



Etude de l'incorporation d'HCl et d'HBr dans la glace par spectroscopies IR et EXAFS : applications atmosphériques

Irene Xueref

► To cite this version:

Irene Xueref. Etude de l'incorporation d'HCl et d'HBr dans la glace par spectroscopies IR et EXAFS : applications atmosphériques. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1999. Français. NNT : . tel-00764801

HAL Id: tel-00764801

<https://theses.hal.science/tel-00764801>

Submitted on 13 Dec 2012

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

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

TS 99/GRE1/0224/D

double

ssp



DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Etude de l'incorporation d'HCl et d'HBr dans la glace
par spectroscopies IR et EXAFS.
Applications atmosphériques.

Irène XUEREF

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

Spécialité : Géophysique-Géochimie.

Date de la soutenance : 15 Octobre 1999

Composition du jury :

M.	Laurent CHARLET	Président
M.	Gilles POULET	Rapporteur
M.	Jean SUZANNE	Rapporteur
M	Yves MARECHAL	Examineur
M.	Florent DOMINE	Directeur de Thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement - CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 - Fax (33) 04.76.82.42.01
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France



TS 99/GHE1/0224
Douglas

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Etude de l'incorporation d'HCl et d'HBr dans la glace
par spectroscopies IR et EXAFS.
Applications atmosphériques.

Irène XUEREF

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

Spécialité : Géophysique-Géochimie.

Date de la soutenance : 15 Octobre 1999

Composition du jury :

M.	Laurent CHARLET	Président
M.	Gilles POULET	Rapporteur
M.	Jean SUZANNE	Rapporteur
M	Yves MARECHAL	Examineur
M.	Florent DOMINE	Directeur de Thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement - CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 - Fax (33) 04.76.82.42.01
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France



A mes parents,

à mes grands-parents,

*à Elsa, Serge, Jean, Catherine, Stéphanie, Gilles, Célia, Hadrien et aux
prochains Xu à venir,*

et à mes amis.

« C'est à force de chercher qu'on trouve.
Plus ça plante, et plus on a de chances pour que ça marche. »

Claude Piéplu, les Shadocks.

R E M E R C I E M E N T S



Je remercie Florent Dominé de m'avoir fourni un sujet de thèse novateur, pour lequel le travail que j'ai réalisé de façon quasi-autonome m'aura donné l'occasion de m'enrichir de bien différentes manières, scientifiques, techniques et humaines. Je lui suis reconnaissante de s'être investi dans la relecture de ce manuscrit et pour ses corrections approfondies et constructives.

Je tiens à remercier les membres de mon jury d'avoir accepté leurs différents rôles, notamment MM. Gilles Poulet et Jean Suzanne pour être rapporteurs d'un manuscrit relativement chargé.

Un très, très grand merci à Olivier Brissaud pour son aide technique, ainsi qu'à Bernard Schmitt et à Paola D'Angelo pour leur aide concernant les expériences de spectroscopie infrarouge et d'EXAFS. Sans eux, ce travail aurait eu beaucoup de mal à aboutir. Je les remercie également pour leurs qualités humaines, qui rendent la vie bien plus simple et agréable.

Je remercie M.Yves Maréchal pour son aide dans l'interprétation des données de spectroscopie infrarouge, de même que Daniel Aberdam, Jean-Louis Hazemann et Laurent Eybert, qui m'ont initiées au dépouillement de données EXAFS.

Un énorme merci à Alain Manouvrier pour la fabrication des porte-échantillons ayant servi aux expériences d'EXAFS à l'ESRF. Je remercie Christophe Gauthier pour son aide sur la ligne de l'ESRF ID26. Enfin merci à Stephan Houdier d'avoir donné un peu de son temps diurne et nocturne pour participer aux expériences effectuées à l'ESRF.

J'exprime ici toute ma gratitude à Jérôme Rose : quelle efficacité pour me dépanner dans le sprint final!!!

Merci à Jean-Pierre Benoist et Marie-Antoinette Mélières pour m'avoir donné la possibilité d'assurer des séances d'enseignements au cours de cette thèse.

Merci à Daniel Bellet pour être toujours présent depuis ma Maîtrise, pour son humanitarisme ainsi que pour ses connaissances de Physique. Je me souviendrai des séances de

« SOS Physique j'écoute » sur la fin de la rédaction de ce manuscrit, des petits coups de pouce qui prennent une très grande valeur dans ces moments là.

Merci à Michel Saint-Paul pour son soutien moral dans les périodes plus difficiles.

Merci à François Brut et à Dominique Raynaud pour leur soutien quant au poste de 1/2-ATER de Physique, sans lequel cette thèse n'aurait sans doute pas vu le jour.

Merci à Martine, Jean-Luc et Jean-Marc (Bonjour!) pour leur bonne humeur que j'ai pu apprécier de nombreuses fois dans le couloir du 1er étage. Merci à Danièle pour sa gentillesse et son sourire.

Une grande pensée pour les anciens thésards des bureaux 4206 et 4205 : Vince, RV, Roméo, François et Alex : que de bons souvenirs... Bonne chance aux nouveaux, trop choucards (Vinzze, Nat, Gillou, Olive).

Un très, très grand merci à mes parents, toujours présents et généreux.

Enfin, 1000 merci à Isa, Susy, Lôi, Laure, Christelle, Karine, Silvia, Maria-Laura, Momo, Néto, Achim, Diet, Dylan, Erlend et O. (qui ai-je oublié?) pour tous les moments de bonheur passés ensemble au cours de cette thèse, ainsi que pour leur aide et leur soutien pendant le long et rude ermitage de la rédaction.

80

R E S U M E

La glace peut jouer un rôle important dans la composition de la phase gazeuse atmosphérique : (1) lorsqu'elle se forme, elle peut incorporer des gaz traces par condensation simultanée de gaz et de vapeur d'eau (co-condensation) ou par solidification rapide de gouttelettes surfondues contenant des gaz dissous (givrage) ; et (2) après la précipitation, des échanges de gaz traces peuvent se produire entre le manteau neigeux et la troposphère. De plus, la surface de la glace peut catalyser des réactions chimiques hétérogènes entre des gaz traces inertes en phase gazeuse. Par exemple dans la stratosphère polaire hivernale, de telles réactions hétérogènes entre des composés chlorés (HCl , ...) se produisent à la surface de particules de glace constituant les nuages stratosphériques polaires (PSCs) et sont à l'origine de la destruction de l'ozone. Dans ce travail, nous avons étudié l'incorporation de gaz traces HCl et HBr lors des deux mécanismes de formation de la glace atmosphérique (co-condensation et givrage), ces espèces ayant été choisies pour leur intérêt atmosphérique et pour des raisons de faisabilité expérimentale à l'ESRF de Grenoble. Nous avons tout d'abord développé un dispositif de spectroscopie infrarouge qui nous a permis de fabriquer des films de glace cristalline stables à 190 K, température de la stratosphère polaire hivernale, et d'étudier les interactions entre HCl et la glace par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ à 190 K. Nos résultats semblent montrer qu' HCl est incorporé de façon homogène dans la glace par un processus de solvation ionique qui entraîne une déformation du réseau cristallin du solide. Cela suggère que la glace constituant les PSCs serait constituée de nombreux défauts de volume et de surface. Entre autres, ces défauts pourraient jouer un rôle non négligeable dans la réactivité de la glace catalysant les réactions hétérogènes conduisant à la destruction de l'ozone stratosphérique polaire. De plus, nous avons étudié l'environnement d' HBr dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d' HBr par EXAFS à l'ESRF. Nos résultats sont préliminaires et suggèrent qu'à environ -20°C , une part importante d' HBr dégaze. La partie restant dans la phase solide semble être incorporée de façon homogène dans la glace sous forme d'une solution solide sursaturée. Ainsi le devenir des gaz traces piégés dans le manteau neigeux serait contrôlé par le cycle de fonte/regel se produisant lors du métamorphisme de la neige plutôt que par des mécanismes de diffusion en phase solide, trop lents pour permettre le dégazage de ces espèces.

A B S T R A C T

Ice might play an important role in the composition of the atmospheric gaseous phase : (1) during its formation, it can incorporate some trace gases by simultaneous condensation of gas and water vapor (co-condensation) or by rapid solidification of supercooled droplets in which some gases are dissolved (riming) ; and (2) after the precipitation, some trace gases exchanges can happen between the snow cover and the troposphere. Furthermore, the ice surface can catalyze heterogeneous chemical reactions between trace gases that are inert in the gaseous phase. For example during winter, such reactions between chlorine compounds (HCl, ...) are occurring at the surface of ice particles that constitute the polar stratospheric clouds (PSCs) and are responsible for the polar stratospheric ozone depletion. In the present work, we have studied the incorporation of the trace gases HCl and HBr during both of the atmospheric ice formation mechanisms (co-condensation and riming). These species have been chosen because of their atmospheric interest and for some reasons of experimental possibilities at the ESRF of Grenoble. Therefore, we have developed an infrared spectroscopy set-up which allowed us to produce some cristalline ice films at 190 K (which is the winter polar stratosphere temperature) and to study the interactions between HCl and ice by condensation of an HCl/H₂O gaseous mixture at this temperature. Our results show that HCl is incorporated homogeneously into ice by an ionic solvation process which leads to the deformation of the cristalline structure of the solid. This suggests that the ice of the PSCs would contain many volume and surface defects. Among others, these defects could play an important role in the reactivity of the ice that catalyzes the heterogenous reactions leading to the polar stratospheric ozone depletion. In addition, we have studied the environment of HBr in ice formed by riming of aqueous solutions of HBr by EXAFS at the ESRF. Our results are preliminary and suggest that at about -20°C, an important part of HBr is degasing. The remaining part seems to be incorporated homogeneously into ice, in the form of a sursaturated solid solution. Thus the evolution of the trace gases trapped into the snow cover would be controlled by the melting/refreezing cycle that occurs during the snow metamorphism more than by solid phase diffusion mechanisms, which are too slow to allow the degasing of these species.

T a b l e d e s m a t i è r e s

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

PREMIERE PARTIE

Physico-chimie et cristallographie des systèmes HX/H₂O (X=Cl ou Br)

Chapitre I - Thermodynamique, cinétique et givrage des systèmes binaires HX / H₂O (X=Cl ou Br).

I-1. Introduction.....	9
I-2. Thermodynamique des systèmes HX/H ₂ O (X=Cl ou Br).....	10
I-2.1 -Système HCl/H ₂ O.....	10
I-2.2 Système HBr/H ₂ O.....	16
I-3. Cinétique de co-condensation de HX (X=Cl ou Br) et d'H ₂ O.....	16
I-4. Givrage de solutions aqueuses d'HX (X=Cl ou Br).....	19
I-4.1 Physico-chimie du givrage de gouttelettes aqueuses d'HX (X=Cl ou Br) surfondues.....	20
I-4.1.1 Rejet de chaleur latente et de soluté.....	20
I-4.1.2 Morphologie du front de solidification et ségrégation d'HX dans la glace.....	22
I-4.1.3 Evolution de la composition et de la structure de la glace après la solidification.....	24
I-4.2 Etat des lieux des travaux antérieurs sur le givrage de solutions d'HX (X=Cl ou Br).	26
I-4.3 Objectifs de travail sur le processus du givrage.....	27
I-5. Conclusion.....	27

Chapitre II - Structures des phases solides et liquides des systèmes HX/H₂O (X=Cl ou Br).

II- 1. Introduction.....	29
II- 2. Structure de la glace dans l'atmosphère.....	30
II- 2.1 Les phases de la glace.....	30
II- 2.1.1 Aspect thermodynamique.....	30
II- 2.1.2 Aspect cinétique.....	33
II- 2.2 Structures cristallographiques.....	35

II- 2.2.1 La molécule d'eau.....	35
II- 2.2.2 La liaison hydrogène.....	36
II- 2.2.3 La glace hexagonale I_h	37
II- 2.2.4 La glace cubique I_c	40
II- 2.2.5 Les phases amorphes de la glace.....	41
II- 2.3 Défauts structuraux de la glace.....	41
II- 2.3.1 Défauts ponctuels.....	42
II- 2.3.2 Les dislocations.....	45
II- 2.3.3 Les joints de grains.....	46
II- 2.4 Morphologie de la glace.....	47
II- 2.4.1 Porosité de la glace.....	47
II- 2.4.2 Surface spécifique.....	49
II- 3. Sites d'incorporation des gaz HX (X=Cl ou Br) dans la glace:hypothèses.	50
II- 3.1 Sites substitutionnels et interstitiels de la glace.....	51
II- 3.2 Sites d'incorporation et thermodynamique : cas de HCl.....	52
II- 4. Structures cristallographiques des hydrates d'HX (X=Cl ou Br).	53
II- 4.1 Les monohydrates d'HCl et d'HBr.....	54
II- 4.2 Les dihydrates d'HCl et d'HBr.....	55
II- 4.3 Les trihydrates d'HCl et d'HBr.....	56
II- 4.3.1 Le trihydrate d'HCl.....	56
II- 4.3.2 Le trihydrate d'HBr.....	57
II- 4.4 L'hexahydrate d'HCl.....	59
II- 4.5 Le tétrahydrate d'HBr.....	60
II- 5. Structures des solutions aqueuses chlorées et bromées.	61
II- 5.1 Introduction.....	61
II- 5.2 Structure des solutions aqueuses chlorées.....	63
II- 5.3 Structure des solutions aqueuses bromées.....	66
II- 5.4 Conclusion sur la structure des solutions aqueuses chlorées et bromées.....	68
II- 6. Conclusion	69

DEUXIEME PARTIE

Incorporation d'HCl dans les solides formés par condensation de mélanges gazeux HCl:H₂O à 190 K. Applications atmosphériques.

Chapitre III - Etat des lieux des travaux de spectroscopie infrarouge sur les solides composés d'HX(X=Cl ou Br) et d'H₂O.

III-1. Introduction	73
III-2. Quelques rappels de spectroscopie infrarouge	74
III-2.1 Spectres infrarouges de transmission et d'absorption.....	74
III-2.2 Modes de vibration en phase gazeuse.....	75
III-2.3 Largeur de bande.....	76
III-2.4 Absorption IR en phase solide.....	76
III-3. Etude bibliographique critique des spectres infrarouges des solides composés d'H₂O et/ou d'HX (X=Cl ou Br).	78

III-3.1 Spectres infrarouges de la glace.....	78
III-3.2 Spectres infrarouges des solides purs cristallins d'HCl et d'HBr.....	80
III-3.3 Spectre infrarouge du complexe moléculaire HCl.H ₂ O en matrice N ₂	81
III-3.4 Dissociation ionique de HCl dans la glace : fréquences d'absorption de l'ion H ₃ O ⁺	82
III-3.5 Spectres infrarouges des solides HX.nH ₂ O (X=Cl ou Br) donnés par la littérature.....	84
III-3.5.1 Introduction.....	84
III-3.5.2 Spectres infrarouges des solides HX.nH ₂ O (X=Cl ou Br) dans la littérature antérieure à 1973.....	87
III-3.5.3 Attributions spectrales des solides HX.nH ₂ O (X=Cl ou Br) dans la littérature récente et comparaison avec les attributions de la littérature antérieure à 1973.....	94
III-3.6 Discussion critique sur les spectres infrarouges des solides HX.nH ₂ O (X=Cl ou Br) donnés par la littérature.....	97
III-3.6.1 Interprétation par rapport aux phases thermodynamiques existantes.....	97
III-3.6.2 Corrélations structurales entre les systèmes HBr/H ₂ O et HCl/H ₂ O.....	102
III-3.6.3 Bilan de l'étude bibliographique effectuée sur les attributions des spectres infrarouges des solides HX.nH ₂ O.....	103
III-4. Etat des lieux des travaux de spectroscopie infrarouge sur les interactions entre HX (X=Cl, Br) et H₂O en phase solide.	107
III-4.1 Exposition de la glace à HCl.....	109
III-4.1.1 Nature de l'interaction HCl/glace en fonction de la température.....	109
III-4.1.2 Caractérisation de l'interaction en fonction de la pression d'HCl et de la température.....	110
III-4.1.3 Conclusion sur les travaux menés sur les interactions entre HCl et H ₂ O lors de l'exposition de la glace à une pression d'HCl gazeux.....	112
III-4.2 Condensation simultanée de vapeur d'eau et d'HCl.....	113
III-5. Conclusion	116

Chapitre IV - Développement expérimental de spectroscopie infrarouge.

IV- 1. Introduction	117
IV- 2. Développement expérimental	118
IV- 2.1 Présentation générale du dispositif.....	118
IV- 2.2 L'enceinte cryogénique et son système de pompage.....	118
IV- 2.3 Le cryostat et la régulation en température.....	118
IV- 2.4 La cellule de dépôt.....	118
IV- 2.4.1 Défauts du dispositif expérimental utilisé dans les travaux antérieurs.....	118
IV- 2.4.2 Développement d'une nouvelle cellule de dépôt.....	121
IV- 2.5 Fiabilité de la mesure de température indiquée par les diodes.....	122
IV- 2.6 La ligne de circulation des mélanges gazeux.....	123
IV- 2.6.1 Description générale.....	123
IV- 2.6.2 Dimensions caractéristiques.....	123
IV- 2.6.3 Collage des molécules aux alentours de la cellule de dépôt.....	124
IV- 2.6.4 Vide et dégazage de la ligne avant dépôt.....	125
IV- 2.6.5 Mesure des pressions dans la cellule et dans la ligne.....	125
IV- 2.6.6 Les gaz utilisés pour la fabrication des dépôts.....	126
IV- 2.7 Saisie des spectres.....	127
IV- 2.7.1 Le spectromètre Nicolet 800.....	127
IV- 2.7.2 Spectre de la matrice expérimentale.....	128
IV- 2.7.3 Rapport signal sur bruit.....	129
IV- 3. Stabilisation et caractérisation de la croissance de films de glace formés par condensation de vapeur à 190 K.	130

IV- 3.1 Introduction.....	130
IV- 3.2 Protocole de fabrication de films de glace pure à 190 K.....	130
IV- 3.3 Stabilisation des films de glace pure : emploi d'azote sec gazeux.....	131
IV- 3.4 Calcul de l'épaisseur et de la vitesse de croissance des films de glace.....	134
IV- 4. Fabrication de dépôts par condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K.....	136
IV- 4.1 Protocoles de fabrication.....	136
IV- 4.1.1 Protocole n°1.....	136
IV- 4.1.2 Protocole n°2.....	136
IV- 4.2 Epaisseur et vitesse de croissance des dépôts HCl:H ₂ O.....	137
IV- 5. Conclusion.....	138

Chapitre V - Etude spectroscopique infrarouge de solides formés par condensation simultanée d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K. Applications atmosphériques.

V-1. Introduction.....	139
V-2. Résultats.....	141
V-2.1 Espèces vibratoires à l'origine des bandes d'absorption des solides constitués d'HCl et d'H ₂ O.....	141
V-2.2 Condensation d'un mélange gazeux HCl:H ₂ O 5:1 à 190 K.....	143
V-2.3 Condensation d'un mélange gazeux HCl:H ₂ O 1:10 à 190 K.....	148
V-2.4 Condensation d'un mélange gazeux HCl:H ₂ O 1:50.....	153
V-2.5 Condensation d'un mélange gazeux HCl:H ₂ O 1:200.....	158
V-2.6 Comparaison des spectres de différentes concentrations.....	163
V-3. Discussion.....	166
V-3.1 Déformation du réseau de la glace I _h par solvation ionique d'HCl.....	166
V-3.1.2 Composition des solides : aspects thermodynamiques et cinétiques.....	168
V-3.1.3 Evolution structurale des échantillons.....	171
V-3.1.4 Comparaison aux résultats des travaux antérieurs.....	172
V-4. Applications atmosphériques.....	173
V-4.1 Structure et réactivité des particules constituant les PSCs.....	173
V-4.2 Forme réactive d'HCl dans les réactions hétérogènes.....	176
V-5. Conclusion de cette étude.....	177

TROISIEME PARTIE

Etude par EXAFS et chromatographie ionique du devenir du brome et du chlore lors du givrage de solutions aqueuses d'HX (X=Cl ou Br). Applications atmosphériques.

Chapitre VI - Théorie et traitement de données EXAFS.

VI-1. Introduction.....	179
VI-2. Modèle physique de l'EXAFS.....	179

VI-2.1 Spectroscopie d'absorption X et EXAFS.....	180
VI-2.2 Modélisation du signal EXAFS dans le cas d'un solide cristallin.....	182
VI-2.3 Modélisation du signal EXAFS pour les milieux désordonnés.....	188
VI-2.4 Contribution de la diffusion multiple.....	189
VI-3. Extraction des paramètres structuraux.....	189
VI-3.1 Modélisation du signal théorique.....	190
VI-3.1.1 Calcul des distributions des distances.....	191
VI-3.1.2 Calcul des fonctions de diffusion.....	193
VI-3.1.3 Calcul des oscillations EXAFS théoriques.....	193
VI-3.2 Extraction des oscillations EXAFS du signal expérimental.....	193
VI-3.2.1 Suppression de l'absorption avant seuil.....	193
VI-3.2.2 Détermination de l'énergie de seuil.....	193
VI-3.2.3 Suppression de la ligne de base après seuil.....	194
VI-3.2.4 Extraction des oscillations EXAFS.....	195
VI-3.3 Ajustement des oscillations théoriques et expérimentales par modification des paramètres structuraux.....	195

Chapitre VII - Méthodes expérimentales d'EXAFS et de chromatographie ionique.

VII-1. Introduction.....	197
VII-2. Fonctionnement de l'ESRF et d'une ligne de lumière.....	198
VII-2.1 Le rayonnement synchrotron de l'ESRF.....	198
VII-2.2 Description générale d'une ligne de lumière d'EXAFS.....	200
VII-2.3 Le monochromateur.....	201
VII-3. Développements expérimentaux.....	201
VII-3.1 Méthodes expérimentales sur la ligne BM32.....	201
VII-3.1.1 But des expériences sur BM32.....	201
VII-3.1.2 Dispositif expérimental sur BM32.....	202
VII-3.1.3 Dimensionnement et fabrication des échantillons pour BM32.....	203
VII-3.2 Développement expérimental sur la ligne ID26.....	204
VII-3.2.1 Conditions expérimentales.....	204
VII-3.2.2 Choix des échantillons.....	204
VII-3.2.3 Dimensionnement et préparation préliminaire des échantillons pour ID26.....	205
VII-3.2.4 Dispositif expérimental.....	206
VII-3.2.5 Développement des supports et des modes de formation des échantillons.....	209
VII-3.2.6 Amélioration du rapport signal sur bruit.....	217
VII-3.2.7 Précautions contre la contamination des échantillons.....	218
VII-4. Mesures chromatographiques.....	219
VII-4.1 Principe de fonctionnement de la chromatographie ionique.....	219
VII-4.2 Etalonnage des pics d'élution.....	220
VII-4.3 Préparation des échantillons et méthode de mesure.....	221
VII-5. Conclusion.....	222

Chapitre VIII - Etude par EXAFS et par chromatographie ionique de l'incorporation du brome et du chlore dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HX (X=Br ou Cl). Applications atmosphériques.

VIII-1. Introduction.....	223
VIII-2. Résultats de chromatographie ionique sur la rétention d'HBr et d'HCl dans la glace.....	225
VIII-3. Résultats d'EXAFS préliminaires sur des solutions bromées obtenus en transmission sur BM32.....	227
VIII-4. Résultats d'EXAFS sur les composés de référence choisis obtenus en mode de fluorescence sur ID26.....	229
VIII-4.1 Résultats sur les solutions bromées de référence sur ID26.	229
VIII-4.2 Résultats sur le solide cristallin de référence $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sur ID26.	231
VIII-4.3 Conclusion sur les spectres EXAFS des références sur ID26.....	235
VIII-5. Résultats sur les solutions bromées.	235
VIII-5.1 Paramètres structuraux mesurés sur les solutions d'HBr en mode de fluorescence.	236
VIII-5.2 Analyse des résultats obtenus.	238
VIII-5.3 Conclusion sur les solutions d'HBr analysées en fluorescence.	239
VIII-6. Modélisation des spectres EXAFS des hydrates d'HBr.....	240
VIII-6.1 Distances du brome à ses plus proches voisins dans les hydrates d'HBr.....	240
VIII-6.2 Obtention des spectres EXAFS des hydrates par comparaison avec celui de la solution de référence RbBr 0,15 M.....	241
VIII-6.3 Conclusions sur les possibilités de distinguer les hydrates d'HBr des solutions aqueuses d'HBr par EXAFS.....	244
VIII-7. Résultats sur la glace formée par givrage de solutions bromées.....	244
VIII-7.1 Givrage à -19°C d'une solution aqueuse d'HBr à 0,5 mol/l.	245
VIII-7.2 Givrage d'une solution aqueuse d'HBr à $6,55 \cdot 10^{-2}$ mol/l à -60°C	249
VIII-7.3 Conclusion des expériences d'EXAFS sur l'environnement du brome dans la glace. ...	251
VIII-8. Applications atmosphériques.....	253
VIII-9. Conclusion de cette étude.	255
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	259
ANNEXES.....	265
Annexe 1	
Chimie de l'ozone stratosphérique polaire.....	265
Annexe 2	
Structure électronique de l'atome et interactions rayonnement X-matière.....	277
Annexe 3	
Spectres EXAFS de solutions bromées de différentes concentrations (cf Chapitre VIII).....	283
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	287

INTRODUCTION

I n t r o d u c t i o n

Définition des objectifs scientifiques.

L'atmosphère terrestre sèche est composée essentiellement d'azote, d'oxygène et d'argon qui représentent 99,93% de la phase gazeuse sèche totale. Les 0,07% restants sont constitués de gaz traces, certains d'entre eux étant très réactifs (CO_2 , CH_4 , O_3 , HNO_3 , NO , NO_2 , SO_2 , HCl , HBr ...). Malgré leurs très faibles concentrations, ces gaz traces conditionnent toute la chimie de l'atmosphère et la qualité de l'air. La chimie des gaz traces est complexe ; en plus de réactions en phase gazeuse, elle peut impliquer des réactions hétérogènes sur les surfaces de composés solides. Parmi ces solides figure la glace, largement présente dans l'atmosphère ainsi qu'à la surface de la Terre.

- Importance de la glace sur la Terre.

Dans l'atmosphère, la glace est présente dans les nuages. Les nuages recouvrent en moyenne la moitié du globe (Figure 1) et environ 45% d'entre eux sont constitués de glace.

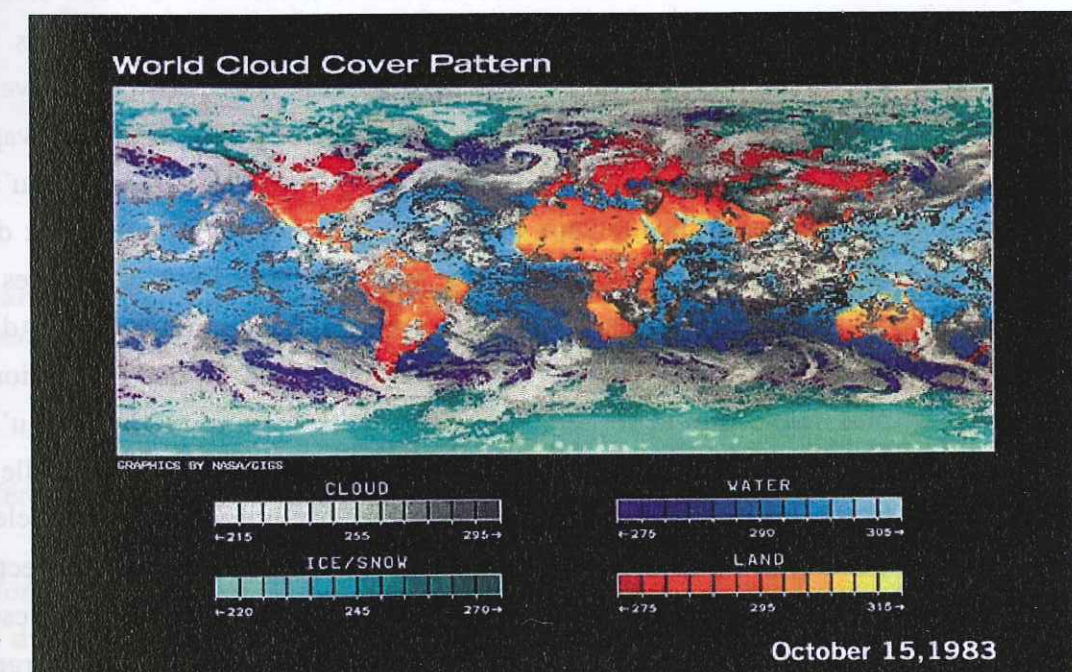


Figure 1. Répartition des nuages sur la Terre. Les couleurs symbolisent la température (en K).

Dans la troposphère (entre 0 et 10 à 15 km d'altitude suivant la latitude), les nuages de glace sont les cirrus (de 6 à 13 km), les cirrostratus (entre 6 et 7 km) et les cirrocumulus (entre 5 et 6 km) ; des nuages troposphériques à développement convectif comme les cumulonimbus peuvent également contenir de la glace dans leur partie supérieure (de 5 à 10 km) (Hobbs et Rangno, 1985). Dans la stratosphère polaire hivernale (de 10 à 50 km d'altitude), certains nuages appelés « nuages stratosphériques polaires » sont aussi constitués d'aérosols de glace (Toon et al., 1990 ; Goodman et al., 1989). Enfin, le passage d'avions dans la haute troposphère entraîne la formation de particules glacées qui se manifestent par les traînées blanches observables dans le ciel (Schumann, 1994).

Au sol, la glace est également largement présente : elle peut recouvrir entre 10% et 40% des terres émergées de l'hémisphère Nord en permanence ou de façon épisodique (Foster et Rangno, 1982 ; Robinson et al., 1993). On la trouve sous forme de neige, de glaciers, de glace de mer et de calottes polaires.

- Modes de formation de la glace atmosphérique.

Mise à part la glace de mer qui se forme par solidification d'eau liquide, 98% de la glace présente à la surface du globe est constituée par l'accumulation de neige formée de cristaux de glace issus des nuages.

La température de l'air conditionne les mécanismes de formation de la glace dans les nuages (Hobbs, 1974 ; Pruppacher and Klett, 1978). Entre 0°C et -10°C, ces derniers sont généralement constitués de gouttelettes surfondues. La glace n'apparaît de façon significative que pour des températures inférieures à -10°C. Sa nucléation est due à la condensation de vapeur d'eau sur des noyaux glaçogènes (particules d'argile, aérosols organiques,...) ainsi qu'à la congélation de microgouttes contenant des noyaux glaçogènes. Les nuages où coexistent de la glace et des gouttelettes d'eau surfondues sont appelés les nuages mixtes. Dans ces nuages, les cristaux de glace grossissent au détriment des gouttelettes, par condensation de la vapeur d'eau provenant de l'évaporation des gouttelettes : c'est l'effet Bergeron, dû au fait que la pression de vapeur de la glace est plus faible que celle de l'eau. Cette croissance se produit jusqu'à la disparition des gouttelettes ou jusqu'à la chute des cristaux de glace quand leur taille est suffisante (environ 300 µm). La glace peut également se former par impaction de gouttelettes surfondues sur les cristaux de glace précipitant ou brassés par des mouvements de convection. Les gouttelettes impactées se solidifient brutalement, par rupture de surfusion : c'est le phénomène du givrage (Figure 2). L'importance relative du givrage par rapport à l'effet Bergeron dans la constitution de la glace précipitante est fortement variable. Au Groenland par exemple,

les flocons de neige précipitant peuvent provenir de cristaux de glace entièrement formés par condensation de vapeur. A l'opposé, les averses de grêle aux moyennes et basses latitudes sont principalement dues à la formation de glace formée par givrage, dans un nuage fortement convectif. A nos latitudes, les cristaux de glace précipitant présentent des degrés de givrage variés, qui dépendent des proportions relatives d'eau et de glace dans le nuage, des mouvements de convection de l'air, ainsi que de la taille de ces cristaux (Figure 2).

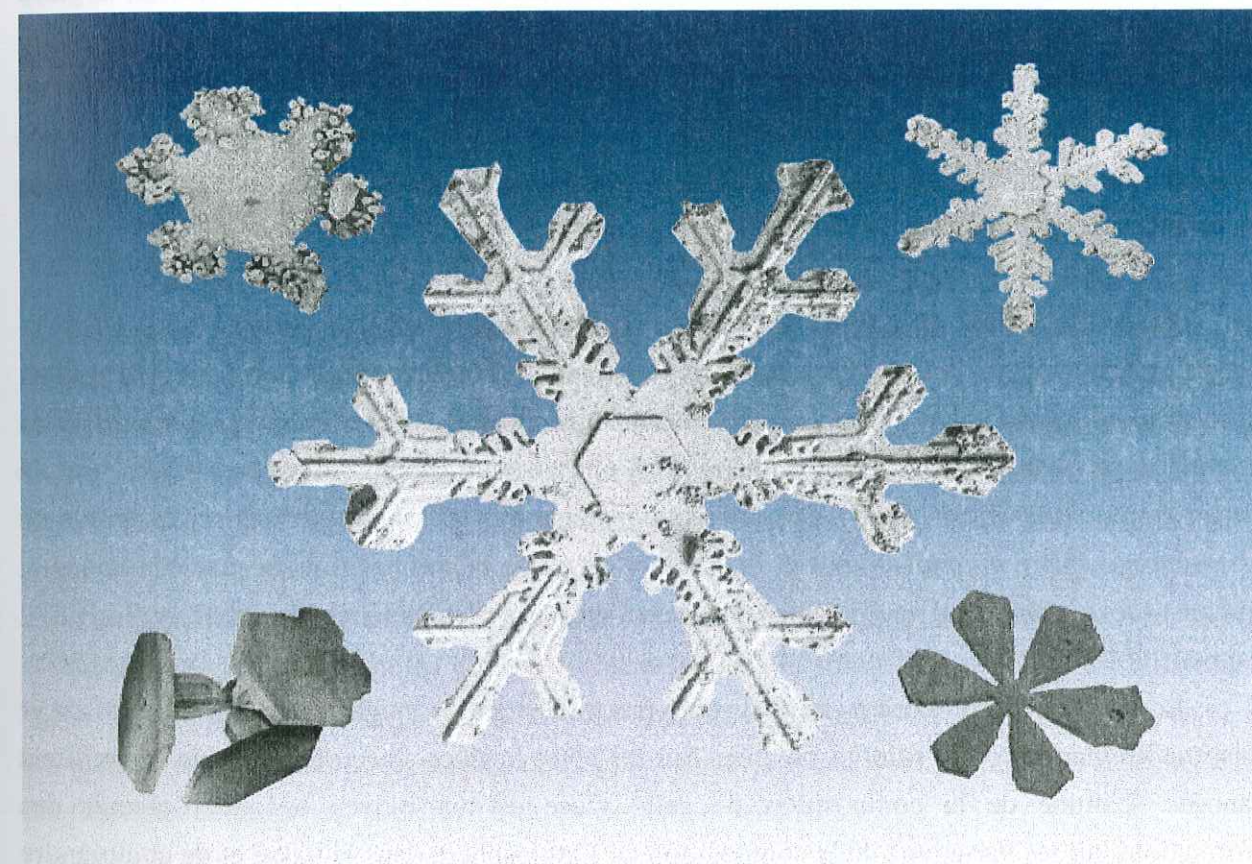


Figure 2. Cristaux de glace de différentes allures formés par condensation de vapeur ; en haut à gauche, le cristal est recouvert de gouttelettes surfondues ayant givré par impaction.

La glace est ainsi largement présente sur la Terre et elle interagit avec les gaz traces de différentes façons (Lelieveld et Crutzen, 1991).

Dans l'atmosphère, la glace peut incorporer des gaz traces dans son volume au moment de sa formation et ainsi modifier la composition de la phase gazeuse environnante. En effet, dans le cas d'une croissance de la glace par effet Bergeron, les gaz traces et la vapeur d'eau peuvent condenser simultanément (Dominé et Thibert, 1996). Ce mécanisme est appelé « co-condensation ». Dans le cas du givrage, les espèces traces dissoutes dans les gouttelettes

surfondues peuvent être piégées dans la glace au moment de la rupture de surfusion (Kalina et Puxbaum, 1994 ; Kajikawa, 1974). La glace peut également incorporer des gaz traces à sa surface par adsorption ; les gaz adsorbés peuvent ensuite diffuser dans son volume (Rey-Hanot, 1999). Là aussi elle joue un rôle sur la composition de la phase gazeuse atmosphérique en y prélevant des gaz traces. La glace peut encore initier des réactions hétérogènes entre espèces traces qui ne réagiraient pas ensemble ou que très lentement en phase gazeuse (Borrman et al., 1996 ; Solomon et al., 1986, 1988). Elle modifie alors directement la chimie de la phase gazeuse. Enfin, la glace joue un rôle sur le bilan radiatif terrestre en renvoyant environ 20% du rayonnement solaire incident et en absorbant une partie du rayonnement infrarouge terrestre : elle agit donc sur la vitesse de photolyse de certains composés. Ses propriétés radiatives et spectrales peuvent dépendre de sa structure et de sa composition, c'est-à-dire notamment de son interaction avec les gaz qu'elle incorpore (Baker, 1997 ; Tisdale et al., 1999).

Au sol, la surface spécifique de la neige est très grande (Hanot et Dominé, sous presse) : des gaz traces peuvent s'adsorber à sa surface puis s'incorporer dans son volume par diffusion en phase solide. La neige peut également subir un métamorphisme (cycle fonte-regel) modifiant sa structure et sa surface spécifique et pouvant ainsi entraîner un échange d'espèces traces avec la phase gazeuse (Rey-Hanot, 1999). Ces interactions neige-gaz traces vont influencer la chimie de la basse troposphère où nous vivons et déterminer en partie la composition du manteau neigeux, qui constitue une réserve d'eau potable importante sur notre planète (Brimblecombe et al., 1987 ; Maupetit, 1992).

Lorsqu'elle ne fond pas ou ne s'évapore pas totalement, la neige se transforme en glace et constitue les glaciers et les calottes polaires. Sur les pôles la glace s'accumule depuis des milliers d'années. L'étude de la composition de cette glace est un moyen unique d'obtenir des informations sur les variations de la composition de l'atmosphère dans le passé et de comprendre ainsi l'évolution du climat de la Terre (Legrand, 1994). Cependant la relation entre la composition de l'atmosphère au moment de l'incorporation des gaz traces dans la glace et la composition de la glace dans les calottes polaires est très mal comprise. Cette relation est appelée « fonction de transfert air-neige » (Jaffrezo et al., 1994) et peut notamment faire intervenir des réactions chimiques hétérogènes entre les gaz traces dans la glace, des processus physico-chimiques comme la diffusion des espèces traces et les échanges entre l'atmosphère et le manteau neigeux.

Parmi les gaz traces susceptibles d'interagir avec la glace figurent les gaz solubles dans l'eau (molécules polaires). Ce sont notamment les acides minéraux HCl, HBr, HNO₃ et H₂SO₄ (respectivement acides chlorhydrique, bromhydrique, nitrique et sulfurique), le peroxyde

d'oxygène H₂O₂ et le dioxyde de soufre SO₂. Certains de ces gaz sont des étapes clés dans les cycles biogéochimiques d'éléments tels que l'azote, le chlore et le soufre (Legrand, 1996) ; d'autres interviennent dans la capacité oxydante de l'atmosphère (H₂O₂ : Sigg et al., 1992 ; Snider et al., 1995) ou dans son acidité (HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄ : Hov et al., 1987 ; Galloway et Likens, 1981) ; enfin, quelques uns sont fortement impliqués dans la destruction annuelle de l'ozone stratosphérique polaire (HCl, HBr, HNO₃ : Solomon et al., 1986, 1988 ; Mégie, 1998). HCl et HBr sont impliqués dans les chimies troposphérique et stratosphérique : ils présentent donc un intérêt atmosphérique particulier.

• Quelles études restent à effectuer sur les interactions gaz traces-glace?

Les expériences de laboratoire menées jusqu'à présent sur la structure de la glace et sur les interactions gaz traces-glace atmosphériques ont pour la plupart été effectuées sur de la glace formée par condensation de vapeur d'eau pure (Delzeit et al., 1993 ; Ritzhaupt et Devlin, 1991 ; Koehler et al., 1992, 1993 ; Banham et al., 1995 ; Hanson, 1992). Aux températures d'intérêt troposphérique et stratosphérique (= -83°C), cette glace de synthèse est cristalline (Hobbs, 1974). En réalité, la glace atmosphérique peut incorporer des gaz traces dans son volume par un mécanisme de condensation simultanée de ces gaz et de vapeur d'eau. La quantité de gaz incorporée et l'impact de cette incorporation sur la structure de la glace sont inconnus : quelles phases les gaz traces incorporés et H₂O forment-ils dans le solide? La structure cristalline de la glace est-elle perturbée? Ces paramètres sont importants à étudier car ils peuvent intervenir sur les propriétés physiques et chimiques de la glace atmosphérique (par exemple, la réactivité dans les réactions hétérogènes, la diffusion du rayonnement solaire,...).

Le devenir des gaz traces piégés dans la glace par givrage de gouttelettes surfondues est mal compris. Les études antérieures sur ce mécanisme d'incorporation semblent montrer que les gaz sont incorporés en quantité bien supérieure à leur solubilité thermodynamique (Iribarne et Pyshnov, 1990 ; Snider et al., 1992 ; Snider et Huang, 1998 ; Lehman et al., 1998). Cependant les phases que ces gaz forment avec H₂O dans la glace restent à déterminer : les gaz vont-ils s'incorporer de façon homogène dans le réseau de la glace pour former une solution solide sursaturée de gaz dans la glace, ou bien de façon hétérogène pour former des poches de solutions concentrées ou encore des hydrates? La détermination de ces formes d'incorporation serait très utile à la compréhension de la rétention des gaz traces dans la glace et de la répartition de ces espèces entre les phases solide et gazeuse. La méconnaissance des processus d'incorporation des

gaz traces dans la phase solide est notamment une inconnue très limitante pour les modèles de chimie atmosphérique actuels (Baker, 1997).

Au sol, lors du métamorphisme de la neige par un cycle de fonte et de regel, les échanges de gaz traces entre la phase solide et la phase gazeuse sont mal compris. Le taux de dégazage de la glace peut dépendre des formes sous lesquelles les gaz traces ont été incorporés dans la glace au moment de la formation de celle-ci. La compréhension de ces échanges nécessite d'étudier les mécanismes de co-condensation et de givrage.

Les processus restant à étudier sur les interactions gaz traces-glace concernent ainsi en grande partie l'incorporation de ces gaz dans la glace lors de la formation de ce solide par condensation de vapeur d'eau et par givrage de gouttelettes surfondues.

- Objectifs de ce travail.

Les objectifs de ce travail sont de contribuer à la compréhension des mécanismes d'incorporation de gaz traces dans la glace dans les deux modes de formation de ce solide rencontrés dans les nuages.

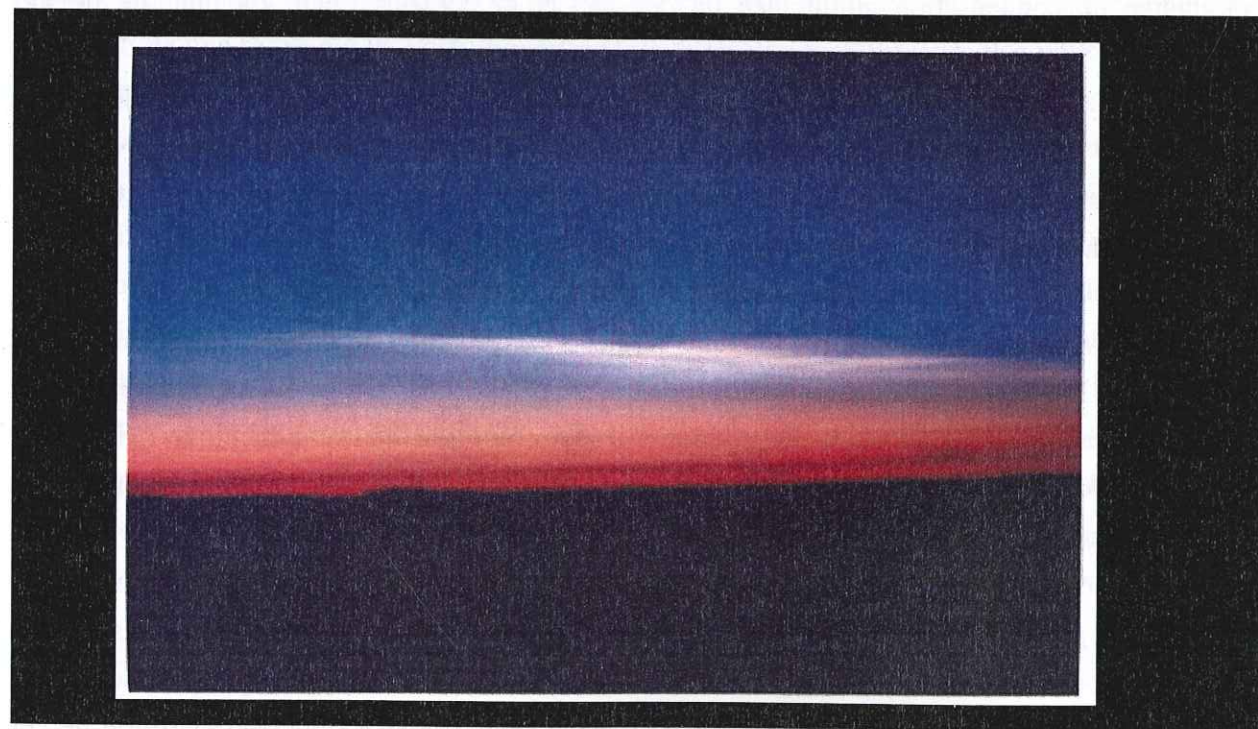


Figure 3. Nuages stratosphériques polaires constitués de particules de glace.

-En ce qui concerne le mécanisme de la co-condensation, nous avons choisi d'étudier le cas de la condensation de vapeur d'eau en présence d'HCl gazeux à -83°C . Ce choix est dû au fait qu'HCl est fortement impliqué dans les réactions hétérogènes se produisant à la surface de particules de glace de certains nuages stratosphériques polaires (Figure 3) formées à -83°C . Ces réactions conduisent à la destruction de l'ozone dans la stratosphère polaire (cf Annexe 1). On suppose que la vitesse à laquelle se produit ce processus dépend de la composition et de la structure des particules de glace catalysant les réactions, mais ce point reste à étudier (Mégie, 1998 ; Molina et al., 1993). Le but de nos études sera donc de caractériser les phases constituées par HCl et H_2O dans les solides formés par le mécanisme de co-condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à -83°C . La spectroscopie infrarouge est adaptée à ces études car elle permet d'une part de déterminer les espèces chimiques présentes dans l'échantillon sondé et d'autre part d'obtenir des informations sur l'organisation structurale de ces espèces dans le solide.

-Pour l'étude des mécanismes d'incorporation de gaz traces dans la glace lors du givrage, nous avons choisi de travailler avec HCl et HBr, qui sont notamment impliqués dans l'acidité des précipitations. Le but de nos études est de comprendre le devenir des espèces X ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br) incorporées dans la glace formée par givrage de solutions surfondues aqueuses d'HX, aux températures de givrage rencontrées dans les nuages mixtes (environ -10°C à -40°C : Pruppacher et Klett, 1978). Pour cela, nous devons d'une part, étudier la rétention de ces espèces dans la glace : cela pourra être réalisé par des analyses de chromatographie ionique ; et d'autre part, comprendre comment ces espèces sont incorporées dans la glace. L'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est une technique spectroscopique adaptée à l'étude des sites d'incorporation : elle permet de déterminer le nombre d'atomes voisins les plus proches d'un élément sondé X ainsi que les distances à ces voisins. L'obtention de ces informations sur l'environnement des espèces HX dans la glace devrait ainsi permettre de mieux comprendre comment ces espèces évolueront dans la glace suite à leur incorporation.

- Organisation de ce manuscrit.

Ce manuscrit s'organise en trois parties :

-La première partie est consacrée à la physico-chimie et la cristallographie des systèmes $\text{HX}/\text{H}_2\text{O}$. Le Chapitre 1 présente les lois physico-chimiques régissant les processus connus sur l'incorporation de gaz traces dans la glace (thermodynamique, cinétique de co-condensation et givrage) et met en évidence que le mode de formation d'un solide composé d'HX ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br)

et d'H₂O détermine sa composition et sa structure. Les structures des phases thermodynamiques des systèmes HX/H₂O font l'objet du Chapitre 2 : elles seront utilisées pour interpréter les spectres IR et les spectres EXAFS des solides constitués d'HX et d'H₂O.

-La deuxième partie concerne le travail effectué par spectroscopie infrarouge (IR) sur la condensation simultanée d'HCl et de vapeur d'eau à 190 K. Le Chapitre 3 présente une critique des spectres IR des solides HX/H₂O fournis par la littérature et établit une base de données critique de ces spectres. Un état des lieux des travaux de spectroscopie IR sur les interactions entre HCl et H₂O est également présenté dans ce chapitre. Le développement expérimental de spectroscopie IR réalisé dans le cadre de ce travail de thèse est expliqué au Chapitre 4. Les résultats obtenus sont présentés au Chapitre 5, ainsi que leurs implications atmosphériques.

-La troisième partie regroupe les travaux effectués sur le givrage de solutions aqueuses d'HX (X=Cl ou Br) par EXAFS et chromatographie ionique. La théorie de l'EXAFS et la méthode de traitement des données sont expliqués au Chapitre 6. Le Chapitre 7 montre le travail de développement expérimental effectué pour les expériences d'EXAFS à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) de Grenoble. Le Chapitre 8 est finalement consacré à la présentation de nos résultats sur le givrage de solutions aqueuses d'HX ; les conséquences atmosphériques de ces résultats sont discutées.

80

P R E M I E R E P A R T I E

PHYSICO-CHIMIE ET CRISTALLOCHIMIE

DES SYSTEMES HX/H₂O (X=CL OU BR).

Chapitre 1.

Thermodynamique, cinétique et givrage des systèmes binaires HX/H₂O (X=Cl ou Br).

Chapitre 2.

Structures des phases solides et liquides des systèmes HX/H₂O (X=Cl ou Br).

C h a p i t r e 1

Thermodynamique, cinétique et givrage
des systèmes binaires $\text{HX}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br).

C h a p i t r e I

Thermodynamique, cinétique et givrage des systèmes binaires HX / H_2O ($X=Cl$ ou Br).

I-1. Introduction.

Notre travail a pour but de participer à la compréhension des interactions entre les gaz traces HX ($X=Cl$ ou Br) et la glace dans l'atmosphère lors de la formation de ce solide. Rappelons que deux modes de formation sont possibles :

1- Dans l'atmosphère, les solides composés d' HX et d' H_2O peuvent se former par condensation simultanée d' HX gazeux et de vapeur d'eau, par exemple lors de la croissance des cristaux de glace dans les nuages mixtes, par condensation de la vapeur d'eau provenant de l'évaporation des gouttelettes liquides surfondues (mécanisme de Bergeron-Findeisen). Les gaz présents dans l'air interstitiel du nuage ou s'évaporant des gouttelettes peuvent alors co-condenser avec la vapeur d'eau.

Au Groenland par exemple, l'analyse de la composition du manteau neigeux montre qu' HCl n'est pas incorporé à sa solubilité d'équilibre pendant la croissance des cristaux de glace (Dominé et al., 1995) et que son incorporation peut être expliquée par le mécanisme de co-condensation de vapeur d'eau et d' HCl gazeux.

De plus, HCl est impliqué dans plusieurs des réactions hétérogènes majoritairement responsables dans la destruction de l'ozone stratosphérique polaire. Les différents travaux antérieurs sur son interaction avec la glace ont été réalisés lors de l'exposition d' HCl à de la glace formée par condensation de vapeur d'eau pure. En fait, ce gaz peut très bien être incorporé dans les nuages stratosphériques polaires (Polar Stratospheric Clouds=PSCs) lors de la formation de ceux-ci, par condensation simultanée de vapeur d'eau et d' HCl gazeux. Il est alors important de connaître la quantité de gaz incorporé et de déterminer la structure des nuages stratosphériques

polaires ainsi formés, car ces paramètres conditionnent la réactivité des particules constituant les PSCs.

2- Dans les nuages mixtes coexistent des cristaux de glace et des gouttelettes surfondues. Celles-ci peuvent avoir solubilisé différents gaz comme HCl et HBr . Lorsque les cristaux atteignent une taille suffisante ($>300 \mu m$), ils commencent à précipiter. Au cours de leur chute, des gouttelettes surfondues peuvent s'impacter sur leur surface et geler brutalement, par rupture de surfusion : c'est le mécanisme du givrage (Kalina and Puxbaum, 1994). La solubilité des gaz dans la glace est bien plus faible que dans l'eau : dans un processus se déroulant à l'équilibre thermodynamique, la glace formée devrait donc contenir une quantité bien plus faible de gaz que les gouttelettes. Cependant le mécanisme de givrage est caractérisé par des vitesses de solidification très importantes qui peuvent être de l'ordre de 1 cm/s (Lehman et al., 1999). Cela entraîne un piégeage des gaz dans la phase solide. La quantité de gaz incorporée dans la glace est donc a priori bien supérieure à sa solubilité thermodynamique. La composition et la structure du solide résultant restent à étudier.

Comprendre les interactions entre les gaz traces HX et la glace dans l'atmosphère lors de la formation de ce solide nécessite donc de connaître les propriétés thermodynamiques des systèmes HX/H_2O , ainsi que les lois physico-chimiques qui régissent la co-condensation d' HX et de vapeur d'eau et le givrage de solutions aqueuses d' HX : ce chapitre en présente l'état des connaissances actuelles.

I-2. Thermodynamique des systèmes HX/H_2O ($X=Cl$ ou Br).

Nous présentons dans ce paragraphe les diagrammes de phases composition/température des systèmes HX/H_2O ($X=Cl$ ou Br). Ces diagrammes montrent que les phases solides thermodynamiques formées par HX ($X=Cl$ ou Br) et H_2O dépendent de la température et du rapport des nombres de moles d' HCl et d' H_2O dans ces solides. Nous donnons également les lois régissant la composition de la glace en HCl à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression partielle d' HCl et de la température (diagramme de phases P_{HCl}/T) : la composition prévue par ces lois à P_{HCl} et T données correspond à celle qu'auraient des particules de glace dans l'atmosphère en équilibre avec HCl gazeux dans ces conditions de pression partielle P_{HCl} et de température T .

I-2.1 -Système HCl/H_2O .

• Diagramme de phases composition-température.

Les premières études thermodynamiques du système binaire $HCl-H_2O$ ont porté sur l'établissement du diagramme de phases température-composition et sur la détermination de ses points de cristallisation. Pickering (1893) a étudié la région des fractions molaires d' HCl de 0 à 33%. Il a ainsi obtenu les premières valeurs de la courbe du liquidus et a déterminé les domaines de stabilité de deux solides à fusion congruente : le trihydrate d' HCl ($HCl.3H_2O$) et le dihydrate

d' HCl ($HCl.2H_2O$). Rupert (1909) a complété ce diagramme en établissant le domaine d'existence du monohydrate d' HCl ($HCl.H_2O$). Plus tardivement, Vuillard (1955) rapporte l'existence de l'hexahydrate d' HCl ($HCl.6H_2O$), qui est plus difficile à nucléer que les autres hydrates. Des études plus récentes (Ji, 1994) ont permis de confirmer les mesures concernant la composition du liquidus, et de compléter le diagramme de phases composition-température à des températures plus faibles. Ce diagramme est donné sur la Figure I-1.

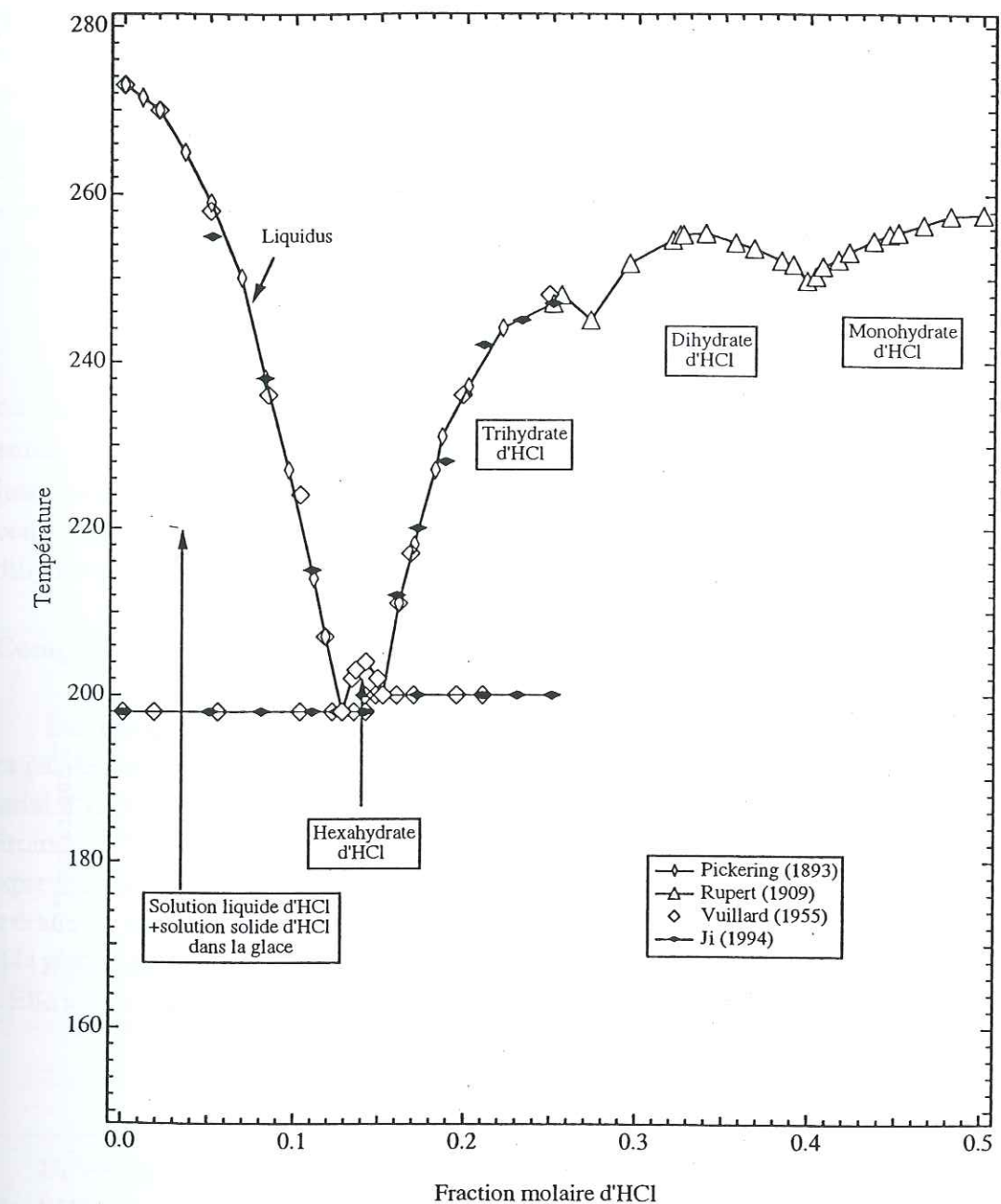


Figure I-1. Diagramme de phases température-composition du système binaire HCl/H_2O .

La glace se forme aux faibles fractions molaires d'HCl. Son domaine d'existence en fonction de sa composition en HCl et de la température est donné sur le diagramme de la Figure I-2.

Les résultats concernant la thermodynamique de la glace dans le système HCl/H_2O sont relativement récents. Une étude bibliographique conséquente sur ce sujet est présentée dans le travail de Thibert (1995). Dans ce domaine, HCl et H_2O forment une solution solide d'HCl dans la glace, HCl étant solubilisé jusqu'à une concentration d'équilibre appelée « solubilité thermodynamique » dont l'expression peut être établie en fonction de la pression partielle d'HCl et de la température comme nous le verrons dans la suite de ce paragraphe.

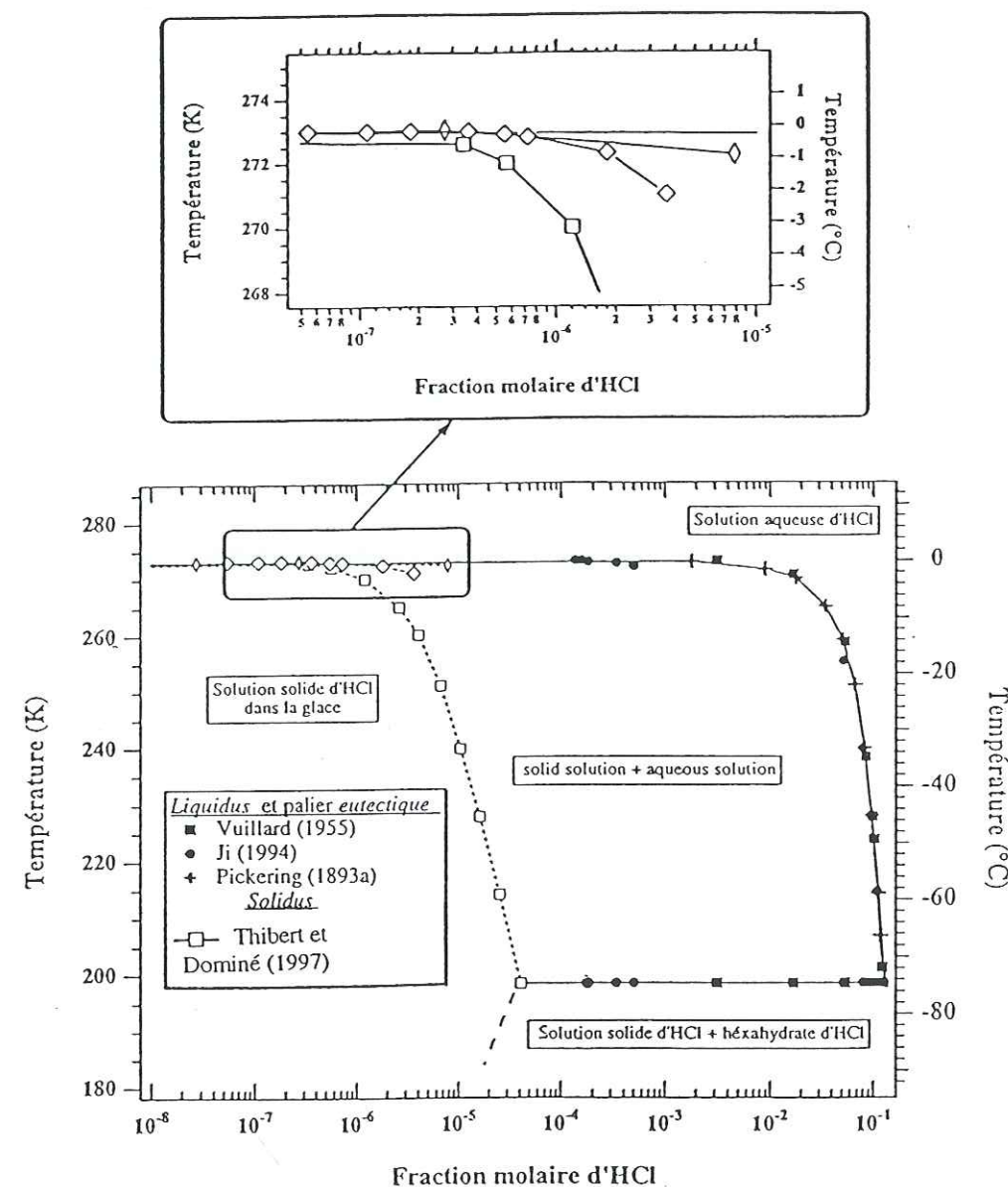


Figure I-2. Diagramme de phases température-composition du système HCl/H_2O aux faibles fractions molaires d'HCl, d'après Thibert et Dominé (1997).

• Diagramme de phases pression partielle d'HCl-température.

Le diagramme de phases du système HCl/H_2O représentant la pression partielle d'HCl en fonction de la température T est donné sur la Figure I-3. Ce diagramme a en partie été établi par Thibert et Dominé (1997). Nous l'avons complété aux plus fortes pressions d'HCl (cf Figure I-3) par extrapolation des données de Fritz et Fuget (1956) indiquant les valeurs des pressions partielles d'HCl au-dessus de solutions aqueuses contenant entre $1,8 \times 10^{-4}$ et 0,1525 fraction molaire d'HCl, entre $0^\circ C$ et $50^\circ C$. La méthode d'extrapolation est la suivante :

- nous avons tracé les courbes de la pression partielle en fonction de la concentration pour différentes températures dans l'intervalle de $0^\circ C$ à $50^\circ C$;
- ces courbes ont été extrapolées empiriquement pour obtenir les valeurs des pressions partielles aux fortes concentrations (0,178 à 0,500 fraction molaire d'HCl) ;
- nous avons ensuite tracé P_{HCl} en fonction de $1/T$ pour différentes concentrations comprises dans l'intervalle 0,178 à 0,5 fraction molaire; ces fonctions sont des droites de pentes $-\Delta h_s^{HCl}/R$ d'après la loi de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{d \ln P_{HCl}}{d(1/T)} = \frac{-\Delta h_s^{HCl}}{R} \quad (1)$$

où Δh_s^{HCl} est l'enthalpie molaire partielle d'évaporation d'HCl ;

- enfin les pentes $-\Delta h_s^{HCl}/R$ ont finalement été extrapolées aux plus faibles températures jusqu'aux points de solidification des solutions (donnés par le diagramme composition/température de la Figure I-1), afin de tracer les enveloppes des points de fusion du dihydrate d'HCl et du monohydrate d'HCl.

• Composition des différentes phases solides.

La composition des différents hydrates est donnée par leurs stoechiométries respectives. Ce n'est pas le cas pour la solution solide d'HCl dans la glace. Celle-ci peut contenir une certaine quantité d'HCl (appelée solubilité d'HCl) qui dépend de la température et de la pression d'HCl environnante, jusqu'à une valeur maximale qui est la solubilité à saturation d'HCl dans la glace. L'expression de la solubilité d'HCl dans la glace en fonction de la pression partielle d'HCl et de la température a été obtenue par Thibert et Dominé (1997) à partir de la mesure de la solubilité d'HCl dans la glace entre $-8^\circ C$ et $-35^\circ C$ et pour différentes pressions partielles d'HCl ($0,267$ Pa à $4 \cdot 10^{-3}$ Pa). Elle s'écrit :

$$X_{HCl} = 6,13 \cdot 10^{-10} e^{(2806,5/T)} (P_{HCl})^{1/2,73} \quad (2)$$

Un certain nombre de courbes d'iso-solubilité ont été tracées dans le domaine de la solution solide d'HCl dans la glace sur le diagramme de phases de la Figure I-3, d'après les données de Thibert et Dominé (1997).

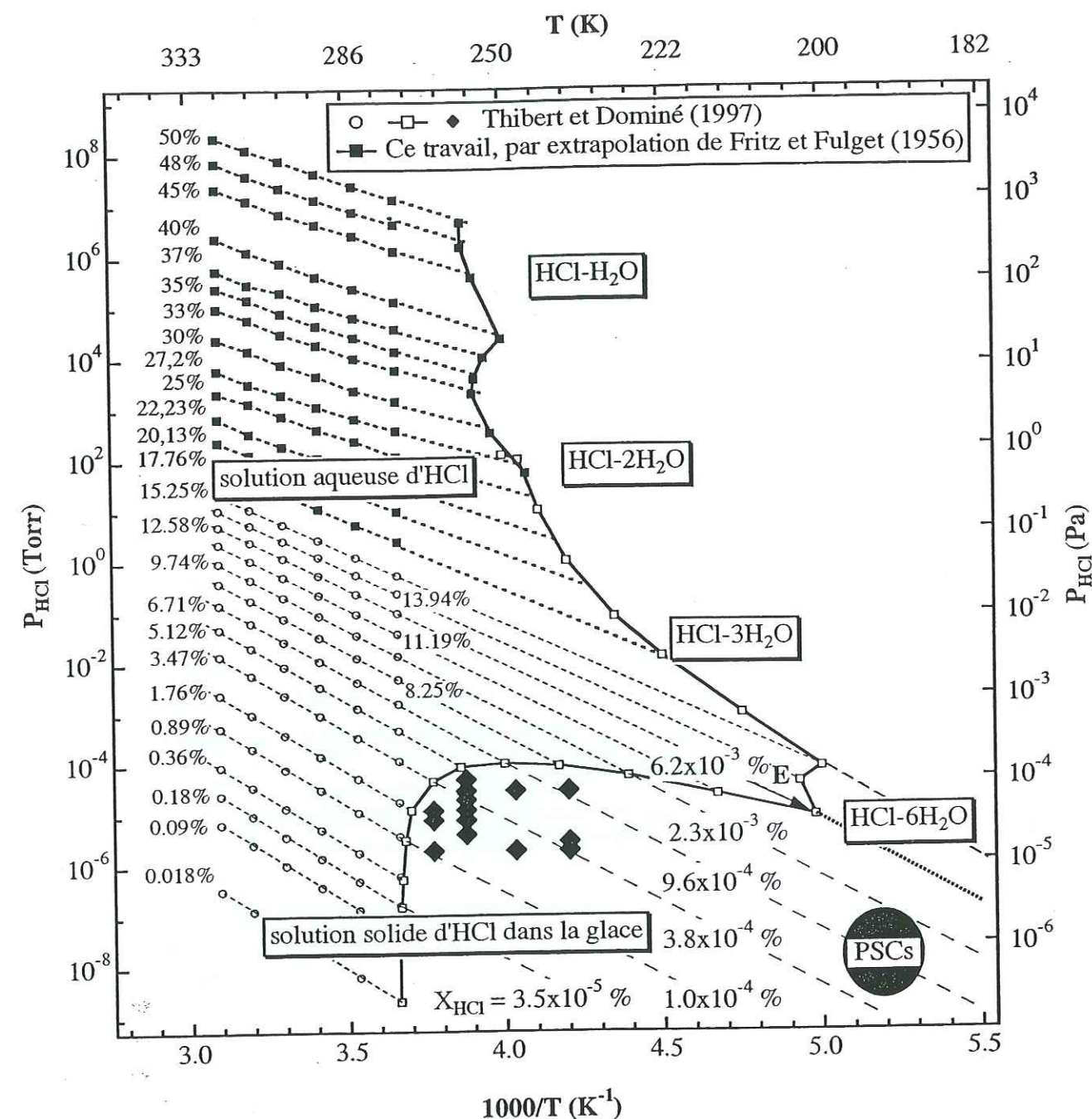


Figure I-3. Diagramme de phases pression partielle d'HCl/température du système HCl/H_2O . Les concentrations des solutions sont exprimées en % molaire (ex : 17,78%=17,78 moles d'HCl pour 100 moles=0,1778 fraction molaire).

L'expression de X_{HCl} est de la forme :

$$X_{HCl} = C e^{(\Delta h_{HCl}^s / RT)} (P)^{1/n} \quad (3)$$

où C est une constante et n est le nombre d'entités associées à l'incorporation d'HCl dans la glace (Seidensticker, 1972). Les sites d'incorporation d'HCl dans la glace sont inconnus et actuellement on ne peut faire que des hypothèses. Dans le réseau de la glace, HCl peut se substituer à une molécule d'eau ou bien occuper un site interstitiel. Si HCl est en site substitutionnel et qu'il n'est pas dissocié, on s'attend à ce que $n=2$ (les entités sont alors HCl et un défaut de Bjerrum L, c'est-à-dire l'absence d'un atome H entre deux atomes d'oxygène), et $n=3$ si HCl est dissocié (les entités sont alors H^+ , Cl^- et un défaut L).

L'expression de X_{HCl} provient :

- de l'hypothèse que la pression de vapeur du solvant glace satisfait à la loi de Raoult (Hanson et Mauersberger, 1988a) :

$$P_{H_2O} = (1 - nX_{HCl}) P_{glace}^*(T) \quad (4)$$

où $P_{glace}^*(T)$ est la pression de vapeur de la glace ;

- du calcul de la pression partielle d'HCl par Hanson et Mauersberger (1988) à partir de la relation de Gibbs-Duhem et de l'équation précédente, tel que :

$$P_{HCl} = A(T) X_{HCl}^n \quad (5)$$

où $A(T)$ est un paramètre dépendant de la température, qui peut être relié à l'enthalpie molaire partielle de sublimation de HCl, Δh_{HCl}^s ;

- de la relation de Clausius-Clapeyron appliquée à la relation précédente par Thibert (1995), telle que :

$$P_{HCl}(X_{HCl}, T) = A_0 e^{-\Delta h_{HCl}^s / RT} (X_{HCl})^n \quad (6)$$

La comparaison des équations (2) et (3) donne la valeur de 2,73 pour le nombre n d'entités associées à l'incorporation d'HCl dans la glace. Ainsi dans le cas où HCl est incorporé en site substitutionnel dans la glace, cela suggère que cette espèce n'est qu'en partie dissociée, l'autre partie restant sous forme moléculaire. Or, les travaux de spectroscopie infrarouge de Delzeit et al. (1993) et de Horn et al. (1992) montrent qu'HCl est totalement dissocié dans la glace au-dessus de 110 K (cf Chapitre 3). Une dissociation partielle d'HCl dans la glace aux températures des mesures par lesquelles la valeur de n a été obtenue (-8°C à -35°C) semble donc peu probable. Ainsi si HCl était incorporé en site substitutionnel, n devrait plutôt être égal à 3. A l'équilibre thermodynamique, HCl serait donc vraisemblablement incorporé dans les sites interstitiels de la glace mais cela reste une hypothèse à confirmer : les sites d'incorporation d'HCl dans la glace pourraient être déterminés en caractérisant l'environnement du chlore dans la glace, c'est-à-dire le nombre de voisins et les distances à ces voisins. La technique de l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) permettrait d'obtenir ces paramètres (son principe est expliqué au Chapitre 6) et serait ainsi a priori adaptée à la détermination de la structure de la solution solide d'HCl dans la glace.

⇒ Cas de la stratosphère polaire hivernale à 190 K.

Dans les conditions de la stratosphère polaire hivernale à 190 K, la pression d' HCl est de l'ordre de 10^{-7} Torr (Chu et al., 1993) et la pression de vapeur saturante de la glace est égale à $2,5 \cdot 10^{-4}$ Torr (Marti et Mauersberger, 1993). D'après le diagramme de phases, la phase thermodynamique attendue est une solution solide d' HCl dans la glace. Si la glace est à l'équilibre thermodynamique avec la pression d' HCl environnante, la fraction molaire d' HCl contenue dans la glace sera égale à 2×10^{-5} .

I-2.2 Système HBr/H_2O .

Le diagramme de phases composition-température du système HBr/H_2O a été établi par Pickering (1893) pour la gamme de 0 à 0,33 fraction molaire d' HBr . Dans cet intervalle de composition, les domaines de stabilité de trois hydrates ont été établis : le tétrahydrate d' HBr ($HBr \cdot 4H_2O$), le trihydrate d' HBr ($HBr \cdot 3H_2O$) et le dihydrate d' HBr ($HBr \cdot 2H_2O$). Pickering (1893) a également déterminé la courbe du liquidus. Ce diagramme est représenté sur la Figure I-4. A notre connaissance, il n'existe pas de travaux sur la solubilité d' HBr dans la glace et l'eutectique glace/tétrahydrate d' HBr n'est pas connu.

I-3. Cinétique de co-condensation de HX ($X=Cl$ ou Br) et d' H_2O .

L'analyse de la composition de la neige au Groenland à $-15^\circ C$ a montré qu' HCl n'était pas incorporé à l'équilibre thermodynamique ($2,6 \cdot 10^{-7}$ fraction molaire pour une pression partielle d' HCl de $1,32 \times 10^{-8}$ Torr) mais en quantité inférieure ($5 \cdot 10^{-9}$ fraction molaire) (Silvente, 1993). Son incorporation dans la glace a pu être expliquée par un mécanisme de condensation simultanée d' HX gazeux et de vapeur d'eau régi par des lois cinétiques et non pas thermodynamiques.

Dans un mécanisme de co-condensation de vapeur d'eau et d' HX gazeux ($X=Cl$ ou Br), la concentration d' HX incorporée dans la glace peut être exprimée en fonction des paramètres suivants :

- le rapport des pressions partielles de ces gaz ;
- les masses des composés HX et H_2O ;
- le nombre de molécules HX et H_2O qui vont s'impacter sur la glace et y rester collées (Dominé et Thibert, 1996).

L'expression de cette concentration est donné par :

$$X_{HX} = \frac{P_{HX}}{P_{H_2O}} \frac{\alpha_{HX}}{\alpha_{H_2O}} \sqrt{\frac{M_{H_2O}}{M_{HX}}} \quad (7)$$

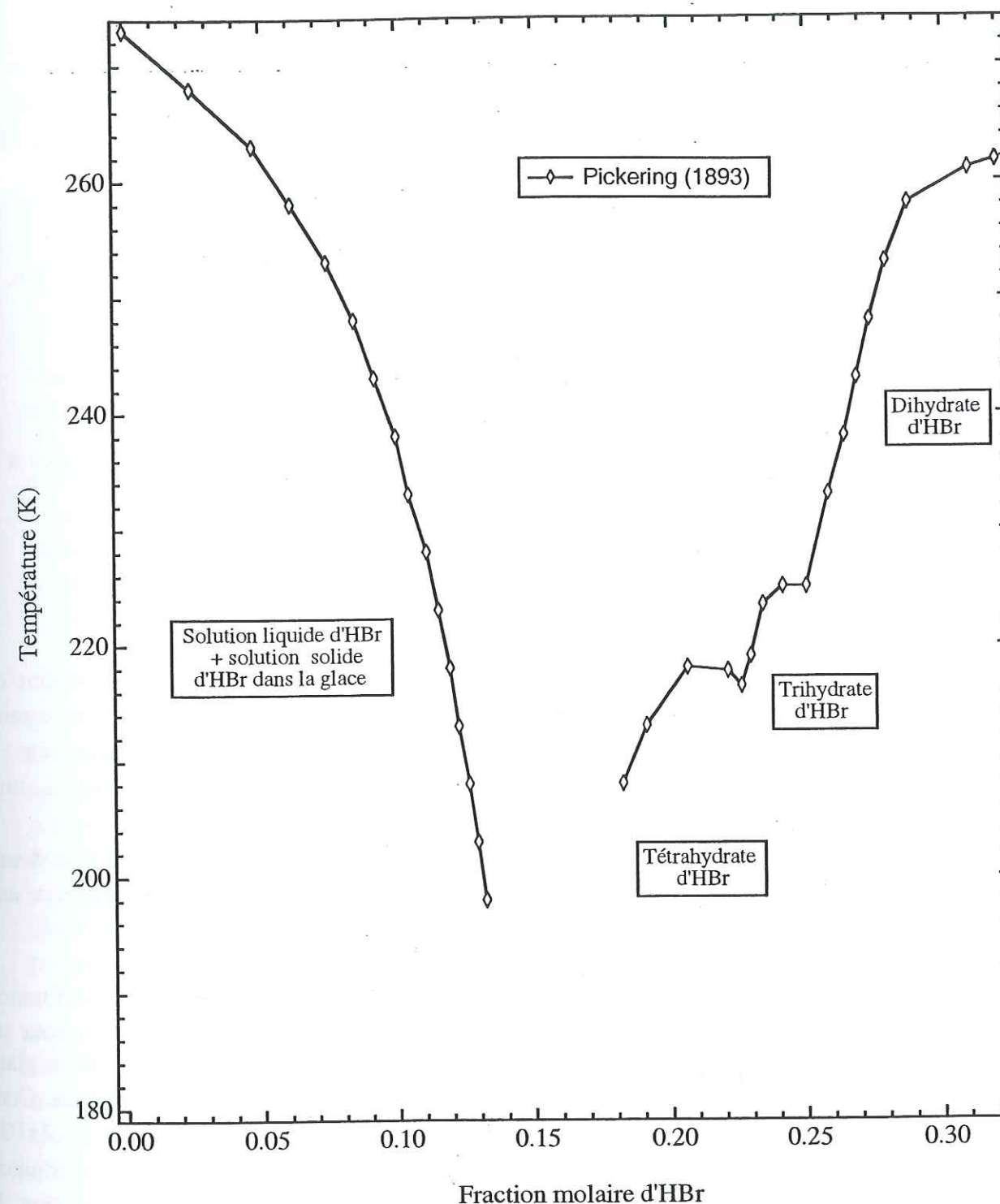


Figure I-4. Diagramme de phases température/composition du système HBr/H_2O (d'après Pickering, 1893).

où :

- P_{HX} et P_{H₂O} sont les pressions partielles dans le mélange gazeux ;
- M_{HX} et M_{H₂O} sont les masses molaires des gaz ;
- α_{HX} et α_{H₂O} sont les coefficients d'accommodation (ou coefficients de collage) des gaz sur la glace. Ces coefficients sont définis comme le rapport du nombre de molécules du gaz HX (respectivement H₂O) restant collées à la surface de la glace, sur le nombre de molécules de ce gaz (respectivement de la vapeur d'eau) frappant la surface du solide.

L'expression de X_{HX} provient de la théorie cinétique des gaz. A la température T donnée, le nombre de molécules d'un gaz Y (HX ou H₂O) frappant un solide est donné par :

$$n_{\text{chocsY}} = P_Y \sqrt{\frac{N_A}{2M_Y kT}} \quad (8)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro. Seule une partie des molécules impactées restent collées à la surface du solide. Ce nombre s'écrit :

$$n_Y = n_{\text{chocsY}} \alpha_Y \quad (9)$$

Le rapport entre n_{HX} et n_{H₂O} donne l'expression de X_{HX} selon l'équation (7).

