,9	δ_{HNN} (parapluie)
HNCO	v_1	3512	3701,2	2856	-655,5	3122,8	-578,4	100,0	ν_{NH}
	v_2	2259	2356,6	2269	10	2360,6	4,0	28,0	ν_{NCO} (asym.)
	v_3		1338,7			1339,6	0,9	2,2	ν_{NCO} (sym.)
	v_4	770	792,0			1013,2	221,2	14,5	δ_{HNC}
	v_5	573	559,4			580,6	21,2	3,1	δ_{NCO} (hors du plan)
	v_6	697	610,5			638,5	28,0	0,2	δ_{NCO}

($\Delta v = v_{\text{Complexe}} - v_{\text{Monomère}}$)

Tableau 1.2. Fréquences expérimentales en matrice d'argon à 10 K et calculées au niveau B3LYP/6-31G(d,p) en cm^{-1} pour HNCO, NH₃ et ND₃ dans les complexes HNCO:NH₃ et HNCO:ND₃ (1:1).

Nous observons un bon accord sur les modes v_1 et v_2 de HNCO respectivement déplacés de -655,5 et +10 cm^{-1} expérimentalement contre -578 et +4 cm^{-1} théoriquement. Le mode v_4 de HNCO est attendu vers les hauts nombres d'onde, déplacé de 221,2 cm^{-1} . Cependant, un tel déplacement n'est pas observé car la bande de vibration attendue alors est située dans la région du mode v_2 de NH₃ proche de

1000 cm^{-1} . Une observation similaire peut être faite avec ND_3 . Dans ces conditions, la bande est observée dans la région du mode ν_4 de ND_3 proche de 1100 cm^{-1} .

Théoriquement, l'intensité de la bande relative au mode ν_{NH} de HNCO complexé, est la plus élevée, alors qu'expérimentalement celle-ci apparaît large ($\approx 150 \text{ cm}^{-1}$) et de faible intensité. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les calculs ne peuvent prendre en compte les effets de relaxation impliquant la liaison hydrogène entre les molécules de HNCO et NH_3 . De tels effets ont été observés pour des molécules très étudiées comme les composés β -dicarbonylés ($\text{R-CO-CH}_2\text{-CO-R'}$) [30]. Ces effets de relaxation se traduisent généralement par un élargissement des bandes.

Dans la région du mode ν_2 de NH_3 à 1068 cm^{-1} , un déplacement vers les hauts nombres d'onde de +94 cm^{-1} par rapport à la fréquence du monomère (974 cm^{-1}) est observé, ce déplacement calculé est de +51 cm^{-1} .

Par substitution isotopique (H/D) de NH_3 , le mode ν_2 relatif à NH_3 complexé apparaît sur le spectre à 830 cm^{-1} , ce qui correspond à un déplacement expérimental de +82 cm^{-1} par rapport au mode ν_2 de NH_3 monomère. La valeur calculée pour ce déplacement est de +57 cm^{-1} .

Nous avons donc montré que HNCO et NH_3 forme un complexe en matrice cryogénique d'argon, où HNCO présente un caractère donneur de proton et NH_3 un caractère accepteur de proton. Dans cette structure, les modes les plus affectés sont la mode ν_1 de HNCO et ν_2 de NH_3 .

2. Etude expérimentale de la réactivité de l'acide isocyanique adsorbé sur une glace d'ammoniac ou codéposé à basse température

Ces expériences ont été réalisées sur le même appareillage équipé de la double injection. Nous avons soumis les films préparés, à une élévation progressive de la température avec une vitesse de chauffage de 0,7 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ et enregistré les spectres tous les 5 K avec une résolution de 0,5 cm^{-1} .

2.1. Cas de l'acide isocyanique adsorbé sur une surface d'ammoniac

La préparation et la caractérisation spectrale de la glace amorphe d'ammoniac ont été décrites dans le chapitre 3 de la partie 1.

Pour préparer notre glace amorphe d'ammoniac, nous procédons donc à un dépôt d'ammoniac pur à 10 K. Nous n'avons pas choisi de déposer un mélange gazeux composé d'ammoniac et d'un gaz vecteur (Ar), car la température de sublimation de l'argon, est trop proche de celle relative à la transition de phase entre l'ammoniac amorphe et métastable.

La surface obtenue, nous déposons alors l'acide isocyanique, et comme avec la glace amorphe d'eau, nous élevons progressivement la température de l'échantillon. Les spectres correspondants à cette élévation de température sont représentés sur la figure 2.1.

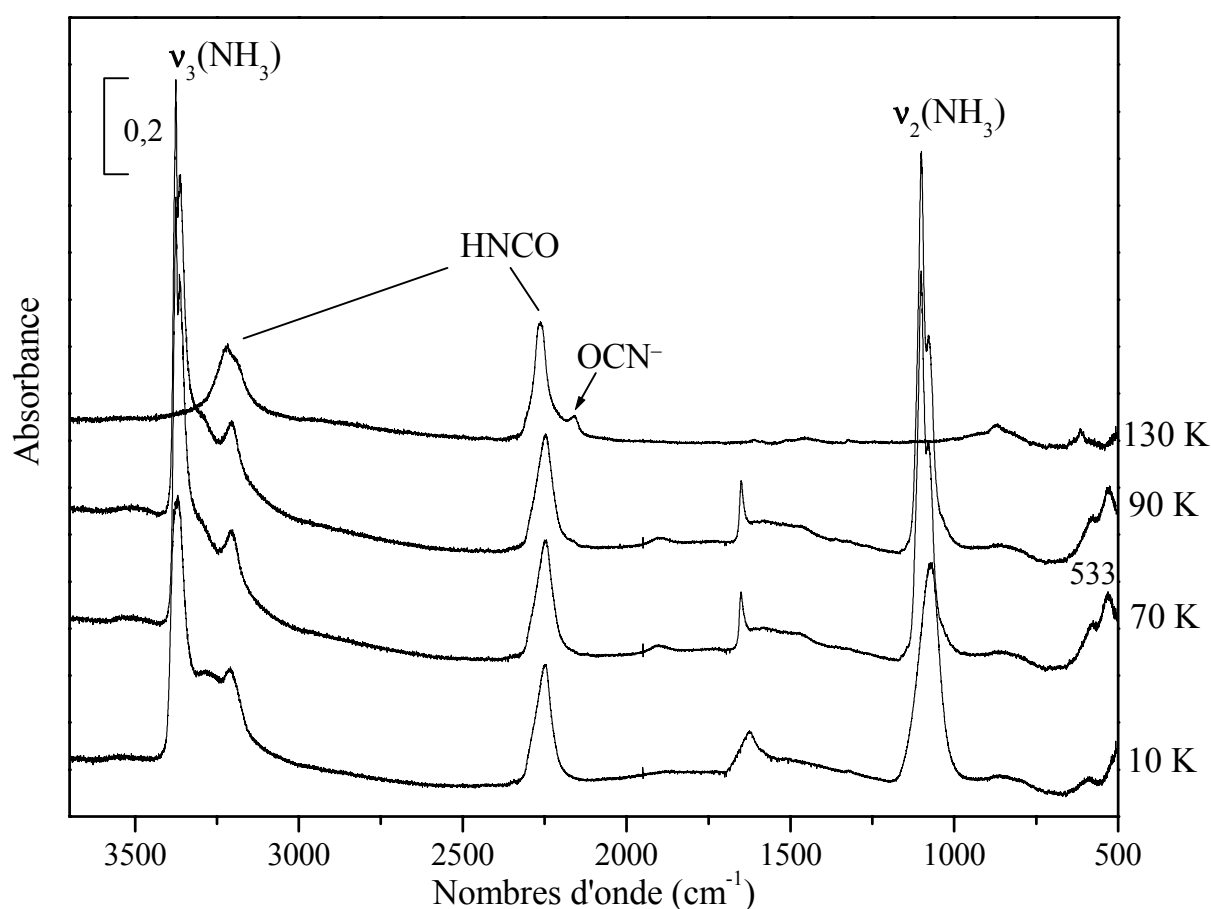


Figure 2.1. Adsorption de HNCO sur une surface de NH_3 amorphe à 10 K puis évolution en fonction de la température ($0,7 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

Lors de l'élévation de la température de notre échantillon, nous pouvons remarquer l'apparition d'une bande de faible intensité à 2163 cm^{-1} qui correspond à la formation de l'ion OCN^- (Figure 2.2.). Cette réaction commence à se produire à une température proche de 90 K.

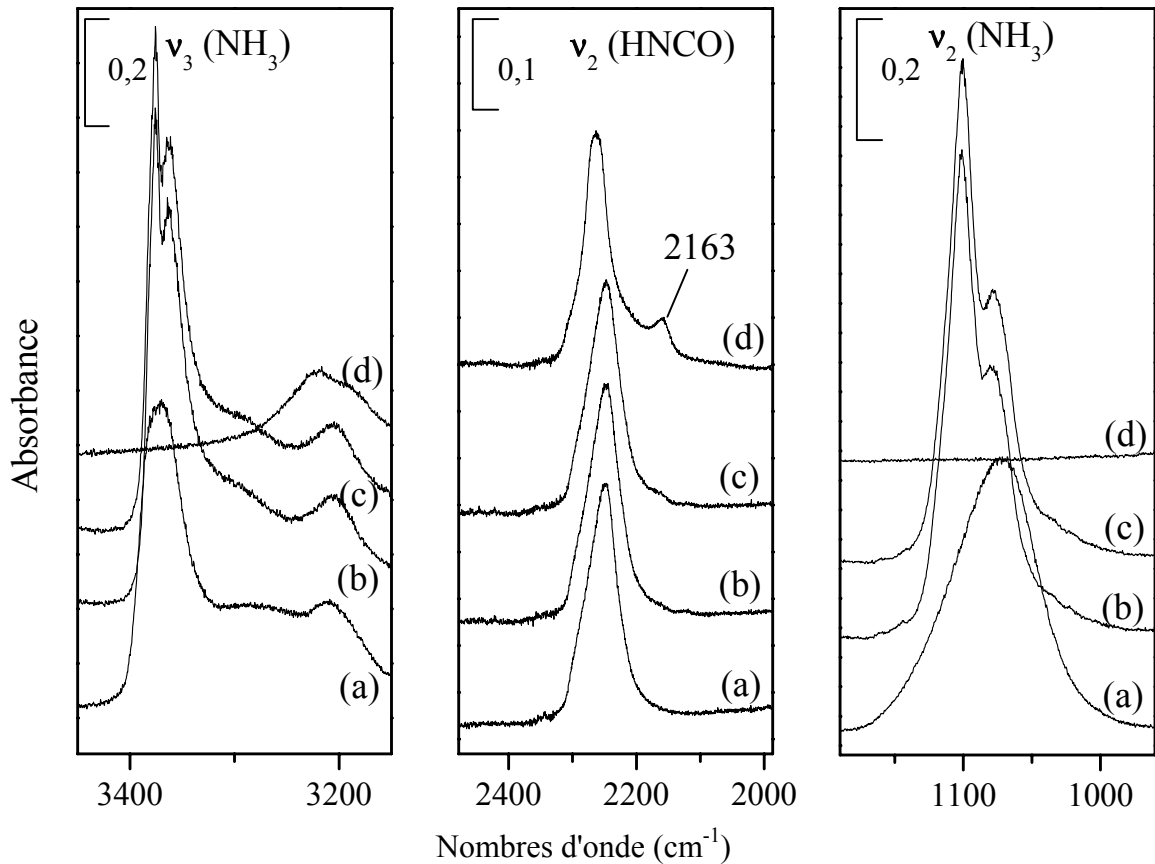


Figure 2.2. Evolution en fonction de la température dans les régions des modes ν_2 de HNCO, ν_2 et ν_3 de NH_3 à 10 K (a); 70 K (b); 90 K (c); 130 K (d).

Comme avec la glace d'eau, HNCO réagit avec la glace d'ammoniac pour une température où la surface se réorganise en se transformant d'une phase amorphe à une phase métastable. Cette transformation peut être observée sur les spectres par l'apparition d'un dédoublement des bandes pour les modes ν_2 et ν_3 de NH_3 , visible sur la figure 2.2, mais aussi par l'émergence d'une bande du réseau à 533 cm^{-1} absente sur le spectre de l'ammoniac amorphe à 10 K (Figure 2.1.). La réaction n'est pas spontanée et nécessite un apport énergétique cependant moins important que pour la glace d'eau. Cette dernière remarque nous indique que HNCO a une plus forte affinité pour réagir avec NH_3 qu'avec H_2O en phase condensée.

Après la sublimation totale de NH_3 pour une température supérieure à 125 K, le spectre infrarouge montre les caractéristiques spectrales de HNCO et de l'ion OCN^- [11].

Une faible quantité d'ion OCN^- s'est formée dans ces conditions car la réaction (1) entre HNCO et NH_3 ne se produit qu'à l'interface des deux solides. Cette faible quantité ne nous permet pas de détecter dans ces conditions les bandes relatives à l'ion ammonium.



2.2. Cas de l'acide isocyanique codéposé avec l'ammoniac à basse température

Nous avons vu précédemment que l'ion OCN^- peut être formé à 40 K lors de la sublimation de l'argon d'une matrice constituée de HNCO/ NH_3 /Ar en proportion 2/2/1000. Toutefois, il est possible que cette réaction puisse se produire à plus basse température lorsque les deux constituants, HNCO et NH_3 , sont codéposés purs à 10 K. Compte tenu probablement de l'excès de NH_3 par rapport à HNCO au sein des glaces interstellaires, nous avons choisit de déposer ces deux espèces dans un rapport 1 pour 10 [31]. Par la suite, nous avons soumis le film préparé, à une élévation progressive de la température. Les spectres de cette évolution en température, sont représentés sur la figure 2.3.

Le spectre de vibration de HNCO est identifié par la bande du mode ν_2 légèrement déplacée vers les hauts nombres d'onde (2259 cm^{-1}), par rapport aux valeurs observées pour HNCO monomère (2251 cm^{-1}) et pour celle obtenue dans un environnement d'eau (2242 cm^{-1}). Ces bandes sont reportées dans le tableau 2.1. Toutefois, le fait le plus frappant, est la formation spontanée à 10 K, de l'ion OCN^- , liée à une réaction acido-basique entre HNCO et NH_3 . Cette ion est caractérisé à 10 K dans un environnement de NH_3 par une bande intense à 2151 cm^{-1} .

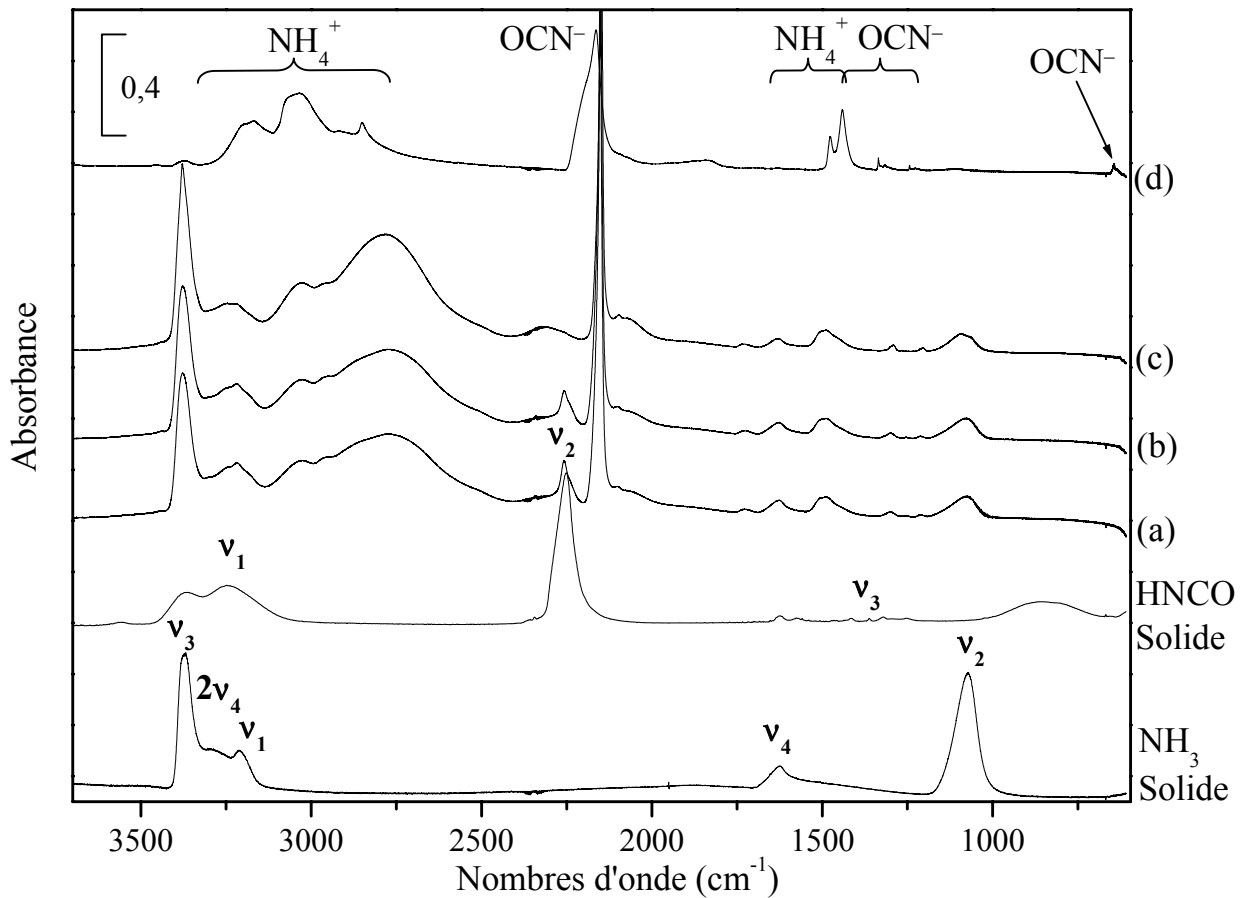


Figure 2.3. Echantillon solide obtenu par codéposition de HNCO et NH_3 à 10 K
 (a) HNCO/ NH_3 10 K; (b) 30 K; (c) 120 K; (d) 160 K.

La présence de OCN^- sur les spectres infrarouges, peut être identifiée par deux autres bandes de plus faibles intensités situées à 1212 et 630 cm^{-1} .

Parallèlement, une bande large et intense proche de 3000 cm^{-1} ainsi qu'une autre plus faible à 1495 cm^{-1} sont aussi observées et peuvent être attribuées de façon univoque à l'ion ammonium NH_4^+ . Ces bandes correspondent respectivement aux modes de vibration élongation ν_{NH} qui se superposent à d'autres modes de combinaison, et au mode de déformation δ_{NH} [32]. Ce qui montre que HNCO et NH_3 ont réagi pour former l'isocyanate d'ammonium, $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$, dès 10 K. D'autres bandes relatives à NH_4^+ sont aussi observées et leurs fréquences sont rassemblées dans le tableau 2.2.

Dès que l'échantillon est chauffé au-dessus de 30 K, en raison de la diffusion de NH_3 dans le mélange, la réaction continue à se produire entre NH_3 et HNCO qui n'a pas encore réagi dans le solide à 10 K (Figure 2.3). Cette réaction se poursuit jusqu'à une température proche de 120 K.

Modes	Attributions	HNCO	HNCO dans H ₂ O	HNCO dans NH ₃
v ₁	v _{NH}	3373 - 3233	-	3218
v ₂	v _{NCO} asym.	2251	2242	2259
v ₃ ^a	v _{NCO} sym.	1322 - 1252	1321 - 1261	1313 - 1254
v ₄	δ _{HNC}	858	-	-
v ₅	δ _{NCO} dans le plan	593	-	-
v ₆	δ _{NCO} hors du plan	657	-	-

^a Résonance de Fermi entre v₃ et 2v₆.

Tableau 2.1. Fréquence de HNCO solide, en matrice de H₂O et de NH₃ à 10 K.

Après la sublimation totale de NH₃, pour une température supérieure à 125 K, nous n'observons plus qu'un résidu solide correspondant à NH₄⁺OCN⁻. Le spectre de vibration est très différent de celui enregistré à 10 K et montre des bandes qui sont plus fines et déplacées. Ainsi à 160 K, la fréquence du mode v_{NCO} antisymétrique de OCN⁻ est de 2163 cm⁻¹ contre 2151 cm⁻¹ à 10 K dans une matrice d'ammoniac. Le mode de déformation de NH₄⁺ se présente sous la forme de deux bandes (1477 et 1441 cm⁻¹) alors qu'à 10 K, c'était un large massif centré à 1495 cm⁻¹ (FWMH = 66 cm⁻¹).

Ces différences sont très certainement dues à une modification de l'environnement de l'ion ammonium dans la matrice et dans le cristal. Dans sa forme cristalline, l'ion ammonium est entouré par huit ions OCN⁻ [33] comme indiqué sur la figure 2.4. Cela montre donc que la présence de NH₃ modifie l'environnement de NH₄⁺OCN⁻.

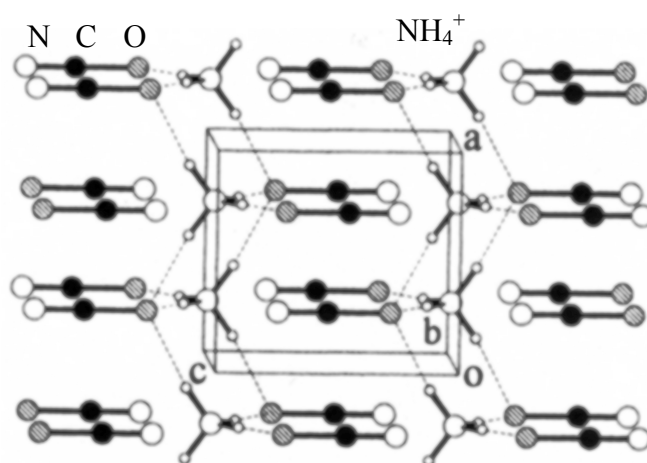


Figure 2.4. Cristal d'isocyanate d'ammonium vu le long de l'axe (O,b) avec : $d_{H...O} = 2,07 \text{ \AA}$, $d_{N-H} = 0,98 \text{ \AA}$, $\theta(N-H...O) = 177^\circ$, $a = b = 5,15 \text{ \AA}$, $c = 5,56 \text{ \AA}$ [33]

Les fréquences obtenues à 160 K du mode d'élongation de OCN⁻ (2163 cm⁻¹) et de déformation de NH₄⁺ (1477 et 1441 cm⁻¹), sont en accord avec celles obtenues lors de

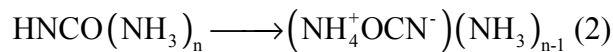
l'irradiation UV de mélanges CO/NH₃ (1/1) à 10 K, suivi d'un chauffage à une température supérieure à 100 K [11]. Ces similitudes indiquent clairement qu'au cours de ces expériences, l'espèce ionique NH₄⁺OCN⁻ est formé et que HNCO est bien un des produits formé au cours de l'irradiation de CO/NH₃ à 10 K.

Espèces	Mode	Attributions	NH ₄ ⁺ OCN ⁻ dans NH ₃ solide à 10 K	NH ₄ ⁺ OCN ⁻ solide à 160 K
NH ₄ ⁺	v ₁ + v ₅	mode de combinaison	3225	3200
	v ₃	v _{NH}	-	3170
	v ₂ + v ₄	mode de combinaison	3030	3034
	2v ₄	harmonique de δ _{NH}	2800	2853
	v ₂ + v ₆	mode de combinaison	2080	2080
	v ₂	δ _{NH}	1630	
OCN ⁻	v ₄	δ _{NH}	1495	1477 - 1441 ^a
	v ₃	v _{OCN} asym.	2151	2165
	2v ₂	harmonique de δ _{OCN}	1300	1335 - 1317 ^a
	v ₁	v _{OCN} sym.	1212	1244 - 1227 ^a
	v ₂	δ _{OCN}	630	645

^a Multiplicité due au phénomène de cristallisation.

Tableau 2.2. Fréquences de NH₄⁺OCN⁻ à 10 K dans NH₃ et pur à 160 K.

Etant donné que la réaction ne se produit à 10 K, que lorsque HNCO et NH₃ sont codéposés, mais pas lorsque HNCO est adsorbé sur un film de NH₃, il est donc possible que NH₄⁺OCN⁻ soit directement induit par la dissociation de HNCO solvaté par les molécules de NH₃ suivant la réaction (2) :



Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué des calculs théoriques sur le processus de dissociation de HNCO solvaté dans un environnement en NH₃.