Le coefficient d'accommodation d'HX ou d'H₂O sur un solide dépend de la température de surface de ce solide. Haynes et al. (1992) ont déterminé ce coefficient pour H₂O sur la glace entre 20 K et 185 K. Ce coefficient décroît régulièrement quand la température de la glace augmente : il vaut 1,06 ± 0,10 à 20 K, et 0,65 ± 0,08 à 185 K. Par extrapolation de ces valeurs, nous prendrons α_{HX}=0,6 à 190 K.

A notre connaissance, le coefficient d'accommodation d'HBr sur la glace n'est pas donné dans la littérature. Celui d'HCl sur la glace a été trouvé égal à 0,3 à 190 K par Hanson and Ravishankara (1992).

Ces valeurs de coefficients de collage peuvent être utilisées pour estimer la concentration d'HCl incorporée dans la glace des nuages stratosphériques polaires (PSCs). A 190 K, pour un rapport P_{HCl}/P_{H₂O} de 4.10⁻⁴ caractéristique de la stratosphère polaire, la composition de la glace formée par co-condensation d'HCl et de vapeur d'eau est égale à 8,8x10⁻⁵ fraction molaire. Cette valeur dépasse la valeur de la solubilité thermodynamique d'HCl dans la glace à 190 K (2x10⁻⁵ fraction molaire d'après le diagramme de phases de la Figure I-3) d'un facteur 4. Si l'incorporation d'HCl dans les particules des PSCs de type II se fait par un mécanisme de co-condensation, la glace composant ces particules sera donc sursaturée d'HCl par rapport à l'équilibre thermodynamique. Cependant les mécanismes de son incorporation dans ces particules sont actuellement inconnus. Plusieurs hypothèses sur ces mécanismes peuvent être émises :

- les molécules d'HCl en excès peuvent être rejetées vers la phase gazeuse : le solide alors formé serait une solution solide d'HCl à l'équilibre thermodynamique ;

- HCl peut rester incorporé dans la glace et former avec H₂O un solide sursaturé en HCl. HCl pourra se positionner dans des sites interstitiels ou substitutionnels de la glace si celle-ci est cristalline, mais il est également possible que le réseau de la glace soit déformé par la sursaturation du solide en HCl et que les molécules n'aient pas suffisamment d'énergie pour se réorganiser en une structure plus ordonnée : HCl et H₂O formeraient alors un solide désordonné, dont la structure serait à déterminer ;
- les molécules d'HCl pourraient également avoir suffisamment d'énergie pour diffuser dans le volume de la glace et s'arranger avec des molécules d'eau pour former un solide hétérogène composé de phases thermodynamiques (glace et hydrates d'HCl).

D'une façon générale, quel que soit le rapport de mélange gazeux HCl:H₂O, la structure de la glace formée par co-condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K dépendra des mécanismes d'incorporation d'HCl dans ce solide (liaisons chimiques s'établissant entre HCl et H₂O, diffusion,...). La vitesse de croissance est un autre paramètre impliqué dans l'incorporation d'HCl car elle conditionne l'organisation du solide : par exemple, plus la vitesse de croissance est lente et plus les molécules collées à la surface de la glace ont de temps pour se réorganiser par diffusion à la surface du solide. La vitesse de croissance est donc un paramètre dont il faut tenir compte pour comprendre la structure des solides formés par co-condensation de gaz et de vapeur d'eau.

Dans la stratosphère polaire, la structure des particules constituant les PSCs conditionnent la réactivité de ces aérosols : elle intervient directement sur les vitesses des réactions chimiques hétérogènes se déroulant à la surface des particules. La quantification des processus hétérogènes nécessite ainsi de comprendre les mécanismes d'incorporation des gaz traces stratosphériques comme HCl dans la glace. Notre contribution sera d'étudier ces mécanismes dans les solides formés par co-condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K. Ce travail requiert d'utiliser une technique permettant d'identifier les différentes phases constituant les solides. Chacune des phases thermodynamiques du système HCl/H₂O est constituée d'entités chimiques qui lui sont propres (Chapitre 2). Les spectres infrarouges de ces phases sont connus (Chapitre 3) et sont tous différents car la spectroscopie IR est sensible aux entités chimiques constituant l'échantillon sondé. A partir de ces données il est donc a priori possible de déterminer si l'échantillon est (ou n'est pas) constitué d'une (ou de plusieurs) phase(s) thermodynamique(s) du système HCl/H₂O et d'identifier le cas échéant cette (ces) phase(s) thermodynamique(s). Nous avons donc utilisé le spectromètre IR du laboratoire pour étudier la structure des solides formés par co-condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K : ce travail sera présenté aux Chapitres 4 et 5.

I-4. Givrage de solutions aqueuses d'HX (X=Cl ou Br).

Dans les nuages mixtes où des cristaux de glace et des gouttelettes surfondues coexistent, la chimie de la glace est majoritairement déterminée par la quantité de gouttelettes surfondues qui gèlent par impaction sur les cristaux (Kalina et Puxbaum, 1994 ; Mitchell et Lamb, 1989). Ce

processus est le givrage (« riming ») ; le phénomène plus général de la solidification d'un liquide surfondu est appelé la rupture de surfusion.

I-4.1 Physico-chimie du givrage de gouttelettes aqueuses d'HX (X=Cl ou Br) surfondues.

Les gaz traces HX (HCl et HBr) sont beaucoup moins solubles dans la glace que dans l'eau (Tableau I-1). Cependant le givrage de solutions surfondues est un processus de solidification rapide qui se déroule hors-équilibre thermodynamique (Fletcher, 1972). A ces fortes vitesses de croissance (comprises approximativement entre 1 mm/s et 10 mm/s d'après Lehman et al., 1998), il est possible que les espèces HX dissoutes dans les gouttelettes en rupture de surfusion n'aient pas le temps de dégazer avant la fin de la solidification du liquide. Les gaz HX peuvent ainsi être piégés dans la glace et s'y trouver en excès par rapport à leur solubilité thermodynamique. Il est donc nécessaire de comprendre ces processus de rétention pour expliquer le partage des espèces HX entre les phases gazeuse, liquide et solide dans l'atmosphère et pour pouvoir prédire la composition et la structure de la glace atmosphérique. Comprendre la rétention signifie donc :

- de mesurer la quantité de gaz piégé dans la goutte givrée ;
- de déterminer sous quelle forme ce gaz est piégé ;
- de comprendre l'évolution du gaz incorporé après la solidification.

Tableau I-1. Solubilités d'HCl dans la glace à -15°C et dans l'eau en équilibre avec une pression d'HCl de $3,2 \times 10^{-8}$ Torr, exprimées en fractions molaires.

Glacé	Eau
$2,6 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-4}$

I-4.1.1 Rejet de chaleur latente et de soluté.

Les phénomènes physiques qui se produisent lors de la rupture de surfusion d'une gouttelette de solution d'HX impactée sur un support froid (comme un cristal de glace) sont représentés sur la

Figure I-5.

La chaleur latente libérée par le liquide lors de sa solidification provoque une élévation locale de la température autour de l'interface de solidification. Cette chaleur peut être évacuée :

- par conduction dans le solide formé vers le support froid (i.e. le cristal de glace sur lequel se produit l'impaction) ;
- par conduction ou convection dans le liquide (i.e. la gouttelette surfondu) ;
- par conduction, convection et rayonnement dans l'air (i.e. l'atmosphère environnante).

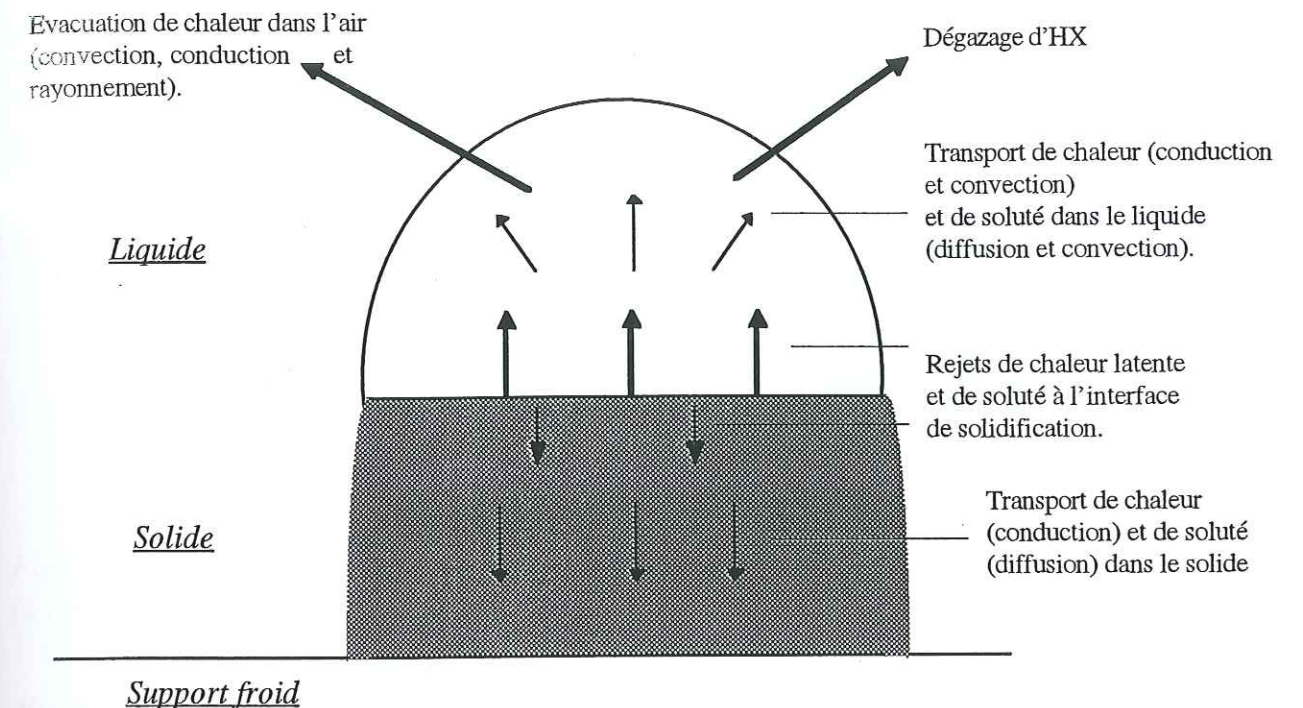


Figure I-5. Phénomènes physiques se déroulant lors de la rupture de surfusion d'une gouttelette de solution aqueuse d'HX sur un support froid.

Les pertes par conduction et par rayonnement dans l'air sont négligeables (faible conductivité thermique et faible température). Dans le liquide, la convection est négligeable dans une gouttelette de petit diamètre (inférieur à 5 mm) ce qui est le cas des gouttelettes surfondues atmosphériques dont le diamètre est de l'ordre de 10 à 50 μ m (Pruppacher et Klett, 1978). La chaleur est ainsi principalement évacuée par conduction, majoritairement par la glace vers le support froid car la conductivité thermique de la glace est 10 fois supérieure à celle de l'eau. L'avancée du front de solidification est donc d'autant plus élevée que la conduction est rapide, c'est-à-dire que le support est froid et que la gouttelette est surfondu (dans l'atmosphère, la température des gouttelettes surfondues est comprise entre -10°C et -40°C : Pruppacher et Klett, 1978).

Lors de la solidification de gouttelettes surfondues contenant du gaz HX, la glace formée ne peut pas incorporer dans son réseau cristallin la totalité du gaz dissous en concentration (C_{∞}) dans son volume (cf Tableau I-1). La quantité d'HX en excédent par rapport à la solubilité thermodynamique d'HX dans la glace (C_0) est rejetée à l'interface de solidification et enrichit la solution à cette interface (Figure I-6). A cette interface, la solution de concentration initiale C_{∞} est ainsi partagée en un solide de concentration $C_0 < C_{\infty}$ et un liquide de concentration $C^* > C_{\infty}$. Le gradient de concentration d'HX ($C^* - C_{\infty}$) qui est créé dans le liquide peut entraîner une diffusion d'HX de l'interface vers le liquide, enrichissant la solution de concentration initiale C_{∞} . Cette solution étant sursaturée par rapport à la pression d'HX dans l'air, l'équilibre entre le liquide et sa

vapeur pourra être rétabli par dégazage d' HX du liquide dans l'air. Ces processus de diffusion et de dégazage peuvent cependant être limités par la vitesse de croissance de la glace : si le front de solidification est plus rapide que la diffusion d' HX dans le volume et vers la surface du liquide, où HX en excès peut dégazer, cette espèce se trouvera piégée dans le solide.

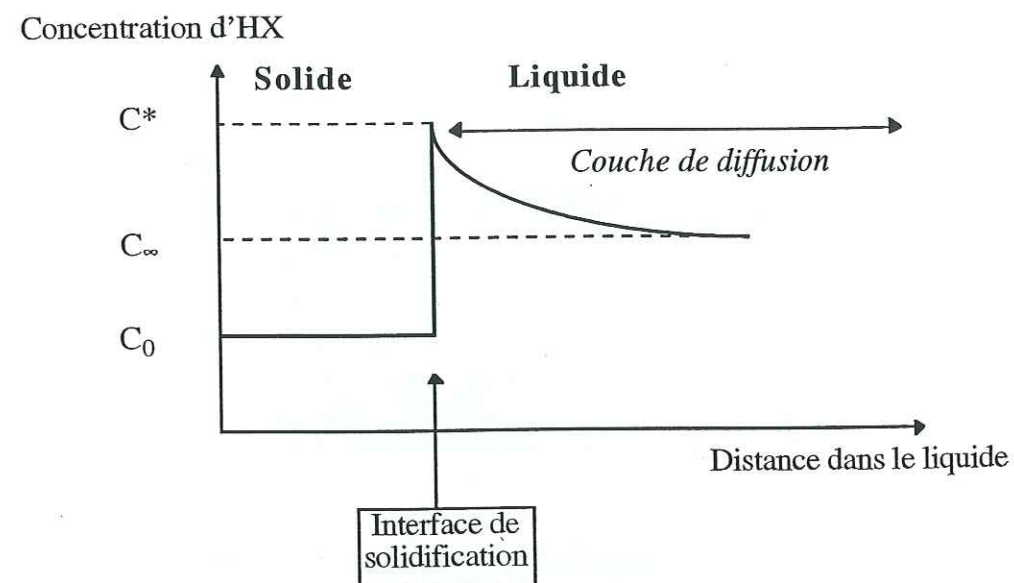


Figure I-6. Variation de la concentration autour de l'interface de solidification d'une gouttelette aqueuse d' HX .

I-4.1.2 Morphologie du front de solidification et ségrégation d' HX dans la glace.

Dans le cas du givrage, le front de solidification est très rapide. Nous avons estimé cette vitesse en collaboration avec P. Lehman du MADYLAM (Grenoble) pour des gouttelettes caractéristiques de celles rencontrées dans l'atmosphère (10 μm à 50 μm de diamètre, surfondues entre $-10^\circ C$ et $-40^\circ C$) : nous avons obtenu des valeurs comprises entre 1 et 10 mm/s (Lehman et al., 1999).

Les vitesses de solidification des gouttelettes surfondues étant importantes, il est donc probable qu' HX n'est pas le temps de diffuser de l'interface de solidification vers la surface de la gouttelette où seulement alors peut se produire un dégazage d' HX dans l'air. HX est donc sans doute piégé en excès dans la glace. Lors de ce piégeage, les structures qu' HX forme avec H_2O dans le solide dépendent de la morphologie du front de solidification :

- si la propagation du front est plane, l'incorporation d' HX se fera a priori de façon uniforme le long de ce front et le solide pourrait être formé d'une solution solide de glace sursaturée en HX .
- si le front de solidification n'est pas plan (ce qui est d'autant plus probable que la vitesse de solidification est élevée), il peut être cellulaire ou dendritique (Figure I-7).

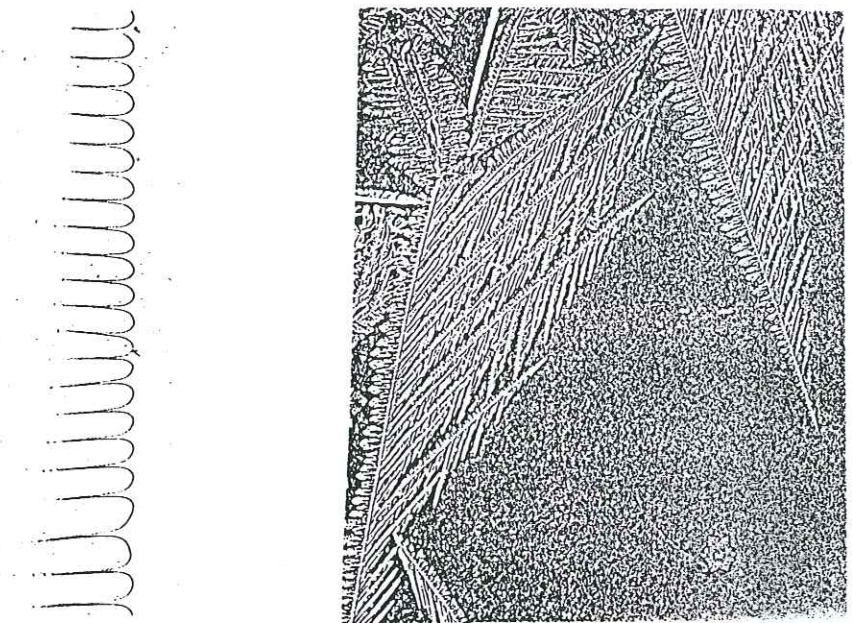


Figure I-7. Fronts de solidification cellulaire (à gauche, d'après Flemmings, 1972) et dendritique (à droite, d'après Hobbs, 1974).

Ce type de croissance provoque une ségrégation d' HX dans la glace, c'est-à-dire une distribution non uniforme de cette espèce dans le solide : la concentration d' HX incorporée dans la glace n'est pas homogène le long du front de solidification et des poches de liquide concentré peuvent se trouver piégées entre les bras des cellules ou des dendrites. En effet, la solution à l'interface de solidification étant plus concentrée (C^*) que la concentration initiale du liquide C_∞ , sa température de solidification T^* est plus faible : les courbes du solidus et du liquidus de la Figure I-8 montrent que cette solution reste liquide à la température de solidification T_S de la gouttelette.

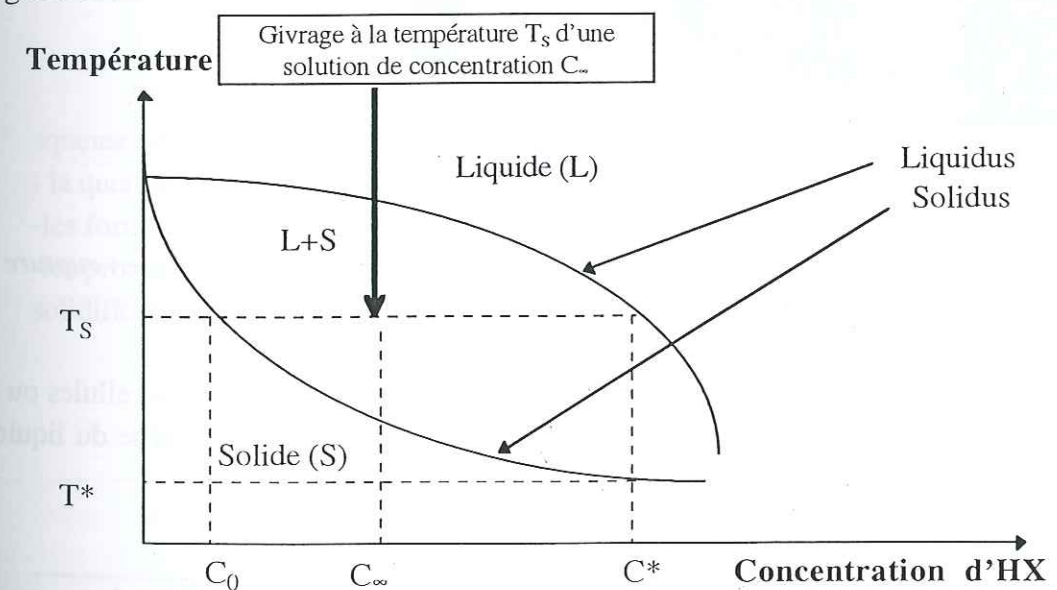


Figure I-8. Diagramme de phases pour les systèmes HX/H_2O schématisant les courbes du liquidus et du solidus.

Chapitre I. Thermodynamique, cinétique et givrage des systèmes binaires HX/H_2O ($X=Cl$ ou Br).

En plus de cet effet de ségrégation le long du front de solidification, se rajoute un gradient de concentration du soluté HX piégé dans la glace dans la direction de propagation du front de solidification. En effet, plus ce front se propage et plus la solution est enrichie en HX par rejet de cette espèce par la glace. La concentration d' HX pouvant être incorporée dans le solide formé est donc croissante dans la direction de la solidification. Un exemple de la distribution d' HCl dans le volume d'une gouttelette en rupture de surfusion est donné sur la Figure I-7, pour un front de solidification cellulaire.

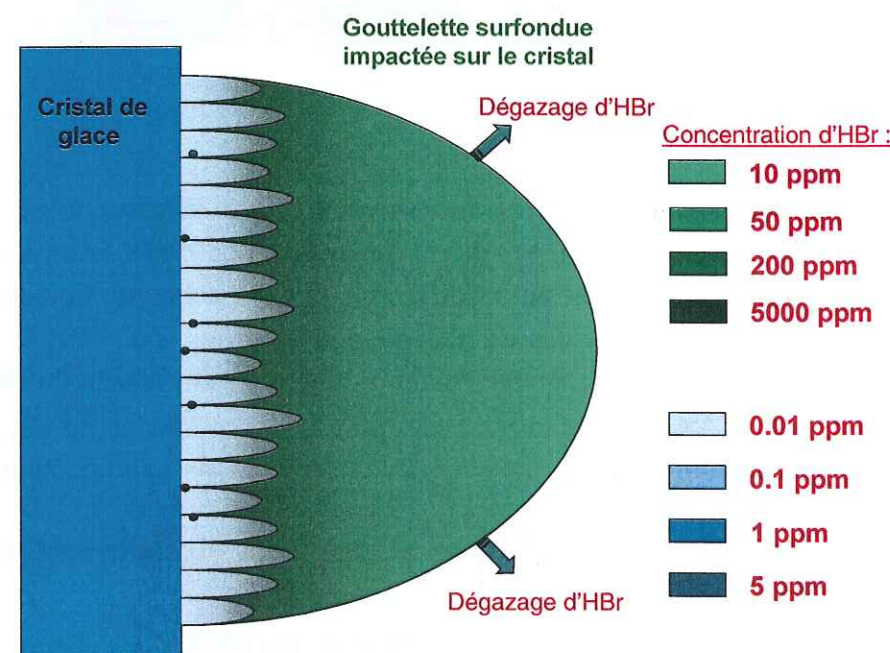


Figure I-7. Exemple de distribution de la concentration d' HCl dans une gouttelette en rupture de surfusion, avec un front de solidification cellulaire.

Enfin, notons que la concentration C^* du liquide qui peut être piégée entre les cellules ou les bras des dendrites lors de l'avancée du front de solidification est donnée par la courbe du liquidus des diagrammes de phases des systèmes HX/H_2O .

I-4.1.2 Evolution de la composition et de la structure de la glace après la solidification.

Après la solidification, il est possible que l'espèce HX piégée dans le volume de la glace diffuse pour former un solide dans laquelle la distribution d' HX sera plus organisée :

-Si le solide formé est une solution solide sursaturée en HX , la quantité d' HX en excès par rapport à la solubilité thermodynamique pourra diffuser dans le réseau de la glace pour former des poches de solution de concentration C^* ou un (ou plusieurs) hydrate(s) d' HX existant à la température T_s (cf Figure I-8). Par exemple à $-20^\circ C$ pour $HX=HBr$, le diagramme de phases du système HBr/H_2O (Figure I-4) montre qu' HBr et H_2O peuvent former un solide constitué de plusieurs phases : une solution solide d' HBr coexistant avec une solution concentrée à $0,075 M$ d' HBr et du dihydrate d' HBr (voire éventuellement aussi avec du monohydrate d' HBr , dont le domaine d'existence n'est pas connu mais qui est attendu à droite de celui du dihydrate d' HBr). HX peut également diffuser à travers le réseau de la glace ou par les joints de grains¹ pour atteindre la surface de la goutte gelée et dégazer.

-Si le front de solidification est cellulaire ou dendritique, le solide formé contiendra probablement de la glace et des poches de solutions concentrées. Comme dans le cas précédent HX peut ensuite diffuser dans le réseau de la glace pour se réorganiser en hydrates, ou diffuser à travers le réseau de la glace ou le long des joints de grains vers la surface de la glace pour dégazer.

Ces rééquilibrages du solide font intervenir la température et des paramètres comme les coefficients de diffusion dans la glace et aux joints de grains. Ces coefficients ne sont pas identiques : dans le cas d' HCl par exemple, les coefficients de diffusion d' HCl aux joints de grains et dans le réseau de la glace sont respectivement de l'ordre de $10^{-5} cm^2/s$ et $10^{-12} cm^2/s$ à $-15^\circ C$, d'après Thibert et Dominé, 1997). Le dégazage d' HCl par diffusion par les joints de grains sera donc plus rapide que la diffusion en phase solide dans le volume de la glace. La composition finale de la glace et le partage des espèces HX entre les phases solide, liquide et gazeuse dépendent donc de sa structure lors de la solidification.

Ainsi, la compréhension des interactions entre HX et H_2O lors du givrage de gouttelettes aqueuses d' HX dans les nuages mixtes nécessite d'étudier :

- la quantité de gaz piégé dans le solide ;
- les formes sous lesquelles HX est piégé ;
- les processus de rééquilibrage dans le solide (diffusion) et avec l'atmosphère (dégazage) après la solidification.

¹ A cause des fortes vitesses de solidification, les gouttelettes givrées sont polycristallines, c'est-à-dire constituées de plusieurs grains de glace et non pas d'un unique cristal : la formation d'un monocristal requiert des conditions de croissance très lentes pour que les molécules d'eau aient le temps de s'organiser en des plans cristallographiques parallèles. Les frontières entre les grains de la glace polycristalline sont appelés les joints de grains (cf Chapitre 3).

I-4.2 Etat des lieux des travaux antérieurs sur le givrage de solutions d' HX ($X=Cl$ ou Br).

Les interactions entre les gaz traces atmosphériques et la glace lors du givrage de gouttelettes d'eau surfondues dans les nuages mixtes sont très mal connues. A notre connaissance, très peu de travaux ont été effectués sur le givrage de solutions aqueuses d' HCl et aucun dans le cas de solutions aqueuses d' HBr .

La quantité d' HCl piégée dans la glace a été mesurée par Iribarne et Pyshnov (1990) en laboratoire. Cette quantité est caractérisée par le paramètre Γ : d'une façon générale, Γ définit le rapport entre la concentration d'une espèce trace dans la glace givrée et sa concentration initiale dans le liquide (C_∞) et ce paramètre s'appelle le coefficient de rétention de l'espèce trace dans la glace givrée. Iribarne et Pyshnov (1990) ont givré des gouttelettes d'environ 40 μm de diamètre et constituées d'une solution aqueuse à $8,9 \cdot 10^{-6}$ fraction molaire d' HCl . Les gouttelettes ont été initialement refroidies juste au-dessus de $0^\circ C$ puis givrées sur une surface de glace dont la température a été variée entre $-5^\circ C$ et $-12^\circ C$. Dans ces conditions, le coefficient de rétention d' HCl dans la glace a été trouvé égal à 1. Ainsi, tout le gaz trace dissous initialement dans la gouttelette est piégé dans le volume de la glace.

Le devenir d' HCl dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d' HCl a été étudié par Wolff et al. (1989). Ces auteurs ont fabriqué un échantillon de givre par trempe d'une solution aqueuse à $1,8 \cdot 10^{-3}$ fraction molaire d' HCl à la température de l'azote liquide ($-196^\circ C$). Ils ont observé qu' HCl était localisé aux joints de grains sous forme de poches solides très concentrées à 0,145 fraction molaire. Cependant l'échantillon formé a été givré à 77 K, ce qui n'est pas représentatif des conditions de givrage dans le nuage mixte où : (1) les températures sont bien plus élevées (-10 à $-40^\circ C$) et les mécanismes de diffusion sans doute plus rapides qu'à 77 K ; (2) au contraire de gouttelettes givrées à $-196^\circ C$, des solutions liquides d' HCl peuvent exister dans les gouttelettes givrées de l'atmosphère car la température y est supérieure à celle de l'eutectique glace/trihydrate d' HCl ; et (3) la concentration de l'échantillon en HCl est bien plus élevée que celles des gouttelettes atmosphériques (environ 10^{-5} fraction molaire).

En conclusion, les travaux donnés par la littérature semblent indiquer que dans l'atmosphère, le gaz trace HCl dissous dans les gouttelettes surfondues des nuages mixtes pourrait être entièrement piégé dans la glace formée par givrage de ces gouttelettes sur les cristaux de glace environnant. HCl pourrait ainsi être éliminé de l'atmosphère libre lors de la précipitation de ces cristaux. HBr étant un acide fort comme HCl , on peut s'attendre à ce qu'il soit également totalement piégé dans la glace. Cependant les formes sous lesquelles HCl (ou HBr) est incorporé dans ces gouttelettes givrées ne sont pas connues. Il est nécessaire de les déterminer pour comprendre le devenir du gaz incorporé dans la glace, car ces formes conditionnent notamment le dégazage des espèces HX ultérieur à l'incorporation. Un tel dégazage pourra se produire lors de la chute de cristaux précipitant ou encore au sol dans le manteau neigeux. La compréhension du partage des gaz traces HCl et HBr entre les phases gazeuse, liquide et solide dans l'atmosphère et

au sol nécessite donc de déterminer en quelle quantité, où et comment ces espèces sont incorporées dans les gouttelettes givrées.

I-4.3 Objectifs de travail sur le processus du givrage.

Dans ce travail, nous étudierons l'incorporation d' HX ($X=Cl$ ou Br) dans la glace lors du givrage de solutions aqueuses d' HX surfondues, afin de déterminer :

- le coefficient de rétention d' HCl et d' HBr à différentes températures rencontrées dans l'atmosphère : ce coefficient sera mesuré par chromatographie ionique.
- le devenir d' HX incorporé dans la glace givrée. Les phases susceptibles d'être formées par givrage de gouttelettes aqueuses d' HX sont des solutions solides d' HX dans la glace plus ou moins sursaturées, des solutions concentrées d' HX et des hydrates d' HX . Si les environnements des espèces HX (distances aux atomes voisins et nombre de ces voisins) ne sont pas similaires dans ces différentes phases, l'étude de l'environnement d' HX dans la glace givrée pourra alors permettre d'identifier sous quelle forme HCl ou HBr sont incorporés dans la glace givrée. L'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est une technique qui permet de caractériser l'environnement local d'un élément en phase solide ou liquide par la détermination de la distance de cet élément à ses proches voisins ainsi que le nombre de ces voisins. Elle est donc a priori adaptée à nos études.

Nous avons utilisé cette technique pour caractériser l'environnement d' HX dans la glace givrée et déterminer ainsi le devenir des espèces traces HCl et HBr piégées dans la glace formée par givrage de gouttelettes aqueuses d' HX surfondues. Ces expériences d'EXAFS et de chromatographie ionique font l'objet de la troisième partie de ce travail.

I-5. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons vu quelles sont les lois physico-chimiques qui régissent les modes d'incorporation des espèces traces HX ($X=Cl$ ou Br) dans la glace atmosphérique lors de la formation de ce solide. Pour les deux modes de formation possibles (co-condensation d' HX gazeux et de vapeur d'eau et givrage de gouttelettes aqueuses d' HX surfondues), l'incorporation d' HX se déroule hors équilibre thermodynamique : la composition de la glace est différente de celle prévue par les lois de la thermodynamique. La glace formée ne sera donc pas forcément constituée d'une solution solide d' HX dans la glace, qui est la phase thermodynamique attendue. Dans la glace, HX et H_2O pourront former différentes phases liquides ou solides. L'objectif de ce travail est de caractériser ces phases (morphologie et composition) à des températures caractéristiques de l'atmosphère.

Dans le cas de la co-condensation d'HX gazeux et de vapeur d'eau, la morphologie et la composition du solide formé peuvent être déterminées par spectroscopie infrarouge. Les expériences effectuées avec cette technique sur des solides formés par condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K font l'objet de la deuxième partie de ce travail.

Dans le cas du givrage de gouttelettes aqueuses d'HX surfondues, la quantité de gaz piégé peut être mesurée par chromatographie ionique. Les formes sous lesquelles les espèces HX sont incorporées dans la glace peuvent être déterminées en caractérisant l'environnement de ces espèces dans le solide (distances aux plus proches atomes voisins et nombre de ces voisins). Cet environnement peut être déterminé par spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Les expériences conduites avec ces techniques sur le devenir d'HX dans la glace givrée constituent la troisième partie de ce manuscrit.

80

C h a p i t r e 2

Structures des phases solides et liquides des
systèmes HX/H₂O (X=Cl ou Br).

C h a p i t r e II

Structures des phases solides et liquides des systèmes HX/H₂O (X=Cl ou Br).

II- 1. Introduction.

Notre but est d'étudier, à des températures caractéristiques de l'atmosphère, la composition et la morphologie des solides constitués d'HX et H₂O (X=Cl ou Br) formés par condensation simultanée de gaz HX et de vapeur d'eau, ainsi que le devenir des gaz HX piégés dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HX. Nous avons vu au Chapitre 1 que ces deux modes d'incorporation de gaz HX en phase solide se produisent hors équilibre thermodynamique. Les solides formés peuvent être soit homogènes (constitué d'une unique phase), soit hétérogènes (constitués de plusieurs phases). Les phases qui les constituent peuvent être solides ou liquides.

Dans le cas du mécanisme de co-condensation, trois cas sont possibles : (1) on forme une solution solide d'HX dans la glace (la phase thermodynamique) ; (2) on forme une phase homogène hors-équilibre, où HX occupe dans la glace des positions différentes des sites d'équilibre thermodynamique ; (3) on forme un mélange hétérogène dans lequel HX et H₂O constituent par exemple un mélange de glace et d'hydrates : ce solide est alors hors équilibre thermodynamique mais constitué de deux phases données par le diagramme de phases du système HX/H₂O.

Dans le cas du givrage, où HX est présent dans le solide en concentration bien supérieure à sa solubilité thermodynamique, nous distinguons deux possibilités : (1) le solide formé est constitué d'une phase homogène où HX en excès est situé dans des sites de la glace différents de ceux de l'équilibre thermodynamique ; (2) on forme une phase hétérogène où HX et H₂O forment un mélange de glace et d'hydrates, voire de poches de solution(s) aqueuse(s) d'HX concentrée(s).

Pour déterminer la constitution des solides d'HX et d'H₂O ainsi formés, nous utiliserons deux techniques :

- la spectroscopie infrarouge pour le mécanisme de co-condensation d' HX gazeux et de vapeur d'eau. Cette technique permet d'identifier les espèces vibratoires présentes dans l'échantillon sondé. L'interprétation des spectres infrarouges nécessite donc de savoir au préalable quelles espèces vibratoires sont susceptibles de constituer les dépôts. Pour cela il est nécessaire de connaître les structures des phases potentiellement constitutrices des échantillons, c'est-à-dire en l'occurrence, celles de la glace, des solutions solides d' HX à l'équilibre thermodynamique ou sursaturées et celles des hydrates d' HX .
- la spectroscopie d'absorption X pour le mécanisme du givrage de solutions aqueuses d' HX . Cette technique permet de caractériser l'environnement de l'élément X dans l'échantillon de givre sondé, c'est-à-dire le nombre de voisins de l'élément et les distances cristallographiques associées. Cet environnement doit permettre d'identifier les différentes phases constitutives de l'échantillon de givre étudié. Il est donc indispensable de connaître les environnements de l'espèce X dans les différentes phases susceptibles de constituer les échantillons de givre (glace, solutions solides à l'équilibre thermodynamique ou sursaturée, hydrates d' HX et solutions aqueuses d' HX), afin de pouvoir caractériser lesquelles de ces phases constituent véritablement les échantillons.

De plus, comme nous l'avons déjà souligné, la formation de solides composés d' HX et d' H_2O par condensation simultanée d' HX gazeux et de vapeur d'eau et par givrage de solutions aqueuses d' HX , repose sur des mécanismes qui se déroulent hors-équilibre thermodynamique et où intervient la cinétique des molécules constitutives. Il est donc possible que pour des raisons cinétiques, ces molécules ne s'organisent pas d'une façon ordonnée et que les solides qu'elles constituent soient formés de phases amorphes. Pour cette raison nous nous intéresserons également dans ce chapitre à la structure de la glace amorphe.

Après une introduction sur les différentes structures (cristallines et amorphe) que la glace peut former dans l'atmosphère, ce chapitre présente les structures actuellement connues de la glace atmosphérique, des solutions solides d' HX dans la glace, des hydrates d' HX et enfin des solutions aqueuses chlorées et bromées. Nous donnerons en fin de chapitre un tableau récapitulatif de ces différentes structures, qui pourra être utile dans l'analyse des données expérimentales de spectroscopie d'absorption X. Pour les définitions des réseaux cristallins et des groupes d'espaces cristallographiques, le lecteur pourra se reporter aux ouvrages de Kittel (1986), de Ashcroft (1976) ou encore de Atkins (1993).

II- 2. Structure de la glace dans l'atmosphère.

II- 2.1 Les phases de la glace.

II- 2.1.1 Aspect thermodynamique.

L'eau forme plus de phases solides que n'importe quelle autre substance connue. A l'équilibre thermodynamique, neuf formes cristallines de glace ont été observées (I_h , II, ...,

IX). Ces formes sont données sur le diagramme de phases pression/température de Figure II-1 (Hobbs, 1974).

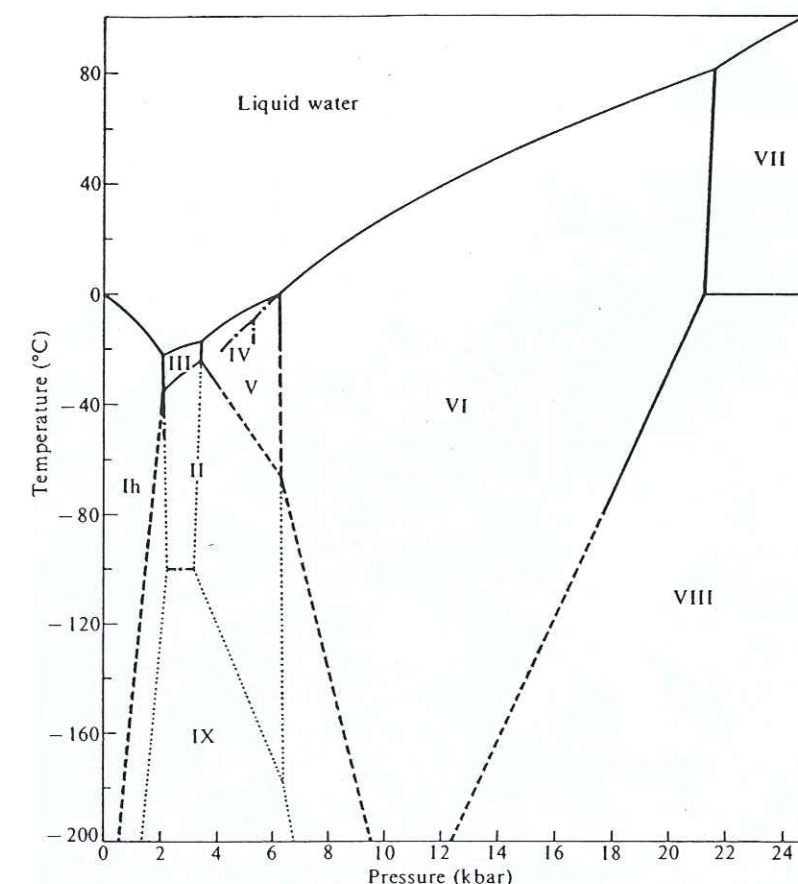


Figure II-1. Diagramme de phases pression/température des glaces I_h à IX (d'après Hobbs, 1974).

— : limite stable mesurée ; - - - : limite métastable mesurée ; - - - : limite stable extrapolée ou estimée ; : limite métastable extrapolée ou estimée. La glace IV est métastable dans le domaine de stabilité de la glace V. La glace cubique I_c n'est pas représentée. La région d'intérêt atmosphérique se situe entre 0°C et -85°C pour une pression inférieure à 1 bar.

Dans la région de l'atmosphère qui nous intéresse (<30 km d'altitude), la température est supérieure à 180 K et la pression atmosphérique inférieure ou égale à 1 bar. Dans de telles conditions de température et de pression, à l'équilibre thermodynamique la glace cristallise sous la forme I_h . Cette glace est la forme de glace la plus courante sur la Terre. Sa structure à symétrie hexagonale est souvent visible à travers les 6 branches des cristaux de glace qui constituent les flocons de neige (Figure II-2).

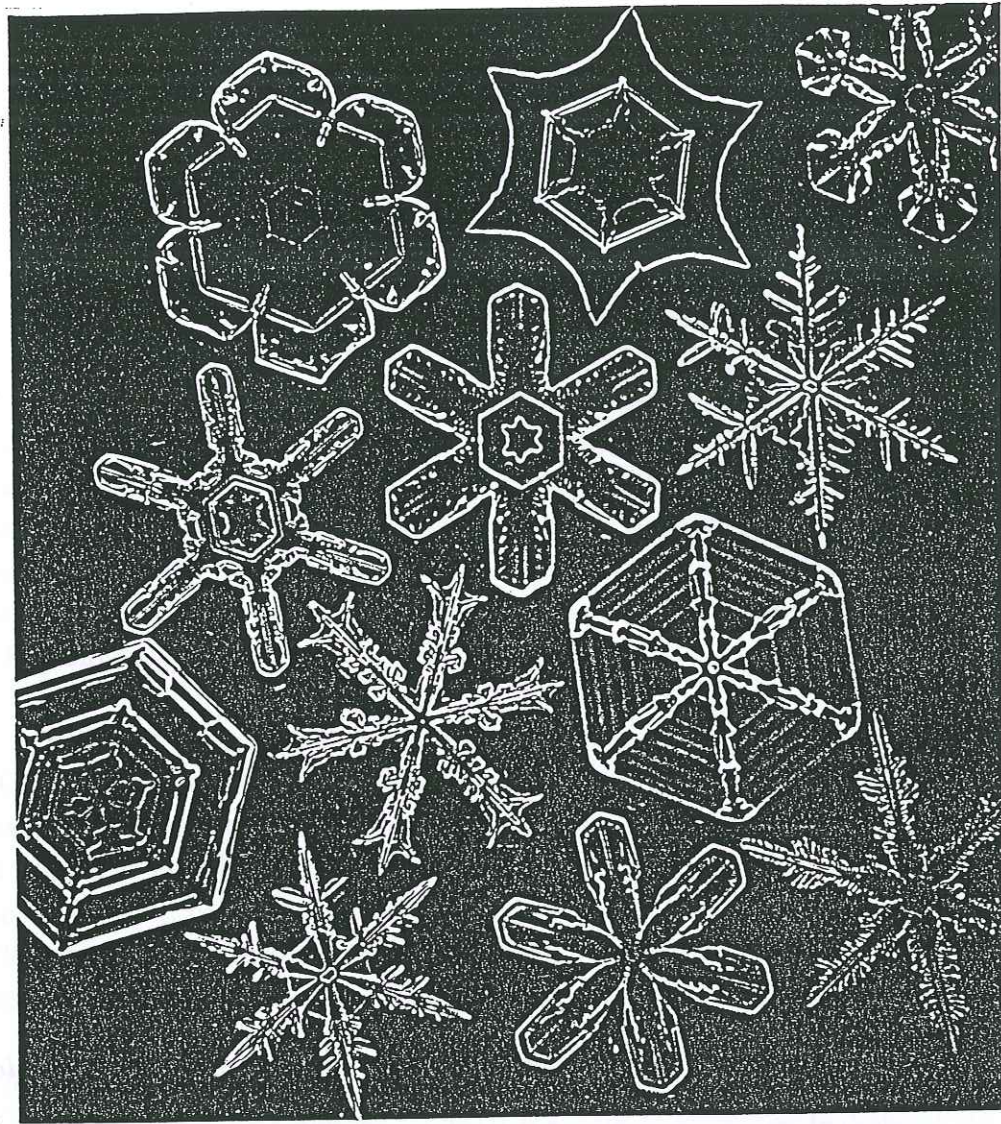


Figure II-2. Exemples de cristaux de glace constituant les flocons de neige. Ces cristaux révèlent bien la structure hexagonale de la glace I_h .

Cette symétrie est cependant parfois cachée par la forme géométrique des cristaux, qui dépend des conditions de température et d'humidité environnantes lors de leur formation (Figure II-3). Suivant ces conditions, les cristaux auront une forme d'étoile à 6 branches, de plaquette hexagonale, d'aiguille ou encore de colonne. Dans les nuages mixtes où coexistent gouttelettes d'eau surfondues et cristaux de glace, l'impaction des gouttelettes surfondues sur les cristaux entraîne leur rupture de surfusion et l'accrétion de givre sur ces cristaux. Dans le cas d'une accrétion extrêmement importante sur un cristal ou une particule, on a formation de grêlons.

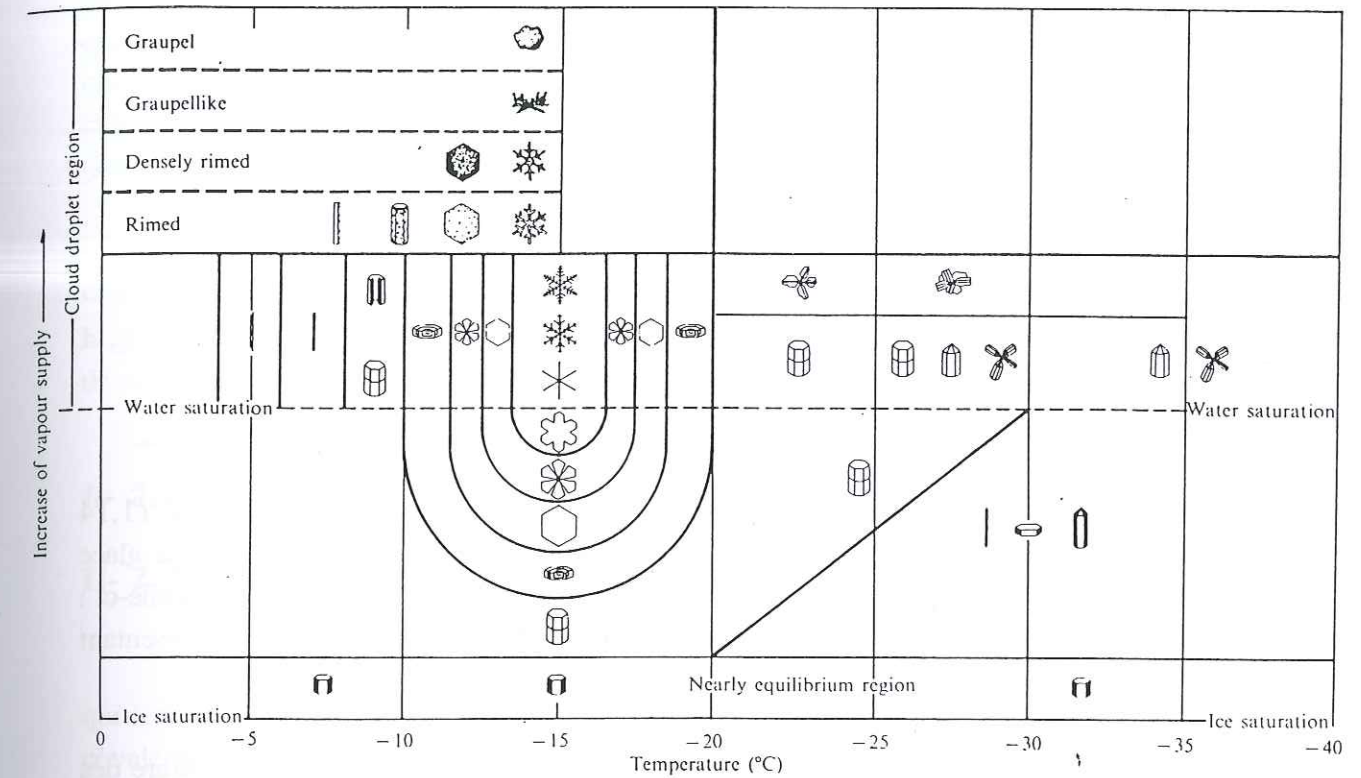


Figure II-3. Classification de la forme géométrique des cristaux de glace en fonction de la température et de l'humidité environnantes lors de leur formation (d'après Magano and Lee, 1966).

II- 2.1.2 Aspect cinétique.

Dans l'atmosphère, la glace ne se forme pas toujours dans des conditions d'équilibre thermodynamique, comme dans le cas où elle se crée par condensation de vapeur d'eau. Rappelons que ce mode de formation est en grande partie à l'origine des nuages troposphériques et stratosphériques. Il est également impliqué dans l'existence d'autres objets du système solaire supposés glacés comme les comètes (voir par exemple, Greenberg 1984) : les températures environnantes sont alors bien plus froides que dans notre atmosphère puisqu'elles peuvent descendre jusqu'à 3 K dans l'espace intersidéral. Dans ce mode de formation, la structure de la glace dépend notamment de sa température de condensation et de son histoire thermique. Jenniskens and Blake (1998) ont étudié la structure de la glace formée par condensation de vapeur d'eau en fonction de sa température de formation et en fonction de son évolution lors d'un recuit, pour une température de condensation initiale égale à 15 K. Les résultats sont montrés au Tableau II- 1.

Dans les deux modes de fabrication étudiés, deux formes de glace cristalline se sont formées : la glace stable hexagonale I_h et la glace cubique I_c , qui est une forme métastable de la glace I_h . Trois autres formes de glace métastable ont été observées. Ce sont les trois formes de glace amorphe connues à ce jour, appelées glaces I_{ah} , I_{al} et I_{ar} , dont les domaines d'existence sont donnés au Tableau II- 1.

Tableau II- 1. Phases de la glace pour deux modes de formation hors équilibre thermodynamique. Cas a : glace formée à différentes températures par condensation de vapeur d'eau. Cas b : glace formée par recuit après une condensation de vapeur d'eau à 15 K.

Symbole	Nom de la phase	Cas a :	Cas b :
		Température de condensation	Température du recuit
I_h	Cristalline hexagonale	>150 K	>230 K
I_c	Cristalline cubique	120-140 K	140-220 K
I_{ar}	Amorphe « Restrained »	100-140 K	130-220 K
I_{al}	Amorphe de faible densité	40-100 K	80-120 K
I_{ah}	Amorphe à haute densité	<30 K	<70 K

Les glaces I_{ah} et I_{al} sont respectivement les glaces amorphes de haute densité ($1,14 \text{ g/cm}^3$) et de faible densité ($0,94 \text{ g/cm}^3$, soit une densité égale à celle de la glace I_h). La glace amorphe I_{ar} (« retained ice ») coexiste avec la glace I_c dans le domaine d'existence de celle-ci : elle constitue alors plus de la moitié de la composition totale de la glace, la glace I_c représentant le reste (Jenniskens and Blake, 1998 ; Dowell and Rinfret, 1960).

Les résultats du Tableau II- 1 montrent que les domaines d'existence en température des différentes phases sont différents, suivant que la glace soit formée par condensation directe à une température donnée, ou bien par recuit d'un dépôt formé à plus basse température. Dans le premier mode de formation, la valeur de la température de condensation détermine directement l'organisation des molécules de la glace. En termes plus simples, selon le mode de dépôt (jet moléculaire, ...), les molécules disposent d'une certaine énergie cinétique qu'elles évacuent sous forme de chaleur latente de condensation lorsqu'elles se collent au substrat ou au solide en formation. Plus la température de ce dernier est faible, plus l'énergie des molécules est rapidement dissipée dans le volume de l'adsorbat. Les molécules ont alors une plus forte tendance à rester collées près de leur point d'impaction. Pour des températures suffisamment élevées, les molécules ont plus d'énergie pour se déplacer sur la surface de l'adsorbat vers des positions d'énergie potentielle minimum, qui sont des sites favorables à la formation d'une structure cristalline (Hobbs, 1974).

Dans le mode de formation par recuit, Jenniskens and Blake (1998) ont remarqué que les températures de transition des différentes phases amorphes et cristallines observées n'ont pas une valeur bien définie. Les transitions se produisent progressivement, dans un certain intervalle de température (principalement entre 195 et 223 K pour la transformation des glaces $I_{ar}+I_c$ en glace I_h).

Cela va dans le sens d'un lent développement d'un réseau cristallin à partir d'un réseau désordonné de molécules, au fur et à mesure que la température augmente. Ces transitions sont caractérisées par une certaine énergie d'activation et dépendent du temps et de la température

suivant une loi d'Arrhénius¹. Elles sont irréversibles dans le sens d'une évolution progressive de la phase I_{ah} vers les phases I_{al} , $I_{ar}+I_c$ et enfin I_h . Sans apport d'énergie (sous forme de chaleur par exemple), les formes métastables de la glace peuvent donc exister très longtemps, à cause des barrières d'énergie d'activation, qui empêchent les transitions d'une phase à une autre (Jenniskens and Blake, 1996).

La suite de ce paragraphe est consacrée à la description des structures des phases cristallines I_c et I_h de la glace, ainsi que de ses trois phases amorphes. Nous verrons aussi que la glace cristalline réelle possède des défauts de structure et de morphologie qui sont à l'origine de nombreuses propriétés de la glace.

II- 2.2 Structures cristallographiques.

II- 2.2.1 La molécule d'eau.

La molécule d'eau est composée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène qui forment un angle de $104,45^\circ$ dans la phase vapeur (Figure II-4). Ces atomes sont liés par covalence, par mise en commun d'un électron. Dans ces liaisons, la répartition des électrons n'est pas symétrique, les électrons étant plus fortement attirés par l'atome d'oxygène que par ceux d'hydrogène. L'atome d'oxygène est donc chargé négativement et les atomes d'hydrogène positivement. La molécule d'eau n'étant pas linéaire, elle possède un moment dipolaire non nul. Sa polarité lui confère ses propriétés solvatrices importantes, notamment vis-à-vis de certains acides et cristaux ioniques. Les énergies de liaison entre O et H sont importantes : il faut 118 kcal/mol pour arracher un premier atome d'hydrogène et 101 kcal/mol pour arracher le deuxième. L'eau est donc un composé chimique très stable.

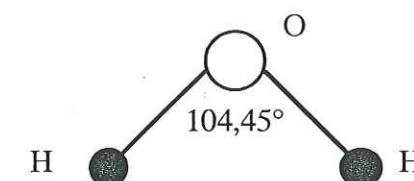


Figure II-4. La molécule d'eau en phase gazeuse.

Les électrons de la molécule d'eau se répartissent selon 4 orbitales électroniques. Deux de ces orbitales, constituées par les liaisons OH, sont liantes. Les deux autres orbitales, anti-liantes, sont constituées par les doublets libres de l'atome d'oxygène. Cette répartition

¹ Une loi d'Arrhénius associée à une transformation décrit la constante de temps k de cette transformation en fonction de l'énergie requise pour sa réalisation (c'est-à-dire son énergie d'activation E_a) à une température T donnée, suivant la forme générale :

$$k(T)=A \exp(-E_a/RT)$$

électronique peut être schématisée par un tétraèdre, dont les sommets sont les extrémités des 4 nuages électroniques autour de la molécule (Figure II-5).

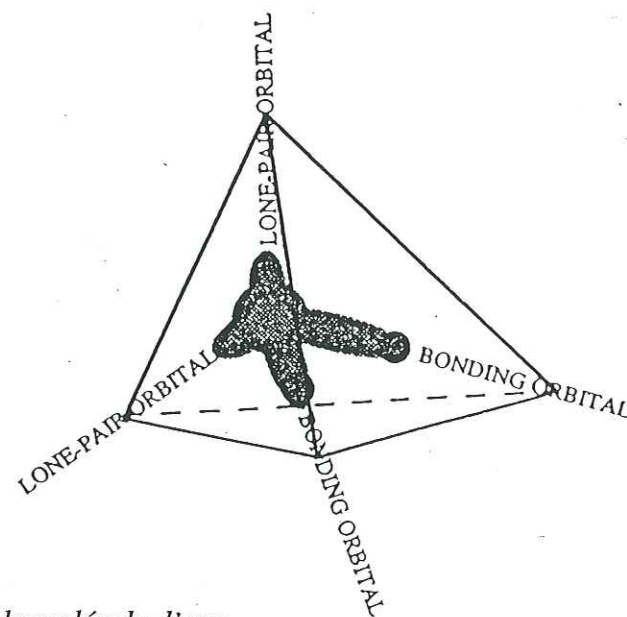


Figure II-5. Répartition électronique autour de la molécule d'eau.

II- 2.2.2 La liaison hydrogène.

De par la configuration de ses électrons, la molécule d'eau peut donc être représentée par 4 pôles : deux pôles positifs constitués par les protons H^+ , et deux pôles négatifs provenant des doublets électroniques libres de l'oxygène. La glace se forme par l'établissement de liaisons électrostatiques entre les charges opposées de deux molécules voisines (Figure II-6). Au total, chaque molécule d'eau établit donc des liaisons avec 4 molécules voisines.

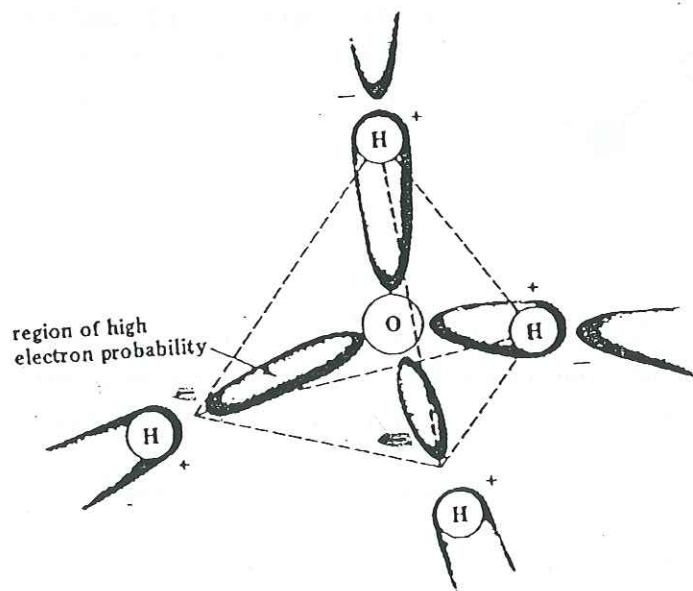


Figure II-6. Etablissement des liaisons hydrogène entre des molécules d'eau.

Deux molécules adjacentes sont donc liées à travers un atome d'hydrogène. Ce type de liaison est noté $O-H...O$ et s'appelle une liaison hydrogène. Le symbole général pour ces liaisons est $A-H...B$: pour établir cette liaison, la molécule $A-H$ doit posséder une liaison covalente ayant un moment dipolaire (dissymétrique) important (ex. : liaison $O-H$) ; la molécule B doit quant à elle posséder au moins un atome ayant un doublet électronique libre (ex. : l'atome O) (Maréchal, 1989 ; Isaacs et al., 1999).

A $0^\circ C$, l'énergie d'une liaison H dans la glace hexagonale I_h est de l'ordre de 29 kJ/mol (Whalley, 1957, 1976). Cette énergie est 3 à 37 fois² plus faible que l'énergie moyenne d'une liaison chimique covalente mais elle est supérieure à l'énergie d'interaction dipôle/dipôle qui intervient dans les forces de Van Der Waals³.

Pour former le solide glace, chaque atome d'oxygène s'entoure de 4 premiers voisins oxygènes, à la distance moyenne de $2,76 \text{ \AA}$ à $0^\circ C$. Ce motif tétraédrique constitue la base structurale de la plupart des formes de glace connues, dans lesquelles la molécule d'eau conserve son identité et se lie à 4 molécules voisines par des liaisons hydrogènes.

II- 2.2.3 La glace hexagonale I_h .

II- 2.2.3.1 Positions des atomes d'oxygène dans la glace I_h .

Dans la glace hexagonale I_h , l'angle entre deux atomes d'oxygène du tétraèdre est de $109^\circ 20'$. La structure des atomes d'oxygène dans la glace I_h peut être décrite à partir d'un empilement dense de plans d'atomes. Il existe deux façons de réaliser un empilement dense de plans d'atomes : sur un plan A (Figure II-7), la structure sera compacte si les atomes du plan supérieur occupent les positions B ou C.

Dans le cas de la glace hexagonale, l'empilement des plans successifs est du type ABABAB. La structure de cette glace peut alors être obtenue, à quelques détails près, en remplaçant les atomes de la Figure II-7 par des haltères d'atomes d'oxygène perpendiculaires aux plans A et B (Figure II-8).

² Les liaisons covalentes les moins énergétiques sont de l'ordre de 85 kJ/mol , comme dans le cas de la molécule d'ozone O_3 pour la liaison de l'un des trois atomes d'oxygène avec les deux autres. La liaison covalente la plus énergétique est la double liaison CO , qui vaut 1074 kJ/mol (Demore et al., 1997).

³ Les forces de Van Der Waals correspondent à des interactions électrostatiques entre deux atomes ou molécules voisins. Elles sont au nombre de 3. Ce sont : (1) les forces d'interactions entre 2 dipôles permanents, appelées forces de Keesom (Ex. pour $HCl-HCl$: $3,3 \text{ kJ/mol}$) ; (2) les forces d'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit par ce dipôle, qui sont appelées les forces de Debye (Ex. pour HCl : 1 kJ/mol) (les forces de Keesom et de Debye interviennent d'autant plus que les moments dipolaires des molécules sont grands) ; et (3) les forces dites de « dispersion » appelées forces de London, entre les dipôles créés par la déformation instantanée des nuages électroniques de 2 atomes ou molécules voisins (Ex. pour HCl : $16,8 \text{ kJ/mol}$). Ces dernières forces représentent toujours la majorité de l'énergie des forces de Van Der Waals (Arnaud, 1993).

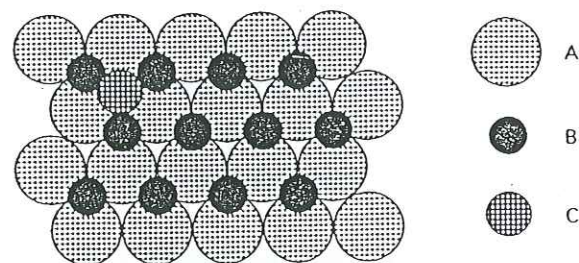


Figure II-7. Les deux types d'empilement dense de plans d'atomes A, B ou C: le type ABABAB et le type ABCABC, qui sont respectivement à la base des structures des glaces I_h et I_c .

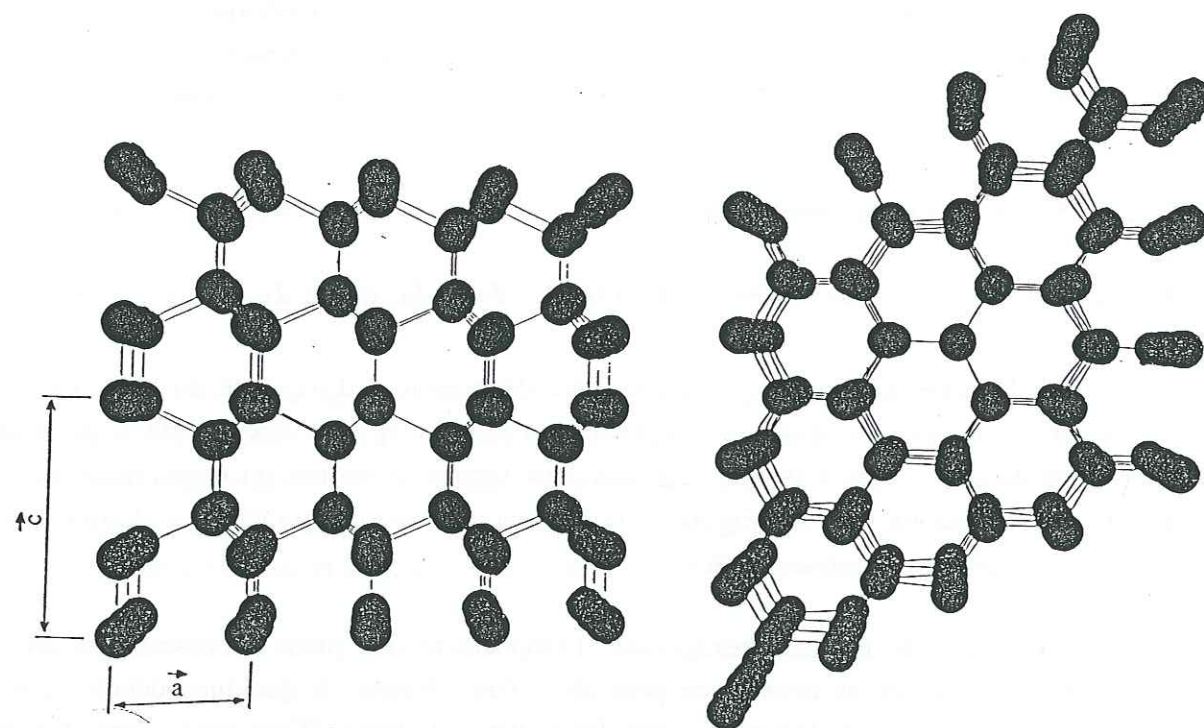


Figure II-8. Représentation de la structure de la glace I_h (seuls les atomes d'oxygène sont représentés): (a) perpendiculairement à l'axe de symétrie principal (axe $c(0001)$); (b) le long de l'axe $c(0001)$.

La glace I_h appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$. Sa maille est hexagonale, chaque maille contenant 4 molécules d'eau. La distance entre deux atomes d'oxygène voisins est de $2,76 \text{ \AA}$. La maille est définie par deux axes a et c (Figure II-9), l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé étant l'axe c (0001). A 0°C , les paramètres de maille sont $a=4,523 \text{ \AA}$ et $c=7,367 \text{ \AA}$, ce qui donne un rapport c/a de 1,629, voisin de la valeur 1,633 correspondant à l'empilement hexagonal compact parfait.

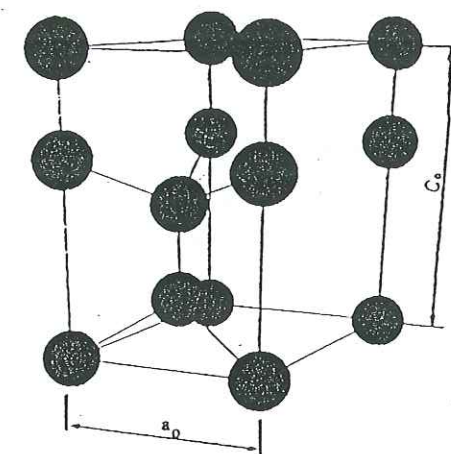


Figure II-9. Maille de la glace I_h .

II- 2.2.3.2 Position des atomes d'hydrogène dans la glace I_h .

Dans la glace I_h , les atomes d'hydrogène sont utilisés pour établir des liaisons H entre les atomes d'oxygène de deux molécules d'eau voisines. Ils restent cependant plus proches de l'atome d'oxygène avec lequel ils sont liés par covalence, dans la molécule d'eau à laquelle ils appartiennent (Petrenko, 1993).

Les protons peuvent occuper plusieurs configurations différentes dans la glace. Les travaux de Bernal et Fowler (1933), consolidés par ceux de Pauling (1935) ont permis d'établir 6 configurations possibles. Ces configurations respectent les règles de Bernal et Fowler (1933):

1. Il n'y a qu'un seul atome d'hydrogène par liaison H.
2. Chaque atome d'oxygène est entouré de 4 protons dont 2 à $0,96 \text{ \AA}$ (liaisons covalentes: conservation de la molécule d'eau) et 2 à $1,8 \text{ \AA}$ (liaisons hydrogène).

Les 6 configurations de Bernal et Fowler (1933) sont représentées sur la Figure II-10. Leur existence est par ailleurs à l'origine d'une entropie résiduelle de la glace à 0 K .

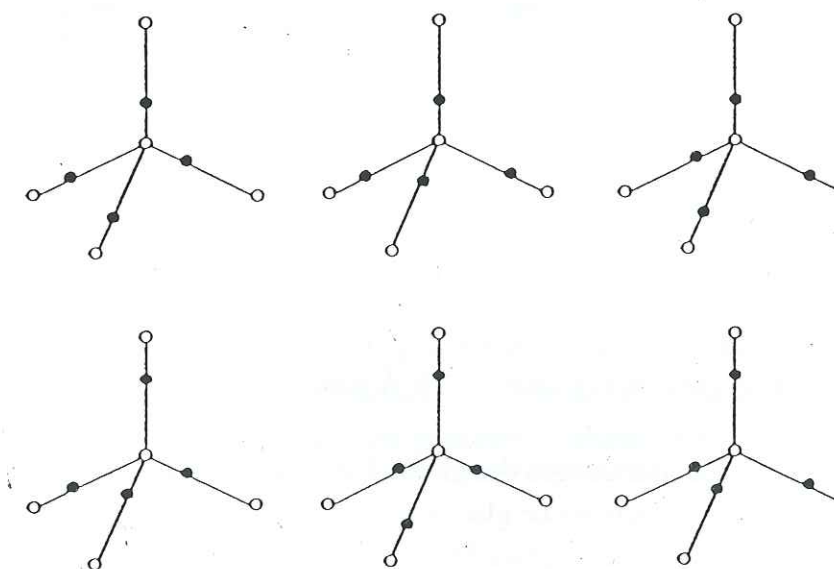


Figure II-10. Les 6 configurations possibles des molécules d'eau dans la glace.

II- 2.2.4 La glace cubique I_c .

La glace cubique I_c est une forme métastable de la glace hexagonale. Comme dans la glace hexagonale, chaque atome d'oxygène de la glace cubique est entouré de 4 atomes d'oxygène voisins. Cependant les structures de ces glaces sont différentes : l'empilement des plans successifs (cf Figure II-7) est du type ABCABC pour la glace I_c de telle sorte que les atomes d'oxygène ont une configuration similaire à celles des atomes de carbone dans le système diamant - ce qui n'était pas le cas pour la glace hexagonale (Hobbs, 1974). La structure de la glace I_c est représentée sur la Figure II-11.

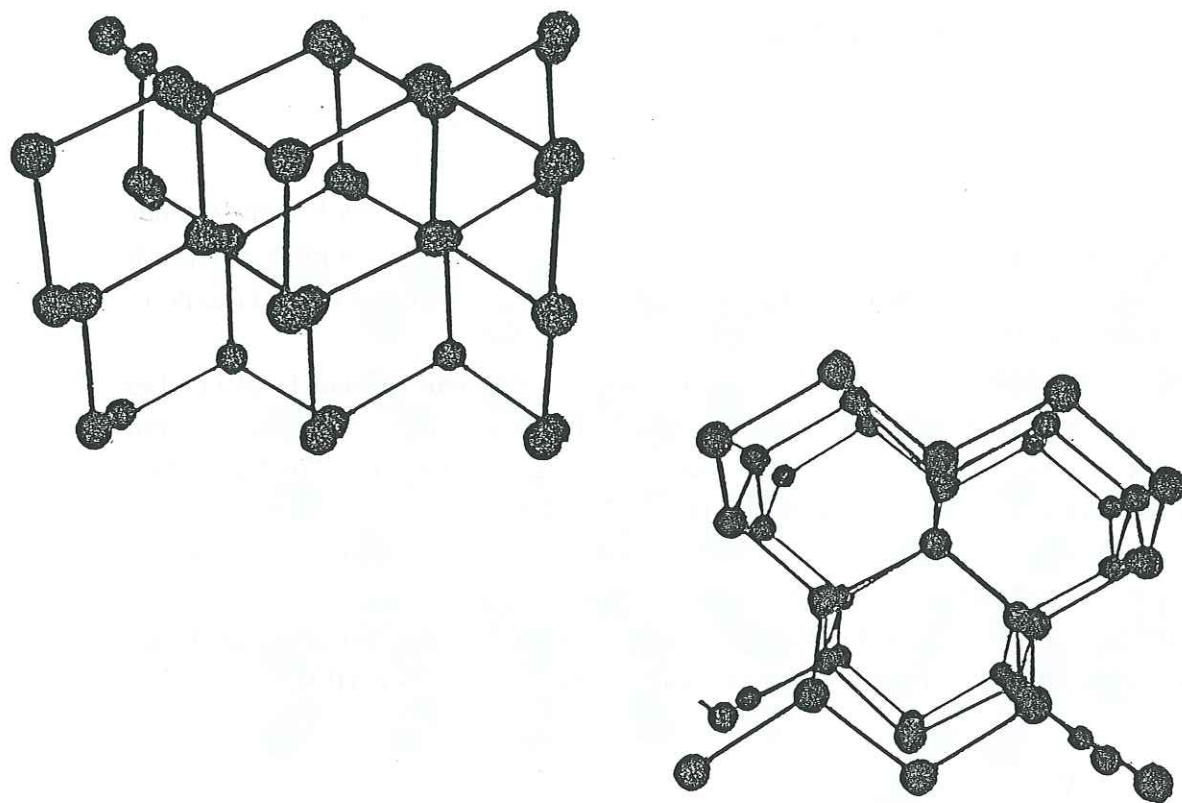


Figure II-11. Structure de la glace cubique I_c : perpendiculairement à l'axe c (en haut) ; parallèlement à l'axe c (en bas).

La glace I_c appartient au groupe d'espace $Fd3m$. Les distances entre premiers voisins sont proches de celles de la glace hexagonale : 2,75 Å pour la distance O-O et 0,97 Å pour la distance O-H.

D'autre part, les spectres infrarouges des glaces I_c et I_h se superposent parfaitement : cela suggère que le désordre de ces deux types de glace est similaire, et que les atomes d'hydrogène de la glace cubique, comme ceux de la glace hexagonale, obéissent aux règles de Bernal et Fowler (1933).

II- 2.2.5 Les phases amorphes de la glace.

Les trois formes de glace amorphe connues à ce jour sont des composés métastables. Leurs domaines d'existence respectifs ont été donnés au Tableau II- 1.

- La glace amorphe I_{al} , dite « de faible densité », est supposée avoir une structure basée sur celle de la glace hexagonale mais plus désordonnée par une certaine dispersion des valeurs des distances O-O (entre 2,76 et 3,15 Å), ainsi que des angles O...O...O qui varient entre 76° et 140° (Hage et al., 1981). Un arrangement tétraédrique de base y a également été mis en évidence par diffraction de rayons X (Bondot, 1967, 1969).
- La structure de la glace amorphe I_{ah} , dite « de forte densité », est basée sur celle de la glace I_{al} , dans laquelle des molécules d'eau supplémentaires occupent des sites interstitiels. (Jenniskens and Blake, 1994).
- La glace I_{ar} (« retained ice ») a une structure intermédiaire entre celles des glaces I_h et I_{al} . Le nombre d'angles HOH dont la valeur s'éloigne des 109°20' rencontrés dans la glace hexagonale est probablement plus faible que dans la glace I_{al} (Jenniskens and Blake, 1998). La structure de la glace I_{ar} se rapproche ainsi de celle de la glace I_h . On peut dire que les plans d'atomes successifs y sont localement arrangés suivant un empilement similaire à celui de la glace hexagonale (Jenniskens and Blake, 1994). C'est sans doute la raison pour laquelle, dans le domaine d'existence de la glace cubique, la glace I_{ar} coexiste avec la glace cubique au lieu de se transformer elle-même en glace I_c . Pour former des cristaux cubiques, la glace I_{ar} devrait se restructurer totalement : tous les domaines constitués de plans empilés suivant un schéma du type ABABAB (caractéristique de la glace hexagonale) devraient être reconstruits vers un empilement du type ABCABC (comme dans la glace cubique), ce qui nécessiterait un apport d'énergie important. Les domaines de la glace I_{ar} ayant un ordre local hexagonal résistent donc probablement à cette restructuration et persistent ainsi longtemps dans leur état métastable, tant que le solide ne reçoit pas d'énergie.

II- 2.3 Défauts structuraux de la glace.

Les cristaux de glace réels n'ont pas des structures cristallographiques parfaites et sont constitués de multiples défauts intrinsèques ou extrinsèques. Les défauts intrinsèques peuvent être classés en trois catégories : défauts ponctuels, défauts linéaires (dislocations) et défauts planaires (joints de grains).

II- 2.3.1 Défauts ponctuels.

Les défauts ponctuels de la glace sont des défauts qui concernent un point précis de la glace. Ils peuvent concerner la molécule d'eau dans sa totalité ou bien seulement un atome d'hydrogène ou un proton. Ces défauts jouent un rôle fondamental dans les propriétés de la glace (Petrenko and Whitworth, 1994) comme la diffusion à l'état solide (défauts moléculaires) ou la conductivité électrique (défauts des atomes d'hydrogène et défauts protoniques).

• Les défauts moléculaires.

Les défauts moléculaires principaux sont des lacunes et des interstitiels. Une lacune est un site cristallin où manque une molécule d'eau. Au contraire, un espace du réseau cristallin où s'est incorporée une molécule d'eau supplémentaire est un site interstitiel (la molécule incorporée étant appelée une « molécule interstitielle » ou un « interstitiel »). Ces défauts peuvent se former simultanément suite au déplacement d'une molécule de son site cristallin normal vers un site interstitiel (défauts de Frenkel). Ils peuvent également se former de façon indépendante : une lacune peut par exemple apparaître lorsqu'une molécule de volume se déplace à la surface de la glace (défauts de Schottky). La diffusion des molécules d'eau dans le réseau de la glace est rendue possible par l'existence de ces défauts. En effet, les molécules d'eau diffusent par ces lacunes ou par ces sites interstitiels : c'est le mécanisme d'auto-diffusion (Petrenko et Whitworth, 1994a). Goto et al. (1986) ont cependant montré que l'autodiffusion se fait principalement par les interstitiels, au moins pour les températures supérieures à $-50^\circ C$.

• Les défauts protoniques et les défauts des atomes d'hydrogène.

Dans la glace, les atomes d'hydrogène ne respectent pas toujours les règles de Bernal et Fowler. Ces défauts peuvent conduire à la formation d'ions H_3O^+ et OH^- (défauts protoniques), ainsi qu'à la présence de deux atomes d'hydrogène ou bien à l'absence de ce type d'atome entre deux atomes d'oxygène (défauts de Bjerrum L et D, respectivement). Ces défauts sont représentés sur la Figure II-12.

Les défauts ioniques se forment par transfert d'un atome d'hydrogène d'un bout à l'autre d'une liaison H entre deux atomes d'hydrogène. Leur progression dans le réseau de la glace se fait par saut de protons entre molécules voisines (Figure II-13, a et b). Les défauts de Bjerrum peuvent être décrits comme des défauts d'orientation des molécules d'eau dans le réseau de la glace (Bjerrum, 1951). Par exemple sur la Figure II-12 a, la rotation d'une molécule d'eau d'un angle égal à l'angle HOH, autour d'un axe perpendiculaire au plan de la Figure II-, conduit à la formation d'une paire de défauts L et D. Ces défauts peuvent migrer dans le réseau de la glace, par rotation des molécules d'eau (Figure II-13, c et d).

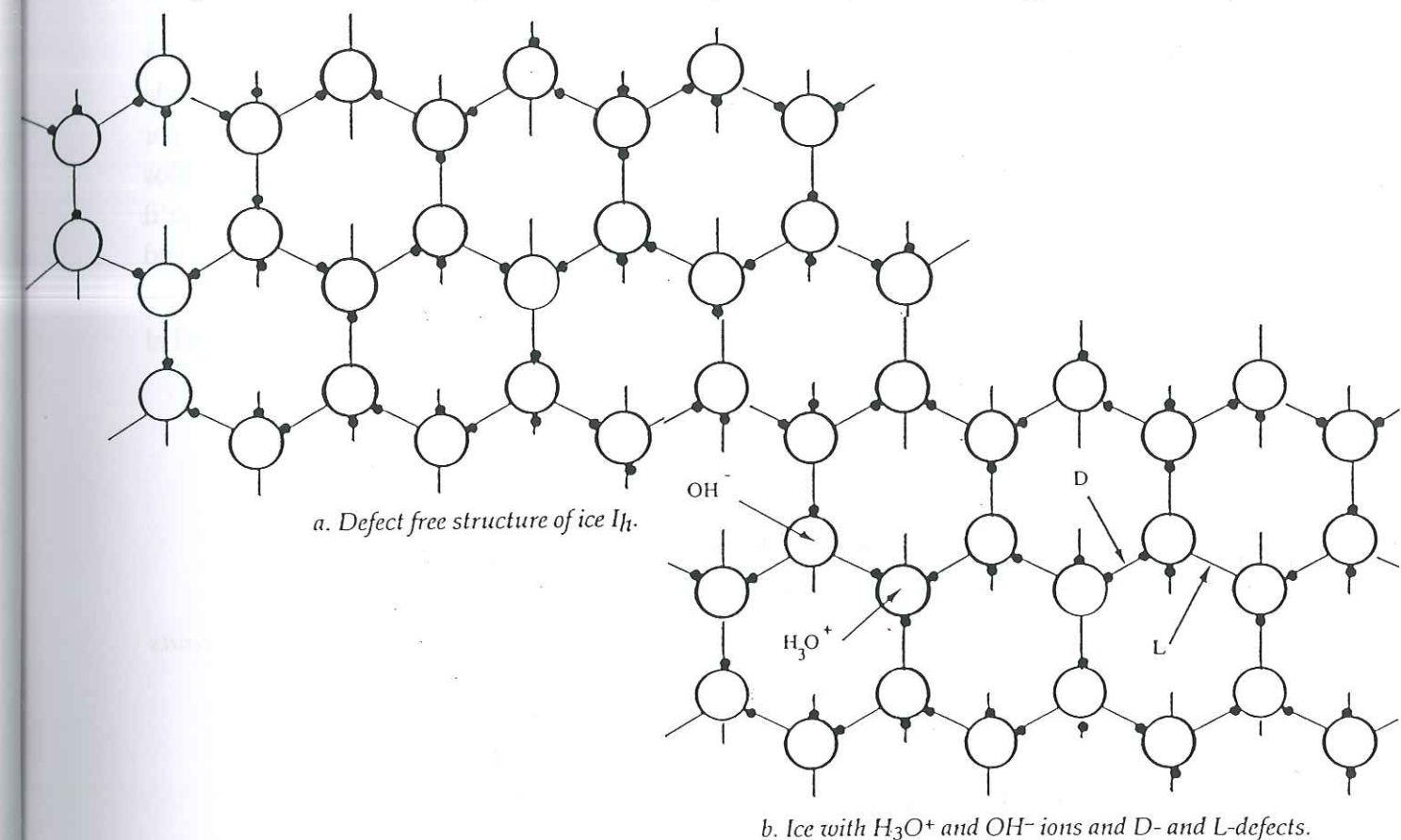


Figure II-12. La glace sans et avec défauts ponctuels : (a) structure idéale de la glace I_h ; (b) défauts protoniques (H_3O^+ et OH^-) et défauts de Bjerrum L et D dans la glace I_h .

• Impact des défauts ponctuels sur la structure locale de la glace.

Les énergies de formation des différents défauts ponctuels sont données au Tableau II-2. Elles correspondent à la formation ou à la suppression de liaisons hydrogène dans la glace, ainsi qu'à la réorganisation locale du réseau de la glace autour du défaut créé.

Tableau II- 2. Energies de formation des défauts ponctuels dans la glace (d'après Petrenko, 1993 et 1994).

Type de défaut	Energie de formation (kJ/mol)
Lacune	44,3
Interstitiel	57,8
Paire H_3O^+/OH^-	96,3
Paire L/D	66,5

L'énergie de formation d'une lacune de Shottky par exemple, peut se traduire en première approximation par l'énergie nécessaire pour retirer une molécule d'eau du volume de la glace pour la placer vers sa surface. Autour du défaut créé, le nombre de liaisons H par molécule d'eau diminue donc de 4 à 2. Les forces entre les atomes voisins sont alors plus faibles, ce qui conduit à une relaxation du réseau autour du défaut (Petrenko, 1994). Quelqu'il soit, un défaut ponctuel entraîne une telle relaxation locale du réseau cristallin (Evtushenko and Petrenko, 1991). Dans le cas d'un défaut L par exemple, la distance O-O est de 3,17 Å, au lieu de 2,76 Å dans la glace cristalline parfaite (Plummer, 1992).

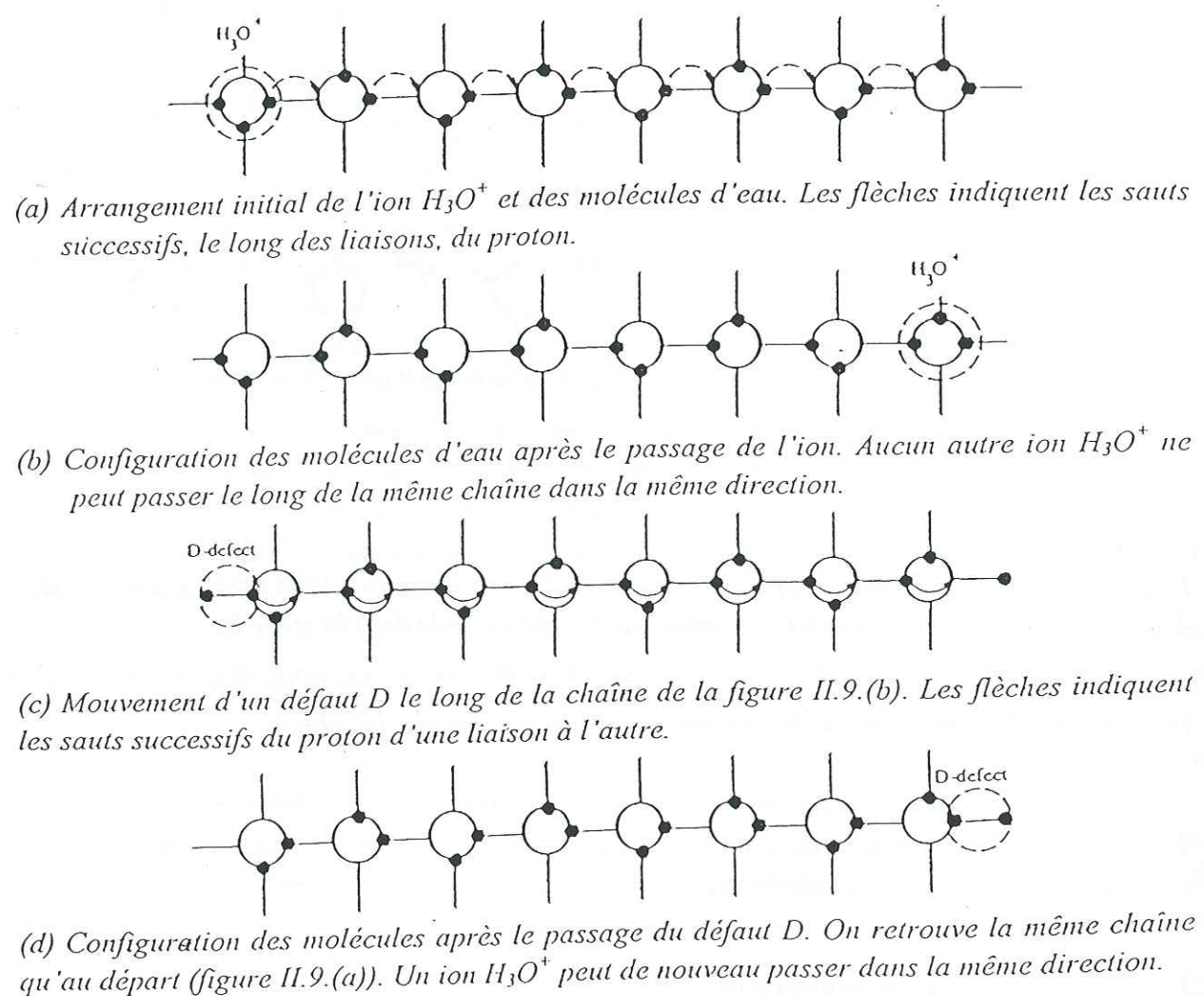


Figure II-13. Déplacement de défauts ponctuels dans la glace : (a, b) mouvement d'un défaut H_3O^+ ; (c, d) mouvement d'un défaut D le long d'une chaîne de liaisons H.

II- 2.3.2 Les dislocations.

La Figure II-14 illustre à deux dimensions ce qu'on appelle une dislocation (d'après Kittel, 1986).

Dans un cristal réel, une dislocation correspond à un alignement de défauts ponctuels produit par le glissement d'un plan d'atomes sur un autre. Un tel glissement est schématisé sur la Figure II-15, d'après Petrenko et Whitworth (1994b).

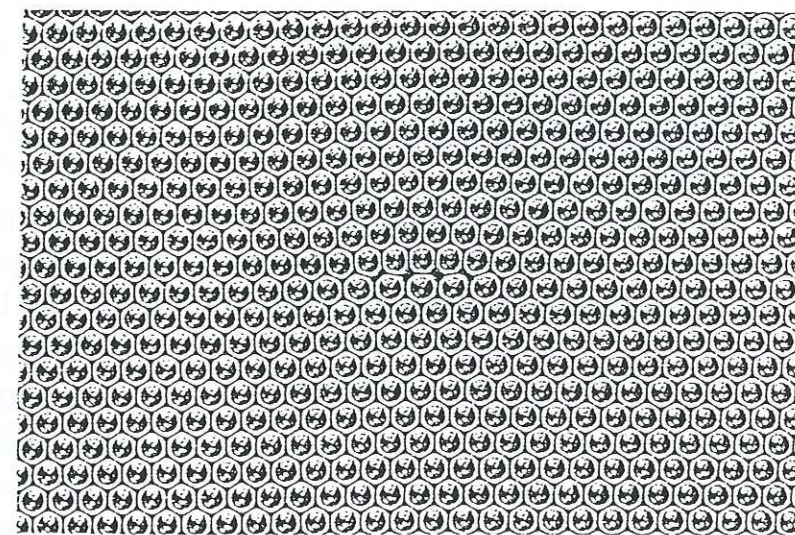


Figure II-14. Dislocation dans un plan d'atomes. La dislocation est plus visible si l'on tourne la page de 30° dans le plan et qu'on observe le plan horizontalement à faible angle d'incidence (d'après Kittel, 1986).

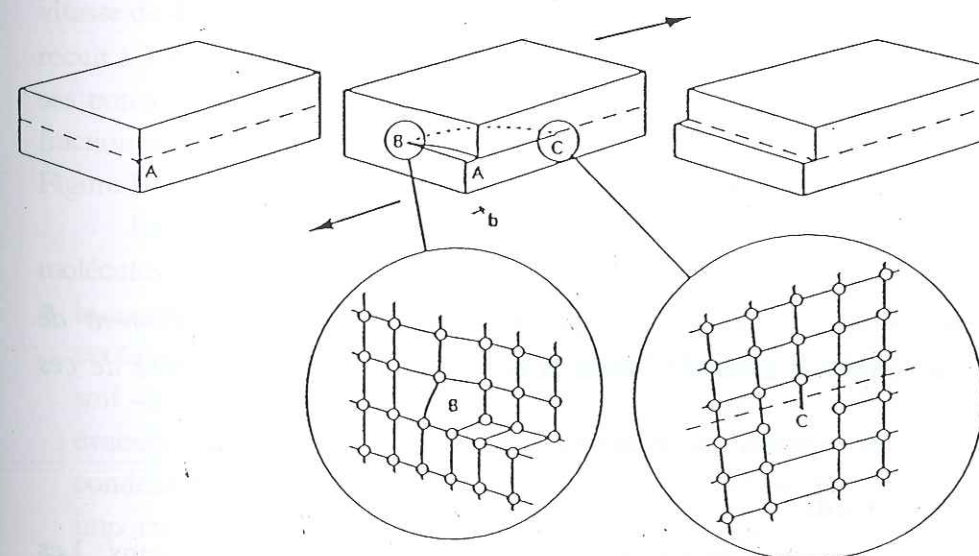


Figure II-15. Dislocation (ligne ABC), produite par le glissement d'un plan d'atomes sur un autre.

La ligne BC marque la frontière entre la région du plan déplacé (ABC) et le reste du plan : elle porte le nom de dislocation. La présence d'une dislocation provoque une distorsion élastique dans tout le cristal, mais la déformation est maximale le long de la ligne BC. La longueur sur laquelle le glissement s'est effectué, et l'orientation de ce dernier, sont représentés par un vecteur \vec{b} appelé le vecteur de Burgers de la dislocation. Si la dislocation est parallèle à \vec{b} (par exemple en B), on parle de dislocation vis. Si au contraire elle est perpendiculaire à \vec{b} (comme au point C), on parle de dislocation coin. En général, une dislocation a deux composantes, vis et coin. Une dislocation coin peut être imaginée comme la ligne suivant laquelle se finirait un demi-plan d'atomes qui aurait été ajouté à l'intérieur du cristal, comme le montre l'agrandissement de la région du point C sur la Figure II-15. Une dislocation vis se manifeste quant à elle par une distorsion du réseau de la glace (agrandissement de la région B sur la Figure II-15). Dans la glace, la plupart des dislocations se forment par déplacement du plan de base (0001) (Glen et Perutz, 1954), le déplacement des autres plans étant difficile (Higashi, 1969 ; Duval et al., 1983).

Le regroupement de dislocations peut se traduire par l'apparition de sous-joints, qui consistent en une légère désorientation dans l'empilement de plans successifs. La désorientation de réseau associée est de l'ordre d'une fraction de degré, voire de minute d'angle. Sur la Figure II-16, le sous-joint d'angle Θ est formé par le regroupement de dislocations caractérisées par un vecteur de Burgers de norme b et espacées d'une distance D égale à b/Θ .

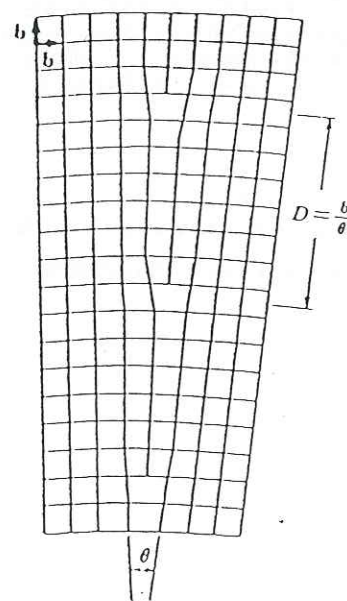


Figure II-16. Représentation d'un sous-joint d'angle Θ constitué par le regroupement de dislocations espacées d'une distance $D=b/\Theta$ (b étant la norme du vecteur de Burgers de ces dislocations).

II- 2.3.3 Les joints de grains.

La glace naturelle est constituée de plusieurs cristaux, qu'on appelle des grains. Les plans de contacts entre deux grains constituent des défauts planaires, appelés les joints de grains. Lorsque trois grains sont en contact, on parle de joint triple (le défaut n'est alors plus

forcément planaire). La géométrie (forme et dimensions) et l'orientation des grains dépend du mode de formation de la glace ainsi que de son histoire thermique. Ainsi dans un cristal recuit, les grains s'orientent pour former des joints plats afin de minimiser l'énergie de surface. Les joints de grains constituent des sites d'incorporation privilégiés d'impuretés, et notamment les joints triples. Ainsi Wolff et al. (1988) ont mesuré dans la glace antarctique des concentrations de SO_4^{2-} bien plus importantes aux joints triples que dans les grains de glace eux-mêmes.

II- 2.4 Morphologie de la glace.

Les propriétés des cristaux de glace reposent également sur certaines de leurs caractéristiques macroscopiques, notamment leur porosité et leur surface spécifique. Ces paramètres dépendent des conditions de formation de la glace ainsi que de son histoire thermique.

II- 2.4.1 Porosité de la glace.

La porosité de la glace est la présence d'espaces vides dans son volume. La glace formée par condensation de vapeur d'eau est particulièrement poreuse. Les pores se forment lorsque des molécules de vapeur d'eau viennent s'adsorber à la surface de la glace et s'incorporent dans des sites de la glace proches de leur point d'impaction (Witten et Sanders, 1981), qui ne correspondent pas forcément à des sites donnant un arrangement compact. La glace est donc poreuse lorsque les molécules ne se déplacent pas suffisamment pour combler les trous formés. Dans une glace polycristalline (typiquement la glace formée par condensation de vapeur d'eau), deux types de porosités sont rencontrées : une porosité interne, dans le volume des grains, et une porosité externe, c'est-à-dire entre les grains de glace.

Keyser et Leu (1993) ont étudié la porosité interne des grains d'une glace formée à la vitesse de $4 \mu m/s$ par condensation de vapeur d'eau. L'échantillon a été déposé à 180 K, puis recuit à 200 K. A cette température de 200 K, l'échantillon possède une forte porosité interne, ses pores ayant une taille comprise entre 15 \AA et 265 \AA et occupant 32% du volume total. La fraction volumique de la glace occupée par les pores en fonction de leur taille est donnée sur la Figure II-17.

La porosité de la glace dépend fortement de sa température de formation, du flux de molécules d'eau s'impactant sur le condensat et de la température du recuit :

- la condensation d'une molécule d'eau libère de la chaleur latente. La valeur de cette chaleur est égale à celle de l'enthalpie de sublimation de la glace mesurée par Haynes et al. (1992), soit 48 kJ/mol . Or la glace est un mauvais conducteur thermique : la chaleur latente est évacuée difficilement, ce qui peut entraîner un réchauffement local de la surface du condensat. Ainsi dans une certaine mesure, plus le flux de molécules impactées est important, plus l'échauffement de la surface est conséquent : les molécules de la surface auront alors plus d'énergie thermique disponible pour se réarranger en une structure plus stable, plus organisée, qui minimise l'énergie de surface. Les défauts les plus instables sont

éliminés en premier : ces défauts sont les pores de plus faible diamètre (Keyser and Leu, 1993). La taille moyenne des pores internes de la glace augmente donc avec le flux de vapeur d'eau, mais la porosité interne du solide est globalement plus faible à cause de la disparition des petits pores.

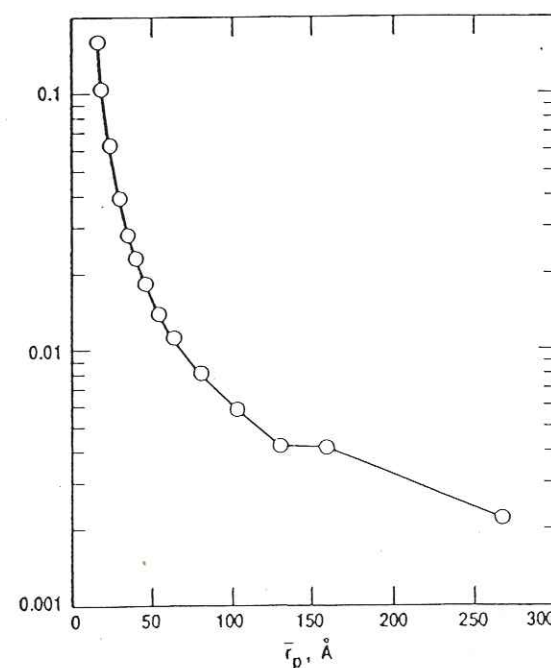


Figure II-17. Fraction volumique occupée par les pores de la glace à 200 K en fonction de leur taille moyenne.

- la chaleur latente de condensation est d'autant plus difficilement évacuée que la température est élevée, car la conductivité thermique de la glace diminue quand la température augmente. De plus, la mobilité des molécules augmente avec la température. Le réarrangement des molécules de surface est donc d'autant plus important que la température est élevée. La taille moyenne des pores est donc d'autant plus grande, et la porosité plus faible.
- le recuit de la glace (chauffage à une température supérieure à sa température de formation) a également le même effet sur la taille des pores internes, les pores de plus petit diamètre disparaissant en premier.

L'augmentation de la température de dépôt, de la vitesse de croissance de la glace et de la température de recuit ont donc les mêmes effets : augmenter la taille moyenne des pores internes tout en diminuant la porosité interne globale de la glace.

Le film de glace dont nous avons parlé ci-dessus (Kayser et Leu, 1993) possède également une porosité externe. A 200 K, les grains de glace, d'une taille moyenne de 5 μm , sont séparés par des espaces de l'ordre de 1 μm (Figure II-18 a). Le film a ensuite été recuit successivement à 215 K, 220 K et 230 K. L'évolution de sa porosité externe a été suivie par microscopie électronique à balayage (Figure II-18) et se traduit par une diminution nette de ce paramètre avec le recuit.

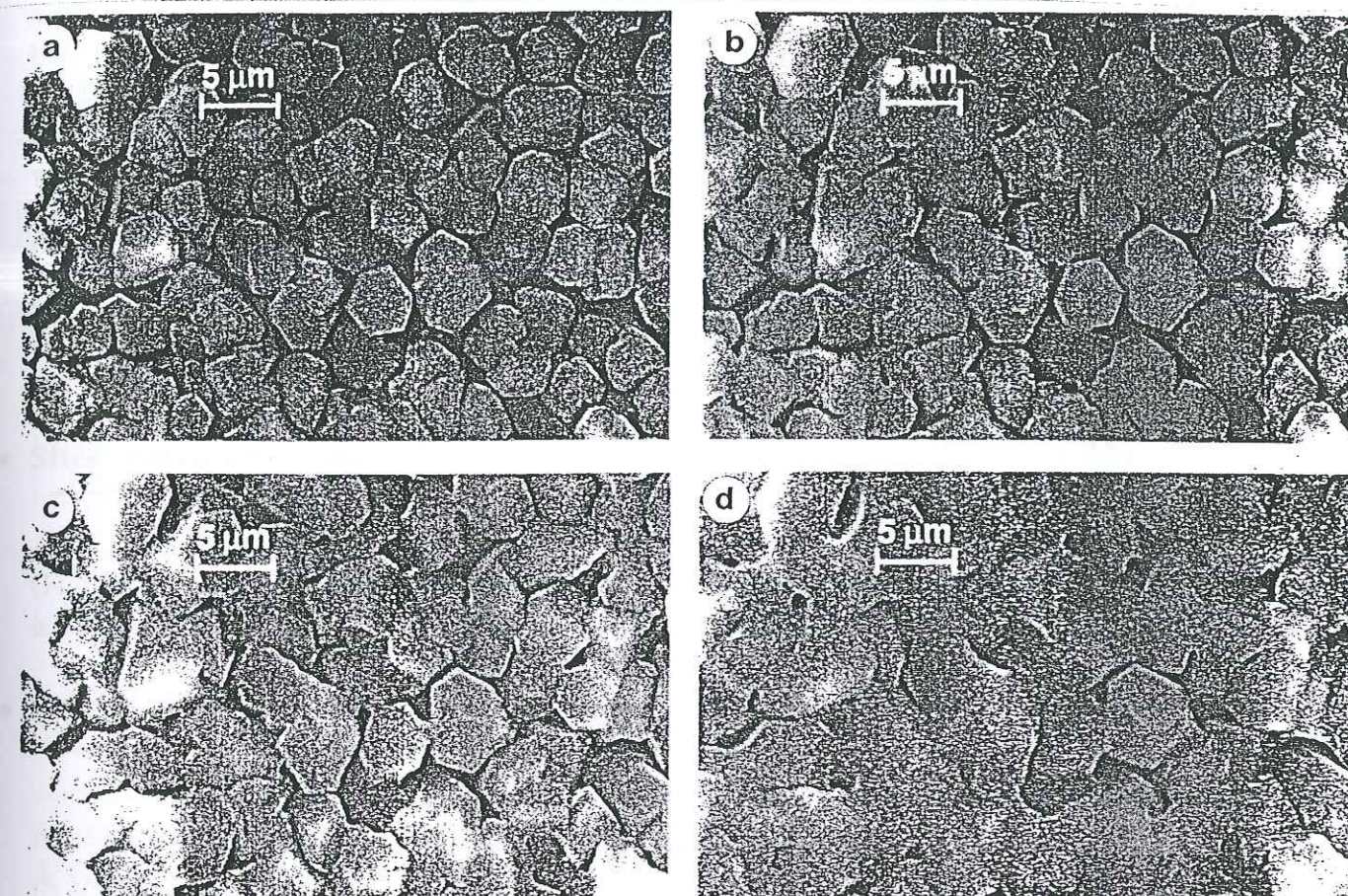


Figure II-18 : photographies de microscopie électronique à balayage d'un film de glace poreuse, formée par condensation de vapeur d'eau à 180 K. Ce film a été recuit à 200 K (a), 215 K (b) ; 220 K (c) et 230 K (d). A 200 K, la taille moyenne des grains est de 5 μm . Au fur et à mesure que la température est augmentée, des ponts se forment entre les grains et sont clairement visibles à 220 K. Pour des températures plus élevées, la transformation se poursuit et à 230 K il devient difficile de distinguer les grains individuels.

II- 2.4.2 Surface spécifique.

La surface spécifique d'un solide définit la surface réelle disponible pour l'adsorption d'un gaz par gramme de solide (m^2/g). Elle dépend donc de la morphologie de surface du solide (rugosité), de sa forme géométrique ainsi que de facteurs de volume comme la porosité. Ces paramètres dépendent des conditions de formation de la glace et de son histoire thermique. Les valeurs de surface spécifique de la glace peuvent donc être très différentes suivant le cas (Tableau II- 3). On notera que la glace formée par condensation de vapeur d'eau est caractérisée par une surface spécifique 400 fois supérieure à celle d'une glace monocristalline, ce qui peut notamment s'expliquer par la structure poreuse de ce premier type de glace.

Dans le cas particulier de la glace formée par condensation de vapeur d'eau, la surface spécifique du solide dépend notamment de la température du substrat : Mayer et Pletzer (1987) ont mesuré une grande différence entre les surfaces spécifiques de glaces formées à 77 K (400 m^2/g) et à 113 K (40 m^2/g). D'autres paramètres qui influent beaucoup sur la surface spécifique

sont le flux de vapeur d'eau et l'histoire thermique de la glace. Ainsi un recuit de ces échantillons aura notamment pour effet de diminuer leur surface spécifique, en favorisant l'organisation des molécules du solide et la fermeture des pores de plus petits diamètres, et en diminuant leur porosité externe (cf paragraphe 2.4.1). Par exemple, une glace formée par condensation de vapeur d'eau à 180 K aura une surface spécifique de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ à 200 K, qui diminue vers la valeur de $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ après un recuit à 220 K (Keyser and Leu, 1993).

Tableau II- 3 : comparaison des valeurs des surfaces spécifiques de la glace pour différents modes de formation.

Type de glace	Surface spécifique (m^2/g)	Auteurs
Neige naturelle froide, non transformée (glace cristalline)	0,03 à 1	Cabanes (1998)
Broyage de monocristaux à 77 K	1	Chaix et Dominé (1997)
Vapeur condensée à 77 K (glace amorphe)	400	Mayer et Pletzer (1987)

II- 3. Sites d'incorporation des gaz HX ($X=Cl$ ou Br) dans la glace : hypothèses.

Bien que l'eau liquide soit un très bon solvant pour de nombreuses substances, les solubilités d'impuretés sont en général faibles dans la glace. La plupart des espèces dissoutes dans l'eau sont rejetées à l'interface de solidification quand l'eau gèle et éventuellement dans la phase gazeuse dans le cas d'espèces volatiles (Seidensticker, 1972 ; Gross, 1977). Elles peuvent également précipiter sous la forme d'une phase différente de la glace, à l'intérieur de la glace elle-même. Enfin, certaines impuretés plus solubles peuvent former une phase homogène avec la glace, appelée solution solide de cet élément dans la glace : il s'agit de certains acides (HF , HCl , HBr), de l'ammoniac (NH_3), de certaines bases (KOH , $NaOH$) et de certains de leurs dérivés (NH_4F).

Il existe un grand nombre de techniques expérimentales pour étudier les structures cristallines à l'échelle moléculaire (microscopie électronique à transmission haute résolution, microscopie à effet tunnel, microscopie à force atomique, spectroscopie d'absorption X...). Cependant aucune de ces techniques n'a été appliquée avec succès à l'étude de la structure des solutions solides dans la glace. Les sites d'incorporation des substances solubles dans la glace, comme les acides HX ($X=Cl$ ou Br), sont donc inconnus. L'objet de ce paragraphe est donc de présenter les sites cristallographiques d'incorporation potentiels de telles espèces dans la glace, ainsi que l'état des connaissances actuel sur les sites les plus probablement occupés par HCl et HBr dans ce solide.

II- 3.1 Sites substitutionnels et interstitiels de la glace.

Que HX soit incorporé de façon moléculaire (la molécule HX se conserve) ou ionique (HX se dissocie en ions H^+ et X^-), deux types de sites d'incorporation d' HX dans la glace sont possibles : les sites substitutionnels, où une molécule d' HX se substitue à une molécule d'eau, et les sites interstitiels, où une molécule HX s'incorpore en interstice parmi les molécules d' H_2O constituant le réseau de la glace.

• Sites substitutionnels.

Dans le réseau de la glace I_h , un site de substitution offre une coordination tétraédrique (Figure II-19 A). La distance entre le centre de ces sites et leur premier voisin oxygène est égale à la distance entre deux molécules d'eau dans le réseau de la glace, soit $2,76 \text{ \AA}$.

• Sites interstitiels.

La maille de la glace I_h présente 3 sites interstitiels (Figure II-19 B). Deux sont octaédriques (sites (P) et (Q)) ; la distance de leur centre au premier voisin oxygène est de $2,95 \text{ \AA}$. Le troisième (site (R)) est tétraédrique ; par rapport à son centre, son premier voisin oxygène est situé à $2,31 \text{ \AA}$ (Thibert, 1996).

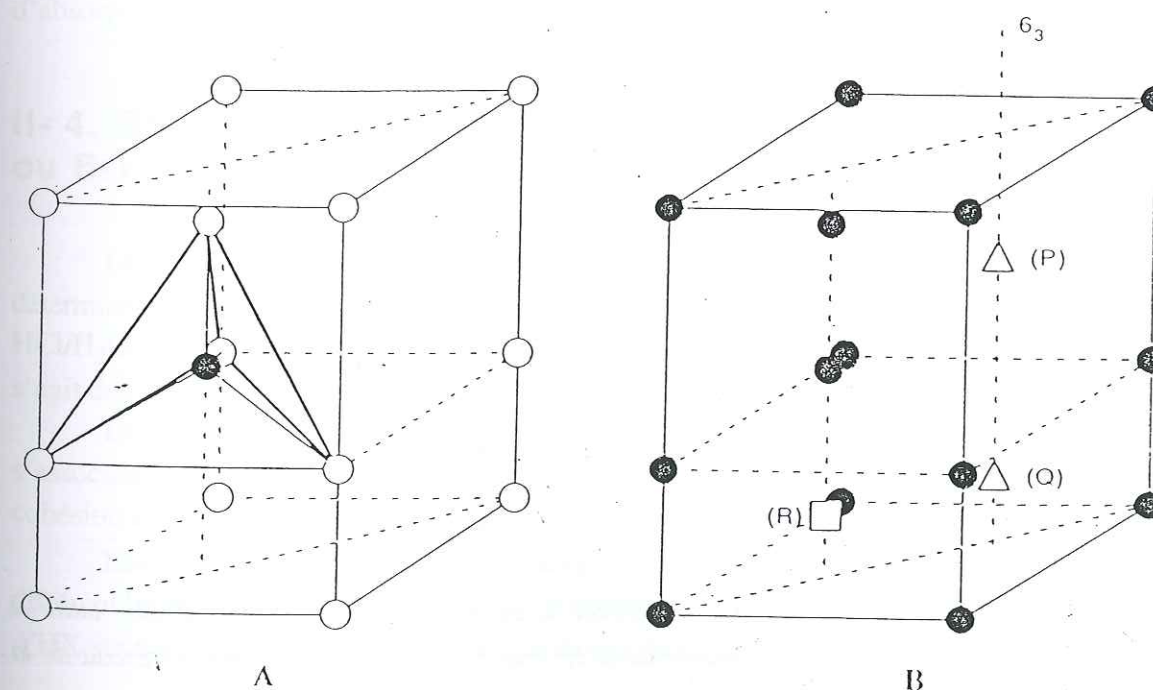


Figure II-19. Sites d'incorporation possibles de HX dans la maille de la glace : (A) 1 site substitutionnel ; (B) 3 sites interstitiels, P et Q qui sont octaédriques et R qui est tétraédrique.

Le Tableau II- 4 donne les distances des centres des sites à leurs premiers voisins pour les différents sites d'incorporation d' HX dans la glace, ainsi que les nombres de ces voisins, c'est-à-dire les nombres de coordination des différents sites.

Tableau II- 4. Sites d'incorporation interstitiels et substitutionnel d' HX ($X=Cl$ ou Br) dans la glace : distances des centres des sites à leurs premiers voisins oxygène, et nombres de coordination associés.

	Site substitutionnel	Sites interstitiels	
Nombre de coordination	4	6	4
Distance du centre du site aux premiers voisins O	2,76 Å	2,95 Å (sites P et Q)	2,31 Å (site R)

II- 3.2 Sites d'incorporation et thermodynamique : cas de HCl .

Des données de spectroscopie infrarouge (Horn et al., 1992) montrent qu' HCl est incorporé dans la glace sous forme ionique au-dessus de 110 K. Aux températures d'intérêt atmosphérique ($T > 188$ K), HCl semble donc se comporter comme un électrolyte fort dans le réseau de la glace, en s'ionisant totalement. Dans l'hypothèse où HCl se substitue à H_2O dans la glace et y est ensuite ionisé (Figure II-20), un défaut L se crée simultanément à son incorporation étant donné que HCl ne possède qu'un seul proton. La dissociation ionique d' HCl qui suit conduit à la formation des ions H_3O^+ et Cl^- .

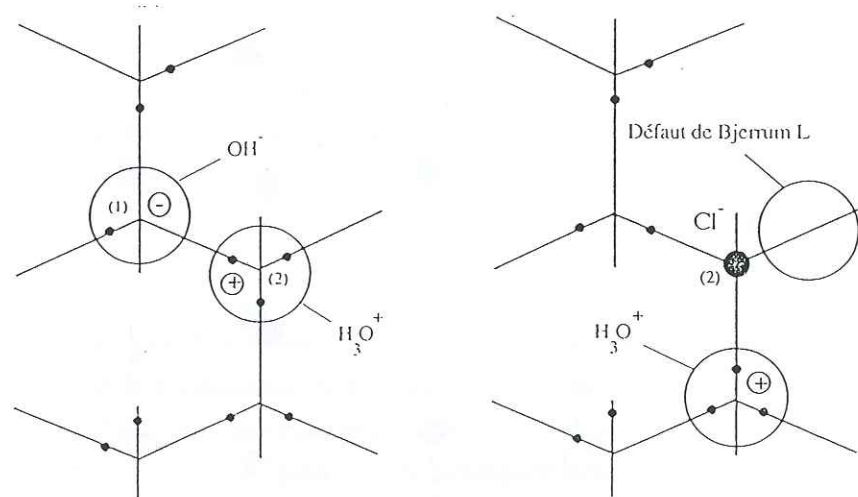


Figure II-20. Formation d'un défaut de Bjerrum L et d'un défaut ionique H_3O^+ suite à l'incorporation substitutionnelle d'une molécule d' HCl et à sa dissociation dans le réseau de la glace I_h .

Dans le cas donc, où HCl est incorporé en site substitutionnel et est dissocié ioniquement, les entités qui lui sont associées sont alors les ions H_3O^+ et Cl^- ainsi qu'un défaut L . Au Chapitre 1, nous avons vu que la solubilité d' HCl dépend du paramètre n , qui représente

le nombre d'entités associées à la molécule HCl incorporée dans la glace. Dans l'hypothèse où HCl est incorporé en site substitutionnel et qu'il reste à l'état moléculaire, n est égal à 2, les entités créées étant HCl et un défaut L . Par contre si HCl est dissocié sous forme ionique, comme cela est le plus probable à plus de 110 K, n est égal à 3 (les entités étant les ions H_3O^+ et Cl^- , et un défaut L).

Or, comme nous l'avons vu au Chapitre 1, les valeurs expérimentales de solubilité d' HCl dans la glace obtenues par Thibert et Dominé (1997) montrent que $n=2,73$. Ainsi si HCl prend place en site substitutionnel, il ne peut être que partiellement dissocié. Comme on ne détecte pas la trace d' HCl moléculaire par spectroscopie infrarouge (Delzeit et al., 1993), il est donc plus probable que HCl soit incorporé en site interstitiel. Cette hypothèse reste à confirmer, notamment par des mesures expérimentales.

En conclusion, très peu d'informations sont actuellement disponibles sur la structure des solutions solides d' HX dans la glace. Il serait donc nécessaire d'obtenir des données expérimentales, par exemple au moyen de la spectroscopie d'absorption X : cette technique permet de caractériser l'environnement d'une espèce dans un solide (distances aux premiers voisins et nombres de coordination associés) et est donc à priori adaptée au présent problème. Cependant il est nécessaire de disposer d'une limite de détection suffisante pour détecter les très faibles concentrations d' HX incorporées dans la glace. Ces concentrations sont en effet de l'ordre de quelques dixièmes à quelques dizaines de ppm molaires (parties par million). Les expériences de spectroscopie d'absorption X pourraient donc être réalisées sur l'anneau synchrotron ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) de Grenoble, qui est la source de rayons X la plus puissante au monde : la ligne ID26 est notamment dédiée à la spectroscopie d'absorption X dans des milieux très dilués.

II- 4. Structures cristallographiques des hydrates d' HX ($X=Cl$ ou Br).

Les structures cristallographiques des hydrates $HX.nH_2O$ ($X=Cl$ ou Br) ont toutes été déterminées par diffraction de rayons X . Rappelons que les hydrates connus pour le système HCl/H_2O sont les mono-, di-, tri- et hexa-hydrates d' HCl , et pour le système HBr/H_2O , il s'agit des mono-, di-, tri- et tétra-hydrates d' HBr .

Dans ces solides, les molécules HX sont dissociées en ions H^+ et X^- . Les protons s'associent avec des molécules d'eau pour former des ions H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ et $H_9O_4^+$. La cohésion cristalline est assurée par des liaisons hydrogène $O-H...X^-$.

Les hydrates d' HX cristallisent dans différentes structures, le groupe d'espace étant différent pour chacune des valeurs de n . Remarquons enfin que les monohydrates et dihydrates d' HX sont isostructuraux, ce qui n'est pas le cas des trihydrates d' HX .

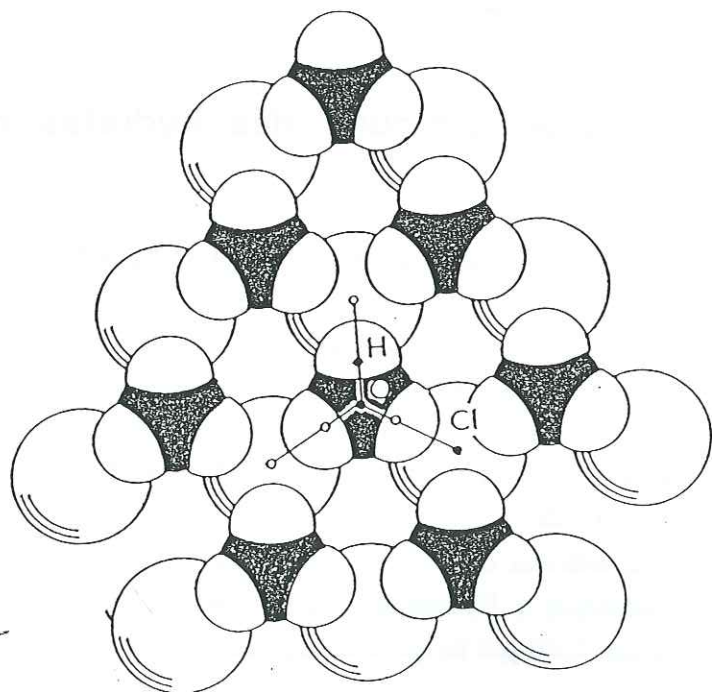
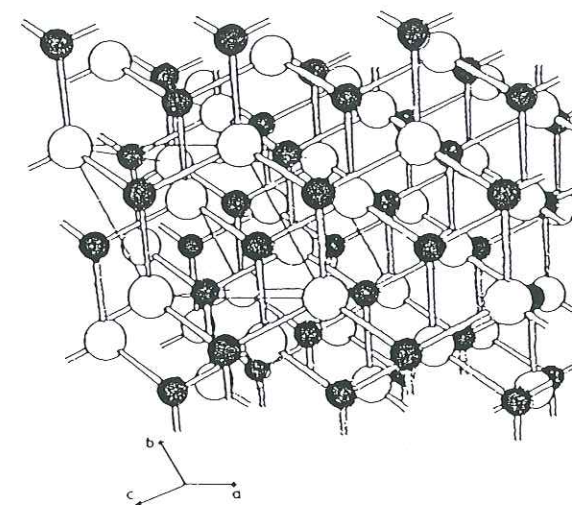
II- 4.1 Les monohydrates d' HCl et d' HBr .

Les structures des monohydrates d' HX ($X=Cl$ ou Br) ont respectivement été déterminées par Koon et Carpenter (1959) et par Lundgren (1970). Ces cristaux ont une structure rhomboédrique, du groupe d'espace $R\bar{3}m$. Les protons formés par la dissociation ionique des molécules d' HX s'associent avec des molécules d'eau pour constituer des ions H_3O^+ . Ces ions hydronium établissent, à travers leurs groupements OH , des liaisons H avec les 3 ions X^- plus proches voisins. Les ions X^- ont également 3 plus proches voisins oxygène. La formule appropriée pour ces hydrates est donc $H_3O^+X^-$. La structure de ces solides peut être décrite en terme de couches successives d'ions H_3O^+ et X^- , empilées alternativement (Figure II-21). Le Tableau II- 5 donne les distances $O-X$ des liaisons $O-H...X$ de ces solides et les coordinences associées à ces liaisons.

Tableau II- 5. Distances $O-X$ des liaisons $O-H...X$ dans les monohydrates d' HCl et d' HBr et coordinence de ces liaisons.

	Monohydrate d' HCl ($T=-35^\circ C$)	Monohydrate d' HBr ($T=-182^\circ C$)
Distance $O-X$	2,95 Å	3,10 Å
Coordinence	3	3

On notera que pour le monohydrate d' HBr , la distance de l'ion Br^- à ses seconds voisins oxygène est de 3,49 Å, et que la plus petite distance entre deux ions Br^- est de 5,06 Å. La structure cristallographique des monohydrates d' HX est schématisée sur la Figure II-22.

Figure II-21. Structure en couches des monohydrates d' HX : vue d'une couche le long de l'axe (111).Figure II-22. Structure cristallographique des monohydrates d' HX ($X=Cl$ ou Br). Les cercles noirs représentent les atomes d'oxygène et les autres cercles correspondent aux ions X^- . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.II- 4.2 Les dihydrates d' HCl et d' HBr .

Les structures des dihydrates d' HX ($X=Cl$ ou Br) ont respectivement été déterminées par Lundgren et Olovsson (1967a) et Lundgren (1970). Ces cristaux ont une structure monoclinique, du groupe d'espace $P2_1/c$. Les molécules d'eau s'associent par paires avec les protons provenant de la dissociation ionique des molécules d' HX , par des liaisons H très courtes (dans ces liaisons la distance entre deux atomes d'oxygène est de 2,41 Å) : des ions $H_5O_2^+$ sont ainsi formés. La structure des dihydrates d' HX correspond à un empilement de couches plissées d'ions X^- assemblées par des liaisons H aux ions $H_5O_2^+$. La formule appropriée pour ces composés est donc $H_5O_2^+X^-$. Cependant dans cette structure, les distances $O-X$ ne sont pas toutes similaires. Deux types d'atomes d'oxygène notés O_1 et O_2 peuvent être définis (Figure II-23). Chacun de ces deux types d'atomes établit des liaisons H avec deux ions X^- voisins, deux liaisons dans lesquelles les distances $O-X$ sont différentes. Au total, les dihydrates d' HX présentent donc 4 distances $O-X$ différentes. Ces distances sont données au Tableau II- 6, avec les coordinences qui leur sont associées.

Tableau II- 6. Distances $O-X$ des liaisons $O-H...X$ et coordinence associées dans les dihydrates d' HX . Les oxygènes O_1 et O_2 sont définis sur la Figure II-23.

	Dihydrate d' HCl ($T=-187^\circ C$)	Dihydrate d' HBr ($T=-190^\circ C$)
Distance $O-X$	$d(O_1-Cl) = 3,04$ et $3,06$ Å $d(O_2-Cl) = 3,208$ et $3,242$ Å	$d(O_1-Br) = 3,188$ et $3,212$ Å $d(O_2-Br) = 3,208$ et $3,242$ Å
Coordinence	1 pour chaque longueur	1 pour chaque longueur

Notons que pour le dihydrate d' HBr , la plus courte distance de Br à ses seconds voisins oxygène est de 3,58 Å, et que la plus courte distance entre deux ions Br^- est de 4,72 Å.

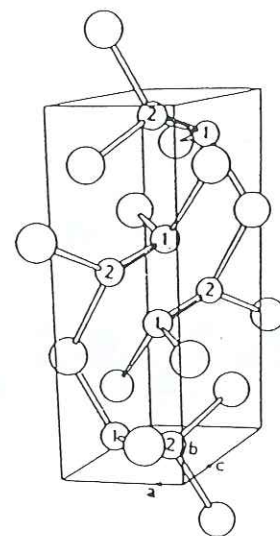


Figure II-23. Structure cristallographique des dihydrates d' HX ($X=Cl$ ou Br). Les cercles foncés et numérotés correspondent aux atomes d'oxygène. Les plus grands cercles représentent les ions X^- . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

II- 4.3 Les trihydrates d' HCl et d' HBr .

Les trihydrates d' HCl et d' HBr ne sont pas isostructuraux. Leurs structures respectives ont été déterminées par Lundgren et Olovsson (1967b) et par Lundgren (1970).

II- 4.3.1 Le trihydrate d' HCl .

Le trihydrate d' HCl a une structure monoclinique, du groupe d'espace Cc . HCl étant dissocié ioniquement en H^+ et Cl^- , les deux tiers des molécules d'eau du solide s'apparient par des liaisons H très courtes (2,43 Å) avec les protons et forment des agrégats $H_5O_2^+$. Ces ions sont liés entre eux par l'intermédiaire du tiers de molécules d'eau restant. Ces groupements s'associent par des liaisons H qui assurent ainsi la cohésion du cristal. Les ions $H_5O_2^+$ et les molécules d'eau établissent des liaisons H avec les ions Cl^- , suivant le schéma de la Figure II-24. La formule appropriée pour le trihydrate d' HCl est donc $H_5O_2^+ Cl^- \cdot H_2O$.

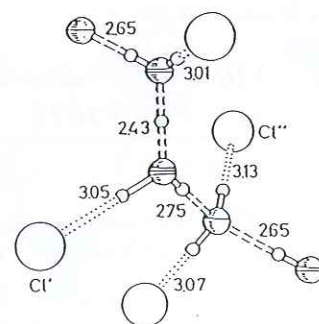


Figure II-24. Liaisons dans le trihydrate d' HCl . Les plus grands cercles représentent les atomes de chlore, et les cercles foncés les atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène striés de 2 et de 3 traits forment les ions $H_5O_2^+$. Ceux striés d'un seul trait appartiennent aux molécules d'eau. Les plus petits cercles correspondent aux atomes d'hydrogène.

Les distances entre premiers voisins oxygène et brome peuvent prendre 4 valeurs. Elles sont données au Tableau II- 7, avec les coordinences qui leurs sont associées.

Tableau II- 7. Distances $O-Cl$ des liaisons $O-H...Cl$ dans le trihydrate d' HCl et coordinences associées. Les atomes d'oxygène numérotés 1, 2 et 3 correspondent respectivement à ceux striés 1, 2 et 3 fois sur la Figure II-24.

Trihydrate d' HCl	
Distance $O-Cl$	$d(Cl-O(1)) = 3,132 \text{ Å}$ et $3,074 \text{ Å}$ $d(Cl-O(2)) = 3,012 \text{ Å}$ $d(Cl-O(3)) = 3,053 \text{ Å}$
Coordinence	1 pour chaque liaison

La structure cristallographique globale du trihydrate d' HCl est représentée sur la Figure II-25.

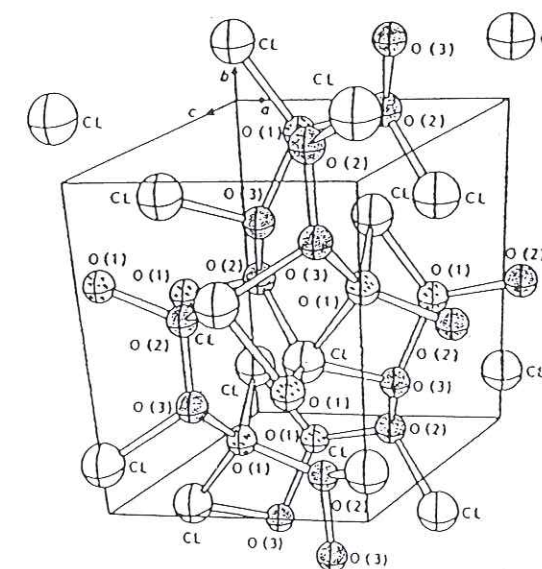


Figure II-25. Structure cristallographique du trihydrate d' HCl ($H_5O_2^+ Cl^- \cdot H_2O$). Les grands cercles représentent les ions Cl^- . Les cercles (1) en pointillés sont les atomes d'oxygène de H_2O . Les cercles (2) et (3) grisés sont les atomes d'oxygène des ions $H_5O_2^+$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

II- 4.3.2 Le trihydrate d' HBr .

La structure du trihydrate d' HBr est orthorhombique, du groupe d'espace $Aba2$. Comme dans le trihydrate d' HCl , les deux-tiers des molécules d'eau du trihydrate d' HBr sont couplées avec les protons provenant de la dissociation ionique des molécules d' HBr , par une liaison $O-H...O$ courte (2,473 Å) : des ions $H_5O_2^+$ sont ainsi formés. Ces ions s'associent par liaisons H dans tout le réseau cristallin et donnent au solide une structure en couches. Les ions Br^- et le tiers restant de molécules d'eau se lient à ces couches, chacun se liant respectivement de part et d'autre des ions $H_5O_2^+$ suivant le schéma de la Figure II-26. On remarque bien ici la différence

de configuration avec le trihydrate d' HCl , dans lequel les ions Cl^- et les molécules d'eau sont disposés différemment par rapport aux ions $H_5O_2^+$. La formule appropriée du trihydrate d' HBr est donc $H_5O_2^+ Br^- \cdot H_2O$.

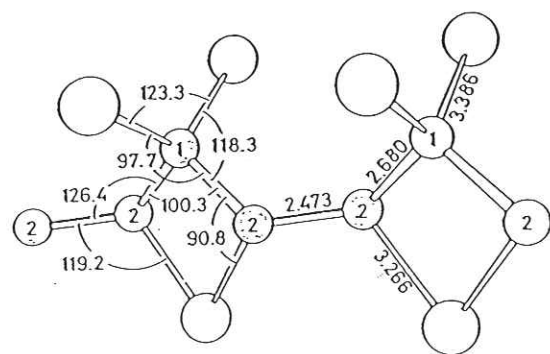


Figure II-26. Liaisons dans les entités $H_5O_2^+ Br^- \cdot H_2O$ constituant le trihydrate d' HBr . Les plus grands cercles représentent les atomes de brome. Les atomes d'oxygène, numérotés (1) et (2), appartiennent respectivement aux molécules d'eau et aux ions $H_5O_2^+$.

Le Tableau II- 8 regroupe les distances O-Br des liaisons O-H...Br de ce solide et les coordinences qui leurs sont associées.

Tableau II- 8. Distances O-Br dans les liaisons O-H...Br du trihydrate d' HBr et coordinences associées à ces distances. Les numérotations des atomes d'oxygène correspondent à celles de la Figure II-26.

Trihydrate d' HBr		
Distance O-Br	$d(Br-O(1)) = 3,386 \text{ \AA}$	$d(Br-O(2)) = 3,266 \text{ \AA}$
Coordinence	2	2

Notons que la distance de l'ion Br^- à ses seconds voisins oxygène est de $3,50 \text{ \AA}$, et que la plus courte distance entre deux ions Br^- est de $5,96 \text{ \AA}$. La Figure II-27 représente la structure cristallographique globale du trihydrate d' HBr . On voit que cette structure consiste en la répétition de l'empilement d'une couche d'ions $H_5O_2^+$, d'une couche de molécules d'eau et d'une couche d'ions Br^- .

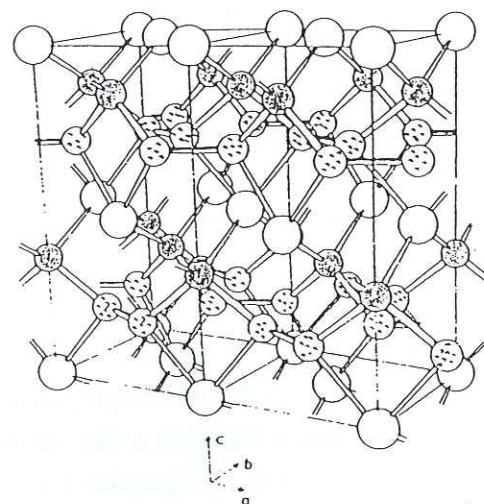


Figure II-27. Structure cristallographique du trihydrate d' HBr . Les plus grands cercles correspondent aux ions Br^- . Les cercles grisés numérotés (1) et les cercles (2) en pointillés, représentent les atomes d'oxygène des molécules d'eau et ceux des ions $H_5O_2^+$, respectivement. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

II- 4.4 L'hexahydrate d' HCl .

La structure de l'hexahydrate d' HCl a été déterminée par Taesler et Lundgren (1978). Ce cristal est orthorhombique, du groupe d'espace $Pbcm$. Dans ce composé, le proton provenant de la dissociation ionique d' HCl , forme un ion hydronium avec une molécule d'eau. Cet ion établit des liaisons H avec 3 autres molécules d'eau dans une configuration pyramidale, pour former l'ion $H_9O_4^+$. L'ion ainsi formé établit à son tour des liaisons H avec deux molécules d'eau supplémentaires. Les complexes résultant sont associés entre eux par des liaisons H et forment dans le réseau cristallin des couches de chaînes d'anneaux plissés contenant chacun 6 molécules d'eau (Figure II-28). Sur cette Figure II-, un tel anneau est formé par les atomes d'oxygène numérotés 2, 3, 4, 1, 4 et 3. De part et d'autre, ces chaînes établissent des liaisons H avec les ions Cl^- . La formule appropriée pour ce composé est donc $H_9O_4^+ Cl^- \cdot 2H_2O$.

Le Tableau II- 9 regroupe les valeurs des distances O-Cl des liaisons O-H...Cl de ce composé, et les coordinences associées à ces liaisons.

Tableau II- 9. Distances O-Cl des liaisons O-H...Cl dans l'hexahydrate d' HCl , et coordinences associées.

Hexahydrate d' HCl ($T=87 \text{ K}$)			
Distance O-Cl	$3,142 \text{ \AA}$	$3,203 \text{ \AA}$	$3,224 \text{ \AA}$
Coordinence	2	2	2

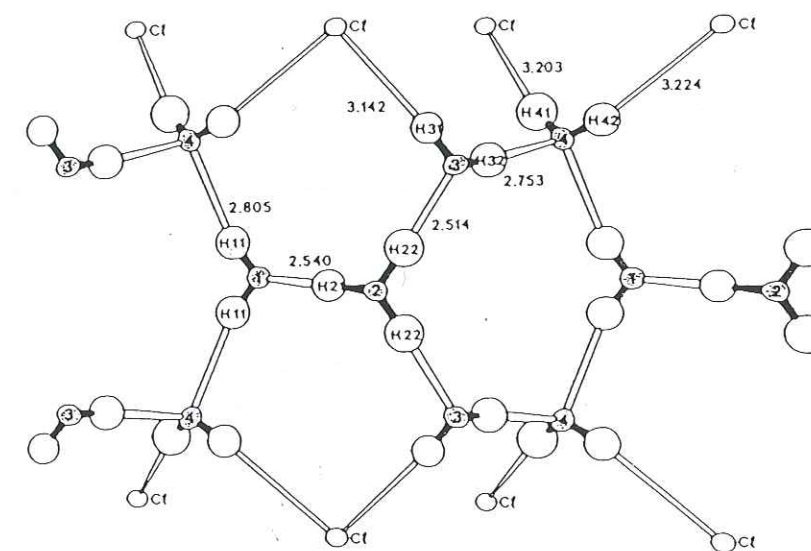


Figure II-28. Configurations des liaisons autour du complexe $H_9O_4^+$ dans l'hexahydrate d' HCl . Les cercles numérotés et grisés correspondent aux atomes d'oxygène.

La structure cristallographique globale résultante est ainsi un empilement de couches d'anneaux tels que ceux de la Figure II-28, comme le montre la Figure II-29.

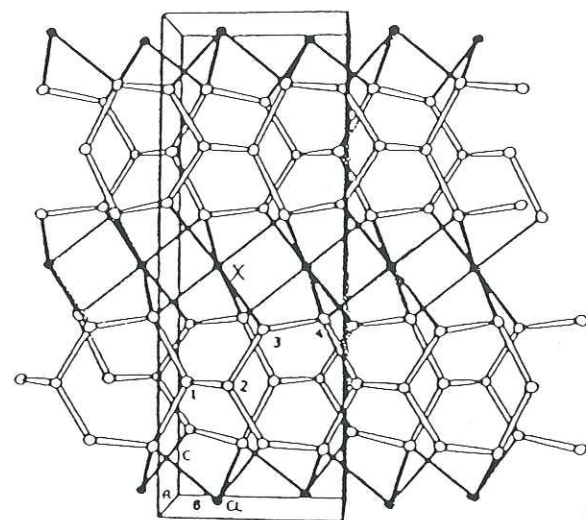


Figure II-29. Structure cristallographique de l'hexahydrate d'HCl. Les atomes de chlore sont les noeuds noirs situés au centre des zones en traits plus foncés. Les atomes d'oxygène sont les autres noeuds (les numéros correspondent à ceux de la Figure II-28). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

II- 4.5 Le tétrahydrate d'HBr.

La structure du tétrahydrate d'HBr a été déterminée par Lundgren et Olovsson (1968). Ce composé cristallise dans une structure monoclinique, dans le groupe d'espace $P2_1$. Lors de la formation du tétrahydrate d'HBr, le proton provenant de la dissociation ionique d'une molécule d'HBr s'associe à une molécule d'eau pour constituer un ion H_3O^+ . Des molécules d'eau se combinent à cet ion H_3O^+ pour former les ions $H_7O_3^+$ et $H_9O_4^+$. Les ions Br^- établissent des liaisons H avec ces deux dernières espèces. Ils sont classés en deux sortes : Br^- (I) qui se lie avec $H_7O_3^+$ et Br^- (II) qui se lie avec $H_9O_4^+$. La formule appropriée pour le tétrahydrate d'HBr est donc $(H_7O_3)^+(H_9O_4)^+ 2Br^-.H_2O$. La Figure II-30 représente la structure cristallographique du tétrahydrate d'HBr.

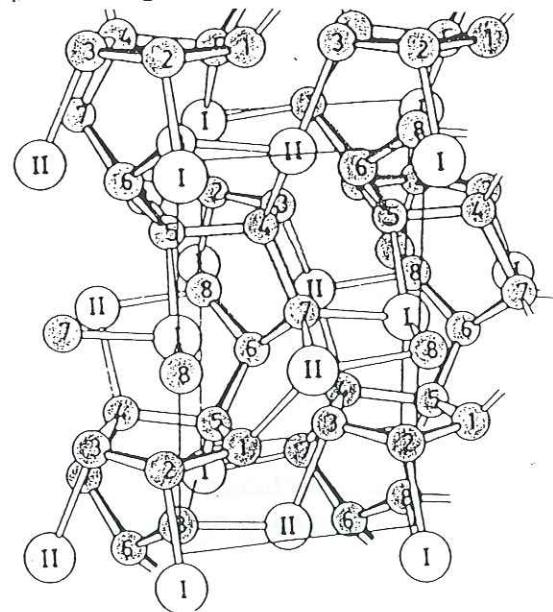


Figure II-30. Structure cristallographique du tétrahydrate d'HBr. Les cercles foncés numérotés 1 à 8 représentent les atomes d'oxygène. Les atomes de brome sont notés I ou II suivant leur environnement (voir texte). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

L'ion Br^- (I) est entouré de 4 voisins oxygène et l'ion Br^- (II) de 5 voisins oxygènes. La différence entre ces deux nombres de coordination est trop faible pour provoquer des différences marquées dans les longueurs des liaisons $O-H...Br$ de ces deux types d'ions Br^- . Les distances $O-Br$ des liaisons $O-H...Br$ du tétrahydrate d'HBr sont regroupées au Tableau II-10, ainsi que les coordinences associées.

Tableau II- 10. Distances $O-Br$ dans les liaisons $O-H...Br$ du tétrahydrate d'HBr. Les numérotations des atomes correspondent à celles de la Figure II-30.

Tétrahydrate d'HBr		
Distances $O-Br$	$d(Br(I)-O(2)) = 3,173 \text{ \AA}$	$d(Br(II)-O(1)) = 3,278 \text{ \AA}$
	$d(Br(I)-O(5)) = 3,364 \text{ \AA}$	$d(Br(II)-O(3)) = 3,305 \text{ \AA}$
	$d(Br(I)-O(7)) = 3,279 \text{ \AA}$	$d(Br(II)-O(4)) = 3,374 \text{ \AA}$
	$d(Br(I)-O(8)) = 3,347 \text{ \AA}$	$d(Br(II)-O(7)) = 3,305 \text{ \AA}$
		$d(Br(II)-O(8)) = 3,306 \text{ \AA}$
Coordinence	1 pour chaque liaison	

Notons que dans le tétrahydrate d'HBr, la distance de l'ion Br^- à ses seconds voisins oxygène est de $3,54 \text{ \AA}$, et que la plus courte distance entre deux ions Br^- voisins est de $5,08 \text{ \AA}$.

II- 5. Structures des solutions aqueuses chlorées et bromées.

II- 5.1 Introduction.

De même que dans le cas de la glace, la configuration électronique de la molécule d'eau procure à l'eau liquide une structure de base tétraédrique, dans laquelle chaque atome d'oxygène s'entoure de 4 voisins par l'établissement de liaisons hydrogènes (Figure II-31 A). Cependant dans l'eau, les liaisons hydrogène peuvent être fortement distordues, voire rompues. Ainsi peuvent apparaître, à côté des cycles à 6 molécules (les seuls rencontrés dans la glace : Figure II-31 B), des cycles à 4, 5, 7 ou 8 molécules (Figure II-31 C). La structure de l'eau n'est cependant pas connue de façon très précise. Pour des informations sur ce sujet, on pourra se reporter aux travaux de Mishima and Stanley (1998), Cho et al. (1996), Vadamuthu et al. (1994), Nadler and Krausche (1991) et Bassez et al. (1987).

Les structures cycliques formées par les molécules d'eau dans l'eau liquide sont relativement stables, mais néanmoins souples et modifiables. Ces propriétés permettent à l'eau de s'organiser pour dissoudre des substances comme le sel $NaCl$: autour d'un ion (l'ion Na^+ sur la Figure II-31 D), les molécules d'eau s'arrangent afin de former un ensemble écran, suffisamment efficace pour que les ions positifs et négatifs se recombinent peu (Maréchal, 1989). Autour de l'ion Na^+ , les interactions se font par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (chargé négativement), alors que les molécules d'eau orientent leurs atomes d'hydrogène (chargés positivement) vers les ions Cl^- (Eagland, 1990).

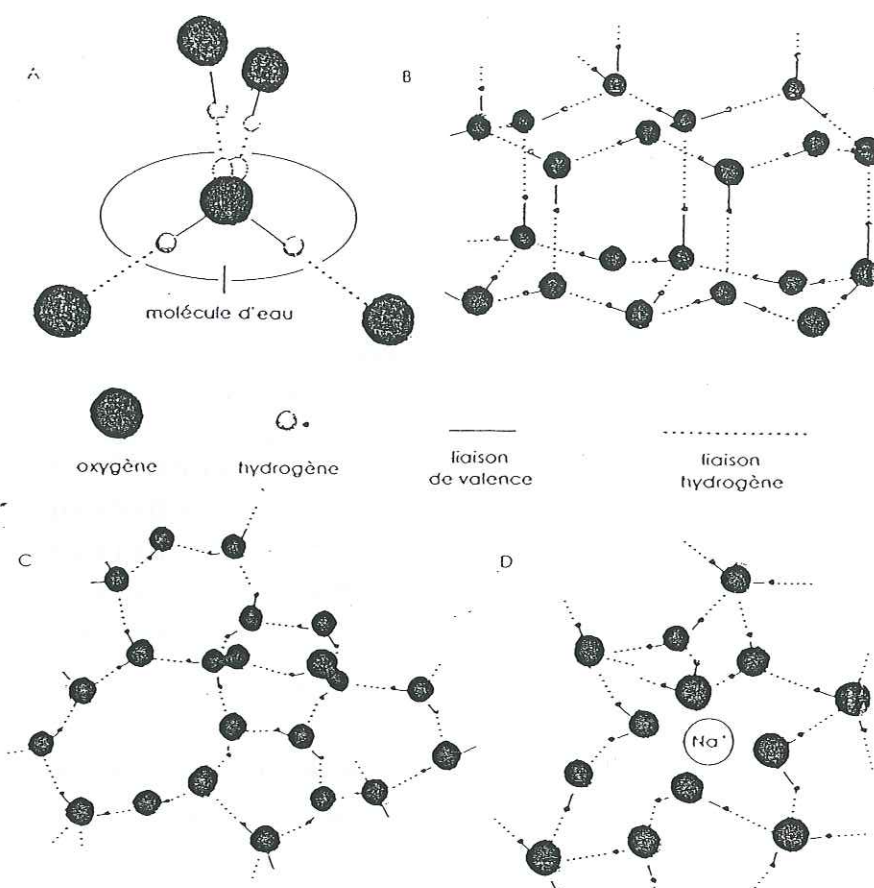


Figure II-31. Configurations des molécules d'eau dans les solutions aqueuses et comparaison à la structure de la glace : (A) les 4 liaisons hydrogène développées par la molécule d'eau ; (B) structure de la glace hexagonale I_h ; (C) structure de l'eau liquide ; (D) solvation de l'ion Na^+ dans l'eau liquide (d'après Maréchal, 1989).

Dans un liquide, les molécules sont très dynamiques et les échanges moléculaires sont constants. Plusieurs modèles de solvation ont été suggérés pour les ions halogènes (Ohtaki et Radnai, 1993 ; Ohtaki et al., 1992). Le modèle le plus accepté est un modèle dynamique, dans lequel les molécules de solvant sont en mouvement constant autour de l'anion. Le taux d'échange du solvant dans la première couche d'hydratation de l'anion est très rapide, et l'interaction anion-solvant est faible. Il est donc difficile de déterminer la structure de solvation, quelle que soit la méthode utilisée. Ainsi, les techniques expérimentales adaptées à la détermination de telles structures dynamiques et désordonnées sont peu nombreuses. Ce sont principalement des techniques de diffraction de rayons X (XRD : X-Ray Diffraction et DAS : Differential Anomalous Scattering), la diffraction de neutrons (ND : neutrons diffraction) et la spectroscopie d'absorption X (XAS : X-Ray Absorption Spectroscopy et plus particulièrement l'EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Parmi les techniques utilisant les rayons X, deux ont parfois été utilisées de façon complémentaire pour déterminer l'environnement local des ions Cl^- et Br^- (c'est-à-dire le nombre de leurs voisins et les distances interatomiques associées) dans les solutions aqueuses chlorées et bromées, respectivement (Ludwig et al., 1987). Ce sont l'EXAFS, qui permet principalement de déterminer l'environnement aux premiers (voire aux deuxièmes) voisins, et la DAS (Differential Anomalous Scattering), qui donne accès aux informations sur les seconds voire troisièmes plus

proches voisins (Ludwig et al., 1987). La XRD est plutôt utilisée pour déterminer la distribution des distances interatomiques dans les solutions, sans étudier un type d'ion précis. La technique de la diffraction de neutrons (ND) est quant à elle utilisée pour déterminer l'orientation des molécules constituant le liquide ainsi que la position des protons.

Les données existant dans la littérature portent sur les structures des solutions aqueuses d' HCl et de DCl et des solutions aqueuses de KBr , de DBr et de $RbBr$. Ces structures sont présentées ci-dessous.

II- 5.2 Structure des solutions aqueuses chlorées.

La première étude de solutions aqueuses chlorées a été réalisée par Lee et Kaplow (1970) par XRD à température ambiante. Ils se sont intéressés à la liaison hydrogène dans ces solutions. Ils ont enregistré les distributions de distances interatomiques dans l'eau pure et dans des solutions 2N, 4N et 6N d' HCl (soit respectivement, en fractions molaires, $HCl.27H_2O$, $HCl.14H_2O$ et $HCl.9H_2O$). Leurs travaux montrent que les interactions entre les molécules d'eau sont fortement affectées par la présence d' HCl , sans doute par la présence de protons supplémentaires provenant de la dissociation ionique d' HCl . Ainsi les liaisons entre atomes d'oxygène voisins diminuent quand la concentration d' HCl augmente (de 2,8 Å pour l'eau pure à 2,56 Å pour la solution $HCl.9H_2O$). D'autre part ces auteurs mesurent une distance de 3,2 Å pour les solutions $HCl.14H_2O$ et $HCl.9H_2O$, qu'ils attribuent à des premiers voisins $Cl-O$ d'après les valeurs des distances $Cl-O$ mesurées dans le trihydrate d' HCl par Lundgren et Olovsson (1967).

Triolo et Narten (1975) ont ensuite réalisé le travail expérimental le plus important effectué sur les solutions aqueuses d' HCl , par XRD et par ND à +20°C. Ils ont enregistré les distributions de distances interatomiques pour des solutions de différentes concentrations, de 2% à 34% en poids d' HCl (soit en fraction molaire, respectivement $HCl.95,7H_2O$ à $HCl.3,99H_2O$). Ces distributions sont données sur la Figure II-32.

Comme l'on observé Lee et Kaplow (1970), la distance entre atomes d'oxygène voisins diminue quand la concentration en HCl augmente : elle passe de 2,85 Å dans la solution $HCl.95,7H_2O$ (soit comme pour l'eau pure) à 2,52 Å dans la solution $HCl.3,99H_2O$. Il n'y a pas de pic attribuable à une distance $Cl-O$ pour les plus faibles concentrations. Un tel pic apparaît pour des concentrations supérieures à 11% en poids (soit $HCl.16H_2O$), à 3,13 Å. Enfin pour les fortes concentrations ($HCl.3,99H_2O$), un pic apparaît à 3,61 Å, attribué à une distance $Cl-Cl$. On peut noter le changement assez brusque dans la distribution de distances entre les solutions $HCl.16H_2O$ et $HCl.8,2H_2O$. Les résultats obtenus par ND montrent que chaque atome d'oxygène a 4 voisins oxygène, qui sont disposés autour de lui aux sommets d'un tétraèdre régulier. Triolo et Narten (1975) concluent donc que les solutions aqueuses d' HCl peuvent être vues comme des réseaux continus, désordonnés et tétraédriques d'atomes d'oxygène. Plus la concentration d' HCl augmente et plus les distances entre molécules d'eau diminuent, sans doute par formation d'ions hydronium et donc de liaisons $H_3O^+-H_2O$ plus fortes que les liaisons H_2O-H_2O . Triolo et Narten (1975) suggèrent cependant que le réseau se

déforme localement pour incorporer les ions Cl^- , mais que ces distorsions ne sont pas suffisantes pour casser les liaisons hydrogènes entre H_3O^+ et H_2O .

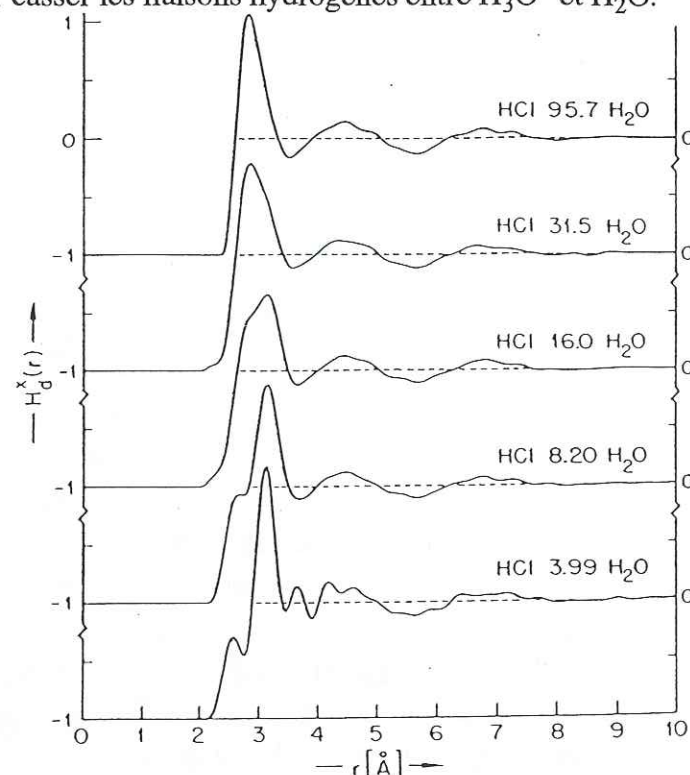


Figure II-32. Distributions des distances aux premiers voisins dans des solutions aqueuses chlorées de différentes concentrations (d'après Triolo and Narten, 1975).

Ohtomo et al. (1981) ont analysé la structure d'une solution aqueuse de DCl à 1 mol/l (soit en fraction molaire $DCl.55D_2O$) par DN à température ambiante. Ils ont mesuré une distance $O-Cl$ de $3,10 \pm 0,05$ Å et une distance $O-O$ de $2,88 \pm 0,05$ Å. Les molécules d'eau (ou les ions D_3O^+) s'orientent de telle sorte que les liaisons $O-D \dots O$ soient linéaires (Figure II-33).

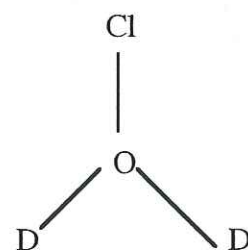


Figure II-33. Motif formé par les atomes O , Cl et D dans la solution aqueuse de DCl de composition $DCl.55 D_2O$.

Les liaisons $O-Cl$ sont telles que le vecteur bissecteur de l'angle $D-O-D$ des molécules d'eau soit orienté suivant la droite définie par les atomes O et Cl . Plusieurs modélisations des données expérimentales ont été effectuées. Un seul ajustement convient, pour un nombre de coordination de 6 voisins oxygène pour le chlore et de 4 voisins oxygène pour l'oxygène.

Ces études expérimentales semblent ainsi montrer que les solutions aqueuses chlorées sont constituées d'un réseau d'atomes d'oxygène coordonnés tétraédriquement, les ions Cl^- étant incorporés dans ce réseau dans des sites de coordination octaédrique (6 premiers voisins oxygène) pour des solutions peu concentrées. La distance entre premiers voisins $O-O$ dépend de la concentration de la solution. Elle varie de 2,8 Å dans l'eau pure à 2,52 Å dans une solution à 36% en poids d' HCl (en rapport molaire : $HCl.3,6H_2O$). La distance aux premiers voisins $Cl-O$ est de l'ordre de 3,1 Å, quelle que soit la concentration d' HCl , au moins dans la gamme des solutions $HCl.55H_2O$ à $HCl.4H_2O$. Notons par ailleurs qu'en XRD, cette distance n'est visible que pour des concentrations d' HCl supérieures à $HCl.16H_2O$. Enfin pour des solutions très concentrées ($HCl.3,6H_2O$ et plus), une distance $Cl-Cl$ apparaît autour de 3,61 Å.

Ainsi, les distances des ions chlore à leurs proches voisins sont assez bien connues, au contraire des nombres de coordination, dont on ne connaît pas encore la variation en fonction de la concentration en chlore de la solution. Actuellement on peut uniquement dire que la coordination est de 6 pour une solution $HCl.55H_2O$. Le mécanisme de la dissociation ionique d' HCl est également mal connu. Plusieurs modélisations ont été effectuées afin de proposer un modèle de solvation d' HCl et de comprendre la structure d'hydratation des ions Cl^- . Lee et al. (1996) ont notamment effectué une modélisation de la dissociation ionique d' HCl par H_2O , afin de déterminer le nombre minimal de molécules d'eau nécessaire à cette dissociation. Leurs résultats montrent que HCl semble être dissocié de façon stable par 4 molécules d'eau. Agmon (1998) a proposé des modèles de structures de solutions d' HCl . Il suggère que 4 molécules d'eau et un ion Cl^- se lient en forme de pentagone (Figure II-34 a). Pour les solutions plus concentrées ($> HCl.4H_2O$), un ion Cl^- supplémentaire pourrait parfois se lier à l'ion Cl^- inclus dans le pentagone, formant ainsi des groupements dihalogénés Cl^-H-Cl^- (Figure II-34 b). Ces groupements ont été observés par spectroscopie infrarouge. Les solutions concentrées d' HCl se formeraient donc par polymérisation d'entités comme celles de la Figure II-34.

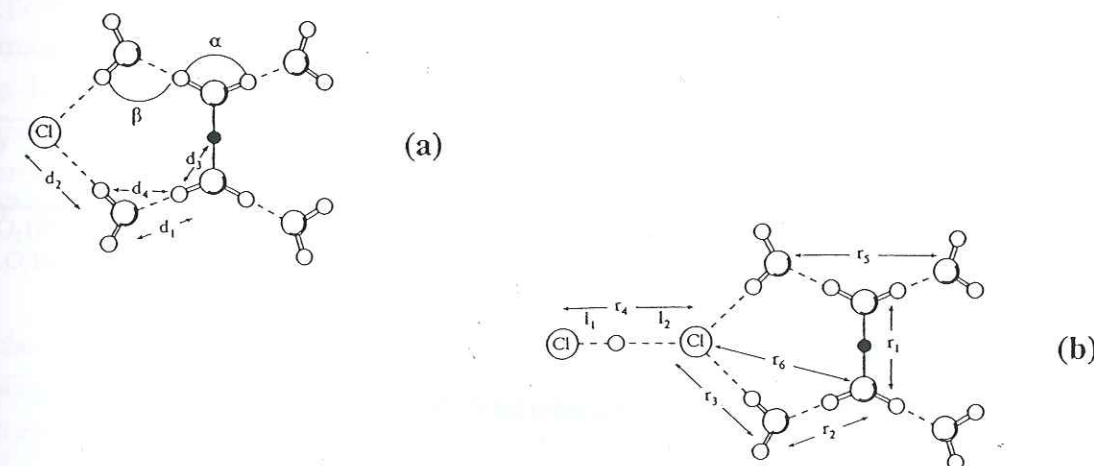


Figure II-34. Entités structurales de solvation de Cl^- à la base des structures des solutions aqueuses d' HCl : (a) entité structurale modèle générale pour ces solutions ; (b) entité pouvant se former dans les solutions très concentrées ($> HCl.4H_2O$). Les petits et les grands cercles

représentent respectivement les atomes H et O. Les protons sont représentés par les cercles noirs (d'après Agmon, 1998).

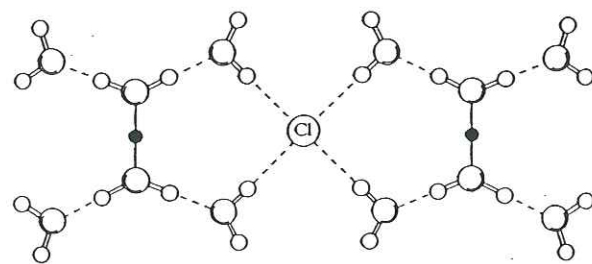


Figure II-35. Structure de solvation de Cl^- dans les solutions d' HCl peu concentrées. Les petits et les grands cercles représentent respectivement les atomes H et O. Les protons sont représentés par les cercles noirs (d'après Agmon, 1998).

Les solutions moins concentrées en HCl seraient formées par polymérisation des entités de la Figure II-34 a, les ions chlore ayant ainsi plus de voisins oxygène que dans les solutions concentrées (Figure II-35).

Le Tableau II- 11 présente un récapitulatif de l'environnement des ions chlore (distances aux premiers voisins et nombre de premiers voisins) dans les solutions aqueuses chlorées, d'après les résultats présentés ci-dessus.

Tableau II- 11. Récapitulatif des résultats expérimentaux sur l'environnement du chlore dans les solutions aqueuses chlorées (distances entre premiers voisins $d(Cl-O)$ et nombres de coordination $N(Cl-O)$ associés).

Auteurs	Solution	Technique	Température	$d(Cl-O)$	$N(Cl-O)$
Lee and Kaplow (1970)	$HCl.27,5H_2O$ $HCl.14H_2O$ $HCl.9,2H_2O$	XRD	$\sim 20^\circ C$	- $3,2 \text{ \AA}^a$	-
Triolo and Narten (1975)	$HCl.95,7H_2O$ à $HCl.3,99H_2O$	XRD ND	$\sim 20^\circ C$	$3,13 \text{ \AA}^{b, c}$	-
Ohtomo et al. (1981)	$DCl.55D_2O$	ND	$\sim 20^\circ C$	$3,10 \pm 0,05 \text{ \AA}$	6

^a Cette distance a été mesurée uniquement pour des concentrations d' HCl supérieures ou égales à $HCl.14H_2O$.

^b Cette distance a été mesurée uniquement pour des concentrations d' HCl supérieures ou égales à $HCl.16H_2O$.

^c Une distance $Cl-Cl$ de $3,61 \text{ \AA}$ a été mesurée pour la solution $HCl.3,99H_2O$.

II- 5.3 Structure des solutions aqueuses bromées.

Ohtomo et al. (1981) ont étudié la structure d'une solution de DBr 1 M (soit en fraction molaire, $DBr.55D_2O$) par ND à température ambiante. Ils ont mesuré une distance entre premiers voisins O-O de $2,88 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Entre les plus proches voisins O-Br, la distance obtenue est de $3,21 \pm 0,05 \text{ \AA}$. De même que dans le cas de la solution aqueuse de DCl à 1 M ($DCl.55D_2O$), les molécules d'eau (ou les ions D_3O^+) s'orientent de telle sorte que les liaisons

O-D...O soient linéaires. Les liaisons O-Br sont telles que le vecteur bissecteur de l'angle D-O-D des molécules d'eau soit orienté suivant l'axe défini par les atomes O et Br. Plusieurs modélisations des données expérimentales ont été effectuées. Un seul ajustement convient, pour un nombre de coordination de 6 voisins oxygène pour le brome et de 4 voisins oxygène pour l'oxygène : ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour l'environnement du chlore dans une solution de DCl de même concentration ($DCl.55D_2O$).

Ludwig et al. (1987) ont effectué la première étude de solutions aqueuses de $RbBr$ concentrée à 4,6 M (soit en fraction molaire, $RbBr.12H_2O$), à température ambiante, par DAS et par EXAFS. La distance entre premiers voisins O-Br a été trouvée égale à $3,3 \text{ \AA}$ par EXAFS et $3,35 \text{ \AA}$ par DAS. Du fait de l'agitation thermique, les atomes vibrent autour de cette position moyenne. Le déplacement relatif des atomes par rapport à cette position est défini par le facteur de Debye-Waller, noté σ . σ vaut ici $0,176 \text{ \AA}$. Le nombre de coordination n'a pas pu être déterminé pour des raisons expérimentales, et ici aucun signal associé à des seconds voisins n'a été observé. Magini et al. (1988) ont quant à eux pu observer une couche de seconds voisins brome, la distance Br-Br étant comprise entre $3,9$ et 4 \AA .