3. Etude théorique relative à l'adsorption de HNCO sur une film de NH₃ et à sa dissociation dans un environnement de NH₃

3.1. Cas de l'acide isocyanique adsorbé sur une surface d'ammoniac

Pour modéliser l'adsorption de HNCO sur une surface de NH₃, nous avons optimisé le système complet, HNCO et la surface, à l'aide de GAUSSIAN 98 en utilisant la méthode B3LYP/6-31G(d,p). La molécule de HNCO est placée en interaction avec un seul atome, l'atome d'azote d'une molécule de NH₃, noté N_a sur la surface "nue", représentée sur la figure 3.1., qui est celle décrite dans le chapitre 3 de la partie 1. Cette géométrie de départ découle des résultats obtenus précédemment lors de l'étude du complexe HNCO:NH₃. Le système complet a été optimisé sans aucune restriction de géométrie, la géométrie finale est présentée sur la figure 3.1. et correspond à un minimum d'énergie.

L'énergie d'adsorption corrigée de la BSSE est égale à -74,3 kJ.mol⁻¹ et calculée suivant la formule (Annexe 4) :

$$\Delta E_{\text{BSSE}} = E_{\text{BSSE}}^{\text{Tot}} [\text{HNCO} \dots \text{Surface}_{\text{NH}_3}] - E_{\text{BSSE}} [\text{HNCO}] - E_{\text{BSSE}} [\text{Surface}_{\text{NH}_3}]$$

Dans ces conditions, aucune dissociation spontanée de HNCO n'est observée lorsqu'il est adsorbé, comme nous l'avons vu aussi expérimentalement.

Le système présente une liaison hydrogène forte (1,662 Å) existant entre un atome d'azote de la surface (N_a) et l'hydrogène de HNCO. Une interaction existe entre l'oxygène de HNCO et un groupement NH voisin (relatif à une molécule d'ammoniac) distant de 2,628 Å. Cependant, l'absence de modes relatifs aux NH libres de surface sur les spectres infrarouge, ne permet pas de déterminer expérimentalement si ces derniers sont perturbés par l'adsorption de HNCO.

L'adsorbat perturbe néanmoins la surface d'ammoniac. La molécule de NH₃ (noté N_a) est inclinée par rapport à la surface nue de manière à orienter son doublet vers la liaison NH de HNCO. Les trois atomes (N-H...N_a) sont presque alignés et forment un angle de 177°. Cette réorientation conduit aussi à un meilleur recouvrement entre le doublet de (NH₃)_a et l'hydrogène de (NH₃)_b distants de 2,40 Å. Il n'y a aucune gêne stérique empêchant l'inclinaison de la molécule (NH₃)_a. Après relaxation, la longueur de la liaison covalente NH de HNCO adsorbé augmente et passe de 1,008 (pour HNCO

monomère) à 1,076 Å ($\Delta\text{NH} = 0,068$ Å). Cet allongement provoqué par la liaison hydrogène suggère un affaiblissement de la liaison NH de HNCO.

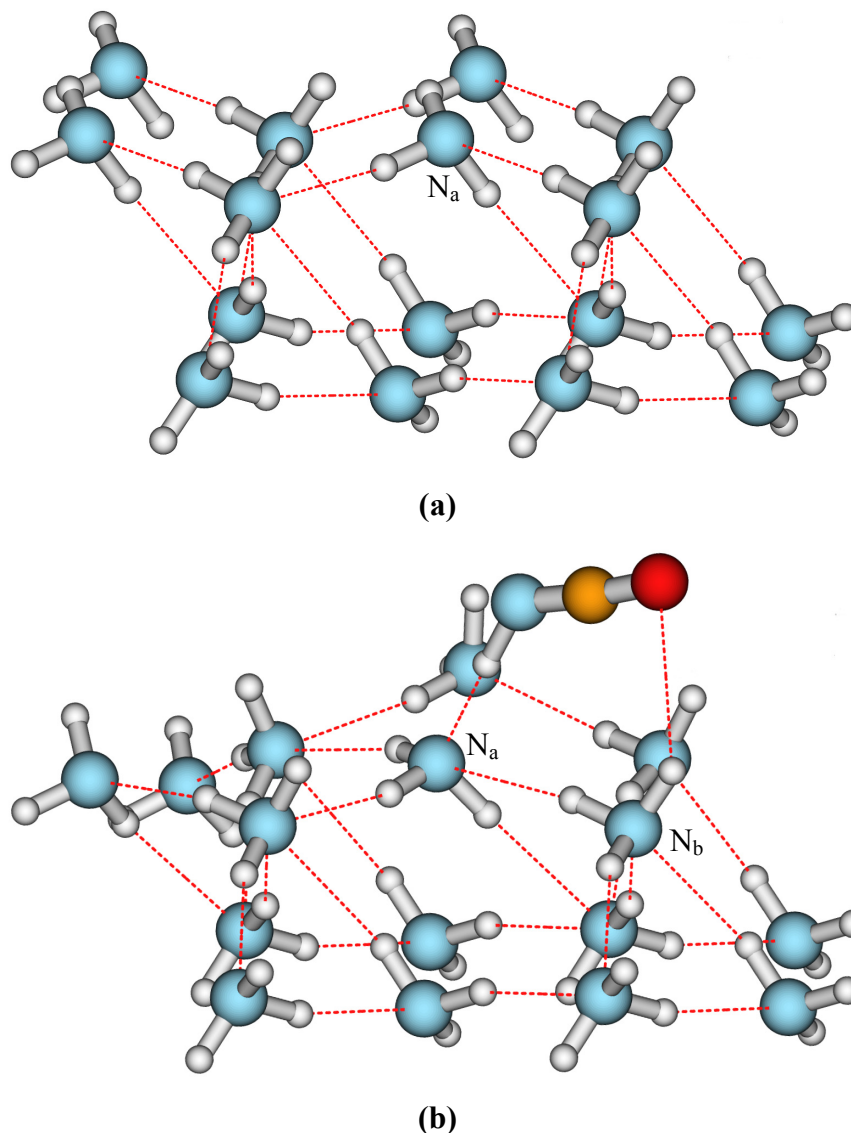


Figure 3.1. (a) Surface de NH_3 "nue"; (b) HNCO adsorbé sur une surface de NH_3

En outre, les distributions de charges de HNCO (reportées dans le tableau 3.1.) sur la surface ($Q_{\text{NCO}} = -0,49$ ua et $Q_{\text{H}} = 0,37$ ua) indiquent un transfert de charge de HNCO vers la surface de NH_3 . En accord avec nos résultats antérieurs, une structure similaire a été observée pour l'interaction de HNCO avec une surface de glace d'eau amorphe (Chapitre 2, Partie 2) avant la dissociation. Dans ce cas la dissociation de la liaison NH de HNCO se produisait à 110 K, avec une barrière d'énergie proche de $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	H	N	C	O
Adsorbée	0,37	-0,59	0,58	-0,46
Monomère	0,30	-0,56	0,65	-0,39

Tableau 3.1. Charges partielles (ua) des atomes H, N, C, et O, pour HNCO monomère et adsorbée sur une surface de NH₃, calculées en B3LYP/6-31G(d,p).

La dissociation se produit pour une température voisine de 90 K lorsque HNCO est adsorbé sur la surface d'ammoniac. D'un point de vue théorique, les modifications géométriques observées sur HNCO nous suggèrent que la molécule adsorbée se trouve dans un état favorable à une dissociation. Ainsi, ce modèle montre que la liaison NH de HNCO devrait se dissocier facilement à la surface de NH₃ pour former les espèces ioniques NH₄⁺ et OCN⁻.

3.2. Modélisation de la réaction de dissociation

Nous avons vu que HNCO pouvait se dissocier par une réaction acido-basique avec NH₃, à 90 K, sur une surface amorphe d'ammoniac ou à 10 K lorsque HNCO était entouré d'un environnement matriciel d'ammoniac.

Pour expliquer la formation spontanée de NH₄⁺OCN⁻ observée dans nos expériences de codéposition, nous avons modélisé l'interaction de HNCO avec n molécules de NH₃ (n = 2 à 4) de manière à obtenir différents clusters de type: HNCO:(NH₃)_n.

Le point de départ de notre étude a consisté à ajouter à la structure du complexe 1:1 obtenue précédemment, une nouvelle molécule de NH₃ que nous noterons NH₃(a).

Cet ajout d'une nouvelle molécule de NH₃, au système HNCO:NH₃, peut s'effectuer de deux façons différentes :

- la nouvelle molécule, NH₃(a), est en interaction directe avec la molécule de NH₃, NH₃(r), la plus proche de l'hydrogène de HNCO.
- la molécule NH₃(a) est en interaction directe, via son hydrogène, avec l'atome d'oxygène de HNCO.

Il est alors possible de rendre compte des effets induits sur la géométrie de HNCO, par les molécules de NH₃ qui l'entourent.

Les différentes structures obtenues avec leurs énergies d'interaction et leurs paramètres géométriques, sont reportés sur la figure 3.2. et dans le tableau 3.3.

Les énergies d'interaction entre HNCO et les molécules de NH₃ présentes dans le système sont obtenues en tenant compte de la correction de superposition de base (BSSE) et calculées à partir de la formule suivante :

$$\Delta E_{\text{BSSE}}(n) = E_{\text{BSSE}}^{\text{Tot}} [\text{HNCO} : (\text{NH}_3)_n] - E_{\text{BSSE}} [\text{HNCO}] - E_{\text{BSSE}} [(\text{NH}_3)_n]$$

$n = 2$: quand nous ajoutons la nouvelle molécule, NH₃(a), sur la structure optimisée du complexe 1:1 (notée **1(a)** dans la figure 3.2.), nous obtenons deux structures stables notées **2(a)** et **2(b)** où les deux NH₃ sont en interaction avec HNCO :

- la première notée **2(a)**, est la moins stable ($\Delta E(\text{BSSE}) = -64,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et présente un hétérocycle où HNCO est à la fois donneur et accepteur de proton. La liaison hydrogène entre l'hydrogène de HNCO et le doublet libre de l'azote de NH₃(r) est raccourcie de 0,095 Å ($r_2 = 1,730 \text{ Å}$). Une seconde liaison hydrogène est formée entre un hydrogène de NH₃(r) et l'azote de NH₃(a), mettant ainsi les deux molécules de NH₃ en interaction comme dans le dimère (NH₃)₂ de symétrie C_s [34]. Une dernière liaison hydrogène est formée entre l'oxygène de HNCO et un hydrogène de NH₃(a). Les trois liaisons hydrogène ainsi formées sont dans le même plan.
- dans la seconde structure, **2(b)**, la plus stable, $\Delta E(\text{BSSE}) = -67,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$, HNCO est aussi donneur et accepteur de proton mais inclus dans homocycle constitué de trois oscillateurs NH. HNCO est donneur de proton vis à vis de NH₃(r) et accepteur vis à vis de NH₃(a) par l'intermédiaire de sa paire d'électrons libres située sur son azote. L'ajout de NH₃(a) a pour conséquence, comme pour **2(a)**, de raccourcir r_2 à 1,721 Å ($\Delta l = 0,104 \text{ Å}$), ce qui indique un renforcement de la liaison hydrogène. Simultanément, r_1 s'allonge pour passer de 1,040 à 1,060 Å ($\Delta l = 0,020 \text{ Å}$).

Le gain d'énergie entre **1(a)** et **2(a)** est d'environ 18 kJ.mol⁻¹ et de 21 kJ.mol⁻¹ entre **1(a)** et **2(b)**. Le rajout d'une nouvelle molécule de NH₃ dans le système renforce la liaison hydrogène (r_2) et par conséquent affaibli la liaison covalente NH de HNCO (r_1).

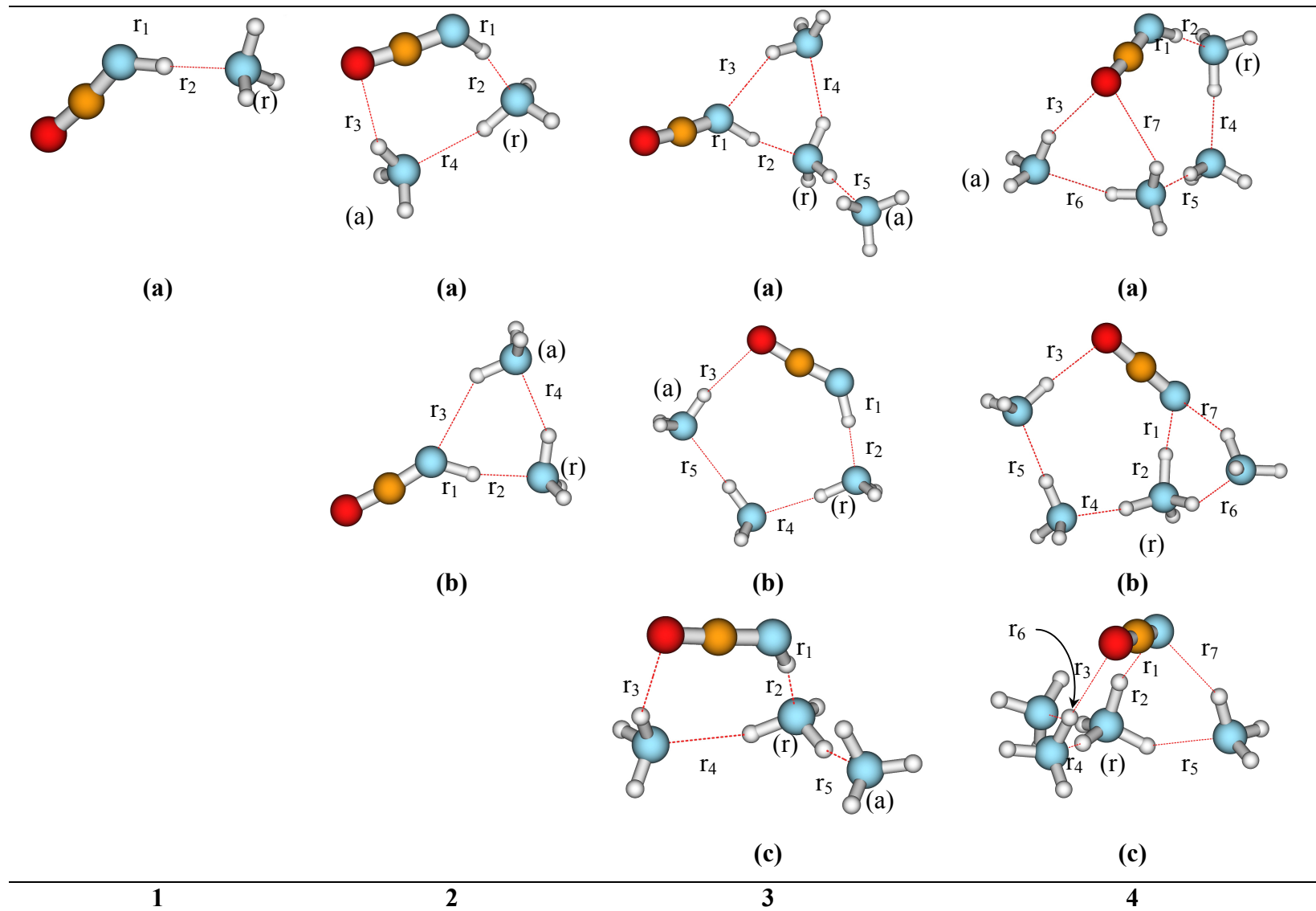


Figure 3.2. Géométries optimisées des clusters $\text{HNCO}:(\text{NH}_3)_n$ pour $n = 1$ à 4

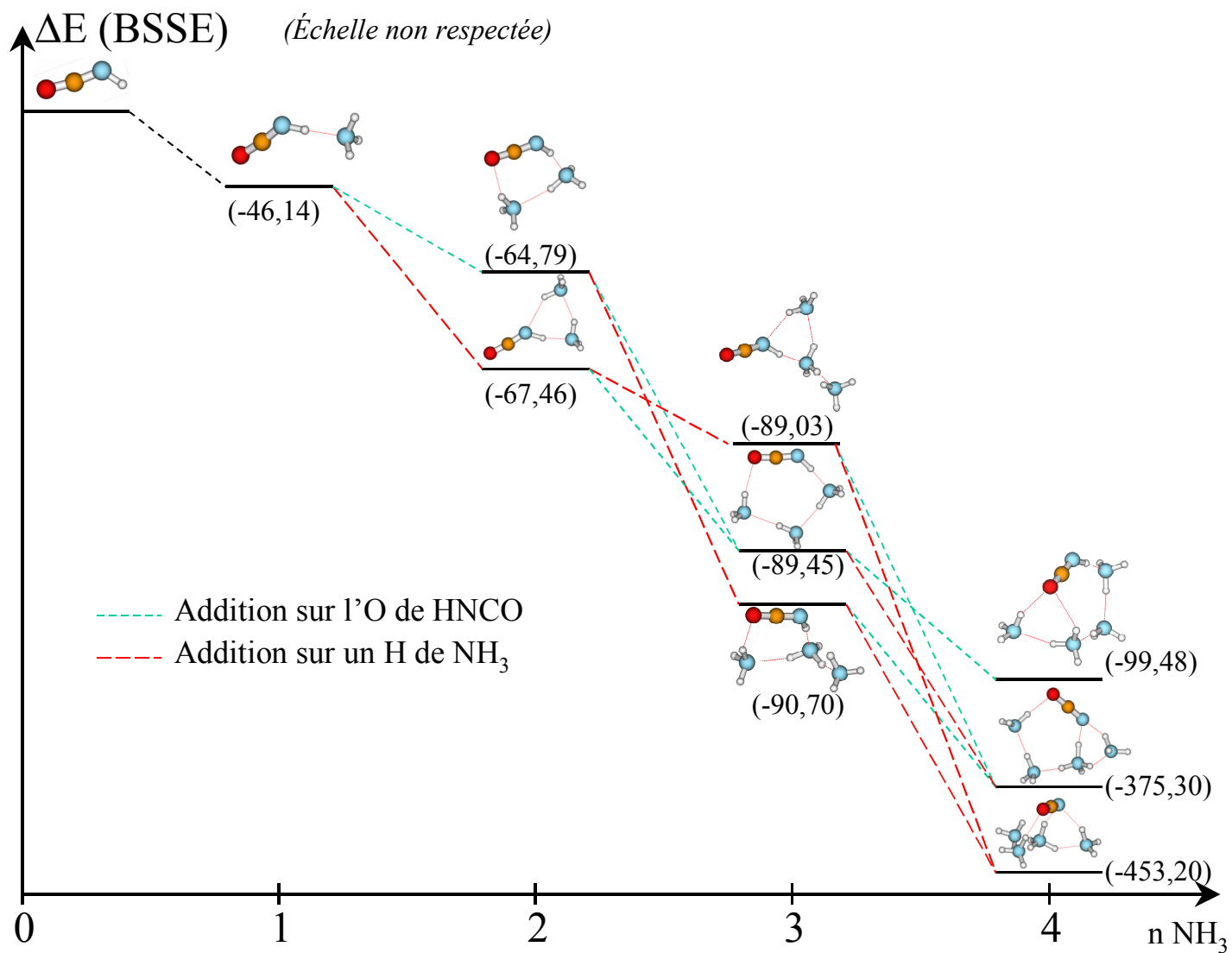


Figure 3.3. Diagramme représentant les différents clusters $\text{HNCO}:(\text{NH}_3)_n$ avec leurs énergies d'interaction (kJ.mol^{-1}) entre parenthèses obtenus en B3LYP/6-31G(d,p) pour $n = 1$ à 4.

Pour ces deux systèmes, les fréquences calculées pour le mode ν_2 de HNCO sont 2338,6 et 2350,8 cm^{-1} respectivement pour **2(a)** et **2(b)**, ce qui correspond à des déplacements de fréquence de -17,9 et de -5,8 cm^{-1} par rapport à la fréquence du mode ν_2 de HNCO monomère. Ces déplacements en fréquence sont en accord avec celui observé pour le complexe HNCO:(NH₃)₂ marqué par la bande à 2245 cm^{-1} déplacée de -14 cm^{-1} par rapport à la fréquence du mode ν_2 de HNCO monomère. Cependant, nous n'avons pas pu détecter d'autres bandes qui puissent confirmer la présence de l'un ou l'autre des complexes **2(a)** ou **2(b)** dans la matrice.

$n = 3$: par addition d'une nouvelle molécule de NH₃ (NH₃(a)) sur les structures obtenues précédemment **2(a)** et **2(b)**, nous pouvons obtenir trois structures stables notées **3(a)**, **3(b)** et **3(c)**:

- la première notée **3(a)** est la moins stable ($\Delta E(\text{BSSE}) = -89,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et correspond à l'addition de NH₃(a) sur un hydrogène de NH₃(r) de **2(b)**. Cette troisième molécule est dans une position exocyclique par rapport au cycle formée par les trois vibrateurs NH et n'interagit pas directement avec HNCO. NH₃(a) provoque l'affaiblissement de la liaison r_1 à 1,088 Å et un renforcement de la liaison r_2 à 1,617 Å. NH₃(a) présente une liaison hydrogène (r_5) avec NH₃(r) de 2,094 Å.
- la seconde structure notée **3(b)**, correspond à l'addition de NH₃(a) sur l'oxygène des structures **2(a)** et **2(b)**. La structure **3(b)** présente quatre liaisons hydrogène formant un cycle quasi-planaire incluant HNCO et son énergie de stabilisation est plus basse que celle de **3(a)** ($\Delta E(\text{BSSE}) = -89,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$). NH₃(a) présente une liaison hydrogène (r_3) avec l'oxygène de HNCO de 2,192 Å. Comme observé avec **3(a)**, les liaisons r_1 et r_2 sont respectivement de 1,064 et 1,665 Å.
- la dernière structure **3(c)**, la plus stable ($\Delta E(\text{BSSE}) = -90,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$), correspond à l'addition de NH₃(a) sur un hydrogène de NH₃(r) de la structure **2(a)**. NH₃(r) est dans une position exocyclique et n'est donc pas en interaction avec HNCO. La liaison hydrogène formée (r_5) avec NH₃(r) est de 2,161 Å. Nous pouvons voir, comme pour **3(a)** et **3(b)**, que r_1 augmente à 1,101 Å et simultanément que r_2 diminue à 1,584 Å.

$n = 4$: la nouvelle molécule de NH_3 ajoutée aux structures **3(a)**, **3(b)** et **3(c)**, conduit à trois nouvelles structures stables **4(a)**, **4(b)** et **4(c)**:

- la structure **4(a)** est la moins stable ($\Delta E(\text{BSSE}) = -99,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$), et est obtenue par addition de $\text{NH}_3(\text{a})$ sur l'oxygène de HNCO dans le système **3(b)**. Elle présente une géométrie polycyclique non plane dans laquelle $\text{NH}_3(\text{a})$ s'insère dans le cycle obtenu pour le système **3(b)**. Les liaisons r_1 et r_2 ont pour longueurs respectives 1,087 et 1,611 Å contre 1,064 et 1,665 Å dans **3(b)**.
- quand $\text{NH}_3(\text{a})$ est additionné sur l'oxygène de HNCO correspondant au système **3(c)** ou sur l'hydrogène de $\text{NH}_3(\text{r})$ correspondant au système **3(b)**, les systèmes obtenus évoluent spontanément, dans les deux cas, vers le système **4(b)**. Ce dernier indique qu'une réaction spontanée entre HNCO et les quatre NH_3 s'est produite pour former $[\text{NH}_4^+\text{OCN}^-](\text{NH}_3)_3$. La formation de NH_4^+ et OCN^- est obtenue par transfert du proton de HNCO sur $\text{NH}_3(\text{r})$. La distance r_1 entre NH_4^+ et OCN^- rend compte de l'existence d'une liaison hydrogène ($r_1 = 1,551 \text{ Å}$) entre ces deux espèces. La liaison r_2 devient alors une liaison covalente ($r_2 = 1,070 \text{ Å}$). Une nouvelle liaison hydrogène stabilise l'ion OCN^- (2,170 Å), notée r_7 , s'ajoute à r_1 et r_3 . Nous avons déjà remarqué lors de la modélisation de l'ionisation de HNCO sur la surface de glace d'eau, que l'ion formé (OCN^-) était stabilisé aussi par trois liaisons hydrogène (Chapitre 2, Partie 2). L'énergie d'interaction pour ce système est égale à $-375,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- la dernière structure présente l'énergie d'interaction la plus stable ($-453,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ce système est obtenu par addition de $\text{NH}_3(\text{a})$ sur l'un des hydrogènes libres de $\text{NH}_3(\text{r})$ relatifs aux systèmes **3(a)** et **3(c)**. Comme pour **4(b)**, le système évolue spontanément vers la formation de $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$. Les différentes liaisons NH de NH_4^+ sont en interaction avec trois molécules de NH_3 formant trois liaisons hydrogène (r_4 , r_5 et r_6). L'ion OCN^- est aussi stabilisé par trois liaisons hydrogène (r_1 , r_3 , et r_7) comme dans **4(b)**.