D'Angelo et al. (1994) ont observé l'environnement des ions Br^- dans une solution de $RbBr$ moins concentrée ($0,15 \text{ M}$ de brome, soit en fraction molaire $RbBr.367H_2O$) à température ambiante, par EXAFS. Ils ont comparé leurs résultats expérimentaux à des calculs de dynamique moléculaire. Ils obtiennent ainsi une seule couche de $6,9$ premiers voisins oxygène à $3,34 \text{ \AA}$ (avec un facteur d'agitation thermique de $0,2 \text{ \AA}$).

Tanida et al. (1994) et Watanabe (1995) ont étudié la structure locale d'une solution de KBr $0,1 \text{ M}$ (soit en fraction molaire, $KBr.550H_2O$) à $25 \pm 3^\circ C$ par EXAFS. Ils ont supposé le nombre de coordination égal à 6, d'après les travaux de Ohtomo et al. (1981). La distance de Br aux premiers voisins O a été trouvée égale à $3,19 \text{ \AA}$, avec une variation due à l'agitation thermique de $0,126 \text{ \AA}$. Ce facteur d'agitation est relativement important par rapport à la valeur de la distance, et reflète le désordre de la structure de solvation. La distance de $3,19 \text{ \AA}$ est compatible avec les résultats de XRD et de ND antérieurs. Tanida et al. (1994) suggèrent que la valeur relativement grande de cette distance est due au fait que les molécules H_2O et/ou les ions H_3O^+ sont fortement liés, et s'éloignent donc des ions Br^- .

Enfin, Sawa et al. (1995) ont regardé l'effet de la température sur les distances entre plus proches voisins par EXAFS, entre $20^\circ C$ et $100^\circ C$ environ, pour une solution de KBr à $0,1 \text{ M}$. Le nombre de coordination a été trouvé indépendant de la température mais sa valeur n'est pas précisée. La distance et le facteur d'agitation thermique varient linéairement avec la température, de façon croissante : entre $3,19 \text{ \AA}$ à 300 K et $3,213 \text{ \AA}$ à 353 K , et entre $0,1677$ à 296 K et $0,1783$ à 351 K , respectivement.

Les structures des solutions bromées sont donc surtout connues dans la limite des premiers voisins oxygène du brome. La distance associée est comprise entre $3,19$ et $3,35 \text{ \AA}$. Cette valeur semble dépendre de la taille de l'ion associé à Br^- : elle est plus grande pour l'ion

Rb^+ que pour un ion K^+ (ou D^+), l'ion Rb^+ ayant un rayon plus grand (1,47 Å) que l'ion K^+ (1,33 Å). A 20°C, le facteur de Debye-Waller est de l'ordre de 0,17 Å. Cette distance ne varie pas entre deux solutions de $RbBr$ peu concentrée ($RbBr.367H_2O$) et relativement concentrée ($RbBr.12H_2O$). Il semble cependant qu'il soit possible de mesurer une distance du brome à des seconds voisins brome dans les solutions aqueuses plus concentrées en brome que $HBr.28H_2O$: cette distance serait de l'ordre de 3,9 à 4 Å. La distance du brome à ses premiers voisins oxygène varie avec la température, avec un coefficient de dilatation de 0,43 mÅ/K. Le facteur de Debye-Waller varie également avec la température (0,19 mÅ/K). Enfin, le nombre de premiers voisins oxygène du brome a été trouvé égal à 6 dans les solutions de KBr ou de DBr , et égal à 6,9 dans celles de $RbBr$. Il est quant à lui indépendant de la température.

Le Tableau II- 12 présente un récapitulatif sur l'environnement du brome dans les solutions aqueuses bromées, d'après les résultats présentés ci-dessus.

Tableau II- 12. Récapitulatif des résultats sur l'environnement (distances aux premiers voisins et nombre de premiers voisins) des ions Br^- dans les solutions aqueuses bromées.

Auteurs	Solution	Technique	Température	d(Br-O)	N(Br-O)
Ohtomo et al. (1981)	$DBr.55D_2O$ (soit DBr 1 M)	ND	~20°C	3,21±0,05 Å	6
Ludwig et al. (1987)	$RbBr.12H_2O$ (soit $RbBr$ 4,6 M)	DAS EXAFS	~20°C	3,3±0,176Å 3,35±0,176Å	-
Magini et al. (1988)			~20°C	*	-
D'Angelo et al. (1994)	$RbBr.367H_2O$ (soit $RbBr$ 0,15 M)	EXAFS	~20°C	3,34±0,2Å	6,9
Tanida et al. (1994) Watanabe (1995)	$KBr.550H_2O$ (soit KBr 0,1 M)	EXAFS	~20°C	3,19 Å	6 par hypothèse
Sawa et al. (1995)	$KBr.550H_2O$ (soit KBr 0,1 M)	EXAFS	De 20°C à 100°C	De 3,19±0,168Å à 3,213±0,178Å	-

* Magini et al. (1988) ont mesuré une distance Br-Br de l'ordre de 3,9 à 4 Å dans des solutions aqueuses bromées contenant plus de 2 M de brome (soit en fraction molaire, $YBr.27,5H_2O$, où YBr est un sel).

II- 5.4 Conclusion sur la structure des solutions aqueuses chlorées et bromées.

Le Tableau II- 13 donne un récapitulatif des distances de l'ion X^- ($X=Cl$ ou Br) à des premiers voisins oxygène et des nombres de coordination associés dans les solutions aqueuses

chlorées et bromées. Pour les solutions aqueuses bromées (solutions d' YBr), nous distinguons deux cas suivant la taille de Y : celui où $Y=D$, H ou K et celui où $Y=Rb$. En effet les distances O-Br semblent dépendre de la taille de l'ion Y , comme on peut le voir sur le Tableau II- 13. La distance aux seconds voisins (ions X^-) est également indiquée : cette distance n'apparaît que pour les solutions concentrées.

Tableau II- 13. Distances aux premiers voisins et nombre de coordination associés dans les solutions aqueuses chlorées et bromées, d'après les résultats expérimentaux présentés au paragraphe 5. L'incertitude sur les mesures des distances est généralement de l'ordre de ±0,05 Å. On notera que sur la distance (Br-O) et le nombre de coordination (Br-O), les différences entre les résultats ne sont pas négligeables, de l'ordre de 5% et 15%, respectivement.

	Solutions aqueuses chlorées	Solutions aqueuses bromées
d(X-O)	3,1 Å à 3,2 Å ^a	3,19 à 3,21 Å ^b et 3,30 à 3,35 Å ^c
N(X-O)	6 ^d	6 ^b et 6,9 ^c
d(X-X) ^d	3,61 Å ^e	3,9 à 4 Å ^e

^a Mesures effectuées pour des solutions d' YCl de concentration $YCl.9,2H_2O$ et $YCl.95,7H_2O$ ($Y=H$ ou D).

^b Mesures effectuées pour des solutions d' YBr de concentration $YBr.55H_2O$ et $YBr.550H_2O$ ($Y=K$ ou D).

^c Mesures effectuées pour des solutions de $RbBr$ de concentration $RbBr.12H_2O$ et $RbBr.367H_2O$.

^d Cette valeur a été obtenue pour une unique solution de $DCl.55D_2O$.

^e Cette distance n'apparaît que dans les solutions concentrées (mesurées pour des concentrations $HCl.4H_2O$ et $YBr.27H_2O$, où YBr est un sel).

II- 6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les structures actuellement connues des phases solides ou liquides pouvant constituer les solides composés d' HX ($X=Cl$ ou Br) et d' H_2O , lorsque ces solides sont formés hors-équilibre thermodynamique par les mécanismes de co-condensation et de givrage. Ces phases sont :

- la glace ;
- la solution solide d' HX dans la glace, à l'équilibre thermodynamique ou sursaturée, sur laquelle nous avons uniquement émis des hypothèses structurales ;
- les hydrates d' HX , dont les structures sont pratiquement toutes connues ;
- les solutions aqueuses d' HX , dont les structures sont connues pour quelques concentrations d' HX .

— D'après les structures que nous avons présentées dans ce chapitre, les espèces vibratoires dans le domaine de l'infrarouge sont différentes pour chacune des phases solides susceptibles de constituer les solides formés par condensation simultanée d' HCl gazeux et de vapeur d'eau (solution solide d' HCl dans la glace à l'équilibre thermodynamique ou sursaturée, et hydrates d' HCl). La spectroscopie infrarouge devrait donc nous permettre de caractériser les phases constituant les solides formés par co-condensation de mélanges gazeux $HCl:H_2O$ à 190 K. Ce sera l'objet de la deuxième partie de ce travail.

- Dans le cas de solides formés par givrage de solutions aqueuses d' HX , les environnements des espèces X (i.e. le nombre d'atomes plus proches voisins et les distances associées) sont généralement différents pour chacune des phases solides susceptibles de constituer ces solides (solutions concentrées d' HX , hydrates d' HX , solution solide d' HX dans la glace à l'équilibre thermodynamique ou sursaturée en HX ; cf Tableau II- 14). La détermination de l'environnement de l'ion X^- dans nos échantillons au moyen de la technique de l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) devrait ainsi nous permettre d'identifier les phases qui constituent ces solides. Ce sera le sujet de la troisième partie de ce travail. Notons cependant que dans le cas où $X=Br$, l'environnement du brome dans les solutions aqueuses d' HBr est assez peu connu. Il sera donc nécessaire d'étudier cet environnement en fonction de la concentration de la solution en brome, afin de pouvoir : d'une part, comprendre les modifications de structure de l'échantillon sondé qui se produisent lors du givrage, par comparaison des environnements du brome avant et après givrage ; et d'autre part, identifier le cas échéant la concentration des poches de solution présentes dans les échantillons de givre, si l'environnement du brome varie suffisamment en fonction de sa concentration dans la solution.

Tableau II- 14. Récapitulatif des distances aux premiers voisins et des nombres de coordination associés (indiqués entre parenthèses) pour les différentes phases thermodynamiques solides des systèmes HX/H_2O ($X=Cl$ ou Br) et des solutions aqueuses chlorées et bromées.

	Solution solide d' HX^1				Hydrates				Solutions liquides ³	
	Site substitutionnel	Site interstitiel tétraédrique	Site interstitiel octaédrique	Mono-	Di-	Tri-	Tétra-	Hexa-		
$d(Br-O)$ en Å	$3,28^1$ (4)	$3,28^1$ (4)	$3,28^1$ (6)	3,10 (3)	3,188 (1) 3,208 (1) 3,212 (1) 3,242 (1)	3,266 (2) 3,386 (2)	3,173 (1) 3,279 (2) 3,306 (2) 3,347 (1) 3,364 (1) 3,374 (1)	-	$3,19$ à $3,21^{2a}$ $\pm 0,17$ (6) et $3,30$ à $3,35^{2b}$ $\pm 0,17$ (6)	
$d(Cl-O)$ en Å	$3,12^1$ (4)	$3,12^1$ (4)	$3,12^1$ (6)	2,95 (3)	3,04 (1) 3,06 (1) 3,208 (1) 3,242 (1)	3,012 (1) 3,053 (1) 3,074 (1) 3,132 (1)	-	$3,142$ (2) $3,203$ (2) $3,224$ (2)	$3,1$ à $3,2$ (6)	

¹ Cette distance correspond à la somme des rayons $O^{2-} + X$ (incorporation moléculaire) ou $O^{2-} + X^-$ (incorporation ionique) qui sont similaire à $0,05\text{\AA}$ près. Elle est supérieure au rayon du site, défini comme la distance du site à son premier voisin oxygène. Ce rayon vaut $2,76\text{\AA}$ pour le site substitutionnel et $2,31$ et $2,95\text{\AA}$ pour les sites interstitiels tétraédrique et octaédrique, respectivement. L'incorporation d' HX devrait donc a priori être accompagnée de distorsions du réseau.

² Dans les solutions aqueuses d' YBr , la distance $O-Br$ semble dépendre de la taille de Y . On distingue le cas où Y est relativement petit ($Y=D$ ou K : cas ^{2a}) de celui où Y est plus gros ($Y=Rb$: cas ^{2b}).

³ Les solutions concentrées présentent une distance $X-X$ supplémentaire ($3,9$ à 4\AA pour les solutions d' HBr et $3,61\text{\AA}$ pour les solutions d' HCl).

D E U X I E M E P A R T I E

INCORPORATION D'HCL DANS LES SOLIDES FORMES PAR CONDENSATION DE MELANGES GAZEUX HCL:H₂O A 190 K. APPLICATIONS ATMOSPHERIQUES.

Chapitre 3.

Etat des lieux des travaux de spectroscopie infrarouge sur les solide composés d'HX (X=Cl ou Br) et d'H₂O.

Chapitre 4.

Développement expérimental de spectroscopie infrarouge.

Chapitre 5.

Etude spectroscopique infrarouge de solides formés par condensation simultanée de vapeur d'eau et d'HCl gazeux à 190 K. Applications atmosphériques.

C h a p i t r e 3

Etat des lieux des travaux
de spectroscopie infrarouge
sur les solides composés
d'HX (X=Cl ou Br) et d'H₂O.

C h a p i t r e III

Etat des lieux des travaux de spectroscopie infrarouge sur les solides composés d' HX ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br) et d' H_2O .

III-1. Introduction.

L'objectif de nos travaux de spectroscopie infrarouge est d'étudier les interactions entre HCl et H_2O lors de la condensation simultanée d' HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K, afin de mieux comprendre les mécanismes d'incorporation d' HCl dans la glace lors de ce mode de formation et la structure des particules de glace constituant les nuages stratosphériques polaires (PSCs) : la détermination de ces paramètres est importante pour la quantification des réactions chimiques hétérogènes qui se déroulent à la surface des particules des PSCs conduisant à la destruction de l'ozone stratosphérique polaire. HCl a été choisi comme gaz d'étude car il est impliqué dans 3 des 5 réactions hétérogènes établies à ce jour (cf Introduction).

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique qui permet d'identifier la nature et l'état chimique des espèces constituant l'échantillon sondé, et parfois de caractériser les forces entre ces différentes espèces dans les solides. Elle est ainsi adaptée à l'étude des interactions entre HCl et H_2O dans les solides formés par condensation simultanée d' HCl gazeux et de vapeur d'eau.

Nous avons vu au Chapitre 1 que la composition des solides formés par condensation simultanée d' HCl gazeux et de vapeur d'eau est régie par des lois de cinétique. Les phases constituant les solides ainsi formés sont actuellement inconnues et peuvent être :

- la phase prévue par le diagramme de phase du système $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ dans les conditions de température et de pression correspondantes ;
- plusieurs phases thermodynamiques simultanément ;

- une ou plusieurs phases hors-équilibre thermodynamique : ces dernières pourront alors être amorphes ou cristallines, alors que les phases thermodynamiques du système HCl/H₂O sont cristallines et leurs structures ont été données au Chapitre 2.

L'identification par spectroscopie infrarouge de la structure des solides formés par co-condensation d'HCl et de vapeur d'eau requiert de connaître les spectres des différentes phases cristallines et amorphes que peuvent former HCl et/ou H₂O. La littérature fournit plusieurs de ces spectres (glaces amorphe et cristalline, solide d'HCl pur, complexe moléculaire HCl.H₂O, solides amorphes de composition HCl.nH₂O et hydrates d'HCl) ; le spectre de la solution solide d'HCl n'est pas connu. Après un bref rappel sur la physique de la spectroscopie IR, nous présenterons ces spectres tels qu'ils sont attribués dans la littérature. Cependant, il semble qu'il y ait eu quelques erreurs d'interprétation des spectres des hydrates d'HCl et nous proposerons une réattribution de ces données en nous aidant des spectres des hydrates d'HBr. Enfin, nous présenterons les travaux antérieurs effectués sur les interactions entre HCl et H₂O en phase solide. Certains d'entre eux fournissent notamment des informations intéressantes sur l'état chimique d'HCl à la surface et dans le volume de la glace, ainsi que sur les conditions de cristallisation des solides amorphes HCl.nH₂O en hydrates d'HCl.

III-2. Quelques rappels de spectroscopie infrarouge.

Ce paragraphe rappelle les notions de bases de spectroscopie infrarouge (IR) indispensables à la compréhension de ce chapitre. Le lecteur pourra approfondir ses connaissances en se reportant par exemple aux ouvrages de Diem (1993) et de Banwell (1983).

III-2.1 Spectres infrarouges de transmission et d'absorption.

Un spectre infrarouge de transmission (d'absorption) représente l'intensité lumineuse transmise (absorbée) par un échantillon en fonction de la fréquence ν des photons incidents.

- Le **spectre en transmission** s'exprime suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I_T(\nu) = I_0(\nu) e^{-\mu(\nu)x} \quad (1)$$

où $I_T(\nu)$ est l'intensité transmise, $I_0(\nu)$ l'intensité incidente, $\mu(\nu)$ le coefficient d'absorption linéaire de l'espèce absorbante et x l'épaisseur de l'échantillon.

- Le **spectre d'absorption** se déduit du spectre en transmission. Il représente l'absorbance $A(\nu)$, définie par :

$$A(\nu) = \ln \left[\frac{I_0(\nu)}{I_T(\nu)} \right] = \mu(\nu) x \quad (2)$$

⇒ Le flux de lumière absorbé à la fréquence ν dépend de la quantité de l'espèce absorbante dans l'échantillon sondé et de la fréquence ν de la lumière incidente.

III-2.2 Modes de vibration en phase gazeuse.

L'absorption de photons infrarouges de **fréquence** ν par une molécule en phase gazeuse se traduit par la vibration de ses atomes à la fréquence ν autour de leur position d'équilibre. En première approximation, ces atomes vibrant peuvent être considérés comme des oscillateurs harmoniques, c'est-à-dire oscillant à une fréquence de vibration constante quelle que soit l'amplitude de leur mouvement. Les fréquences de vibration ν s'expriment en fonction de la masse des atomes et de la force de la liaison interatomique, suivant :

$$\nu = \frac{n}{4\pi} \sqrt{\frac{f}{m_r}} \quad (3)$$

où f est la constante de force de la liaison, m_r est la masse réduite des 2 atomes constituant la liaison et n est un entier positif non nul. Un mode de vibration est donc caractéristique de la liaison chimique entre deux atomes, ainsi que de la nature de ces atomes.

Pour $n=1$, la fréquence ν définit le **mode fondamental** de vibration de la liaison considérée. Les fréquences telles que $n>1$ caractérisent les modes multiples du mode fondamental, appelés **modes harmoniques**.

En spectroscopie, plutôt que la fréquence, le paramètre utilisé est le **nombre d'onde** k , qui s'écrit :

$$k = \frac{n}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (4)$$

où c est la vitesse de la lumière.

- Les modes de vibration fondamentaux d'une molécule à N atomes sont définis à partir de l'analyse des degrés de liberté de la molécule en phase gazeuse. Ces modes sont au nombre de $3N-5$ modes de vibration pour les molécules polyatomiques linéaires, et $3N-6$ modes de vibration pour les molécules polyatomiques non linéaires. Un mode de vibration est actif, c'est-à-dire absorbe de la lumière infrarouge, s'il entraîne un changement du moment dipolaire de la molécule : la variation du moment dipolaire est appelé **moment dipolaire effectif**. Un mode est caractérisé par une certaine énergie de vibration. Dans certains cas, la géométrie de la molécule autorise pour une même énergie de vibration, plusieurs mouvements vibratoires différents. On parle dans ce cas de mode **dégénéré** : la dégénérescence d'un mode est égale au nombre de mouvements de vibrations possibles de même énergie (Atkins, 1992).

III-2.3 Largeur de bande.

En vertu du principe de Heisenberg, la largeur à mi-hauteur naturelle ΔE de la bande d'absorption à la fréquence ν est directement reliée à la durée de vie τ de l'état excité correspondant à cette fréquence. Le calcul montre que l'intensité de la raie I exprimée en fonction de la fréquence ν forme une lorentzienne, dont la largeur à mi-hauteur est représentée par le terme Γ :

$$I(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2} \quad (5)$$

avec $\Gamma = \frac{1}{2\pi c \tau}$ et ν_0 la fréquence de vibration fondamentale de l'oscillateur harmonique associé. On parle alors de raie « homogène » pour indiquer que sa largeur ne dépend que de la durée de vie de l'état excité.

En réalité, les modes ne sont pas parfaitement harmoniques, c'est-à-dire que les fréquences de vibration des modes varient avec le déplacement relatif des atomes par rapport à leur position d'équilibre. L'anharmonicité des modes a pour conséquence d'élargir les bandes d'absorption.

L'amplitude des mouvements de vibration des atomes d'une molécule augmente avec la température : l'anharmonicité des modes de la molécule est donc d'autant plus grande que la température est élevée. Ainsi plus le milieu est chaud, plus les bandes d'absorption de cette molécule sont larges.

III-2.4 Absorption IR en phase solide.

En phase solide, les molécules subissent des forces intermoléculaires qui modifient les fréquences de leurs modes vibratoires fondamentaux et l'allure de leurs bandes d'absorption. On définit trois régions spectrales :

- la région des nombres d'onde compris entre 50 et 400 cm⁻¹ (infrarouge lointain) :

les modes correspondant sont associés à des vibrations de réseau du solide (ils n'existent donc pas en phase gazeuse). Ces modes sont dus aux mouvements des molécules dans le cristal, c'est-à-dire aux mouvements collectifs de translation, ainsi qu'aux déplacements de « **libration** » (déplacements de la molécule entière par rapport à son centre de gravité). Les modes de libration peuvent cependant se produire à des nombres d'onde supérieurs à 400 cm⁻¹ pour certains solides, comme c'est le cas pour la glace, vers 800 cm⁻¹.

- la région comprise entre 400 et 4000 cm⁻¹ (infrarouge moyen) :

elle contient les **modes de vibration fondamentaux** des molécules constituant l'échantillon. Des **modes harmoniques des fréquences de libration** des molécules dans le solide et des **bandes de « combinaison »** de modes (addition de fréquences fondamentales ou harmoniques) peuvent également être observés dans cette région. Les **forces intermoléculaires** dans le solide provoquent généralement un décalage de ces bandes d'absorption vers les basses fréquences par rapport à la phase gazeuse : ce décalage est d'autant plus important que les forces intermoléculaires sont intenses car celles-ci diminuent la constante de force de vibration des liaisons intramoléculaires. C'est notamment le cas des solides dont la cohésion est assurée par des liaisons H comme la glace et les hydrates d'HX (cf Chapitre 2). De plus, les forces intermoléculaires dans le solide peuvent entraîner une anharmonicité des modes de vibration des espèces constituant ce solide : les bandes d'absorption de ces espèces seront alors plus larges qu'en phase gazeuse. Un **désordre structural** peut également augmenter la largeur des bandes des espèces constituant l'échantillon : dans un cristal riche en impuretés et en défauts cristallins, les molécules du cristal perçoivent des environnements différents selon la proximité des imperfections structurales. Les raies sont donc composées de fréquences légèrement décalées les unes par rapport aux autres, ce qui conduit à leur élargissement. Le profil spectral n'est plus lorentzien et apparaît même clairement gaussien dans le cas de cristaux de très mauvaise qualité cristalline. Enfin, certaines bandes peuvent également subir un éclatement (**dédoubléments LO-TO¹ et de Davydov²**) reflétant la perturbation du potentiel intramoléculaire par le champ cristallin et par les interactions moléculaires locales.

- la région des nombres d'onde compris entre 4000 et 10 000 cm⁻¹ (proche infrarouge) :

elle contient les **modes harmoniques** des modes fondamentaux de vibration des molécules constitutives et des **bandes de « combinaison »** de modes (addition de fréquences fondamentales ou harmoniques).

¹ Le dédoublement LO-TO (splitting longitudinal-transverse) apparaît pour les modes polaires (i.e. modes associés à un déplacement de charge) qui induisent dans le cristal une interaction électrostatique à longue distance. En présence de cette interaction, chaque mode de vibration présente deux composantes TO (transverse) et LO (longitudinale), qui sont respectivement perpendiculaire et parallèle au vecteur d'onde \mathbf{k} . L'observation des modes LO et TO dépend donc de l'orientation du faisceau infrarouge incident par rapport à l'échantillon observé.

² Le dédoublement de Davydov provient du fait que la vibration interne d'une molécule peut se scinder dans le cristal en un nombre de composantes qui dépend de la symétrie réelle de la molécule dans le cristal (symétrie du site) et de la symétrie de la maille élémentaire. Dans le cas le plus simple, i.e. un mode de vibration non dégénéré de la molécule isolée, le nombre de composantes est égal au nombre d'occupation de la molécule dans la maille élémentaire. Ce dédoublement, dit de Davydov, est dû au fait que la molécule dans le cristal est perturbée par le champ cristallin et les molécules voisines.

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons aux modes fondamentaux des espèces constituant les solides $HCl.nH_2O$ ainsi qu'aux forces intermoléculaires de cohésion de ces solides, c'est-à-dire à la région de l'IR moyen.

III-3. Etude bibliographique critique des spectres infrarouges des solides composés d' H_2O et/ou d' $HX(X=Cl \text{ ou } Br)$.

Ce paragraphe présente les spectres infrarouges de la glace, des solides HX à l'état pur cristallin, des complexes solides formés par HCl et H_2O à l'état moléculaire ($HCl.H_2O$) et dissociés ioniquement ($H_3O^+.Cl^-$) ainsi que les spectres des hydrates d' HCl donnés dans la littérature. Nous proposerons une réattribution des spectres de ces hydrates en effectuant notamment une comparaison avec les spectres des hydrates d' HBr .

III-3.1 Spectres infrarouges de la glace.

La molécule d'eau H_2O possède 3 modes de vibration fondamentaux. Ces modes sont représentés sur la Figure III-1 pour la molécule en phase gazeuse.

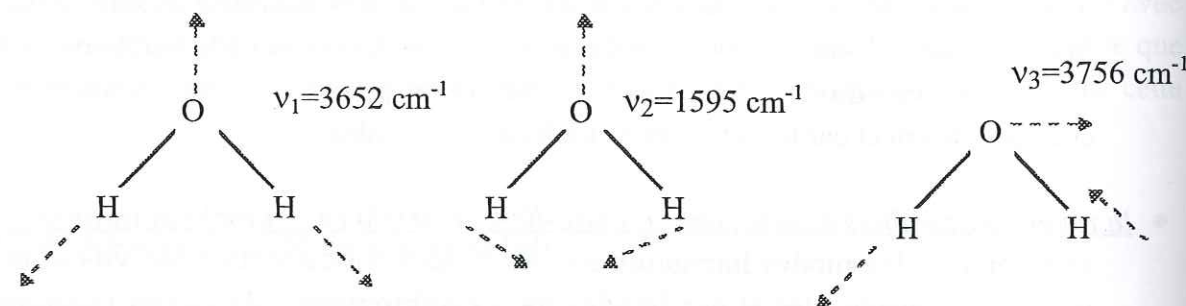


Figure III-1. Modes de vibration de la molécule H_2O en phase gazeuse (v_1 , v_2 et v_3).

Les modes v_1 et v_3 sont appelés **modes d'étirement** de la molécule (stretching modes), respectivement symétrique et antisymétrique. Le mode v_2 est le **mode de torsion angulaire** de la molécule (bending mode).

Nous avons présenté au Chapitre 2 les structures possibles de la glace en fonction de la température. Bertie et Whalley (1964) ont montré que les spectres des glaces cristallines I_h ($T > 150$ K) et I_c ($130 < T < 150$ K) dans l'infrarouge moyen se superposent parfaitement, et qu'ils diffèrent du spectre de la glace amorphe ($T < 130$ K). Le Tableau III-1 établit une comparaison des fréquences de vibration de H_2O en phase gazeuse et de celles des glaces cristalline et amorphe (Hardin and Harvey, 1973 ; Bertie and Whalley, 1964). Il montre que les fréquences d'absorption des spectres des glaces amorphe et cristalline sont plus faibles que celle de H_2O en phase gazeuse : les liaisons hydrogènes qui s'établissent entre les molécules

d'eau dans la glace et qui assurent la cohésion de ce solide (cf Chapitre 2) diminuent les constantes de forces intramoléculaires. En phase solide des bandes caractéristiques des modes de libration de H_2O sont également présentes : modes fondamentaux v_L et $v_{L'}$, combinaison de ces 2 modes et deux premiers harmoniques de v_L .

Tableau III-1 : fréquences de vibration des glaces I_h et amorphe, et de H_2O en phase gazeuse (v_1 , v_2 et v_3 : modes fondamentaux de H_2O ; v_L et $v_{L'}$: modes de libration des molécules H_2O dans la glace ; ep = épaulement ; i=intense ; m=moyen, ; f=faible ; tf= très faible).

Modes de vibration	Fréquences pour la glace polycristalline (cm^{-1})	Fréquences pour la glace amorphe (cm^{-1})	Modes de vibration fondamentaux de H_2O en phase gazeuse
v_1 (TO/LO)	3340 ± 7 ep	3367 ± 7 i	
v_3 (LO)	-	-	$v_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$
v_3 (TO)	3217 ± 5 i	3253 ± 5 ep	
v_1 (TO/LO)	3149 ± 7 ep i	3191 ± 7 ep	$v_1 = 3652 \text{ cm}^{-1}$
$3v_L$	2235 ± 5 tl f	2220 ± 5 tl f	
v_2	1604 ± 5 tl f	1660 ± 5 m	$v_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$
$2v_L$	1570 ep	1570 f	
$v_L + v_{L'}$	881 ± 7 ep	846 ± 7 ep	
v_L	833 ± 5 i	802 ± 5 i	
$v_L - v_{L'}$	780 ± 7 ep	-	
	690 ± 7 ep tf	675 ± 7	
	570 ± 7 ep tf	535 ± 7	
v_L	228 ± 1	212.8 ± 5	
$v_{L'}$	50 ± 12	44 ± 12	

La Figure III-2 représente les spectres d'absorption IR de la glace amorphe ($T=16$ K) et de la glace cristalline ($T=190$ K). La largeur des bandes des glaces cristalline et amorphe est due à l'anharmonicité des vibrations, générée par le couplage par liaisons H des molécules d'eau dans le réseau cristallin. Comparativement à celles de la glace cristalline, les fréquences des modes fondamentaux de H_2O dans la glace amorphe sont plus proches de celles de H_2O en phase gazeuse. En effet les liaisons hydrogènes qui assurent la cohésion de ce solide sont plus désordonnées, et le moment dipolaire effectif résultant est plus faible. Ainsi l'intensité des bandes d'absorption est également moins importante. Ce désordre entraîne également l'élargissement des bandes d'absorption de la glace amorphe ($> 150 \text{ cm}^{-1}$) par rapport à celles de la glace cristalline : la finesse du pic de la glace cristalline centré à 3220 cm^{-1} est en effet le signe d'un ordre cristallin.

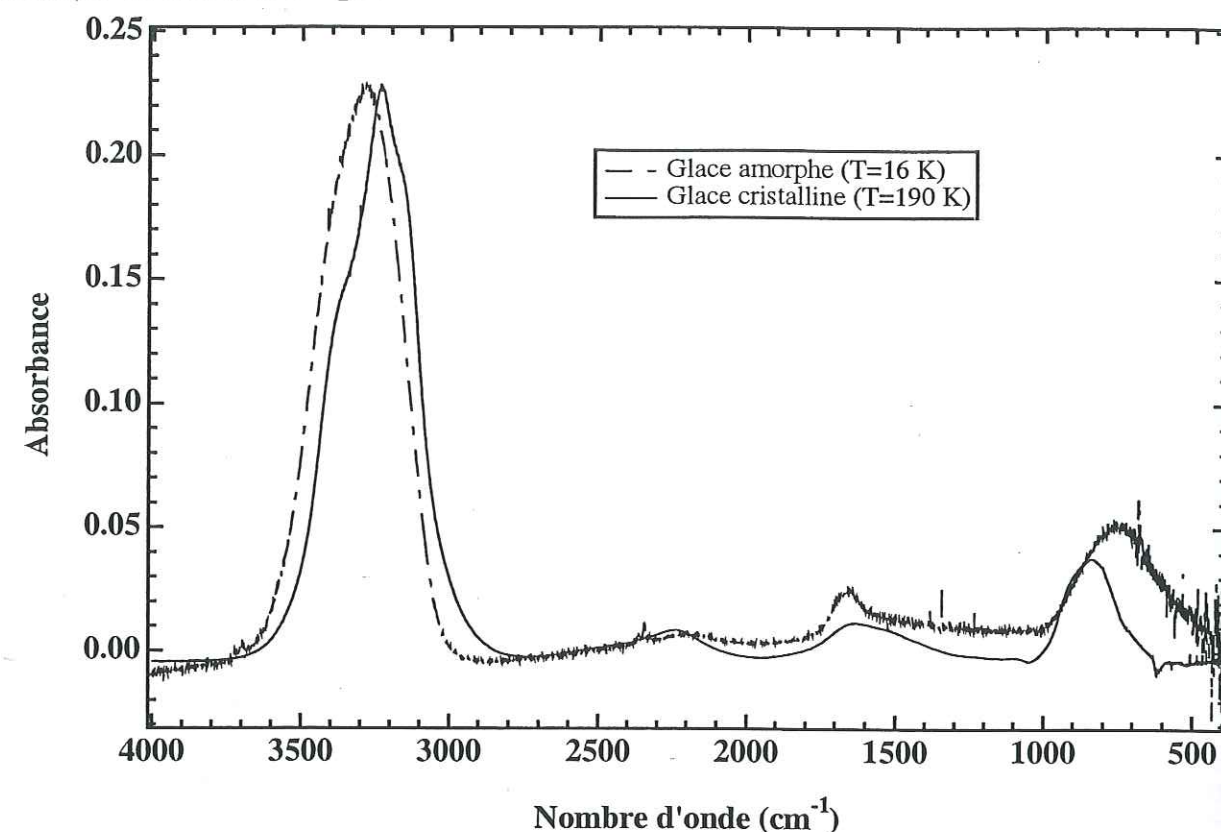


Figure III-2. Spectres d'absorption infrarouges des glaces amorphe (T=16 K) et cristalline (T=190 K).

III-3.2 Spectres infrarouges des solides purs cristallins d'HCl et d'HBr.

Le solide d'HCl pur cristallin possède un doublet caractéristique aux fréquences 2704 cm⁻¹ et 2746 cm⁻¹. Le solide d'HBr pur cristallin présente également un doublet caractéristique, à 2404 cm⁻¹ et à 2438 cm⁻¹. Ces fréquences sont regroupées au Tableau III-2.

Tableau III-2. Fréquences des doublets caractéristiques des solides purs cristallins d'HCl et d'HBr.

Doulet caractéristique du solide d'HCl cristallin (cm ⁻¹)	Doulet caractéristique du solide d'HBr cristallin (cm ⁻¹)
2744 ± 3	2404 ± 3
2701 ± 3	2438 ± 4

Le spectre de transmission IR d'HCl cristallin est représenté sur la Figure III-3. Il a été enregistré par Hornig et Osberg (1954) sur un film d'HCl formé par dépôt d'HCl sur une fenêtre de KBr à 73 K.

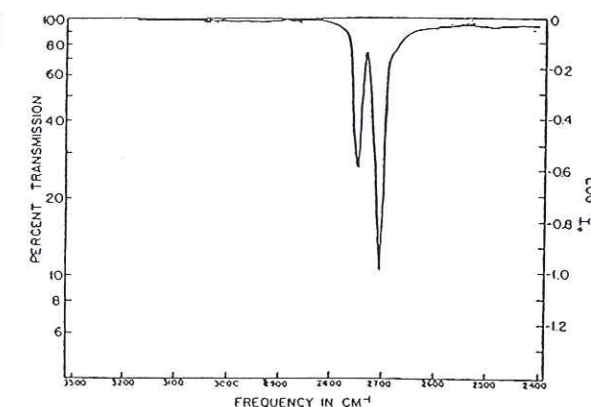


Figure III-3. Spectre de transmission infrarouge du cristal d'HCl à 73 K (d'après Hornig et Osberg, 1954).

III-3.3 Spectre IR du complexe moléculaire HCl.H₂O en matrice N₂.

Les fréquences d'absorption du complexe moléculaire HCl.H₂O en matrice d'azote N₂, obtenu par codéposition HCl:H₂O:N₂, 1:1:350 à 15 K, sont données au Tableau III-3. Le spectre associé est représenté sur la Figure III-4 (Ault et Pimentel, 1973). Les fréquences observées sur le spectre et qui n'apparaissent pas au Tableau III-3 sont à attribuer au solide pur d'HCl (cf Tableau III-2), mise à part la bande à 2330 cm⁻¹ due à un artefact expérimental.

Tableau III-3. Fréquences d'absorption du complexe moléculaire HCl.H₂O en matrice d'azote à 15 K, d'après Ault et Pimentel (1973).

Modes du complexe moléculaire HCl.H ₂ O.N ₂ : 1.1.350 à 15 K (cm ⁻¹)
2638
2540

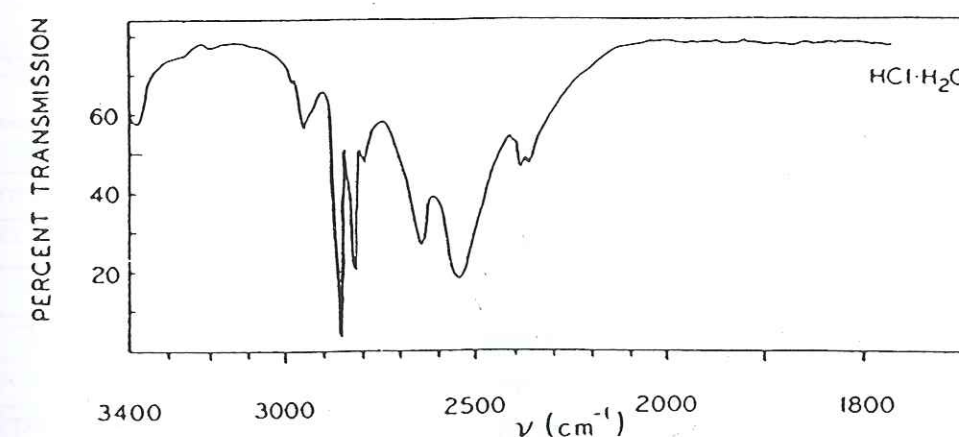


Figure III-4. Spectre en transmission du complexe moléculaire HCl.H₂O en matrice d'azote N₂ obtenu à 15 K (d'après Ault et Pimentel, 1973). Le doublet observé autour de 2700 cm⁻¹ est à attribuer à HCl cristallin. L'absorption à 2330 cm⁻¹ est due à un artefact expérimental.

A notre connaissance il n'existe pas de données sur le complexe moléculaire $HBr \cdot H_2O$.

III-3.4 Dissociation ionique de HCl dans la glace : fréquences d'absorption de l'ion H_3O^+ .

Si HCl est incorporé sous forme ionique dans la glace, il sera dissocié sous la forme $H_3O^+ Cl^-$. Sa signature spectrale sera dans ce cas celle de l'ion H_3O^+ , l'ion Cl^- n'ayant pas de bande d'absorption puisqu'il est monoatomique.

L'ion hydronium H_3O^+ possède une structure pyramidale de symétrie C_{3v} (Ferriso et Hornig, 1955) qui lui procure 4 modes de vibration fondamentaux ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 dont deux sont dégénérés. La Figure III-5 représente la symétrie de cet ion et les vibrations associées à ses modes (Banham, 1995).

Comme dans le cas de H_2O , les fréquences d'absorption des modes d' H_3O^+ dépendent de son environnement, notamment des forces de couplage intermoléculaire lorsqu'il est en phase solide.

Ferriso et Hornig (1955) ont publié les spectres en transmission IR de composés formés à 78 K par condensation de mélanges gazeux $HCl:H_2O$ 1:1 et $HBr:H_2O$ 1:1. Les valeurs des fréquences d'absorption de ces composés sont données dans le Tableau III-4 et leurs spectres sur la Figure III-6. D'après les auteurs, les fréquences sont compatibles avec celles d'un ion de symétrie C_{3v} comme l'ion hydronium. Les spectres ont ainsi été attribués aux composés $H_3O^+ \cdot Cl^-$ et $H_3O^+ \cdot Br^-$.

Tableau III-4. Fréquences de vibration (cm^{-1}) de solides composés d'ions H_3O^+ et X^- ($X^- = Br^-$ ou Cl^-) formés par dépôt de mélanges gazeux $HX : H_2O$ 1:1 à 78 K (d'après Ferriso et Hornig, 1955).

Mode de vibration de H_3O^+	$H_3O^+ \cdot Cl^-$	$H_3O^+ \cdot Br^-$
ν_1 ou ν_3 *	3235	3250
ν_3 ou ν_1 *	2590	2610
$2\nu_2$	2109	2100
ν_4	1700	1705
ν_2	1150	1150
Non attribué	1060	1060
Non attribué	950	-
ν_L	770	750

*L'attribution aux modes ν_1 et ν_3 n'est actuellement pas clairement établie.

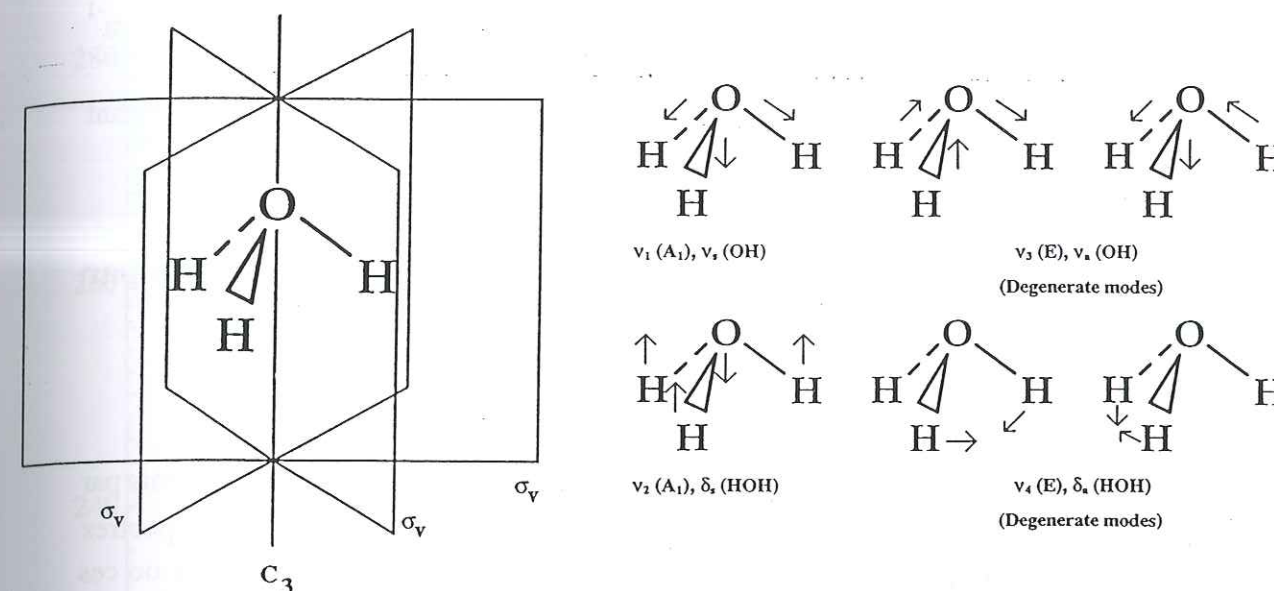


Figure III-5. Symétrie et modes de vibration de l'ion hydronium H_3O^+ (d'après Banham, 1995).

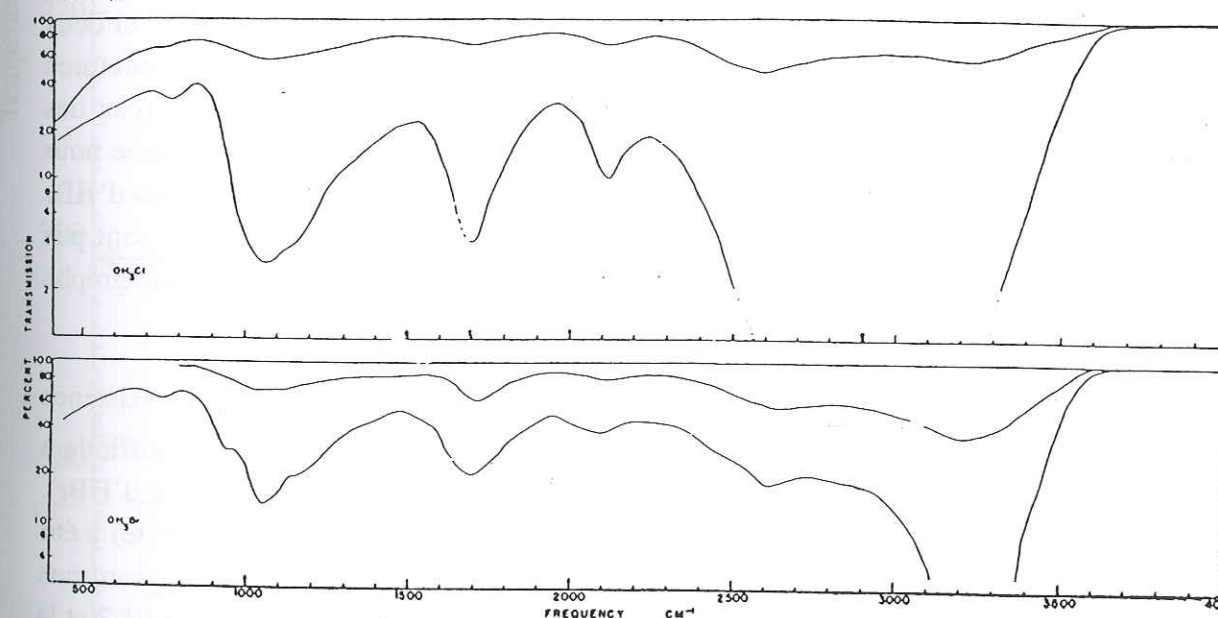


Figure III-6. Spectres IR en transmission de solides formés par condensation de mélanges gazeux $HX:H_2O$ 1:1 ($X=Cl$ ou Br) à 78 K (d'après Ferriso et Hornig, 1955).

Les bandes de ces spectres sont larges et particulièrement les bandes d'étirement des groupements OH autour de 3230 cm^{-1} . Ferriso et Hornig (1955) ont refroidi leurs échantillons à 8 K pour savoir si cette largeur avait une origine thermique. La largeur reste la même à 8 K. Les auteurs ont donc conclu que la largeur des bandes était due à un désordre structural des échantillons et non à une agitation thermique des molécules dans les solides formés. De plus, les travaux de Delzeit et al. (1993) montrent que la dissociation ionique d'HCl n'est pas complète entre 60 et 90 K (elle est nulle en-dessous de 60 K et totale à plus de 110 K d'après

Horn et al., 1992). Il est donc possible que du fait de sa largeur, la bande centrée à 3230 cm^{-1} cache la signature du complexe moléculaire $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ autour de 2500 cm^{-1} .

Ferriso et Hornig (1955) ont donc apparemment formé des solides amorphes contenant les ions H_3O^+ et Cl^- mais peut-être également le complexe $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

III-3.5 Spectres infrarouges des solides $\text{HX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br) donnés par la littérature.

III-3.5.1 Introduction.

Le but de ce paragraphe est de présenter les spectres des solides $\text{HCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ fournis par la littérature. Quelques auteurs ont déjà évoqué des erreurs d'attribution de ces spectres (Delzeit et al., 1993 ; Banham et al., 1996). Nous pensons également que certaines de ces attributions doivent être modifiées. Ces hypothèses seront confortées par une comparaison des spectres des hydrates d' HCl avec ceux des hydrates d' HBr . En effet, les espèces vibratoires et les structures des hydrates d' HBr (présentées au Chapitre 2) sont dans certains cas similaires à celles des hydrates d' HCl de même stoechiométrie (monohydrate et dihydrate). Or, si deux solides sont constitués des mêmes espèces vibratoires et cristallisent dans des structures similaires, leurs spectres seront a priori très semblables. Dans le cas contraire (cas des trihydrates d' HX), les spectres doivent être différents. Dans la suite de ce paragraphe nous présenterons donc les spectres de la littérature des hydrates d' HCl et ceux des hydrates d' HBr pour les comparer mutuellement : nous verrons que les propriétés structurales ne sont pas toujours respectées. La critique des attributions de la littérature sera effectuée au paragraphe suivant.

Les diagrammes de phases des systèmes $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ établissent l'existence de 4 hydrates d' HCl (mono-, di-, tri- et hexa-hydrates d' HCl , ce dernier étant très difficile à nucléer d'après Vuillard, 1955) et de 3 hydrates d' HBr (di-, tri- et tétra-hydrates d' HBr). Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, un quatrième hydrate d' HBr (le monohydrate) a été observé mais on ne connaît pas son domaine d'existence. Les diagrammes composition/température respectifs de ces deux systèmes sont montrés sur la Figure III-7 et la Figure III-8.

Les auteurs des différents travaux de spectroscopie infrarouge sur les hydrates d' HX ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br) utilisent les expressions « hydrates d' HX cristallins » et « hydrates d' HX amorphes ». Il nous apparaît contradictoire d'utiliser l'expression « hydrate amorphe », étant donné qu'un hydrate est un composé de structure cristalline bien définie : nous parlerons plutôt de solides amorphes de composition $\text{HX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. De plus, l'expression « hydrate cristallin » est un pléonasme : nous parlerons plus simplement d'hydrate.

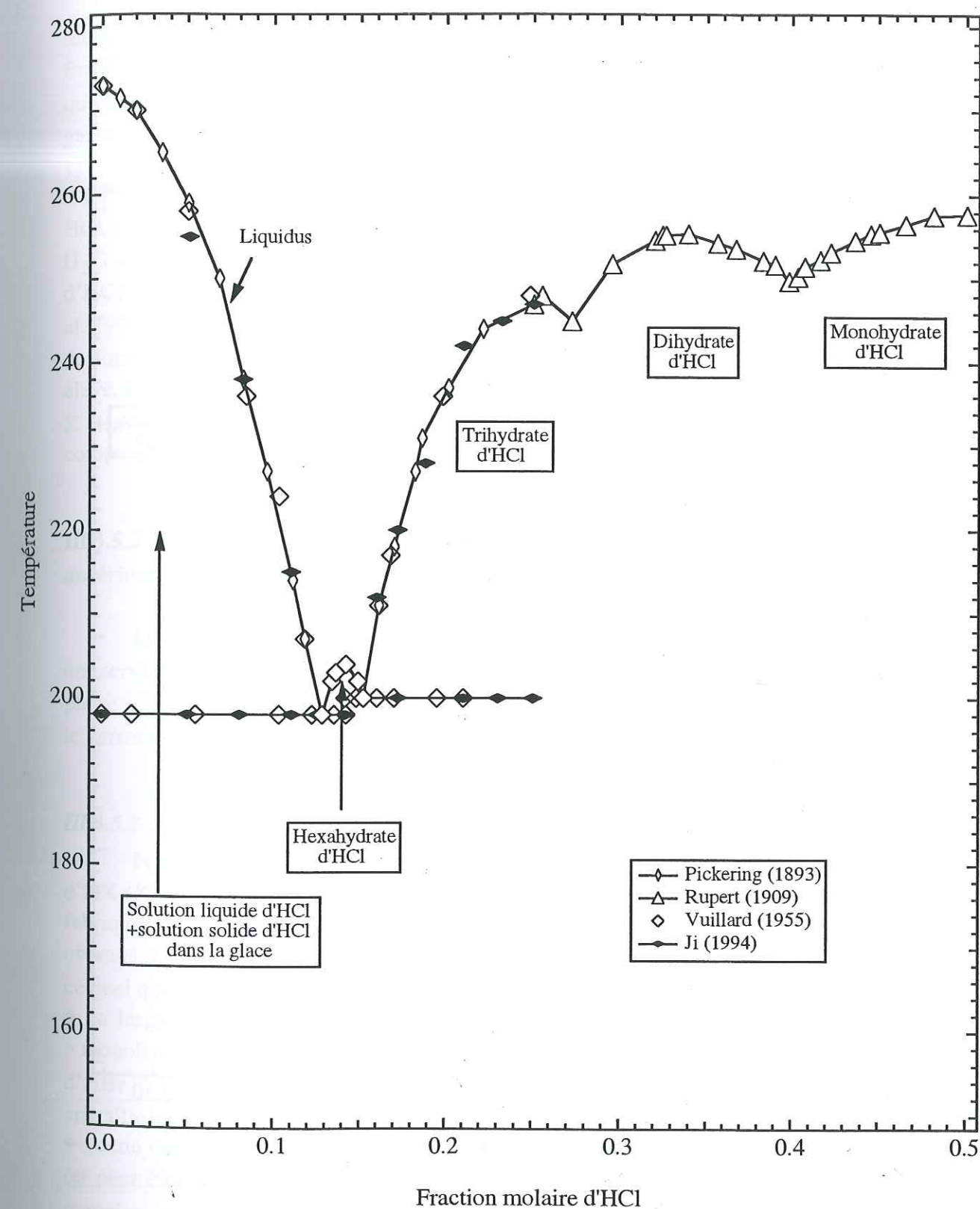


Figure III-7. Diagramme de phases composition/température du système $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$.

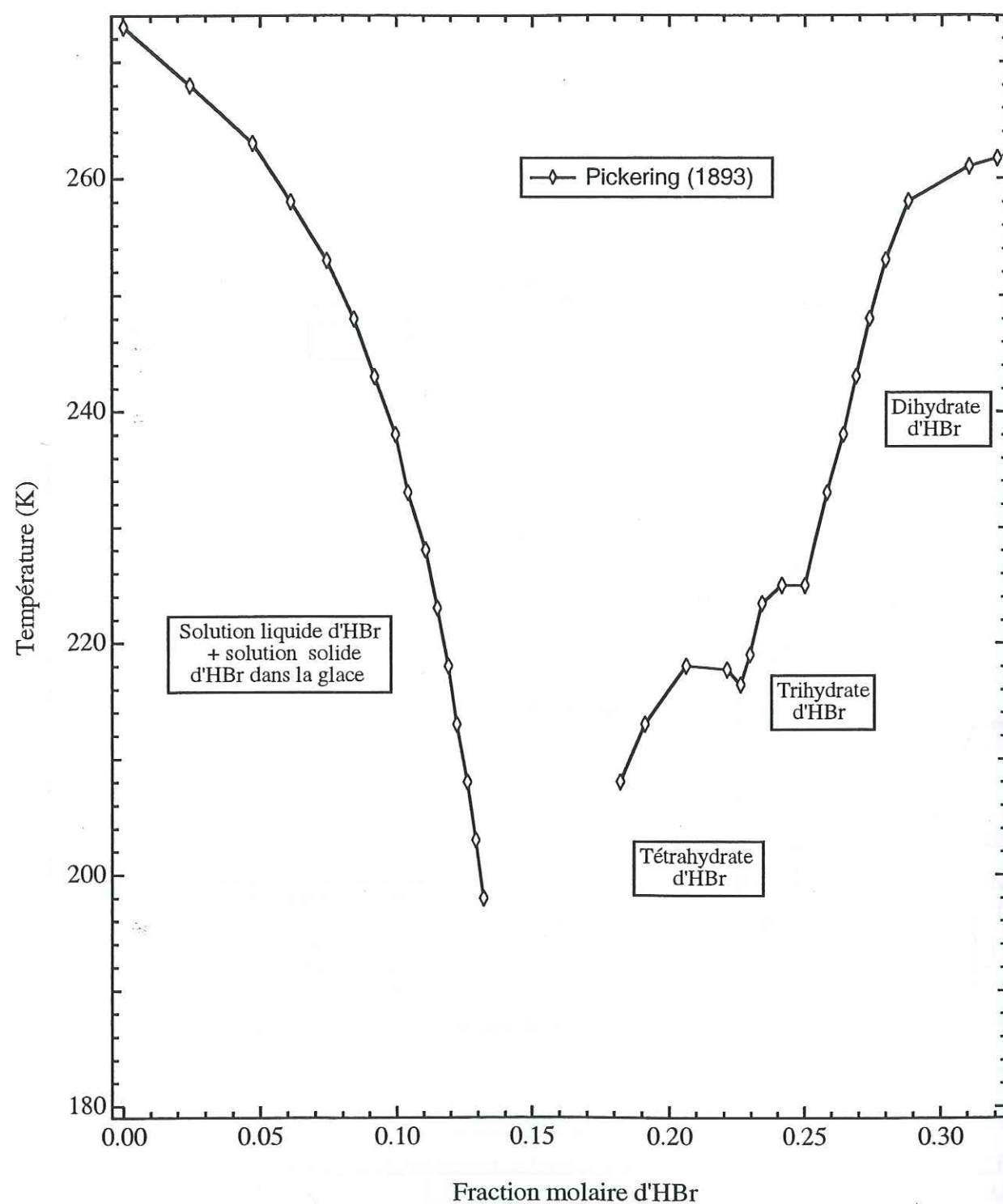


Figure III-8. Diagramme de phases composition/température du système HBr/H_2O .

Remarquons enfin que les travaux présentés ici ont été effectués par condensation de mélanges gazeux $HCl: H_2O$ 1:n et les auteurs ont systématiquement attribué aux dépôts formés la composition $HCl.nH_2O$, sans mesurer cette composition. Or, il n'est pas évident qu'un solide formé par co-condensation de gaz est la même composition que le mélange gazeux : ce mode de formation est régi par des lois de cinétique de condensation (cf Chapitre 1) dans lesquelles la composition du solide dépend notamment des coefficients de collage d' HCl et d' H_2O sur le solide. Les coefficients de collage d' HCl et d' H_2O sur les solides $HCl.nH_2O$ ne sont pas connus et ne sont pas forcément identiques pour les molécules HCl et H_2O . Dans le cas simple du collage sur la glace par exemple, à 190 K le coefficient de collage d' HCl est de 0,3 (Hanson et Ravishankara, 1992) alors que celui d' H_2O vaut 0,6 (Haynes et al. 1992). Notons de plus que le coefficient de collage d'une espèce dépend de la température de formation du solide : en général, plus la température est basse et plus ce coefficient est élevé. Celui de H_2O sur la glace par exemple varie entre $1,06 \pm 0,10$ à 20 K et $0,65 \pm 0,08$ à 185 K (Haynes et al., 1992). La température est donc un paramètre qui conditionne également la composition des solides $HX.nH_2O$.

III-3.5.2 Spectres infrarouges des solides $HX.nH_2O$ ($X=Cl \text{ ou } Br$) dans la littérature antérieure à 1973.

Les travaux effectués avant 1973 sur les attributions spectrales des solides $HX.nH_2O$ ont servi de références à plusieurs auteurs travaillant sur les interactions entre HX et H_2O en phase solide, malgré le fait que ces travaux contiennent des attributions erronées comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

III-3.5.2.1 Résultats de Ferriso et Hornig (1955).

Ferriso et Hornig (1955) ont publié les premiers spectres attribués aux monohydrates d' HX ($X=Cl$ et Br), que nous avons présentés au paragraphe 3.4. Leurs échantillons ont été fabriqués par condensation de mélanges gazeux $HX:H_2O$ 1:1 à 78 K. Les spectres infrarouges obtenus sont caractéristiques d'une espèce de symétrie C_{3v} comme l'ion hydronium H_3O^+ , et ce quel que soit l'halogène X . Cependant comme nous l'avons souligné au paragraphe 3.4 :

- la largeur de la bande d'étirement des groupements OH d' H_3O^+ à 3235 cm^{-1} pour le « monohydrate d' HCl » de Ferriso et Hornig (1955) et à 3250 cm^{-1} pour le « monohydrate d' HBr » est due à un désordre structural des échantillons : ceux-ci ne sont donc pas cristallins, au contraire des hydrates d' HX .
- cette bande large peut de plus cacher la signature d'un complexe $HCl.H_2O$ vers 2500 cm^{-1} (et peut-être pareillement pour le complexe $HBr.H_2O$ mais la fréquence d'absorption de ce complexe moléculaire n'est pas connue) : la dissociation ionique d' HCl dans ces solides n'est donc peut-être pas complète alors que les monohydrates d' HX sont uniquement composés d'ions H_3O^+ et X^- .

L'attribution de ces solides aux monohydrates d' HX semble donc incorrecte et nous y reviendrons dans la suite de ce chapitre.

III-3.5.2.2 Résultats de Gilbert et Sheppard (1973).

Gilbert et Sheppard (1973) ont condensé des mélanges gazeux $\text{HX}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1 ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br), à des températures inférieures à 158 K et 185 K, respectivement (valeurs exactes non précisées dans la publication). Les spectres enregistrés pour ces solides sont similaires aux spectres attribués aux monohydrates d' HCl et d' HBr par Ferriso et Hornig (1955). Les échantillons ont ensuite été chauffés et l'évolution des spectres infrarouges a été suivie lors du recuit. Quatre espèces ont ainsi été définies en fonction de la température, pour chacun des systèmes $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ (Tableau III-5 et Tableau III-6). Les spectres en transmission des espèces I, II, III et IV sont donnés sur les Figure III-9, Figure III-10, Figure III-11 et Figure III-12.

Tableau III-5. Définition des espèces observées par Gilbert et Sheppard (1973) lors du recuit d'un film formé par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ à $T < 158$ K (température exacte non précisée).

Température	Dénomination du solide $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ observé	Spectre correspondant
$T < 158$ K	Espèce I	Figure III-9, en haut
$170 \text{ K} < T < 190 \text{ K}$	Espèce II	Figure III-10, en haut
$190 \text{ K} < T < 220 \text{ K}$	Espèce III	Figure III-11, en haut
$220 \text{ K} < T < 235 \text{ K}$	Espèce IV	Figure III-12, en haut
$T > 235$ K	Sublimation de l'échantillon	

Tableau III-6. Définition des espèces observées par Gilbert et Sheppard (1973) lors du recuit d'un film formé par condensation d'un mélange gazeux $\text{HBr}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1 à $T < 185$ K (température exacte non précisée).

Température	Dénomination du solide $\text{HBr} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ observé	Spectre correspondant
$T < 185$ K	Espèce I	Figure III-9, en bas
$190 < T < 200$ K	Espèce II	Figure III-10, en bas
$200 < T < 210$ K	Espèce III	Figure III-11, en bas
$210 < T < 220$ K	Espèce IV	Figure III-12, en bas
$T > 220$ K	Sublimation de l'échantillon	

Gilbert et Sheppard (1973) ont attribué les espèces I, II, III et IV aux mono-, di-, tri- et tétra-hydrates d' HCl et d' HBr , respectivement. Pour expliquer ces attributions, ils proposent le schéma réactionnel suivant, qui repose sur la volatilité croissante d' HX avec la température³:

³ Crist.=cristallin ; g=gaz.

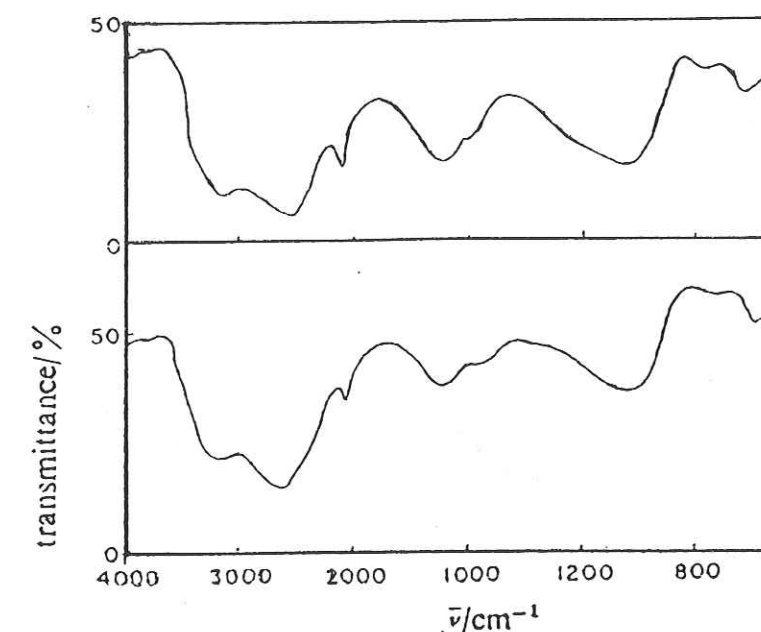


Figure III-9. Spectres infrarouges en transmission de Gilbert et Sheppard (1973) des espèces I (cf Tableau III-5 et Tableau III-6) d' HCl (en haut) et d' HBr (en bas), attribuées respectivement aux monohydrates d' HCl et d' HBr .

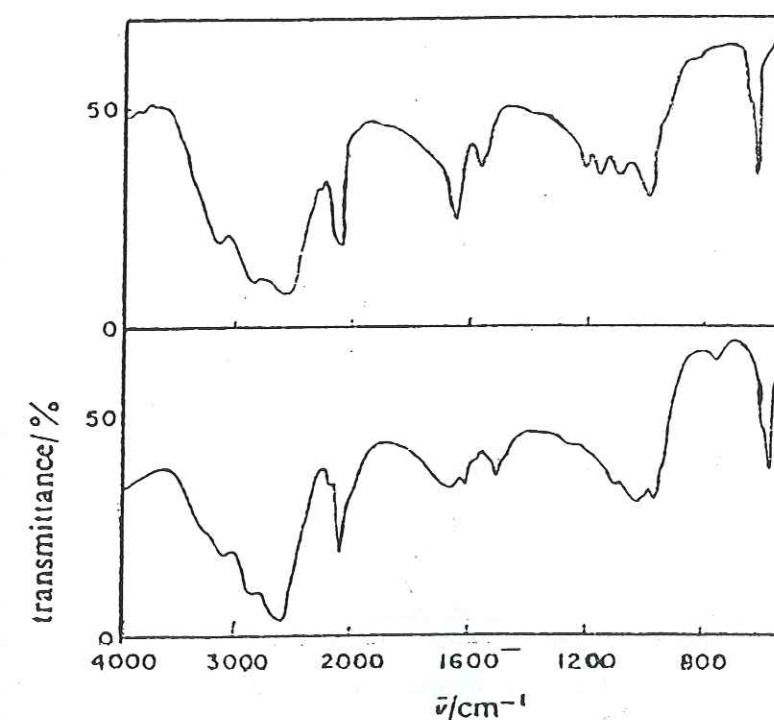


Figure III-10. Spectres infrarouges en transmission de Gilbert et Sheppard (1973) des espèces II (cf Tableau III-5 et Tableau III-6) d' HCl (en haut) et d' HBr (en bas), attribuées respectivement aux dihydrates d' HCl et d' HBr .

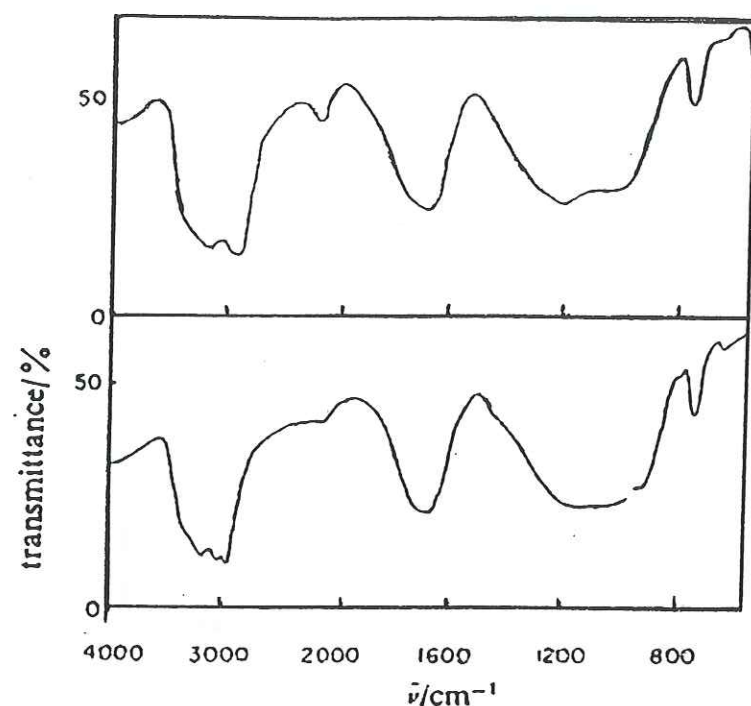


Figure III-11. Spectres infrarouges en transmission de Gilbert et Sheppard (1973) des espèces III (cf Tableau III-5 et Tableau III-6) d' HCl (en haut) et d' HBr (en bas), attribuées respectivement aux trihydrates d' HCl et d' HBr .

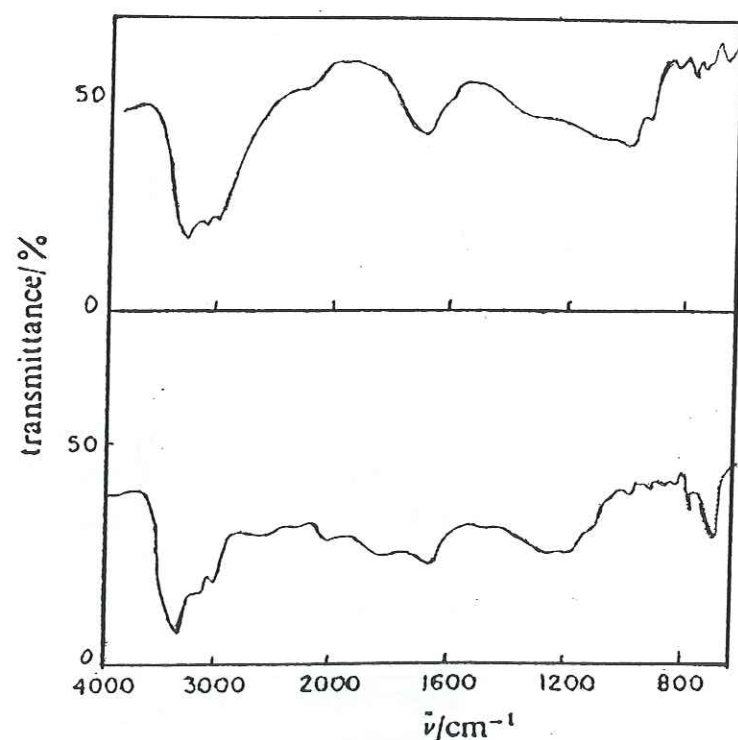


Figure III-12. Spectres infrarouges en transmission de Gilbert et Sheppard (1973) des espèces IV (cf Tableau III-5 et Tableau III-6) d' HCl (en haut) et d' HBr (en bas), attribuées respectivement aux tétrahydrates d' HCl et d' HBr .

Espèces I \rightarrow II : $2(HX.H_2O)_{\text{crist.}} \rightarrow (HX.2H_2O)_{\text{crist.}} + (HX)_g$

Espèces II \rightarrow III : $3(HX.2H_2O)_{\text{crist.}} \rightarrow 2(HX.3H_2O)_{\text{crist.}} + (HX)_g$

Espèces III \rightarrow IV : $4(HX.3H_2O)_{\text{crist.}} \rightarrow 3(HX.4H_2O)_{\text{crist.}} + (HX)_g$

Dans ce schéma apparaissent effectivement les mono-, di-, tri et tétra-hydrates d' HX . Ainsi Gilbert et Sheppard (1973) pensent avoir découvert l'existence d'un nouvel hydrate d' HCl , le tétrahydrate d' HCl . Or, le tétrahydrate d' HCl n'existe pas sur le diagramme de phases du système HCl/H_2O et G.S.(73) n'ont pas vérifié la composition de leurs échantillons. Les attributions de Gilbert et Sheppard (1973) ont donc été remises en cause dans les travaux ultérieurs sur les hydrates d' HX que nous présentons ci-dessous.

III-3.5.3 Attributions spectrales des solides $HX.nH_2O$ ($X=Cl \text{ ou } Br$) dans la littérature récente et comparaison avec les attributions de la littérature antérieure à 1973.

III-3.5.3.1 Les hydrates d' HX .

• Les hydrates d' HCl .

– Delzeit et al. (1993) ont repris la méthode expérimentale de Gilbert et Sheppard (1973) (G.S. 73). Ils ont condensé un mélange gazeux $HCl:H_2O$ 1:1 à 15 K, puis ont chauffé le dépôt formé. L'évolution des spectres infrarouges du dépôt a été suivie pendant le recuit. En parallèle, la quantité d' HCl sublimée a été mesurée. Comme ils n'ont pas détecté de sublimation d' HCl pendant le changement de phases de l'espèce I à l'espèce II (entre 15 K et 155 K), Delzeit et al. (1993) suggèrent que cette transformation correspond à la cristallisation du solide amorphe de composition $HCl.H_2O$ en monohydrate d' HCl , et non à la transformation du monohydrate d' HCl en dihydrate d' HCl . Delzeit et al. (1993) ont mesuré une sublimation d' HCl (non quantifiée) lors des transformations respectives des espèces II en III (155 K à 195 K) et III en IV (195 K à 215 K), qu'ils associent à l'évolution de l'espèce II en hydrates plus élevés. Tenant compte de ces observations, plusieurs corrections aux attributions des hydrates d' HCl de Gilbert et Sheppard (1973) ont été suggérées :

1. réattribution du spectre infrarouge de l'espèce I de G.S. (1973) au solide amorphe de composition $HCl.H_2O$ et non pas au monohydrate d' HCl ;
2. réattribution du spectre IR de l'espèce II de G.S. (1973) au monohydrate d' HCl à la place du dihydrate d' HCl ;
3. réattribution du spectre IR de l'espèce III de G.S. (1973) au dihydrate d' HCl et non pas au trihydrate d' HCl .

Par contre l'attribution de l'espèce IV au tétrahydrate d' HCl par G.S. (1973) est conservée. De même que G.S. (1973), notons que Delzeit et al. (1993) n'ont pas vérifié la stoechiométrie de leurs échantillons.

- Ritzhaupt et Devlin (1991) ont condensé un mélange gazeux $HCl:H_2O$, 1:4 à 80 K. Le dépôt formé a été recuit à 180 K. Le spectre obtenu à 175 K est similaire à celui de l'espèce IV de Gilbert et Sheppard (1973) : Ritzhaupt et Devlin ont donc attribué ce spectre au tétrahydrate d' HCl (et le spectre de l'échantillon à 80 K au solide amorphe de composition $HCl.4H_2O$). Cependant comme G.S. (1973), ils n'ont pas mesuré la composition de leur échantillon.
- Le premier spectre attribué à l'hexahydrate d' HCl (Figure III-13) a été publié par Ritzhaupt et Devlin (1991). L'échantillon sur lequel ce spectre a été enregistré a été formé par condensation d'un mélange gazeux $HCl:H_2O$ 1:6 à 80 K, ensuite recuit à 180 K. Ce spectre ne ressemble pas aux spectres des espèces I à IV de Gilbert et Sheppard (1973) et il est notamment caractérisé par un doublet très marqué autour de 3300 cm^{-1} et par un pic très fin à 1635 cm^{-1} . La relative finesse de ces bandes est attribuée à une organisation structurale des protons des eaux de solvation, qui caractérise une structure cristalline. Notons qu'ici également, la composition de l'échantillon après dépôt n'a pas été vérifiée.

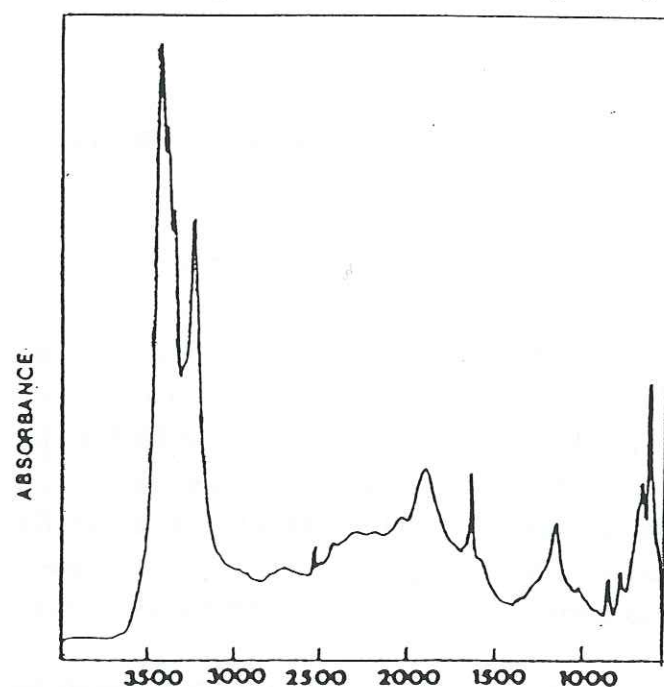


Figure III-13. Spectre infrarouge d'un échantillon formé par condensation d'un mélange gazeux $HCl:H_2O$, 1:6 à 80 K et recuit à 180 K, attribué à l'« hexahydrate d' HCl » (d'après Ritzhaupt et Devlin, 1991).

Les travaux de la littérature récente remettent donc en question les attributions des spectres des hydrates d' HCl données dans les travaux antérieurs à 1973. Un résumé des différentes attributions est donné au Tableau III-7. Une même ligne du tableau correspond aux différentes attributions d'un même spectre i.e. d'un même solide. Nous discuterons ces attributions au paragraphe 0. On pourra noter que l'intervalle de température sur lequel un même solide peut exister varie d'une étude à une autre. Cela pourrait être dû à des conditions

expérimentales différentes (vitesse de condensation, vitesse de recuit...) ; ces paramètres ne sont pas donnés par les auteurs.

Tableau III-7. Bilan des attributions des spectres IR des hydrates d' HCl dans la littérature. Une ligne de ce tableau correspond aux différentes attributions données pour un même spectre.

Delzeit et al. (1993) $T_{\text{dépôt}} = 15 \text{ K}$ Recuit à T'	Gilbert et Sheppard (1973) $T_{\text{dépôt}} < 158 \text{ K}^*$ Recuit à T'	Ritzhaupt et Devlin (1991) $T_{\text{dépôt}} = 80 \text{ K}$ Recuit à T'	Ferriso et Hornig (1955) $T_{\text{dépôt}} = 80 \text{ K}$
Solide amorphe $HCl.H_2O$ $T_{\text{dépôt}} = 15 \text{ K}$	Monohydrate d' HCl (espèce I) $T_{\text{dépôt}} < 158 \text{ K}^*$		Monohydrate d' HCl $T_{\text{dépôt}} = 80 \text{ K}$
Monohydrate d' HCl $T' = 155 \text{ K}$	Dihydrate d' HCl (espèce II) $170 \text{ K} < T' < 190 \text{ K}$		
Dihydrate d' HCl $T' = 195 \text{ K}$	Trihydrate d' HCl (espèce III) $190 \text{ K} < T' < 220 \text{ K}$		
Tétrahydrate d' HCl $T' = 215 \text{ K}$	Tétrahydrate d' HCl (espèce IV) $220 \text{ K} < T' < 235 \text{ K}$	Tétrahydrate d' HCl $T' = 175 \text{ K}$	
		Hexahydrate d' HCl $T' = 180 \text{ K}$	

* La valeur exacte de cette température n'est pas précisée par G. et S. (1973).

• Les hydrates d' HBr .

- Le spectre du tétrahydrate d' HBr a été publié par Rudolph et Zimmermann (1964) et reproduit par Gilbert et Sheppard (1973). Ce spectre a été présenté sur la Figure III-11 (spectre de l'espèce IV de G. et S., 1973).
- Delzeit et al. (1993) ont réalisé les mêmes travaux avec les hydrates d' HBr qu'avec ceux d' HCl , et en arrivent pour les mêmes raisons à des conclusions similaires. Ainsi pour les espèces I à III, ils suggèrent :
 1. que le spectre de l'espèce I d' HBr soit réattribué au solide amorphe de composition $HBr.H_2O$ et non pas au monohydrate d' HBr ;
 2. que l'espèce II est le monohydrate d' HBr ;
 3. que l'espèce III correspond au dihydrate d' HBr .

L'espèce IV est quant à elle attribuée au tétrahydrate d' HBr , de même que dans les travaux de Gilbert et Sheppard (1973).

Comme pour les hydrates d' HCl certaines attributions antérieures à 1973 ont donc été assez récemment remises en question. Ces différentes attributions sont résumées au Tableau III-8. Une même ligne du tableau correspond aux différentes attributions d'un même spectre i.e. d'un même solide. Les discordances entre les attributions seront discutées au paragraphe III-3.6.

Tableau III-8. Attributions des spectres IR des hydrates d' HBr dans la littérature. Une ligne du tableau correspond aux différentes attributions données pour un même spectre.

<i>Delzeit et al. (1993)</i> $T_{\text{dépôt}} = 15 \text{ K}$ Recuit à T'	<i>Gilbert et Sheppard (1973)</i> $T_{\text{dépôt}} T_{\text{dépôt}} < 185 \text{ K}^*$ Recuit à T'	<i>Ferriso et Hornig (1955)</i> $T_{\text{dépôt}} 80 \text{ K}$
Solide amorphe $HBr \cdot H_2O$ $T_{\text{dépôt}} = 15 \text{ K}$	Monohydrate d' HBr (espèce I) $T_{\text{dépôt}} < 185 \text{ K}^*$	Monohydrate d' HBr $T_{\text{dépôt}} = 80 \text{ K}$
Monohydrate d' HBr $T' = 155 \text{ K}$	Dihydrate d' HBr (espèce II) $190 \text{ K} < T' < 200 \text{ K}$	
Dihydrate d' HBr $T' = 195 \text{ K}$	Trihydrate d' HBr (espèce III) $200 \text{ K} < T' < 210 \text{ K}$	
Tétrahydrate d' HBr $T' = 215 \text{ K}$	Tétrahydrate d' HBr (espèce IV) $210 \text{ K} < T' < 220 \text{ K}$	

* La valeur exacte de cette température n'est pas précisée par G. et S. (1973).

De plus, le Tableau III-8 montre que comme dans le cas des solides $HCl \cdot nH_2O$, le domaine d'existence en température d'un même solide $HBr \cdot nH_2O$ varie dans les différents travaux présentés. Comme dans le cas précédent cela pourrait être dû à des conditions expérimentales différentes.

III-3.5.3.2 Attribution spectrale des solides amorphes de composition $HX \cdot nH_2O$ ($X=Cl \text{ ou } Br$) dans la littérature récente.

• Les solides amorphes de composition $HCl \cdot nH_2O$.

Delzeit et al. (1993) ont enregistré les spectres de dépôts fabriqués par condensation de mélanges $HCl:H_2O$ 1:1 (15 K et 85 K) et 1:2 (85 K). Ces spectres ont été respectivement attribués aux solides amorphes de composition $HCl \cdot H_2O$ et $HCl \cdot 2H_2O$ (Figure III-14). Comme nous l'avons dit au paragraphe précédent, Delzeit et al. (1993) suggèrent que le spectre de l'espèce I de G.S. (73) (qui est similaire au spectre du monohydrate d' HCl de Ferriso et Hornig, 1955) doit être attribué au solide amorphe de composition $HCl \cdot H_2O$ et non pas au monohydrate d' HCl .

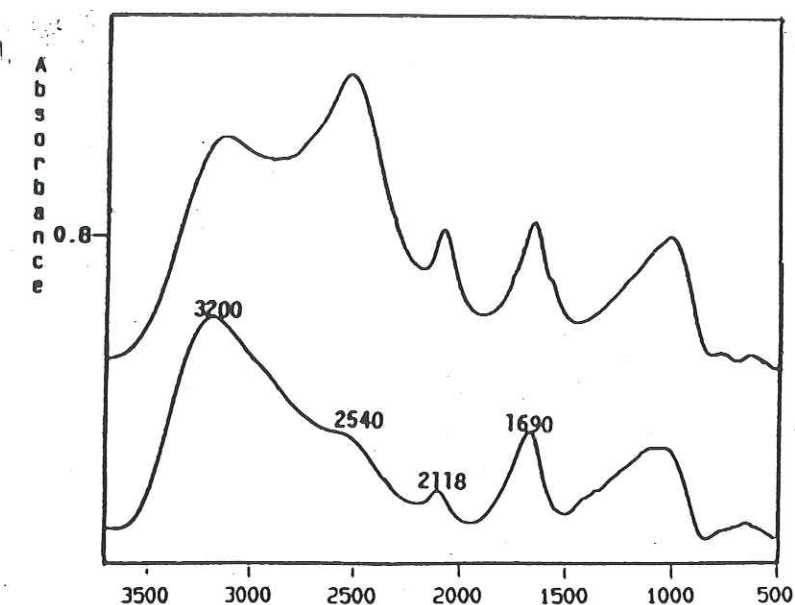


Figure III-14. Spectres de dépôts formés par condensation de mélanges gazeux $HCl:H_2O$ 1:1 à 15 K (en haut) et 1:2 à 85 K (en bas), attribués respectivement aux solides amorphes de composition $HCl \cdot H_2O$ et $HCl \cdot 2H_2O$ d'après Delzeit et al. (1993).

Ritzhaupt et Devlin (1991) ont publié les spectres de dépôts formés par condensation de mélanges gazeux $HCl:H_2O$ 1:4 et 1:6 à 80 K. Ces spectres sont les premiers attribués respectivement aux solides amorphes de composition $HBr \cdot 4H_2O$ et $HBr \cdot 6H_2O$ (Figure III-15). Ces composés ont ensuite été recuits à 180 K pour provoquer leur cristallisation et enregistrer les spectres attribués au tétrahydrate d' HCl et à l'hexahydrate d' HCl mentionnés au paragraphe précédent.

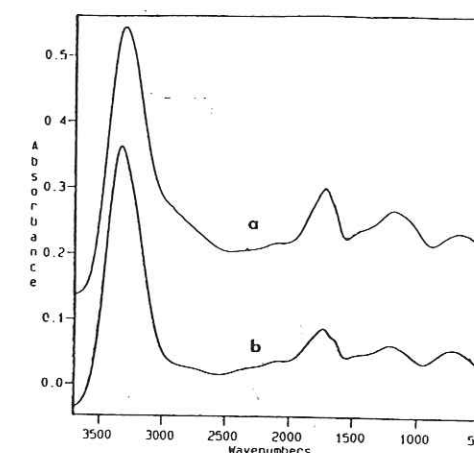


Figure III-15. Spectres de dépôts formés par condensation de mélanges gazeux $HCl:H_2O$ 1:4 (courbe a) et 1:6 (courbe b) à 80 K, attribués respectivement aux solides amorphes de composition $HCl \cdot 4H_2O$ et $HCl \cdot 6H_2O$ d'après Ritzhaupt et Devlin (1991).

Ainsi comme dans le cas des hydrates d' HCl , certaines attributions antérieures à 1973 des solides amorphes $HX.n H_2O$ ont été remises en question. Les attributions des différents auteurs sont résumées dans le Tableau III-9.

• Les solides amorphes de composition $HBr.nH_2O$.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.5.3, Delzeit et al. (1993) suggèrent que le spectre de l'espèce I de Gilbert et Sheppard (1973) (qui est également le spectre du monohydrate d' HBr de Ferriso et Hornig, 1955) doit être attribué à celui du solide amorphe de composition $HBr.H_2O$ et non pas au monohydrate d' HBr . La littérature récente ne donne pas d'informations supplémentaires sur les spectres des solides amorphes de composition $HBr.nH_2O$.

Le Tableau III-9 résume les attributions des spectres IR des solides amorphes de composition $HCl.nH_2O$ et $HBr.nH_2O$ données dans la littérature. Une ligne du tableau correspond aux différentes attributions données pour un même spectre. Ces attributions seront discutées au paragraphe suivant.

Tableau III-9. Attributions des spectres IR des solides amorphes $HCl.nH_2O$ et $HBr.nH_2O$ données dans la littérature. Une ligne du tableau correspond aux différentes attributions données pour un même spectre. Les températures des dépôts sont indiquées.

Delzeit et al. (1993)	Ritzhaupt et al. (1991)	Gilbert et Sheppard (1973)	Ferriso et Hornig (1955)
Solides amorphes de composition $HCl.nH_2O$			
$(HCl.H_2O)_{\text{amorphe}}$ $T=15 \text{ K et } 85 \text{ K}$		Monohydrate d' HCl $T<158 \text{ K}^*$	Monohydrate d' HCl $T=78 \text{ K}$
$(HCl.2H_2O)_{\text{amorphe}}$ $T=85 \text{ K}$			
	$(HCl.4H_2O)_{\text{amorphe}}$ $T=80 \text{ K}$		
	$(HCl.6H_2O)_{\text{amorphe}}$ $T=80 \text{ K}$		
Solides amorphes de composition $HBr.nH_2O$			
$(HBr.H_2O)_{\text{amorphe}}$ $T=15 \text{ K et } 85 \text{ K}$		Monohydrate d' HBr $T<185 \text{ K}^*$	Monohydrate d' HBr $T=78 \text{ K}$

* Valeur exacte de la température de dépôt non précisée.

III-3.6 Discussion critique sur les spectres infrarouges des solides $HX.nH_2O$ ($X=Cl \text{ ou } Br$) donnés par la littérature.

Nous avons montré au paragraphe précédent qu'il existe des discordances entre les différents travaux ayant porté sur les attributions des spectres des solides $HX.nH_2O$ (cf Tableau III-7, Tableau III-8 et Tableau III-9). Ces attributions sont discutées dans ce paragraphe afin d'établir une base de données critique des spectres des solides $HX.nH_2O$: ces spectres seront utilisés comme références pour l'interprétation de nos résultats au Chapitre 5.

III-3.6.1 Interprétation par rapport aux phases thermodynamiques existantes.

Dans les différents travaux présentés, les composés stoechiométriques $HX.nH_2O$ ont été fabriqués par condensation de mélanges gazeux stoechiométriques $HX:H_2O$ 1:n. Rappelons que ce mécanisme de formation est régi par des lois de cinétique et qu'il n'est pas évident que l'on forme des solides de même composition que la phase gazeuse (cf Chapitre 1).

• SYSTEME HCl/H_2O .

Le diagramme de phases pression partielle d' HCl /température du système HCl/H_2O peut être utilisé pour discuter les attributions spectrales de la littérature sur les hydrates d' HCl . Ce diagramme montre l'existence de 4 hydrates d' HCl , le mono-, le di-, le tri- et l'hexa-hydrates d' HCl (Figure III-16).

⇒ Hydrates d' HCl :

– Le spectre de l'hexahydrate a été publié par Ritzhaupt et Devlin (1991) par condensation d'un mélange gazeux $HCl:H_2O$ 1:6. Un spectre similaire a été obtenu par Koehler et al. (1993) à 168 K pour un film de glace exposé à 8×10^{-7} Torr d' HCl , ce qui correspond à des conditions d'équilibre thermodynamique de l'hexahydrate d' HCl . Pour cette raison cette attribution nous semble correcte.

– Les spectres des autres hydrates se rapportent aux travaux de Gilbert et Sheppard (1973). Gilbert et Sheppard (1973) ont publié 4 spectres différents de solides formés d' HX et d' H_2O (espèces I, II, III et IV) : ces solides apparaissent successivement par recuit progressif de l'espèce I.

① Le spectre de l'espèce I, formée à $T<158 \text{ K}$, se superpose à celui du solide formé à 80 K et appelé « monohydrate d' HCl » par Ferriso et Hornig (1955) ; cette attribution est due au fait que les fréquences de vibration de ce spectre sont attribuables à un ion de symétrie C_{3v} comme l'ion hydronium. Or les travaux de Delzeit et al. (1993) ont montré qu'il n'y a pas de sublimation d' HCl lors de la transformation de l'espèce I en espèce II par recuit à 170 K et

que cette étape peut donc correspondre à une cristallisation de l'espèce I : d'après Delzeit et al. (1993) ce solide serait donc un solide amorphe ionique $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$. L'attribution de l'espèce I à un solide amorphe nous semble correcte car les bandes du spectre sont larges et indiquent un désordre structural, mis en évidence par Ferriso et Hornig eux-mêmes. Cependant la largeur de la bande d'étirement des groupements OH de l'ion hydronium peut également cacher une bande du complexe moléculaire HCl . Nous pensons donc que l'ionisation d' HCl dans l'espèce I n'est peut-être pas totale, d'autant plus que Delzeit et al. 1993 ont montré que l'ionisation d' HCl dans la glace n'est pas complète entre 60 K et 90 K. Il est donc possible que le solide ne soit pas constitué uniquement des ions $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$ et qu'il contienne également un complexe moléculaire $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Nous attribuerons donc le spectre de l'espèce I de G.S. (73) à un solide amorphe de composition $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, dans lequel HCl est totalement ou partiellement ionisé en ions H_3O^+ et Cl^- .

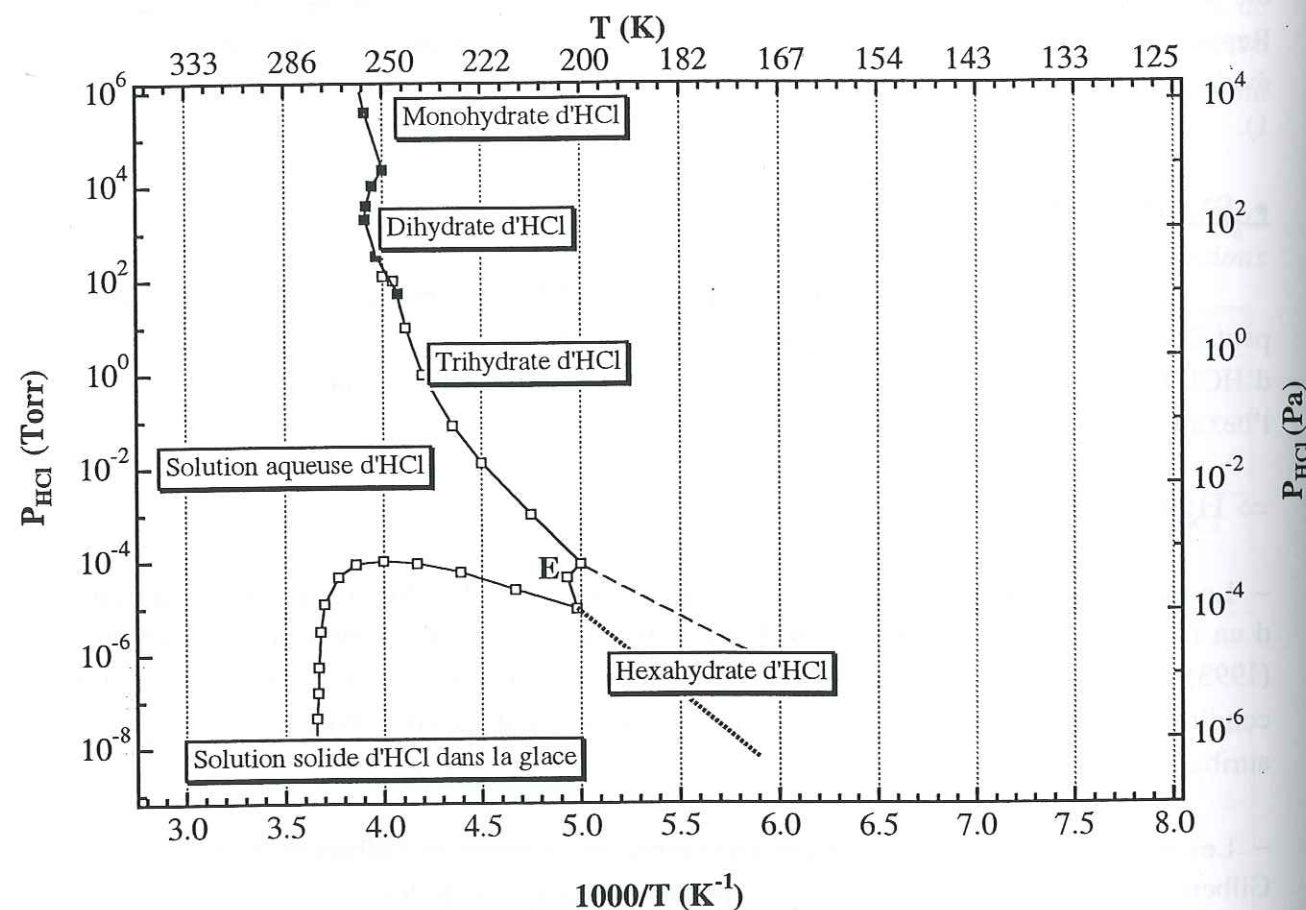


Figure III-16. Diagramme de phases pression partielle d' HCl /température du système $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$.

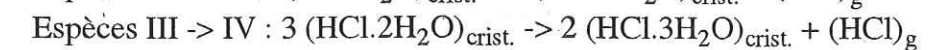
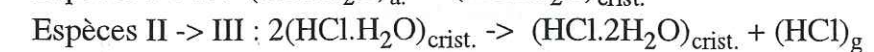
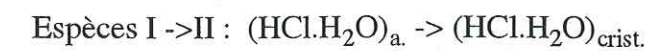
② Le spectre de l'espèce II (Figure III-10) présente plusieurs pics d'absorption étroits là où le spectre de l'espèce I présente des bandes larges (Figure III-9) ceci est caractéristique d'une organisation structurale plus grande de l'espèce II que de l'espèce I. De plus le spectre de

l'espèce de Ferriso et Hornig (donc de l'espèce I) a été obtenu à 78 K, soit à une température bien inférieure à laquelle la dissociation ionique d' HCl est totale (au moins 110 K d'après Horn et al., 1992 : cf paragraphe 4.1.1) ; de plus la transformation en l'espèce II a lieu entre 170 et 190 K, soit au-dessus de cette limite de température. Cela conforte l'hypothèse que l'espèce I est amorphe et l'espèce II cristalline. Dans la suite de ce travail, nous attribuerons donc comme Delzeit et al. (1993) les spectres des espèces I et II de Gilbert et Sheppard (1973) au solide amorphe de composition $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et au monohydrate, respectivement.

③ Le spectre de l'espèce III (Figure III-11) de Gilbert et Sheppard, a été attribuée par Delzeit et al. (1993) au dihydrate d' HCl car ces auteurs ont observé une sublimation d' HCl lors de la transformation de l'espèce II (monohydrate d' HCl) à l'espèce III. Nous adopterons cette attribution qui nous semble d'autant plus raisonnable que le dihydrate d' HCl est une phase thermodynamique connue, donnée par le diagramme de phases du système $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$.

④ Le spectre de l'espèce IV a été attribuée au tétrahydrate d' HCl . Cet hydrate d' HCl n'apparaît pas sur le diagramme de phases du système $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$. Nous pensons que cette phase n'existe pas et que le spectre de l'espèce IV doit être attribué à une phase thermodynamique dont l'existence est certaine et dont le spectre n'est pas encore connu, soit, le trihydrate d' HCl . Cette proposition a également été émise par Banham (1995). Nous pourrions également envisager que le spectre de l'espèce IV (qui est le même que celui obtenu par codéposition de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:4 par Ritzhaupt et Devlin, 1991) provienne d'un mélange d'hydrates, notamment de trihydrate d' HCl ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$, 1:3) et d'hexahydrate d' HCl ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$, 1:6). Cependant le spectre de désorption contrôlée en température d'un film de « tétrahydrate d' HCl » (Banham, 1995) possède un pic unique à une température déterminée, ce qui montre que le film est formé d'une seule phase stoechiométrique. De plus, les pics fins à 1635 cm^{-1} caractéristiques de l'hexahydrate d' HCl n'apparaissent pas sur le spectre de l'espèce IV (Figure III-12). Nous pensons donc que le spectre attribué au tétrahydrate d' HCl , est probablement celui du trihydrate d' HCl . Cela est d'autant plus probable qu'un spectre similaire a été obtenu par Banham (1995) en exposant à $3,75 \times 10^{-8}$ Torr d' HCl un film de glace formé à 150 K ensuite recuit à 168 K, ce qui correspond à des conditions d'équilibre thermodynamique du trihydrate d' HCl (cf Figure III-16).

Ainsi donc nous pouvons donner un nouveau schéma réactionnel qui explique l'évolution des espèces I à IV observée par Gilbert et Sheppard (1973) présentée au paragraphe 3.5.2.2 et respecte les observations de Delzeit et al. (1993) concernant la sublimation d' HCl ⁴:



⁴ a.=amorphe ; crist.=cristallin ; g.=gaz.

⇒ Solides amorphes de composition $HCl.nH_2O$:

– L'attribution du spectre d'un dépôt formé par condensation d'un mélange gazeux $HCl:H_2O$ 1:6 à 80 K au solide amorphe de composition $HCl.6H_2O$ nous paraît probable : en effet les bandes d'absorption de ce spectre sont relativement larges (ce qui est caractéristique d'un désordre structural) et un recuit de cette espèce à 168 K conduit à une diminution de la largeur des bandes d'absorption du spectre caractéristique d'une organisation plus importante de l'échantillon, le spectre résultant étant celui de l'hexahydrate d' HCl d'après nos attributions précédentes.

– L'attribution spectrale du solide amorphe de composition $HCl.4H_2O$ a été effectuée par Ritzhaupt et Devlin (1991). Le recuit de cette espèce de 80 à 180 K entraîne sa cristallisation en trihydrate d' HCl (d'après nos attributions précédentes). Cela ne signifie pas pour autant que le solide amorphe formé à 80 K soit de même composition que cet hydrate ($HCl.3H_2O$). Nous conserverons donc l'attribution spectrale de Ritzhaupt et Devlin (1991) pour le solide amorphe de composition $HCl.4H_2O$.

– Enfin l'attribution au solide amorphe de composition $HCl.2H_2O$ donné par Delzeit et al. (1993) nous paraît correcte car cette espèce a été obtenue par condensation d'un mélange $HCl:H_2O$ 1:2 à 85 K et ses fréquences d'absorption sont similaires à celles du dihydrate d' HCl . Ses bandes d'absorption sont cependant plus larges que celles du dihydrate ce qui caractérise son désordre structural.

Le Tableau III-10 résume les attributions spectrales de la littérature et celles que nous adopterons dans la suite de ce travail pour les solides $HCl.nH_2O$.

• SYSTEME HBr/H_2O .

Le diagramme de phases du système HBr/H_2O montre l'existence de 4 hydrates d' HBr , le mono-, le di-, le tri- et le tétra-hydrates d' HBr .

– Pour des raisons identiques au cas des espèces I, II et III composées d' HCl et H_2O de Gilbert et Sheppard (1973), il nous semble correct d'attribuer les espèces I, II et III d' $HBr.nH_2O$ de G.S. (73) respectivement au solide amorphe de composition $HBr.H_2O$, au monohydrate d' HBr et au dihydrate d' HBr (rappelons que cela a déjà été proposé par Delzeit et al., 1993).

– L'espèce IV d' HBr est attribuée dans la littérature au tétrahydrate d' HBr . Or le tétrahydrate d' HBr est une phase thermodynamique connue. L'attribution de l'espèce IV au tétrahydrate d' HBr peut donc être considérée comme correcte. Notons cependant que ce composé pourrait également être le trihydrate d' HBr (dont le spectre n'est actuellement pas connu), car aucune vérification de la composition de l'échantillon n'a été effectuée. On

pourrait alors expliquer le recuit du solide amorphe de composition $HBr.H_2O$ effectué par G.S. (1973) par une séquence similaire à celle proposée pour le recuit du solide homologue $HCl.H_2O$ au paragraphe précédent. Nous conserverons également les attributions des spectres des solides amorphes de composition $HBr.nH_2O$ données par Delzeit et al. (1993).

Le Tableau III-11 présente un bilan des attributions spectrales des solides $HBr.nH_2O$ données par la littérature et celles que nous proposons suite à ce travail bibliographique.

Tableau III-10. Bilan des attributions spectrales des solides $HCl.nH_2O$.

<u>Attributions adoptées dans ce travail</u>	<u>Gilbert et Sheppard (1973)</u>	<u>Ritzhaupt et Devlin (1991)</u>	<u>Delzeit et al. (1993)</u>	<u>Ferriso et Hornig (1955)</u>
Solide amorphe de composition $HCl.H_2O$	Monohydrate d' HCl (espèce I)		Solide amorphe de composition $HCl.H_2O$	Monohydrate d' HCl
Monohydrate d' HCl	Dihydrate d' HCl (espèce II)		Monohydrate d' HCl	
Solide amorphe de composition $HCl.2H_2O$			Solide amorphe de composition $HCl.2H_2O$	
Dihydrate d' HCl	Trihydrate d' HCl (espèce III)		Dihydrate d' HCl	
Solide amorphe de composition $HCl.4H_2O$		Solide amorphe de composition $HCl.4H_2O$	Solide amorphe de composition $HCl.4H_2O$	
Trihydrate d' HCl	Tétrahydrate d' HCl (espèce IV)	Tétrahydrate d' HCl	Tétrahydrate d' HCl	
Solide amorphe de composition $HCl.6H_2O$		Solide amorphe de composition $HCl.6H_2O$	Solide amorphe de composition $HCl.6H_2O$	
Hexahydrate d' HCl		Hexahydrate d' HCl	Hexahydrate d' HCl	

Tableau III-11. Bilan des attributions spectrales des solides HBr.nH₂O.

Attribution proposée dans ce travail	Gilbert et Sheppard (1973)	Delzeit et al. (1993)	Ferriso et Hornig (1955)
Solide amorphe de composition HBr.H ₂ O	Monohydrate d'HBr (espèce I)	Solide amorphe de composition HBr.H ₂ O	Monohydrate d'HBr
Monohydrate d'HBr	Dihydrate d'HBr (espèce II)	Monohydrate d'HBr	
Dihydrate d'HBr	Trihydrate d'HBr (espèce III)	Dihydrate d'HBr	
Tétrahydrate d'HBr	Tétrahydrate d'HBr (espèce IV)	Tétrahydrate d'HBr	

III-3.6.2 Corrélations structurales entre les systèmes HBr/H₂O et HCl/H₂O.

Les structures cristallographiques des hydrates d'HX (X=Cl ou Br) ont été données au Chapitre 2. Le Tableau III-12 donne un récapitulatif des différentes espèces ioniques les constituant, ainsi qu'une comparaison des structures des hydrates d'HX de même stoechiométrie.

Tableau III-12. Espèces ioniques constituant les hydrates d'HX (X= Cl ou Br). Comparaison des structures des hydrates d'HX de même stoechiométrie.

Hydrate	HCl	HBr	Comparaison des structures des hydrates d'HCl et d'HBr
Monohydrate	H ₃ O ⁺ .Cl ⁻	H ₃ O ⁺ .Br ⁻	Isostructuralité
Dihydrate	H ₅ O ₂ ⁺ .Cl ⁻	H ₅ O ₂ ⁺ .Br ⁻	Isostructuralité
Trihydrate	H ₅ O ₂ ⁺ .Cl ⁻ .H ₂ O	H ₅ O ₂ ⁺ .Br ⁻ .H ₂ O	Hétérostructuralité
Tétrahydrate		(H ₇ O ₃) ⁺ (H ₉ O ₄) ⁺ 2Br ⁻ .H ₂ O	
Hexahydrate	H ₉ O ₄ ⁺ .Cl ⁻ .2H ₂ O		

Les mono- et di-hydrates d'HX sont isostructuraux et composés des mêmes entités vibratoires : leurs spectres devraient donc être assez semblables, au contraire des spectres des trihydrates d'HX qui sont des composés hétérostructuraux.

– Si l'on considère correctes les attributions spectrales de Gilbert et Sheppard (1973), cela suppose que les monohydrates (espèces I), dihydrates (espèces II) et trihydrates (espèces III) d'HCl et d'HBr sont isostructuraux entre eux car les spectres de ces trois paires d'hydrates sont tout à fait similaires. Les données cristallographiques (cf Tableau III-12) montrent cependant que les monohydrates et dihydrates d'HBr et d'HCl sont isostructuraux entre eux, mais que les trihydrates d'HCl et d'HBr ne le sont pas : la réponse spectrale des trihydrates d'HCl et d'HBr devraient donc être différentes. Ces données vont à l'encontre de l'interprétation de G.S. (1973).

– Si par contre, on attribue comme nous le proposons (ainsi que l'on fait Delzeit et al.,1993), les espèces III de Gilbert et Sheppard aux dihydrates d'HCl et d'HBr, alors l'isostructuralité observée à travers les spectres infrarouges est cette fois vérifiée. De plus, les attributions que nous proposons respectivement pour les spectres des espèces I et II aux spectres des solides amorphes de composition HX.H₂O et aux monohydrates d'HX, sont en accord avec l'isostructuralité des monohydrates d'HX.

Les spectres des espèces IV d'HCl et d'HBr de Gilbert et Sheppard montrent que ces composés ne sont pas isostructuraux. Si l'on attribue, pour HCl, l'espèce IV au trihydrate d'HCl, et pour HBr, l'espèce IV au tétrahydrate d'HBr, l'hétérostructuralité observée est également respectée. Notons enfin que l'hétérostructuralité serait également vérifiée dans le cas où l'espèce IV d'HBr serait finalement attribuée au trihydrate d'HBr.

Ces considérations structurales renforcent donc nos interprétations.

III-3.6.3 Bilan de l'étude bibliographique effectuée sur les attributions des spectres infrarouges des solides HX.nH₂O.

L'étude bibliographique effectuée sur l'attribution des spectres infrarouges des solides HX.nH₂O a été résumée dans le Tableau III-10 pour X=Cl et dans le Tableau III-11 pour X=Br. Nous y avons également indiqué les attributions spectrales que nous prendrons comme références dans la suite de ce travail. Le bilan de cette étude est le suivant :

– Les spectres des 4 hydrates (mono, di, tri et hexahydrates) du système HCl/H₂O semblent aujourd'hui tous connus. Les spectres des solides amorphes de composition HCl.nH₂O ont été donnés pour n=1, 2, 4 et 6. Cependant ces attributions ne pourront être totalement validées qu'après vérification de la composition des solides sur lesquels seront enregistrés des spectre IR similaires, ce qui n'a pas été fait jusqu'à présent.

– Les spectres des mono-, di et tétrahydrates d'HBr/H₂O semblent également connus ainsi que celui du solide amorphe de composition HBr.H₂O, sous la même réserve de vérifier la composition des solides sur lesquels des spectres IR similaires seront enregistrés. Celui du trihydrate d'HBr, ainsi que ceux des solides amorphes de composition HBr.nH₂O pour n=2, 3 et 4, ne sont pas donnés par la littérature à notre connaissance.

Les spectres et les fréquences d'absorption infrarouge des solides $\text{HX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br) que nous adopterons dans la suite de ce travail sont présentés ci-dessous :

- La Figure III-17 montre les spectres des hydrates d' HX ($n=1, 2$ et 3 pour HCl ; $n=1, 2$ et 4 pour HBr) et des solides amorphes de composition $\text{HX} \cdot \text{H}_2\text{O}$. La Figure III-18 donne le spectre de l'hexahydrate d' HCl , comparé à celui que nous avons tentativement attribué au trihydrate d' HCl . Enfin la Figure III-19 présente les spectres des solides amorphes de composition $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 2, 4$ et 6) ;
- Les fréquences d'absorption des hydrates d' HX sont données dans le Tableau III-13 pour HCl et dans le Tableau III-14 pour HBr . L'interprétation détaillée des bandes d'absorption sera donnée au Chapitre 5 lors de l'analyse de nos résultats de spectroscopie IR sur les interactions entre HCl et H_2O par condensation simultanée de vapeur d'eau et d' HCl gazeux à 190 K .

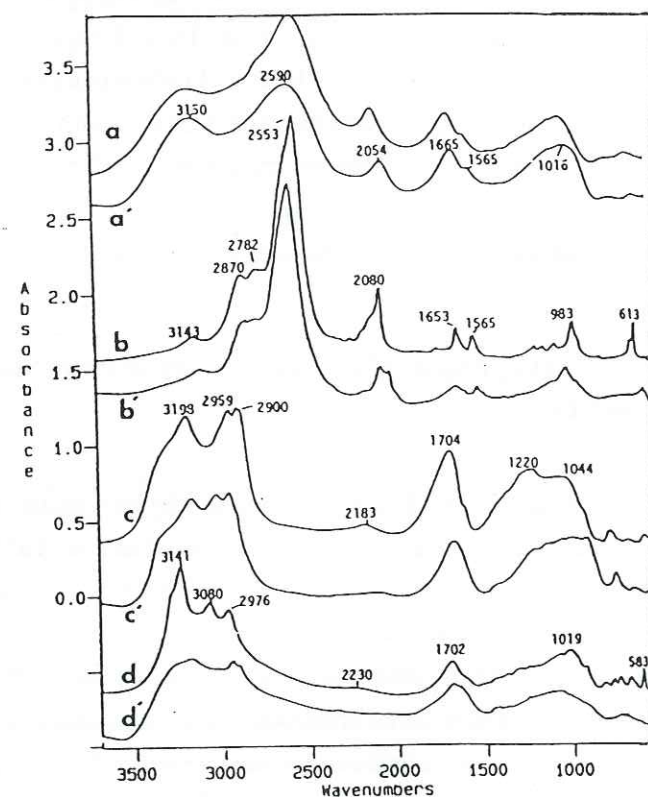


Figure III-17. Attributions spectrales adoptées dans ce travail : solides amorphes de composition $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) et $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a') ; hydrates d' HX ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br) $\text{HX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n=1, 2$ et 3 pour HCl (respectivement b, c et d) et $n=1, 2$ et 3 pour HBr (respectivement b', c' et d'). Ces spectres sont extraits de l'article de Delzeit et al. (1993).

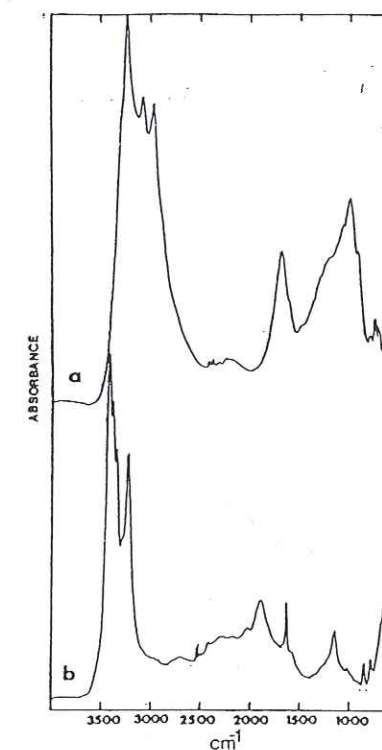


Figure III-18. Attributions spectrales adoptées dans ce travail : trihydrate d' HCl (a) et hexahydrate d' HCl (b) (figure extraite de l'article de Ritzhaupt et Devlin, 1991).

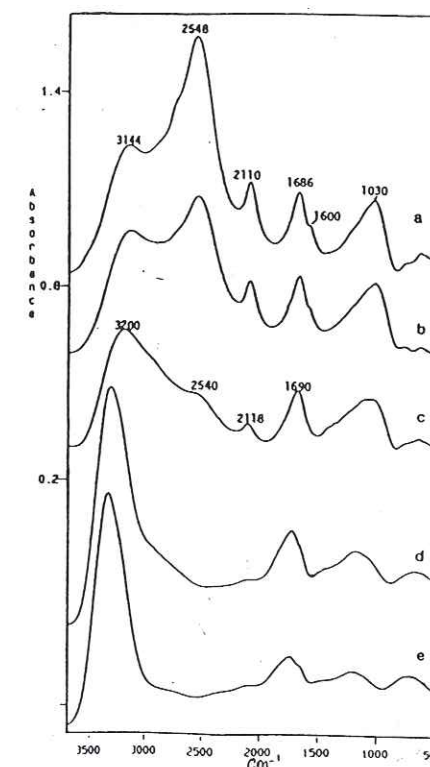


Figure III-19. Attributions adoptées dans ce travail pour les spectres de solides amorphes de composition $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$: a- $(1+x)\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x>0$) ; b- $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; c- $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; d- $\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figure extraite de l'article de Delzeit et al., 1993).

Tableau III-13. Fréquences d'absorption des hydrates d'HCl, d'après les attributions adoptées dans ce travail. (ep =épaulement ; l=large ; i=intense ; m=moyennement intense ; f=faible ; tf= très faible).

Monohydrate d'HCl (cm ⁻¹)	Dihydrate d'HCl (cm ⁻¹)	Trihydrate d'HCl (cm ⁻¹)	Hexahydrate d'HCl (cm ⁻¹)
3142 m	3400 i, ep	3300 i, ep	3431 i
2850 m	3180 i	3229 i	3259 i
2540 i, l	2961 i	3065 i	2726 f, l
2238 tf	2884 i	2962 i	2368 f, l
2080 i	2170 f	2235 f, l	1917 m, l
1700 m, l	1700 i, l	1696 i, l	1635 i
1653 i	1430-830 i, l	1600 f, ep	1198 f, l
1553 m	1210 m	1328 m, l	851 f
1197 f	780 m	1079 m, l	
1149 m		1007 i	
1082 m		923 m	
1200-1000 i, l		820 f	
977 i			

Tableau III-14. Fréquences d'absorption des hydrates d'HBr, d'après les attributions adoptées dans la suite de ce travail (ep =épaulement ; l=large ; i=intense ; m=moyennement intense ; f=faible ; tf= très faible).

Monohydrate d'HBr (cm ⁻¹)	Dihydrate d'HBr (cm ⁻¹)	Tétrahydrate d'HBr (cm ⁻¹)
3106 m	3360 i, ep	3318 ep
2877 m	3175 i	3290 i
2583 i, l	3038 i	3116 i
2158 f	2963 i	3001 i
2081 i	2132 f	2625 f, l
1670 m, l	1691 i, l	2047 f, l
1607 m	1345-885 i, l	1970 f
1500 m	751 m	1850 i, l
1261 tf	650 f	1660 i, l
1096 m		1220 i, l
1000 i, l		1180 i, l
963 m		975 f
752 f		904 f
581 m, ep		858 f
		828 f
		772 m

III-4. Etat des lieux des travaux de spectroscopie infrarouge sur les interactions entre HX (X=Cl, Br) et H₂O en phase solide.

Les interactions entre les gaz halogénés HX (X=Cl, Br) et H₂O en phase solide intéressent les atmosphériciens, notamment car l'adsorption d'HX par la glace constitue une étape clé de la chimie hétérogène qui se déroule à la surface des particules de glace des nuages stratosphériques polaires (Polar Stratospheric Clouds, PSCs) et qui conduit à la destruction de l'ozone stratosphérique polaire (cf Introduction).

Plusieurs des réactions hétérogènes de la stratosphère hivernale antarctique impliquent HCl. Ainsi de nombreux travaux sur les interactions entre HCl et la glace ont été effectués. HBr est également impliqué dans ces réactions. Il est moins présent qu'HCl dans la stratosphère polaire mais il est plus réactif que celui-ci. A notre connaissance, les seuls travaux de spectroscopie infrarouge sur les interactions entre HBr et la glace sont ceux de Rieley et al. (1995), qui ont donné des résultats similaires à ceux obtenus avec HCl.

Dans la stratosphère polaire antarctique, HCl peut être incorporé dans la glace lorsqu'il se trouve en présence des particules de PSCs déjà formées ou lors de la formation de ces particules par co-condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau :

- Dans le premier cas (le plus étudié), le système HCl-H₂O formé peut atteindre l'équilibre thermodynamique si le temps de diffusion d'HCl dans la glace est plus faible que le temps de vie des particules de glace. Dans ce cas la phase attendue est celle donnée par le diagramme de phases P_{HCl}/T (Figure III-20) dans les conditions de pression partielle d'HCl et de température de la stratosphère polaire hivernale (environ 10⁻⁷ Torr d'HCl, à T=190 K) : cette phase est une solution solide d'HCl dans la glace contenant environ 2 x 10⁻⁵ fraction molaire d'HCl.

- Dans le second cas, comme nous l'avons vu au Chapitre 1, l'incorporation d'HCl est régie par des lois de cinétique de condensation (Thibert et Dominé, 1997). La concentration du gaz dans la glace est alors bien plus élevée que celle de l'équilibre thermodynamique. A 190 K et sous 10⁻⁷ Torr d'HCl (conditions de la stratosphère polaire), la quantité d'HCl incorporé dans la glace dans le cas de la co-condensation est égale à 8,8 x 10⁻⁵ fraction molaire soit plus de 4 fois la valeur de la solubilité thermodynamique. Dans ce mode de formation, HCl est donc en sursaturation dans la glace. Ses mécanismes d'interaction avec H₂O dans la phase solide sont actuellement inconnus. Plusieurs possibilités sont à envisager suite à son incorporation :

-une partie de ce gaz peut être rejetée vers la phase gazeuse, par diffusion du volume vers la surface du solide ;

-HCl n'aura peut-être pas assez d'énergie pour diffuser et restera placé dans des sites interstitiels ou substitutionnels de la glace ; le solide formé pourra alors être cristallin ou amorphe ; des distorsions du réseau de la glace pourront être possibles ;

-au contraire, HCl aura peut-être suffisamment d'énergie pour diffuser dans le solide et se réorganiser avec les molécules d'eau ; il se formerait ainsi un solide hétérogène constitué de phases thermodynamiques (hydrates d' HCl et solution solide d' HCl non sursaturée). Cette réorganisation requiert par ailleurs que le temps de diffusion des molécules d' HCl dans la glace soit inférieur au temps de vie des particules des PSCs.

De plus, comme nous l'avons vu au Chapitre 1, la composition finale et la réorganisation du solide dépendent de la vitesse de croissance : plus la vitesse est lente, et plus les molécules d' HCl collées sur une nouvelle couche de la glace auront de temps pour s'échapper de la glace vers la phase gazeuse, ou pour diffuser à la surface du solide vers des sites moins énergétiques, avant qu'une nouvelle couche de glace ne les recouvrent.

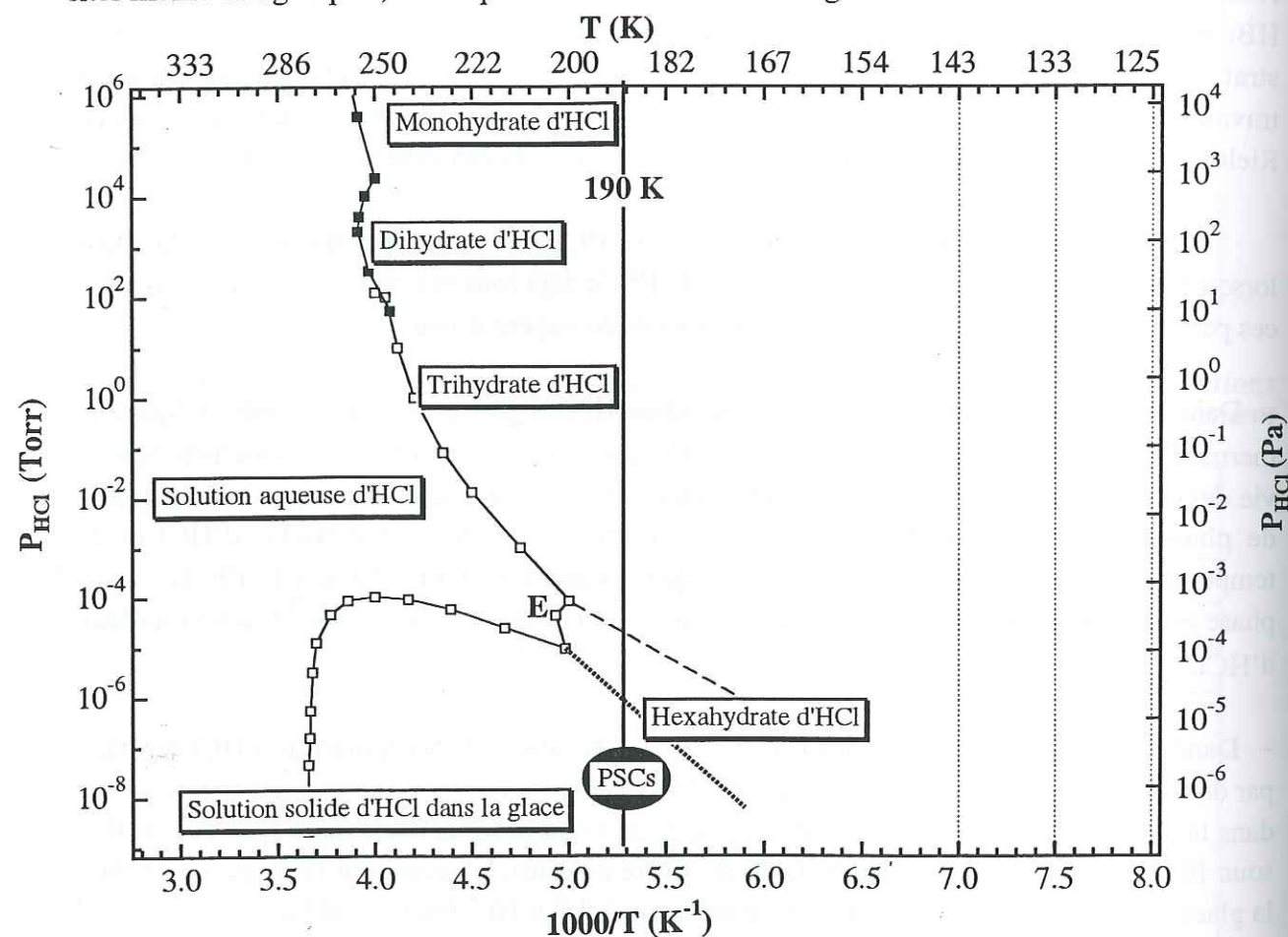


Figure III-20. Diagramme de phases pression partielle d' HCl /température du système $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ en phase solide montrant le domaine d'existence des nuages stratosphériques polaires. (PSCs).

L'étude expérimentale par spectroscopie IR des interactions entre HCl et H_2O en phase solide dans les conditions de la stratosphère polaire ($P_{\text{HCl}}=10^{-7}$ Torr, $P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5 \cdot 10^{-4}$ Torr, $T=190\text{ K}$) requiert tout d'abord de pouvoir condenser des films de glace représentatifs des particules des PSCs. A 190 K la pression de vapeur saturante de la glace est relativement élevée ($2,5 \cdot 10^{-4}$ Torr) et à plus de 160 K la vitesse d'évaporation de la glace est très grande

(environ 10 monocouches par seconde à 180 K : Haynes et al., 1992). Il est donc très difficile de stabiliser de la glace à plus de 160 K . De plus, les quantités d' HCl incorporées dans la glace sont très faibles (environ 25 ppm molaires à l'équilibre thermodynamique et 90 ppm par cinétique de condensation), et posent des problèmes de limite de détection instrumentale. Pour ces deux raisons, les études des interactions entre HCl et la glace par spectroscopie infrarouge que nous allons présenter ci-dessous, ont pour la plupart été réalisées soit à plus basse température, soit pour des pressions d' HCl plus élevées que celles caractéristiques de la stratosphère polaire. Il n'existe actuellement pas de données dans les conditions de pressions d' HCl et de température caractéristiques du domaine de phase de la solution solide d' HCl dans la glace, qui est la phase thermodynamique correspondant aux conditions de pression partielle d' HCl et de température de la stratosphère polaire hivernale.

Les travaux antérieurs sur les interactions entre HCl et H_2O en phase solide par spectroscopie infrarouge sont donnés dans la suite de ce paragraphe en fonction du mode d'incorporation d' HCl dans la glace. Nous présenterons tout d'abord le cas où de la glace pure a été exposée à HCl gazeux ; nous donnerons ensuite les travaux effectués sur la condensation simultanée d' HCl gazeux et de vapeur d'eau (un bilan des travaux présentés au paragraphe précédent sera effectué). Les résultats présentés tiennent compte des corrections que nous avons proposées précédemment sur les attributions spectrales des solides $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ données dans la littérature.

III-4.1 Exposition de la glace à HCl .

III-4.1.1 Nature de l'interaction HCl /glace en fonction de la température.

Les travaux de Delzeit et al. (1993) ont permis de mettre en évidence la nature ionique ou moléculaire des interactions entre HCl et une surface de glace en fonction de la température. Les spectres infrarouges enregistrés montrent l'existence de plusieurs domaines d'interaction en fonction de la température :

- pour $T < 60\text{ K}$, HCl et la glace forment préférentiellement un complexe moléculaire $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dont la composition est supposée être la même que celle du mélange gazeux initial, soit $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} 1:1$. Le complexe moléculaire se forme par des liaisons H (cf Chapitre 2) entre HCl et les molécules d'eau de la surface de la glace ayant des groupements OH non liés avec d'autres molécules (ces groupements ont été surnommés « liaisons OH pendantes=dangling OH »). Ce complexe est cinétiquement stabilisé du fait que dans cette gamme de température, les molécules ont peu d'énergie thermique et sont donc peu mobiles.
- entre 60 K et 90 K , une partie du complexe moléculaire $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'ionise et conduit à la formation d'une couche de solide amorphe ionique de composition $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ à la surface de la glace (le degré d'hydratation n dépend de la pression d' HCl environnante et du temps d'exposition) : l'ionisation d' HCl est donc partielle dans cette gamme de température.

- entre 90 K et 150 K, Delzeit et al. (1993) ne donnent pas d'informations. Cependant les travaux de Horn et al. (1992) montrent que l'interaction entre HCl et la glace est purement ionique au-dessus de 110 K.
- Enfin pour $T > 150 \text{ K}$, Delzeit et al. (1993) ont observé qu'HCl ne reste plus confiné à la surface de la glace. Il s'incorpore dans le volume du solide où il est dissocié en ions hydronium H_3O^+ et chlorure Cl^- par transfert de protons. A ces températures, l'interaction ionique est donc totale et elle s'étend au volume entier de la glace.

III.4.1.2 Caractérisation de l'interaction en fonction de la pression d'HCl et de la température.

Comme le montre le diagramme de phases de la Figure III-20, les phases thermodynamiques que peuvent former HCl et la glace dépendent de la température et de la pression d'HCl à laquelle la glace est exposée. La nature des phases formées dans ce solide dépend également du temps d'exposition à HCl, qui doit être suffisant pour qu'HCl puisse diffuser de la surface vers le volume et qu'un équilibre thermodynamique soit ainsi établi. Nous présentons ci-dessous les différents travaux effectués en fonction de la composition des solides formés.

• Domaine de la solution solide d'HCl dans la glace.

Dans les conditions de la stratosphère polaire hivernale, la phase stable thermodynamique attendue est une solution solide d'HCl dans la glace. Koehler et al. (1993) ont tenté d'observer les interactions HCl-glace dans ce domaine de phases en stabilisant des films de glace à 193 K et en les exposant à des pressions d'HCl comprises entre 4×10^{-7} Torr et 8×10^{-5} Torr. Les spectres infrarouges enregistrés ne montrent pas de présence d'HCl dans la glace. La limite de résolution du spectromètre utilisé est de l'ordre de 2,5 monocouches d'HCl. Il est donc possible qu'HCl et H_2O aient formé une phase adsorbée sur la glace sur une épaisseur inférieure ou égale à une monocouche, comme le prédisent des résultats expérimentaux (Hanson and Ravishankara, 1992 ; Abbatt and Molina, 1992 ; Chu and Leu, 1992) et des modélisations (Robertson et Clary, 1995).

Actuellement à notre connaissance, il n'existe donc pas de résultats de spectroscopie infrarouge sur les structures formées par HCl et H_2O dans le domaine de la solution solide d'HCl dans la glace.

• Formation de solides $HCl.6H_2O$.

– La formation d'hexahydrate d'HCl à la surface de la glace a été observée à 193 K par Koehler et al. (1993) pour une pression d'HCl de 8×10^{-5} Torr, à la limite du domaine de l'hexahydrate et du trihydrate d'HCl (référence 1 Figure III-21). Tenant compte des imprécisions de lecture sur le diagramme de phases, cet hydrate peut donc correspondre à la phase thermodynamique attendue dans les conditions de l'expérience.

Les autres travaux montrant la formation d'hexahydrate d'HCl ou d'un solide amorphe de même stoechiométrie (mesurée par spectrométrie de masse) ont généralement été effectués dans des régions de température du diagramme de phases où les frontières d'existence de l'hexahydrate d'HCl sont mal définies :

- Koehler et al. (1993) ont exposé de la glace formée à 155 K à 8×10^{-7} Torr d'HCl pendant 40 minutes : les spectres infrarouges enregistrés montrent qu'HCl forme une fine couche superficielle (de l'ordre de 70 monocouches) d'hexahydrate d'HCl (référence 2 Figure III-21).
- Banham et al. (1996) ont observé la formation du solide amorphe $HCl.6H_2O$ à la surface d'un film de glace formé à 140 K et exposé à $3,5 \times 10^{-8}$ Torr d'HCl pendant 60 secondes (référence 3 Figure III-21). Un recuit ultérieur à 165 K entraîne la cristallisation de ce composé en hexahydrate (référence 4 Figure III-21).
- Des spectres infrarouges de mélanges de solides amorphes de composition $HCl.3H_2O$ et $HCl.6H_2O$ ont été obtenus par Rieley et al. (1995) pour un film de glace à 120 K exposé à environ 7×10^{-13} Torr d'HCl.

• Formation de solides $HCl.3H_2O$.

Les expériences présentées ici ont été effectuées dans une région où les limites du domaine d'existence du trihydrate d'HCl sont mal connues.

- Koehler et al. (1993) ont observé la formation du solide amorphe de composition $HCl.3H_2O$ à la surface d'un film de glace à 155 K exposé à 8×10^{-5} Torr d'HCl (référence 5 Figure III-21).
- Banham et al. (1996) ont exposé de la glace à 140 K à une pression d'HCl de $3,75 \times 10^{-6}$ Torr pendant 600 secondes : cela conduit à la formation d'une couche superficielle de solide amorphe $HCl.3H_2O$ (référence 6 Figure III-21), qui ne cristallise pas par recuit à 165 K mais se transforme en solide amorphe de composition $HCl.6H_2O$ (référence 7 Figure III-21).
- Ces résultats remettent en cause ceux de Graham et Roberts (1994 et 1995), qui ont effectué une expérience similaire à celle de Banham et al. (1996) en suivant par spectrométrie de masse la composition de la phase sublimée lors du recuit de l'échantillon à 165 K par désorption programmée en température. Graham et Roberts (1994 et 1995) ont mesuré un dégazage d'HCl pendant le recuit, qu'ils ont associé à l'évaporation d'HCl moléculaire adsorbé sur une couche d'hexahydrate formée à la surface de la glace. Les résultats de Banham et al. (1996) montrent qu'il s'agit en réalité d'une transformation du composé amorphe $HCl.3H_2O$ en solide amorphe $HCl.6H_2O$, ce qui entraîne la sublimation d'HCl gazeux effectivement observée.

• Formation de solides $HCl.H_2O$.

– Les frontières du domaine d'existence du monohydrate ne sont pas établies. La formation d'un solide amorphe de même composition que ce solide été observé par Delzeit et al. (1997) par exposition de nanocristaux de glace à 125 K à des pressions d'HCl de l'ordre de 10 Torr (référence 8 Figure III-21). A cette forte valeur de pression d'HCl, l'interaction n'est plus

confinée en surface et s'étend au volume entier de la glace. Le recuit de ce composé à 145 K entraîne sa cristallisation en monohydrate d' HCl (référence 9 Figure III-21).

III-4.1.3 Conclusion sur les travaux menés sur les interactions entre HCl et H_2O lors de l'exposition de la glace à une pression d' HCl gazeux.

Un récapitulatif des travaux menés sur les interactions entre HCl et H_2O lors de l'exposition de films de glace à une pression d' HCl gazeux est donné sur le diagramme de phases de la Figure III-21. Rappelons également que Delzeit et al. (1993) et Horn et al. (1992) ont montré qu' HCl est totalement ionisé par la glace à plus de 110 K : à ces températures, les espèces constituant les solides $\text{HCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont donc sans doute des ions H_3O^+ , Cl^- et des molécules d'eau.

L'analyse de la Figure III-21 montre que :

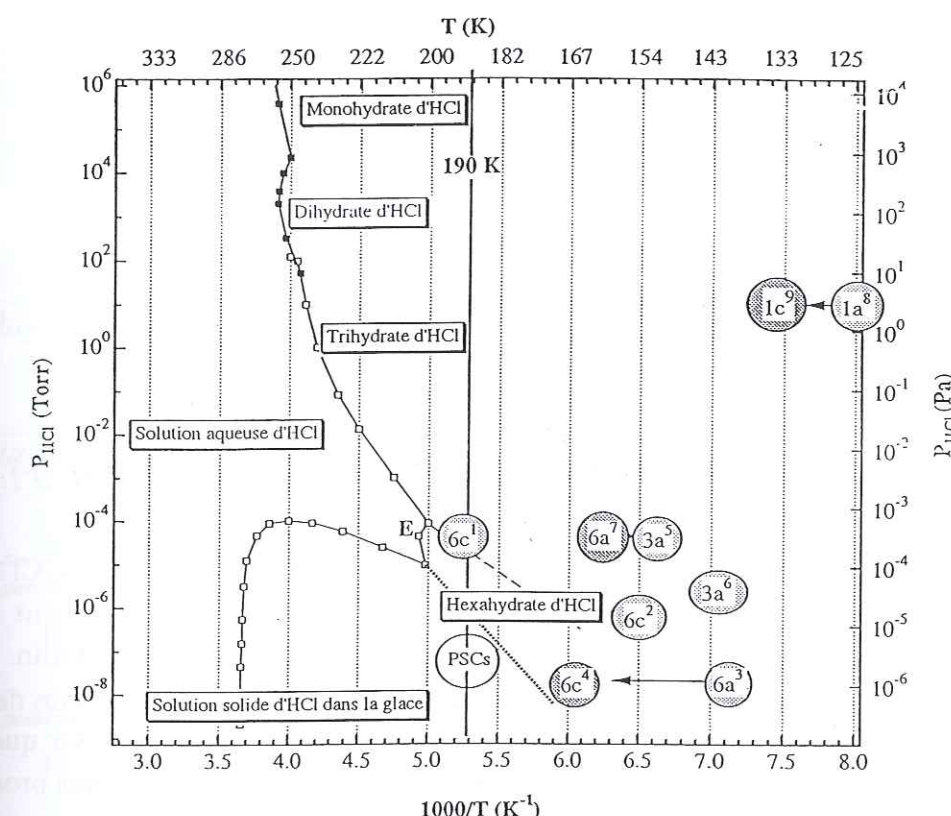
- l'interaction entre HCl et la glace est généralement confinée à la surface du solide sous forme d'un solide $\text{HCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; elle s'étend au volume pour de très fortes pressions (environ 10 Torr d' HCl) ;

- la formation de l'hexahydrate a été observée dans des conditions de pression d' HCl et de température correspondant à son domaine de phases ; pour les autres solides formés il est généralement difficile de conclure quant à la phase thermodynamique attendue dans les conditions de pression partielle d' HCl et de température correspondant à l'expérience (les limites des domaines de phases des hydrates étant mal ou non connus dans ces conditions) ;
- en-dessous de 150 K, tous les solides $\text{HCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ formés par exposition directe d' HCl à la glace sont amorphes ;

- le recuit de solides amorphes peut entraîner leur cristallisation en hydrate mais cette cristallisation n'est pas systématique : HCl peut également en partie se sublimer de l'échantillon lors du recuit et celui-ci rester amorphe ;

- la formation d'hexahydrate sur la glace est possible pour une température d'exposition supérieure à 155 K. La formation des autres hydrates (hors recuit) n'a pas été observée, sans doute car les conditions de température étaient trop faibles pour que les molécules collées sur le solide se déplacent et s'organisent en un réseau cristallin.

- enfin, on ne dispose pas de résultats dans les conditions de pression partielle d' HCl et de température de la stratosphère polaire.



Légende des solides formés :

6c=hexahydrate d' HCl (solide cristallin $\text{HCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ; **6a**=solide amorphe de composition $\text{HCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; **3a**=solide amorphe de composition $\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; **1c**=monohydrate d' HCl (solide cristallin $\text{HCl}\cdot \text{H}_2\text{O}$) ; **1a**=solide amorphe de composition $\text{HCl}\cdot \text{H}_2\text{O}$. Flèche \leftarrow = recuit de l'échantillon. Notons cependant que la pression d' HCl gazeux a pu être modifiée lors du recuit (le présent diagramme ne tient pas compte de cette hypothèse).

Références : 1, 2 et 5 : Koehler et al. (1993) ; 3+4 et 6+7 : Banham et al. (1996) ; 8+9 : Delzeit et al. (1993).

Figure III-21. Diagramme de phases P_{HCl}/T où sont représentées les conditions expérimentales des travaux effectués sur les interactions entre HCl et H_2O lors de l'exposition de films de glace à une pression d' HCl gazeux. Les solides formés dans les conditions respectives des expériences sont indiqués selon la légende expliquée ci-dessus.

III-4.2 Condensation simultanée de vapeur d'eau et d' HCl .

La plupart des données de spectroscopie infrarouge de co-déposition d' HCl et de vapeur d'eau ont été présentées au paragraphe 2.5 lors de l'étude des spectres infrarouges des solides $\text{HX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ où $\text{X}=\text{Cl}$ ou Br (Delzeit et al., 1993 ; Ritzhaupt et Devlin, 1991 ; Gilbert et Sheppard, 1972 ; Ferriso et Hornig, 1955, 1953 ; Ault et Pimentel, 1973). Les résultats de ces expériences sont rappelés au Tableau III-15. Quelques travaux supplémentaires sont à ajouter :

- Horn et al. (1995) ont co-condensé de la vapeur d'eau et du HCl gazeux à des pressions respectivement égales à 6×10^{-7} Torr et $1,5 \times 10^{-7}$ Torr à 160 K. Le spectre du dépôt formé est montré sur la Figure III-22.

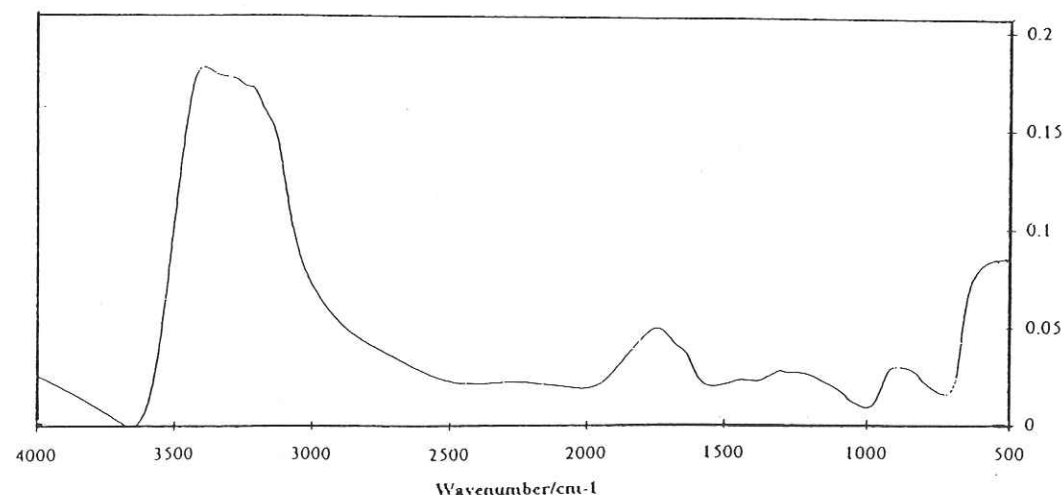


Figure III-22. Spectre d'un film formé par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:4 à 160 K (d'après Horn et al., 1995).

Selon les auteurs, ce solide est un mélange semi-amorphe ionique $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$: le découpage de la bande d'absorption vers 3300 cm^{-1} (région du mode d'étirement des groupements OH de H_3O^+ et de H_2O) est le signe d'un début d'ordre cristallin. La composition du film n'a pas été déterminée par les auteurs. La comparaison du spectre de ce film avec ceux des solides amorphes $\text{HCl}.\text{nH}_2\text{O}$ de la Figure III-19 laisse supposer que la composition de ce dépôt est comprise entre $\text{HCl}.4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCl}.2\text{H}_2\text{O}$ (sans doute plus proche de $\text{HCl}.4\text{H}_2\text{O}$). Rappelons qu'ici, la formation du solide est gouvernée par la cinétique de condensation : la composition du solide formé dépend donc notamment des coefficients de collage d' HCl et d' H_2O sur le solide formé à 160 K et ces paramètres ne sont pas connus.

– Koehler et al. (1993) ont condensé un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:6 à 168 K : le dépôt formé est un solide amorphe de composition $\text{HCl}.6\text{H}_2\text{O}$. Un même dépôt formé à 150 K cristallise en hexahydrate d' HCl par recuit à 168 K.

Un récapitulatif des travaux de condensation d' HCl gazeux et de vapeur d'eau est donné dans le Tableau III-15.

Les résultats de condensation simultanée d' HCl gazeux et de vapeur d'eau nous amènent aux conclusions suivantes :

- les rapports de mélanges qui ont été étudiés ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1, 1:4 ou 1:6) sont égaux ou très proches de rapports stoechiométriques des hydrates d' HCl ; il serait donc intéressant d'étudier des rapports de mélanges $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ où HCl est en plus faible concentration afin de se rapprocher des conditions de la stratosphère polaire (où ce rapport est d'environ $2,5 \times 10^{-4}$) ;
- d'après les attributions spectrales, les solides $\text{HCl}.\text{nH}_2\text{O}$ formés ont généralement la composition du mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:n initial ; la composition des échantillons n'a cependant pas été vérifiée alors qu'elle dépend de paramètres cinétiques (coefficients de collage) qui ne sont pas connus ;

Tableau III-15. Récapitulatif des travaux de spectroscopie IR effectués sur les solides formés par condensation de mélanges gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:n. Les pressions partielles des gaz ne sont pas généralement pas connues, sauf indication contraire. T' =température de recuit.

Horn et al. (1995)* $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:4	Solide semi-amorphe $\text{HCl}.\text{nH}_2\text{O}$ ($\text{n}<4$) $T_{\text{dépôt}}=160\text{ K}$			
Ritzhaupt et Deulin (1991) $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:4	Solide amorphe $\text{HCl}.4\text{H}_2\text{O}$ $T_{\text{dépôt}}=80\text{ K}$	Trihydrate d' HCl $T'=175\text{ K}$		
Ritzhaupt et Deulin (1991) $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:6	Solide amorphe $\text{HCl}.6\text{H}_2\text{O}$ $T_{\text{dépôt}}=80\text{ K}$	Hexahydrate d' HCl $T'=180\text{ K}$		
Koehler et al. (1993) $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:6	Solide amorphe $\text{HCl}.6\text{H}_2\text{O}$ $T_{\text{dépôt}}=150\text{ K}$	Hexahydrate d' HCl $T'=168\text{ K}$		
Koehler et al. (1993) $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:6	Solide amorphe $\text{HCl}.6\text{H}_2\text{O}$ $T_{\text{dépôt}}=168\text{ K}$			
Delzeit et al. (1993) $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1	Solide amorphe $\text{HCl}.\text{H}_2\text{O}$ $T_{\text{dépôt}}=15\text{ K}$	Monohydrate d' HCl $T'=155\text{ K}$	Dihydrate d' HCl $T'=195\text{ K}$	Trihydrate d' HCl $T'=215\text{ K}$
Gilbert et Sheppard (1973) $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1	Solide amorphe $\text{HCl}.\text{H}_2\text{O}$ $T_{\text{dépôt}}<158\text{ K}^{**}$	Monohydrate d' HCl $170\text{ K}<T'<190\text{ K}$	Dihydrate d' HCl $190\text{ K}<T'<220\text{ K}$	Trihydrate d' HCl $220\text{ K}<T'<235\text{ K}$
Ferriso et Hornig (1955) $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1	Solide amorphe $\text{HCl}.\text{H}_2\text{O}$ $T_{\text{dépôt}}=78\text{ K}$			

* $P_{\text{HCl}}=1,5.10^{-7}\text{ Torr}$. ** Température exacte non précisée par les auteurs.

- pour des dépôts à $T\leq 168\text{ K}$, les solides formés sont amorphes (un début de cristallisation a cependant été observé à 160 K d'après Horn et al., 1995). A ces températures la nucléation des hydrates est difficile par condensation de mélanges gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:n.
- un recuit à $T>150\text{ K}$ des dépôts formés par co-condensation provoque leur cristallisation (Gilbert et Sheppard, 1973). En-dessous de 150 K, les échantillons restent amorphes ;
- à notre connaissance, il n'existe pas de résultat sur la co-condensation d' HCl gazeux et de vapeur d'eau à plus de 168 K, et notamment à 190 K, température caractéristique de la stratosphère polaire. Ce processus reste donc à étudier.

III-5. Conclusion.

Ce chapitre avait deux objectifs : (1) fournir des spectres infrarouges de références des différentes phases solides que peuvent former HCl et H_2O . Ces spectres seront utilisés pour l'interprétation de nos résultats de spectroscopie infrarouge sur la condensation d' HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K. Rappelons que notre but est d'étudier l'incorporation d' HCl dans la glace lors de ce mécanisme de formation, et d'appliquer nos résultats à la compréhension de l'impact d' HCl sur la structure de la glace constituant les particules des nuages stratosphériques polaires (PSCs) ; et (2) établir un état des lieux des travaux de spectroscopie infrarouge effectués sur les interactions entre HCl et H_2O en phase solide.

Pour le premier objectif, nous avons effectué une étude bibliographique critique sur les spectres infrarouges des solides $\text{HCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ donnés dans la littérature : certaines attributions ont été revues. Nous avons ainsi proposé une base de données spectrales pour tous les hydrates d' HCl connus (mono, di, tri et hexa-hydrates). Les spectres des solides amorphes $\text{HCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n=1, 2, 4$ et 6 ont également été attribués. Les spectres des glaces amorphe et cristalline, d' HCl cristallin et du complexe moléculaire $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ont été donnés.

Un récapitulatif des travaux antérieurs effectués par spectroscopie infrarouge sur les interactions entre HCl et la glace a été présenté. Deux modes d'incorporation d' HCl dans la glace ont été étudiés : l'exposition de glace pure à HCl gazeux et la co-condensation de mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$. Les travaux sur le premier mode montrent notamment que la dissociation ionique d' HCl est totale à plus de 110 K. Les travaux de co-condensation montrent que la nucléation des hydrates est très difficile aux températures des différents travaux (≤ 168 K) et nécessite un recuit. Aucun résultat n'a été donné à des températures d'intérêts troposphérique et stratosphérique (≥ 190 K) et les rapports des mélanges $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ étudiés (de 1,5:1 à 1:6) sont très différents de celui de la stratosphère polaire ($\sim 4 \times 10^{-4}$). Les objectifs de nos expériences de spectroscopie infrarouge seront donc d'étudier l'influence d' HCl sur la structure de la glace formée par condensation de mélanges gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:n à 190 K afin de travailler à une température existant dans l'atmosphère, et d'étudier en particulier la condensation de mélanges $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:n où $n > 6$ pour nous rapprocher des valeurs de pressions partielles d' HCl de la stratosphère polaire hivernale. Ces résultats seront appliqués à la compréhension de la structure de la glace constituant certains types de nuages.

80

C h a p i t r e 4

Développement expérimental de spectroscopie infrarouge.

C h a p i t r e IV

Développement expérimental de spectroscopie infrarouge.

IV- 1. Introduction.

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie vibrationnelle qui permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques des constituants du solide sondé (cf Chapitre III). Nous avons donc utilisé le spectromètre infrarouge dont nous disposons au laboratoire pour étudier les interactions entre HCl et H₂O en phase solide, lors de la condensation simultanée d'HCl gazeux et de vapeur d'eau. Le dispositif expérimental que nous avons développé est conçu pour étudier ces interactions à des températures d'intérêt atmosphérique (supérieures ou égales à 190 K). Dans de telles conditions de température, la réalisation et la stabilisation d'échantillons solides constitués d'HCl et d'H₂O représentatifs d'aérosols stratosphériques constituent une étape expérimentale difficile. En effet pour des températures supérieures à 160K, l'évaporation de la glace est très rapide (de l'ordre de 10 monocouches par seconde à 180K et 60 monocouches par seconde à 190K, d'après Haynes et al., 1992). A ces températures, la glace se sublime donc très vite en l'absence de sa pression de vapeur saturante, ce qui était le cas dans les dispositifs ultravides antérieurement développés par les différentes équipes travaillant par spectroscopie infrarouge sur les interactions entre HCl et H₂O à 190K. Ces équipes n'ont donc pas réussi à stabiliser des échantillons solides constitués d'HCl et d'H₂O dans des conditions représentatives de celles de la stratosphère polaire hivernale. La plupart des travaux précédents ont été effectués à des températures inférieures à 160 K, pour s'affranchir du problème de l'évaporation de la glace. Notre dispositif est donc basé sur une cellule de dépôt cryogénique ultravide de volume réduit par rapport aux volumes des dispositifs antérieurs, afin que la glace s'équilibre plus facilement avec sa vapeur saturante et qu'il soit possible de la stabiliser à 190 K. Les travaux de mise au point du dispositif, de caractérisation des paramètres de dépôt et enfin de fabrication des films d'HCl et d'H₂O, sont successivement présentés dans ce chapitre.

IV-2. Développement expérimental.

IV-2.1 Présentation générale du dispositif.

Le dispositif expérimental de spectroscopie infrarouge que nous avons développé est représenté sur la Figure IV- 1. Il est construit autour d'une cellule de dépôt cryogénique sous vide secondaire avant formation de l'échantillon (environ 10^{-5} Torr) et isolée du milieu ambiant par une enceinte en inox sous ultravide (environ 10^{-8} Torr). Les gaz utilisés pour former les dépôts sont amenés dans la cellule par une ligne de tubes inox, initialement sous vide secondaire (environ 10^{-5} Torr).

IV-2.2 L'enceinte cryogénique et son système de pompage.

L'enceinte cryogénique ultravide est en inox, l'étanchéité entre les différentes pièces étant réalisée par des joints de cuivre. L'enceinte est maintenue sous vide par un système de pompage comportant une pompe à palettes (Alcatel) pour le vide primaire, située en aval d'une pompe turbomoléculaire 240 l/s (Balzers) pour le vide secondaire. Un piège en verre plongé dans un dewar d'azote liquide est installé entre les deux pompes pour éviter la rétrodiffusion d'huile issue de la pompe primaire et améliorer le vide limite obtenu. La pression primaire est mesurée par une jauge Pirani en amont de la pompe primaire et la pression secondaire (pression à l'intérieur de l'enceinte) par une jauge à cathode chaude (Penning) située à l'entrée de l'enceinte cryogénique. Le corps de l'enceinte est chauffé par des rubans résistifs à environ 60°C , afin de dégazer les parois internes et d'améliorer le vide. Après un étuvage de 48 heures environ, le vide atteint est de l'ordre de 5.10^{-8} mbar. Deux fenêtres de bromure de potassium KBr sont montées de part et d'autre de l'enceinte au niveau de la cellule de dépôt pour permettre le passage du faisceau infrarouge à travers l'enceinte.

IV-2.3 Le cryostat et la régulation en température.

Le cryostat (ADP Cryogenics) est à circulation fermée d'hélium. La régulation de la température est assurée par une diode de silicium (Lakeshore DT-471-SD) et une résistance chauffante constituée d'un fil en nickel-chrome de $200\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre (Lakeshore NC-32) connectées à un contrôleur de température (Lakeshore 805). La diode et le fil résistif sont collés par de la résine Epoxy sur le doigt du cryostat.

IV-2.4 La cellule de dépôt.

IV-2.4.1 Défauts du dispositif expérimental utilisé dans les travaux antérieurs.

Le dispositif expérimental développé par les différentes équipes ayant travaillé antérieurement sur les interactions entre HCl et H_2O en phase solide par spectroscopie infrarouge, a initialement été testé dans notre équipe. Il est basé sur une unique fenêtre de dépôt plongée dans une enceinte ultravide (Figure IV- 2).

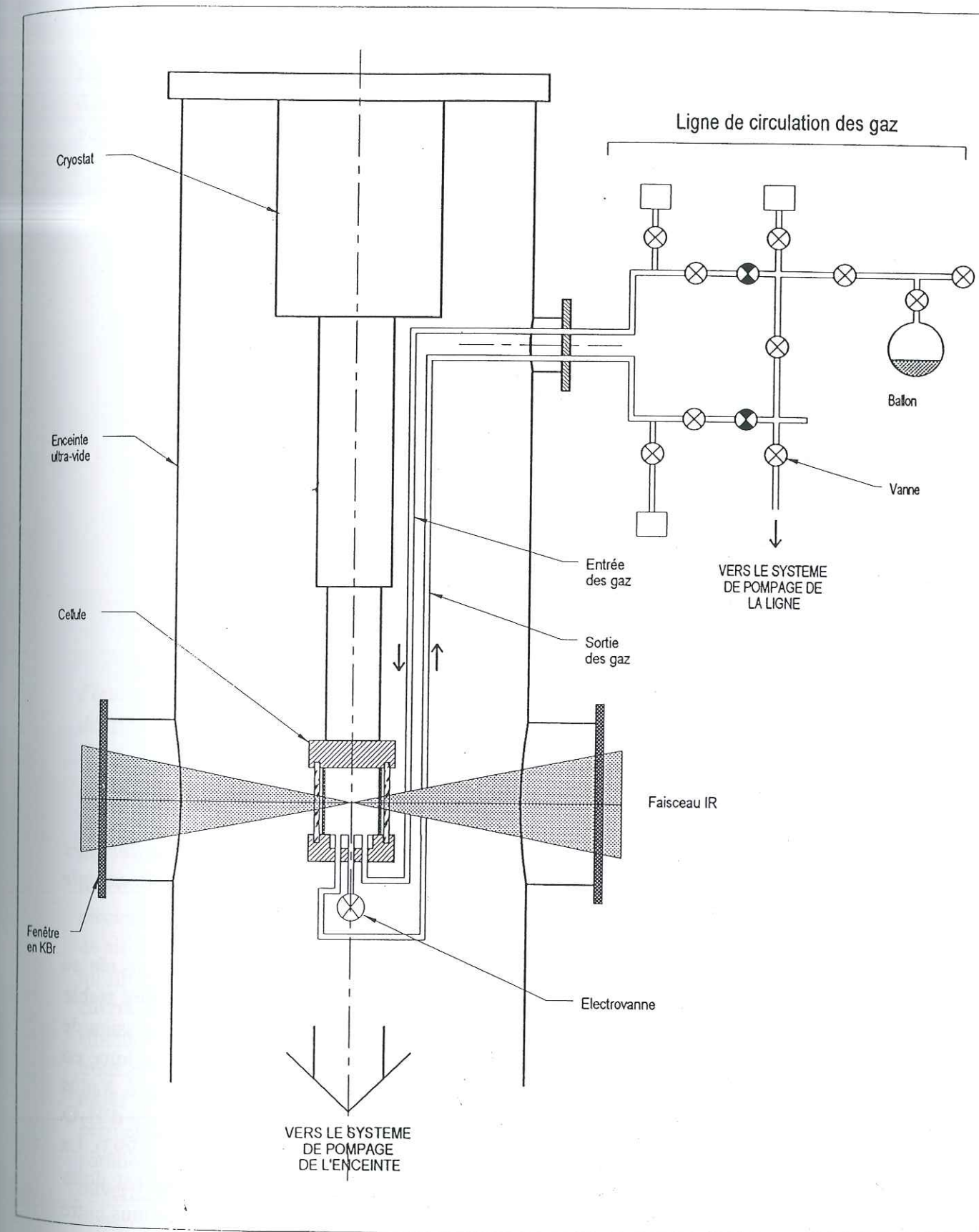


Figure IV- 1. Schéma du dispositif expérimental de spectroscopie infrarouge (O. Brissaud).

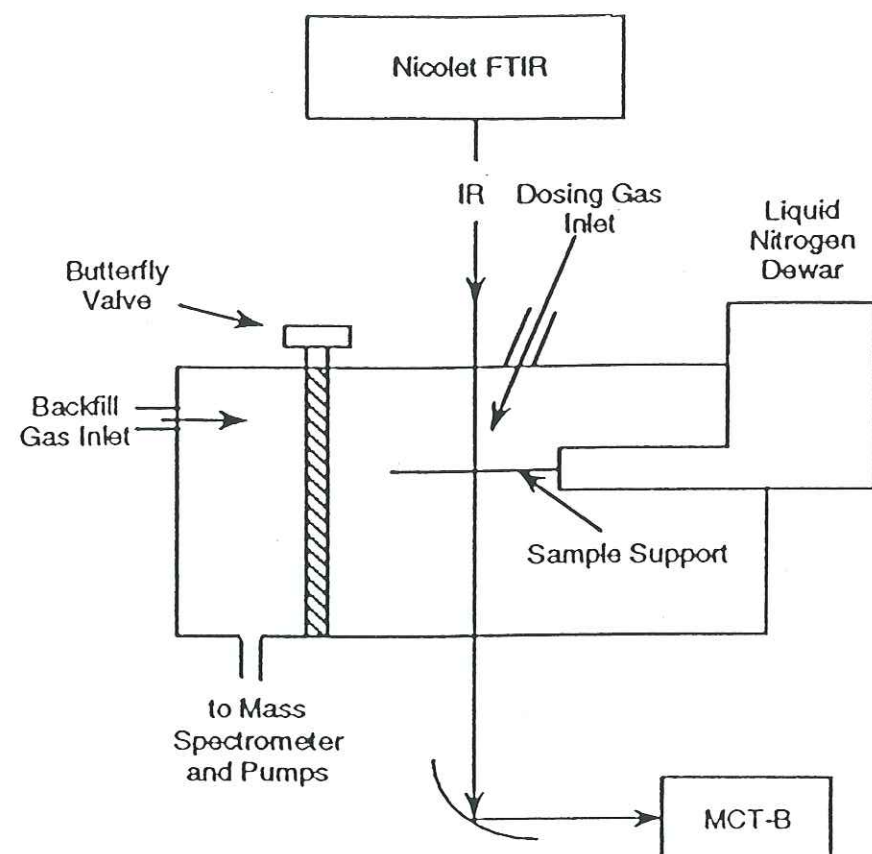


Figure IV- 2. Dispositif expérimental et cellule de dépôt développés par les différentes équipes ayant travaillé antérieurement sur les interactions entre HX et H₂O par spectroscopie infrarouge (d'après Koehler et al., 1993).

Cette unique fenêtre sert de substrat de condensation des gaz. Elle est connectée au doigt froid d'un cryostat à azote et est plongée dans une enceinte ultravide. Pour être stable sur ce type de fenêtre, un film de glace doit pouvoir établir un équilibre avec sa pression de vapeur saturante dans le volume environnant. Dans la géométrie développée ici, le volume en question est important. Or, comme nous l'avons vu dans l'Introduction de ce chapitre, à plus de 160 K l'évaporation de la glace est très rapide et les pressions de vapeur saturante d'H₂O sont relativement élevées ($2,5 \cdot 10^{-4}$ Torr à 190 K, d'après Marti and Mauersberger, 1993). La stabilisation de films de glace, généralement fins (environ 1 μ m d'épaisseur) est donc extrêmement difficile. C'est pourquoi, aucune des équipes ayant étudié les interactions entre HCl et H₂O en phase solide par spectroscopie infrarouge, n'a réussi à caractériser ces interactions dans des conditions représentatives de la stratosphère polaire hivernale (cf Chapitre III).

IV- 2.4.2 Développement d'une nouvelle cellule de dépôt.

Afin de permettre la fabrication et la stabilisation de films de glace aux températures supérieures à 160 K, nous avons développé une cellule de dépôt fermée de volume réduit, dans laquelle les films peuvent plus facilement établir un équilibre avec leur pression de vapeur saturante. La cellule est photographiée sur la Figure IV- 3.