Nombre de NH ₃	1		2		3			4		
	1(a)	2(a)	2(b)	3(a)	3(b)	3(c)	4(a)	4(b)	4(c)	
r ₁	1,040	1,061	1,060	1,088	1,064	1,101	1,087	1,551	1,715	
r ₂	1,825	1,730	1,721	1,617	1,665	1,584	1,611	1,108	1,070	
r ₃		2,489	2,405	2,366	2,192	2,544	2,208	2,003	2,046	
r ₄		2,101	2,070	2,169	2,022	2,153	1,930	1,781	1,892	
r ₅				2,094	2,143	2,161	2,014	1,979	1,952	
r ₆							2,136	1,930	1,945	
r ₇							2,664	2,170	2,137	
$\Delta E(\text{BSSE})$	-46,14	-64,79	-67,46	-89,03	-89,45	-90,7	-99,48	-375,3	-453,2	

Tableau 3.3. Paramètres pour les clusters de $\text{HNCO}:(\text{NH}_3)_n$ avec $n = 1$ à 4 et r_1 à r_7 données en Å et les énergies d'interaction $\Delta E(\text{BSSE})$ données en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La stabilité de chaque système augmente avec le nombre de NH_3 . Le gain pour chaque addition d'une nouvelle molécule de NH_3 est d'environ $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ lorsque n varie de 1 à 4 (Tableau 3.3, Figure 3.3). Le même effet de stabilisation a été observé par Daigoku et *al.* [35] pour la stabilisation de NH_4^+ par des molécules de NH_3 .

Lorsque $n = 4$, la liaison NH de HNCO peut être rompue, l'énergie nécessaire pour cette rupture est totalement compensée par l'effet de l'environnement, dans le système **4(b)**, ou par l'effet de solvation, dans le système **4(c)**.

Les différentes structures obtenues sont reportées sur le diagramme de la figure 3.3. en fonction de leurs énergies d'interaction et du nombre de NH_3 qui entourent HNCO .

Les différents systèmes obtenus sont stables et en accord avec les résultats de Daigoku et *al.* [35] et Wang et *al.* [36]. Ces deux derniers trouvent un effet de stabilisation maximal pour une solvation complète de NH_4^+ dans la symétrie T_d pour le système $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$. Les longueurs de liaisons NH de NH_4^+ diminuent progressivement, pendant que les liaisons hydrogène avec les molécules de NH_3 qui l'entourent, ($\text{NH}\dots\text{N}$), augmentent pour les systèmes de $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ à $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$. Les différents paramètres géométriques obtenus par Wang et *al.* sont en accord avec ceux des géométries **4(b)** et **4(c)**, même si dans notre cas il y a une rupture de la symétrie.

Ces résultats théoriques confirment la spontanéité de la réaction entre HNCO et NH₃ à 10 K, due au caractère donneur de proton de HNCO. Nous confirmons que le processus d'ionisation se produit si au moins trois molécules de NH₃ sont dans l'environnement proche du complexe HNCO:NH₃ (1:1) et qu'au moins deux d'entre elles interagissent avec l'ammoniac de complexe. Les conditions sont alors remplies pour un transfert spontané du proton.

4. Comparaison expérimentale et théorique de la fréquence du mode νOCN^- par substitutions isotopiques de $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$

4.1. Résultats expérimentaux

D'une manière analogue à celle que nous avons présentée pour la codéposition de HNCO avec NH₃ (§2), nous avons codéposé un mélange composé de HNCO et ND₃ à 10 K dans un rapport 1 pour 10. Nous obtenons alors une bande intense à 2150 cm⁻¹ déplacée de -1 cm⁻¹ par rapport à l'expérience impliquant NH₃. Ce déplacement est en excellent accord avec celui obtenu par Novozamky et *al.* [11] qui obtient un déplacement de -1,8 cm⁻¹ à 12 K. L'espèce relative est relative à ND₃H⁺OCN⁻.

Lors de la photolyse, à 10 K, du mélange CO/NH₃ dans un rapport 1/1, Novozamky a mis en évidence la formation de NH₄⁺OCN⁻. Diverses substitutions isotopiques de l'ammoniac: $^1\text{H} \rightarrow ^2\text{H}$, $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ et $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$, ont engendré la formation de ND₄⁺OCN⁻, NH₄⁺¹⁸OCN⁻ et ¹⁵NH₄⁺OC¹⁵N⁻, au sein d'un réseau solide. Les déplacements isotopiques expérimentaux observés pour le mode νOCN^- relatifs à chacune des espèces sont respectivement -8, -9 et -19 cm⁻¹.

Une différence de 7 cm⁻¹ est donc observée entre la fréquence du mode νOCN^- relatif à ND₄⁺OCN⁻ et ND₃H⁺OCN⁻ indiquant que le changement d'un seul deutérium par un proton peut avoir une influence sur la position de la bande νOCN^- .

4.2. Résultats théoriques

Nous avons à partir des deux structures de $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$ obtenues précédemment, notées **4(b)** et **4(c)** dans la figure 4.1., calculé les déplacements isotopiques pour le mode νOCN^- . Les fréquences de l'ion OCN^- ont été calculées en B3LYP/6-31G(d,p) pour différentes modifications isotopiques avec $m(^2\text{H}) = 2,01400 \text{ g.mol}^{-1}$, $m(^{18}\text{O}) = 17,99916 \text{ g.mol}^{-1}$, $m(^{15}\text{N}) = 15,00011 \text{ g.mol}^{-1}$ et sont reportées dans le tableau 4.1. avec les déplacements expérimentaux.

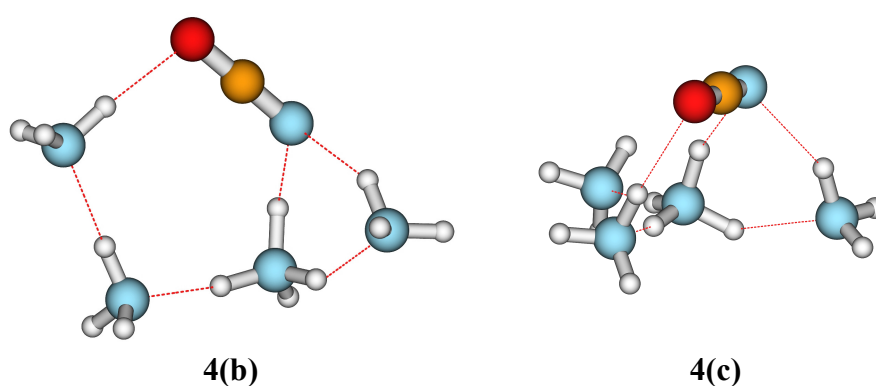


Figure 4.1. Structures possibles pour OCN^- dans $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-:(\text{NH}_3)_3$

Substitution Isotopique	$\Delta\nu\text{OCN}^- (\text{cm}^{-1})$			
	OCN ⁻ par photochimie de CO/NH ₃ *	OCN ⁻ par codéposition de HNCO/NH ₃	Théorie	
			4(b)	4(c)
$^1\text{H} \rightarrow ^2\text{H}$	-8	-1,8 ** /-1***	-4	3
$^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$	-9		-9	-10
$^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$	-19		-14	-16

- * D'après Bernstein
 ** D'après Novozamsky
 *** Notre travail

Tableau 4.1. Déplacements expérimentaux et calculés en B3LYP/6-31G(d,p) pour νOCN^- dans les structures **4(b)** et **4(c)** pour différentes substitutions isotopiques.

La comparaison de ces déplacements traduit d'une manière remarquable la possibilité d'obtenir expérimentalement $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$ suivant les deux arrangements indiqués sur la figure 4.1. Néanmoins, un meilleur accord entre nos bases

expérimentales et théoriques est observé avec la structure **4(b)** pour la substitution isotopique $^1\text{H} \rightarrow ^2\text{H}$, ce qui indique une confirmation de la présence de cette structure.

5. Réactivité de l'acide isocyanique codéposé avec un hydrate d'ammoniac à basse température

Nous avons vu que HNCO pouvait réagir spontanément en phase solide à 10 K avec NH_3 pour former l'ion OCN^- . Dans l'étude précédente, nous avons montré que HNCO réagissait aussi avec la glace de H_2O pour des températures comprises entre 110 - 130 K.

Compte tenu de l'abondance de NH_3 par rapport à H_2O dans le milieu interstellaire, nous avons recherché s'il est possible d'obtenir une réaction entre HNCO et un hydrate d'ammoniac préparé dans les proportions 1/10.

Nous avons donc préparé un échantillon obtenu par codéposition d'un hydrate de NH_3 (1/10) avec HNCO à 10 K. Les proportions relatives des trois espèces présentes, HNCO, NH_3 et H_2O , sont respectivement égales à 0,1, 1, et 10. Les spectres de cet échantillon sont enregistrés avec une résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ à différentes températures, et sont représentés dans la figure 5.1.

Nous observons dès 10 K, la formation de l'ion OCN^- caractérisé par la bande à 2167 cm^{-1} , comme nous l'avions déjà observé lorsque nous codéposions HNCO avec NH_3 où OCN^- apparaissait à 2151 cm^{-1} . Deux bandes sont présentes dans la région du mode ν_2 ($\nu_{\text{NCO}} \text{ asym.}$). Elles correspondent à l'acide isocyanique solide dans un environnement d'hydrate d'ammoniac à 2261 et 2246 cm^{-1} . Pour comparaison, les fréquences de ce mode dans différents environnements sont reportées dans le tableau 5.1.

Environnement	NH_3 pur	Seul	Hydrate $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1/10)	H_2O pur
$\nu_{\text{NCO}} \text{ asym.}$	2259	2251	2261 - 2246	2241

Tableau 5.1. Fréquences du mode ν_2 de HNCO dans différents environnements, NH_3 pur, $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1/10), H_2O pur, à 10 K.

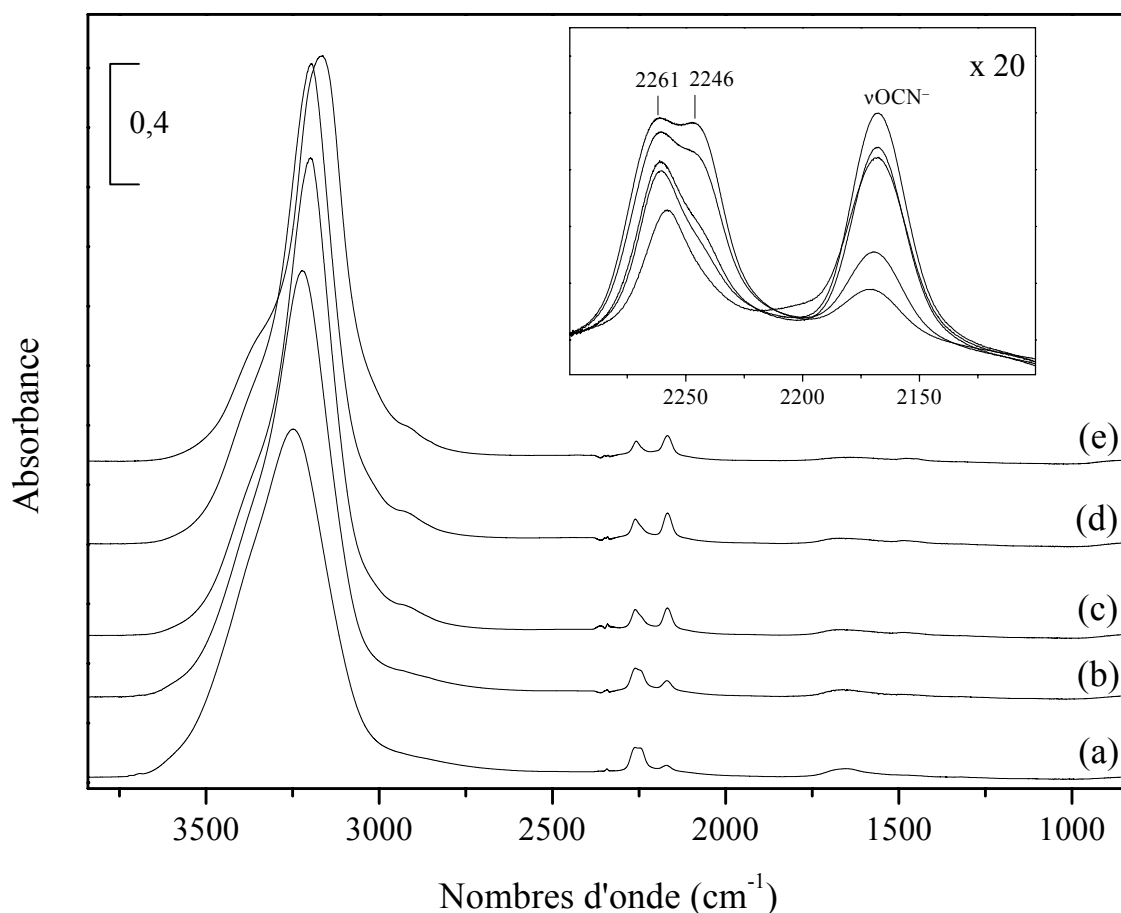


Figure 6.1. Evolution en température ($0,7 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) d'un échantillon solide obtenu par codéposition d'acide isocyanique et d'un hydrate d'ammoniac (1/10) préparé à 10 K (a) 10 K; (b) 50 K; (c) 110 K; (d) 130 K; (e) 170 K.

La bande située à 2246 cm^{-1} , diminue continuellement d'intensité avec l'élévation de la température jusqu'à 130 K, à l'inverse la bande à 2167 cm^{-1} , caractéristique de l'ion OCN^- , augmentation d'intensité. Cette évolution indique que HNCO continue à réagir avec NH_3 hydraté, jusqu'à sa totale consommation. Au-delà de 130 K, l'acide isocyanique qui n'a pas réagi (2261 cm^{-1}) sublime de l'échantillon. Cette différence d'évolution, indique que HNCO n'est pas dans un environnement homogène. Pour une température supérieure à 170 K, l'hydrate désorbe de l'échantillon, et reste un résidu solide dont les bandes sont caractéristiques de l'isocyanate d'ammonium, $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$ observé précédemment.

Nous avons donc vu que nous pouvions observer une réaction spontanée entre l'acide isocyanique et un hydrate d'ammoniac (1/10) à 10 K, qui conduit à la formation de l'isocyanate d'ammonium.

6. Conclusion

Nous avons montré dans cette partie que lorsque HNCO est codéposé avec NH₃ dans une matrice cryogénique d'argon, nous obtenions la formation d'un complexe 1:1, impliquant une liaison hydrogène forte entre l'hydrogène de HNCO et le doublet libre de l'azote de NH₃. Dans ce complexe, HNCO présente un caractère donneur de proton. Le recuit de la matrice à 20 K entraîne la formation d'un complexe d'ordre supérieur, probablement HNCO(NH₃)₂, et de NH₄⁺OCN⁻ par diffusion de NH₃ au sein de la matrice. La sublimation de l'argon à 40 K et un réchauffement du solide à 160 K, conduisent alors d'une manière unique à la formation de NH₄⁺OCN⁻.

Lorsque nous procédons à la codéposition de HNCO et NH₃ purs à 10 K, la formation de NH₄⁺OCN⁻ est spontanée. Cette paire d'ion est caractérisée essentiellement par les bandes situées à 2151 cm⁻¹ (ν₂ OCN⁻) et 1495 cm⁻¹ (ν₄ NH₄⁺). Ces fréquences sont en excellent accord avec celles qui correspondent au produit observé lors de la photolyse de mélange CO/NH₃ [16]. La réaction de formation de NH₄⁺OCN⁻ ne se produit pas lorsque HNCO est adsorbé sur une surface amorphe d'ammoniac à 10 K, essentiellement parce que les doublets de l'azote de chacune des molécules de NH₃ de la surface ne sont pas disponibles, mais engagés dans une liaison hydrogène. Cependant, en activant le système thermiquement, nous pouvons observer l'existence d'une réaction pour une température proche de 90 K. La réorganisation de la surface de NH₃ est sans doute propice à une incorporation de HNCO dans le réseau. NH₄⁺OCN⁻ peut être produit à partir d'une réaction acido-basique entre HNCO et NH₃, induite par la solvatation des molécules de NH₃.

L'appui des calculs quantiques, a permis de confirmer le caractère spontané de cette réaction. HNCO doit être dans un environnement de quatre molécules de NH₃, dont une en interaction avec l'hydrogène de HNCO solvatée par au moins deux NH₃. Nous avons pu montrer, grâce à des expériences de modifications isotopiques, que l'ion OCN⁻ pouvait se retrouver dans deux environnements différents. Un meilleur accord est même obtenu pour la structure où OCN⁻ est en interaction avec deux molécules de NH₃ et NH₄⁺, ce dernier étant solvaté par au moins deux molécules de NH₃.

D'un point de vue astrophysique, il est possible d'envisager l'existence d'une réaction entre HNCO et les glaces astrophysiques constituées d'ammoniac et d'eau.

HNCO peut réagir à 10 K d'une manière spontanée lorsqu'il est incorporé au sein de ces glaces. La formation de HNCO peut avoir pour origine le rayonnement émis par les étoiles chaudes sur les grains interstellaires.

Cependant, la non-détection de HNCO peut être liée à sa grande réactivité vis-à-vis de NH_3 et à sa rapide photodécomposition (Partie 3).

La position du mode le plus intense pour l'ion OCN^- (2167 cm^{-1}) observé sur les spectres ISO est en accord avec la fréquence de la bande relative à l'ion formé par réaction entre HNCO et un mélange $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Sa fréquence est différente lorsque OCN^- se situe dans un environnement d'ammoniac (2151 cm^{-1}) ou d'eau (2172 cm^{-1}).

Bibliographie de la Partie 2

-
- [1] B.T. Soifer, R.C. Puetter, R.W. Russel, S.P. Willner, P.M. Harvey, F.C. Gillet, *Astrophys. J.*, 232, **1979**, L53.
- [2] (a) D.A. Weintraub, S.C. Tegler, J.H. Kastner, T.W. Rettig, *Astrophys. J.*, 423, **1994**, 674.
(b) S.C. Tegler, D.A. Weintraub, T.W. Rettig, Y.J. Pendleton, D.C.B. Whittet, C.A. Kulesa, *Astrophys. J.*, 439, **1995**, 279.
(c) Y.J. Pendleton, A.G.G.M. Tielens, A.T. Tokunaga, M.P. Bernstein, *Astrophys. J.*, 534, **1999**, 294.
- [3] D.C.B. Whittet, W.A. Schutte, A.G.G.M. Tielens, A.C.A. Boogert, T. de-Graauw, P. Ehrenfreund, P.A. Gerakines, F.P. Helmich, T. Prusti, E.F. van Dishoeck, *Astron. Astrophys.*, 315, **1996**, L357.
- [4] J.H. Lacy, F. Baas, L.J. Allamandola, S.E. Persson, P.J. Mc Gregor, C.J. Lonsdale, T.R. Geballe, C.E.P. Van De Bult, *Astrophys. J.*, 523, **1984**, 276.
- [5] H.P. Larson, D.S. David, J.H. Black, U. Frisk, *Astrophys. J.*, 299, **1985**, 873.
- [6] L. d'Hendecourt, L.J. Allamandola, R.J.A. Grim, J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.*, 158, **1986**, 119.
- [7] (a) M.H. Moore, B. Donn, R. Khanna, M.F. A'Hearn, *Icarus*, 54, **1988**, 388.
(b) M.P. Bernstein, S.A. Sandford, L.J. Allamandola, S. Chang, *J. Phys. Chem.*, 98, **1994**, 12206.
(c) R.J.A. Grim, J.M. Greenberg, *Astrophys. J.*, 321, **1987**, L91.
- [8] W.A. Schutte, J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.*, 317, **1997**, L43.
- [9] K. Demik, E. Dartois, L. d'Hendecourt, M. Jourdain De Muizon, A.M. Heras, M. Breitfellner, *Astron. Astrophys.*, 339, **1998**, 553.
- [10] R.J.A. Grim, J.M. Greenberg, M.S. de Groot, F. Baas, W.A. Schutte, B. Schmitt, *Astron. Astrophys.*, 78, **1989**, 161.
- [11] J.H. Novozamsky, W.A. Schutte, J.V. Keane, *Astron. Astrophys.*, 379, **2001**, 588.
- [12] M.E. Palumbo, Y.J. Pendleton, G. Strazzulla, *Astrophys. J.*, 542, **2000**, 890.

- [13] M.P. Bernstein, S.A. Sandford, L.J. Allamandola, *Astrophys. J.*, 542, **2000**, 894.
- [14] M.E. Jacox, *J. Phys. Chem.* 88, **1984**, 3373.
- [15] V.E. Bondybey, J.H. English, C.W. Mathews, R.J. Contolini, *J. Mol. Spectrosc.*, 92, **1982**, 431.
- [16] M.S. Lowenthal, R.K. Khanna, M.H. Moore, *Spectrochim. Acta Part A*, 58, **2002**, 73.
- [17] L. d'Hendecourt, M. Jourdain de Muizon, E. Dartois, M. Breitfellner, P. Ehrenfreund, J. Benit, F. Boulanger, J.L. Puget, H.J. Habing, *Astron. Astrophys.* 315, **1996**, L365.
- [18] F. Borget, T. Chiavassa, A. Allouche, J.P. Aycard, *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 449.
- [19] F. Borget, T. Chiavassa, A. Allouche, F. Marinelli, J.P. Aycard, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 10668.
- [20] I. Tamburelli, T. Chiavassa, F. Borget, J. Pourcin, *J. Phys. Chem A*, 102, **1998**, 422.
- [21] D.H. Ripin, D.A. Evans, <http://daecr1.harvard.edu>.
- [22] B.J. Belson, A.N. Strachan, *Chem. Soc. Rev.*, 11, **1982**, 41.
- [23] J.H. Teles, G. Maier, B.A. Hess, L.J. Schaad, M. Winnewisser, B.P. Winnewisser, *Chem. Ber.*, 122, **1989**, 753.
- [24] S. Dapprich, I. Komaromi, K.S. Byun, K. Morokuma, M.J. Frisch, *J. Mol. Struct. Theochem.* 461, **1999**, 1.
- [25] R. Bianco, J.T. Hynes, *J. Mol. Liq.*, 64, **1995**, 25.
- [26] E.L. Gibb, D.C.B. Whittet, W.A. Schutte, A.C.A. Boogert, J.E. Chiar, P. Ehrenfreund, P.A. Gerakines, J.V. Keane, A.G.G.M. Tielens, E.F. van Dishoek, O. Kerkhof, *Astrophys. J.*, 536, **2000**, 347.
- [27] V.E. Raducu, Thèse de l'Université Paris 6, **1995**.
- [28] S. Süzer, L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, 87, **1987**, 5131.
- [29] T. Shimanouchi, dans "*National Standard Reference Data System*" vol. 39, *Government Printing Office*, Washington DC, **1972**.
- [30] (a) P. Roubin, T. Chiavassa, P. Verlaque, L. Pizzala, H. Bodot, *Chem. Phys. Lett.*, 175, **1990**, 655.
(b) T. Chiavassa, P. Roubin, L. Pizzala, P. Verlaque, A. Allouche, F. Marinelli, *J. Phys. Chem.*, 96, **1992**, 10659.
(c) T. Chiavassa, P. Verlaque, L. Pizzala, A. Allouche, P. Roubin, *J. Phys. Chem.*, 97, **1993**, 5917.
- [31] S.B. Charnley, P. Ehrenfreund, Y.-J. Juan, *Spectrochim. Acta Part A*, 57, **2001**, 685.
- [32] E.L. Wagner, D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 18, **1950**, 296.

- [33] J.D. Dunitz, K.D.M. Harris, R.L. Johnston, B.M. Kariuki, E.J. MacLean, K. Psallidas, W.B. Schweizer, R.R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **1998**, 13274.
- [34] K. Hirao, T. Fujikawa, H. Konishi, S. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.*, 104, **1984**, 184.
- [35] K. Daigoku, N. Miura, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, 346, **2001**, 81.
- [36] B.-C. Wang, J.-C. Chang, H. Lin. *Chem. Phys.*, 276, **2002**, 93.

Partie 3
Irradiation UV de l'acide isocyanique

Irradiation UV de l'acide isocyanique

1. Introduction

Les grains présents dans le milieu interstellaire, à des températures comprises entre 10 et 50 K, sont composés de différentes molécules comme H₂O, CO, NH₃, CO₂, ou encore CH₃OH [1]. Sous un rayonnement Ultraviolet provenant d'étoiles chaudes et dont la longueur d'onde est supérieure à 120 nm, ces glaces sont alors le siège d'une photochimie intense qui peut conduire à la formation de nouvelles molécules. Les récentes observations faites grâce à l'enregistrement de spectres ISO de sources comme NGC7538 IRS9 [2] ou encore W33A [3] montrent l'existence de massifs inexplicables (Figure 1.1). C'est le cas du massif situé à 1700 cm⁻¹, qui présente une structure trop large et trop structurée pour être dû uniquement à la contribution de l'eau, comme le suggère Keane et *al.* [4]. Selon ces derniers, ce massif pourrait résulter de la présence de composés carbonylés contenant un groupement C=O au sein des glaces.

Nous avons vu que HNCO se forme lors de la photolyse de mélange CO/NH₃ [5] et joue un rôle important dans la formation de NH₄⁺OCN⁻, en réagissant à 10 K dans un environnement d'ammoniac pur ou d'hydrate d'ammoniac (1/10), mais aussi avec de l'eau pour des températures supérieures à 100 K.

Dans ce chapitre, nous étudions l'irradiation dans l'UV lointain ($\lambda > 120$ nm) de l'acide isocyanique et montrons qu'il peut être une source de composés carbonylés. La formation de ces produits pourrait expliquer notamment l'origine du massif observé à 1700 cm⁻¹ et aussi celui situé à 1470 cm⁻¹ qui est attribué actuellement à un mode de déformation de NH₄⁺ (Figure 1.1.).

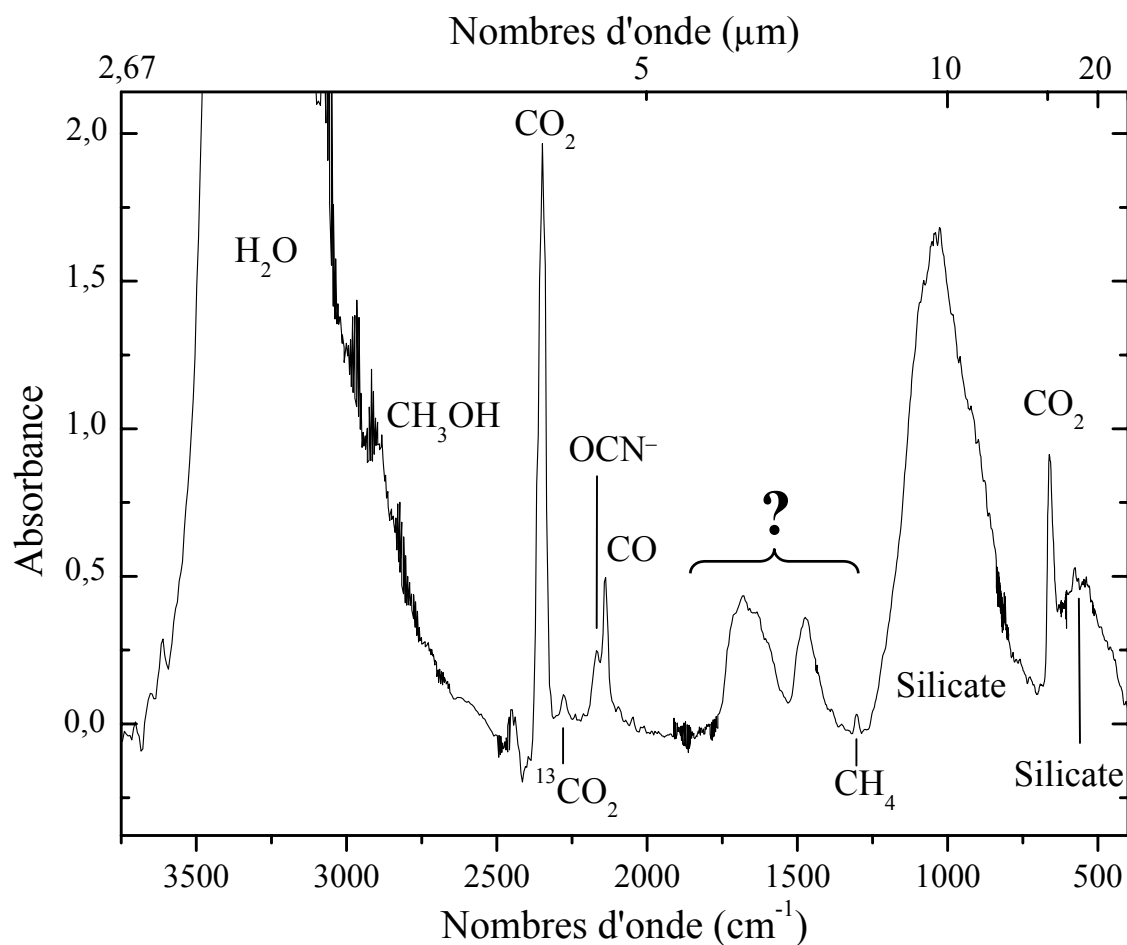


Figure 1.1. Spectre ISO de la protoétoile NGC7538 IRS9 [2]

Avant de nous intéresser au cas de HNCO solide irradié ($\lambda > 120$ nm), nous étudierons le cas où HNCO est irradié dans les mêmes conditions en matrice cryogénique d'argon. La caractérisation des différentes bandes de vibration relatives aux espèces pouvant être isolées en matrice (molécules, ions, radicaux) est utile pour la proposition d'un mécanisme. Nous commencerons par rappeler les principaux résultats qui ont déjà fait l'objet de la photodissociation de HNCO en phase gazeuse [6, 7, 8] ou en matrice [9, 10, 11].

2. Irradiation de l'acide isocyanique en matrice d'argon ($\lambda > 120$ nm)

2.1. Processus de photodissociation

Le spectre d'absorption électronique (enregistré dans le proche UV) de HNCO isolé en matrice d'argon à 20 K se présente sous la forme d'une bande large entre 200 et 280 nm attribuable à la transition ${}^1A'' \leftarrow {}^1A'$ sans structure vibrationnelle apparente. A 200 nm, une autre transition électronique peut être observée [6]. Plusieurs canaux de photodissociation sont possibles pour HNCO et sont représentés sur la figure 2.1. avec les énergies de dissociation expérimentales [7].

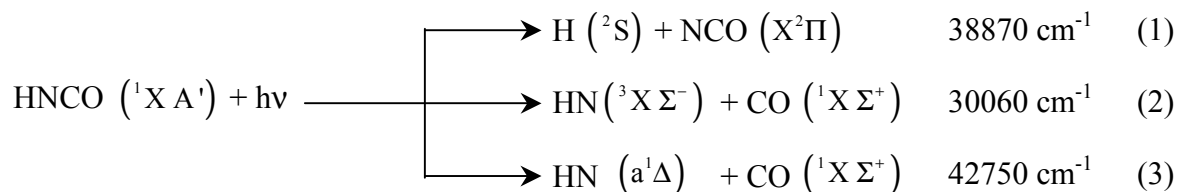


Figure 2.1. Chemins de dissociation possible pour HNCO

Entre 200 et 280 nm, le canal (1) de dissociation est favorisé. Soumis à une photolyse $\lambda < 260$ nm, HNCO peut se photodissocier selon le canal (2) avec un rendement quantique égal à 1 à 235 nm. En dessous de 230 nm, le canal (3) est favorisé.

Les études d'irradiation de HNCO conduites à des longueurs d'onde différentes, sont fortement dépendantes de la longueur d'onde de photolyse.

Jacox et Milligan [9, 10] ont photolysé l'acide isocyanique en matrice d'argon et trouvé que son irradiation UV avec une lampe à vapeur de mercure ($\lambda > 230$ nm) formait l'acide cyanique (HOCN) et une petite quantité de HN + CO. L'acide cyanique peut résulter d'une recombinaison (selon le canal (2)) ou d'un réarrangement (selon le canal (1)) des fragments produits. Le radical NCO \cdot n'est pas observé dans ces conditions par contre lorsque HNCO est irradié à $\lambda > 120$ nm, en raison d'une possible migration de H à travers la cage, le radical NCO \cdot peut être observé. Le radical NCO \cdot peut également, dans ces conditions, se dissocier selon trois canaux conduisant à : CO + N, NO + C ou encore CN + O.

En matrice de xénon à $\lambda = 193$ nm, HNCO conduit à NCO + H mais aussi NH + CO qui peut être isolé dans une cage sous la forme d'un complexe NH...CO. Lié à la possibilité de diffusion de l'hydrogène dans la cage de xénon, Petterson et *al.* [11] ont montré que le radical $\text{NH}_2\text{CO}^\bullet$ peut être isolé et caractérisé par un multiplet situé à environ 1790 cm^{-1} . Le radical $\text{NH}_2\text{CO}^\bullet$ correspond à une réaction entre HNCO et H et peut être à l'origine de formamide (HCONH_2) dont une bande est observée à 1731 cm^{-1} en matrice de xénon.

A des longueurs d'onde supérieures à 120 nm, HNCO peut se photoisomériser en acide cyanique ou se photodissocier selon les canaux précédemment décrit.

2.2. Résultats

La matrice est préparée dans des conditions similaires à celles utilisées pour les dépôts matriciels effectués précédemment. Un mélange gazeux de HNCO et d'argon dans les proportions relatives 1/200 est déposé sur le support du cryostat refroidi à 10 K.

Pour cette expérience, nous avons utilisé le dispositif expérimental décrit dans l'annexe 2 et utilisé une fenêtre en MgF_2 qui permet une irradiation large bande ($\lambda > 120$ nm).

Les résultats sont présentés sur la figure 2.2. pour un temps d'irradiation de 600 minutes correspondant à une diminution de HNCO de 80 % et les différentes bandes de vibration observés et leurs natures sont reportés dans le tableau 2.1.

Nous pouvons observer sur le spectre (b), dans la région $2400\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$, l'apparition de nouvelles bandes proches de 2345 et 2138 cm^{-1} . Ces bandes sont respectivement attribuées à la formation de CO_2 [12] et de CO [13] sous formes complexées et monomères.

Localisée dans la région du mode ν_2 de HNCO, une bande à 2267 cm^{-1} suggère, comme nous l'avons vu lors de l'étude avec NH_3 (Chapitre 3, Partie 2), que HNCO est complexé avec sans doute cette molécule.

Nous observons la formation de l'acide cyanique (HOCN), caractérisé par la présence des bandes à 2286 , 3569 et 1228 cm^{-1} relatives respectivement aux modes $\nu_{\text{OCN}} \text{ asym.}$, ν_{OH} et $\nu_{\text{OCN}} \text{ sym.}$ confirmant l'existence d'une réaction de photoisomérisation de HNCO

en HOCN, déjà observé par Jacox dans ses expériences d'irradiation ($\lambda > 120$ nm). L'intensité de ces bandes ne cesse d'augmenter qu'après 600 minutes d'irradiation.

A 2129 cm^{-1} , une nouvelle bande proche de celle observée en matrice de xénon (2124 cm^{-1}) peut être attribuée au mode ν_3 de l'ion OCN^- isolé [11]. Cette bande est corrélée à celle localisée à 903 cm^{-1} attribuée au cation Ar_nH^+ [14]. La formation de ces deux espèces pourrait résulter d'un processus de transfert de charge entre NCO et Ar qui produit Ar_nH^+ et le contre ion OCN^- . Ces deux uniques bandes, disparaissent totalement lors du recuit de la matrice à 30 K. Nous pouvons remarquer que l'ion OCN^- isolé en matrice, présente une bande d'absorption très différente de celle observée dans le solide à 2167 cm^{-1} .

Nous pouvons observer aussi des bandes de faibles intensités à 2092, 2044, 1873, 1612 cm^{-1} qui sont en bon accord avec les bandes les plus intenses de produits inorganiques isolés en matrice d'argon comme HCN [15], CO_3 [16], NO [17] et NO_2 [17].

Lié à la mobilité de l'hydrogène en matrice d'argon, le radical NCO^\bullet isolé peut être caractérisé par la présence d'un doublet à 1924 et 1917 cm^{-1} mais aussi par son mode de déformation à 1275 cm^{-1} [10]. Il en résulte alors que le radical HCO^\bullet , caractérisé par des bandes intenses à 2485, 1863 et 1088 cm^{-1} [18] et que le radical $\text{NH}_2\text{CO}^\bullet$ caractérisé par un ensemble de multiplet situé à 1811, 1805, et 1795 cm^{-1} [11] analogue à celui observé en matrice de xénon, peuvent être observés.

L'attribution de $\text{NH}_2\text{CO}^\bullet$ est aussi confirmée par la présence de deux autres pics à 3513 (ν_{NH}) et 1227 cm^{-1} (δ_{NH}). Plusieurs doutes subsistent sur l'attribution de la bande à 1837 cm^{-1} , dont la fréquence pourrait coïncider avec celle du radical $^\bullet\text{COOH}$ [19].

Excepté pour les bandes du radical NCO^\bullet qui augmentent continuellement tout au long de l'irradiation, celles des autres radicaux cessent d'augmenter d'intensité.

Nous observons l'apparition d'un doublet localisé à 1740 cm^{-1} qui augmente en intensité durant l'irradiation et qui nous indique la formation de dérivés carbonylés. Parmi les candidats potentiels, le formaldéhyde [20], le formamide [21] et l'urée [22] présentent des bandes intenses proches de 1740 cm^{-1} .

Toutefois, nous ne détectons pas la formation d'acide formique (HCOOH) qui est caractérisé par une bande à 1776 cm^{-1} en matrice d'argon.

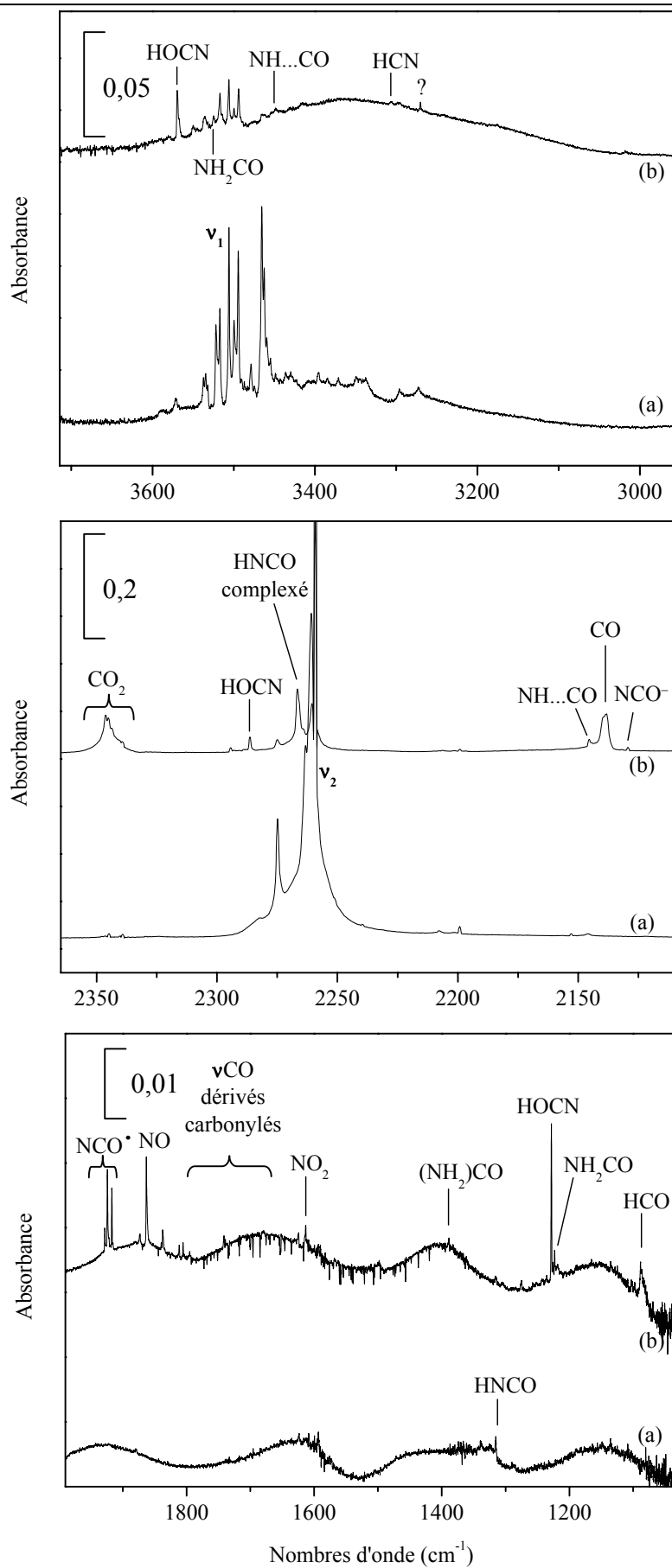


Figure 2.2. Irradiation de HCNO isolé en matrice d'argon (1/200) à 10 K (a); après 600 min (b).

Irradiation VUV à 10 K		Attributions
HNCO en matrice d'argon	HNCO solide (40 K)	
3818 - 3804		2v ₃ NCO
3569		v ₁ HOCN
3549		·COOH ?
3526		v ₁ NH ₂ CO·
3514		
3449		NH···CO (complexe)
3447		
3416		?
3305		v ₃ HCN
3295		
3270		
	3257 (massif)	vOH, vNH
3241		
3181 (après recuit)		
2485		v ₃ HCO·
2346 - 2345 - 2344 - 2340	2340	v ₃ CO ₂ (monomère et complexé)
2295 - 2286	2280	v ₂ HOCN
2267	2260	HNCO (complexe HNCO:NH ₃ ?)
2145		NH···CO (complexe)
2140 - 2138	2138	CO (monomère et complexé)
2129	2167	NCO·
2092	2100	v ₄ HCN
2044		CO ₃
1928 - 1924 - 1917		v ₃ NCO
1873	1856	NO
1863		v ₁ HCO·
1837		·COOH
1811 - 1805 - 1795		v ₃ NH ₂ CO·
1741-1739	1720 - 1685	vCO (dérivés carbonylés)
	1635	δNH ₂ (dérivés carbonylés)
1613		v ₃ NO ₂
1568		
1498		H ₂ CO
	1500 - 1470	δCH (H ₂ CO), vCN (urée, HCONH ₂)
1389		vCN urée ?
1275		v ₂ NCO
1228		v ₃ HOCN
1226 - 1223 - 1218		v ₅ NH ₂ CO·
1087		v ₂ HCO·
903		Ar _n H ⁺
667 - 663		CO ₂

Tableau 2.1. Attribution des différentes bandes infrarouges observées lors de l'irradiation VUV de HNCO solide à 40 K et isolé en matrice d'argon à 10 K

Tous ces produits conduisent à des bandes de faibles intensités ce qui peut s'expliquer par la capacité de ces molécules à se photodécomposer à ces longueurs d'onde pour produire des complexes de types CO-H₂, CO-NH₃ ou encore CO-H₂O [23, 24, 25].

La dissociation du radical NCO[•] peut être à l'origine d'oxygène atomique qui par diffusion dans la matrice et par réaction avec NO et CO donne respectivement NO₂ et CO₂ puis CO₃. La formation de composés carbonylés peut s'expliquer par une mobilité de l'hydrogène en matrice.

Quand l'argon sublime totalement de la matrice à 40 K, outre la disparition des bandes relatives aux radicaux, nous observons sur le spectre infrarouge obtenu dans la région 2400 - 2100 cm⁻¹, la formation d'une large bande relative à l'ion OCN⁻ à 2167 cm⁻¹ (Figure 2.3.). Cette espèce étant probablement induite par une réaction thermique entre HNCO et NH₃ (Chapitre 2, Partie 2). Une preuve de la formation de NH₃, non observé au cours du processus de photolyse peut être obtenue par élévation de la température de l'échantillon à environ 160 K entraînant une sublimation totale des différentes espèces à l'exception de NH₄⁺OCN⁻.

De même à 40 K, dans la région de 1800 - 1400 cm⁻¹, un large massif centrée à 1700 cm⁻¹ confirme la formation de dérivés carbonylés. Nous verrons par la suite que ce massif est aussi observé aussi lors de l'irradiation de l'acide isocyanique solide.

Nous avons donc par la suite étudié l'irradiation de HNCO pur en phase solide.

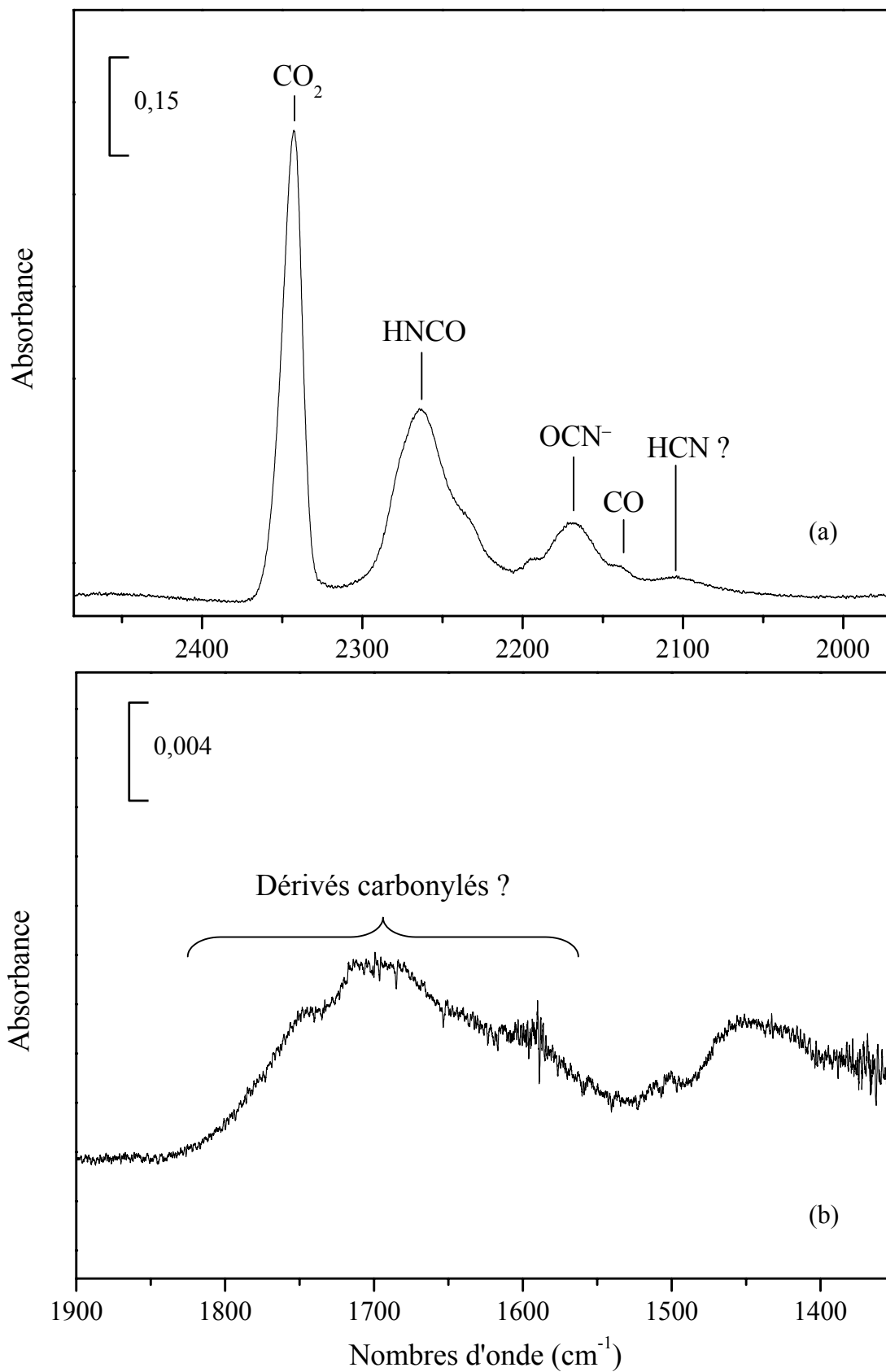


Figure 2.4. Spectre du solide à 40 K après irradiation de HCNCO en matrice d'argon
(a) dans la région 2500 - 2000 cm^{-1}
(b) dans la région 1900 - 1350 cm^{-1}

3. Irradiation de l'acide isocyanique solide à 10 K

Le dispositif expérimental utilisé pour cette expérience, est le même que celui utilisé précédemment pour l'irradiation UV de l'acide isocyanique isolé en matrice cryogénique d'argon.

L'échantillon est préparé en déposant HNCO gazeux à 10 K, et son spectre présenté figure 3.1., (spectre (a)) dans la région $3600 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ a été décrit précédemment (Chapitre 1, Partie 1).

Les spectres (b) et (c) représentés sur la figure 3.1. correspondent respectivement aux temps d'irradiation 210 et 510 minutes.

Le temps d'irradiation de 510 minutes correspond à une disparition de HNCO d'environ 50 % permettant d'obtenir une intensité maximale pour les bandes de vibration relative aux composés carbonylés produits.

Les différentes bandes qui sont présentes au bout de 510 minutes, sont reportées dans le tableau 3.1.

Modes	HNCO	CO	CO ₂	OCN ⁻	NH ₄ ⁺	H ₂ CO	HCONH ₂	H ₂ NCONH ₂
ν_{NH}	3365 - 3220				2800		3316	3450
$\nu_{\text{NCO}} \text{ asym.}$	2252			2165				
$\delta_{\text{NH}} \text{ sym.}$								1675
$\delta_{\text{NH}} \text{ asym.}$								1630
ν_{CO}		2138	2343			1722	1700	1590
$\delta_{\text{CH}} \text{ sym.}$						1494		
$\nu_{\text{CN}} \text{ asym.}$								1460
$\delta_{\text{NH}} \text{ sym.}$					1470		1386	
$\nu_{\text{NCO}} \text{ sym.}$	1322 - 1252							

Tableau 3.1. Fréquences (cm^{-1}) et attributions des bandes observées à 10 K pour les espèces produites durant l'irradiation VUV de HNCO solide.