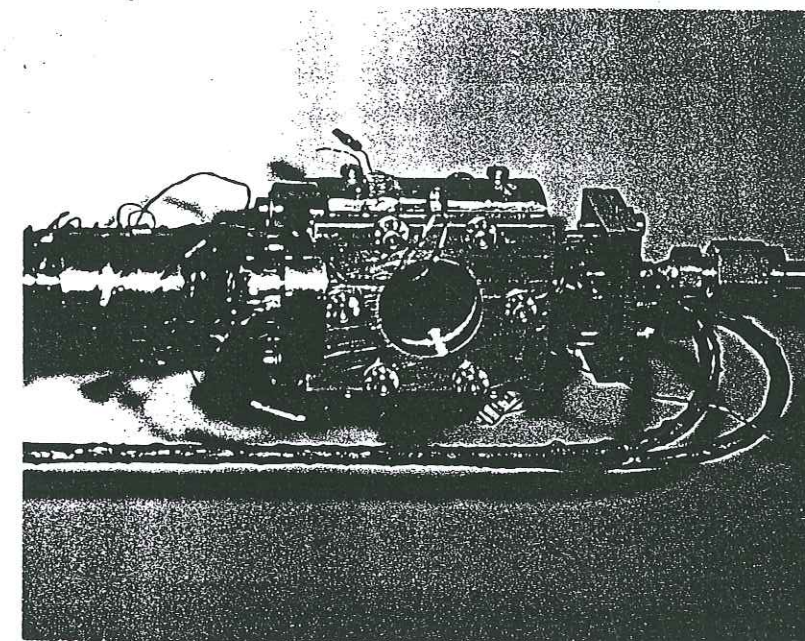


Figure IV- 3. Photographie de la cellule de dépôt développée sur notre dispositif expérimental de spectroscopie infrarouge.

Un schéma constitutionnel de la cellule est donné sur la Figure IV- 4. Le corps de la cellule est un parallélépipède en inox (dimensions 28 x 26 x 35 mm³) dans lequel un orifice cylindrique de 20 mm de diamètre est percé dans l'axe horizontal. Les extrémités de ce trou sont fermées par deux fenêtres de silicium (Merck) sur lesquelles sont réalisés les dépôts. Ces fenêtres sont maintenues sur l'inox par deux pièces de cuivre. L'étanchéité des différentes pièces est assurée par des joints indium. La cellule est construite de telle sorte que les fenêtres de silicium constituent le point le plus froid de la cellule : un espace de quelques dixièmes de millimètre isole le haut du corps en inox du doigt froid du cryostat, alors que les pièces de cuivre sont en contact avec le doigt froid : elles amènent ainsi le froid vers les fenêtres de silicium, à travers les joints indium. Les gaz arrivent et repartent de la cellule à travers deux trous cylindriques de 2 mm de diamètre percés dans l'inox au bas de la cellule. Ces trous sont reliés aux tubes de la ligne de circulation des gaz et donc à leur système de pompage, qui permet de faire le vide dans la cellule. Un troisième trou cylindrique de 2 mm de diamètre, parallèle aux deux précédents, est connecté à une électrovanne : lorsque cette électrovanne est ouverte, le vide dans la cellule peut ainsi être réalisé par le système de pompage de l'enceinte cryogénique. En général, l'électrovanne est fermée. La pression dans la cellule est alors mesurée par les manomètres de la ligne de circulation des mélanges gazeux, moyennant une correction de transpiration thermique le cas échéant (voir paragraphe IV-2.6.5).

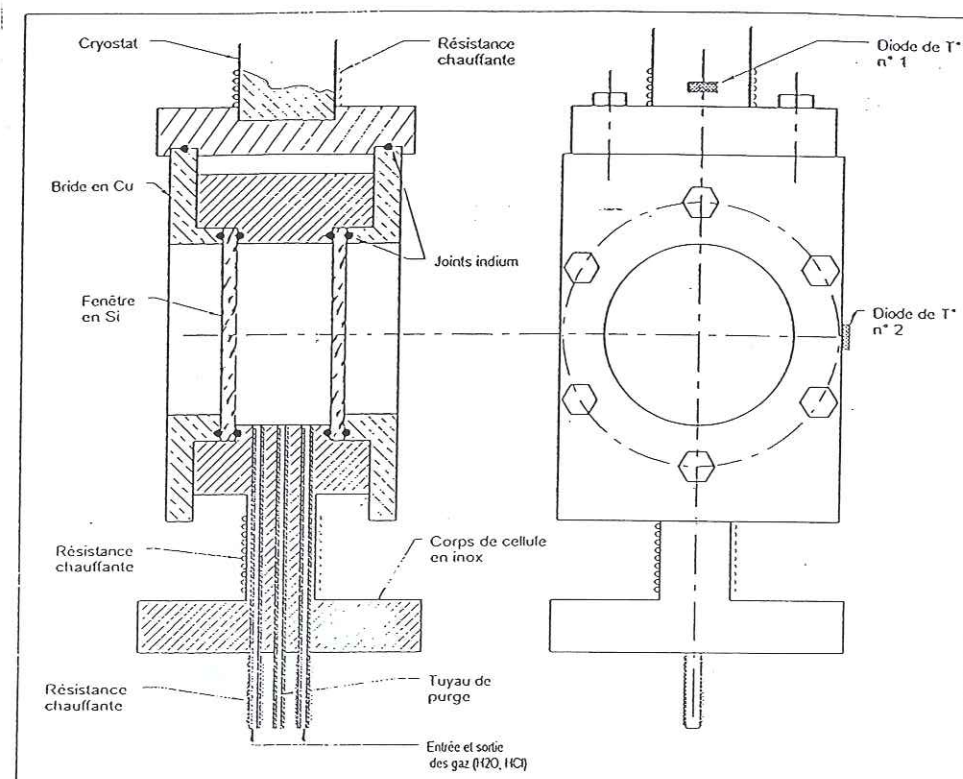


Figure IV- 4. Constitution de la cellule de dépôt développée sur notre dispositif expérimental (O. Brissaud).

La température de la cellule est mesurée par une diode de silicium (Lakeshore DT-471-SD) collée à mi-hauteur de la cellule par de la résine Epoxy, sur le flanc de cuivre (Figure IV- 4) et connectée au contrôleur de température (voir paragraphe 2.3).

IV-2.5 Fiabilité de la mesure de température indiquée par les diodes.

Les diodes utilisées pour la régulation en température et la mesure de la température de la cellule ne sont pas calibrées par le constructeur. Leur précision est la plus forte valeur entre $\pm 1,5$ K ou $\pm 1,5\%$ de la lecture. Pour vérifier la fiabilité des mesures indiquées par ces diodes, nous avons mesuré les températures qu'elles indiquent lorsqu'elles sont plongées dans l'azote liquide, dans la glace carbonique et à l'air ambiant. Nous avons ensuite comparé ces mesures avec les températures absolues des trois milieux. Les températures absolues des deux premiers milieux ont été mesurées avec une sonde en platine dont la précision est, suivant le cas, la plus forte valeur entre $\pm 1,5$ K ou $\pm 1,5\%$ de la lecture. La température absolue de l'air ambiant a été mesurée avec un thermomètre à mercure de précision $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Les résultats sont montrés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Comparaison des températures mesurées par les diodes de notre dispositif expérimental aux températures de trois milieux de référence.

Milieu	Température donnée dans les tables *	Température de référence	Diode n°1 (régulation)	Diode n°2 (mesure)
Bain d'azote liquide	77,1 K	$77 \pm 1,5$ K	$76,9 \pm 1,5$ K	$77,5 \pm 1,5$ K
Bain de glace carbonique	194,3 K	$194,4 \pm 2,9$ K	$192,3 \pm 2,9$ K	$193,8 \pm 2,9$ K
Air ambiant		$294,7 \pm 0,2$ K	$291,3 \pm 4,4$ K	$293,9 \pm 4,4$ K

* Ces valeurs sont données pour une pression atmosphérique moyenne à Grenoble de 985 mbar. Source : Encyclopédie des gaz de l'Air Liquide.

Les températures de référence des différents milieux, celles données par les tables et celles indiquées par les diodes, coïncident donc dans les intervalles de températures associés aux mesures. Ces résultats attestent donc de la validité des mesures de température délivrées par les deux diodes de notre dispositif expérimental, et notamment la température de $190 \pm 2,9$ K de nos expériences sur les interactions entre HCl et H₂O, dont les résultats seront présentés au Chapitre V.

IV-2.6 La ligne de circulation des mélanges gazeux.

IV-2.6.1 Description générale.

La ligne de circulation des mélanges gazeux est schématisée sur la Figure IV-5. Elle est connectée à un système de pompage, constitué d'une pompe à palettes au primaire et d'une pompe turbo-moléculaire au secondaire qui permet d'atteindre un vide inférieur à 10^{-5} Torr. Un piège en verre plongé dans l'azote liquide est installé entre les deux pompes afin de stopper les remontées d'huile de la pompe primaire vers la pompe secondaire et de piéger HCl en amont de la pompe primaire. Les gaz utilisés pour fabriquer les dépôts (vapeur d'eau ou mélanges HCl:H₂O) proviennent des vapeurs de solutions contenues dans le ballon placé en amont de la ligne. Ces gaz sont amenés dans la cellule par pompage direct sur le ballon ou par détente du volume V₁ initialement rempli de ces gaz (voir paragraphe 3.2). Les deux lignes (entrée et sortie) sont constituées de tubes inox. Elles sont donc reliées par l'intermédiaire de la cellule de dépôt. Les lignes d'entrée et de sortie, ainsi que la cellule, peuvent être toutes les 3 sous pompage, ou bien isolées individuellement du pompage suivant les différentes vannes de la ligne (numérotées 1 à 12 sur la Figure IV-5) sont ouvertes ou fermées.

IV-2.6.2 Dimensions caractéristiques.

Les tubes inox des lignes d'entrée et de sortie des gaz situés à l'extérieur de l'enceinte, à droite des vannes 9 et 10 sur la Figure IV-5, ont un diamètre intérieur de 3,9 mm. Ceux situés à l'intérieur de l'enceinte, à gauche des vannes 9 et 10, ont un diamètre intérieur de 1,8 mm. La longueur des tubes entre le ballon (vanne 1) et la vanne 9 est de 62 cm, celle entre la vanne 9 et la cellule est de 95 cm, celle entre la cellule et la vanne 10 vaut 93 cm, et celle entre la vanne 10 et le manomètre C est de 88 cm. Le volume géométrique de la cellule

est de $3,15 \text{ cm}^3$ et celui du ballon de 50 cm^3 . Sur la Figure IV-5, nous avons défini les volumes V_1 , V_2 (V_2 contenant le volume de la cellule) et V_3 qui seront utilisés pour décrire le protocole de fabrication des dépôts, présenté au paragraphe 3.2. Ces volumes ont été mesurés par détente d'azote sec contenu initialement dans le ballon. Ils valent $30,5 \text{ cm}^3$, 25 cm^3 et 25 cm^3 pour V_1 , V_2 et V_3 , respectivement.

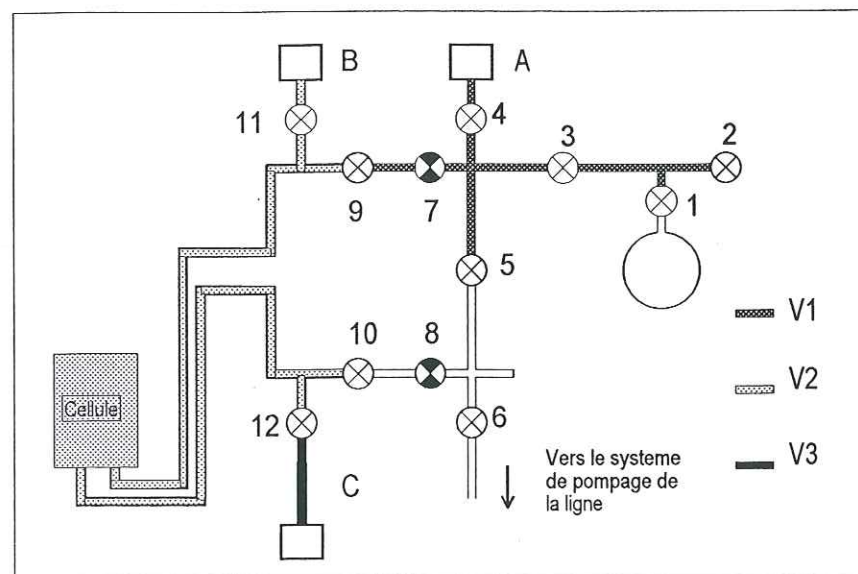


Figure IV-5. Ligne de circulation des mélanges gazeux développée sur notre dispositif expérimental de spectroscopie infrarouge. Les vannes sont numérotées de 1 à 12, les vannes 7 et 8 étant des vannes à microdébit. Différents volumes de la ligne, notés V_1 , V_2 et V_3 ont été définis.

IV-2.6.3 Collage des molécules aux alentours de la cellule de dépôt.

La cellule a été conçue de telle sorte que lors d'un dépôt à 190 K, les points les plus froids de la cellule soient les fenêtres de silicium. Une partie du froid se propage cependant dans le corps inox de la cellule jusqu'au bas de celle-ci et dans les parties des tubes inox d'entrée et de sortie des gaz proches de la cellule. Comme nous l'avons observé lors de nos premières expériences, les molécules des mélanges gazeux utilisés pour fabriquer les dépôts peuvent alors se condenser sur ces parties froides avant d'atteindre les fenêtres de silicium, obstruer ainsi le passage des molécules suivantes, et donc empêcher la formation des dépôts sur le silicium. De même, les molécules pompées en aval de la cellule peuvent rester collées sur les parties froides des tubes inox, auquel cas le pompage dans la cellule et dans la ligne est très long à réaliser. Pour supprimer ces pièges froids, nous avons entouré les tubes inox situés à l'intérieur de l'enceinte et le bas de la cellule (Figure IV-5) de fils résistifs en nickel-chrome (Lakeshore NC-32), collés par de la résine Epoxy. Nous avons ainsi pu obtenir des conditions de dépôt correctes en appliquant aux fils une intensité de 300 mA. La température atteinte par les fils soumis à cette intensité a été mesurée dans l'air au moyen d'une sonde platine : cette température est de l'ordre de 100°C . Les fils des tubes internes à l'enceinte ont donc été soumis à une intensité de 300 mA lors de chacune de nos expériences de condensation de gaz à 190 K.

IV-2.6.4 Vide et dégazage de la ligne avant dépôt.

Pour venir se condenser sur les fenêtres de silicium de la cellule de dépôt, les gaz doivent traverser les tubes inox de la ligne d'entrée situés entre le ballon et la cellule, soit une longueur totale de 157 cm. La probabilité pour que les molécules gazeuses viennent se condenser sur les fenêtres de la cellule de dépôt est fonction de la pression initiale dans la ligne ainsi que du coefficient de collage de ces molécules sur les tubes inox. Pour obtenir un vide inférieur à 10^{-5} Torr, nous avons pris soin de détecter et de réparer systématiquement les microfuites présentes dans la ligne, au moyen d'un détecteur de fuites à hélium. Pour réduire le collage des molécules dans les tubes, nous avons chauffé ces derniers au moyen de rubans résistifs (Prolabo) à environ 45°C . Le choix de cette température est dû au fait que les manomètres de la ligne sont conçus pour travailler à une température inférieure à 50°C : nous avons donc pris soin de ne pas surchauffer ces instruments. Ainsi, pour un pompage de la ligne d'environ 48 heures, sous étuvage des tubes à 45°C , nous obtenions un vide inférieur à 10^{-5} Torr.

IV-2.6.5 Mesure des pressions dans la cellule et dans la ligne.

Les pressions des gaz dans la ligne peuvent être mesurées en différents points au moyen des manomètres A, B et C de la Figure IV-5. Ces manomètres sont de type capacitif (MKS Baratron). Ils permettent de mesurer 4 décades pour les manomètres A et B, les pressions maximales mesurables étant respectivement de 1000 Torr et de 100 Torr (précision 0,5 % de la lecture, MKS type 122), et 5 décades pour le manomètre C qui peut au maximum mesurer 0,1 Torr (précision 0,12% de la lecture, MKS type 690A). Ce dernier appareil est réglé à 45°C pour une meilleure stabilité de la mesure.

La pression totale dans la cellule est estimée à partir des pressions mesurées dans la ligne par les manomètres A, B et/ou C suivant le cas. Certaines corrections doivent parfois être appliquées aux mesures pour obtenir une valeur plus exacte de cette pression, à cause des différences de température entre la cellule et la ligne d'une part, et à cause de la configuration géométrique de la ligne d'autre part.

• Transpiration thermique.

Lors d'un dépôt, les températures de la ligne et des manomètres (environ 318 K), et celle de la cellule (environ 190 K), ne sont pas identiques. Les pressions locales peuvent alors présenter des différences : ce processus porte le nom de transpiration thermique (Poulter et al., 1983).

Soit d le diamètre des tubes reliant la cellule et le manomètre, et λ le libre parcours moyen des molécules dans les tubes. P_1 est la pression lue par le manomètre à la température T_1 et P_2 la pression dans la cellule à la température T_2 :

- pour $\lambda < d/100$ (fortes pressions), l'écoulement est visqueux et la pression du gaz dans les tubes et dans la cellule peut être considérée comme étant homogène. On a donc : $P_1 = P_2$.

- pour $\lambda \gg d$, le flux est moléculaire et le phénomène de transpiration thermique apparaît. On a alors : $P_2 = P_1 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$.

- pour $\lambda \approx d$, on est dans un régime de Knudsen dans lequel le rapport P_2/P_1 est compris entre 1 et $\sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$. Plusieurs études ont été menées pour déterminer la valeur de ce rapport :

Takaishi et Sensui (1963) ont notamment établi une équation empirique qui permet de calculer cette valeur. Pour $T_2 < T_1$, cette équation s'écrit :

$$\frac{(P_2 - P_1) - 1}{\sqrt{\frac{T_2}{T_1}} - 1} = \frac{1}{A * X^{*2} + B * X^{*} + C * \sqrt{X^{*}} + 1}$$

avec $X^{*} = \frac{2P_2 d}{(T_1 + T_2)}$. A^{*} , B^{*} et C^{*} sont des constantes spécifiques à chaque gaz étudié et

sont indépendantes de la température et elles s'expriment en fonction du diamètre moléculaire D du gaz considéré, telles que :

$$A^{*} = 1,4.104 \exp(0,507 D)$$

$$B^{*} = 5,6 \exp(0,607 D)$$

$$C^{*} = (110 / D) - 14$$

Pour H_2O , $D = 2,55 \text{ \AA}$ (Rey-Hanot, 1999).

• Perte de charge.

La cellule est située approximativement à mi-distance entre les manomètres B et C, avec des tubes de même diamètre de chaque côté : la perte de charge est donc équivalente en amont et en aval de la cellule. Lorsque la ligne de circulation des gaz et la cellule sont sous pompage continu (la vanne 5 étant fermée), et que la pression dans la ligne vaut entre 0,01 Torr et 0,1 Torr (gamme de fonctionnement commune aux manomètres B et C), la valeur de la pression dans la cellule est donc environ égale à la valeur moyenne des pressions données par les manomètres B et C, cette moyenne étant le cas échéant corrigée de l'effet de transpiration thermique selon la méthode indiquée ci-dessus.

IV-2.6.6 Les gaz utilisés pour la fabrication des dépôts.

Les gaz utilisés pour les dépôts proviennent des vapeurs saturantes de liquides contenus dans le ballon situé en amont de la ligne de circulation des gaz. Le ballon est rempli de façon régulière, de sorte que le niveau de liquide contenu reste globalement constant ainsi que les pressions partielles des gaz, dans le cas de mélanges binaires.

J'ai mis au point une méthode de dépôt en utilisant de la vapeur d'eau provenant d'eau liquide ultrapure fournie par une chaîne de filtration/dé-ionisation Millipore (résistivité de l'eau supérieure à $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). Le début de ce travail a notamment fait l'objet de mon stage de DEA (Xueref, 1995). Chaque mélange gazeux utilisé pour la co-condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau est constitué par la vapeur saturante d'une solution aqueuse d'HCl contenue dans le ballon. Le rapport de mélange P_{HCl}/P_{H_2O} de cette vapeur dépend de la

concentration en HCl de la solution. Fritz et Fulget (1956) ont obtenu les valeurs des pressions de vapeurs saturantes P_{HCl} et P_{H_2O} pour des solutions aqueuses d'HCl contenant entre 0,0364% et 36,63% d'HCl en poids (soit donc, de $1,78.10^{-4}$ à 0,22 fractions molaires d'HCl), pour différentes températures comprises entre 0°C et 50°C . La Figure IV- 6 donne le tracé du rapport P_{HCl}/P_{H_2O} en fonction de la concentration d'HCl de la solution, à $+20^{\circ}\text{C}$.

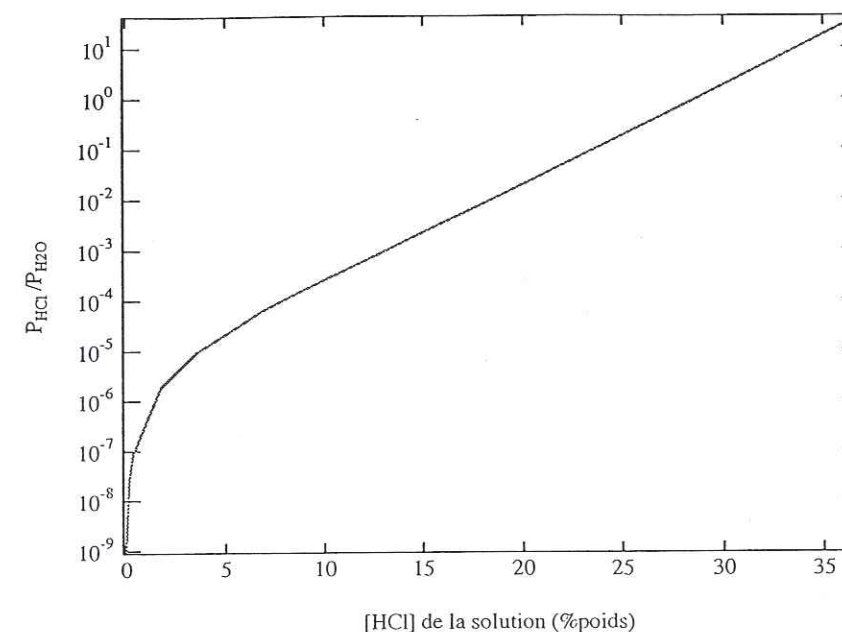


Figure IV- 6. Rapport des pressions de vapeur saturante P_{HCl}/P_{H_2O} à $+20^{\circ}\text{C}$ de solutions aqueuses d'HCl en fonction de la concentration d'HCl des solutions (d'après Fritz et Fulget, 1956).

Pour obtenir le rapport de mélange P_{HCl}/P_{H_2O} souhaité, j'ai donc fabriqué des solutions aqueuses d'HCl de concentrations appropriées d'après la Figure IV- 6. La solution mère utilisée était une solution à 32% en poids d'HCl soit un rapport de 0,188 fractions molaires d'HCl (Merck) et les dilutions ont été effectuées au moyen d'eau ultrapure.

IV-2.7 Saisie des spectres.

IV-2.7.1 Le spectromètre Nicolet 800.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre commercial à transformée de Fourier NICOLET 800. Sa résolution spectrale peut atteindre $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Le schéma et le fonctionnement de cet appareil sont classiques (voir par exemple Griffiths et Haseth, 1986) et sont représentés sur la Figure IV- 7.

Par comparaison aux spectromètres dispersifs classiques, les principaux avantages des spectromètres à transformée de Fourier sont une grande rapidité d'acquisition des spectres, de l'ordre de quelques secondes (avantage de Fellget) et un très bon rapport signal sur bruit (avantage de Jacquinet), traité au paragraphe 2.7.3.

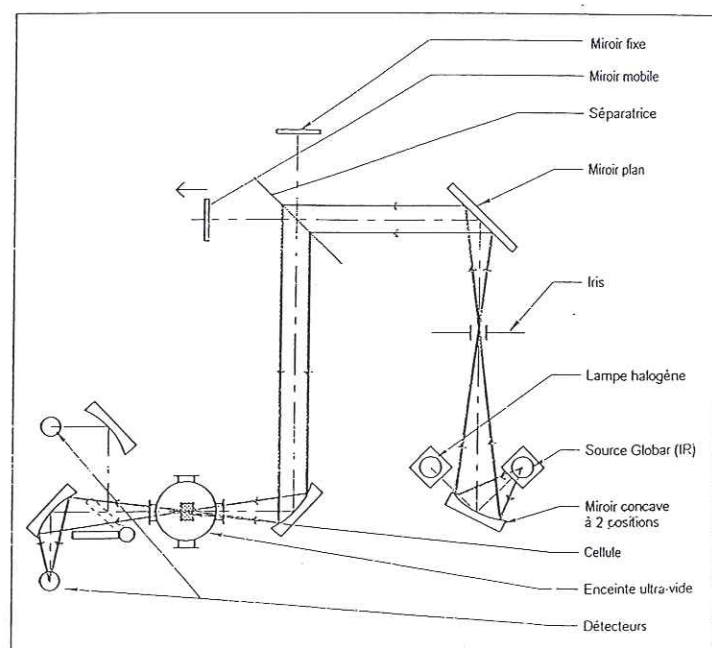


Figure IV- 7. Principe de fonctionnement du spectromètre Nicolet 800 (O. Brissaud).

La gamme spectrale adaptée à notre travail est l'infrarouge moyen (400 à 4000 cm^{-1}). Pour cela nous utilisons une source de graphite (Globar) et une séparatrice en Germanium/KBr. Le faisceau transmis par l'échantillon est reçu par un détecteur DTGS. Enfin, le banc du spectromètre est purgé avec de l'air comprimé afin de minimiser les variations de l'absorption IR par les molécules de l'air ambiant (principalement par le CO_2 et la vapeur d'eau).

IV-2.7.2 Spectre de la matrice expérimentale.

Pour obtenir le spectre de l'échantillon, il est nécessaire d'enregistrer préalablement au dépôt le spectre du dispositif expérimental à blanc (i.e. sans échantillon). Le spectre de cette matrice est appelé « background » (Figure IV-8). Ce spectre doit ensuite être soustrait à celui enregistré en présence de l'échantillon, afin d'obtenir la signature spectrale du dépôt seul.

Sur ce spectre, les raies fines d'absorption entre 3500 et 4000 cm^{-1} , et entre 1300 et 2000 cm^{-1} , sont dues à l'absorption infrarouge de la vapeur d'eau de l'air environnant. La bande à environ 2300 cm^{-1} est à attribuer au CO_2 gazeux. Les bandes plus larges pour les nombres d'onde inférieurs à 1200 cm^{-1} sont dues à des impuretés des fenêtres de silicium, principalement une couche de silice SiO_2 à la surface des fenêtres, qui absorbe à environ 1100 cm^{-1} et 600 cm^{-1} par vibration des liaisons SiO. Les bandes très peu intenses entre 2820 cm^{-1} et 3020 cm^{-1} sont dues au système interférométrique (défauts des miroirs, ...).

La position des bandes (et éventuellement leur largeur) dépend de la température. Le background doit donc être enregistré à la même température que les spectres des dépôts.

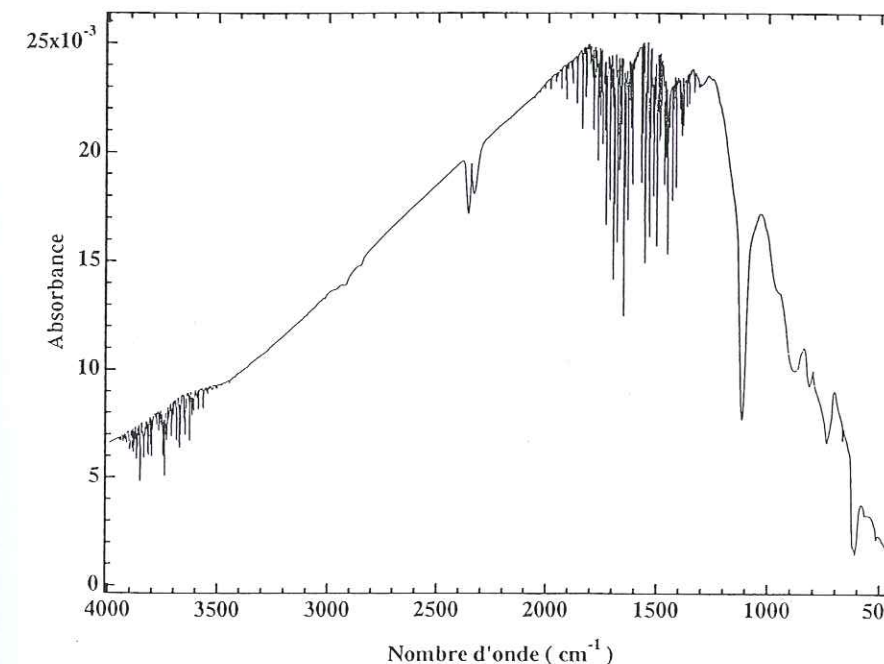


Figure IV-8. Spectre à blanc du dispositif expérimental de notre dispositif (ou « Background »).

IV-2.7.3 Rapport signal sur bruit.

Un spectromètre dispersif classique permet de mesurer, à un instant donné, l'absorption d'un échantillon à une fréquence déterminée. Un spectromètre IRTF est quant à lui basé sur un système interférométrique qui permet de mesurer l'absorption d'un échantillon à plusieurs fréquences simultanément. Les franges d'interférences codant ces informations (définies sous le nom d'interférogramme) sont obtenues par déplacement d'un miroir mobile. Le spectre d'absorption est obtenu par transformée de Fourier de l'interférogramme. L'intensité du signal mesuré est proportionnel au nombre de balayages (NS) effectués par le miroir mobile. Le bruit associé à ce signal est proportionnel à $\sqrt{\text{NS}}$. Le rapport signal sur bruit est donc proportionnel à $\sqrt{\text{NS}}$. Ainsi plus le nombre de balayages est élevé et meilleure est la qualité de l'enregistrement.

Le bruit varie également avec la racine carrée de la résolution spectrale. Celle-ci dépend de la vitesse de déplacement du miroir. Un spectre résolu à 2 cm^{-1} est 1,5 fois plus bruité qu'un spectre ayant une résolution de 4 cm^{-1} , pour un nombre de scans identique. L'utilisateur doit donc faire un compromis entre résolution spectrale et qualité du signal.

Dans notre travail, nous avons choisi d'utiliser une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de balayages compris entre 5 et 100.

IV-3. Stabilisation et caractérisation de la croissance de films de glace formés par condensation de vapeur à 190 K.

IV-3.1 Introduction.

La mise au point du dispositif expérimental présenté au paragraphe précédent, a été réalisée par fabrication de films de glace pure par condensation de vapeur d'eau entre 180 K et 200 K. Les différents essais effectués ont abouti à l'élaboration d'une méthode de fabrication de films de glace stables reproductibles à 190 K. Cette méthode est présentée ici, de même que la technique de mesure de la vitesse de croissance des dépôts de glace.

IV-3.2 Protocole de fabrication de films de glace pure à 190 K.

Le schéma de la ligne de circulation des gaz (Figure IV-5) est rappelé sur la Figure IV-9. Le protocole présenté ici permet de fabriquer des films de glace de façon reproductible à 190 K par détente de vapeur d'eau du volume V_1 dans le volume de la ligne $V_T = V_1 + V_2 + V_3$.

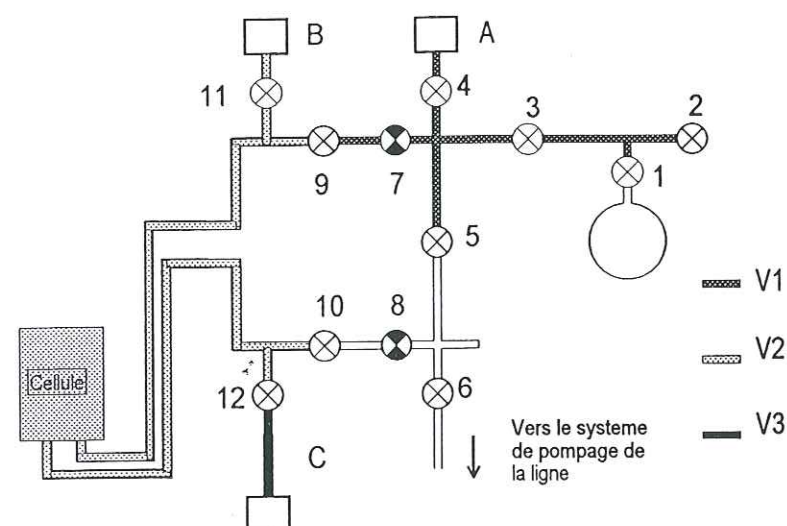


Figure IV-9. Schéma de la ligne de circulation des gaz de notre dispositif expérimental de spectroscopie infrarouge.

• Opérations préliminaires.

Avant tout dépôt, le pompage est effectué dans la ligne jusqu'à atteindre un vide de 10^{-5} Torr, toutes les vannes étant ouvertes (électrovanne comprise) sauf les vannes 1 et 2. La cellule est alors refroidie à 190 K (2 h). Le courant de 300 mA est ensuite appliqué aux fils résistifs des tubes internes de l'enceinte (1 h). Pour un dépôt dit « à 190 K », la température de consigne du contrôleur est fixée à 188,6 K ; au bout de 2 h de refroidissement et de 1 h de chauffage des tubes internes, un équilibre thermique est atteint : les températures des diodes 1 et 2 sont stabilisées à $189 \pm 2,8$ K et $191 \pm 2,9$ K, respectivement.

Les vannes 9 et 10 sont ensuite fermées et la vanne 1 est ouverte, de façon à pomper directement sur le ballon pour faire dégazer l'air dissous dans le liquide. Ce pompage est effectué jusqu'à présence de buée (signe d'évaporation du liquide) sur le ballon (environ 1

mn). La vanne 1 est refermée. La vanne 5 est fermée et les vannes 3 et 1 sont ouvertes. La vapeur d'eau s'échappe du ballon et remplit le volume V_1 (10 mn). La vanne 1 est refermée. Sur une moyenne de 20 expériences, la pression initiale atteinte dans V_1 est égale à 21 ± 2 Torr.

• Phase de dépôt.

Les opérations préliminaires effectuées, le dépôt peut être commencé. L'électrovanne est fermée. La vanne 9 est ouverte. La vapeur d'eau contenue dans le volume V_1 subit une détente dans le volume $V_T = V_1 + V_2 + V_3$: le rapport des volumes de détente vaut $V_1/V_T = 0,38$. Cependant la cellule est refroidie à 190 K. A cette température, la pression de vapeur saturante de la glace est de $2,5 \cdot 10^{-4}$ Torr : une grande partie de la vapeur d'eau envoyée dans la ligne se condense donc dans la cellule. D'autre part le dépôt est réalisé par détente volumétrique : le flux de gaz entrant dans la cellule n'est pas constant temporellement. Ces deux derniers faits ainsi que la configuration géométrique de la ligne, sont à l'origine d'une hétérogénéité de la répartition de la pression du gaz lors du dépôt sur la longueur de la ligne. Lors de la croissance du dépôt, la pression dans la ligne n'est donc pas à l'équilibre dans la ligne de circulation des gaz : la technique de mesure de la pression dans la cellule décrite au paragraphe IV-2.6.5 ne peut pas être appliquée lors de la croissance du film. On peut néanmoins affirmer que la pression dans la cellule est comprise entre les valeurs de pressions obtenues par les manomètres B et C.

IV-3.3 Stabilisation des films de glace pure : emploi d'azote sec gazeux.

L'évolution temporelle des dépôts est suivie par l'enregistrement de spectres infrarouges. Une série typique de spectres d'un dépôt formé à 190 K et observé pendant 92 minutes, est donnée sur la Figure IV-10. Ces spectres sont caractéristiques de ceux de la glace cristalline hexagonale (ou cubique) que nous avons présentés au Chapitre III. L'absorbance maximale du spectre autour de 3220 cm^{-1} évolue avec le temps. D'après la loi de Beer-Lambert, cette absorbance est reliée à l'épaisseur du film (voir paragraphe 3.4) et permet ainsi de suivre la croissance du dépôt.

La Figure IV-11 représente l'évolution de cette absorbance en fonction du temps. Elle montre que la croissance a lieu surtout pendant les premières minutes après le début du dépôt. L'épaisseur atteint alors un maximum puis diminue. Notons que le spectre enregistré 92 minutes après le début du dépôt est légèrement déformé à cause d'un phénomène de diffusion optique du faisceau infrarouge par la glace. En fait la glace que nous formons est polycristalline (cf Chapitre II). Or, la pression de vapeur saturante de la glace est d'autant plus faible que le diamètre des grains est important (loi de Kelvin). Les petits grains s'évaporent donc en faveur des gros grains de glace, jusqu'à ce que les gros grains atteignent des tailles similaires aux longueurs d'onde du faisceau infrarouge (2,5 à 25 μm). Celui-ci est alors diffusé par les grains de l'échantillon (diffusion de Mie), ce qui entraîne une déformation des spectres infrarouges de la glace.

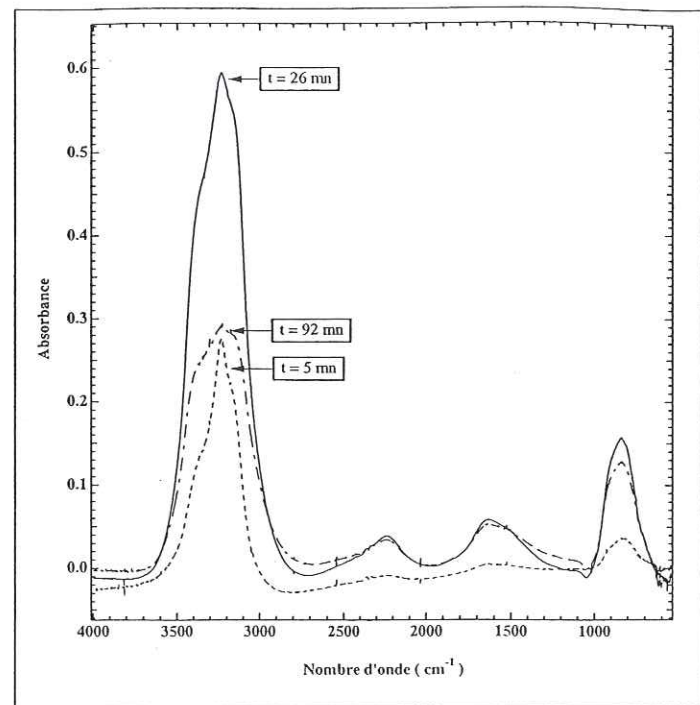


Figure IV- 10. Spectres infrarouges d'un dépôt de glace formé à 190 K par condensation de vapeur d'eau et suivi pendant 92 minutes.

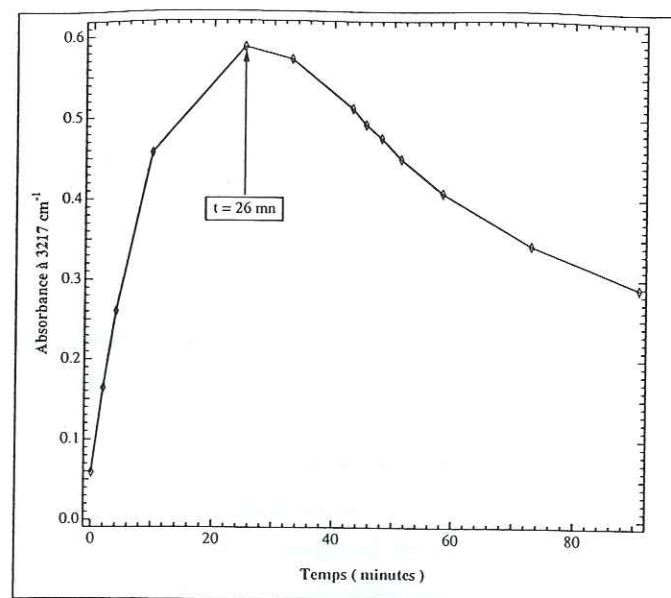


Figure IV- 11. Représentation de l'absorbance à 3217 cm^{-1} d'un dépôt de glace formé à 190 K en fonction du temps.

La Figure IV- 11 montre ainsi que la glace se forme sur les fenêtres de silicium, puis s'en évapore. Cela suggère l'existence, dans la cellule, de points plus froids que les fenêtres de silicium. Les diodes de température ne mettent cependant pas en évidence l'existence d'un point froid dans la cellule, car les barres d'incertitude de leurs mesures lors d'un dépôt ($189 \pm 2,84\text{ K}$ et $191 \pm 2,87\text{ K}$ pour les diodes 1 et 2, respectivement), se chevauchent. En fait ces points froids pourraient être les joints d'indium, entre le silicium et les pièces de cuivre qui amènent le froid du cryostat vers les fenêtres, ainsi que les bords des fenêtres de silicium, qui ne sont pas sondés par le faisceau. L'évaporation se produisant par diffusion de molécules en phase gazeuse, elle a pu être ralentie en soumettant les films de glace à une pression d'azote sec gazeux supérieure à $0,12\text{ mbar}$, de même que le processus de diffusion optique du faisceau infrarouge par la glace. Ce travail a été mis au point lors de mon stage de DEA (Xueref, 1995). L'azote sec est introduit dans la cellule par connexion d'un ballon d'azote connecté à la ligne en amont de la vanne 2 de la Figure IV-5. La Figure IV-12 représente l'évolution des spectres infrarouges d'un dépôt de glace formé à 190 K et conditionné sous une pression de 80.10^{-3} mbar d'azote sec à l'instant $t=9$ minutes après le début du dépôt. A $t=2\text{h}24$, cette pression a été augmentée à 120.10^{-3} mbar . Dans ces conditions, la déformation des spectres par diffusion optique est retardée, le spectre de la glace n'étant toujours pas déformé à $t=4\text{h}43$ après le début du dépôt. Le grossissement des grains de glace, à l'origine du processus de la diffusion optique, est donc ralenti par la présence d'azote sec gazeux au-dessus du dépôt. En effet, le coefficient de diffusion des molécules d'eau en phase gazeuse est inversement proportionnel à la pression au-dessus du dépôt. La pression d'azote sec gazeux au-dessus de l'échantillon augmente donc le temps de diffusion des petits grains vers les gros grains de glace, et ralentit ainsi la sublimation des petits grains en faveur des gros grains.

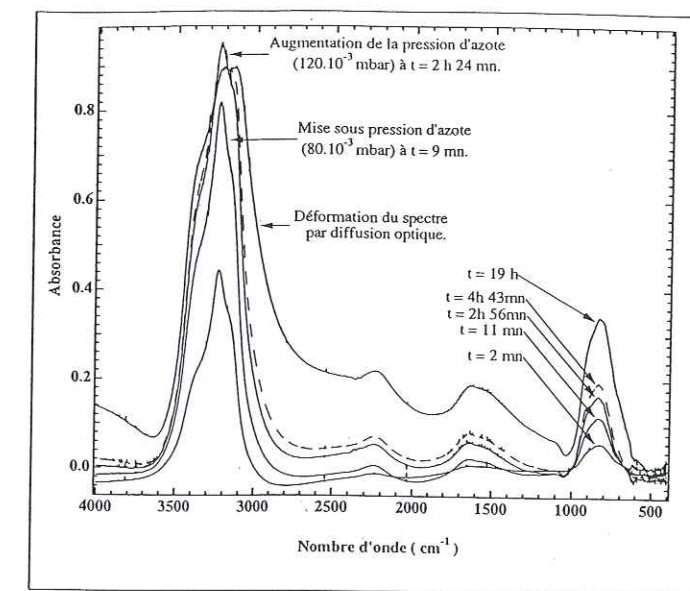


Figure IV-12. Spectres infrarouges d'un dépôt de glace formé à 190 K et soumis à une pression d'azote sec gazeux de 80.10^{-3} mbar à $t=9$ minutes après le début du dépôt, augmentée à 120.10^{-3} mbar à $t=2\text{h}24$.

La Figure IV-13 montre l'évolution de l'absorbance à 3217 cm^{-1} des spectres de la Figure IV-12 en fonction du temps.

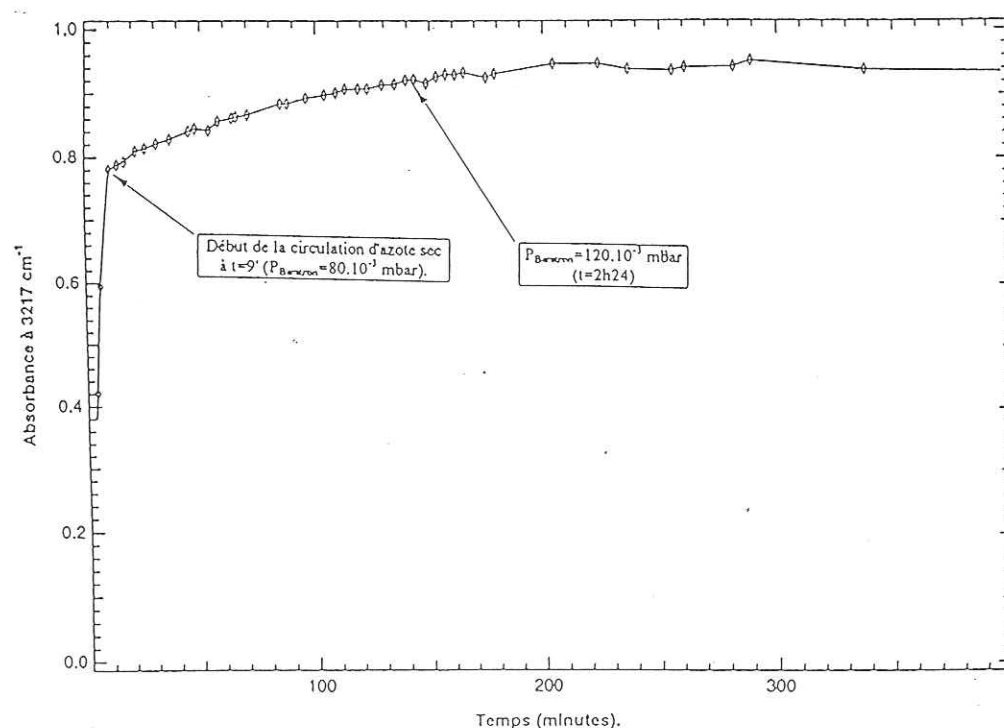


Figure IV-13. Evolution de l'absorbance à 3217 cm^{-1} des spectres infrarouges de la Figure IV-12 en fonction du temps.

Cette figure montre que l'emploi d'une pression d'azote sec gazeux au-dessus du film a également pour effet de stabiliser l'épaisseur du dépôt pendant au moins 19h. La pression d'azote freine la sublimation du film en retardant la diffusion des molécules d'eau en phase gazeuse à partir du film vers les points froids. L'emploi d'azote sec gazeux permet ainsi de stabiliser des films de glace pendant plus de 19 heures et de retarder la déformation des spectres infrarouges de la glace pendant au moins 4h43. Notre dispositif, associé à l'emploi d'une pression d'azote sec gazeux de l'ordre de 120.10^{-3} mbar, nous permet donc de fabriquer et de stabiliser des films de glace de qualité optique satisfaisante à 190 K pendant plus de 4h30.

IV-3.4 Calcul de l'épaisseur et de la vitesse de croissance des films de glace

L'épaisseur et la vitesse de croissance de la glace peuvent être déterminées à partir des spectres infrarouges de ce composé. La loi de Beer-Lambert relie la valeur de l'absorbance des pics d'absorption à l'épaisseur du dépôt. Le suivi de l'évolution temporelle de l'absorbance permet de calculer la variation de l'épaisseur du film en fonction du temps et ainsi d'en déduire la vitesse de croissance du film formé.

La loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$I(k) = I_0 \exp[-4\pi \eta(k) k d]$$

où $\eta(k)$ est la partie imaginaire du coefficient d'absorption de la glace au nombre d'onde k , $I(k)$ et I_0 les intensités transmise et incidente, et d l'épaisseur du film. Or, l'absorbance est définie par :

$$A(k) = \log\left[\frac{I_0}{I(k)}\right]$$

L'épaisseur du film et l'absorbance sont donc reliés par la relation linéaire suivante :

$$d = 2,3 \left[\frac{A(k)}{4\pi \eta(k) k} \right]$$

Les valeurs de $\eta(k)$ ont été publiées par Warren (1984) : pour les maxima de bandes à 3217 cm^{-1} et à 825 cm^{-1} , $\eta(k)$ vaut respectivement 0,566 et 0,42.

Ainsi à 3217 cm^{-1} et à 825 cm^{-1} , d (en cm) est égale à $10^{-4} A$ et $5,28.10^{-4} A$, respectivement. L'épaisseur du dépôt à un instant t peut donc être obtenue à partir de la mesure de l'absorbance des bandes d'absorption de son spectre à l'instant correspondant. Ce temps étant compté à partir du début de la formation du dépôt, il est alors facile d'en déduire une valeur approchée de la vitesse de croissance du dépôt, qui s'écrit $v=d/t$.

Dans le cas de dépôts fabriqués suivant le protocole décrit au paragraphe 3.2, nous avons estimé la vitesse de croissance de la glace à partir de la loi de Beer-Lambert sur une série de 20 expériences. Cette vitesse est comprise entre $0,042\text{ }\mu\text{m/mn}$ et $0,17\text{ }\mu\text{m/mn}$ par mesure de l'absorbance à 3217 cm^{-1} pendant les 10 premières minutes de croissance. Pour les mêmes spectres, la mesure sur l'absorbance à 825 cm^{-1} donne des valeurs de vitesse comprises entre $0,033\text{ }\mu\text{m/mn}$ et $0,058\text{ }\mu\text{m/mn}$. Pour le même protocole de dépôt, la vitesse de croissance peut donc varier d'un facteur 4. Cela peut être dû à la création de microfuites dans la cellule et dans la ligne, ou encore à des variations dans l'opération de dégazage du ballon, d'une expérience à l'autre. De plus l'allure des bandes dépend fortement de l'organisation des molécules d'eau dans le dépôt (Whalley, 1977 ; Rice et al., 1983) : or celle-ci peut être légèrement différente d'un dépôt à l'autre, puisque le mode de formation de la glace par condensation de vapeur d'eau fait intervenir la statistique de collage. L'orientation des molécules n'est donc pas tout à fait reproductible. La bande à 3217 cm^{-1} est plus sensible à ces variations que celle à 825 cm^{-1} : suivant la bande à partir de laquelle est effectuée la mesure, la vitesse peut ainsi varier d'un facteur 3. La mesure est a priori plus précise sur la bande de libration des molécules d'eau de la glace. Des valeurs approchées de l'épaisseur et la vitesse de croissance d'un dépôt peuvent donc être rapidement obtenues par mesure de l'absorbance maximale des bandes d'absorption. Des valeurs plus précises de la vitesse de croissance de la glace pourront être obtenues à partir de l'intensité intégrée des bandes d'absorption (intégration de la loi de Beer-Lambert) permettant de prendre en compte la surface totale de la bande d'absorption (et donc toutes les molécules d'eau participant à la bande d'absorption) ainsi que les modulations des pics d'absorbance d'un dépôt à l'autre provenant des différences d'orientations des molécules d'eau. Ces valeurs pourront également

être obtenues expérimentalement par mesure de l'épaisseur des dépôts suivant une méthode interférométrique classique au moyen d'un laser (voir par exemple Koehler et al., 1993).

IV-4. Fabrication de dépôts par condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K.

IV-4.1 Protocoles de fabrication.

IV-4.1.1 Protocole n°1.

Dans son travail de thèse, Chaix (1997) fait remarquer que lorsqu'un mélange d'HCl gazeux et de vapeur d'eau est en contact avec des parois en inox, les quantités de gaz qui y sont adsorbées sont très grandes, de l'ordre de plusieurs monocouches pour HCl. De plus, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'un temps très long, de l'ordre de quelques heures. Pour pallier à ce problème, une solution est de saturer les tubes inox de la ligne avec le mélange gazeux, avant de commencer le dépôt.

La première méthode de saturation des tubes inox que nous avons développée est la suivante : les vannes 1, 3, 6, 9, 10 et 12 de la Figure IV-9 étant ouvertes et la vanne 5 fermée, nous pompons directement sur le liquide contenu dans le ballon. Le mélange gazeux HCl:H₂O utilisé ultérieurement pour le dépôt, circule ainsi pendant 2 heures à travers la cellule non refroidie. La suite des opérations est effectuée suivant le protocole de fabrication des films de glace explicité au paragraphe 3.2. Cette méthode présente plusieurs inconvénients :

- d'une part, elle ne permet pas de conditionner la ligne et la cellule à la température du dépôt. Lors du refroidissement de la cellule, c'est-à-dire entre la fin du conditionnement et le début du dépôt, les tubes restent chauffés à environ 318 K. Il est donc possible qu'une partie du gaz se désorbe des tubes inox et que le conditionnement soit finalement de mauvaise qualité ;
- d'autre part, cette méthode ne permet pas de contrôler à tout moment les pressions partielles d'HCl gazeux et de vapeur d'eau dans la ligne.

IV-4.1.2 Protocole n°2.

Pour résoudre les deux problèmes précédents, une solution est de rendre les gaz (chlorure d'hydrogène et vapeur d'eau) indépendants. Nous avons le projet d'équiper la ligne de circulation de ballons contenant des mélanges gazeux HCl:N₂ et H₂O:N₂ (N₂ étant de l'azote sec gazeux) et de débitmètres permettant de réguler de façon très précise les pressions partielles d'HCl et de vapeur d'eau entrant dans la cellule. Dans les faits, nous n'avons pas pu réaliser ces développements, car à cette époque notre demande de temps de faisceau à l'ESRF a été acceptée : nous avons alors focalisé nos travaux sur les expériences d'EXAFS sur le givrage de solutions bromées, présentés dans la suite de ce manuscrit. Nous avons cependant effectué des tests préliminaires, dans lesquels le conditionnement de la ligne et le dépôt des mélanges HCl:H₂O ont été effectués par circulation continue de mélanges gazeux. Un deuxième protocole a ainsi été mis au point pour la fabrication de dépôts par condensation de

mélanges HCl:H₂O 1:200. Pour conditionner la ligne, nous avons utilisé un mélange HCl:N₂ de rapport de mélange volumétrique à 9,9±5 ppm d'HCl fabriqué par Alphagaz. La composition de ce mélange a été vérifiée par Thibert (1996). Un ballon contenant ce mélange est monté en amont de la ligne (vanne 2). La cellule étant refroidie à 190 K, le conditionnement est réalisé : le circuit de circulation et la durée du conditionnement sont identiques à ceux du premier protocole. Le flux de gaz est régulé manuellement par les vannes à microdébit 7 et 8. La pression totale est ainsi globalement conservée constante, de sorte que la pression partielle d'HCl le soit également. Une fois le conditionnement réalisé, le dépôt est fabriqué par circulation continue du mélange gazeux HCl:H₂O provenant de la solution aqueuse d'HCl. L'évolution des dépôts a été suivie temporellement par l'enregistrement de spectres infrarouges.

Dans ce protocole, le conditionnement de la ligne a donc été réalisé avec HCl seul et non avec le mélange HCl:H₂O. Or en présence d'H₂O, HCl s'adsorbe beaucoup plus sur l'inox que lorsqu'il est sec (Chaix, 1997) car il établit des liaisons chimiques avec les molécules d'eau collées sur les tubes inox. Il est ainsi possible que ce conditionnement n'est pas été total et qu'une partie des molécules du mélange gazeux à déposer se soit adsorbée dans les tubes avant d'atteindre la cellule. Pendant le déroulement de l'expérience, nous n'avons cependant pas observé de modifications de la position et de l'allure des bandes d'absorption des spectres infrarouges entre le début et la fin du dépôt. Il semble donc probable que le rapport de mélange HCl:H₂O qui se condensait à chaque instant sur les fenêtres est resté constant sur la durée entière de l'expérience. Notons qu'équiper la ligne d'un spectromètre de masse en aval de la cellule résoudrait le problème du conditionnement, car cet instrument nous permettrait de mesurer l'évolution de la valeur de la pression partielle d'HCl en fonction du temps. Ce spectromètre nous donnerait par ailleurs le moyen de déterminer la composition des films formés, ce qui serait une information très intéressante pour mieux caractériser les interactions entre HCl et H₂O à 190 K.

IV-4.2 Epaisseur et vitesse de croissance des dépôts HCl:H₂O.

On pourrait penser pouvoir accéder à l'épaisseur et à la vitesse de croissance des dépôts à partir d'un bilan de matière sur la quantité de gaz initialement contenue dans V₁, qui, lors d'un dépôt, se retrouve à un instant donné répartie entre l'état gazeux et l'état condensé. Cependant, comme nous l'avons expliqué pour le cas des dépôts de glace (cf paragraphe 3.2), la technique de mesure de la pression dans la cellule décrite au paragraphe IV-2.6.5, ne peut pas être appliquée pendant la croissance du film : le bilan de matière ne peut donc pas être effectué dans la configuration actuelle de notre dispositif. Le calcul de l'épaisseur et de la vitesse de croissance des dépôts formés par condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau, à partir de leurs spectres d'absorption et de la loi de Beer-Lambert (cf paragraphe 3.4), nécessiterait en toute rigueur de connaître leurs coefficients d'absorption $\eta(k)$. Cependant ces coefficients sont inconnus. Comme nous l'expliquerons au Chapitre V, les dépôts obtenus par condensation de mélanges HCl:H₂O à 190 K ont une structure probablement amorphe. Dans la région de l'étirement des groupements OH, nous verrons en effet que les bandes d'absorption des spectres infrarouges de ces dépôts ressemblent à la bande de la glace

amorphe. Pour estimer leurs épaisseurs et vitesses de croissance, nous avons donc utilisé les indices optiques de la glace amorphe. Ces indices ont été obtenus par Kitta and Krätschmer (1983) à 23 K. Au maximum de la bande d'étirement des groupements OH (environ 3300 cm^{-1}), l'indice imaginaire de la glace vaut 0,318. Nous utiliserons également dans un cas particulier l'indice de cette glace à 3200 cm^{-1} , qui vaut 0,240. Les différentes valeurs d'épaisseur et de vitesse de croissance obtenues sont données au Chapitre V dans la présentation des résultats. Notons que comme dans le cas de la glace, des valeurs plus précises de ces paramètres pourront être obtenues par calcul de l'intensité intégrée des bandes (cf paragraphe 3.4). D'autre part, une méthode interférométrique classique au moyen d'un laser (Koehler et al., 1993) permettrait, en plus de mesurer l'épaisseur et la vitesse de croissance des dépôts, de déterminer les coefficients optiques des films solides composés d'HCl et d'H₂O à 190 K à partir de leurs spectres d'absorption.

IV-5. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental de spectroscopie infrarouge que nous avons développé pour étudier les interactions entre HCl et H₂O dans les solides formés à 190 K par condensation de mélange gazeux d'HCl et de vapeur d'eau. Ce dispositif permet de fabriquer et de stabiliser des films de glace pure à 190 K pendant plusieurs heures et de façon reproductible. Les spectres infrarouges de cette glace sont caractéristiques de la glace cristalline hexagonale I_h (ou cubique I_c). L'épaisseur et la vitesse de croissance de ces films est estimée à partir de leurs spectres d'absorption. Le dispositif permet également la fabrication de dépôts par condensation simultanée d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K. Il nous est ainsi possible de caractériser, pour ce mode de formation des dépôts, les interactions entre HCl et H₂O en phase solide à une température caractéristique de la stratosphère polaire hivernale. Les résultats obtenus et leurs applications atmosphériques sont présentés au chapitre suivant. Notons que l'étude de ces interactions en fonction de la vitesse de croissance des solides et de la pression partielle d'HCl au-dessus de ces solides pourrait être effectuée en équipant notre dispositif de moyens plus importants (débitmètres et spectromètre de masse).

80

C h a p i t r e 5

Etude spectroscopique infrarouge de solides
formés par condensation simultanée
de vapeur d'eau et d'HCl gazeux à 190 K.
Applications atmosphériques.

C h a p i t r e V

Etude spectroscopique infrarouge de solides formés par condensation simultanée d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K. Applications atmosphériques.

V-1. Introduction.

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats de spectroscopie infrarouge sur les solides composés d'HCl et d'H₂O formés par condensation simultanée d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K. Ces études ont été menées dans le but de mieux comprendre l'incorporation de gaz traces comme HCl dans la glace des nuages formée par ce mécanisme de co-condensation. Les résultats obtenus sont appliqués à la fin de ce chapitre à la constitution et à la structure des particules de glace formant les nuages stratosphériques polaires.

Nous avons vu au Chapitre 1 que dans un mode de formation par co-condensation, l'incorporation d'HCl dans la glace est régie par la cinétique de condensation, telle que :

$$X_{\text{HCl}} = \frac{\alpha_{\text{HCl}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HCl}}}} \quad (1)$$

où α_{HCl} et $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ sont les coefficients de collage d'HCl et d'H₂O sur la glace. A 190 K, ces coefficients valent respectivement 0,3 (Hanson et Ravishankara, 1992) et 0,6 (Haynes et al., 1992). Pour un rapport de pressions $P_{\text{HCl}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ caractéristique de celui rencontré dans la stratosphère polaire hivernale ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$), la fraction molaire d'HCl incorporée dans la glace est plus de 4 fois supérieure à la valeur de la solubilité thermodynamique. Les phases constituant le solide formé peuvent être différentes de la phase thermodynamique correspondant à ces valeurs de pressions partielles d'HCl et d'H₂O (respectivement 10^{-7} Torr et $2,5 \cdot 10^{-4}$ Torr), qui est une solution solide d'HCl dans la glace. Plus généralement, quel que soit le rapport de

mélange HCl:H₂O, les phases formées par co-condensation peuvent être différentes de celles qui existeraient à l'équilibre thermodynamique pour des rapports de mélanges HCl:H₂O similaires (ces mélanges constituant alors les pressions de vapeurs saturantes des solides à l'équilibre). Cependant les coefficients de collage d'HCl et d'H₂O ne sont pas connus pour les solides HCl.nH₂O et actuellement il n'existe pas de loi de cinétique permettant de quantifier la composition d'un solide formé par condensation d'un mélange gazeux HCl:H₂O. Par contre, les phases thermodynamiques peuvent être prédites par le diagramme de phases pression partielle d'HCl/température donné à la Figure V-1, connaissant les pressions partielles d'HCl et de vapeur d'eau du mélange gazeux. Les études antérieures de spectroscopie infrarouge sur les solides HCl.nH₂O, présentées au Chapitre 3, ont été réalisées selon deux modes :

- l'exposition d'HCl gazeux à la glace, dans les domaines de l'hexahydrate, du trihydrate et du monohydrate d'HCl : dans ce mode, à plus de 150 K la phase thermodynamique est parfois formée ; cependant la plupart des travaux effectués ont conduit à la formation de solides désordonnés, qui nécessitait un recuit pour devenir cristallin. La cristallisation ne se produisait pas systématiquement, le recuit pouvant entraîner simplement la sublimation d'une partie des molécules d'HCl constituant les dépôts. Aucun résultat, à notre connaissance, n'a été obtenu dans le domaine de la solution solide d'HCl, qui est la phase thermodynamique attendue dans la stratosphère polaire hivernale.
- la co-condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau : ces travaux ont été effectués à T ≤ 168 K pour des mélanges gazeux HCl:H₂O 1,5:1 à 1:6. Ils ont généralement conduit à la formation de solides désordonnés HCl.nH₂O. La nucléation d'un hydrate d'HCl n'a pas été observée par dépôt direct : elle nécessitait un recuit. De plus, les conditions de température et de pressions partielles d'HCl employées dans ces travaux ne sont pas représentatives de celles de la troposphère ou de la stratosphère.

Au regard de ces travaux antérieurs, nous avons choisi de travailler à une température d'intérêt atmosphérique (190 K) et de caractériser des solides formés par co-condensation pour différents rapports de mélanges gazeux HCl:H₂O 1:n. Nous avons notamment étudié des rapports où n > 6 pour nous rapprocher des valeurs de pression partielle d'HCl de la stratosphère polaire hivernale (~10⁻⁷ Torr, Chu et al., 1993). Les rapports choisis dans ce travail sont HCl:H₂O 5:1, 1:10, 1:50 et 1:200. A 190 K, la pression de vapeur saturante d'équilibre de la glace est de 2,5.10⁻⁴ Torr (Marti and Mauersberger, 1993). Le diagramme de phases de la Figure V-1 montre qu'à l'équilibre thermodynamique, les phases formées avec de tels rapports de mélange pour les vapeurs saturantes des solides seraient :

- le trihydrate d'HCl pour le rapport HCl:H₂O 5:1 (P_{HCl} = 1,25.10⁻³ Torr) ;
- l'hexahydrate ou le trihydrate d'HCl pour le rapport HCl:H₂O 1:10 (P_{HCl} = 2,5.10⁻⁵) ;
- l'hexahydrate pour le rapport HCl:H₂O 1:50 (P_{HCl} = 5.10⁻⁶ Torr) ;
- l'hexahydrate d'HCl ou la solution solide d'HCl dans la glace pour le rapport HCl:H₂O 1:200 (P_{HCl} = 1,25.10⁻⁶ Torr).

Ces différentes conditions sont reportées sur la Figure V-1. Dans la suite de cette étude, il sera intéressant de comparer ces phases thermodynamiques avec celles formées dans nos échantillons par le mécanisme de co-condensation.

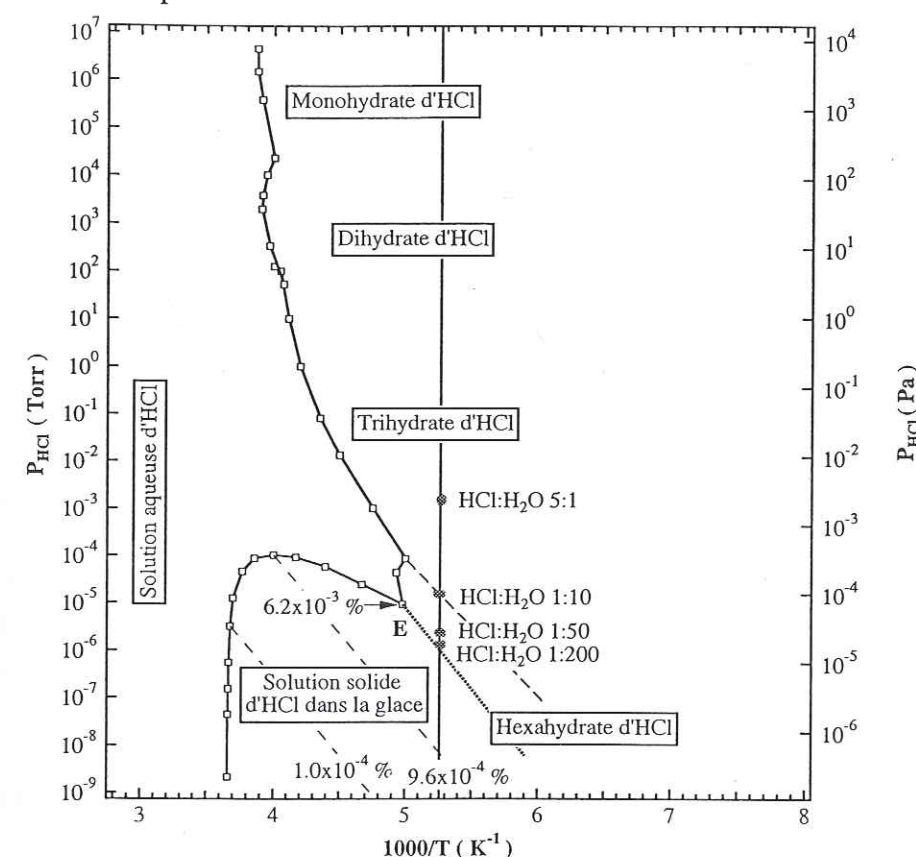


Figure V-1. Diagramme de phases $P_{HCl}=f(1/T)$ du système HCl/H₂O montrant les phases qui existeraient à l'équilibre thermodynamique pour des rapports de mélange gazeux HCl:H₂O similaires à ceux utilisés dans nos expériences de co-condensation.

V-2. Résultats.

Les attributions spectrales ont été réalisées à partir de la base de données que nous avons établie pour les spectres infrarouges des solides HCl.nH₂O au Chapitre 3.

V-2.1 Espèces vibratoires à l'origine des bandes d'absorption des solides constitués d'HCl et d'H₂O.

Le spectre IR d'un solide dépend des espèces vibratoires qui le constituent. Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, les hydrates d'HCl sont composés d'ions chlorures, d'ions hydronium qui peuvent être hydratés (H_xO_y⁺) et de molécules d'eau. Leurs constitutions respectives sont rappelées au Tableau V-1.

Tableau V-1. Espèces constituant les hydrates d'HCl.

Monohydrate	Dihydrate	Trihydrate	Hexahydrate
H ₃ O ⁺ .Cl ⁻	H ₅ O ₂ ⁺ .Cl ⁻	H ₅ O ₂ ⁺ .Cl ⁻ .H ₂ O	H ₉ O ₄ ⁺ .Cl ⁻ .2H ₂ O

Parmi les espèces qui constituent les hydrates, celles qui vibrent dans l'infrarouge (IR) sont les ions $H_xO_y^+$ et les molécules d'eau : l'ion chlore étant monoatomique, il n'a pas de signature spectrale IR. Ces espèces vibratoires sont à l'origine des bandes d'absorption des spectres des hydrates d'HCl. Nous avons vu au Chapitre 3 qu'au-dessus de 150 K, HCl est totalement ionisé dans la glace (Delzeit et al., 1993 ; Horn et al., 1992). Ainsi tous les solides composés d'HCl et d' H_2O formés à plus de 150 K, qu'ils soient cristallins ou amorphes, sont vraisemblablement constitués d'espèces similaires aux hydrates d'HCl : ions $H_xO_y^+$, molécules d'eau et ions Cl^- . Dans le cas de solides désordonnés $HCl.nH_2O$, le désordre structural (par rapport aux hydrates d'HCl) se manifeste notamment par un élargissement des bandes d'absorption. Quel que soit le solide $HCl.nH_2O$, il n'est pas évident de déterminer à quelle(s) espèce(s) correspond chacune des bandes de son spectre IR : les structures de ces solides sont en effet complexes (au regard de celles des hydrates d'HCl : cf Chapitre 2). Les auteurs ayant travaillé sur l'attribution des spectres IR de ces composés (cf Chapitre 3) ont cependant pu définir certains des modes de vibration à l'origine des bandes d'absorption. Ces attributions sont les suivantes, k étant le nombre d'onde (Delzeit et al., 1993 ; Ritzhaupt et Devlin, 1991 ; Horn et al., 1992) :

- les bandes pour $k < 2200 \text{ cm}^{-1}$ sont à attribuer : (1) aux modes fondamentaux de l'ion H_3O^+ et de la molécule H_2O , avec les modes de torsion et de libration de H_3O^+ et H_2O autour de 700 cm^{-1} , le mode ν_2 (déformation symétrique) de H_3O^+ vers 1100 cm^{-1} et le mode ν_4 (déformation asymétrique) de H_3O^+ vers 1700 cm^{-1} ; et (2) à une combinaison des modes de H_3O^+ autour de 2100 cm^{-1} .
- les bandes pour $k > 2800 \text{ cm}^{-1}$ sont à associer aux modes d'étirement (stretching modes) des groupements OH des ions $H_xO_y^+$ et d' H_2O .
- la bande vers 2500 cm^{-1} , qui peut être observée sur les spectres des solides désordonnés $HCl.H_2O$ 1>1, 1.1 et 1.2 formés à moins de 85 K, est à attribuer : (1) à un mode d'étirement de l'ion H_3O^+ lorsqu'il est associé à l'ion Cl^- (complexe ionique $H_3O^+.Cl^-$) ; ou (2) au complexe moléculaire $HCl.H_2O$.

La présence du complexe moléculaire $HCl.H_2O$ dans nos échantillons formés par condensation de mélanges gazeux $HCl:H_2O$ à 190 K est très improbable, car comme nous l'avons déjà signalé, l'ionisation d'HCl par H_2O est totale à plus de 150 K dans la glace (Delzeit et al., 1993 ; Horn et al., 1992). De plus, la sublimation d'HCl pur est très importante au-dessus de 78 K (Hornig et Osberg, 1955). A 190 K, la pression de vapeur saturante d'HCl pur est égale à 800 Torr (Honig et Hook, 1960). Pour qu'HCl reste en phase solide à 190 K, il faut sans doute des forces plus importantes qu'une simple liaison H, comme une solvation ionique par plusieurs molécules d'eau. Les travaux de modélisations de Packer and Clary (1995), de Gertner et Hynes (1996) et de Robertson et Clary (1995) confortent cette hypothèse.

V-2.2 Condensation d'un mélange gazeux $HCl:H_2O$ 5:1 à 190 K.

Nous présentons ici les spectres infrarouges d'un dépôt formé par condensation d'un mélange gazeux $HCl:H_2O$ 5:1 à 190 K. L'évolution du film a été suivie pendant 35 minutes (Figure V-2). L'allure des spectres évolue pendant 10 minutes, puis se stabilise jusqu'à la fin de l'expérience. Notons que le doublet de très faible intensité à environ 2350 cm^{-1} est à attribuer au dioxyde de carbone gazeux présent dans l'enceinte du spectromètre infrarouge. Les raies fines réparties entre 2750 cm^{-1} et 3050 cm^{-1} sont dues à HCl gazeux ; celles centrées à environ 1600 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} sont dues à la vapeur d'eau.

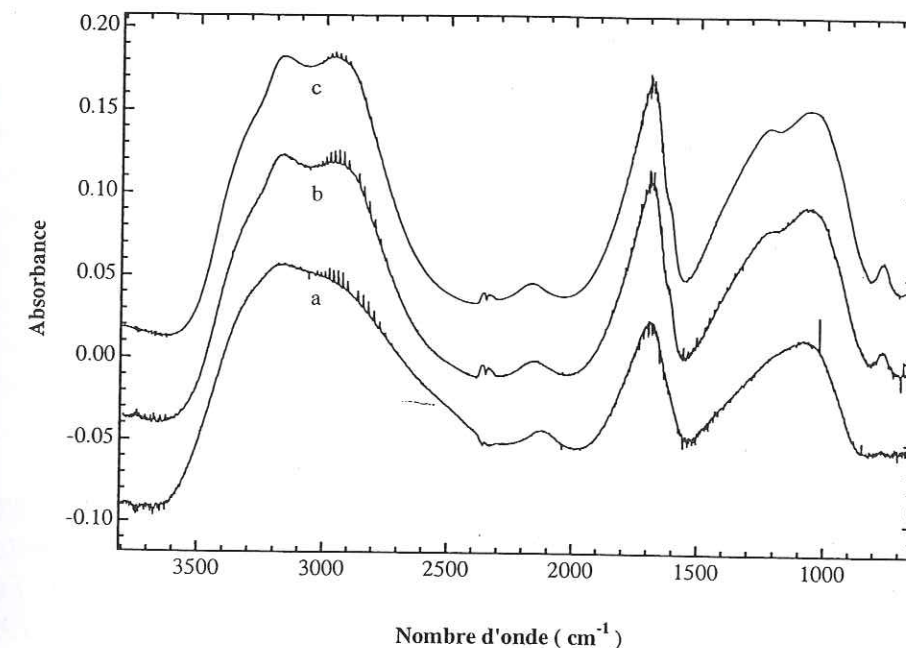


Figure V-2. Evolution temporelle des spectres infrarouges d'un échantillon formé par co-déposition d'un mélange gazeux $HCl:H_2O$ 5:1 à 190 K. a) 5 minutes après le début du dépôt ; b) 10 minutes ; c) 35 minutes.

• Caractérisation du dépôt.

Nous définissons ici un régime transitoire, correspondant aux 10 premières minutes qui suivent le début du dépôt, et un régime permanent caractérisant la suite et la fin de l'expérience.

- Régime transitoire :

Dans ce régime transitoire, le spectre de l'échantillon est proche de celui du composé désordonné $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d'après les attributions spectrales définies au Chapitre 3) : ces spectres sont comparés sur la Figure V-3.

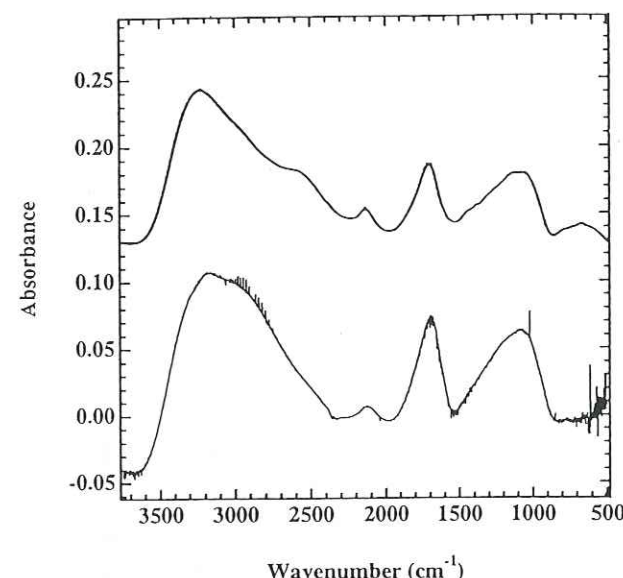


Figure V-3. Comparaison du spectre infrarouge d'un film formé par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 5:1 à 190 K enregistré 5 minutes après le début du dépôt (en bas=spectre a de la Figure V-2), et du spectre d'un composé désordonné $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fabriqué par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:2 à 85 K, d'après Delzeit et al., 1993 (en haut).

Les bandes d'absorption ont des allures proches et leurs positions sont similaires (Tableau V-2), sauf pour $k < 700 \text{ cm}^{-1}$: dans cette région du spectre, les maxima des bandes sont différents, mais le rapport signal sur bruit du spectre de notre échantillon y est trop mauvais pour que l'on puisse définir les positions des bandes avec précision. D'autre part, le spectre de notre échantillon est caractérisé par un épaulement à 2930 cm^{-1} , alors que le spectre du solide désordonné de composition $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a un épaulement bien marqué vers 2580 cm^{-1} .

Hormis l'épaulement à environ 2580 cm^{-1} et la bande pour $k < 700 \text{ cm}^{-1}$, le spectre de notre échantillon possède toutes les bandes d'absorption du solide désordonné $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'allure des bandes est très proche. Les quelques différences spectrales observées peuvent être expliquées de la façon suivante :

Tableau V-2. Comparaison des fréquences d'absorption des spectres du solide $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ désordonné et d'un film formé par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 5:1 à 190 K, enregistré 5 minutes après le début du dépôt (i=intense, t=très, l=large, f=faible, ep=épaulement).

Solide $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ désordonné (cm^{-1})	Echantillon (cm^{-1})
3200 i, tl	3180 i, tl
	2920 ep
2540 ep	
2118 f	2118 f
1690	1690
1070	1088

- l'épaulement autour de 2920 cm^{-1} présent sur le spectre de notre échantillon se situe dans la région du mode d'étirement des groupements OH. Il peut provenir d'une distribution des forces de liaisons H plus importante dans ce solide que dans le composé $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ désordonné formé par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ à 85 K par Delzeit et al. (1993). Qu'elles existent entre deux molécules d'eau voisines ou entre une molécule d'eau et un ion H_3O^+ voisins, on peut voir que ces liaisons H supplémentaires (c'est-à-dire présentes dans notre échantillon et non dans le composé $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ désordonné) décalent la fréquence d'absorption des groupements OH qui les constituent vers des valeurs de k plus faibles. La force de ces liaisons H supplémentaires est donc plus importante, ce qui signifie par exemple que deux atomes d'oxygène voisins sont plus proches ou bien que les interactions entre les molécules dans le solide, appelées le couplage intermoléculaire, sont plus fortes (ce couplage est en partie à l'origine de la largeur de la bande d'étirement des groupements OH de la glace, comme nous l'avons vu au Chapitre 3).

- l'épaulement autour de 2580 cm^{-1} présent sur le spectre du solide $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ désordonné fabriqué à 85 K, n'existe pas sur le spectre de notre échantillon, formé à 190 K. Les travaux de Delzeit et al. (1993) montrent qu'à 85 K, la dissociation ionique d'HCl est partielle. Le solide désordonné formé à 85 K contient donc le complexe moléculaire $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou/et le complexe ionique $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{Cl}^-$. L'absence de bande d'absorption autour de 2500 cm^{-1} sur le spectre de notre échantillon formé à 190 K signifie : (1) qu'HCl est totalement ionisé à 190 K, ce qui conforte notre remarque du paragraphe V-2.1 ; la même constatation pourra être faite pour nos échantillons suivants, aussi nous considérerons dans la suite de cette étude que HCl est totalement ionisé à 190 K ; (2) que notre échantillon ne contient pas le complexe ionique $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{Cl}^-$ (cf paragraphe V-2.1) : cela signifie que les ions H_3O^+ et Cl^- produits par la dissociation d'HCl par H_2O n'interagissent pas de façon notable. Ces espèces semblent subir l'influence de leur environnement, constitué a priori de molécules d'eau (ces molécules participant majoritairement à la bande d'absorption vers 3250 cm^{-1}). HCl étant très volatil au-dessus de 78 K (Hornig et Osberg, 1955), les travaux de modélisation de Packer and Clary (1995) montrent que la solvation ionique d'HCl par la glace est plus stable si elle est réalisée par un agrégat de quelques molécules d'eau que par une unique molécule H_2O : les liaisons H

agissant sur une même molécule d'HCl pour la solvater sont ainsi plus nombreuses, ce qui permet une plus grande stabilisation d'HCl dans la phase solide à 190 K et une ionisation plus facile. Il est donc probable que les ions H_3O^+ et Cl^- formés par la dissociation ionique d'HCl subissent chacun des interactions avec les molécules d'eau ayant servi à solvater et à ioniser HCl : ces ions n'interagissent alors plus assez pour former le complexe ionique $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{Cl}^-$.

En conclusion, le solide fabriqué pendant ce régime transitoire peut être défini comme un solide désordonné dont la composition est proche de $\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. HCl est totalement ionisé dans ce solide : le processus de dissociation semble être une solvation ionique d'une molécule d'HCl par plusieurs molécules d'eau.