Dans la région $2600 - 2100 \text{ cm}^{-1}$, nous pouvons observer la présence de CO et de CO₂, respectivement à 2138 et 2343 cm^{-1} . Lors de l'irradiation, ces deux bandes ne cessent d'augmenter. Proche de ces deux bandes, apparaît à 2165 cm^{-1} (FWHM = 25 cm^{-1}), une autre bande qui est caractéristique de l'ion OCN⁻ précédemment observé dans nos expériences. Parallèlement, une bande large localisée à

2800 cm^{-1} , nous rappelle la signature spectrale de NH_4^+ que nous avons déjà observé lors de la réaction acido-basique entre HNCO et NH_3 à 10 K.

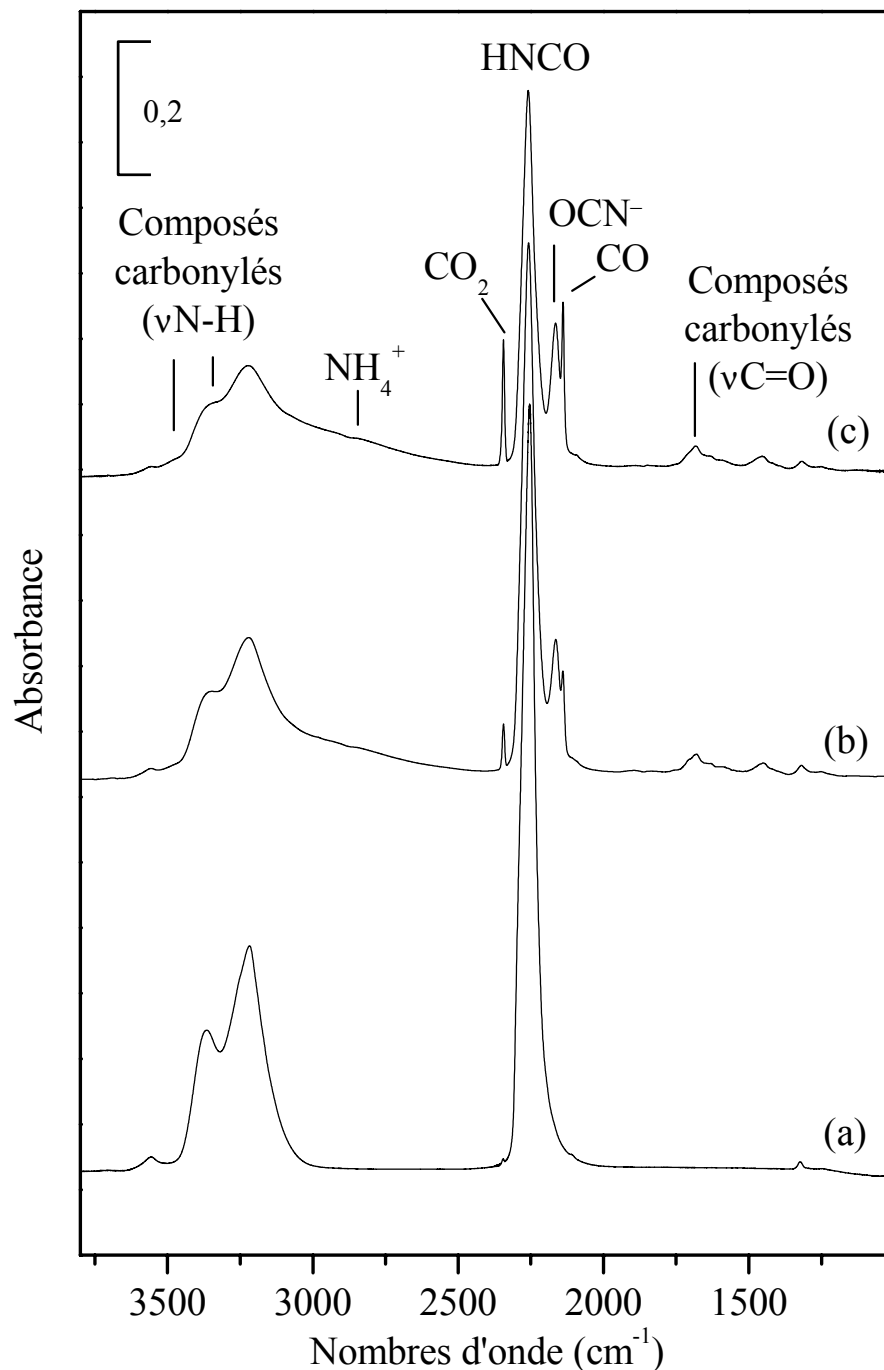


Figure 3.1. Irradiation UV de HNCO solide à 10 K dans la région $3600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$
 (a) HNCO solide à $t = 0\text{ min}$; (b) $t = 210\text{ min}$; (c) $t = 510\text{ min}$.

Ces observations montrent que NH_4^+ et son contre ion OCN^- sont formés au cours de l'irradiation. Le spectre obtenu est alors identique à celui qui est enregistré pour $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$ à 200 K. Une preuve évidente de la présence de $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$ dans le mélange est obtenu lorsque l'échantillon est réchauffé au-delà de 150 K (après 510 min

d'irradiation) de manière à permettre la sublimation de HNCO résiduel (Figure 3.2.). Cependant, lors de l'irradiation, nous ne détectons aucune réponse spectrale pour NH_3 . Ce résultat n'est pas surprenant puisque NH_3 réagit spontanément avec HNCO à 10 K pour former $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$. De plus, NH_3 , est sensible à une irradiation conduite dans la région de l'UV lointain et en se dissociant en $\cdot\text{NH}$ et $\cdot\text{H}$ [7].

Dans la région $1900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, une bande large et structurée apparaît centrée vers 1700 cm^{-1} et indique la formation de différents composés carbonylés. Sur le spectre, relatif aux photoproduits primaires, obtenu par différence entre les temps d'irradiation de 210 min et 510 min (Figure 3.3.), nous pouvons identifier les contributions spectrales de plusieurs composés carbonylés. Le formaldéhyde (H_2CO), le formamide (HCONH_2) et l'urée (H_2NCONH_2) sont caractérisés à l'aide de leurs spectres respectifs enregistrés en phase solide à 10 K.

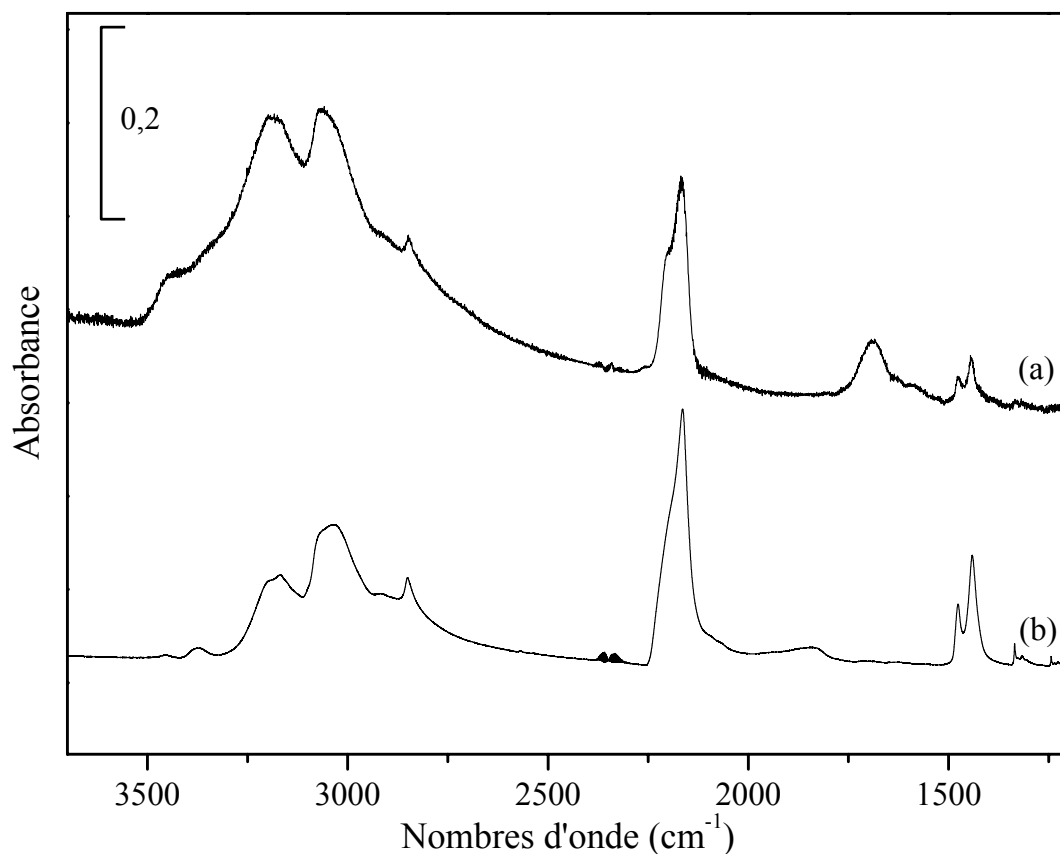


Figure 3.2. (a) HNCO irradié après 510 min et recuit à 200 K; (b) NH_4^+OCN à 200 K.

Le formaldéhyde est identifié par ses bandes à 1722 et 1494 cm^{-1} , tandis que le formamide et l'urée sont respectivement caractérisés par les ensembles de bandes à $1700 - 1386 \text{ cm}^{-1}$ et $1675 - 1630 - 1590 - 1460 \text{ cm}^{-1}$.

Le formamide et l'urée peuvent rester sur la surface de dépôt jusqu'à des températures supérieures à 200 K, alors que le formaldéhyde sublime à 120 K sous la pression de 10^{-7} mbar.

Une simple addition des spectres correspondants à l'isocyanate d'ammonium, l'urée et le formamide solide (Figure 3.3. (b)) et au formaldéhyde (Figure 3.3. (c)) donne un excellent accord avec le spectre résultant de l'échantillon irradié (Figure 3.3. (a)), et confirme la présence de ces composés carbonylés durant le processus.

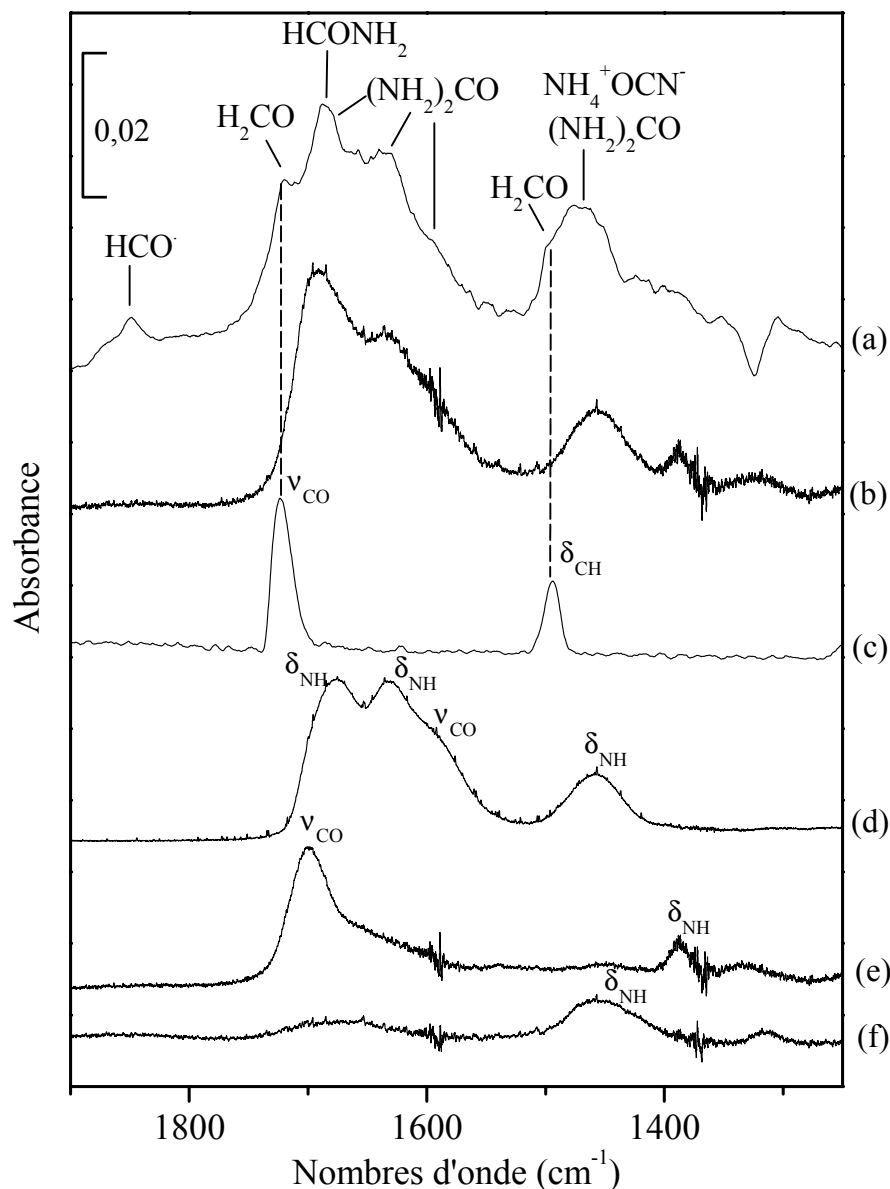


Figure 3.3. Comparaison à 10 K entre le spectre (a) de différence (510' - 210') résultant de l'irradiation et le spectre (b) correspondant à la somme des spectres à l'état solide du formaldéhyde (c), de l'urée (d), du formamide (e) et de l'isocyanate d'ammonium (f)

Cependant, il est très difficile d'obtenir un bon accord de ces spectres dans la région des modes ν_{NH} en raison de la présence des bandes caractéristiques de HNCO qui n'a pas

encore réagi. Nous pouvons cependant noter, que de nouvelles bandes de faibles intensités apparaissent à 3450 et 3300 cm^{-1} (Figure 3.1. (c)). Ces bandes sont très proches de celles attendues pour l'urée solide [26] et le formamide [27]. Nos résultats montrent aussi un bon accord pour la bande localisée à 1470 cm^{-1} entre le spectre des photoproduits primaires irradiés (Figure 3.3. (a)) et le spectre (Figure 3.3. (b)) résultant de l'addition des spectres du formaldéhyde, de l'urée et de l'isocyanate de l'ammonium.

4. Tentative de détection de l'urée et du formamide dans les spectres ISO de glaces interstellaires

La région 1800 - 1300 cm^{-1} du spectre (a) infrarouge relatif aux photoproduits primaires irradiés, peut être aussi utilisée pour caractériser les espèces existantes dans les glaces interstellaires à partir de leurs spectres ISO. Les spectres ISO, haute résolution (SWS 06) et basse résolution (SWS 01) relatifs aux glaces moléculaires de la protoétoile NGC7538 IRS9 nous ont été fournis par L. d'Hendecourt et E. Dartois de l'IAS. Afin de faire une comparaison dans cette zone de nos spectres avec le spectre ISO de cette protoétoile, nous devons tenir compte de la contribution de H_2O et de NH_3 qui se trouve au sein des glaces dans un rapport 100 pour 10. Un tel mélange conduit à la formation d'un hydrate d'ammoniac ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) qui présente une bande dans la région 1700 - 1600 cm^{-1} [28] (Figure 4.1.) comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre 3 de la partie 2. En additionnant cette contribution au spectre des photoproduits primaire irradiés (Figure 4.1. (a)) nous obtenons alors le spectre indiqué sur la figure 4.1. (c).

Le spectre de l'hydrate d'ammoniac est multiplié par un facteur 20 de façon à saturer sur la bande des ν_{OH} de H_2O à 3200 cm^{-1} comme il est généralement observé sur les spectres ISO. Quant au spectre résultant de l'irradiation de HNCO , nous l'avons multiplié par un facteur 90 de façon à obtenir des intensités de bandes comparables.

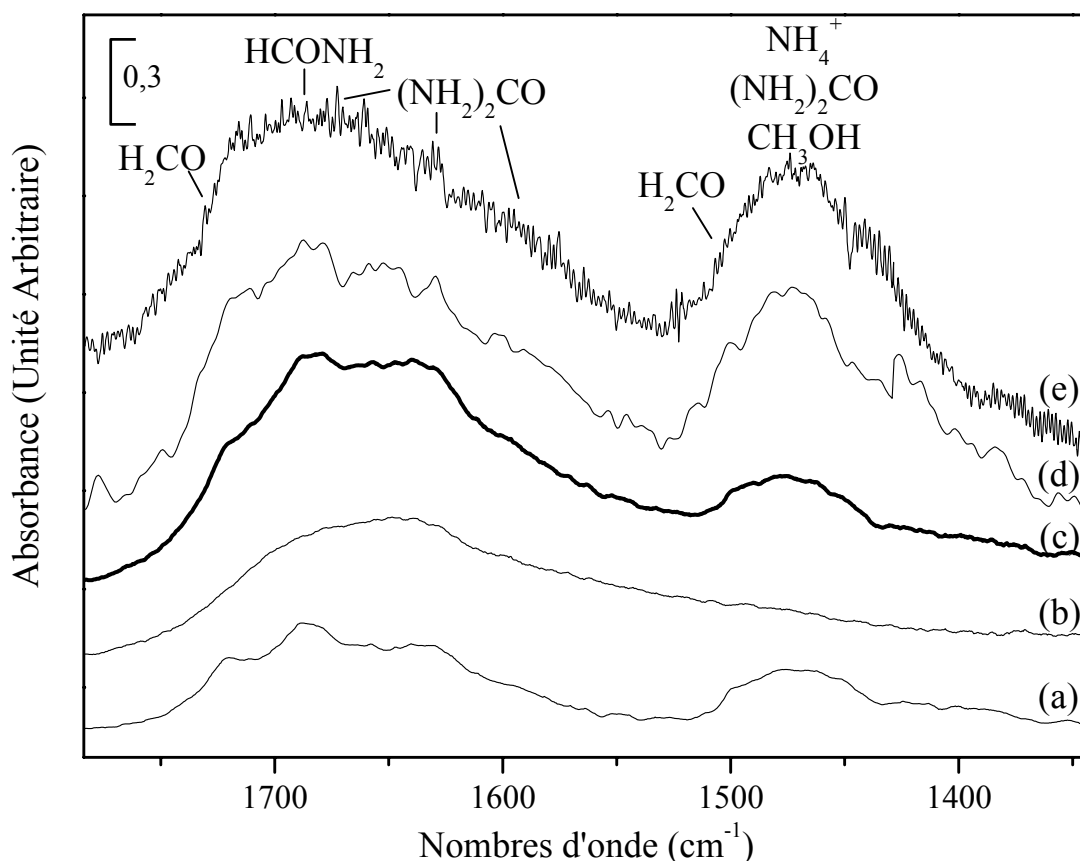


Figure 4.1. Comparaison entre les spectres ISO, SWS 06 (e), SWS 01 (d) de NGC7538 IRS9 avec le spectre somme (c) à 10 K de HNCO irradié (510'-210') (a) et le spectre $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ solide (10/100) (b).

Le résultat obtenu, montre que les contributions des modes d'élongation ν_{CO} et de déformation δ_{NH} de ces espèces donnent un excellent accord avec la signature spectrale à 1700 cm^{-1} des spectres haute (SWS 06) et basse (SWS 01) résolutions enregistrés par ISO. Il est clair, comme l'ont montré Schutte et *al.* [29], que la bande observée à 1470 cm^{-1} dans les glaces interstellaires n'est pas seulement due à l'ion NH_4^+ mais aussi à d'autres espèces. Ainsi le formaldéhyde et l'urée ont une contribution dans cette zone. La différence d'intensité observée entre le spectre de l'échantillon irradié et NGC7538 IRS9, peut être expliquée par la présence de méthanol (CH_3OH) dont le mode de déformation δ_{CH} présente une contribution que nous n'avons pas reproduite dans nos expériences. En effet, le méthanol estimé à environ 4 % [2] devrait contribuer entre 30 et 50 % [30] à l'intensité de cette absorption.

5. Mécanismes de formation des produits

La formation de ces composés carbonylés peut être simplement expliquée à partir des données de la littérature et à l'aide de l'expérience précédente en matrice d'argon. Dans le domaine de l'UV lointain, deux canaux de dissociation sont possibles pour HNCO, représentés sur la figure 5.1. [7, 31]:

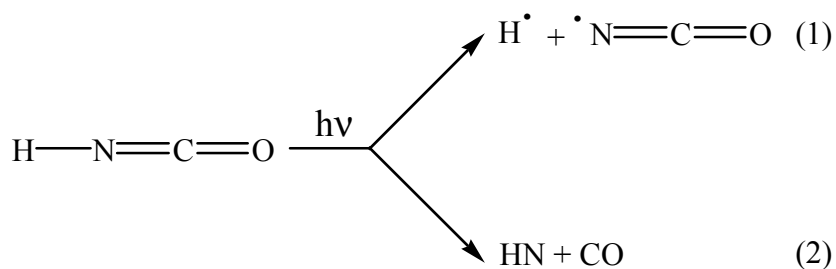
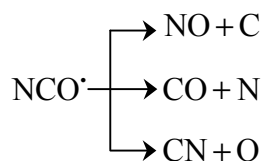


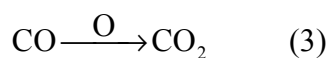
Figure 5.1. Chemins de photodissociation de HNCO

Si à la différence de l'irradiation de HNCO en matrice nous ne pouvons identifier la présence de radicaux, nous pouvons néanmoins nous appuyer sur ces observations pour proposer une succession de mécanismes conduisant à la formation de formaldéhyde, formamide et d'urée.

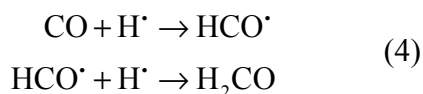
Tout d'abord, la formation de CO peut s'expliquer à partir du chemin de dissociation (2) observé sur la figure 5.1, mais aussi de la rupture du radical NCO[•] formé dans le premier processus.



La formation de CO₂ résulte d'une réaction entre un atome d'oxygène résultant de la photodissociation de NCO[•] et de CO comme nous l'avons vu également en matrice.



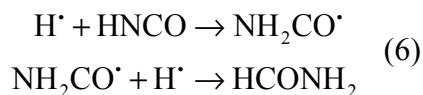
Le formaldéhyde est produit par des réactions d'hydrogénation successives (réaction (4)) avec pour intermédiaire le radical HCO^\bullet observé en matrice :



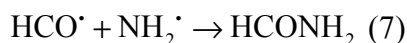
Le chemin de dissociation (1) est la source d'atomes d'hydrogène qui peut aussi jouer un rôle important dans la formation de nouvelles molécules. Ainsi, la formation de $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$ ($T > 160 \text{ K}$) indique clairement que de l'ammoniac a été formé au cours du processus d'irradiation. NH_3 peut résulter d'une réaction entre un atome d'hydrogène et les espèces NH puis NH_2 (réaction (5)) :



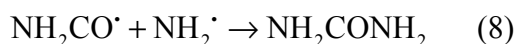
La formation du formamide peut s'expliquer par les réactions successives (6) suivantes qui impliquent le radical $\text{NH}_2\text{CO}^\bullet$ comme espèce transitoire déjà été détecté lors d'expériences d'irradiation de HNCO en matrice d'argon ou de xénon.



Il est possible d'obtenir également le formamide par réaction entre les radicaux NH_2^\bullet et HCO^\bullet (réaction (7)) :



Nous suggérons que la formation d'urée (8) résulte de la réaction entre les radicaux NH_2^\bullet et $\text{NH}_2\text{CO}^\bullet$ formés dans les réactions précédentes (5) et (6) :



La formation du formamide et de l'urée requiert respectivement l'intervention d'au moins trois ou quatre molécules de HNCO dans le mécanisme.

6. Conclusion

Nous avons montré lors de cette étude que l'urée et le formamide peuvent contribuer à la présence de plusieurs bandes situées à 1700, 1675, 1630 et 1590 cm^{-1} . Ces valeurs peuvent être utilisées pour chercher des traces de ces espèces sur les spectres de glaces interstellaires. La détection de l'urée dans cette étude, corrobore les résultats obtenus par Agarwal et *al.* [32] qui l'a identifiée par analyse CG-SM des produits formés lors de la photochimie de mélange CO:NH₃ à 10 K.

Le fait que HNCO ne soit pas détecté au sein des glaces interstellaires peut s'expliquer par la réactivité que présente cette molécule vis-à-vis de NH₃, mais aussi par sa dissociation induite par les rayonnements UV émanant de l'étoile, pouvant conduire à la formation des molécules précédemment citées.

Le résultat de ces expériences présente un intérêt pour la chimie du milieu interstellaire et cométaire. La détection de composés organiques tels que l'urée ou le formamide, est aussi d'un grand intérêt biologique pour établir et expliquer la formation de ces molécules dans des conditions extraterrestres. Ainsi, l'urée joue un rôle important dans la synthèse de pyrimidines [33] qui ont pu être détectées dans la météorite Murchison [34].

Bibliographie de la Partie 3

- [1] J.M. Greenberg, *Surface Science*, 500, **2002**, 357.
- [2] D.C.B. Whittet, W.A. Schutte, A.G.G.M. Tielens, A.C.A. Boogert, T. de-Graauw, P. Ehrenfreund, P.A. Gerakines, F.P. Helmich, T. Prusti, E.F. van-Dishoeck, *Astron. Astrophys.*, 315, **1996**, L357.
- [3] E.L. Gibb, D.C.B. Whittet, W.A. Schutte, A.C.A. Boogert, J.E. Chiar, P. Ehrenfreund, P.A. Gerakines, J.V. Keane, A.G.G.M. Tielens, E.F. van Dishoek, O. Kerkhof, *Astrophys. J.*, 536, **2000**, 347.
- [4] J.V. Keane, A.G.G.M. Tielens, A.C.A. Boogert, W.A. Schutte, D.C.B. Whittet, *Astron. Astrophys.*, 376, **2001**, 254.
- [5] (a) R.J.A. Grim, J.M. Greenberg, M.S. de Groot, F. Baas, W.A. Schutte, B. Schmitt, *Astron. Astrophys.*, 78, **1989**, 161.
(b) L. d'Hendecourt, L.J. Allamandola, J.M. Greenberg, R.J.A. Grim, *Astron. Astrophys.*, 158, **1986**, 119.
- [6] J.W. Rabalais, J.R. McDonald, S.P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, 5, **1969**, 5103.
- [7] R.A. Bronsword, M. Hillenkamp, T. Laurent, R.K. Vatsa, H.R. Volpp, *J. Chem. Phys.*, 106, **1997**, 4436.
- [8] (a) R.A. Bronsword, T. Laurent, R.K. Vatsa, H.R. Volpp, J. Wolfrum, *Chem. Phys. Lett.*, 249, **1996**, 162.
(b) R.A. Bronsword, T. Laurent, R.K. Vatsa, H.R. Volpp, J. Wolfrum, *Chem. Phys. Lett.*, 258, **1996**, 164.
- [9] M.E. Jacox, D.E. Milligan, *J. Chem. Phys.*, 40, **1964**, 2457.
- [10] D.E. Milligan, M.E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, 47, **1967**, 5157.
- [11] M. Petterson, L. Khriachtchev, S. Jolkkonen, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A*, 103, **1999**, 9154.
- [12] V. Raducu, D. Jasmin, R. Dahoo, P. Brosset, B. Gauthier Roy, L. Abouaf-Marguin, *J. Chem. Phys.*, 102, **1995**, 9235.
- [13] H. Dubost, L. Abouaf-Marguin, *Chem. Phys. Lett.*, 17, **1972**, 269.
- [14] L. Andrews, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 30, **1979**, 79.

- [15] A. Heikkilä, M. Petterson, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A*, 103, **1999**, 2945.
- [16] N.G. Moll, D.R. Clutter, W.E. Thompson, *J. Chem. Phys.* 45, **1966**, 4469.
- [17] F. Melen, M. Herman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21, **1992**, 831.
- [18] D.E. Milligan, M.E. Jacox, *J. Chem. Phys.* 41, **1964**, 3032.
- [19] D.E. Milligan, M.E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, 54, **1971**, 927.
- [20] M. Diem, E.K.C. Lee, *J. Phys. Chem.*, 86, **1982**, 4507.
- [21] M. Räsänen, *J. Mol. Struct.*, 101, **1983**, 275.
- [22] X. Li, S.J. Stotesbury, U.A. Jayasooriya, *Spectrochim. Acta*, 43A, **1987**, 1595.
- [23] J. Lundell, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A*, 99, **1995**, 14301.
- [24] J. Lundell, M. Krajewska, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A*, 102, **1998**, 6643.
- [25] C.B. Moore, J.C. Weissnar, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 34, **1983**, 525.
- [26] B. Rousseau, C. Van Alsenoy, R. Keuleers, H.O. Desseyn, *J. Phys. Chem. A*, 102, **1998**, 6540.
- [27] J. Bukowska, *Spectrochim. Acta*, 35A, **1979**, 985.
- [28] E. Dartois, L. d'Hendecourt, *Astron. Astrophys.*, 365, **2001**, 144.
- [29] W.A. Schutte, R.K. Khanna, *Astron. Astrophys.*, 398, **2003**, 1049.
- [30] E. Dartois, *Thèse de l'Université Paris VI*, **1998**.
- [31] J. Zhang, M. Dulligan, C.J. Wittig, *J. Phys. Chem.*, 99, **1995**, 7446.
- [32] V.K. Agarwal, W.A. Schutte, J.M. Greenberg, J.P. Ferris, R. Briggs, S. Connor, C.P.E.M. Van de Bult, F. Bass, *Origin of life*, 16, **1985**, 21.
- [33] M.P. Robertson, S.L. Miller, *Nature*, 375, **1995**, 772.
- [34] P.G. Stoks, A.W. Schwartz, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, **1981**, 563.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail s'est principalement focalisé sur l'origine d'une bande infrarouge située à $4,62 \mu\text{m}$ (2167 cm^{-1}), observée dans les enregistrements de spectres ISO de sources telles que NGC7538 IR9 ou W33A. Des expériences antérieures à notre travail ont montré que l'irradiation UV de mélanges composés de monoxyde de carbone, d'ammoniac et d'eau à 10 K, permettait de reproduire la position de cette bande de vibration. Des expériences de substitutions isotopiques ont déterminé qu'elle était caractéristique de l'ion isocyanate : OCN^- . Si cet ion est présenté comme le meilleur candidat pour expliquer la nature de cette bande de vibration, il n'en reste pas moins que sa formation et sa présence n'étaient pas expliquées.

Nous nous sommes donc appliqués dans ce travail à montrer que l'acide isocyanique (détecté en phase gazeuse dans le MIS) peut réagir au sein de glaces interstellaires ou à leurs surfaces, pour former l'ion OCN^- dans des conditions de basse pression (10^{-7} mbar) et de basse température (10 - 200 K). Dans notre étude, nous avons distingué deux sources possibles de formation de OCN^- : une résultant d'une réactivité thermique de type acido-basique, et une autre résultant de la photolyse de HNCO.

Dans la première partie de notre travail, nous avons défini les conditions optimales pour synthétiser la molécule de HNCO et nous avons successivement étudié les spectres infrarouge de la molécule isolée en matrice d'argon et pure à l'état solide.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes d'abord intéressés à la réactivité de HNCO avec des glaces d'eau. Nous avons montré grâce à une étude infrarouge en matrice cryogénique d'argon couplé à des calculs quantiques, que HNCO interagit avec une molécule d'eau en formant un complexe stable présentant une liaison hydrogène où HNCO est donneur de proton. Cette interaction préférentielle entre les deux molécules se vérifie quand l'acide isocyanique est déposé sur une surface de glace amorphe d'eau. La molécule interagit avec les oxygènes libres de la surface de glace via son hydrogène mais aussi avec d'autres molécules de HNCO en formant des agrégats. Une élévation de la température de l'échantillon (au-delà de 110 K), permet d'obtenir l'ion OCN^- par

réaction acido-basique entre une molécule d'acide isocyanique et une molécule d'eau. Cette réaction s'amorce au cours du changement de phase de la glace amorphe vers la glace cristalline. Cependant, dans ces conditions une faible quantité d'ion OCN^- est formé du fait que la réaction entre HNCO et la glace d'eau se produit à l'interface des deux solides. La formation de l'ion OCN^- est aussi vérifiée dans un domaine de température analogue, lors d'expériences où HNCO est codéposé avec H_2O à 10 K. Une modélisation de cette réaction indique que l'énergie d'activation est de $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, en accord avec le domaine de température où la réaction se produit.

Par la suite, nous avons montré que la formation de l'ion OCN^- pouvait résulter d'une réaction entre HNCO et une glace d'ammoniac, ou entre HNCO et un film d'hydrate d'ammoniac ($\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$).

Une étude préliminaire relative à une codéposition des deux molécules isolées en matrice cryogénique d'argon couplée à des calculs quantiques, a permis de mettre en évidence la formation d'un complexe dans lequel HNCO agit comme donneur de proton vis-à-vis de NH_3 . Ce résultat présente des similitudes avec celui observé pour le complexe $\text{HNCO}:\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons observé que lorsque HNCO est adsorbé sur une surface de glace d'ammoniac, la formation de l'ion OCN^- se produit à 90 K, soit une température plus basse que celle observée pour HNCO adsorbé sur une surface de glace d'eau. Cependant, lorsque HNCO et NH_3 en excès sont codéposés à 10 K, une réaction spontanée se produit entre les deux espèces qui conduit à nouveau à la formation de l'ion OCN^- . Un résidu solide est alors obtenu à 160 K après sublimation de HNCO résiduel et de NH_3 en excès qui est relatif au sel $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$. Le comportement de HNCO est différent lorsqu'il est adsorbé sur un film amorphe d'ammoniac ou lorsqu'il est codéposé avec l'ammoniac à 10 K. Ainsi, la formation de OCN^- , quand HNCO est déposé sur la glace d'ammoniac, peut être expliquée à partir d'une reconstruction dynamique de ce film. Cette réaction se produit lors du changement de phase de la glace d'ammoniac amorphe vers une phase métastable. Cette transformation induit des conditions favorables à une incorporation et une meilleure solvataion de HNCO par les molécules d'ammoniac et il s'en suit l'émergence d'une réaction comme le confirme les calculs quantiques. Ces calculs confirment aussi le caractère spontané de la réaction entre HNCO et NH_3 à 10 K. En raison du caractère donneur de proton de la molécule de HNCO, nous confirmons que le processus d'ionisation se produit si une molécule de NH_3 est en interaction avec HNCO via sa paire d'électron libre et si NH_3 est assez

solvaté. Trois molécules d'ammoniac sont ainsi requises pour induire le transfert de proton.

En raison des conditions de température dans lesquelles évoluent les grains interstellaires ($T < 50$ K) la formation de l'ion OCN^- devrait essentiellement résulter d'une réaction spontanée, à 10 K, entre HNCO et NH_3 , ce qui peut expliquer en partie la non-détection de HNCO dans les grains interstellaires.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'irradiation dans l'UV lointain ($\lambda > 120$ nm) de l'acide isocyanique isolé en matrice cryogénique d'argon, puis pur en phase solide. Le domaine d'irradiation a été choisi afin de reproduire le flux lumineux émanant des étoiles proches des grains interstellaires. Ainsi, son irradiation en matrice a permis de mettre en évidence la formation de l'ion OCN^- et de divers composés carbonylés dont les bandes de vibration sont caractéristiques du formaldéhyde, et du formamide. Plusieurs radicaux ont pu être isolés et caractérisés comme NCO^\cdot , $\text{NH}_2\text{CO}^\cdot$, HCO^\cdot qui sont utiles à l'élaboration d'un mécanisme.

L'irradiation UV ($\lambda > 120$ nm) de HNCO solide à 10 K est utilisé pour interpréter les spectres associés avec les glaces astrophysiques enregistrées dans la ligne de visée des nuages moléculaires denses. La comparaison des spectres infrarouge des produits de la photolyse avec les spectres ISO enregistrés de source protostellaire NGC7538 IRS9, montre que la bande à 1700 cm^{-1} inexpliquée peut être attribuée à la contribution de plusieurs espèces telles que le formaldéhyde, le formamide et l'urée mélangées à de l'eau dont la contribution est la plus importante. L'urée, le formaldéhyde et $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$ devrait aussi contribuer à la bande à 1470 cm^{-1} qui est observée également dans beaucoup de sources infrarouge protostellaires. L'acide isocyanique pourrait donc être un précurseur du formamide et de l'urée dans les glaces interstellaires.

Dans la continuité de ce travail, il nous faudra comprendre pourquoi l'urée n'a jamais été détectée au sein des grains interstellaires. Probablement que cette espèce est sensible à une irradiation dans le domaine de l'UV lointain. Les premiers résultats obtenus indiquent plusieurs chemins de photodissociation pour l'urée.

Un autre point à approfondir, consiste à éclaircir le mécanisme de photoisomérisation de HNCO en HOCN . La spectrométrie infrarouge résolue en temps (TR-IRTF) pourrait nous permettre de caractériser des espèces transitoires de courte durée de vie. La recherche d'un intermédiaire cyclique, proposé par M. Jacox, devrait nous donner des informations sur le type de dissociation et de réarrangement mis en jeu.

Annexe

Méthodes expérimentales et théoriques

Annexe 1. Spectrométrie infrarouge par Transformée de Fourier

1. Principe

Les spectres ont été enregistrés en transmission, avec un spectromètre infrarouge par Transformée de Fourier Nicolet Série 7000. Cet appareil est constitué d'un interféromètre de Michelson (Figure 1.1.). Celui-ci est composé d'un miroir fixe M1, d'une séparatrice S (en KBr dopée au Ge) et d'un miroir mobile M2. La source utilisée est un Globar (G1) constitué d'un filament en Carbure de Silicium (SiC) chauffé à 1500 K. Le faisceau infrarouge émis par la source, est dirigé vers la séparatrice S, qui en réfléchit une moitié vers le miroir fixe (situé à une distance L de la séparatrice), et l'autre moitié transmise vers le miroir mobile (situé à une distance L + X/2 de la séparatrice). A la recombinaison des deux faisceaux, une différence de marche optique X peut être observée. A la sortie de l'interféromètre, le faisceau recombinaison traverse l'échantillon, situé dans notre dispositif expérimental au sein d'un cryostat, pour être recueilli par un détecteur photoconducteur (Hg-Cd-Te) refroidi à la température de l'azote liquide (77 K).

Le flux lumineux $\Phi(X)$, reçu par le détecteur, et provenant de la source de distribution spectrale de luminance $B(\tilde{\nu})$, est égale à :

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

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

La relation (1) peut s'écrire aussi :

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

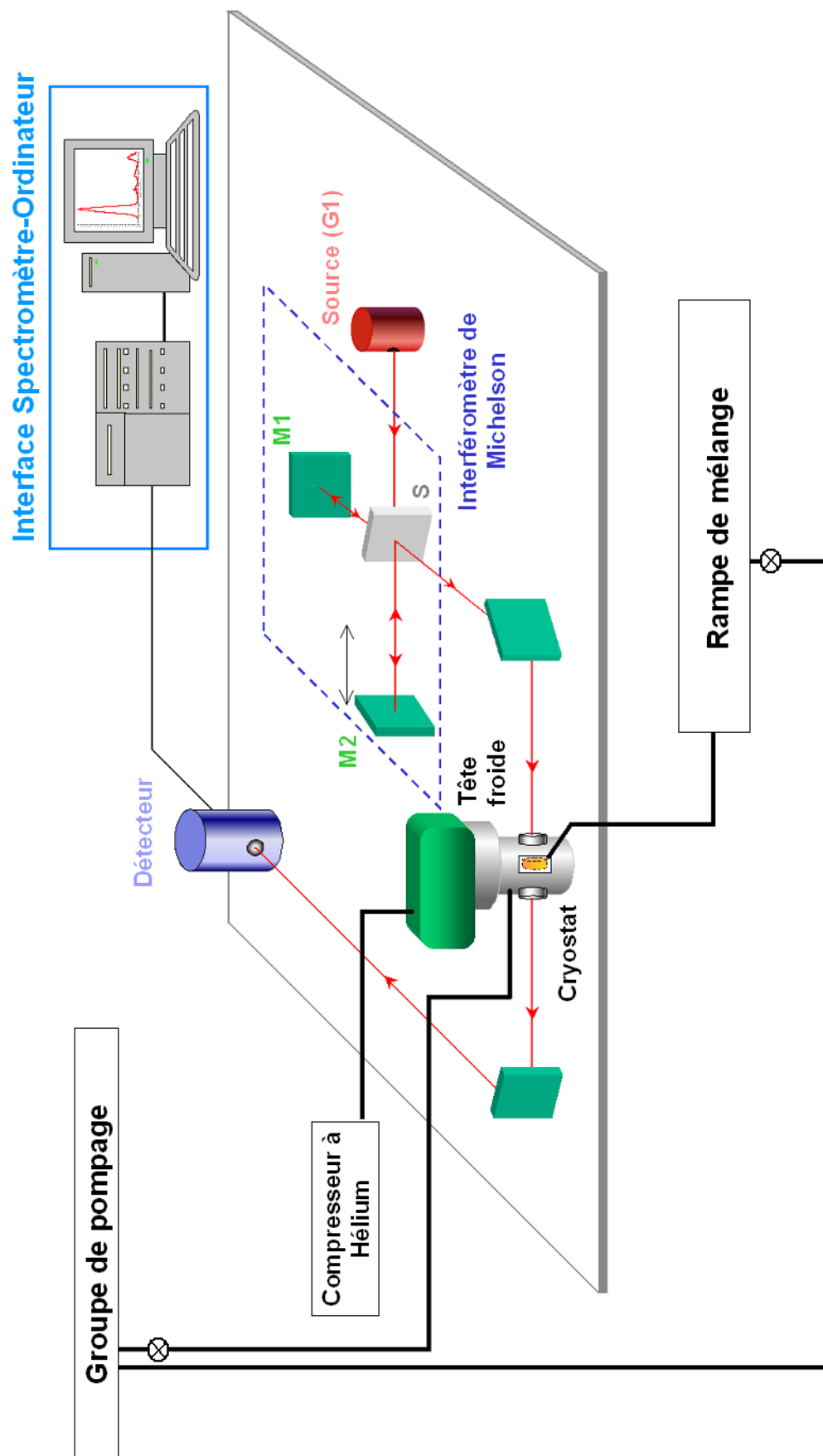


Figure 1.1. Dispositif expérimental

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

$$B(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2} [B_p(\tilde{\nu}) + B_i(\tilde{\nu})] \quad (3)$$

Le domaine d'intégration peut s'étendre à l'ensemble des réels $]-\infty; +\infty[$, les intégrales de fonctions réelles impaires sont nulles d'où, d'après les relations (2) et (3), nous pouvons écrire :

$$\Phi(X) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}X) d\tilde{\nu} \quad (4)$$

L'intégrale $\Phi(0)$ représente le flux total émis par la source. Le signal variable $I(X)$ mesuré au niveau du détecteur est appelé interférogramme et correspond à la Transformée de Fourier de la distribution spectrale de luminance $B(\tilde{\nu})$ de la source :

$$I(X) = \Phi(X) - \frac{1}{2} \Phi(0) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}X) d\tilde{\nu} = \frac{1}{2} \text{TF}\{B_p(\tilde{\nu})\} \quad (5)$$

Réciproquement, nous obtenons à un coefficient près le spectre $B_p(\tilde{\nu})$ par Transformée de Fourier inverse de l'interférogramme enregistré.

Numériquement, la Transformée de Fourier est obtenue par l'algorithme de Fast Fourier Transform de Cooley et Turkey. Elle ne peut être exécutée que si l'interférogramme est constitué de valeurs échantillonnées dont le pas est défini par le déplacement élémentaire du miroir mobile (M2).

- La position peut être repérée par un laser He/Ne de fréquence $\tilde{\nu} = 15798 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 0,633 \text{ }\mu\text{m}$) à partir d'un top départ (donné par une lumière blanche). De ce fait, le repérage des longueurs d'onde est extrêmement précis et répétable. C'est l'avantage de Connes.
- L'acquisition d'un interférogramme prend des temps inférieurs à 1 seconde. La collecte d'un grand nombre d'interférogramme N , avant le calcul de la Transformée de Fourier, permet d'augmenter le rapport signal sur bruit d'un facteur \sqrt{N} , c'est l'avantage de Fellgett.

Deux autres avantages importants existent pour l'utilisation d'un appareil IRTF:

- L'avantage de Jacquinot lié au fait que les spectromètre IRTF ne comprennent pas de fentes (mais un iris) et d'optiques dispersives (réseau). Ainsi une grande quantité d'énergie atteint l'échantillon.
- L'avantage de la résolution, qui est meilleure et constante sur tous les domaines étudiés.

2. Conditions d'enregistrement d'un spectre

Le spectre de l'échantillon (S) est obtenu en faisant le rapport avec un spectre de référence (R) enregistré dans les mêmes conditions. Ce spectre est alors en transmittance ($T = S/R$), pour l'avoir en absorbance (A) nous effectuons l'opération suivante : $A = \text{Log}(1/T)$.

On fixe certains paramètres pour l'enregistrement du spectre :

- Température : 10 à 200 K
- Domaine spectral d'étude: 400 à 4000 cm^{-1}
- Résolution spectrale : 0,125 à 1 cm^{-1}
- Nombre de points de l'interférogramme :
65536 pour une résolution de 0,125 cm^{-1}
7864 pour une résolution de 1 cm^{-1}
- Nombre de points de la transformée de Fourier
262144 pour une résolution de 0,125 cm^{-1}
31457 pour une résolution de 1 cm^{-1}
- Fonction d'apodisation
Rectangle pour une résolution de 0,125 cm^{-1}
Happ-Genzel pour une résolution de 1 cm^{-1}
- Nombre d'accumulation de balayage 10 à 200 scans

Annexe 2. Dispositif expérimental

Notre échantillon est obtenu en déposant, sous un vide secondaire (10^{-7} mbar), un mélange gazeux sur une surface refroidie à basse température ($10 \leq T \leq 200$ K) par un système cryogénique. L'échantillon est préparé dans une rampe de mélange, et peut être composé de plusieurs constituants.

1. Le système cryogénique

Ce système est composé de quatre éléments distincts: le cryogénérateur, le cryostat et le groupe de pompage.

1.1. Le cryostat

Le cryostat contient l'échantillon à étudier, qui est déposé sur une lame de CsBr transparente dans le moyen infrarouge. Il est constitué de deux blocs mobiles distincts représentés sur la figure 1.1.

- Le bloc supérieur du cryogénérateur permet la fixation de l'ensemble sur un portique mobile.
- Le bloc inférieur est muni de deux fenêtres en KBr de part et d'autre et d'un système d'injection.

Le cryostat peut se placer selon deux positions:

- une position "dépôt", la buse d'injection est perpendiculaire à la fenêtre de CsBr du cryostat sur laquelle nous déposons le mélange.
- une position "enregistrement", le faisceau infrarouge traverse à la normale les fenêtres du cryostat et de l'échantillon, ce qui permet la réalisation des mesures spectroscopiques. Le domaine de transmission optique, limité par le choix des

fenêtres (domaine de transmission du KBr : $5500\text{-}380\text{ cm}^{-1}$), est compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

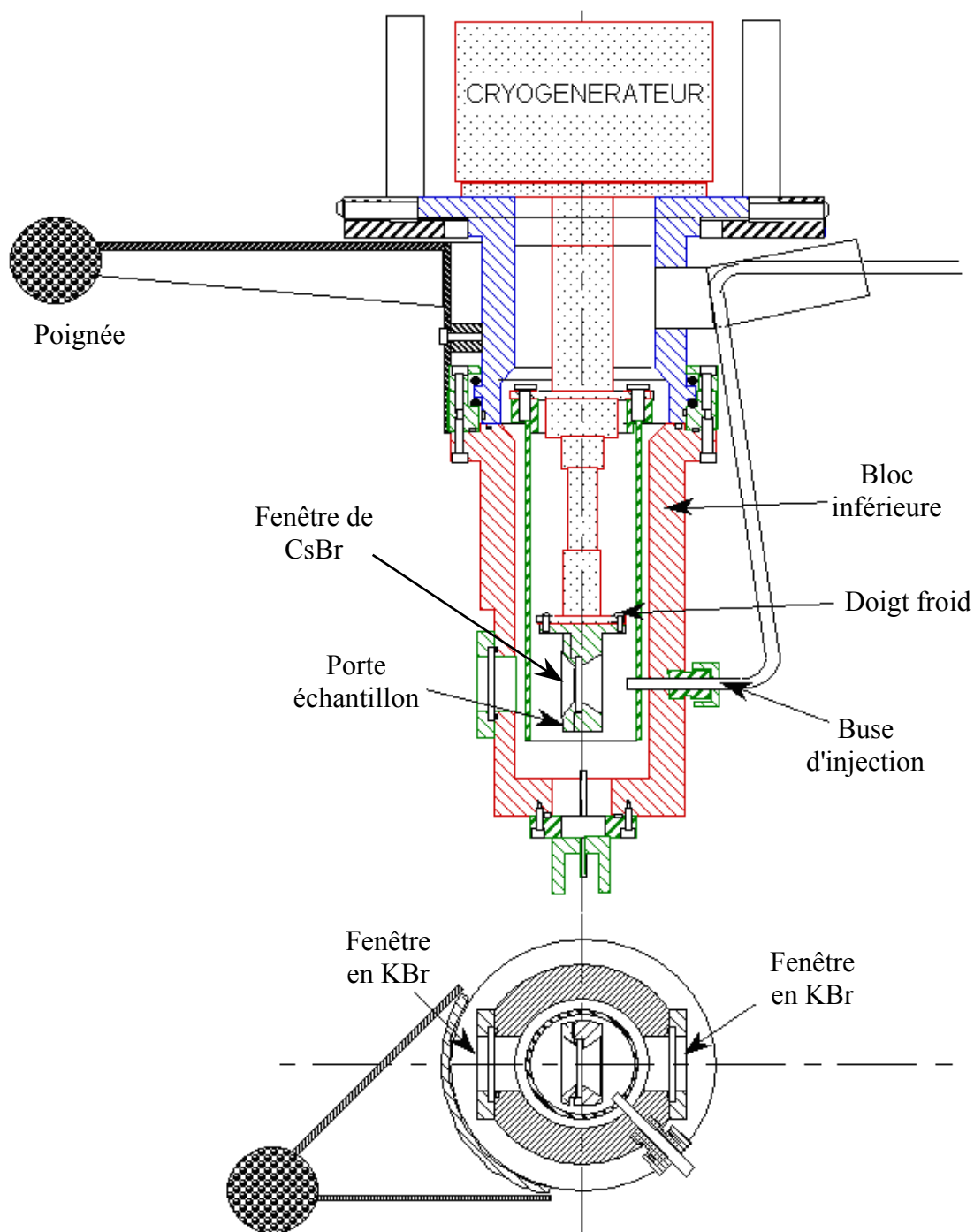


Figure 1.1. Représentation schématique du cryostat

Dans ce cryostat, il est possible de réguler la température entre 10 K et 300 K, grâce à un contrôleur de température.