- Régime permanent :

La Figure V-4 montre une comparaison d'un spectre de notre dépôt enregistré 10 minutes après le début de la condensation, et de celui du dihydrate d'HCl, d'après les attributions spectrales du Chapitre 3. Les bandes d'absorption de ces deux spectres ont des allures assez semblables, et les fréquences maximales de ces bandes sont très proches (Tableau V-3).

Tableau V-3. Comparaison des fréquences d'absorption du dihydrate d'HCl et du spectre d'un dépôt formé par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 5:1, enregistré 10 minutes après le début du dépôt (i=intense, ep=épaulement, f=faible, l=large).

Dihydrate d'HCl (cm^{-1})	Echantillon (cm^{-1})
3400 ep	3340 ep
3198 i	3170 i
2959 i	2970 i
2900 i	2882 ep
2183 f	2160 f
1704 i	1700 i
1220 i, l	1216 i, l
1044 i, l	1066 i, l
770 f	765 f

Les allures des bandes d'absorption entre 2600 et 3500 cm^{-1} , et entre 900 et 1500 cm^{-1} sont cependant un peu différentes. La première région spectrale est moins structurée pour notre échantillon que pour le dihydrate d'HCl, ce qui est le signe d'un désordre structural : la cristallisation de notre dépôt en dihydrate d'HCl n'est donc peut-être pas tout à fait complète. Dans la deuxième région, les différences se manifestent principalement dans les rapports des deux maxima à environ 1050 cm^{-1} et 1220 cm^{-1} . Cette zone d'absorption est attribuable au mode de déformation symétrique de l'ion H_3O^+ . Cela laisse supposer que l'environnement de cet ion n'est pas exactement le même dans notre échantillon que dans le dihydrate d'HCl, et montre encore que la structure de notre échantillon n'est pas exactement celle de cet hydrate.

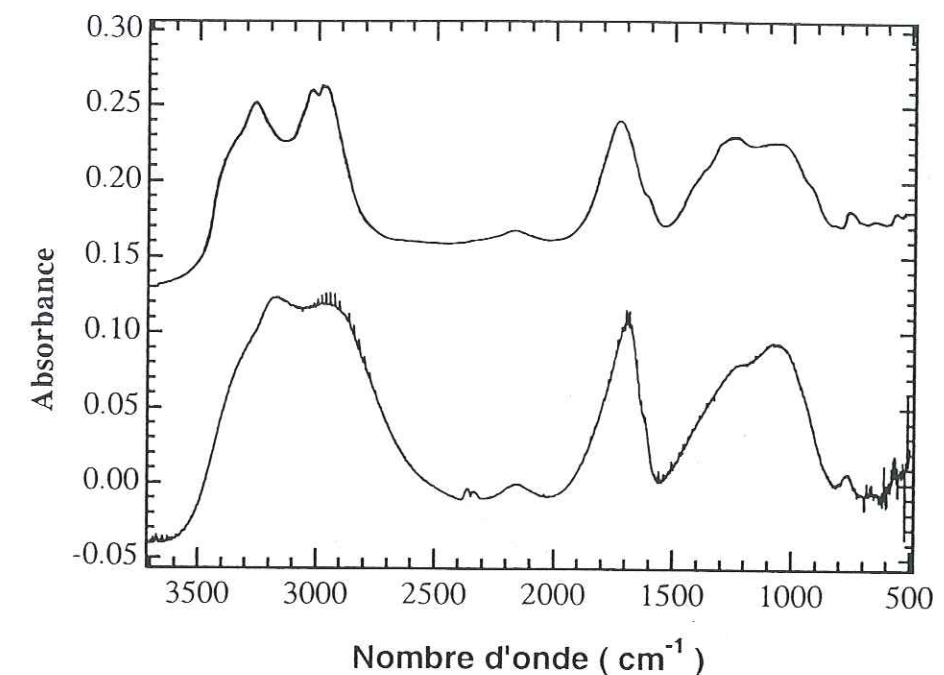


Figure V-4. Comparaison du spectre infrarouge d'un film formé par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 5:1 enregistré 10 minutes après le début du dépôt (en bas=spectre b de la Figure V-2), et du spectre du dihydrate d'HCl (en haut).

• **Bilan de l'expérience.**

Les résultats présentés ci-dessus montrent que la condensation à 190 K d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 5:1 conduit à la formation rapide d'un solide proche du composé désordonné $\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mais sa distribution de forces de liaisons H est plus importante que dans ce dernier. L'échantillon s'organise en une dizaine de minutes pour cristalliser en un solide proche du dihydrate d'HCl, la cristallisation n'étant cependant pas tout à fait complète. Les molécules d'HCl et d' H_2O du mélange gazeux qui s'impactent tout d'abord de façon aléatoire sur la fenêtre froide et y restent collées, ont donc de l'énergie pour ensuite se réorganiser en un temps relativement court et former une structure plus ordonnée : elles n'ont cependant pas assez d'énergie pour former le dihydrate, parfaitement cristallin. Dans ce solide, HCl est dissocié ioniquement et les espèces ioniques formées H_3O^+ et Cl^- sont vraisemblablement séparées par les molécules d'eau de solvation. Remarquons enfin que la condensation d'un mélange $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 5:1 conduit à la formation d'un solide de composition environ égale à $\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: près de 90% des molécules d'HCl du mélange gazeux initial restent donc en phase gazeuse. Pourquoi? HCl est stabilisé à 190 K en phase solide par un processus d'ionisation. Cette ionisation requiert au minimum une molécule d'eau par molécule d'HCl, ce qui explique au moins la formation d'un solide de composition $\text{HCl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.1 à partir d'un mélange 5:1. De plus, les travaux de Packer et Clary (1995) montrent que la solvation ionique d'HCl est plus probablement réalisée par plusieurs molécules d'eau plutôt que par une seule molécule : d'après ces travaux, plus il existe de molécules d'eau autour d'une molécule HCl et plus l'interaction avec HCl est importante à cause d'un effet coopératif des liaisons hydrogènes des différentes molécules d'eau de solvation. HCl étant mieux stabilisé par

plusieurs molécules d'eau que par une seule, cela peut expliquer la formation d'un solide de composition $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O} < 1.1$ à partir d'un mélange gazeux $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} 5:1$.

V-2.3 Condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} 1:10$ à 190 K.

L'évolution du spectre IR d'un dépôt formé par condensation d'un mélange $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} 1:10$ a été suivie pendant 25 minutes (Figure V-5). Comme dans le cas précédent, le doublet autour de 2350 cm^{-1} est à attribuer au dioxyde de carbone gazeux présent dans l'enceinte du spectromètre infrarouge, les fines bandes autour de 2900 cm^{-1} à HCl gazeux et celles centrées à 1600 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} à la vapeur d'eau.

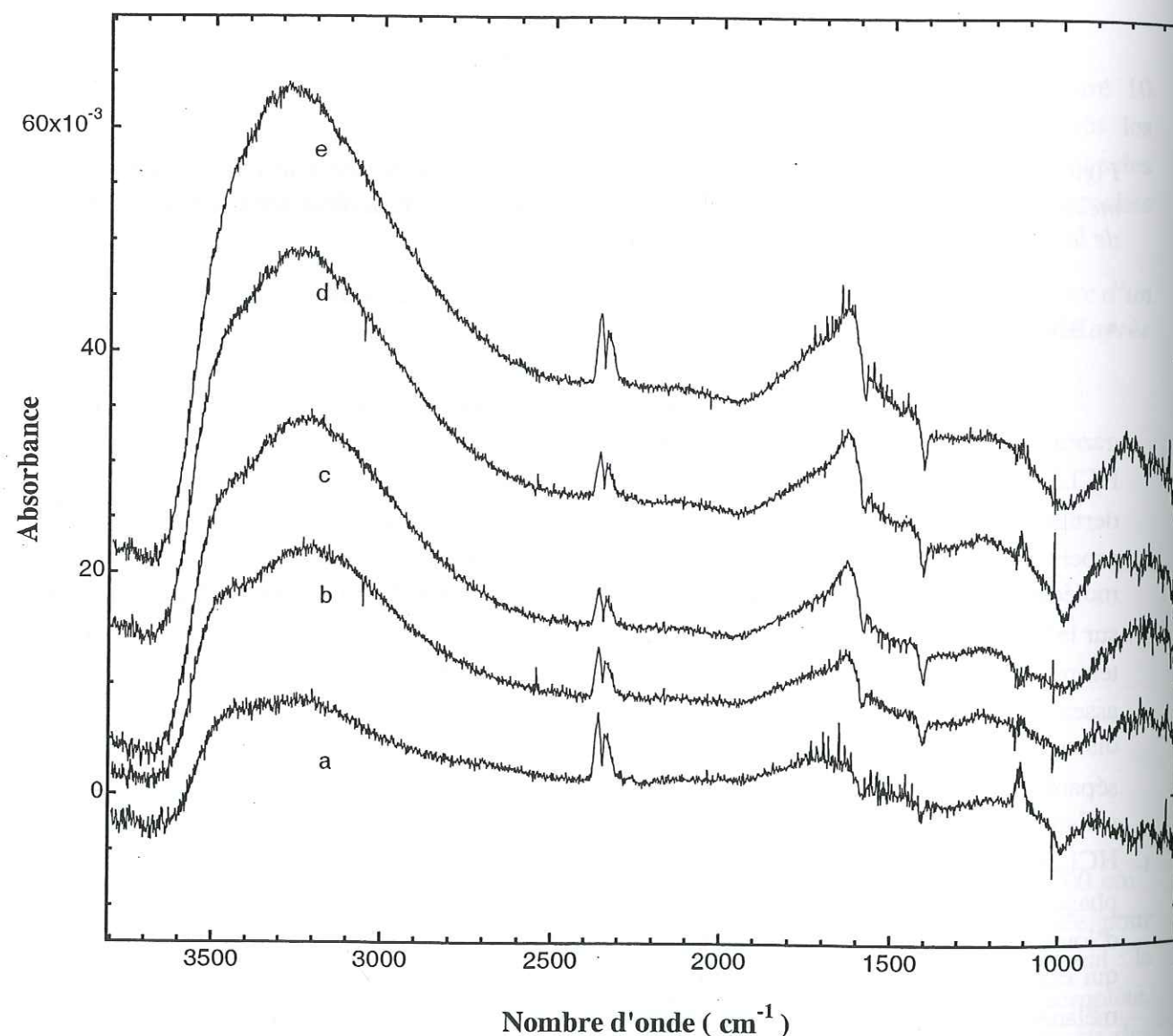


Figure V-5. Spectres infrarouges d'un dépôt formé à 190 K par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} 1:10$: a) 5 minutes après le début du dépôt ; b) 8 minutes ; c) 12 minutes ; d) 16 minutes ; e) 25 minutes.

• Vitesse de croissance de l'échantillon.

La vitesse de croissance du dépôt a été estimée sur la bande centrée à $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ d'après la formule obtenue à partir de la loi de Beer-Lambert reliant l'épaisseur d (en cm) et l'absorbance $A(k)$, telle que (cf Chapitre 4) :

$$d(\text{cm}) = \frac{A(k)}{4\pi\eta(k)k} \quad (2)$$

où k est le nombre d'onde, en cm^{-1} et $\eta(k)$ est l'indice optique imaginaire du film et n'est pas connu. Comme nous l'avons vu au Chapitre 4, cet indice peut être approximé à l'indice de la glace amorphe à 3300 cm^{-1} , qui est égal à 0,318, car en effet : d'une part, il semble probable que le dépôt soit majoritairement composé de molécules d'eau et d'autre part les spectres ressemblent plus au spectre de la glace amorphe qu'à celui de la glace cristalline (cf paragraphe 2.6). Ainsi la vitesse du dépôt, estimée entre 8 et 16 minutes après le début du dépôt, est de l'ordre de 32 Å/mn . Notons que ces mesures sont très imprécises, notamment car :

- l'indice optique du film est approximé ;
- la mesure est effectuée sur la hauteur de la bande et non sur l'intensité intégrée de cette bande ;
- la mesure est effectuée sur une bande très sensible à la force des liaisons H présentes dans l'échantillon.

Il est difficile d'estimer l'erreur sur cette mesure. Nous dirons juste que la vitesse de croissance du dépôt est de l'ordre de 32 Å/mn .

• Comparaison avec le spectre de la glace cristalline I_h .

Nous avons tout d'abord recherché la présence éventuelle de glace dans notre échantillon, afin de savoir si ce dernier est constitué d'un mélange de phases distinctes ou bien plutôt d'un mélange homogène à l'échelle moléculaire. Pour cela, nous avons soustrait un spectre de glace I_h formée par condensation de vapeur d'eau à 190 K, à celui de l'échantillon enregistré 25 minutes après le début du dépôt (Figure V-6). Le spectre de différence montre les images inverses des pics d'absorption de la glace, ce qui suggère que l'échantillon ne contient probablement pas de glace.

• Caractérisation du dépôt.

L'allure des spectres évolue fortement pendant les 12 premières minutes d'enregistrement, pour ensuite globalement ne plus varier jusqu'à la fin de l'expérience. Les spectres dont l'allure est stabilisée sont totalement différents des spectres de la glace et des spectres des hydrates d'HCl mais ils ressemblent aux spectres des solides désordonnés de composition $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ces derniers sont comparés sur la Figure V-7 avec le spectre de notre échantillon enregistré 25 minutes après le début du dépôt.

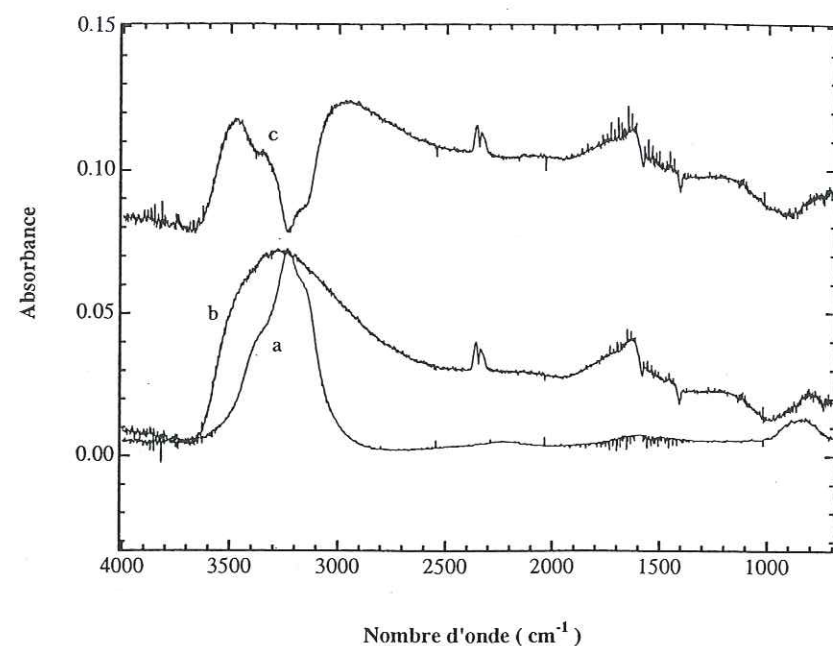


Figure V-6. Recherche de la présence de glace I_h dans l'échantillon formé par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:10 à 190 K : a) spectre de glace pure ; b) spectre de l'échantillon enregistré 25 minutes après le début du dépôt (=spectre e de la Figure V-5) ; c) spectre de différence b-a.

Les fréquences maximales des bandes d'absorption de notre échantillon sont comparées avec celles des solides désordonnés $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ au Tableau V-4.

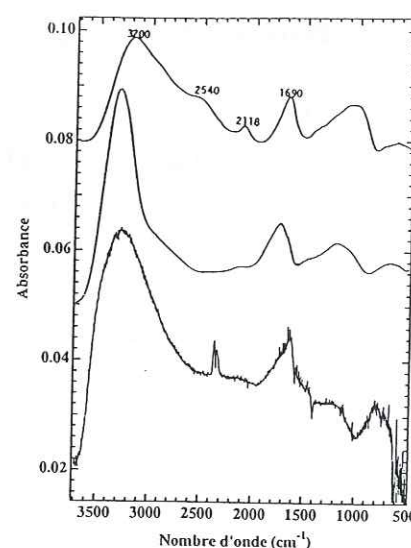


Figure V-7. Comparaison des spectres des solides désordonnés de composition $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en haut) et $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (au milieu) et du spectre d'un dépôt formé par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:10 à 190 K (en bas), enregistré 25 minutes après le début du dépôt (=spectre e de la Figure V-5).

Tableau V-4. Comparaison des fréquences d'absorption d'un dépôt formé à 190 K par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:10, pour un spectre enregistré 25 minutes après le début de l'expérience, avec les fréquences d'absorption des solides désordonnés $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (i=intense, l=large, t=très, ep=épaulement, m=moyen, f=faible).

Echantillon (cm^{-1})	Solide désordonné $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	Solide désordonné $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})
3470 ep		
3250 i, tl	3200 tl	3325 l
		2930 ep
	2540 ep	
2150 ttf	2118 f	2125 ttf
		1730
1620 m	1690	
1200 tf		1160
	1070	
800 m	700	700

Les fréquences d'absorption des trois solides sont relativement semblables et le nombre de bandes d'absorption est le même. L'allure des bandes est assez proche mais il existe cependant trop de différences (notamment au niveau des bandes des modes de déformation de l'ion hydronium vers 1100 cm^{-1} et 1700 cm^{-1}) pour associer notre échantillon à l'un des solides désordonnés $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: une telle attribution ne pourrait être effectuée qu'après vérification de la composition de l'échantillon, d'autant plus que la composition des mélanges désordonnés $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ définis tels quels dans la littérature, n'a jamais été vérifiée (cf Chapitre 3).

A défaut de déterminer la composition de notre échantillon, nous pouvons tenter de déterminer l'organisation de sa structure et identifier les espèces qui le composent, à l'aide des spectres des solides $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ désordonnés : les espèces vibratoires à l'origine des bandes de ces spectres ont été rappelées au paragraphe V-2.1. Tout d'abord, le fait que nos spectres soient différents de ceux de la glace cristalline et/ou des hydrates d'HCl montre que le solide formé a incorporé de façon homogène une certaine quantité d'HCl qui modifie le réseau de la glace et lui donne une structure désordonnée. A priori, le solide n'est donc pas dans un état d'équilibre thermodynamique.

Comme dans le cas du dépôt précédent, les spectres du présent échantillon ne montrent pas de pic d'absorption autour de 2500 cm^{-1} , ce qui traduit l'absence du complexe ionique $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{Cl}^-$. L'ion hydronium et l'ion chlorure formés par la dissociation ionique d'HCl n'interagissent plus de façon notable. A cela nous donnerons la même explication que précédemment : les ions H_3O^+ et Cl^- semblent subir l'influence de plusieurs molécules d'eau environnantes, ces molécules permettant la solvation ionique d'HCl (Packer et Clary, 1995).

Les molécules d'eau participent sans doute majoritairement à la bande d'absorption

vers 3250 cm^{-1} . Les bandes des spectres pour $1000\text{ cm}^{-1} < k < 2200\text{ cm}^{-1}$, correspondent relativement bien aux fréquences des modes internes de déformation de l'ion H_3O^+ ($\nu_2 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_4 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$) et à la fréquence de la bande de combinaison de modes d' H_3O^+ vers 2100 cm^{-1} . Remarquons que ces fréquences se retrouvent sur les spectres de tous les solides désordonnés $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $0,67 \leq n \leq 6$ et des hydrates d'HCl, qui font en partie l'objet du Chapitre 3.

On peut cependant noter la présence de trois pics de faibles intensités vers 1120 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} . La fréquence de 1120 cm^{-1} correspond à un mode de vibration de la liaison SiO de la couche de silice présente à la surface des fenêtres de silicium (cf Chapitre 4). Nous pensons donc que ce pic est dû à une soustraction imparfaite du spectre de la matrice expérimental (ou « background ») : ce spectre, donné à la Figure IV-8, a été enregistré à 190 K juste avant le présent dépôt. Les pics à 1410 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} ne sont pas attribuables à un mode de vibration d'HCl, H_2O , H_xO_y^+ ou SiO. Ils proviennent sans doute d'impuretés. Ces pics ont une absorbance négative par rapport à la ligne de base du spectre (que nous appellerons aussi « le fond continu d'absorption »). Or, nous ne retrouvons pas la présence de ces pics sur le background. Nous ne pouvons donc pas dire que les impuretés à l'origine de ces pics ont disparu entre l'enregistrement du background et celui du premier spectre de l'échantillon. Ces pics sont vraisemblablement dû à une erreur de commande informatique lors de l'acquisition spectrale (soustraction d'un ancien background). La nature des impuretés n'a pas été identifiée.

Dans la région où $k < 1000\text{ cm}^{-1}$, le spectre de l'échantillon montre une bande d'absorption qui correspond bien aux modes de libration d' H_2O et d' H_3O^+ . Cependant, la qualité spectrale de cette région est très altérée par les défauts de soustraction du background : dans la suite, nous ne nous fierons donc pas aux informations qui peuvent être extraites de la zone où $k < 1000\text{ cm}^{-1}$.

D'autre part pour $k > 2600\text{ cm}^{-1}$ (région des modes d'étirement des groupements OH d' H_2O et d' H_3O^+), les spectres de notre échantillon sont caractérisés par une bande d'absorption très large centrée autour de 3350 cm^{-1} . Les atomes d'oxygène des ions H_3O^+ ou des molécules d'eau ont donc plusieurs types d'environnement possibles : ils subissent des liaisons H de différentes forces. En fait, une distribution de force des liaisons H dans le dépôt est probable, étant donné que les intensités des interactions entre H_2O et H_3O^+ , H_2O et Cl^- ne sont vraisemblablement pas les mêmes.

Enfin, d'après la Figure V-5, l'allure des bandes évolue avec le temps et notamment dans la région des modes d'étirement des groupements OH d' H_2O et d' H_3O^+ : au début du dépôt la bande est très large, puis on observe le développement d'un pic maximum de largeur plus réduite vers les bas k de cette bande. Ce développement peut être interprété comme la mise en place de liaisons H dans le solide. Cependant cette bande n'est pas structurée comme dans le cas d'un échantillon cristallin : notre échantillon est désordonné. De plus, entre 5 et 12 minutes après le début du dépôt, la bande centrée autour de 1700 cm^{-1} (associée au mode de déformation ν_4 d' H_3O^+) se structure. Cela peut être le signe d'un début d'organisation cristalline. Notons par ailleurs que l'allure de cette bande est altérée par la présence du pic

parasite à 1590 cm^{-1} , qui lui donne une pente plus raide que celle qu'elle devrait probablement montrer.

• Bilan de l'expérience.

La condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:10 à 190 K semble donc conduire à la formation d'un solide dans lequel se développent rapidement des liaisons H. L'organisation des molécules semble augmenter jusqu'à environ 12 minutes après le début du dépôt, puis elle n'évolue plus. La structure du solide ainsi formé est peu organisée et le spectre est proche de celui du mélange $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ désordonné. Le spectre de ce dépôt est bien différent de celui de la glace. L'analyse spectrale semble montrer : 1) que le solide ne contient pas de glace ni d'hydrate d'HCl ; 2) qu'il est formé d'une unique phase constituée d'ions hydronium H_3O^+ et d'ions chlorures séparés par des molécules d'eau, comme dans le cas de l'échantillon précédent. Cela nous conduit comme précédemment à la conclusion qu'HCl est incorporé dans le solide par un processus de solvation ionique réalisé par plusieurs molécules d'eau. Une plus grande dispersion des forces de liaisons H est observée ici par rapport au cas de la glace. Elle peut être expliquée par l'existence d'interactions de différentes forces sur les atomes d'oxygène (interactions $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, interactions $\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$, en plus des interactions $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$).

Finalement on peut dire que les ions et molécules d'eau constituant le présent dépôt n'ont pas assez d'énergie pour s'organiser en une structure cristalline. La composition de l'échantillon reste à déterminer.

V-2.4 Condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:50.

L'évolution du dépôt formé condensation d'un mélange $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:50 à 190 K présenté ici a été suivie pendant 53 minutes. Les spectres enregistrés sont montrés sur la Figure V-8. On peut noter que l'allure de leurs bandes ne varie plus à partir de 11 minutes après le début du dépôt.

• Vitesse de croissance.

La vitesse de croissance du dépôt peut être estimée de façon très incertaine comme dans le cas précédent. Cette vitesse calculée entre 2' et 19' après le dépôt est de l'ordre de $42\text{ Å}/\text{mn}$.

• Comparaison avec le spectre de la glace I_h .

Comme dans le cas précédent, nous avons recherché la présence de glace I_h dans notre échantillon. Nous avons soustrait un spectre de glace enregistré à 190 K au spectre de l'échantillon enregistré 19 minutes après le début du dépôt. Le spectre de différence montre qu'il n'y a pas de glace dans le solide formé, comme précédemment (Figure V-9).

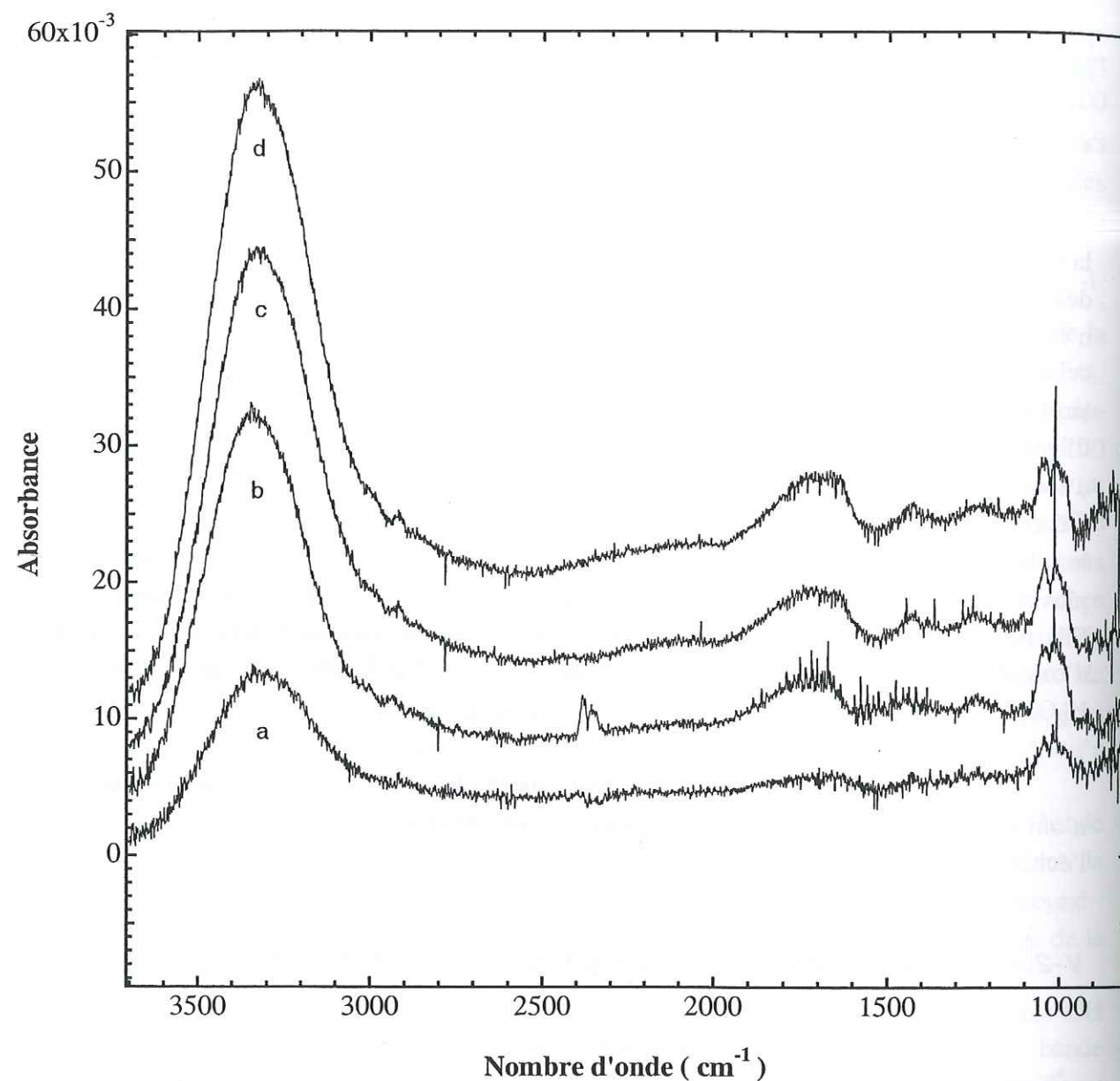


Figure V-8. Spectres infrarouges d'un dépôt formé à 190 K par condensation d'un mélange gazeux HCl:H₂O 1:50. Temps d'enregistrement à partir du début du dépôt : a) 2 minutes ; b) 11 minutes ; c) 19 minutes ; d) 53 minutes.

• Caractérisation du dépôt.

Comme dans le cas du dépôt précédent, les spectres de l'échantillon présent sont différents de ceux de la glace cristalline et des hydrates d'HCl. L'allure lissée et large des bandes est bien plus caractéristique d'une structure désordonnée que d'une structure cristalline.

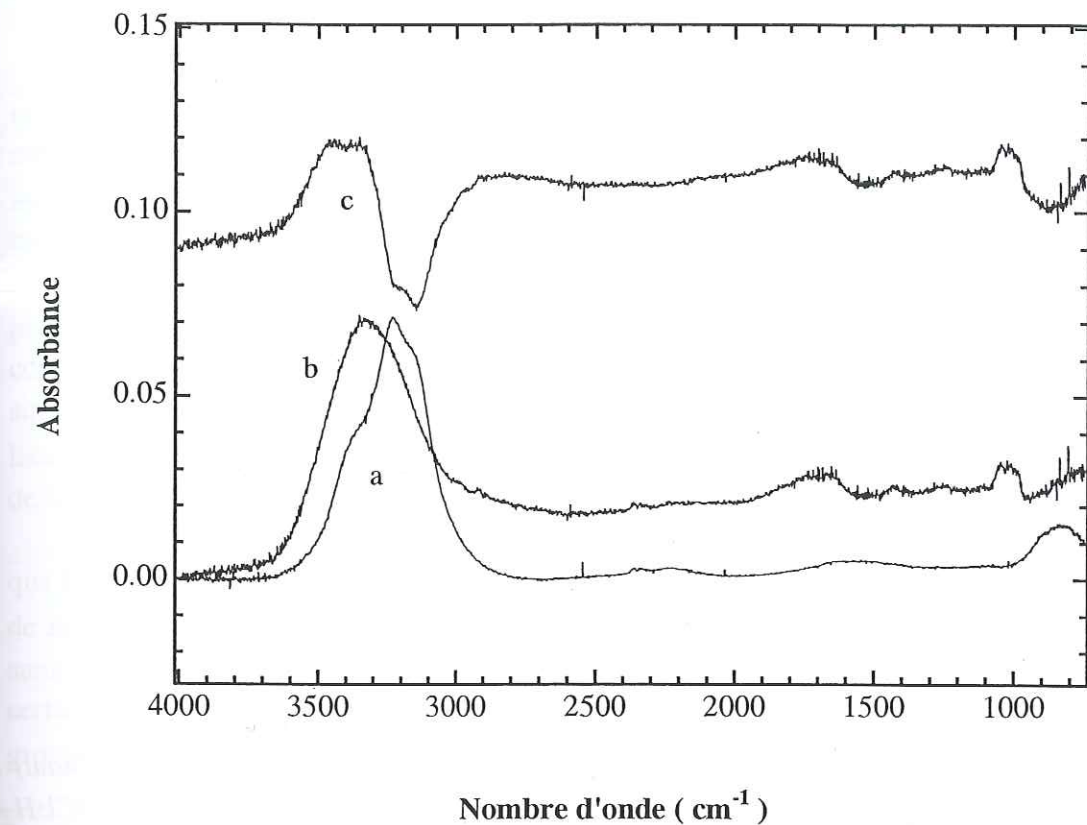


Figure V-9. Recherche de la présence de glace I_h dans l'échantillon formé par condensation d'un mélange gazeux HCl:H₂O 1:50 à 190 K : a) spectre de glace pure ; b) spectre de l'échantillon enregistré 19 minutes après le début du dépôt (spectre c de la Figure V-8) ; c) spectre de différence b-a.

Les ressemblances avec les spectres des mélanges HCl.3H₂O et HCl.6H₂O sont nombreuses, comme on peut le voir sur la Figure V-10. Les fréquences d'absorption de ces différents solides sont données au Tableau V-5.

Pour $k > 2000 \text{ cm}^{-1}$, l'allure et les fréquences des bandes des trois spectres de la Figure V-10 sont très proches, bien que le fond d'absorption pour $k < 3300 \text{ cm}^{-1}$ soit plus important sur le spectre de notre échantillon. Entre 2000 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} , ce dernier présente une bande centrée à 1738 cm^{-1} proche de celles à 1750 cm^{-1} 1730 cm^{-1} des solides HCl.6H₂O et HCl.3H₂O désordonnés. La région entre 1600 et 1000 cm^{-1} est par contre différente pour ces solides et pour notre dépôt : elle est structurée de deux faibles pics à environ 1430 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} pour ce dernier, contre une bande large centrée à 1250 cm^{-1} pour les solides désordonnés. Vers 720 cm^{-1} , les spectres possèdent une bande qui a la même allure pour les 3 solides mais notre spectre est très parasité dans cette région par le spectre de la matrice expérimentale (cf Chapitre 4). Notons enfin que notre dépôt présente un doublet marqué à 1015 et 1045 cm^{-1} , qui n'a jamais été observé sur les spectres des hydrates ou des mélanges désordonnés.

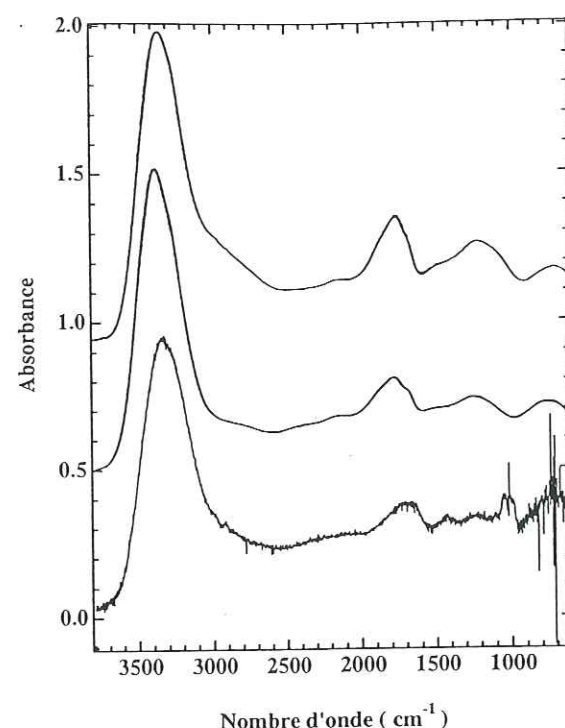


Figure V-10. Comparaison des spectres des mélanges désordonnés $\text{HCl.3H}_2\text{O}$ (en haut) et $\text{HCl.6H}_2\text{O}$ (au milieu), et d'un échantillon formé par condensation d'un mélange $\text{HCl:H}_2\text{O}$ 1:50 à 190 K (en bas), 53 minutes après le début du dépôt (=spectre d de la Figure V-8).

Tableau V-5. Comparaison des fréquences d'absorption (cm^{-1}) des solides désordonnés $\text{HCl.6H}_2\text{O}$ et $\text{HCl.3H}_2\text{O}$, et de celles d'un dépôt formé à 190 K par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl:H}_2\text{O}$ 1:50 enregistré 53 minutes après le début du dépôt (i=intense, l=large, t=très, f=faible, ep=épaulement).

Echantillon	Solide $\text{HCl.6H}_2\text{O}$ désordonné	Solide $\text{HCl.3H}_2\text{O}$ désordonné
	3350 i, l	
3226 i, l		3325 i, l
2922 ttf, s		2930 ep
	2770 ttf	
	2375 ttf	
2113 ttf, tl	2125 ttf	2125 ttf
1738 m, l	1750	1730
1648 m, l		
1430 f		
1253 ttf	1170	1160
1045 f		
1015 f		
720 m, l	715	700

Malgré de nombreuses similitudes, il existe trop de différences entre les spectres des mélanges désordonnés et celui de notre échantillon pour attribuer celui-ci à l'un des deux mélanges désordonnés $\text{HCl.3H}_2\text{O}$ et $\text{HCl.6H}_2\text{O}$. Les différences sont notamment marquées au niveau de l'absorption du fond continu qui est plus importante sur notre échantillon, de la bande vers 1700 cm^{-1} et de la région entre 1500 et 1000 cm^{-1} . De même que précédemment, nous pouvons cependant caractériser la structure et les espèces présentes dans l'échantillon à partir de l'analyse des fréquences maximales et de la largeur des bandes d'absorption, par comparaison avec celles des mélanges désordonnés $\text{HCl.3H}_2\text{O}$ et $\text{HCl.6H}_2\text{O}$. Nous avons vu sur la Figure V-9 que le dépôt ne contient pas de glace I_h ; les bandes de son spectre sont lissées et incompatibles avec celles d'un hydrate d'HCl. HCl semble donc avoir été incorporé de façon homogène dans le solide.

Comme précédemment, l'absence du pic à 2500 cm^{-1} (complexe $\text{H}_3\text{O}^+.\text{Cl}^-$) montre que l'ion hydronium et l'ion Cl^- formés par la dissociation ionique d'HCl n'interagissent pas de façon notable car chacun de ces ions subit de fortes interactions avec son environnement, sans doute composé des molécules d'eau de solvation. Ces molécules d'eau participent certainement beaucoup à l'absorption vers 3320 cm^{-1} (région des vibrations d'étiement des groupements OH).

La bande d'étiement des groupements OH est plus large ici que dans le cas de la glace I_h . Comme dans le cas précédent, la distribution des forces des liaisons H est donc plus importante dans l'échantillon présent que dans la glace I_h . Les environnements des atomes d'oxygène constituant les ions H_3O^+ et les molécules d'eau sont donc de plusieurs types. Le nombre de possibilités est cependant moins grand dans le cas présent que dans le cas du dépôt précédent puisque la largeur de bande est ici plus faible. Cela peut s'expliquer par le fait que le mélange gazeux utilisé pour former le présent échantillon est 5 fois moins concentré que celui utilisé pour former le dépôt précédent. L'échantillon est donc a priori moins concentré en HCl et la perturbation du réseau cristallin de la glace est ainsi plus faible.

Le doublet à 1015 cm^{-1} et 1045 cm^{-1} ne correspond à aucun mode vibratoire d'HCl, H_3O^+ , Cl^- , H_2O ou SiO_2 , de même que le pic à environ 1430 cm^{-1} . Nous pensons qu'il s'agit d'une impureté (non identifiée) qui s'est ajoutée entre les enregistrements du background et du premier spectre du dépôt.

L'allure des bandes du spectre évolue de 2 à 11 minutes après le début du dépôt puis se stabilise (cf Figure V-8). Cette évolution se manifeste par le développement de la bande vers 1700 cm^{-1} correspondant au mode de l'ion H_3O^+ . En parallèle, la largeur de la bande d'étiement des OH diminue mais ne se structure pas. Le dépôt ne montre donc pas d'évolution vers une structure cristalline.

• Bilan de l'expérience.

Comme dans le cas de l'échantillon précédent, nous pouvons conclure que le dépôt formé ici par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl:H}_2\text{O}$ 1:50 à 190 K est un solide désordonné ayant incorporé HCl de façon homogène dans son volume par un processus de solvation ionique réalisé par plusieurs molécules d'eau. Les liaisons H sont apparemment plus faibles en moyenne que dans le cas précédent, mais plus fortes que dans la glace. Ces

liaisons n'ont pas toutes la même force ce qui peut se comprendre notamment (1) en termes de différences d'interactions sur les groupements OH des ions H_3O^+ ou des molécules d'eau ; et (2) en termes de désordre des positions des atomes d'oxygène, les distances entre deux atomes d'oxygène voisins n'étant alors pas toutes identiques. L'échantillon ne montre pas de signe d'organisation cristalline, que ce soit sous forme de glace ou d'hydrate d'HCl.

V-2.5 Condensation d'un mélange gazeux HCl:H₂O 1:200.

L'évolution d'un dépôt formé par condensation d'un mélange gazeux HCl:H₂O 1:200 à 190 K a été suivie pendant 59 minutes. Les spectres correspondants sont représentés sur la Figure V-11. Ils sont tous altérés par des oscillations de la ligne de base dont nous parlerons dans la suite de ce paragraphe. D'autre part, on peut remarquer qu'au bout de 32 minutes, les spectres sont déformés par le phénomène de diffusion optique du faisceau infrarouge par les grains du dépôt (cf Chapitre 4) : ce phénomène se manifeste par un changement de pente de la ligne de base et un écrasement des bandes d'absorption spectrales. Nous avons donc travaillé sur un spectre sans diffusion (spectre b), dont nous avons corrigé les oscillations selon la méthode expliquée ci-dessous et à l'aide du logiciel Igor Pro.

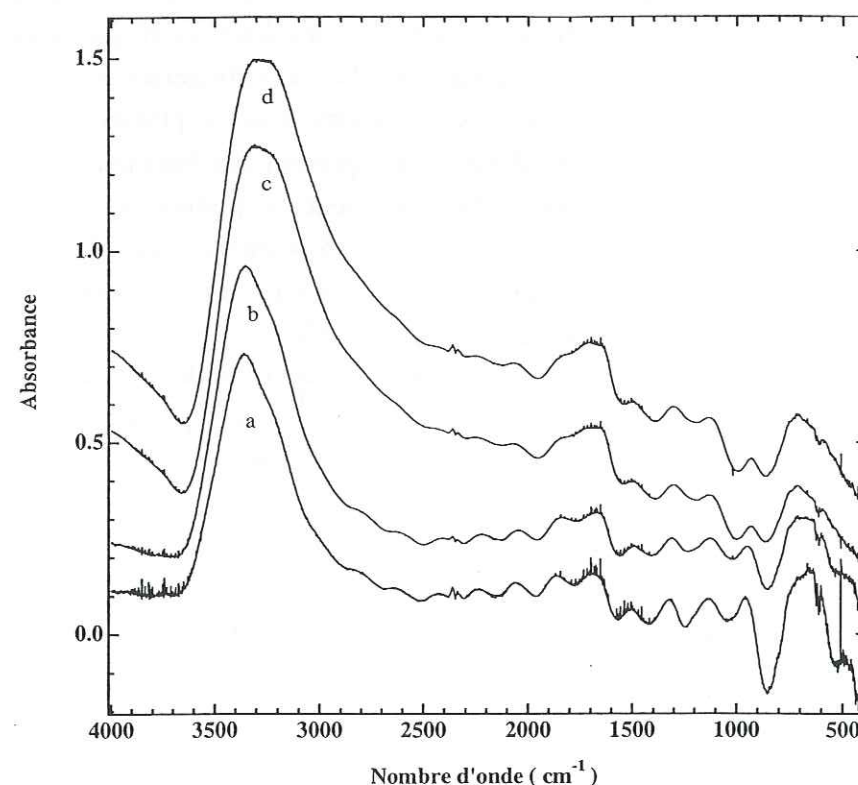


Figure V-11. Spectres associés à un dépôt formé par condensation d'un mélange gazeux HCl:H₂O 1:200 à 190 K : a) 9 minutes après le début du dépôt ; b) 15 minutes ; c) 32 minutes ; d) 59 minutes. Ces spectres sont altérés par des oscillations de leur ligne de base. Le processus de diffusion optique se manifeste sur les spectres c et d.

• Traitement des oscillations.

Les oscillations présentes sur les spectres de la Figure V-11 sont dues à un défaut structural des fenêtres de silicium de la cellule de dépôt : le défaut produit des réflexions multiples du faisceau infrarouge incident. Les faisceaux réfléchis interfèrent de façon constructive et destructive, donnant naissance aux oscillations. La fréquence ν (cm^{-1}) des oscillations est reliée à la taille du défaut d et à l'indice optique imaginaire du matériau défectueux η , telle que (Trotta, 1996) :

$$d(\text{cm}) = \frac{1}{2\eta \nu} \quad (3)$$

Dans notre cas, $\nu \sim 186 \text{ cm}^{-1}$ et $\eta=4$ pour le silicium : le défaut est donc de l'ordre de $6,7 \mu\text{m}$ et peut être interprété comme un clivage du silicium. Ce défaut a par exemple pu être créé par l'introduction d'une pression gazeuse importante dans la cellule lors du rinçage de la ligne avec un flux d'azote sec gazeux, par des contraintes mécaniques s'exerçant sur les fenêtres (serrage par les vis),...

L'amplitude des oscillations dépend de l'intensité des interférences constructives, qui varie avec la longueur d'onde. Plus celle-ci est faible et plus les interférences pouvant se produire dans le défaut sont nombreuses : les différents signaux se compensent plus facilement. En moyenne, l'amplitude des oscillations est donc d'autant plus réduite que la longueur d'onde est petite.

Nous avons modélisé les oscillations par une fonction $f(k)$ comprenant plusieurs termes qui rendent compte :

- de la fréquence des oscillations (186 cm^{-1}) : ce terme oscillatoire s'écrit $\sin(2k\pi/186+8)$ où 8 est un terme servant à ajuster la phase de la fonction à celle des oscillations du spectre traité ;
- de la réduction de l'amplitude lorsque la longueur d'onde λ diminue : cet effet est modélisé par une droite $D(k)$ de pente négative vers les grands k (faibles λ) telle que $D(k)=(4400-k)$;
- du fond continu d'absorption du spectre : il est représenté par une constante $C=4 \times 10^{-2}$ permettant d'ajuster les lignes de base de $f(k)$ et du spectre ;
- de l'amplitude des oscillations : celle-ci est une constante $C'=2 \times 10^{-6}$ qui permet d'ajuster l'amplitude de la fonction avec celle des oscillations.

L'expression finale de $f(k)$ est donnée sur la Figure V-12. La courbe a de cette figure représente le spectre de notre échantillon enregistré 15 minutes après le début du dépôt. La courbe b représente la fonction $f(k)$ utilisée pour modéliser les oscillations. La courbe c représente le spectre de différence a-b. Nous voyons sur cette dernière courbe que la grande partie des oscillations a pu être supprimée. Cependant la soustraction n'est pas parfaite. Aussi, bien que ce spectre résultant ne puisse pas être utilisé pour caractériser de façon précise les bandes d'absorption de notre échantillon, il peut cependant nous permettre d'obtenir des informations qualitatives sur la structure et la nature des liaisons chimiques présentes dans le dépôt formé.

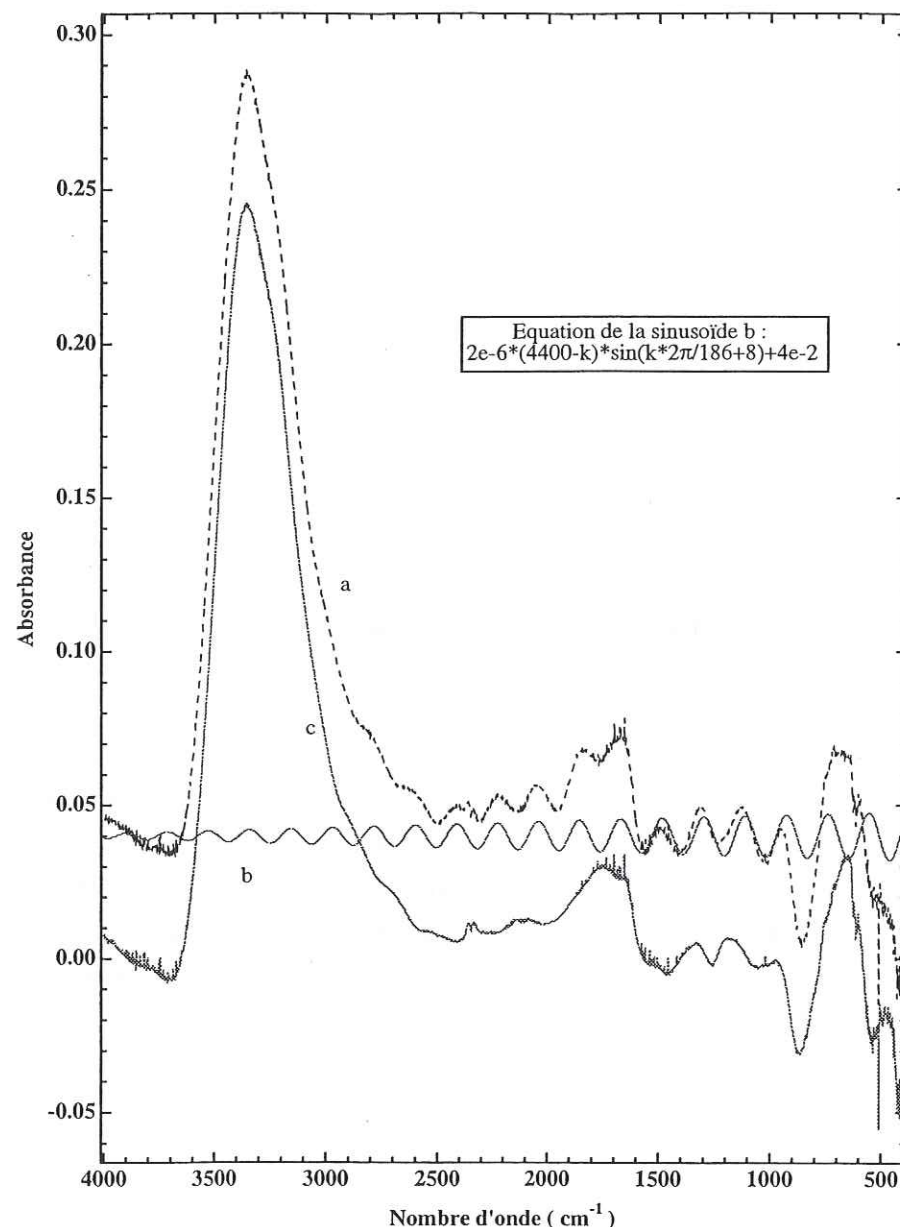


Figure V-12. Traitement des oscillations de la ligne de base du spectre d'un dépôt formé par condensation d'un mélange gazeux HCl:H₂O 1:200 à 190 K (enregistré 15 minutes après le début du dépôt = spectre b de la Figure V-11) : a) spectre avec oscillations ; b) sinusoïde amortie simulant les oscillations ; c) spectre de différence a-b.

• Vitesse de croissance.

Comme dans le cas des deux échantillons précédents, la vitesse de croissance peut être approximée de façon très incertaine à partir de l'équation (V-1). Nous l'avons calculée à partir des spectres a et b de la Figure V-11 non altérés par la diffusion optique. Ainsi entre 9 et 15 minutes après le début du dépôt, la vitesse de croissance est de l'ordre de 400 Å/min.

• Soustraction du spectre de glace I_h.

Comme dans les deux cas précédents, nous avons soustrait un spectre de glace au spectre de notre échantillon dont les oscillations ont été traitées ci-dessus (Figure V-13). Le spectre de différence montre qu'il n'y a pas de glace dans notre échantillon.

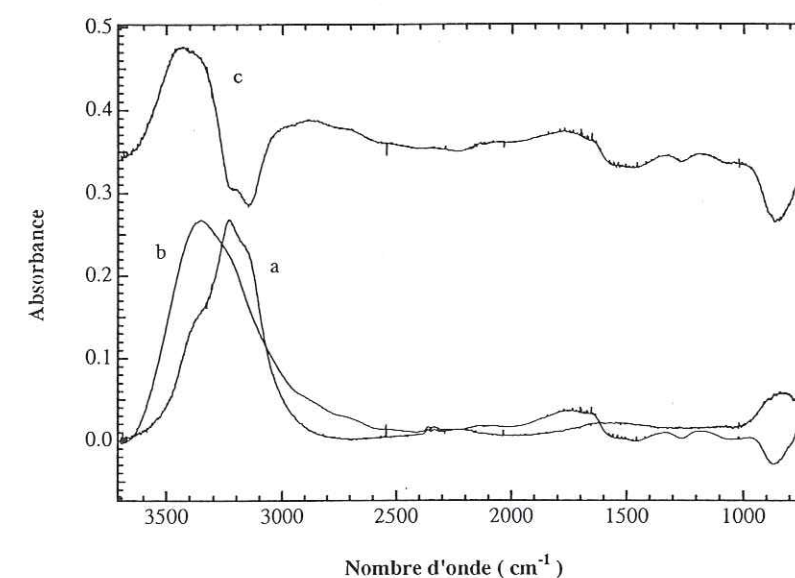


Figure V-13. Recherche de la présence de glace I_h dans l'échantillon formé par condensation d'un mélange gazeux HCl:H₂O 1:200 à 190 K : a) spectre de glace pure ; b) spectre de l'échantillon enregistré 15 minutes après le début du dépôt (=spectre b de la Figure V-11, après traitement des oscillations) ; c) spectre de différence b-a.

• Caractérisation du dépôt.

Comme dans le cas des deux dépôts précédents, les spectres du présent échantillon ne ressemblent pas aux spectres des hydrates d'HCl, mais ils se rapprochent des spectres des solides désordonnés de composition HCl.3H₂O et HCl.6H₂O. Les spectres de ces deux composés sont comparés avec un spectre de notre échantillon sur la Figure V-14.

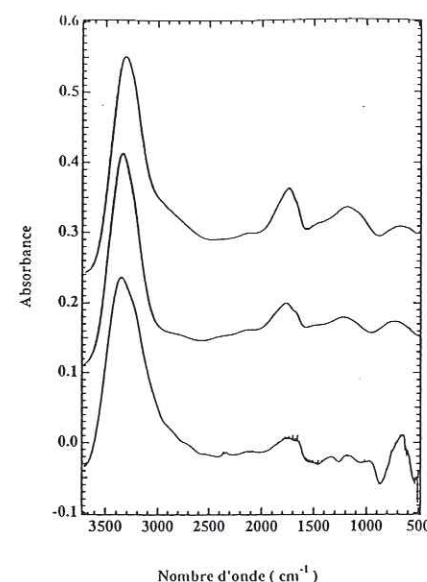


Figure V-14. Comparaison des spectres des solides désordonnés $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (en haut) et $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (au milieu), et du spectre d'un échantillon formé par condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:200 enregistré 15 minutes après le début du dépôt (spectre b de la Figure V-11) et après traitement des oscillations.

Comme nous l'avons dit, la soustraction des oscillations n'est pas parfaite et les maxima d'absorption de notre échantillon ne peuvent être définis avec précision. L'échantillon absorbe cependant dans des régions similaires à celles des mélanges $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et le nombre de bandes est le même. L'allure de ces bandes est assez proche pour les trois spectres mais la présence d'oscillations résiduelles nous empêche d'effectuer une comparaison précise. Cependant comme précédemment, le spectre peut être attribué à un solide dans lequel HCl s'est dissocié ioniquement. Les espèces qui le constituent sont probablement des ions hydronium H_3O^+ et des ions chlorures séparés par des molécules d'eau. La distribution des constantes de force des liaisons H semble être intermédiaire entre celles des solides désordonnés $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il est difficile d'obtenir des informations sur l'évolution des bandes à cause des oscillations et de la diffusion optique. Cependant il semble probable qu'il n'y ait pas d'évolution majeure après le premier spectre enregistré 9 minutes après le dépôt. Les bandes sont lisses, ce qui est le signe d'un solide désordonné. On pourra noter que la région du spectre pour $k < 1000 \text{ cm}^{-1}$ est de très mauvaise qualité à cause des perturbations apportées par les défauts du background. Pour cette raison nous ne tirerons pas d'informations de cette région.

• Bilan de l'expérience.

La condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:200 à 190 K conduit donc, comme dans le cas de la condensation de mélanges 1:10 et 1:50 à 190 K, à la formation d'un solide désordonné ayant sans doute incorporé HCl de façon homogène dans son volume par un

processus de solvation ionique effectué par plusieurs molécules d'eau. Ce solide est vraisemblablement composé d'ions H_3O^+ , d'ions Cl^- et de molécules d'eau. Les interactions de chacune de ces espèces ioniques avec H_2O semblent être suffisamment fortes pour qu' H_3O^+ et Cl^- n'interagissent pas de façon notable. La composition de l'échantillon reste à déterminer.

V-2.6 Comparaison des spectres de différentes concentrations.

Nous avons vu que quelle que soit la concentration d'HCl, les dépôts formés par condensation de mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:10, 1:50 et 1:200 à 190 K sont des solides désordonnés bien différents de la glace cristalline I_h . La présence d'HCl dans le mélange gazeux initial, même en très faible quantité, a donc un impact important sur la structure du dépôt formé. La condensation d'un mélange gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 5:1 à 190 K conduit par contre à la formation d'un solide assez ordonné, proche du dihydrate d'HCl. Afin d'étudier l'influence de la concentration d'HCl sur la structure des dépôts, nous avons comparé sur la Figure V-15 les spectres de nos différents échantillons avec ceux de glaces fabriquées par condensation de vapeur d'eau : glace amorphe, formée à 16 K (d'après Trotta, 1996), et glace cristalline I_h , formée à 190 K. Le cas échéant, les spectres des dépôts ont été choisis lorsque l'allure de leurs bandes était stabilisée. De plus, pour le dépôt formé à partir du mélange $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:200 à 190 K, nous avons pris le spectre dont les oscillations ont été traitées ci-dessus. De plus, les régions d'absorption des spectres de la Figure V-15, correspondant aux vibrations d'étirement des groupements OH, sont comparées sur la Figure V-16.

La Figure V-15 et la Figure V-16 mettent en évidence deux faits importants :

1. Déjà dans le cas d'un mélange $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ contenant peu d'HCl (par exemple un rapport de mélange 1:200), le spectre du dépôt formé a une allure totalement différente de celle de la glace cristalline : ses bandes d'absorption se rapprochent bien plus de celles de la glace amorphe. Même en très faible quantité, la présence d'HCl semble avoir pour effet « d'amorphiser » la structure de la glace. Pour les 3 échantillons désordonnés formés par condensation des mélanges $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:200, 1:50 ou 1:10 (respectivement les spectres c, d et e sur la Figure V-16), on a : 1) existence d'une absorption des groupements OH à plus grand k que dans la glace amorphe, et 2) un fond continu d'absorption plus important. Cela signifie : 1) qu'il existe des liaisons H moins fortes sur les groupements OH que dans la glace amorphe et 2) qu'il existe d'autres liaisons hydrogène plus fortes que celles présentes dans la glace amorphe : globalement donc, les environnements possibles des atomes d'oxygène de nos échantillons sont plus nombreux que ceux de la glace amorphe. Notons que l'effet 2) est d'autant plus marqué que la concentration en HCl du mélange de départ (et donc a priori de la quantité d'HCl incorporée dans le solide) est importante.

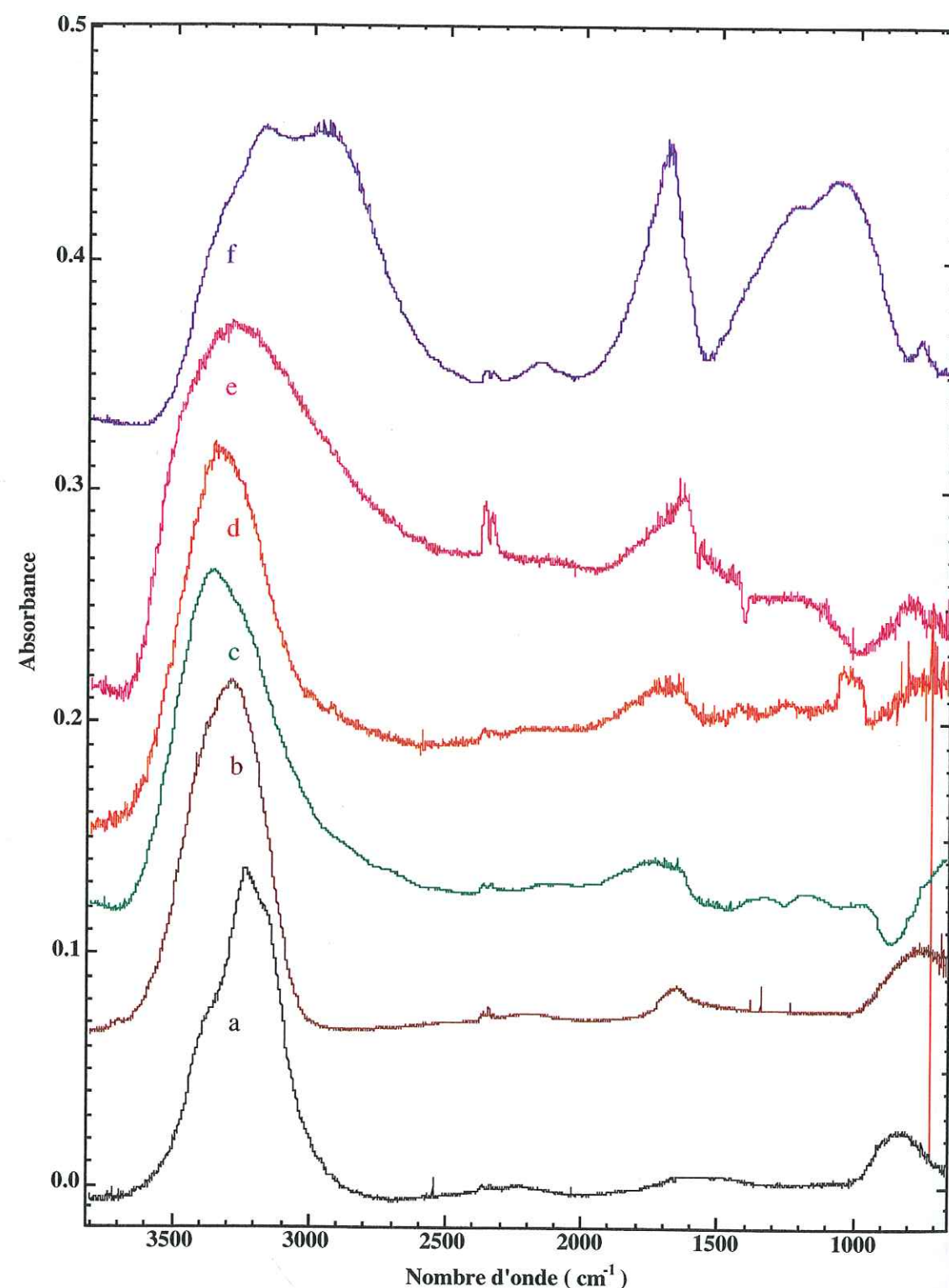


Figure V-15. Comparaison des spectres infrarouges des glaces amorphe et cristalline formées par condensation de vapeur d'eau (a-glance cristalline I_h formée à 190 K ; b-glance amorphe formée à 16 K) et 2) et des dépôts formés à 190 K par condensation de mélanges gazeux HCl:H₂O de composition 1:200 (spectre c), 1:50 (spectre d) et 1:10 (spectre e)

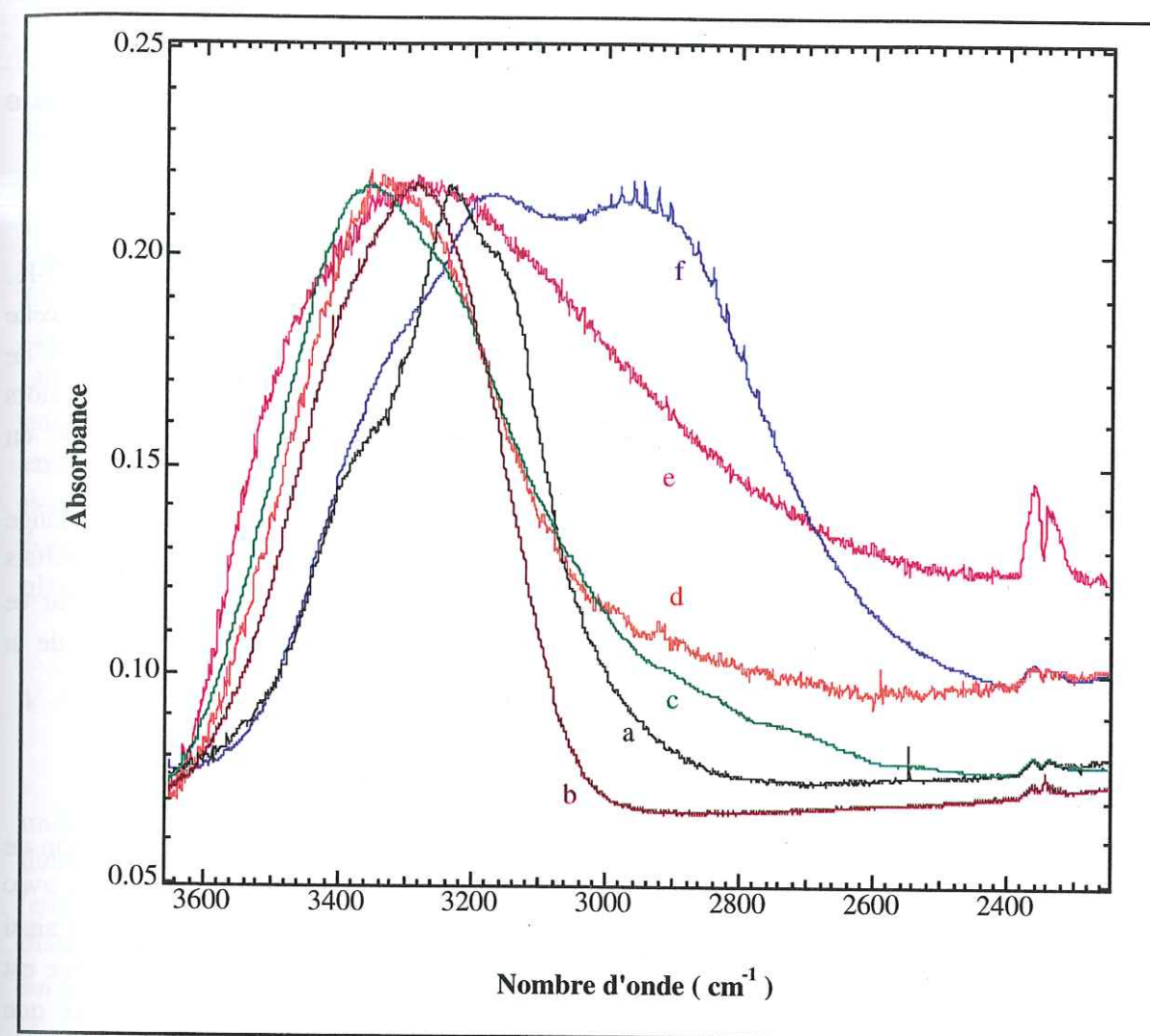


Figure V-16. Comparaison des bandes d'absorption dues à l'étirement des groupements OH : des glaces amorphe et cristalline formées par condensation de vapeur d'eau (a-glance cristalline I_h formée à 190 K ; b-glance amorphe formée à 16 K) et des dépôts formés à 190 K par condensation de mélanges gazeux HCl:H₂O de composition 1:200 (spectre c), 1:50 (spectre d) et 1:10 (spectre e).

2. L'organisation structurale des molécules ou espèces ioniques n'est pas toujours la même dans nos différents échantillons. Tout d'abord, nous venons de voir que la distribution des forces des liaisons H est importante, ce pour des dépôts formés par condensation de mélanges gazeux HCl:H₂O $\leq 1:10$. Pour de tels mélanges initiaux, la structure des solides formés est désordonnée et les molécules n'ont donc pas suffisamment d'énergie pour s'organiser en une structure cristalline. Par contre, dans le cas d'un mélange HCl:H₂O 5:1, le dépôt formé se transforme rapidement en une structure relativement ordonnée, apparemment proche de celle du dihydrate d'HCl. Dans ce cas, les molécules ont donc de l'énergie pour se réarranger en une structure plus ordonnée, mais cette énergie n'est pas encore suffisante pour une cristallisation totale de l'échantillon en dihydrate d'HCl.

V-3. Discussion.

V-3.1 Déformation du réseau de la glace I_h par solvation ionique d'HCl.

V-3.1.1.1 Ionisation d'HCl.

Nos résultats montrent qu'HCl est dissocié ioniquement dans la glace formée à 190 K. Cela était prévisible, d'une part d'après les travaux de Horn et al. (1992) qui ont observé cette ionisation par exposition de la glace à DCl à 110 K ; et d'autre part d'après les études de Delzeit et al. (1993), qui ont recuit à 150 K un solide $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ formé à 85 K et ont alors observé la transformation du complexe moléculaire $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ présent dans ce solide en complexe ionique $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{Cl}^-$.

Cependant l'incorporation d'HCl dans la glace formée par condensation de mélange gazeux $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ directement à 190 K (sans recuit) n'avait jamais été étudiée. Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que les forces développées pour incorporer HCl par ce processus de dissociation ionique sont tellement grandes qu'elles déforment le réseau de la glace.

V-3.1.1.2 Dissociation ionique et amorphisation de la glace.

Alors que la condensation de vapeur d'eau à l'état pur à 190 K entraîne la formation de glace cristalline I_h (cf Chapitre 4), la condensation de mélanges gazeux $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ 1:n, avec $n \geq 10$, conduit à la formation de solides désordonnés : le réseau de la glace cristalline est ainsi déformé par l'incorporation d'HCl, et ce d'autant plus que la concentration de cette espèce est élevée. Il est remarquable que la condensation d'un mélange aussi faiblement concentré que $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ 1:200 se manifeste par des déformations structurales de la glace aussi importantes que celles que nous avons pu observer (cf Figure V-15). C'est donc que les interactions entre HCl et H_2O sont à la fois intenses et multiples, c'est-à-dire qu'une seule molécule d'HCl interagit sans doute fortement avec plusieurs molécules d'eau.

Les spectres IR des solides $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formés montrent : (1) la présence de l'ion H_3O^+ et (2) l'absence du complexe ionique $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{Cl}^-$. Les ions hydronium et chlorure produits par la dissociation ionique d'HCl semblent donc subir une influence suffisamment importante de leur environnement pour ne plus interagir de façon notable, cet environnement étant constitué de molécules d'eau. Les forces exercées par ces molécules d'eau sur H_3O^+ et Cl^- entraînent l'existence de nouvelles liaisons H dans la glace, vraisemblablement d'intensité plus forte, qui entraînent une déformation du réseau cristallin de la glace : cette déformation est visible par l'élargissement de la bande d'étirement des groupements OH de la glace vers les bas k (signe de liaisons H plus fortes : cf Chapitre 3) observé sur les spectres de nos échantillons.

V-3.1.1.3 Solvation ionique d'HCl.

Comme nous l'avons déjà dit au cours de ce chapitre, HCl est très volatil à plus de 78 K (Hornig et Osberg, 1955). Packer et Clary (1995) ont montré que l'incorporation d'HCl dans la glace à 190 K est plus facile lorsque plusieurs molécules d'eau participent à ce processus. Les liaisons H que ces molécules d'eau établissent avec HCl coopèrent de façon constructive, et l'interaction résultante de chacune de ces molécules d'eau avec HCl est plus forte que dans le cas d'une interaction à une seule molécule d'eau. De part ce processus de stabilisation, l'incorporation d'HCl par ionisation est plus facile. Les ions hydronium et chlorure produits par cette ionisation interagissent fortement avec les molécules d'eau de leur entourage, notamment celles ayant servi à la solvation. Ces interactions semblent ainsi entraîner une déformation au moins locale du réseau de la glace : une seule molécule d'HCl peut donc perturber l'organisation structurale de plusieurs molécules d'eau. Ainsi plus la concentration d'HCl incorporée sera élevée, et plus la déformation du réseau cristallin de la glace sera importante.

V-3.1.1.4 Géométrie des agrégats de solvation.

D'après les travaux de Packer et Clary (1995), l'effet coopératif des liaisons H des molécules d'eau de solvation d'HCl se traduit par une augmentation de la longueur de la liaison H-Cl et une diminution des distances O-Cl (entre H_2O et HCl) et des distances O-O (entre les molécules d'eau) dans la phase solide. Le Tableau V-6 montre les valeurs de ces distances calculées pour des agrégats $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n=1, 2$ et 3. Ces agrégats sont montrés sur la Figure V-17.

Tableau V-6. Valeurs des distances H-Cl, O-O et O-Cl pour des agrégats de solvation $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n=1, 2$ et 3 (d'après Packer et Clary, 1995).

Distances (en Å)	n=1	n=2	n=3
d(Cl-H...O)	3,189	3,055	2,976
d(O-O)	/	3,045	2,753 et 2,713
d(H-Cl)	1,283	1,298	1,315

Le Tableau V-6 montre que l'effet coopératif des liaisons H est d'autant plus important que le nombre n de molécules d'eau impliquées dans la solvation est élevé. Une molécule d'HCl incorporée dans la glace sera ainsi d'autant mieux stabilisée que ce nombre n sera grand. Les déformations du réseau cristallin seront alors d'autant plus marquées. Après la stabilisation d'HCl dans la phase solide par ce processus de solvation, l'ionisation d'HCl pourra se produire.

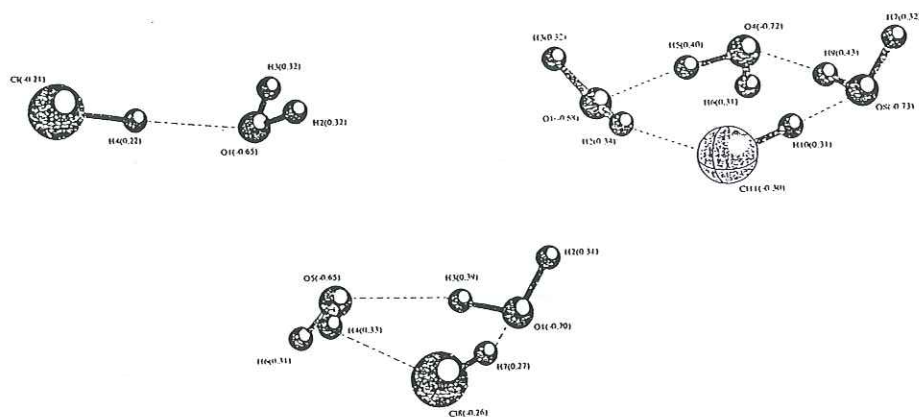


Figure V-17. Géométrie des agrégats de solvation $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ proposés par Packer et Clary (1995) pour l'incorporation d'HCl dans la glace à 190 K. De gauche à droite : $n=1, 2$ et 3.

V-3.1.1.5 Espèces vibratoires constituant nos échantillons.

Les forces des interactions entre les molécules d'eau de solvation et les ions hydronium et chlorures produits par l'ionisation d'HCl peuvent expliquer l'absence du complexe ionique $\text{H}_3\text{O}^+.\text{Cl}^-$ sur les spectres de nos échantillons. Ces forces d'interaction étant importantes, les ions hydronium constituant les dépôts seraient plutôt sous forme d'ions H_5O_2^+ , $\text{H}_5\text{O}_2^+.\text{H}_2\text{O}$ ou encore H_7O_3^+ , c'est-à-dire sous forme d'ions hydronium hydratés ($\text{H}_3\text{O}^+.(\text{H}_2\text{O})_n$, H_xO_y^+ ou encore $\text{H}_x\text{O}_y^+.(\text{H}_2\text{O})_n$). Ces espèces sont présentes dans les hydrates d'HCl (cf Chapitre 2) et les solides $\text{HCl}.n\text{H}_2\text{O}$ dont les spectres IR ont été publiés dans la littérature (cf Chapitre 3) et nous ont servi de références dans cette étude. Ainsi, nos échantillons et ces composés de références étant composés des mêmes espèces vibratoires, cela expliquerait pourquoi ils absorbent dans les mêmes régions spectrales.

V-3.1.2 Composition des solides : aspects thermodynamiques et cinétiques.

Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre que les phases thermodynamiques attendues dans les conditions de pressions partielles d'HCl et de vapeur d'eau sont des hydrates ou une solution solide d'HCl dans la glace (cf Figure V-1) : ces phases sont cristallines.

Dans le cas du mélange $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 5:1, la phase attendue est le trihydrate d' HCl . Le dépôt formé est en réalité un solide désordonné qui évolue en une dizaine de minutes en un solide plus organisé proche du dihydrate d' HCl . Le fait que le dihydrate soit formé et non pas le trihydrate provient du fait que le processus de co-condensation de gaz n'est pas régi par des lois thermodynamiques mais que la cinétique des molécules joue un rôle fondamental : le

solide ne se forme pas à l'équilibre thermodynamique. Nous pouvons utiliser le diagramme de phases $P_{\text{HCl}}=f(T)$ du système $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ pour déterminer quelle phase est prévue par la thermodynamique au moment du dépôt, en comparant la valeur de la pression partielle d' HCl estimée dans la cellule de dépôt à 190 K avec la pression partielle d' HCl en équilibre avec les hydrates d' HCl . Celles-ci sont données par le diagramme $P_{\text{HCl}}=f(1/T)$ de la Figure V-1. Les valeurs des enthalpies de formation du dihydrate et du monohydrate d' HCl ne semblent pas connues dans la littérature et les limites d'existence du dihydrate d' HCl sont donc indéfinies sur le diagramme. Les valeurs des enthalpies de l'hexahydrate d' HCl et du trihydrate d' HCl étant similaires (65,8 kJ/mol d'après Woolridge et al., 1995) et HCl étant ionisé dans tous les hydrates, nous faisons ici l'hypothèse que celles du dihydrate d' HCl et du monohydrate d' HCl sont également les mêmes. Cela nous permet de tracer deux droites parallèles à celles délimitant le domaine de l'hexahydrate de ceux de la glace et du trihydrate d' HCl , afin de définir le domaine de stabilité du dihydrate d' HCl . Le diagramme ainsi formé est représenté sur la Figure V-18.

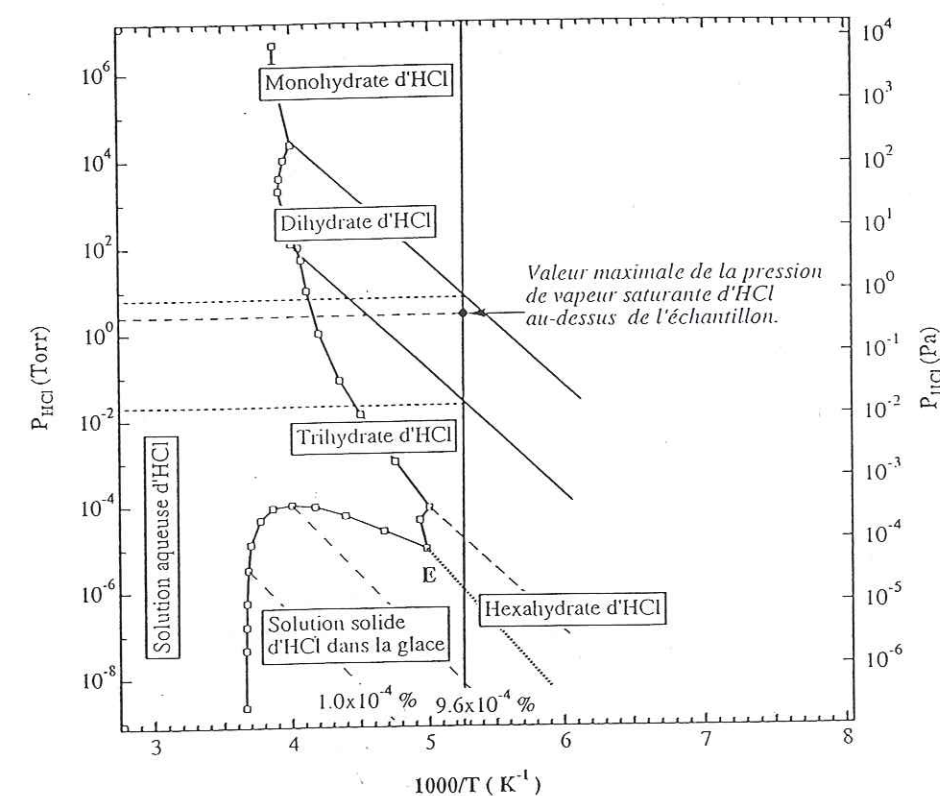


Figure V-18. Diagramme de phases $P_{HCl}=f(1/T)$ du système HCl/H_2O avec les frontières hypothétiques du domaine de phase du dihydrate d' HCl .

Au début du dépôt, la pression totale dans la ligne de dépôt à environ 50°C était de 5 Torr. La pression totale dans la cellule à 190 K, peut ici être prise égale à cette valeur car il n'y a pas de correction thermique à effectuer : nous sommes en effet dans un régime d'écoulement visqueux (voir Chapitre 4), le rapport du libre parcours moyen des molécules dans la ligne de dépôt et du diamètre d des tubes (valant respectivement $8,4 \times 10^{-4}$ cm et 2 mm) étant égal à 1/250. La pression partielle d'HCl est donc a priori égale à 4,17 Torr. Cependant les tubes ont été conditionnés avant le dépôt par circulation du mélange gazeux HCl:H₂O 5:1 dans la ligne à 318 K (protocole n°1 du Chapitre 4), avant le refroidissement de la cellule de dépôt. HCl a pu se désorber de leurs parois pendant ce refroidissement. Cette pression de 4,17 Torr représente donc une limite supérieure pour la valeur de la pression partielle d'HCl au-dessus de notre échantillon, dont la valeur exacte est inconnue. Sur le diagramme de phases de la Figure V-18, une pression de 4,17 Torr à 190 K correspond à la région des pressions de vapeur saturante du domaine du dihydrate d'HCl. Le fait que nous formions du dihydrate d'HCl par condensation d'un mélange gazeux HCl:H₂O 5:1 n'est donc pas choquant par rapport à ce que prévoit le diagramme de phases. Au regard de celui-ci, on pourrait notamment penser que l'on ne forme pas le monohydrate d'HCl car la pression partielle d'HCl dans la cellule est trop faible pour stabiliser un tel solide. Cependant là encore, la composition du dépôt formé est plus vraisemblablement régie par des lois de cinétique :

- d'une part, la solvation ionique d'HCl étant plus facile par plusieurs molécules d'eau, peut-être que dans le temps imparti pour la croissance du dépôt, une seule molécule d'eau ne suffit pas à solvater une molécule d'HCl ; un complexe 1HCl+2H₂O dégageant plus d'énergie qu'un complexe 1HCl+1H₂O, le premier sera donc plus rapidement stabilisé que le deuxième, plus faiblement lié ;
- d'autre part, les coefficients de collage des espèces HCl et H₂O interviennent dans la composition du solide formé ; ces coefficients ne sont pas connus sur les solides HCl.nH₂O, mais on peut dire simplement que la composition du solide dépend des flux incident et sortant de molécules HCl et H₂O à la surface du solide en croissance, et que la thermodynamique ne permet donc pas d'expliquer la composition d'un solide formé par condensation d'un mélange gazeux.