1.2. Le cryogénérateur

C'est un dispositif de refroidissement par détente d'hélium en circuit fermé, permet d'obtenir des températures stabilisées proche de 10 K. Il permet ainsi une utilisation continue pendant plusieurs jours. Le cryogénérateur est fabriqué par CTI-CRYOGENICS. Il est constitué de deux parties : un doigt froid et un compresseur.

Le doigt froid est composé de deux étages de refroidissement :

- la température du premier étage est de 77 K,
- le deuxième atteint lui une température de 10 K.

Il est possible de faire varier la température du porte-échantillon, grâce à une résistance chauffante enroulée autour du "doigt froid". Sur la platine de ce dernier étage, est fixée une lame de CsBr enchâssée dans un porte-fenêtre en cuivre qui sert de support pour la matrice.

1.3. Le contrôleur de température

La température est régulée par un contrôleur, modèle 330 (LakeShore Cryotronics Inc). Les mesures sont possible grâce à l'utilisation d'une diode placée sur la platine du deuxième étage de la tête froide. Elle permet de mesurer la température de l'échantillon.

Le régulateur ajuste la température voulue en modifiant l'intensité du courant qui passe dans une résistance chauffante enroulée autour du doigt froid.

A 10 K, le gradient thermique entre le doigt froid et le porte échantillon, est inférieur à 1 K. Il a été mesuré à l'aide d'une deuxième diode, au silicium, placée sur la partie inférieure du porte-fenêtre [1].

1.4. Le groupe de pompage

Il est constitué d'une pompe primaire pouvant atteindre un vide limite de 10^{-3} mbar (Alcatel modèle 2010SD) et d'une secondaire à diffusion d'huile équipée d'un

piège à azote liquide (Alcatel modèle cristal 63). Ce système permet d'obtenir un vide limite de 10^{-7} mbar.

Le groupe de pompage permet d'une part de minimiser les phénomènes de conduction thermique dans le cryostat, et d'autre part, d'éliminer les gaz résiduels afin d'éviter la présence de toutes impuretés dans le cryostat ou dans la rampe de mélange.

Lors des expériences, la pression à l'intérieur du cryostat est meilleur que à 10^{-7} mbar.

2. La rampe de mélange

La rampe de mélange est composée d'un tube en pyrex relié à ses extrémités au groupe de pompage, d'un côté, par un tube en inox et à la buse d'injection, de l'autre, par un tube inox téfloné. Sur cette rampe en pyrex se trouvent plusieurs brides qui permettent d'adapter :

- deux manomètres capacitifs modèle Barocel série 600, permettant la mesure de pression dans la gamme 0 - 10 Torr et 0 - 1000 Torr ($130 - 130 \cdot 10^3$ Pa).
- un ballon en pyrex de 1 L, pour réaliser des mélanges.
- deux entrées pour les produits à étudier.
- un gaz matriciel.

Tous ces éléments sont isolés et reliés à la rampe par des vannes VAT.

Les produits sont purifiés sur la rampe en les distillant sous vide, afin de supprimer les traces des gaz dissous, tels que le CO_2 , des échantillons liquides. Nous procédons ainsi avant chaque préparation de nos mélanges.

3. Dispositif d'irradiation

Les irradiation dans le domaine de l'UV lointain (VUV: Vacuum Ultra Violet) sont réalisées à l'aide d'une lampe à flux d'hydrogène dans laquelle des décharges micro-ondes sont entretenues par une cavité micro-onde (6 à 10 eV), permettant de maintenir les fragments d'hydrogène dans des états excités.

Une décharge électrique provoque l'ionisation de la molécule H₂:



Un flux permanent dans le tube en pyrex qui constitue la lampe, assure la stabilité du plasma d'hydrogène et un flux de photons constant. Le plasma ainsi entretenu présente principalement trois domaines d'émission:

- de 120 à 130 nm (raie Lyman α).
- de 150 à 165 nm.
- un continuum au-dessus de 190 nm.

La lampe est montée directement sur le cryostat, dans lequel se trouve l'échantillon à irradier. L'étanchéité entre les deux systèmes est assurée par une fenêtre. Selon le type de fenêtre choisi, il est possible de sélectionner un domaine de longueur d'onde. Ainsi une fenêtre en MgF₂, placée à l'extrémité de la lampe, permet de sélectionner des radiations au-dessus de 120 nm, tandis qu'une fenêtre en quartz suprasil permet une sélection des radiations au-dessus de 185 nm.

Le spectre d'émission de la lampe à hydrogène est représenté sur la figure 3.1. (a) dans la région de 100 à 200 nm ainsi que le pourcentage de transmission en fonction de la longueur d'onde pour des filtres de natures différentes (b).

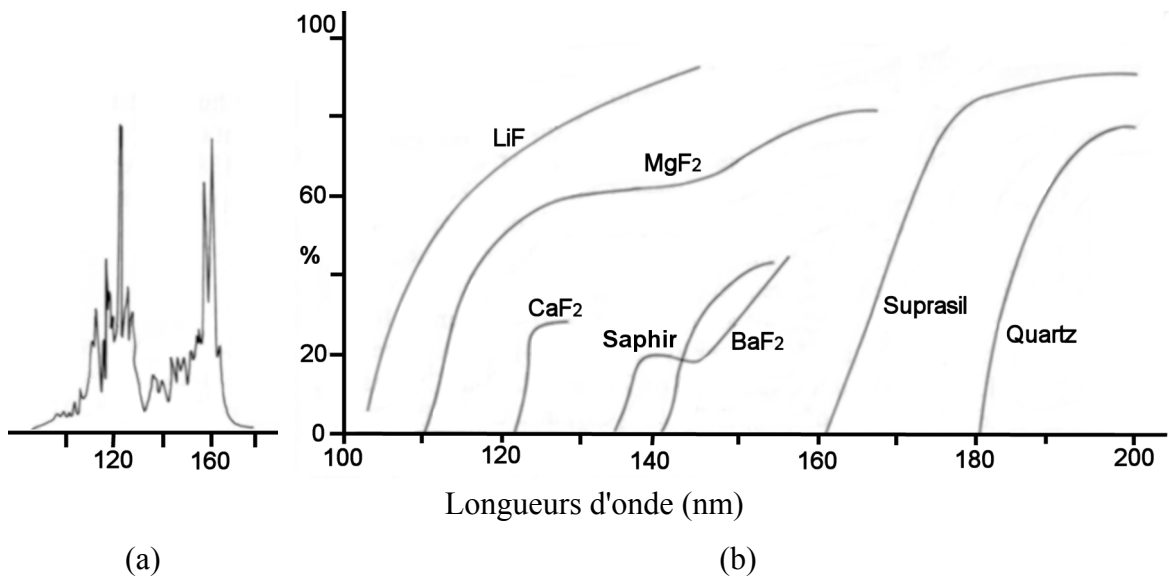


Figure 3.1. (a) Spectre d'émission de l'hydrogène; (b) Représentation de la transmission de différents filtres en fonction de la longueur d'onde

La lampe est maintenue sous un flux continu d'hydrogène grâce à une pompe étanche (Alcatel), la cavité micro-onde (Ophos instrument) est refroidie en continu avec de l'air comprimé.

Trois paramètres jouent sur la stabilité du plasma:

- le flux du gaz à l'intérieur de la lampe. Il doit être le plus constant possible.
- le réglage de l'électrode mobile situé sur la cavité. Un ajustement très fin permet d'avoir d'obtenir un plasma le plus étendu possible.
- le débit d'air comprimé.

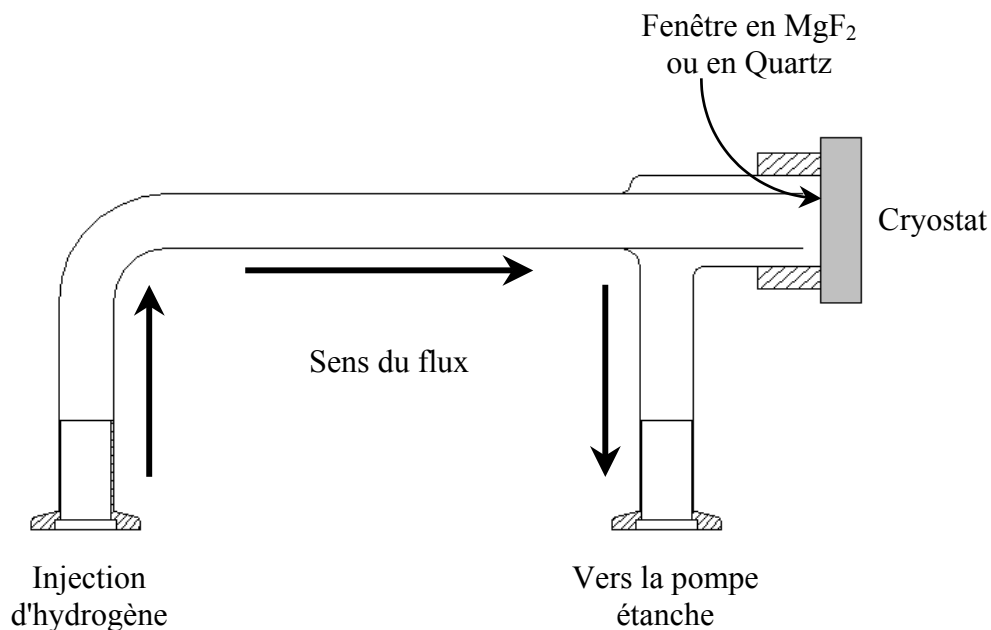


Figure 3.2. Schéma d'une lampe à flux d'hydrogène

Nous utilisons le protocole suivant pour mettre en fonctionnement la lampe:

- pompage sur la lampe jusqu'à $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar (jauge Thermovac).
- réglage du flux d'hydrogène, environ $4,2 \cdot 10^{-1}$ mbar, en pompage continu.
- mise en route de l'air comprimé.
- initiation de la dissociation de H_2 avec la décharge électrique haute fréquence.
- réglage fin grâce à l'électrode en céramique.

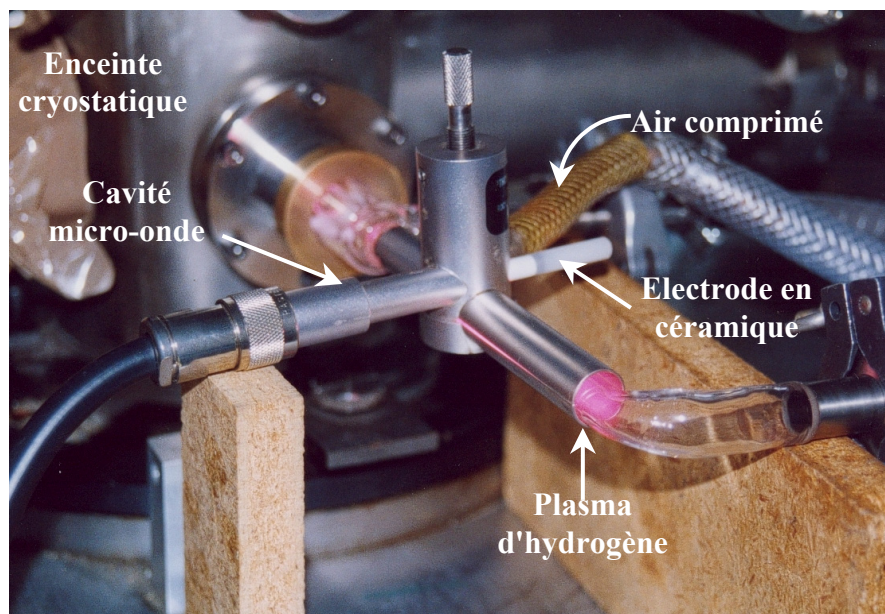


Figure 3.3. Lampe à flux d'hydrogène en fonctionnement

Pour nos expériences de photochimie, les spectres infrarouges sont enregistrés en réflexion (le faisceau IR est réfléchi sur un miroir doré à l'or) avec un spectromètre infrarouge par transformée de Fourier (Nicolet série II Magna 750). Ce dispositif est modifié pour recevoir sur l'enceinte cryostatique la bride permettant de fixer la lampe et la fenêtre de MgF_2 ou de quartz. La surface de dépôt est le miroir doré qui peut tourner selon trois positions (Figure 3.4.):

- *Dépôt*: perpendiculairement à la buse d'injection.
- *Enregistrement*: perpendiculairement au faisceau IR.
- *Irradiation*: perpendiculairement au plasma d'hydrogène de la lampe.

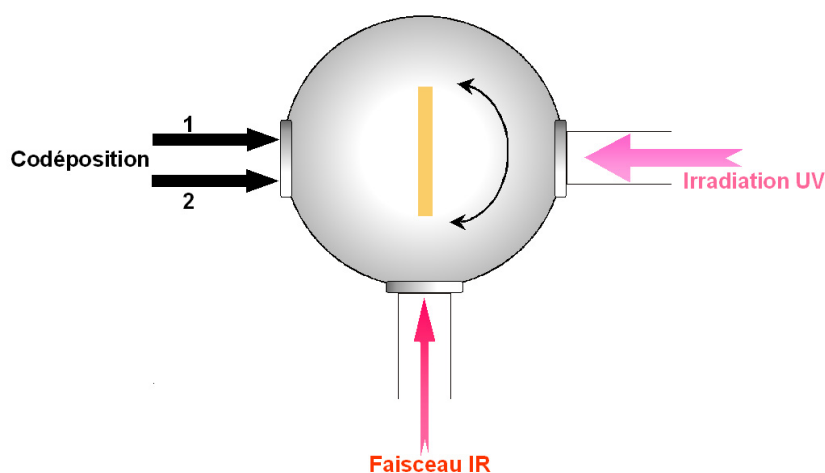


Figure 3.4. Représentation des 3 positions du cryostat

Annexe 3. Préparation d'une matrice cryogénique ou d'une surface moléculaire

1. Préparation du mélange

Le mélange gazeux est préparé dans la rampe de mélange précédemment décrite. Il se compose de divers constituants selon la nature de l'échantillon que nous voulons étudier.

1.1. Les constituants

Le gaz matriciel et vecteur, utilisé pour réaliser nos dépôts, est l'argon (pureté : 99,99 %) distribué par Alphagaz. Ce gaz cristallise dans un système cubique face centrée.

L'eau utilisée est distillée plusieurs fois sous vides sur la rampe de mélange avant chaque expérience. Les gaz dissous restants sont ainsi éliminés par distillation fractionnée.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'argon sont données dans le tableau 1.1. [2].

Gaz	Maille Cristalline a_0 (Å)	Energie de cohésion ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Température de sublimation (K) sous 10^{-6} mbar	Indice de réfraction n
Argon	5,31	7,7	30,6	1,27

Tableau 1.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'argon

L'ammoniac, NH_3 (pureté : 99 %), est produit par Air Liquide, et l'ammoniac deutérié, ND_3 (pureté : 99 %) par Aldrich Chemical Co. Ces deux gaz ont été sans purification supplémentaire.

L'acide isocyanique, HNCO, est obtenu par pyrolyse de l'acide cyanurique, (HNCO)₃ (Aldrich Chemical Co). Le protocole pour cette synthèse est décrit dans le chapitre 1 de la partie 1.

1.2. Mesures des concentrations

Les concentrations sont connues par mesures des pressions partielles des différents constituants à température ambiante par les jauges capacitives montées sur la rampe de mélange. La molécule à étudier est isolée dans le ballon en pyrex. La quantité de gaz matriciel ou vecteur est rajouté dans le même ballon. La concentration totale correspond au rapport des pressions partielles respectives.

Néanmoins, les concentrations ne peuvent être déterminées avec exactitude, car un phénomène d'adsorption des constituants sur les parois des différents éléments de la rampe de mélange ne peut être évalué. Une passivation du dispositif permet de minimiser ce phénomène.

2. Dépôt du mélange gazeux

2.1. Obtention d'une matrice cryogénique

Une matrice cryogénique d'argon est obtenue par dépôt d'un mélange gazeux composé de la molécule à étudier et d'argon. Plus la quantité de gaz matriciel sera faible, plus les interactions entre les molécules à étudier seront fortes. Ainsi, il est possible de caractériser la formation de multimères. Nous déposons avec une vitesse lente, environ 2 mmol.h⁻¹, contrôlée par une vanne micro fuite calibrée, et une température constante de 20 K qui permet d'obtenir un recuit permanent du dépôt sur la surface de la fenêtre de CsBr. Ces deux paramètres sont importants pour que la molécule soit dans un environnement cristallin. La matrice est ainsi préparée à température et débit constant.

Toutes ces conditions réunies, permettent d'obtenir une surface plane et parallèle au plan du support. La matrice est alors de bonne qualité optique (peu de diffusion),

c'est-à-dire transparente. Un spectre cannelé peut être observé, il résulte d'une suite de réflexion entre les faces avant et arrière de la matrice, qui peut être alors considérée comme un dioptre plan. La mesure de l'épaisseur e de la matrice est liée à la période, $\Delta\nu$, des franges et à l'indice de réfraction, n , du milieu par relation: $e = \frac{1}{2n\Delta\tilde{\nu}}$

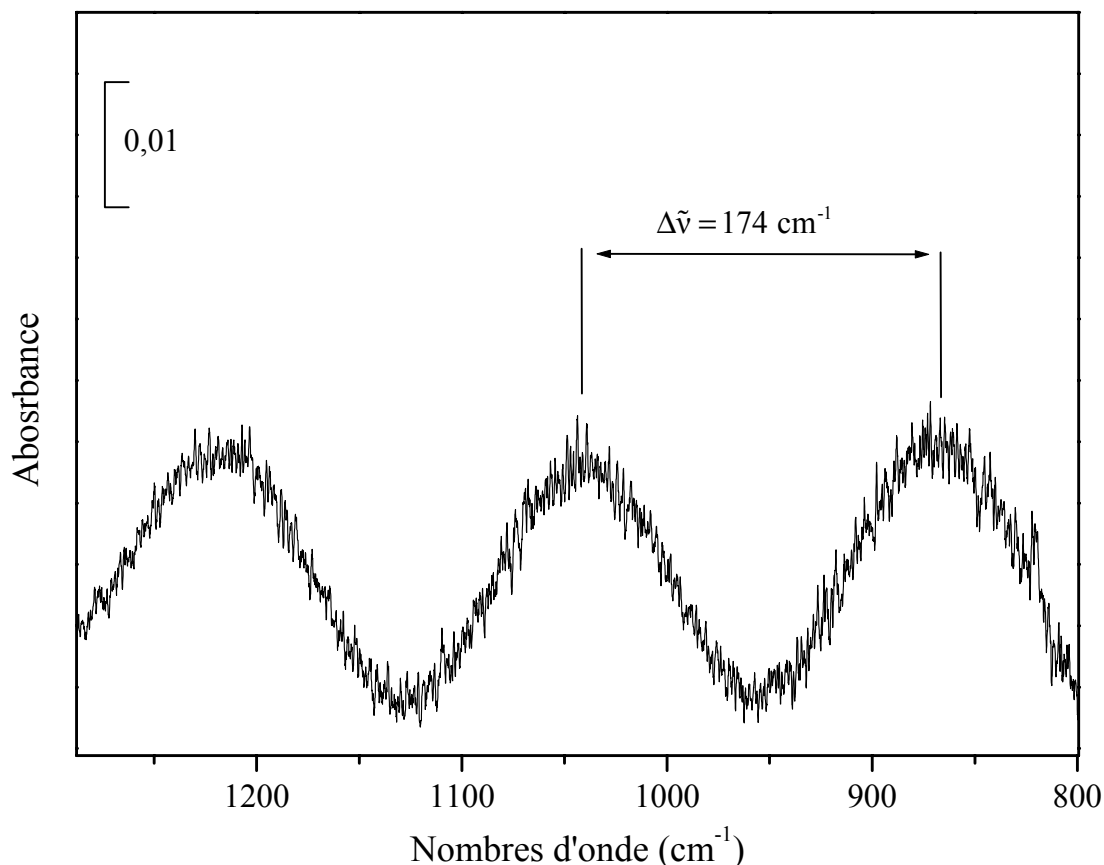


Figure 2.1. Spectre cannelé en matrice d'argon

Pour le spectre présenté sur la figure 2.1, la matrice a une épaisseur de 23 μm .

2.2. Obtention d'une surface moléculaire

L'obtention d'une surface moléculaire revient à préparer un dépôt qualifié de solide. Nous pouvons le préparer de trois façons possibles :

- à partir d'une matrice du composé étudié : par sublimation du gaz matriciel.
- à partir d'un mélange gazeux composé d'un gaz vecteur et du composé étudié: en le déposant à une température proche de celle de sublimation du gaz vecteur.
- par dépôt direct du composé à étudier à 10 K.

Annexe 4. Modélisation Quantique

1. Principe des calculs quantiques *ab initio*

L'équation de Schrödinger est la clé de la mécanique quantique: l'énergie totale d'un système quantique constitué de N électrons (de coordonnées r) et M noyaux (de coordonnées R), est solution de cette équation.

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1)$$

Dans l'équation (1), \hat{H} est l'hamiltonien, c'est à dire, l'opérateur différentiel qui contient les opérateurs cinétique et potentiel, de toutes les particules qui constituent le système. E est l'énergie totale du système associée à l'état Ψ . Ψ est la fonction d'onde totale qui décrit le système, et dépend des variables d'espace et de spin des particules. Le carré de la fonction d'onde $|\Psi|^2$ est interprété comme une mesure de la distribution de probabilité de présence des particules dans l'espace. Cette équation traite la molécule comme un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction coulombienne. La résolution exacte de l'énergie du système est impossible pour les systèmes qui contiennent plus d'un électron, aussi sa résolution approchée repose sur deux approximations :

(1) L'approximation de Born Oppenheimer

Cette première approximation consiste à séparer le mouvement électronique de celui des noyaux. La masse des noyaux étant plus de mille fois supérieure à celle des électrons, les noyaux sont supposés immobiles [3]. On considère que les noyaux, pendant leur lent mouvement relatif par rapport aux mouvements électroniques, voient une densité électronique constante pour une certaine distribution nucléaire. Dans cette hypothèse, dite adiabatique, les coordonnées R des noyaux deviennent alors des paramètres de l'énergie électronique.

L'équation de Schrödinger à résoudre devient :

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}}(\mathbf{r}) = E_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Ψ_{elec} est la fonction d'onde électronique qui dépend des coordonnées électroniques dans une configuration nucléaire donnée.

\hat{H}_{elec} est l'hamiltonien électronique simplifié des termes d'énergie cinétique nucléaire et de répulsion nucléaire par rapport à l'hamiltonien total. Il se décompose en trois termes et s'exprime (dans le système d'unités atomiques) sous la forme :

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique électronique, le second à la partie potentielle qui traduit les interactions noyaux - électrons (Z_k étant la charge du noyau k et $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|$, la distance entre le noyau k et l'électron i). Le troisième terme décrit les interactions entre électrons i et j séparés par la distance r_{ij} .

L'équation de Schrödinger ne pouvant être résolue que dans des cas simples, il est nécessaire de procéder à une autre approximation.

(2) L'approximation orbitalaire

Cette deuxième approximation est imposée par le principe d'indiscernabilité et appelée approximation orbitalaire [4]. On suppose que Ψ_{elec} peut se mettre sous la forme d'un produit de N fonctions $\varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ monoélectroniques, qui est le produit d'une fonction d'espace ou orbitale moléculaire $\Phi_i(\mathbf{r})$ et d'une fonction de spin (σ). Chaque électron du système est décrit par une de ces fonctions φ_i appelées spin-orbitales.

Les termes de répulsion électronique de \hat{H}_{elec} ne permettent pas la séparation des coordonnées électroniques, nous n'avons donc pas une solution exacte de l'équation (2). Pour respecter le principe de symétrie, l'état du système est décrit par un produit antisymétrisé des spin-orbitales φ_i : Ψ_{elec} est un déterminant de Slater de dimension $N \times N$ construit sur les N spin-orbitales monoélectroniques :

$$\Psi_{\text{elec}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{pmatrix} \quad (4)$$

Le problème est réduit à déterminer le meilleur jeu possible de spin-orbitales φ_i , décrivant le système.

Les orbitales moléculaires $\Phi_i(\mathbf{r})$ sont déterminées de manière à respecter la condition d'orthonormalisation $\int \Phi_i \Phi_j = \delta_{ij}$ et rendre minimale l'énergie totale :

$$\frac{\delta E}{\delta \Phi_i} = 0$$

La minimisation de l'énergie électronique totale conduit, par application du théorème de variation, à définir l'hamiltonien effectif monoélectronique dont les orbitales moléculaires sont fonctions propres de $\hat{F}(\mathbf{r})\Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r})$. \hat{F} est l'opérateur monoélectronique de Fock, qui se déduit de l'hamiltonien électronique moléculaire en remplaçant l'interaction instantanée entre électrons par un potentiel effectif moyen créé par les $N - 1$ autres électrons auquel est soumis l'électron étudié. Nous avons donc un système de N équations couplées à un électron, pour un système moléculaire contenant N électrons. C'est la méthode Hartree-Fock (HF).

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

Dans l'approximation monoélectronique, un électron est soumis au champ moyen des autres électrons, mais le vrai problème à N corps est éludé. L'approximation orbitalaire ne tient pas compte de la corrélation qui existe entre les mouvements des divers électrons à chaque instant. Ainsi, l'énergie calculée tend vers une limite appelée limite Hartree-Fock, qui demeure toujours supérieure à la valeur réelle de l'énergie. La différence entre la limite Hartree-Fock et l'énergie exacte, dans le cadre des approximations de base utilisée, est l'énergie de corrélation. La méthode la plus courante permettant de traiter la corrélation électronique est de recombinaison la fonction d'onde de l'état fondamental avec des configurations d'états excités. C'est la méthode d'interaction de configurations.

Dans un deuxième type de méthode de perturbation, nous partons d'une solution connue approchée, de la solution exacte, que nous perturbons jusqu'à un ordre choisi. La théorie de perturbation la mieux adaptée aux calculs de chimie quantique est celle de Rayleigh-Schrödinger. Le choix de l'ordre zéro de perturbation, qui correspond à l'Hamiltonien non perturbé, est très important car il conditionne entre autre la convergence du procédé. Un choix d'ordre zéro, couramment utilisé est celui de Moller-Plesset [5]. L'Hamiltonien d'ordre zéro est l'opérateur de Fock.

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

L'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de prendre en compte l'énergie de corrélation dès la première étape du calcul. Le principe de base repose sur les travaux de Hohenberg et Kohn [6] qui ont montré que toutes les propriétés d'un système dans son état fondamental sont complètement déterminées par sa densité électronique $\rho(r)$. L'énergie apparaît alors comme une fonctionnelle de la densité électronique (une fonctionnelle agit sur une fonction, et il lui correspond un produit scalaire). L'énergie exacte du système a pour équation :

$$E(\rho) = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Phi_i^*(r_1) \nabla_i^2 \Phi_i(r_1) dr_1}_{(a)} - \underbrace{\sum_{k=1}^M \frac{Z_k \rho(r_1)}{r_{1k}} dr_1}_{(b)} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2}_{(c)} + \underbrace{E_{xc}(\rho)}_{(d)} \quad (5)$$

(a) représente l'énergie cinétique électronique.

(b) traduit les interactions noyau - électron.

(c) représente l'interaction de Coulomb entre les densités de charge en r_1 et r_2 .

(d) est un fonctionnelle qui regroupe les termes d'échange - corrélation du système.

Dans l'approximation locale de la densité (LDA), l'énergie de corrélation s'écrit :

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (6)$$

où ε_{xc} est le potentiel d'échange de corrélation. La densité n'est pas uniforme dans les atomes et les molécules, il faut introduire alors un gradient de la densité ρ : il s'agit de l'approximation de gradient généralisé (GGA et B3LYP).

Kohn et Sham [7] ont montré que la fonction $\rho(r)$ exacte correspond au minimum d'énergie.

2. Choix des bases d'orbitales

Les orbitales moléculaires sont développées sur une base d'orbitales atomiques : Approximation LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbital*). Ces orbitales monoélectroniques atomiques sont généralement définies pour chaque noyau, ne dépendent que de la charge du noyau et sont fonctions propres des opérateurs de moment angulaire de ce noyau. Ceci leur confèrent des propriétés de symétrie locale. Suivant la valeur propre du moment angulaire à laquelle elles sont associées, ces orbitales atomiques seront notées s, p, d, Elles permettent de faciliter le développement des solutions des équations de Hartree-Fock. Deux grands types de bases d'orbitales sont couramment utilisés :

- Celles de Slater STO (Slater Type Orbitals) en $\exp(-\zeta r)$, sont les plus proches des orbitales hydrogénoïdes. Cependant à cause de la grande complexité de calculs que ces orbitales impliquent, leur intérêt pratique est limité en *ab initio*.
- Les Gaussiennes GTO, (Gaussian Type Orbitals) possèdent une partie exponentielle $\exp(-\alpha r^2)$, et sont utilisées afin de pallier aux difficultés d'emploi des orbitales de Slater. Elles facilitent le calcul des intégrales multicentriques de l'Hamiltonien de Fock, le produit de deux gaussiennes centrées en deux points de l'espace étant encore une gaussienne. Néanmoins, leur forme analytique décrit très mal la densité électronique autour du noyau. Dans la pratique, les gaussiennes sont utilisées sous forme de combinaisons linéaires (contractions) de fonctions gaussiennes (primitives) d'exposant α_i différents.

La base utilisée dans notre étude est notée 6-31G [8]. Elle développe chaque orbitale atomique de cœur (1s) sur six gaussiennes, une contraction de trois et une isolée pour les couches de valence. Il est possible d'introduire des orbitales de polarisation dans la base, c'est-à-dire des fonctions de base supplémentaires destinées à améliorer la flexibilité de la densité électronique. Nous avons donc rajouté dans notre étude des fonctions de polarisation 3d pour les atomes N, C, O, et des fonctions p pour l'atome H. ce type de base d'orbitales est noté par convention 6-31G(d,p) ou 6-31G**.

3. Grandeurs moléculaires calculées par GAUSSIAN 98

GAUSSIAN 98 [9] nous permet d'accéder à un grand nombre de données et de grandeurs moléculaires. Nous nous servons de cet outil pour :

- déterminer la géométrie optimisée des molécules, correspondant à un minimum d'énergie. GAUSSIAN obtient cette géométrie en calculant en tout point de l'espace la valeur du potentiel dû à l'attraction noyaux-électrons, à la répulsion noyaux-noyaux et électrons-électrons. Une recherche automatique, dérivée de la méthode du gradient, permet de déterminer la position des atomes pour laquelle ce potentiel est minimum.

Cependant, pour les calculs correspondants à deux systèmes distincts, A et B, en interaction faible, tels que les complexes de Van der Waals ou de liaisons hydrogène, les calculs de chimie quantiques standards conduisent à des valeurs exagérées d'énergie de liaison. Ce phénomène est appelé BSSE et est une conséquence du choix d'un ensemble de base fini utilisé dans les calculs pour décrire les deux monomères indépendants. Pour corriger cette erreur, la méthode Boys et Bernardi [10], dénotée counterpoise correction, est utilisée. Dans cette approche, l'énergie d'interaction est déterminée recalculant les énergies de A et B monomères, pour chaque arrangement géométrique du système en utilisant la base totale du complexe suivant l'équation (7) :

$$\Delta E_{\text{BSSE}} = E_{\text{BSSE}}^{\text{Tot}}(\text{AB}) - E_{\text{BSSE}}(\text{A}) - E_{\text{BSSE}}(\text{B}) \quad (7)$$

Dans cette équation, A et B sont les parties qui forment le complexe AB.

Bien que cette définition suppose que les effets de la BSSE soient additifs, les résultats généraux indiquent que la méthode donne des résultats plus corrects.

- analyser les populations et les charges selon Mulliken.
- calculer les constantes de force.
- calculer les fréquences de vibration et les modes normaux dans l'approximation harmonique à l'aide de la base des coordonnées cartésiennes obtenues à partir de la géométrie optimisée.
- calculer des intensités infrarouges.

Annexe 5. Analyse vibrationnelle

1. Modèle semi-rigide

Pour décrire les modes normaux de vibrations d'une molécule, nous utilisons la méthode du modèle semi-rigide. Dans ce modèle, la molécule est représentée par un système de noyaux ponctuels de masse m_α qui interagissent dans un champ d'énergie potentielle. Chaque atome effectue de petits déplacements $\vec{\rho}_\alpha$ autour de sa position d'équilibre.

L'expression de l'énergie cinétique obtenue, est simplifiée en tenant compte des conditions de Sayvetz-Eckart, c'est-à-dire l'annulation de la quantité de mouvement totale des noyaux et celle du moment cinétique consécutif aux déplacements des noyaux.

Cette expression s'écrit alors :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha \left(\frac{d\vec{\rho}_\alpha}{dt} \right)^2$$

2. Analyse vibrationnelle en mécanique classique

2.1. Traitement du problème en coordonnées cartésiennes

Soit Δx_α , Δy_α , Δz_α , les composantes du vecteur $\vec{\rho}_\alpha$, l'énergie cinétique totale d'une molécule composée de N atomes qui vibrent autour de leur position d'équilibre dans le repère cartésien lié au barycentre des masses par :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha (\Delta \dot{x}_\alpha^2 + \Delta \dot{y}_\alpha^2 + \Delta \dot{z}_\alpha^2) \text{ ou encore } T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} m_i \dot{x}_i^2$$

Pour simplifier l'écriture de cette formule, nous utilisons les coordonnées cartésiennes pondérées par la masse atomique :

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i$$

Cette formule s'écrit sous forme matricielle de la façon suivante : $d^{q_i} = M^{1/2} d^c$

où d^{q_i} est la matrice colonne qui représente le déplacement du système dans un espace de dimension $3N$. L'énergie cinétique devient donc :

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2$$

En écriture matricielle, l'expression devient :

$$2T = {}^t \dot{d}^q \dot{d}^q = {}^t \dot{d}^c M^{1/2} M^{1/2} \dot{d}^c = {}^t \dot{d}^c M \dot{d}^c$$

où M est la matrice diagonale des masses atomiques de dimension $3N * 3N$.

La forme analytique de l'énergie potentielle peut être développée, pour des petits déplacements, en série de Taylor :

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_i \left(\frac{\delta V}{\delta q_i} \right)_0 q_i + \sum_{ij} \left(\frac{\delta^2 V}{\delta q_i \delta q_j} \right)_0 q_i q_j + \frac{1}{3} \sum_{ijk} \left(\frac{\delta^3 V}{\delta q_i \delta q_j \delta q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots$$

On pose $V_0=0$ arbitrairement, puisque la configuration d'équilibre correspond à un minimum d'énergie et que les coordonnées q_i sont toutes indépendantes. Les termes

$\left(\frac{\delta V}{\delta q_i} \right)_0$ sont nuls.

Dans l'approximation harmonique, les termes correspondants à des dérivées d'ordre supérieur à deux sont négligés. L'énergie potentielle prend la forme suivante :

$$2V = \sum_{ij} \left(\frac{\delta^2 V}{\delta q_i \delta q_j} \right)_0 q_i q_j = \sum_{ij} F_{ij} q_i q_j = {}^t d^q F^q d^q$$

Dans la notation matricielle, la matrice carrée F composée d'éléments F_{ij} est appelée matrice du champ de force. Elle est symétrique par rapport à sa diagonale principale. Les éléments qui la constituent représentent des facteurs de proportionnalité entre les déplacements des noyaux et les forces qui agissent sur eux, ils sont appelés constantes de force.

Le mouvement du système est gouverné par l'équation de Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\delta T}{\delta \dot{q}_i} \right) + \frac{\delta V}{\delta q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N$$

Les déplacements q_i sont solutions d'un système de $3N$ équations différentielles couplées. Il s'agit d'un système dont les $3N$ équations différentielles sont du second d'ordre. La solution est sous la forme :

$$q_i = A_i \cos(2\pi c\tilde{\nu}t + \Phi)$$

où $\tilde{\nu}$ est le nombre d'onde, c la vitesse de la lumière, Φ un facteur de phase et A_i l'amplitude de q_i .

La substitution des solutions q_i dans le système d'équations différentielles conduit à :

$$\sum_j (F_{ij} - \lambda \delta_{ij}) A_j = 0$$

où $\lambda = (2\pi c\tilde{\nu})^2$ et δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Cette équation est l'équation séculaire, qui décrit un ensemble de $3N$ équations linéaires homogènes à $3N$ inconnues A_j , qui aura des solutions seulement si son déterminant est égal à zéro : $|F - \lambda I| = 0$, I étant la matrice identité.

Il y aura donc $3N$ valeurs de λ pour lesquelles le déterminant s'annule. Six correspondent à la rotation et à la translation de la molécule et sont toujours nulles. Il y a donc $3N - 6$ racines λ_k (k désignant un mode propre de vibration, avec une fréquence propre ν_k et pour lequel le déplacement des atomes est décrit par le vecteur propre A_k (de composante A_{jk})) déterminés à une constante près. L'ensemble des vecteurs A_k forme une base orthonormée.

2.2. Traitement du problème en coordonnées internes

Le traitement de la vibration en coordonnées internes de la structure d'une molécule, permet d'avoir des informations directement corrélées avec des élongations de longueurs de liaison, des déformations d'angle de valence, d'angle hors du plan et d'angle de torsion.

Si nous appelons d^i et d^c les vecteurs déplacements respectivement dans la base des coordonnées internes et dans la base des coordonnées cartésiennes pour des petits déplacements autour de la position d'équilibre, nous pouvons les relier par une relation linéaire : $d^i = B d^c$ (1)

B est la matrice de passage entre les deux bases. Elle est donc une matrice généralement non carrée, de dimension $S * 3N$, S étant le nombre de coordonnées

internes. On prend pour coordonnées les $3N - 6$ coordonnées internes et les 6 coordonnées de translation-rotation de la molécule.

B devient alors carrée et inversible : $d^c = B^{-1} d^i$

Dans les molécules, la dimension S du vecteur d^i est supérieure à $3N - 6$, mais nous verrons par la suite que la matrice B est néanmoins réversible. Les expressions des énergies cinétique et potentielle peuvent être facilement obtenues dans la base des coordonnées internes sous les formes de notations matricielles. Dans ce cas, on écrit les $3N$ coordonnées cartésiennes de déplacement q_i des atomes comme des composantes de vecteur colonne d^q . La transposée de ce vecteur est notée ${}^t d^q$. Nous avons ainsi :

$$2T = {}^t \dot{d}^q \dot{d}^q = {}^t \dot{d}^c M \dot{d}^c = {}^t \dot{d}^i {}^t B^{-1} M B^{-1} \dot{d}^i = {}^t \dot{d}^i G^{-1} \dot{d}^i \quad (2)$$

avec $G^{-1} = {}^t B^{-1} M B^{-1}$, l'expression de la matrice cinétique. (3)

$$2V = {}^t d^q F d^q = {}^t d^c M^{1/2} F M^{1/2} d^c = {}^t d^c F^c d^c = {}^t d^i {}^t B^{-1} F^c B^{-1} d^i = {}^t d^i F^i d^i \quad (4)$$

avec F^c , la matrice des constantes de force en coordonnées cartésiennes :

$$F^c = M^{1/2} F M^{1/2} \text{ et } F^i = {}^t B^{-1} F^c B^{-1} \quad (5) \text{ et } (6)$$

avec F^i , la matrice des constantes de force en coordonnées internes.

Si D est la matrice de passage entre les coordonnées cartésiennes pondérées d^q et les coordonnées exprimées dans la base des modes normaux de vibration d^n , alors nous avons :

$$d^q = D d^n \quad (7)$$

et la matrice des coordonnées internes devient :

$$d^i = B d^c = B M^{-1/2} d^q = B M^{-1/2} D d^n = D d^n \quad (8)$$

avec $D = B M^{-1/2}$ (9)

où D est la matrice des vecteurs propres de vibration en coordonnées internes.

Les relations (2) et (4) deviennent alors :

$$2T = {}^t \dot{d}^n {}^t D G^{-1} D \dot{d}^n \quad (10)$$

$$2V = {}^t \dot{d}^n {}^t D F D \dot{d}^n \quad (11)$$

L'énergie cinétique est invariante par changement de base et la matrice ${}^t D F D$ est diagonale dans la base des coordonnées normales .

$${}^t D F D = \Lambda \quad (12)$$

En utilisant les équations (3) et (6), la nouvelle équation séculaire s'écrit dans la base des coordonnées internes sous la forme :

$$GFD = DA \quad (13)$$

et où Λ est la matrice des valeurs propres. C'est-à-dire que les fréquences de vibrations sont obtenues par diagonalisation de la matrice GF.

2.3. Traitement des coordonnées redondantes

Dans le traitement du problème en coordonnées internes, il faut choisir $3N - 6$ coordonnées. Seulement, ce n'est pas toujours possible. De manière à obtenir un champ de force significatif de la molécule étudiée, il est souvent nécessaire d'introduire un nombre supérieur de coordonnées au nombre de degré de liberté de vibration : le système est redondant.

Le problème peut être résolu de la façon suivante [11] :

Une matrice G de dimension $(S + 6) \times (S + 6)$ avec un nombre de coordonnées internes (non indépendantes) $S > 3N - 6$: $G = BM^{-1}{}^t B$

Diagonalisée, G devient :

$$GK = Ke \quad (14)$$

K et e sont les matrices des vecteurs propres et valeurs propres. Une matrice G^{-1} peut être alors calculée :

$$G^{-1} = Ke^{-1}{}^t K \quad (15)$$

Les valeurs n pour lesquelles e_n est nul sont exclues de la sommation. Ainsi nous identifierons cette matrice comme étant G^{-1} bien que l'inverse de G n'existe pas. Il est alors possible de donner l'expression de B^{-1} suivante :

$$B^{-1} = M^{-1}{}^t BG^{-1} \quad (16)$$

La présence d'un jeu complet de coordonnées internes est facilement détectée en transformant la matrice des constantes de force en coordonnées cartésiennes F^c , en coordonnées internes, F^i , selon l'équation (6) et en calculant la transformation inverse (5) pour réobtenir F.

- Si le jeu de coordonnées internes est complet, F obtenue par double transformation matricielle est égale à la matrice F originale.
- Si le jeu de coordonnées internes n'est pas complet, la double transformation produira une matrice différente de la matrice originale F, avec un nombre de

valeurs propres nulles égalent au nombre de degrés de liberté de vibration indéterminés plus six.

3. Calcul de la distribution d'énergie potentielle

La distribution d'énergie potentielle (P.E.D.), permet d'avoir des informations sur les contribution relatives des constantes de force à l'énergie potentielle d'un mode normal de vibration. Ce P.E.D. est souvent restreint aux termes diagonaux, sauf dans le cas de molécules conjuguées, où beaucoup de constantes de force non diagonales sont importantes, les contributions des éléments non diagonaux sont incluses.

A partir des relations (8) et (12), nous avons :

$${}^t\text{LFL} = \Lambda$$

chaque fréquence normale, notée λ_i , est donnée par la relation suivante :

$$\lambda_i = \sum_{jk} L_{ji} L_{ki} F_{jk}$$

ainsi nous avons :

$$\frac{\sum_{jk} L_{ji} L_{ki} F_{jk}}{\lambda_i} = 1$$

Les termes

$$2L_{ji} L_{ki} F_{jk} / \lambda_i \quad (17) \quad \text{et} \quad L_{ji}^2 F_{ij} / \lambda_i \quad (18)$$

donnent les contributions relatives des éléments diagonaux et non diagonaux de la matrice F à l'énergie potentielle. Ces deux équations écrites sous forme matricielle donne :

$$\text{PED} = \Lambda^{-1} \text{JF} \quad (19)$$

où J est une matrice Jacobienne.

Bibliographie de l'annexe

- [1] T. Chiavassa, *Thèse de l'Université de Provence*, **1992**.
- [2] C. Kittel, *Physique de l'Etat Solide*; Dunod; Paris; **1983**.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, **1927**, 457.
- [4] (a) E. Schrödinger, *Ann. Physik*, 79, **1926**, 361.
(b) D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, 24, **1928**, 328.
- [5] C. Moller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, **1934**, 618.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, **1964**, B864.
- [7] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.*, 140, **1965**, A1133.
- [8] (a) W.J. Hehre, R. Dietchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54, **1971**, 724.
(b) P.C. Hariban, J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 28, **1973**, 213.
(c) M.S. Iordon, *Chem. Phys. Lett.*, 76, **1980**, 163.
- [9] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Jr. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *GAUSSIAN 98, Revision A.7* (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**).
- [10] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 19, **1970**, 553.
- [11] A. Allouche, J. Pourcin, *Spectrochim. Acta*, 49A, **1993**, 571.

Résumé :

Les glaces interstellaires sont composées de CO, H₂O, NH₃, Soumis à un flux lumineux émanant des étoiles ($\lambda > 120$ nm) ces glaces peuvent évoluer vers la formation de molécules plus complexes. Parmi celles-ci, on trouve l'acide isocyanique (HNCO) dont nous avons étudié la réactivité avec des glaces de H₂O, de NH₃, de NH₃/H₂O. Nous avons montré qu'il pouvait être à l'origine de la formation de l'ion OCN⁻. Cet ion peut être caractérisé sur les spectres ISO de sources protostellaires, par sa bande dite "XCN" à 4,62 μm (2167 cm^{-1}). Une production spontanée de l'ion OCN⁻ cohérente avec le domaine de température (10 - 100 K) dans lequel évoluent ces glaces, se produit entre HNCO et NH₃ en excès codéposés à 10 K. Un sel analogue à NH₄⁺OCN⁻ est formé au-delà de 160 K. Des calculs quantiques ont montré que la solvatation d'une molécule de NH₃ directement liée à HNCO par trois autres molécules de NH₃, joue un rôle important dans le processus de formation de NH₄⁺ et OCN⁻ et confirment le caractère spontané de cette réaction.

L'irradiation UV ($\lambda > 120$ nm) de HNCO solide a conduit à la formation de OCN⁻ mais aussi de composés carbonylés tels que le formaldéhyde, le formamide, et l'urée. La comparaison du spectre des photoproduits primaires avec le spectre ISO des glaces NGC7538 IRS9 ou W33A, permet de donner une tentative d'attribution pour les bandes situées à 1700 cm^{-1} et 1470 cm^{-1} .

Mots clés :

Réactivité à basse température, spectrométrie IRTF, acide isocyanique, isocyanate d'ammonium, surface de glace d'eau et d'ammoniac, matrice cryogénique, calculs quantiques.

Abstract :

The interstellar ices are mainly composed of CO, H₂O, NH₃, Under a luminous flow coming from stars ($\lambda > 120$ nm) these ices are subjected to photochemical processing and can evolve to the formation of new and more complex products. Among them, the isocyanic acid (HNCO) is found which we have studied the reactivity with H₂O, NH₃ and NH₃/H₂O ices. We have shown that it was been at the origin of the OCN⁻ formation. This ion can be characterised by ISO spectra of protostellar sources, from its band at 4,62 μm (2167 cm^{-1}). A spontaneous production of OCN⁻, in agreement with the temperature range (10 - 100 K) which ices evolve, is produced when HNCO and NH₃ in excess are codeposited at 10 K. A salt analogous at NH₄⁺OCN⁻ is formed at above 160 K. Quantum calculations have shown that solvation of NH₃ molecule in direct interaction with HNCO by three other NH₃ molecules, plays an important role into the NH₄⁺ and OCN⁻ formation process and confirm the spontaneous character of this reaction.

The UV irradiation ($\lambda > 120$ nm) of solid HNCO leads to the OCN⁻ formation but also carbonyl compounds as formaldehyde, formamide, and urea. The comparison of the primary photoproducts spectrum with ISO spectrum of NGC7538 IRS9 or W33A ices, could give a tentative attribution for the bands located at 1700 cm^{-1} and 1470 cm^{-1} .

Key words :

Reactivity at low temperature, FTIR spectroscopy, isocyanic acid, ammonium isocyanate, water and ammoniac ice surfaces, cryogenics matrix, quantum calculations.