La condensation des autres mélanges HCl:H₂O 1:10, 1:50 et 1:200 conduit à la formation de solides désordonnés qui n'évoluent pas après le dépôt. Les phases à l'équilibre thermodynamique avec de tels rapports de pressions partielles de gaz à 190 K sont les suivantes (cf Figure V-1) :

- le trihydrate ou l'hexahydrate d'HCl pour le mélange HCl:H₂O 1:10 ;
- l'hexahydrate d'HCl pour le mélange HCl:H₂O 1:50 ;
- l'hexahydrate d'HCl ou la solution solide d'HCl dans la glace pour le mélange HCl:H₂O 1:200.

La formation de l'hexahydrate a été observée dans des travaux antérieurs : comme nous l'avons vu au Chapitre 3, Les travaux de Koehler et al. (1993) ont conduit à la nucléation de cet hydrate à 193 K lors de l'exposition de la glace à 8×10^{-5} Torr d'HCl. Dans le cas présent, les échantillons formés par condensation des mélanges HCl:H₂O 1:50 et 1:200 ne cristallisent pas en hexahydrate (leur composition n'étant même pas forcément HCl.6H₂O). On peut donc

dire que la thermodynamique ne suffit pas à expliquer la composition et la structure des solides formés par condensation de mélanges gazeux. Les lois cinétiques semblent être prédominantes, notamment au regard de la structure des échantillons : mis à part le solide formé par condensation du mélange HCl:H₂O 5:1, nos échantillons n'ont pas assez d'énergie pour se restructurer après la phase de condensation en solides plus organisés.

V-3.1.3 Evolution structurale des échantillons.

Nous avons vu que le solide désordonné de composition HCl.2H₂O que nous avons formé par condensation d'un mélange HCl:H₂O 5:1 se réorganise en une dizaine de minutes en un composé proche du dihydrate d'HCl. La condensation des mélanges gazeux HCl:H₂O 1:200, 1:50 et 1:10 à 190 K conduit quant à elle à la formation de solides désordonnés contenant des ions Cl⁻ et H_xO_y⁺ ($y \geq 2$) répartis de façon homogène dans une matrice de molécules d'eau. Cette structure désordonnée est rapidement atteinte après le début du dépôt et elle n'évolue plus sur les durées de l'expérience. Les espèces constitutives n'ont donc ici pas assez d'énergie pour se réorganiser en une structure cristalline hétérogène constituée de phases thermodynamiques (glace et hydrate(s) d'HCl). Pourquoi ces différences ? Le dihydrate d'HCl est composé uniquement d'ions H₅O₂⁺ et d'ions Cl⁻ : ce composé ne contient pas de molécules d'eau. Le solide formé au début du dépôt étant proche du composé désordonné HCl.2H₂O, on peut supposer que lui aussi est constitué majoritairement des espèces H₅O₂⁺ et Cl⁻. Les mouvements (déplacements ou rotations) que ces espèces doivent réaliser pour se réorganiser en une structure cristalline sont donc minimes par rapport aux distances que doivent parcourir les ions H_xO_y⁺ ($y \geq 2$) et Cl⁻ constituant les solides désordonnés formés par condensation des mélanges HCl:H₂O 1:n avec $n \geq 10$: en effet, pour former des cristallites distinctes de glace et d'hydrate(s) d'HCl, les ions de ces solides devraient se déplacer au travers des molécules d'eau qui les entourent. Un autre processus de réorganisation possible serait le dégazage des molécules du solide vers la phase gazeuse environnante ; mais là encore, les molécules doivent diffuser dans la phase solide et elles doivent ensuite s'échapper de celui-ci : ce processus coûterait donc encore plus d'énergie qu'une simple diffusion dans le solide. Les différences d'organisation structurales entre le solide formé par condensation d'un mélange HCl:H₂O 5:1 et les solides désordonnés formés par condensation des mélanges HCl:H₂O 1:10, proviennent donc sans doute d'une limitation de la diffusion en phase solide des ions H_xO_y⁺ et Cl⁻. Nos résultats montrent donc qu'à 190 K, ces espèces n'ont apparemment pas l'énergie nécessaire à cette diffusion. A 190 K, pour une vitesse de croissance très approximativement de l'ordre de 40 à 400 Å/mn, la diffusion en phase solide semble donc être le facteur limitant à la cristallisation des solides métastables formés par condensation des mélanges HCl:H₂O 1:n, $n \geq 10$. Ainsi, la température est sans doute trop faible pour que les ions H_xO_y⁺ et Cl⁻ puissent diffuser dans le volume à travers les molécules d'eau. Remarquons cependant que pour une vitesse de condensation plus faible, ces espèces auraient peut-être le temps de se réorganiser par diffusion à la surface du solide en croissance (Dominé et Thibert, 1996).

V-3.1.4 Comparaison aux résultats des travaux antérieurs.

Pour terminer cette étude, nous pouvons finalement comparer nos résultats à ceux des travaux sur les interactions entre HCl et H₂O en phase solide présentés au Chapitre 3. Ces travaux ont montré que l'exposition d'un film de glace à une pression d'HCl gazeux donnée et à une température supérieure à 155 K conduit à la formation de la phase thermodynamique prévue dans les conditions de température et de pression correspondantes par le diagramme de phases P_{HCl}/T . La phase qui a ainsi été observée est l'hexahydrate d'HCl (Koehler et al., 1993). Elle reste confinée à la surface de la glace. Pour des températures plus faibles, le solide formé est désordonné. Les molécules qui le constituent peuvent se réorganiser par recuit (Banham et al., 1995 ; Delzeit et al., 1997). Le recuit peut également simplement conduire à une sublimation d'HCl, le solide ne cristallisant pas (Banham et al., 1995).

Comme dans le cas de notre échantillon formé par condensation d'un mélange gazeux HCl:H₂O 5:1 à 190 K qui se réorganise en une dizaine de minutes en un solide proche du dihydrate d'HCl, on peut expliquer la formation d'une couche d'hexahydrate superficielle sur la glace par le fait que les molécules ont peu de mouvements à réaliser après leur collage pour se réorganiser en une structure cristalline avec les molécules d'eau. Par contre cette interaction reste confinée en surface, les molécules n'ayant pas suffisamment d'énergie pour diffuser à travers le volume de la glace. Remarquons également que le flux de molécules joue un rôle important : pour des pressions très fortes (10 Torr), l'interaction peut s'étendre au volume de la glace, les molécules étant beaucoup plus nombreuses, et donc les interactions plus faciles (Delzeit et al., 1997). Dans le cas de l'exposition de glace à HCl gazeux, la cinétique des molécules intervient ainsi dans la constitution du solide, comme dans le mécanisme de la co-condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau.

Dans le cas de la co-condensation, les travaux antérieurs montrent que les dépôts formés par condensation de mélanges gazeux HCl:H₂O 1:n avec n=1 à 6 sont généralement désordonnés (Delzeit et al., 1993, 1997 ; Ritzhaupt et Devlin, 1991 ; Koehler et al., 1993 ; Banham et al., 1995). On peut également remarquer que la condensation d'un mélange HCl:H₂O 1:6 à 168 K conduit à la formation d'un solide amorphe, alors qu'un même dépôt réalisé à 150 K puis recuit à 168 K est cristallin, sous forme d'hexahydrate d'HCl (Koehler et al., 1993). L'énergie thermique permet donc ici une réorganisation du solide après que celui-ci se soit formé, par diffusion des molécules dans le volume.

Le cas du dépôt HCl:H₂O 1:4 réalisé à 160 K par Horn et al. (1995) est intéressant car il conduit à la formation d'un solide semi-amorphe dans lequel semble exister un début d'organisation cristalline. Si l'on compare ce solide avec celui formé par Koehler et al. (1993) par condensation d'un mélange HCl:H₂O 1:6 à plus haute température (168 K), on peut penser que l'organisation structurale du solide dépend de sa concentration : il semble ainsi que plus l'échantillon est concentré et moins les molécules ont de mouvements à réaliser pour se réordonner, comme nous l'avons observé pour nos dépôts formés à 190 K à partir de mélanges HCl:H₂O 5:1 comparativement à ceux formés avec des mélanges HCl:H₂O 1:n, n≥10.

Cependant le degré d'organisation structurale d'un solide n'est pas uniquement lié à sa concentration. Des paramètres comme la vitesse de croissance jouent un rôle majeur sur cette organisation (Dominé et Thibert, 1996). Les vitesses de croissance des dépôts formés ne sont pas données dans les travaux antérieurs, et dans notre cas l'incertitude sur nos mesures est trop grande pour que l'on puisse déduire des informations de ce paramètre. Il sera ainsi important à l'avenir d'étudier l'effet de la vitesse de croissance des solides formés par condensation de mélanges gazeux HCl:H₂O sur leur structure, et ce pour différentes concentrations d'HCl.

V-4. Applications atmosphériques.

Il est aujourd'hui communément admis que des étapes clés dans la destruction de l'ozone stratosphérique polaire sont des réactions chimiques hétérogènes entre des gaz traces halogénés qui se déroulent à la surface des particules de glace des nuages stratosphériques polaires (Polar Stratospheric Clouds = PSCs) (cf Annexe 1 ; Solomon et al., 1990 ; Molina, 1991). Les vitesses de ces réactions semblent dépendre de la nature des phases constituant les particules des PSCs, c'est-à-dire de leur composition chimique, de leur état (solide, liquide) et de leur morphologie (Ravishankara et Hanson, 1996). Cependant ces paramètres sont encore aujourd'hui mal connus. Ces incertitudes contribuent aux difficultés de quantifier de façon fiable le processus de la destruction de l'ozone stratosphérique polaire, et actuellement on ne sait pas prédire quel peut être l'impact potentiel de telles réactions hétérogènes sur l'ozone stratosphérique arctique (Peter, 1998).

V-4.1 Structure et réactivité des particules constituant les PSCs.

Les PSCs ont été régulièrement observés au-dessus des pôles depuis de nombreuses années (Mc Cormick et Trepte, 1986 ; Kent et al., 1986). Ces observations ont conduit à les classer en deux types (I et II) (cf Annexe 1) :

-les PSCs de type I (les plus nombreux) se forment pour des températures inférieures à 195 K. Ces PSCs sont composés d'HNO₃, d'H₂SO₄ et d'H₂O. Trois catégories ont été définies : I_a, I_b et I_c. Les particules des PSCs de type I_a sont solides et supposées être constituées de trihydrate d'acide nitrique (Nitric Acid Trihydrate=NAT) formé par condensation de vapeur d'eau et d'HNO₃ gazeux sur des noyaux de tétrahydrate d'acide sulfurique (Sulfuric Acid Tetrahydrate=SAT) (Crutzen et Arnold, 1986 ; Toon et al., 1986). Les nuages de types I_b sont composés de particules liquides (Toon et al., 1990), dont la composition serait une solution ternaire d'HNO₃, d'H₂SO₄ et d'H₂O surfondue (Supercooled Ternary Solution=STS). Ces particules pourraient geler à plus basse température (vers 191/192 K) pour former des aérosols de type I_a (Molina et al., 1993 ; Carslaw et al., 1994 ; Tabazadeh et al., 1994). Le troisième type (I_c) a été observé par Tabazadeh et al. (1995) et serait constitué d'un hydrate d'HNO₃ plus hydraté que le NAT. Les incertitudes sur les modes de formation des particules des PSCs de type I, sur la composition exacte des phases qui les constituent et sur la morphologie de ces phases sont encore nombreuses. Les conséquences de ces incertitudes sont notamment que les

vitesses des réactions hétérogènes se déroulant à la surface de ces particules sont encore mal déterminées.

-Les PSCs de type II se forment en-dessous de 190 K. Ils sont moins nombreux que ceux de type I car la température requise pour leur formation est plus rarement atteinte ; cependant les surfaces des particules qui les constituent sont plus réactives que celles des aérosols composant les PSCs de type I (Mégie, 1998). Les particules de type II sont formées par condensation de vapeur d'eau sur les particules de type I (Toon et al., 1990). Elles seraient ainsi constituées de glace et d'un noyau formé de NAT et de SAT. La glace qui les compose est cristalline sous la forme I_h , d'après les observations de Goodman et al. (1989) réalisées à l'échelle microscopique sur de telles particules.

Goodman et al. (1989) ont en effet observé des particules de PSCs de type II qui ont été prélevées dans la stratosphère antarctique hivernale au cours de l'expérience AAOE 1987 (Airborne Antarctic Ozone Experiment). Lors du prélèvement, la température était de l'ordre de 190 K. Certaines de ces particules sont représentées sur la Figure V-19.

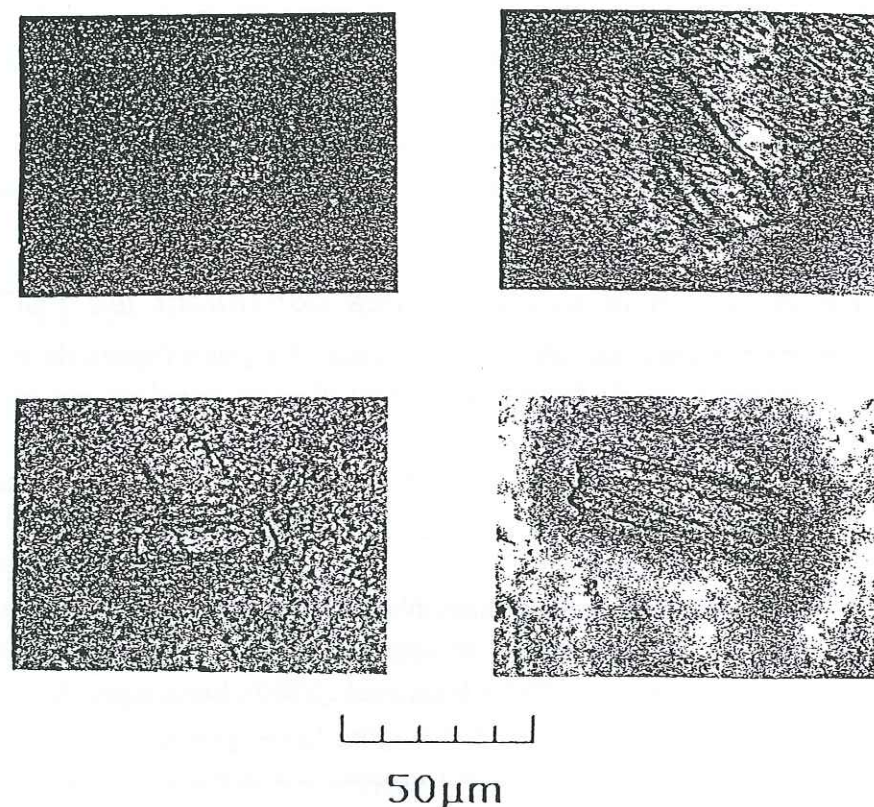


Figure V-19. Photographies de particules de glace de PSCs de type II prélevées dans la stratosphère hivernale antarctique, d'après Goodman et al. (1989).

Les formes des particules prélevées sont principalement des colonnes creuses (montrées sur la Figure V-19), des hexagones et des cubes, et plus rarement des triangles. Les auteurs ont conclu que la glace constituant les PSCs de type II était de la glace cristalline I_h , ce qui semble probable étant donné que d'une part, ces géométries concordent avec celles que les cristaux de glace cristalline I_h sont supposés former à ces températures (Heymsfield, 1986 ; Ono, 1989), et d'autre part, d'après le diagramme de phases d' H_2O donné au Chapitre 2, cette glace est la phase attendue dans l'atmosphère terrestre. Cependant, il est probable que des impuretés soient présentes dans le volume de ces échantillons et perturbent l'organisation structurale de la glace I_h en créant des défauts de volume et de surface.

En effet, lors de leur formation, les particules des PSCs de type II peuvent incorporer dans leur volume des gaz traces environnants comme HCl, par co-condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau. Nos résultats de spectroscopie IR sur ce processus de co-condensation à 190 K montrent que pour des rapports de mélanges gazeux $HCl:H_2O$ 1:n avec $10 \leq n \leq 200$, l'incorporation d'HCl dans la glace perturbe fortement le réseau cristallin de la glace I_h , qui n'est plus parfaitement organisé. Le solide formé est constitué d'une unique phase désordonnée dans laquelle HCl est incorporé sous forme d'ions hydronium hydratés et d'ions chlorure. Les hydrates d'HCl ne se forment pas, la température n'étant apparemment pas assez élevée pour que les molécules diffusent dans le réseau et se réarrangent en une structure plus organisée.

Le rapport de mélange $HCl:H_2O$ de la stratosphère antarctique hivernale est de l'ordre de 1/2500 soit 12,5 fois moins que le rapport de mélange le plus faible que nous avons étudié (1/200). Cependant pour ce dernier rapport, l'impact d'HCl sur la structure de la glace était suffisamment important pour qu'il soit possible que la condensation d'un mélange 12,5 fois moins concentré en HCl résulte en un effet non négligeable sur le réseau cristallin de la glace I_h . Nos résultats nous permettent donc de suggérer que la glace des PSCs de type II n'est peut-être pas aussi bien ordonnée que la glace I_h et qu'elle présente ainsi des défauts structuraux de volume et de surface. Du fait de l'existence de ces défauts de surface, la surface de la glace constituant les particules des PSCs de type II pourrait avoir une réactivité différente de celle de la glace parfaitement cristalline.

HCl n'est pas le seul gaz trace présent lors de la formation des PSCs de type II. Par exemple, HNO_3 fait partie de la phase gazeuse environnante ($P_{HNO_3} \sim 4 \times 10^{-8}$ Torr ; Molina, 1993). Ce gaz peut donc également être incorporé dans la glace des particules des PSCs de type II. Comme HCl, HNO_3 est un acide fort, c'est-à-dire qu'il peut interagir intensément avec les molécules d'eau. Il est donc possible que l'incorporation de ce gaz dans la glace entraîne une déformation du réseau cristallin de celle-ci, comme c'est le cas lors de l'incorporation d'HCl. La présence d' HNO_3 dans les particules de glace des PSCs de type II modifierait alors également les propriétés de surface de ces aérosols.

De plus, comme celles des PSCs de type II, les particules des PCS de type I_a et I_c sont également supposées être constituées de phases cristallines (NAT et SAT pour le premier type et hydrate $HNO_3 \cdot nH_2O$ avec $n > 3$ pour le second). La structure de ces phases n'est peut-être pas aussi ordonnée que ce que l'on suppose, étant donné les difficultés pour nucléer le NAT dans les conditions de la stratosphère polaire hivernale (Fox et al., 1995) et les défauts de

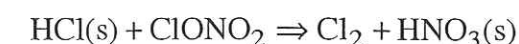
structure qui pourraient être créés suite aux interactions entre HNO_3 et H_2O dans la phase solide.

L'influence de la morphologie de la surface d'un matériau sur sa réactivité a déjà été mise en évidence par différents auteurs. Les travaux de Ferry et al. (1996, 1997) ont par exemple montré qu' H_2O est physisorbée sur une surface de MgO présentant un ordre cristallin parfait (100) (surface clivée sous vide), alors qu'elle est chimisorbée sur une surface de MgO possédant des défauts comme des marches (Langel et Parrinello, 1994, 1995 ; Scamehorn et al., 1994). Madix (1996) a observé que l'oxygène moléculaire est adsorbé en plus grande quantité sur le silicium lorsque la surface de celui-ci présente des marches cristallines que lorsqu'elle est parfaitement orientée selon des plans denses. Le même phénomène a été mis en évidence pour l'adsorption de l'étain sur l'argent par Van der Vegt (1992) et Tersoff (1994). D'autres auteurs (Pimpinelli et Villain, 1998 ; Tersoff, 1996 ; Wolf, 1997) ont montré que des défauts de volume (interstitiels, dislocations...) situés à quelques couches sous la surface peuvent déformer le cristal et modifier ses propriétés de surface (concernant l'adsorption, la réactivité chimique, la nucléation, la diffusion...). Enfin, très récemment Nayakama et al. (1999) ont observé que la présence de lacunes à la surface du silicium pouvait permettre la catalyse de réactions impliquant des composés halogénés.

Ainsi comme la glace formée par co-condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau présente des défauts morphologiques, les propriétés catalytiques de sa surface peuvent être différentes de celles de la glace cristalline pure I_h . Or, les paramètres intervenant dans la quantification des réactions hétérogènes se déroulant à la surface des aérosols des PSCs de type II (coefficient de collage, surface spécifique) sont actuellement mesurés en laboratoire sur de la glace pure (Hanson et Ravishankara, 1992 ; Rieley et al., 1995 ; De More et al., 1994 ; Wayne et al., 1995 ; Chaix, 1997 ; Rey, 1999) : ces paramètres ne sont donc pas forcément représentatifs d'une glace présentant un désordre structural, comme cela peut être le cas pour la glace constituant les particules des PSCs de type II. Une meilleure connaissance des valeurs réelles des paramètres impliqués dans la catalyse des réactions hétérogènes sur les particules des PSCs pourrait donc être obtenue par des mesures en laboratoire sur de la glace dopée en gaz traces.

V-4.2 Forme réactive d'HCl dans les réactions hétérogènes.

Nos résultats de spectroscopie IR sur la co-condensation d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K nous ont permis de mettre en évidence qu'HCl était dissocié ioniquement dans la glace à cette température. Ce résultat était prévisible (Delzeit et al., 1993 ; Horn et al., 1992) mais il était important de le confirmer : en effet, HCl est impliqué dans plusieurs des réactions hétérogènes se déroulant à la surface des PSCs qui ont été établies à ce jour (cf Annexe 1 ; Molina et al., 1987 ; Mc Elroy et al., 1986 ; Hanson et Ravishankara, 1991 ; Tolbert et al., 1987, 1988), et notamment les réactions :



Le symbole (s) signifie qu'HCl est adsorbé à la surface des particules des PSCs et qu'il réagit donc en phase solide. De nombreux travaux expérimentaux (notamment par spectroscopie infrarouge) ont été effectués pour identifier les mécanismes catalytiques de ces réactions hétérogènes à la surface des PSCs de type II (Banham et al., 1995 ; Horn et al., 1992 ; Koch et al., 1997 ; Koehler et al., 1993). Etant données les difficultés expérimentales pour stabiliser de la glace à 190 K (cf Chapitre 4), qui est la température à laquelle se forment les PSCs de type II, toutes ces études ont été réalisées à plus basse température. Les travaux de Banham et al. (1995) et de Koch et al. (1997) montrent qu'à 160 K, HCl est dissocié ioniquement à la surface de la glace. Ces auteurs ont émis l'hypothèse que ce serait également le cas à 190 K. Nos travaux confirment cette hypothèse. Il est ainsi probable qu'HCl intervienne sous forme ionique dans les mécanismes des réactions hétérogènes de la stratosphère polaire hivernale se déroulant à la surface des PSCs de type II.

V-5. Conclusion de cette étude.

Nos résultats de spectroscopie infrarouge sur la condensation de mélanges gazeux $\text{HCl:H}_2\text{O}$ 5:1, 1:10, 1:50 et 1:200 à 190 K montrent que les solides formés sont différents des phases prévues par l'équilibre thermodynamique. Dans le cas du mélange $\text{HCl:H}_2\text{O}$ 5:1, un solide désordonné de composition $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se forme. Ce composé évolue en une dizaine de minutes en un solide plus ordonné, proche du dihydrate d'HCl. La condensation des mélanges $\text{HCl:H}_2\text{O}$ 1:n, $n \geq 10$ conduit à la formation de solides désordonnés $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de composition non déterminée, dans lesquels HCl est incorporé de façon homogène. La structure de ces solides n'évolue pas après le dépôt. Le processus d'incorporation d'HCl dans la phase solide semble être une solvation ionique par plusieurs molécules d'eau. Ce processus entraîne une déformation du réseau de la glace, qui résulte en une désorganisation croissante de ce solide avec la quantité d'HCl incorporée.

La réorganisation structurale des solides après le dépôt semble être contrôlée par la cinétique de diffusion des molécules dans le volume :

- dans le cas de l'échantillon formé par condensation du mélange $\text{HCl:H}_2\text{O}$ 5:1, les espèces constituantes sont vraisemblablement des ions H_5O_2^+ et Cl^- . Ces espèces ont peu de mouvements à faire pour se déplacer vers des sites cristallins. Cet échantillon se réorganise ainsi relativement rapidement en une structure quasi-cristalline.

- dans le cas des solides formés par condensation des mélanges plus dilués $\text{HCl:H}_2\text{O}$ 1:n, $n \geq 10$, les espèces constituantes semblent être des ions H_xO_y^+ et Cl^- et des molécules d'eau répartis de façon homogène dans le volume des échantillons. Les mouvements à réaliser par les espèces ioniques pour se réorganiser en un solide plus stable thermodynamiquement parlant (composé de glace et d'hydrate(s) d'HCl) sont donc plus importants, car ces espèces doivent diffuser dans le volume du solide à travers les molécules d'eau.

Le facteur limitant la réorganisation cristalline des solides formés par condensation de mélanges gazeux $\text{HCl:H}_2\text{O}$ à 190 K semble donc être la diffusion des espèces ioniques constituantes en phase solide. A une température plus grande ou une vitesse de croissance plus faible, la cristallisation serait sans doute possible (Dominé et Thibert, 1996).

Concernant la chimie atmosphérique, nos résultats de spectroscopie IR montrent d'une part qu'HCl est dissocié ioniquement dans la glace à 190 K : la forme réactive dans laquelle HCl serait impliqué dans les réactions hétérogènes se déroulant à la surface de la glace constituant les PSCs de type II serait donc des ions hydronium (éventuellement hydratés) et des ions chlorures ; et d'autre part, que la glace constituant les particules de PSCs n'est sans doute pas aussi bien cristallisée que ce qui est actuellement admis dans la littérature ; ses défauts morphologiques de surface pourraient avoir des conséquences non négligeables sur les vitesses des réactions hétérogènes qui se déroulent à la surface des particules des PSCs. Cela n'a jamais été pris en compte dans les travaux antérieurs. Il sera important à l'avenir d'étudier les paramètres de surface impliqués dans la catalyse hétérogène (coefficient de collage, quantité de molécules adsorbées) sur de la glace dopée en gaz traces pour mieux quantifier les réactions qui se déroulent dans la stratosphère polaire hivernale.

8

T R O I S I E M E P A R T I E

ETUDE PAR EXAFS ET CHROMATOGRAPHIE IONIQUE DU DEVENIR DU BROME ET DU CHLORE LORS DU GIVRAGE DE SOLUTIONS AQUEUSES D'HX (X=CL OU BR). APPLICATIONS ATMOSPHERIQUES.

Chapitre 6.

Théorie et traitement de données EXAFS.

Chapitre 7.

Méthodes expérimentales d'EXAFS et de chromatographie ionique.

Chapitre 8.

Etude par EXAFS et chromatographie ionique de l'environnement du brome dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HBr. Applications atmosphériques.

C h a p i t r e 6

Théorie et traitement de données
EXAFS.

C h a p i t r e VI

Théorie et traitement de données EXAFS.

VI-1. Introduction.

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une technique spectroscopique qui consiste à analyser les variations du coefficient d'absorption des rayons X d'un composé juste après le seuil d'absorption d'un élément constitutif de ce composé, ce qui permet d'obtenir les distances de cet élément à ses plus proches voisins dans le composé et le nombre de ces voisins : ces différents paramètres caractérisent l'environnement structural immédiat de l'élément. L'EXAFS est une sonde locale, adaptée à l'étude de milieux désordonnés, et très sensible (elle permet l'étude d'éléments à l'état de traces). C'est a priori une technique de choix pour l'étude en laboratoire de la cristallochimie des éléments traces comme le brome et le chlore dans la glace formée par givrage de solutions bromées ou chlorées en très faibles concentrations, puisque, comme nous l'avons vu au Chapitre 2, cette glace peut être constituée de différentes phases que l'EXAFS pourrait permettre d'identifier. Ces études pourront être appliquées à la détermination des phases constituant les particules de glace atmosphérique formées dans le nuage mixte par givrage de gouttelettes surfondues, lors de l'impaction de ces gouttelettes sur les cristaux de glace précipitant dans ce nuage.

Les notions élémentaires sur la structure électronique de l'atome et sur les interactions rayonnement-matière utiles à la compréhension de ce chapitre sont rappelées à l'Annexe 2.

VI-2. Modèle physique de l'EXAFS.

Ce paragraphe a été établi à partir des ouvrages de Teo (1986), Terasawa et Kihara (1996) et Oyanagi (1996), auxquels le lecteur pourra se reporter s'il souhaite approfondir ses connaissances sur la théorie de l'EXAFS.

VI-2.1 Spectroscopie d'absorption X et EXAFS.

Le spectre EXAFS de l'élément dont on veut déterminer l'environnement structural dans un milieu donné est extrait du spectre d'absorption X de l'élément dans ce milieu. Ce spectre d'absorption X représente la variation du coefficient d'absorption X de l'échantillon en fonction de l'énergie des photons incidents, sur un intervalle énergétique entourant l'un des seuils d'absorption caractéristiques de l'élément étudié. Au niveau du seuil, le coefficient d'absorption augmente brutalement suite au transfert, par effet photoélectrique, d'un électron des couches profondes des atomes absorbeurs (l'élément sondé) de l'état fondamental vers un état excité ou vers le continuum. Après le seuil, la variation du coefficient d'absorption dépend de l'environnement dans lequel se trouvent les atomes absorbeurs. La Figure VI-1 montre deux spectres d'absorption enregistrés pour le même élément sondé (ici le brome) mais dans deux environnements différents. Dans un cas l'élément est en phase gazeuse (HBr gazeux, d'après D'Angelo et al., 1993) et dans l'autre il est en phase condensée (solution de KBr 0,1 M).

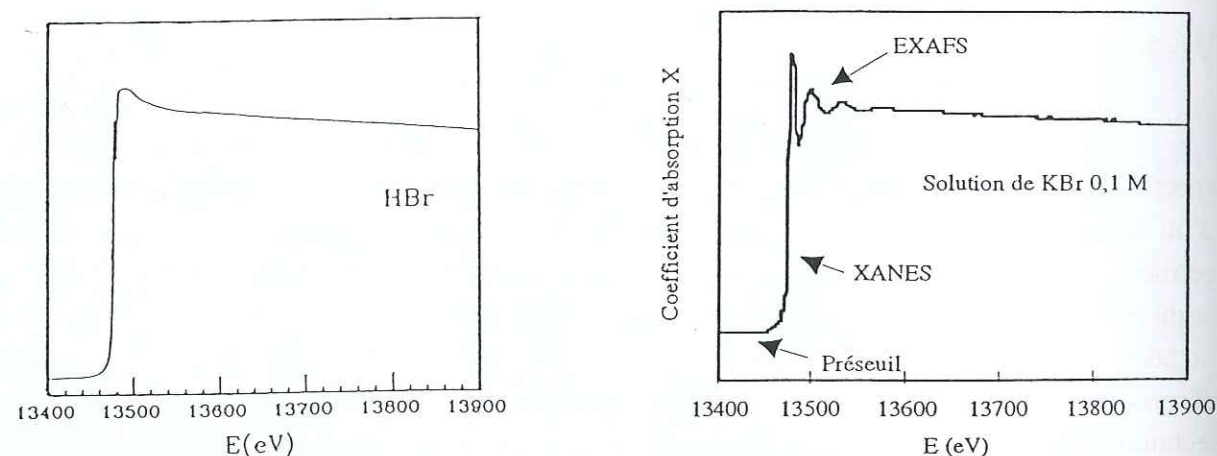


Figure VI-1. Comparaison des spectres d'absorption X du brome dans deux environnements différents : à gauche, brome « isolé » (HBr gazeux) ; à droite, brome en phase condensée (solution de KBr 0,1 M) ; définition des 3 régions de ce spectre (préseuil, XANES et EXAFS).

Dans le cas où l'élément est en phase liquide, on peut observer la présence d'oscillations après le seuil d'absorption qui n'existent pratiquement pas sur le spectre d'HBr gazeux. Ces oscillations sont dues à des interactions électroniques entre l'atome absorbeur et ses voisins dans la phase condensée et constituent le signal EXAFS. Le traitement du signal EXAFS permet de déterminer le nombre d'atomes voisins de l'élément sondé (ici le brome), et les distances à ces voisins. Dans le cas d'HBr gazeux, la structure électronique de l'atome d'hydrogène est trop réduite pour que cet élément interagisse de façon conséquente avec le brome : celui-ci peut alors être considéré comme isolé, ce qui explique l'absence d'oscillations sur son spectre d'absorption X.

Le spectre d'absorption X d'un élément en phase condensée (solide ou liquide) présente trois régions (Figure VI-1) :

-la région avant le seuil : les photons X incidents n'ont pas assez d'énergie pour arracher un électron de coeur ;

-la région du seuil (± 10 eV autour de l'énergie de seuil), appelée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) : dans cette région, un électron de coeur est éjecté de l'atome absorbeur, mais son énergie cinétique est très faible (inférieure à quelques eV) et l'électron reste donc localisé près de cet atome. Le XANES permet de caractériser la valence de l'atome absorbeur ainsi que le nombre de ses voisins et la configuration géométrique qu'il établit avec ces voisins (détermination du site d'incorporation). Ce signal permet donc d'obtenir des informations qualitatives sur l'environnement et l'état électronique de l'atome absorbeur.

-la région après le seuil : l'EXAFS, définie d'une dizaine d'eV jusqu'à quelques centaines d'eV après le seuil. Dans cette région, des électrons de coeur de l'atome absorbeur sont éjectés dans le milieu environnant avec une certaine énergie cinétique et interagissent avec les atomes constituant ce milieu. L'explication théorique des oscillations EXAFS est la suivante : à un électron éjecté d'un atome absorbeur (appelé un photoélectron) est associée une onde électronique. Cette onde (appelée onde primaire) interagit avec les atomes environnants, qui la diffusent. Les ondes diffusées interfèrent ensuite avec l'onde primaire et produisent les oscillations du spectre d'absorption.

L'obtention du spectre d'absorption X dont est extrait le spectre EXAFS nécessite d'enregistrer le coefficient d'absorption de l'échantillon autour d'un seuil d'absorption de l'élément étudié. L'échantillon étant exposé à un faisceau de rayons X incidents, ce coefficient peut être mesuré par deux techniques :

-la première méthode est d'enregistrer le signal transmis par l'échantillon. Le rapport des intensités incidente I_0 et transmise I_T permet de définir le coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$ suivant la loi de Beer-Lambert (x étant l'épaisseur de l'échantillon) :

$$I_T(E) = I_0(E) e^{-\mu(E)x} \quad (1)$$

Soit donc :

$$\mu(E) x = \ln \left[\frac{I_0(E)}{I_T(E)} \right] \quad (2)$$

-la deuxième méthode consiste à enregistrer le signal de fluorescence de l'échantillon (cf Annexe 2). Le coefficient d'absorption total $\mu(E) x$ de l'échantillon s'exprime ici en fonction de l'épaisseur de l'intensité fluorescée I_F et de I_0 , tel que

$$\mu(E) x = \frac{I_F(E)}{I_0(E)} \quad (3)$$

Sur le spectre d'absorption X représentant $\mu(E)x$, l'environnement de l'élément sondé en phase solide ou liquide se manifeste de façon unique par les oscillations présentes après le seuil d'absorption. Pour déterminer les paramètres de cet environnement (distances et nombre de voisins), ces oscillations doivent être séparées du signal d'absorption provenant de l'élément sondé « isolé », des autres éléments constitutifs de l'échantillon et des éventuels processus de diffusion des rayons X par l'échantillon (cf Annexe 2).

Si en première approximation on néglige l'intensité diffusée reçue par le détecteur, le signal EXAFS $\chi(E)$ et le coefficient d'absorption total $\mu(E)x$ de l'échantillon d'épaisseur x sont reliés par l'équation :

$$\mu(E)x = \mu_0(E)x [1 + \chi(E)] \quad (4)$$

où $\mu_0(E)$ est le coefficient d'absorption linéaire de l'élément isolé.

Le signal EXAFS s'écrit ainsi :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (5)$$

En pratique, on doit également tenir compte du coefficient d'absorption provenant de l'absorption par les autres éléments constitutifs de l'échantillon et de la diffusion des photons X par l'échantillon, que nous notons $\mu_1(E)x$. Le signal EXAFS s'écrit alors :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E) - \mu_1(E)}{\mu_0(E) + \mu_1(E)} \quad (6)$$

VI-2.2 Modélisation du signal EXAFS dans le cas d'un solide cristallin.

• ENERGIE CINETIQUE ET NOMBRE D'ONDE DU PHOTOELECTRON.

Dans ce modèle, nous faisons l'hypothèse que $\mu_1(E)=0$.

Dans la formulation mathématique du signal EXAFS, on suppose qu'un seul électron intervient (approximation monoélectronique) et que le photoélectron est éjecté avec une énergie cinétique suffisamment grande pour être considéré comme un électron libre. En mécanique quantique, on associe à cet électron une onde de fréquence ν , de pulsation ω , de longueur d'onde λ_{onde} et de nombre d'onde k , tels que :

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{onde}}} \quad (7)$$

k est un paramètre souvent utilisé. L'énergie cinétique du photoélectron en fonction de k s'écrit :

$$E_c = E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (8)$$

où E est l'énergie des photons, E_0 est l'énergie de seuil de l'élément sondé et m_e est la masse de l'électron. Quelques valeurs de E_c et de k correspondantes sont données dans le Tableau VI-1.

Tableau VI-1. Quelques valeurs correspondantes entre l'énergie cinétique du photoélectron et le nombre d'onde k de l'onde qui lui est associée (domaine de l'EXAFS).

$E_c(\text{eV})$	10	40	70	100	200	300	400	500
$k(\text{\AA}^{-1})$	1,78	3,57	4,73	5,65	7,99	9,78	11,30	12,63

• COEFFICIENT D'ABSORPTION DE L'ATOME ABSORBEUR ISOLE.

Pour un atome isolé, l'expression générale du coefficient d'absorption linéaire est basée sur la règle d'or de Fermi (Teo, 1986) qui exprime la probabilité de transition d'un électron entre un état d'énergie E_i et un état d'énergie E_f en fonction de l'énergie du photon incident $\hbar\omega$, telle que :

$$\mu_0(E) = 4\pi^2 n \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \sum_f |\langle f | H | i \rangle|^2 \delta(E_i + \hbar\omega - E_f) \quad (9)$$

où n est la densité d'atomes absorbeurs, $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont respectivement les fonctions d'onde représentant l'état initial d'énergie E_i et l'état final d'énergie E_f du photoélectron, et H est l'hamiltonien d'interaction rayonnement-matière.

• INFLUENCE DES ATOMES VOISINS : DIFFUSION DE L'ONDE DU PHOTOELECTRON.

Dans le cas d'un atome entouré de voisins, l'expression du coefficient d'absorption est modifiée à cause de la diffusion de l'onde électronique associée au photoélectron (de nombre d'onde k) par ces voisins. L'onde diffusée par un voisin j est modélisée par une onde $f_j(\theta, k)$ de module $|f_j(\theta, k)|$ et de phase $\Phi_j(\theta, k)$, où θ est l'angle entre l'onde incidente et l'onde diffusée. $f_j(\theta, k)$ dépend du potentiel atomique de l'atome diffuseur : chaque élément est donc caractérisé par sa propre fonction de diffusion, ce qui fait de l'EXAFS une sonde sensible à la nature chimiques des voisins de l'élément sondé.

En première approximation, cette diffusion par les voisins peut être considérée comme une rétrodiffusion simple de l'onde électronique incidente (Figure VI-2) : θ est donc égal à π .

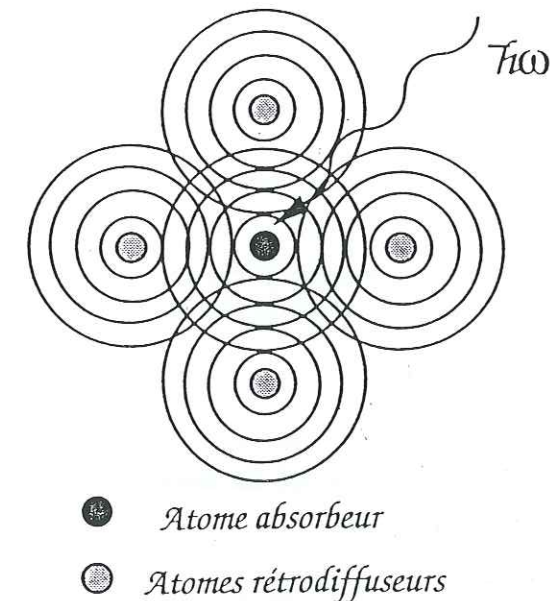


Figure VI-2. Représentation schématique de la rétrodiffusion de l'onde du photoélectron par des voisins de l'atome absorbeur.

La fonction d'onde du photoélectron après rétrodiffusion par un atome voisin j à la distance R_j est alors modélisée par une onde $|df\rangle$ qui s'exprime en fonction de $f_j(\pi, k)$, telle que :

$$|df\rangle = i \frac{|f_j(\pi, k)|}{2kR_j^2} \exp[i(2kR_j + \Phi_j(\pi, k))] \quad (10)$$

- COEFFICIENT D'ABSORPTION DE L'ATOME ABSORBEUR EN PRESENCE D'ATOMES VOISINS.

Sachant que $E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$, le coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$ de l'atome dans son environnement peut s'exprimer en fonction de k , tel que :

$$\mu(k) = \mu_0(k) \left(1 + i \left| f_1(\pi, k) \right| \frac{e^{2i(kR_1 + \Phi_1)}}{2kR_1^2} + i \left| f_2(\pi, k) \right| \frac{e^{2i(kR_2 + \Phi_2)}}{2kR_2^2} + \dots \right) \quad (11)$$

Le premier terme correspond à l'absorption sans rétrodiffusion, le deuxième terme à l'onde rétrodiffusée par les premiers voisins, le troisième terme à l'onde rétrodiffusée par les seconds voisins, etc.

- SIGNAL EXAFS EN FONCTION DU NOMBRE D'ONDE k .

Les oscillations EXAFS dont on a donné l'expression $\chi(E)$ à l'équation (4), peuvent également s'exprimer en fonction de k . Le signal $\chi(k)$ s'écrit :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (12)$$

- TERMES CORRECTIFS A AJOUTER AU MODELE.

A ce modèle mathématique idéalisé de $\chi(k)$, on doit ajouter des termes correctifs qui rendent compte de trois processus physiques :

- perte d'énergie du photoélectron par chocs successifs avec les atomes constituant l'échantillon ;
- fluctuation de la distance entre deux voisins à cause de l'agitation thermique ;
- désexcitation de l'atome absorbeur après éjection du photoélectron.

1^{er} processus :

Dans la matière, le photoélectron a un parcours limité car il perd de l'énergie par chocs successifs avec les atomes constitutifs de l'échantillon. On lui associe un libre parcours moyen λ^1 qui dépend de son énergie cinétique (Figure VI-3).

¹ λ est la notation usuelle de la littérature pour le libre parcours moyen. Il ne faut pas confondre avec la longueur d'onde d'une onde électromagnétique (comme les rayons X) notée λ_{onde} dans le texte.

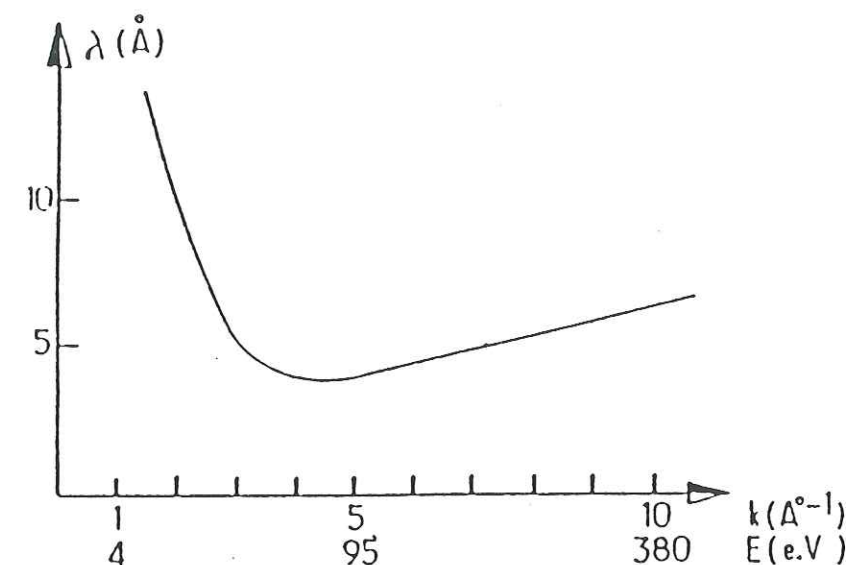


Figure VI-3. Variation du libre parcours moyen du photoélectron en fonction de l'énergie cinétique de cette particule.

Dans le domaine de l'EXAFS, l'énergie cinétique du photoélectron est comprise entre une dizaine d'eV et quelques centaines d'eV. D'après la Figure VI-3, son libre parcours moyen est de l'ordre de quelques angströms. Cette limitation du trajet du photoélectron dans la matière fait de l'EXAFS une sonde d'étude locale, sensible uniquement au proche environnement des atomes absorbeurs et indépendamment de l'existence et de la structure du milieu éloigné de ces atomes.

Le libre parcours moyen limité du photoélectron dans la matière est pris en compte dans l'expression du signal EXAFS par un terme d'amortissement A tel que :

$$A = \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)}\right) \quad (13)$$

2^{ème} processus :

Dans le solide cristallin, les atomes voisins j des atomes absorbeurs ne sont pas réellement situés à une distance fixe et unique R_j à cause de l'agitation thermique et du désordre structural. En première approximation, on tient compte de ces phénomènes en supposant que la répartition d'une distance R_j est une gaussienne G_j de largeur à mi-hauteur σ_j (σ_j est appelé le facteur de Debye-Waller associé à la distance R_j) telle que :

$$G_j = e^{-2\sigma_j^2 k^2} \quad (14)$$

σ_j représente l'incertitude relative sur R_j due à l'agitation thermique : R_j est définie à $\pm\sigma_j$ près.

3^{ème} processus :

Après l'éjection du photoélectron de l'atome absorbeur, les électrons de valence de cet atome se réorganisent pour ramener l'atome dans un état énergétique stable. Ces processus multiélectroniques entraînent une diminution du signal EXAFS d'un facteur noté S_0^2 . Ce facteur

varie de 1 à 0,7 entre 2 et 7 Å⁻¹, puis reste globalement égal à 0,7 pour les k plus grands (Teo, 1985).

• EXPRESSION FINALE DU SIGNAL EXAFS POUR UN SOLIDE CRISTALLIN.

Pour un cristal, le signal EXAFS s'écrit finalement :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_j N_j \frac{|f_j(\pi, k)|}{k R_j^2} e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda(k)}} \sin(2kR_j + \Phi_j(\pi, k)) \quad (15)$$

où N_j est le nombre de voisins de même nature situés à la distance R_j de l'atome absorbeur.

On voit apparaître deux types de termes :

- des termes atomiques : $f_j(\pi, k)$ et $\Phi_j(\pi, k)$ qui dépendent uniquement des potentiels atomiques ;
- des termes structuraux, qui dépendent de la structure locale autour de l'atome absorbeur et que nous extrairons des spectres EXAFS : N_j , R_j et σ_j .

Notons que l'amplitude des oscillations du signal EXAFS est reliée au nombre de voisins de l'atome absorbeur, ainsi qu'à la distance et au facteur de Debye-Waller associés à ces voisins. La fréquence des oscillations EXAFS dépend quant à elle de la fonction de déphasage et de la distance de l'atome absorbeur à ses voisins.

• INTERET PRATIQUE DE K PAR RAPPORT A E.

Le spectre d'absorption X dont sont extraites les oscillations EXAFS est une fonction de l'énergie. En pratique, on calcule donc χ en fonction de l'énergie. $\chi(E)$ est ensuite converti en $\chi(k)$ par la relation $E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$: l'intérêt de cette transformation de E en k est de travailler dans l'espace des distances inverses (k est en Å⁻¹) afin d'obtenir, par simple transformée de Fourier (TF) de $\chi(k)$, les distributions des distances des atomes voisins de l'atome absorbeur.

La Figure VI-4 représente le spectre d'absorption X du brome dans un cristal de $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enregistré à température ambiante, le spectre EXAFS $\chi(k)$ qui en a été extrait et la TF de $\chi(k)$, que nous commenterons ci-dessous.

• TRANSFORMEE DE FOURIER DU SIGNAL EXAFS.

La TF de $\chi(k)$ s'écrit :

$$F(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) e^{-i k \cdot r} dk \quad (16)$$

$\chi(k)$ est une somme de sinusoides : chaque couche de voisins N_j contribue au signal EXAFS total par un terme oscillatoire du type :

$$\chi_j(k) = A_j(k, r) \sin[2kR_j + \Phi_j(\pi, k)] \quad (17)$$

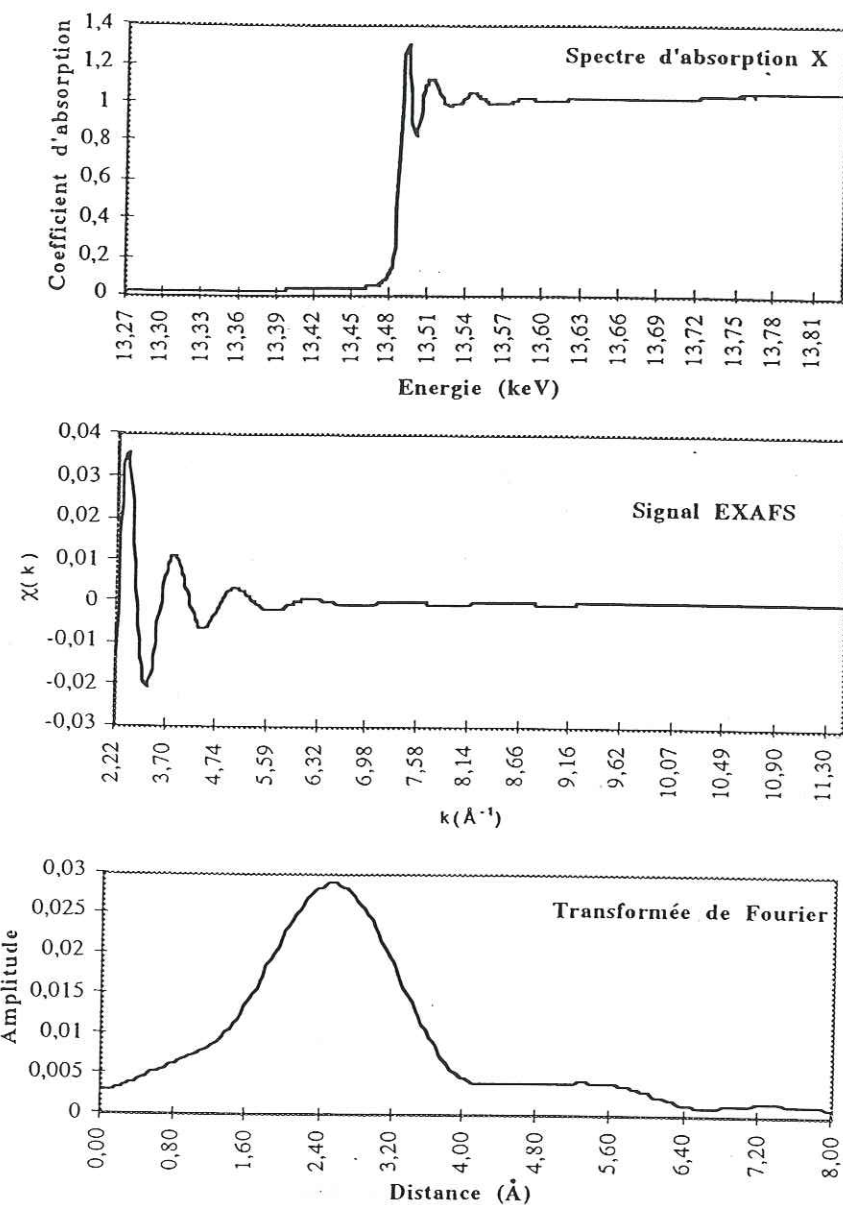


Figure VI-4. Spectre d'absorption X du brome, spectre EXAFS et TF de $\chi(k)$ pour un cristal de $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à température ambiante.

Par TF, chacun de ces termes sinusoidaux donne un pic centré sur une distance R_j décalée de quelques dixièmes d'angströms de la distance réelle R_j à cause des termes de phase $\Phi_j(k, r)$ de la fonction de diffusion du photoélectron. L'amplitude de chaque pic est proportionnelle aux nombres de voisins N_j et sa forme dépend de σ_j (et de β pour les milieux désordonnés : cf paragraphe suivant). La TF du signal EXAFS total représente la distribution des distances de l'élément sondé à ses voisins pour les différentes couches de voisins visibles de l'échantillon (le libre parcours moyen du photoélectron étant limité à quelques angströms). La résolution de la TF dépend de l'intervalle de valeurs choisi pour k : plus cet intervalle est grand,

meilleure est la résolution. Le choix de cet intervalle dépend du rapport signal sur bruit : lorsque celui-ci n'est pas très bon, il peut être préférable de réduire l'intervalle de k choisi et de ne tenir compte que la partie du signal EXAFS montrant les oscillations. En effet le bruit peut lui aussi donner par TF des pics parasites comme c'est le cas sur la Figure VI-4 (pics secondaires centrés vers 5,30 Å et 7,30 Å). Sur cette figure, la résolution de la TF n'est pas suffisante pour distinguer les différentes couches de voisins (situés à 3,21 Å, 3,26 Å et 3,66 Å avec 3 voisins pour chaque couche). Remarquons également que la séparation des différentes couches dépend également de la température : ici, l'échantillon a été enregistré à +20°C ; à cette température, on a des fluctuations thermiques σ (le facteur de Debye-Waller) de l'ordre de $\pm 0,20$ Å pour chaque distance. Des lobes parasites peuvent également être créés sur la TF par les processus de doubles excitations électroniques autour de 1,5 Å (cf paragraphe 3.2.3) et de diffusion multiple (cf paragraphe 2.4) si ces processus ne sont pas traités de façon correcte.

L'obtention des distances réelles R_j nécessite de tenir compte du terme de phase Φ_j de la fonction de diffusion du photoélectron. Pour cela, on calcule un spectre EXAFS théorique dans lequel cette fonction est modélisée. Les paramètres structuraux utilisés pour construire ce spectre sont obtenus soit à partir de données cristallographiques (cas des solides cristallins), soit par des modélisations de dynamique moléculaire (cas des solides désordonnés). Les paramètres structuraux du spectre théorique sont alors variés jusqu'à ce que ce spectre s'ajuste avec le spectre de l'échantillon analysé. Les différentes étapes de ce traitement seront présentées au paragraphe 3.

La transformée de Fourier de $\chi(k)$ est généralement utilisée pour vérifier l'accord entre les spectres théorique et expérimental, plutôt que pour la détermination des paramètres structuraux, car son obtention peut s'avérer très délicate. Par exemple, la TF est obtenue par calcul d'une intégrale sur un intervalle de k fini, alors que théoriquement cet intervalle est infini. La troncature réalisée peut entraîner la présence de lobes parasites sur la TF.

VI-2.3 Modélisation du signal EXAFS pour les milieux désordonnés.

Pour des milieux désordonnés comme les solutions, la distribution des distances est généralement asymétrique et ne peut pas être considérée comme une gaussienne de largeur à mi-hauteur σ comme dans le cas des solides cristallins. Des études antérieures ont en effet montré qu'une telle modélisation peut induire des erreurs significatives dans la détermination des paramètres structuraux des échantillons (Eisenberger et Brown, 1979 ; Croyier et Seary, 1980).

La distribution des distances doit être modélisée par une fonction asymétrique, notée $g(r)$, que l'on peut calculer par des simulations de dynamique moléculaire. La validité de ces modélisations a été testée de nombreuses fois (D'Angelo et al., 1996 ; Keirstead et al., 1991 ; Jorgensen et al., 1987). Cette fonction peut être décomposée comme la somme de la contribution $f(r)$ de la première couche de voisins situés à la distance R_1 de l'atome absorbeur,

et d'un signal résiduel dû aux voisins plus éloignés (D'Angelo et al., 1994). La fonction $f(r)$ s'écrit :

$$f(r) = N_1 \frac{p^{1/2}}{\sigma_1 \Gamma(p)} \left[p + \left(\frac{r - R_1}{\sigma_1} \right) p^{1/2} \right]^{p-1} \cdot \exp \left[-p - \left(\frac{r - R_1}{\sigma_1} \right) p^{1/2} \right] \quad (18)$$

où p est un paramètre traduisant l'asymétrie de la distribution de la distance R_1 . $\Gamma(p)$ est la fonction Gamma d'Euler du paramètre p^2 . p est relié au paramètre β (appelé l'indice d'asymétrie) que nous utiliserons dans nos analyses tel que :

$$\beta = 2p^{-1/2} \quad (19)$$

Si $\beta=0$, la fonction est une gaussienne. Pour des solutions aqueuses bromées, on trouve empiriquement que β doit être compris entre 0,5 et 1 (D'Angelo et al., 1994).

Pour un milieu désordonné, le signal EXAFS s'écrit :

$$\chi(k) = \int_0^\infty dr \, 4\pi r^2 g(r) A(k,r) \sin[2kr + \Phi(k,r)] \quad (20)$$

Rappelons que malgré la contribution apparente de tous les atomes de l'échantillon, le signal enregistré est en fait limité à l'environnement proche de l'atome absorbeur, à cause de la limitation du libre parcours moyen du photoélectron dans l'échantillon exprimée dans le terme $A(r,k)$.

VI-2.4 Contribution de la diffusion multiple.

Les modèles que nous avons présentés ci-dessus représentent l'interaction entre le photoélectron et ses voisins par une simple rétrodiffusion de l'onde associée au photoélectron par les voisins de l'atome absorbeur. En réalité, dans le processus physique interviennent des effets de diffusion multiple de l'onde électronique, c'est-à-dire des interactions successives de cette onde avec plusieurs voisins avant le retour à l'atome absorbeur. La prise en compte de ces interactions permet de modéliser de façon plus précise le signal EXAFS (Burattini et al., 1993 ; Filipponi et al., 1995). Le programme que nous avons utilisé pour traiter nos données tient compte de ces effets : les détails de la méthode développée se trouvent dans l'article de Filipponi et al. (1991).

VI-3. Extraction des paramètres structuraux.

L'exploitation d'un spectre EXAFS permet de déterminer l'environnement structural de l'élément absorbeur, c'est-à-dire :

² La fonction Gamma d'Euler du paramètre p s'écrit : $\Gamma(p) = \int_0^\infty t^{p-1} e^{-t} dt$ avec $p > 0$.

- la nature chimique des voisins de l'atome absorbeur (i.e. de quel élément sont-ils faits?), qui apparaît à travers la fonction de diffusion $f_j(\pi, k)$;
- le nombre de voisins N_j ;
- les distances entre l'atome absorbeur et les atomes diffuseurs R_j ;
- le degré de désordre local σ_j (et β pour les milieux désordonnés).

Dans le cadre de ce travail, nous verrons au Chapitre 8 que nous avons analysé les structures de solutions aqueuses d'HBr et d'échantillons de glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HBr, en sondant par EXAFS l'environnement du brome dans ces composés. Les phases susceptibles de constituer les échantillons de glace sont des hydrates d'HBr, des solutions aqueuses concentrées d'HBr et/ou une solution solide d'HBr sursaturée (cf Chapitre 2). Pour caractériser ces différentes phases, il est nécessaire de disposer de spectres théoriques pour chacune d'entre elle et de comparer ces spectres avec les spectres des échantillons pour identifier la (les) phase (s) en présence.

Le traitement et l'analyse de nos données EXAFS ont été réalisés en collaboration avec Paola D'Angelo, qui travaille depuis 1992 sur l'étude de solutions bromées par EXAFS (D'Angelo et al., 1996 ; D'Angelo et al., 1994 ; D'Angelo et al., 1993). Les différents programmes informatiques utilisés sont regroupés sous le logiciel GNXAS, et sont expliqués en détails dans les articles de Filipponi et al. (1995) et Filipponi and Di Cicco (1995).

Le principe de l'analyse consiste à comparer deux signaux EXAFS, l'un étant théorique et l'autre expérimental, et de varier les paramètres structuraux du spectre théorique pour obtenir le meilleur ajustement entre ces deux spectres. Les différentes étapes à réaliser sont donc :

- la modélisation du signal théorique ;
- l'extraction des oscillations EXAFS du signal expérimental ;
- l'ajustement des oscillations théoriques et expérimentales par modification des paramètres structuraux.

VI-3.1 Modélisation du signal théorique.

Le spectre EXAFS théorique utilisé pour le traitement d'un spectre expérimental est calculé pour un composé constitué des mêmes éléments que ceux de l'échantillon analysé, car la fonction de diffusion dépend de la nature de ces éléments. Il est construit par trois étapes successives :

- calcul des distributions de distances et des nombre de coordination dans la structure modèle ;
- calcul des fonctions de diffusion ;
- calcul des oscillations EXAFS théoriques.

VI-3.1.1 Calcul des distributions des distances.

Le calcul des distributions de distances dépend de l'organisation structurale de l'échantillon que l'on veut modéliser.

• Cas des milieux désordonnés.

Les phases désordonnées susceptibles de constituer nos échantillons sont des solutions aqueuses d'HBr. Dans ces phases, l'environnement du brome pourrait être proche de celui des quelques solutions aqueuses bromées diluées dont la structure a été étudiée et donnée au Chapitre 3 (6 voisins oxygène à environ 3,3 Å), sauf dans le cas des solutions d'HBr concentrées où des proches voisins brome pourraient peut-être apparaître vers 3,9 Å. Cependant les premiers voisins seraient également des atomes d'oxygène.

Une fonction $g_{Br-O}(r)$ représentant la distribution des distances des premiers voisins oxygène autour du brome a été calculée par modélisation de dynamique moléculaire par D'Angelo et al. (1994) pour une solution aqueuse de RbBr 0,15 M, en considérant une unique couche de premiers voisins oxygène. Nous avons repris cette fonction pour la construction du spectre théorique utilisé pour traiter les spectres de nos échantillons désordonnés.

La simulation de la fonction de distribution a été réalisée au moyen de l'algorithme GROMOS développé par Van Gunsteren et Berendsen (1987). Son principe consiste à simuler un milieu à 300 K contenant 1 molécule de soluté pour 250 molécules d'eau et à suivre l'évolution de la position du soluté dans le milieu. Le champ de force empirique agissant sur les molécules a été modélisé en tenant compte de termes relatifs aux vibrations d'étirement des liaisons covalentes des molécules, aux déformations des angles de liaisons, aux interactions de Van Der Waals et aux interactions électrostatiques. Les atomes sont initialement animés d'une vitesse calculée à partir de la distribution de Maxwell à la température de 300 K. Les trajectoires ont été enregistrées toutes les 50 fs. La distribution de distances $g_{Br-O}(r)$ obtenue est montrée sur la Figure VI-5.

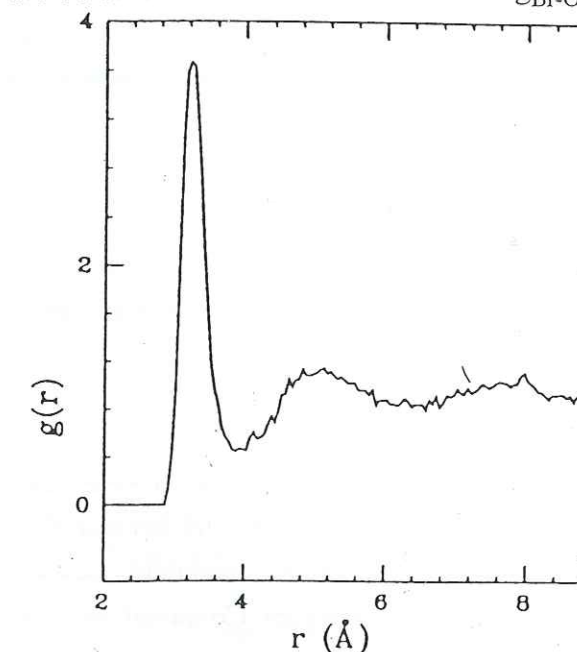


Figure VI-5. Fonction de distribution $g_{Br-O}(r)$ pour un ion Br^- entouré de 250 molécules d'eau, obtenue par modélisation de dynamique moléculaire (d'après D'Angelo et al., 1994).

La fonction $g_{Br-O}(r)$ est ensuite décomposée en un pic principal asymétrique suivant une fonction $f(r)$ du type de l'équation (15), et un signal représentant la contribution des voisins à plus grande distance, défini comme la différence entre $g_{Br-O}(r)$ et $f(r)$. $f(r)$ représente donc la contribution de la première couche d'hydratation de l'ion Br^- . Elle contient pratiquement tout le signal de la fonction $g_{Br-O}(r)$, comme on peut le voir sur la Figure VI-6 qui montre le traitement réalisé pour la solution de $RbBr$ 0,15 M : la fonction de distribution théorique des seconds voisins et des voisins plus éloignés est représentée sur la courbe du haut et est très faible. L'ajustement entre les signaux expérimental et théorique, montré sur la courbe du milieu, a été réalisé en modifiant les paramètres de la fonction $f(r)$. La différence entre les deux spectres est donnée sur la courbe du bas.

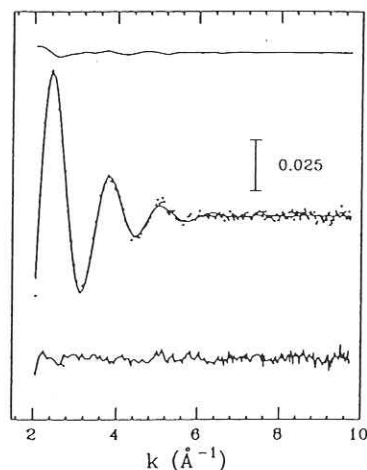


Figure VI-6. Comparaison des spectres expérimental et théorique d'une solution de $RbBr$ 0,15 M (courbe du milieu). La courbe du bas représente la différence entre ces spectres. La courbe du haut montre le signal résiduel $g_{Br-O}(r) - f(r)$.

Les paramètres obtenus par cet ajustement sont $R_1=3,34 \text{ \AA}$, $N_1=6,9$, $\sigma_1=0,20 \text{ \AA}$ et $\beta=0,81$. Ils seront utilisés comme paramètres de référence pour construire les spectres EXAFS théoriques de nos échantillons avant l'ajustement entre les spectres théorique et expérimental.

• Cas des solides cristallins.

Pour les cristaux, les distributions de distances ont été calculées au moyen du logiciel GNXAS sous formes de gaussiennes de largeur à mi-hauteur σ pour différentes couches de voisins successives, en fonction de l'échantillon considéré. Les valeurs utilisées pour R_j sont celles données dans les tables cristallographiques. Ce travail sera présenté au Chapitre 8.

VI-3.1.2 Calcul des fonctions de diffusion.

Les fonctions de diffusion sont calculées par le logiciel GNXAS, connaissant la nature des atomes environnant le brome. Elles sont obtenues par résolution de l'équation de Schrödinger appliquée au photoélectron dans le potentiel créé par ses atomes voisins, les densités de charges des différents atomes voisins étant supposées sphériques (approximation du muffin-tin).

VI-3.1.3 Calcul des oscillations EXAFS théoriques.

Les équations (12) ou (17) suivant le cas permet de calculer le signal EXAFS théorique $\chi_{Th}(k)$ à partir des fonctions de diffusion et des distributions de distances modélisées. Ce spectre est comparé au spectre expérimental $\chi(k)$. Ses paramètres sont ajustés jusqu'à ce que les deux spectres se superposent. Si cela n'est pas réalisable, il est nécessaire de reconstruire le spectre théorique, en tenant compte par exemple d'une couche supplémentaire d'atomes voisins.

VI-3.2 Extraction des oscillations EXAFS du signal expérimental.

VI-3.2.1 Suppression de l'absorption avant seuil.

Le coefficient d'absorption avant seuil est dû aux différents éléments constitutifs de l'échantillon (et éventuellement à la diffusion des photons X par l'échantillon). Il est simulé par une fonction spline formée d'un enchaînement de polynômes (chacun des polynômes étant construit entre deux points expérimentaux), par continuité des dérivées premières et secondes de deux polynômes successifs.

VI-3.2.2 Détermination de l'énergie de seuil.

Le choix de E_0 est très important pour la détermination des distances de l'atome absorbeur à ses voisins diffuseurs. En effet, les distributions des distances des atomes voisins de l'élément absorbeur sont obtenues par transformée de Fourier du signal $\chi(k)$ dont l'argument k est calculé par référence à E_0 d'après la relation :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (21)$$

Aux termes de déphasages près, la détermination des valeurs des distances de l'élément absorbeur à ses atomes voisins, obtenues par l'inversion des valeurs de k , repose en partie sur le choix de E_0 .

Lors du traitement, E_0 est choisie comme l'énergie correspondant au point d'inflexion du coefficient d'absorption au niveau du saut d'absorption.

VI-3.2.3 Suppression de la ligne de base après seuil.

La ligne de base du coefficient d'absorption après seuil est due à l'absorption des photons X par l'élément « isolé » et éventuellement au signal diffusé par l'échantillon. Elle est simulée par la combinaison d'une fonction et d'une fonction représentant des processus de double-excitation électronique de l'atome absorbeur :

- la fonction spline est du même type que celle utilisée pour modéliser l'absorption avant seuil. Elle peut être modulée par un coefficient qui permet de prendre en compte la totalité ou seulement une partie des points expérimentaux.
- dans le cas du seuil K du brome, la modélisation de la ligne de base après seuil doit tenir compte de processus de double-excitation électronique de l'atome absorbeur (D'Angelo et al., 1993). Simultanément à l'éjection d'un électron de la couche K vers le continuum, des électrons de cette couche peuvent être excités au sein de l'atome absorbeur vers d'autres niveaux de coeur L, M, N... Ces excitations se manifestent par des discontinuités de la ligne de base après seuil qui doivent être prises en compte pour une extraction correcte des paramètres structuraux de l'échantillon. Dans le cas du seuil K du brome, trois processus de double excitation électronique ont été identifiés à partir du spectre d'HBr gazeux (Figure VI-7).

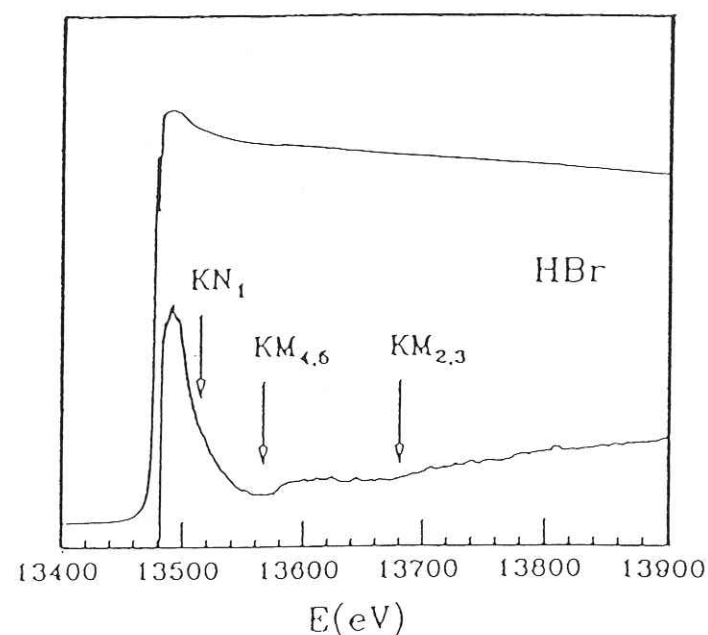


Figure VI-7. Spectre d'absorption X d'HBr gazeux autour du seuil d'absorption K du brome. La courbe du bas représente un agrandissement de ce spectre montrant trois discontinuités de la ligne de base dues aux transitions électroniques KN_1 , $KM_{2,3}$ et $KM_{4,5}$ (d'après D'Angelo et al., 1993).

Ces processus correspondent aux transitions du niveau K (1s) aux niveaux N_1 (1s...4s 5s), $M_{4,5}$ (1s...3d 4d) et $M_{2,3}$ (1s...3p 4p). Leurs énergies relatives par rapport à l'énergie de seuil E_0 sont données au Tableau VI-2.

Tableau VI-2. Énergies des processus de double excitation électronique par rapport à l'énergie E_0 du seuil K du brome, mesurées pour HBr gazeux.

Transition électronique	Énergie de la transition par rapport à E_0 (eV)
KN_1	34 ± 5
$KM_{4,5}$	90 ± 5
$KM_{2,3}$	200 ± 10

Dans le programme d'analyse EXAFS, ces trois processus de double excitation sont modélisés par une fonction dont les caractéristiques mathématiques sont détaillées dans l'article de D'Angelo et al. (1993). Notons que les énergies de ces processus sont données par rapport à E_0 : la valeur choisie pour E_0 conditionne ici encore de façon importante la modélisation du signal EXAFS et les valeurs des paramètres structuraux obtenus.

VI-3.2.4 Extraction des oscillations EXAFS.

Les oscillations EXAFS sont extraites du spectre d'absorption par soustraction des absorptions avant seuil et après seuil et par coupure du spectre quelques eV après E_0 c'est-à-dire après le signal XANES (typiquement à mi-hauteur de la première oscillation). Le signal EXAFS ainsi obtenu est alors comparé au signal EXAFS calculé théoriquement.

VI-3.3 Ajustement des oscillations théoriques et expérimentales par modification des paramètres structuraux.

Si les signaux EXAFS expérimental et théorique se superposent, l'ajustement de paramètres est considéré correct à condition que les différents paramètres (énergies de seuil et de double excitation, N_j , R_j , σ_j et le cas échéant β) soient physiquement acceptables.

Lorsque les signaux EXAFS expérimental et théorique ne se superposent pas, on autorise les paramètres structuraux N_j , R_j , σ_j et β du signal théorique à varier dans un intervalle de valeurs physiquement acceptable pour l'échantillon analysé, jusqu'à obtenir un ajustement correct. Lorsque ceci n'est pas possible, il est nécessaire de reconsidérer les hypothèses sur l'environnement de l'élément sondé dans l'échantillon et par exemple de tenir compte de la contribution d'une couche supplémentaire de voisins.

80

C h a p i t r e 7

Méthodes expérimentales d'EXAFS
et de chromatographie ionique.

C h a p i t r e VII

Méthodes expérimentales d'EXAFS et de chromatographie ionique.

VII-1. Introduction.

L'EXAFS étant très adaptée à l'étude de l'environnement d'un élément donné en phase liquide ou solide, nous avons choisi d'utiliser cette technique pour caractériser l'environnement d'HBr et d'HCl dans la glace. Nous avons effectué nos expériences à l'ESRF de Grenoble (European Synchrotron Radiation Facilities), qui est actuellement la source de rayons X la plus intense au monde. L'ESRF est donc un outil très approprié pour l'étude d'espèces à l'état de traces, comme cela peut être le cas pour les espèces HCl et HBr dans la glace atmosphérique. La construction de l'ESRF a débuté en 1988 et l'inauguration de ses 15 premières lignes de lumière (dont la ligne BM32 sur laquelle nous avons effectué des tests préliminaires) a eu lieu en 1994. Actuellement, 40 lignes sont construites, certaines d'entre elles étant encore en cours de développement comme la ligne ID26 sur laquelle nous avons réalisé la plupart de nos expériences.

Etant donné le temps de faisceau restreint dont nous avons disposé pour effectuer nos expériences à l'ESRF, et au regard de certaines conditions expérimentales, nous avons choisi de focaliser nos travaux sur la caractérisation de l'environnement du brome dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HBr. Pour ces expériences novatrices, nous avons rencontré différentes difficultés techniques qui ont été progressivement résolues en reconsidérant la conception de notre dispositif expérimental.

Dans ce chapitre, nous présentons le fonctionnement de l'ESRF et des lignes de lumière EXAFS. Les développements expérimentaux réalisés pour nos expériences d'EXAFS sont également décrits. Nous présentons ensuite la technique de la chromatographie ionique, que nous avons utilisée pour estimer le coefficient de rétention du chlore et du brome dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HCl et d'HBr. Le protocole de ces mesures chromatographiques est expliqué.

VII-2. Fonctionnement de l'ESRF et d'une ligne de lumière.

VII-2.1 Le rayonnement synchrotron de l'ESRF.

Le rayonnement synchrotron (ou « Bremsstrahlung ») de l'ESRF (<http://www.esrf.fr>), est émis par des électrons de haute énergie (6 GeV) circulant dans un anneau de stockage à 352000 tours par seconde (Figure VII-1). Ce rayonnement couvre une large gamme d'énergie allant des micro-ondes (environ 0,1 à 10 mm) aux rayons X très durs (environ 0,01 à 0,3 Å).

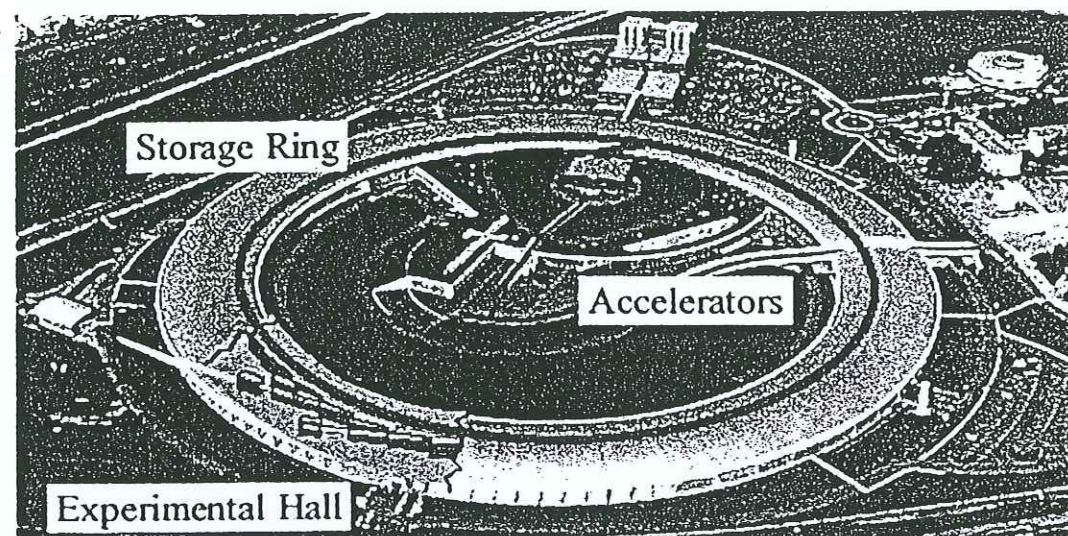


Figure VII-1. Photographie aérienne de l'ESRF. Les électrons, émis par un canon à électrons, sont accélérés dans l'anneau synchrotron à 6 GeV (accelerators) puis sont injectés dans l'anneau de stockage (storage ring). Leur rayonnement est recueilli dans les lignes de lumière installées dans le hall expérimental (experimental hall).

Ce rayonnement est dû à la déviation des électrons par les champs magnétiques de trois types d'aimants disposés dans l'anneau de stockage (Figure VII-2) :

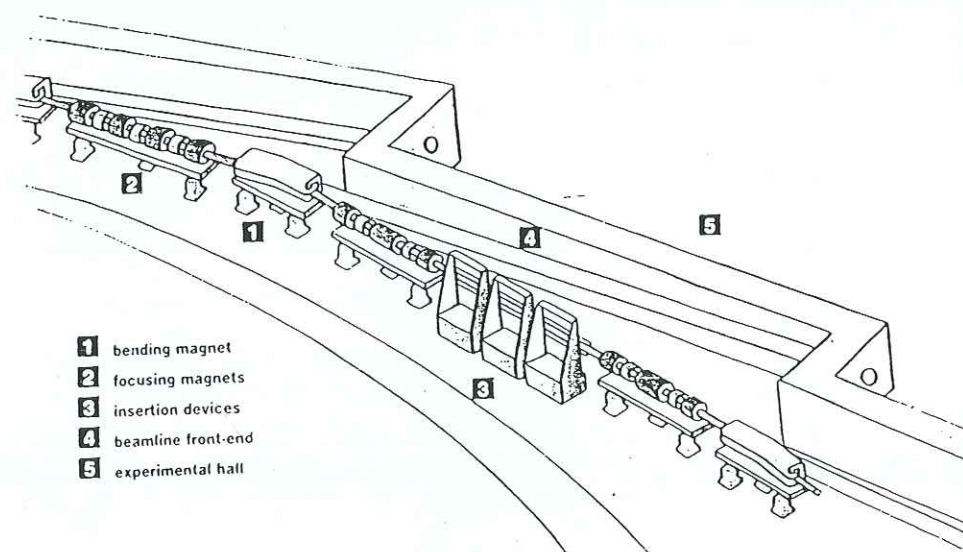


Figure VII-2. Disposition des trois types d'aimants (aimants de courbure, aimants de focalisation et dispositifs d'insertion) contrôlant la trajectoire des électrons à l'ESRF.

- les aimants de courbure (Figure VII-3), au nombre de 64, qui courbent le faisceau d'électrons et le forcent à décrire une trajectoire quasi-circulaire dans l'anneau de stockage. Au passage de chaque aimant, les particules déviées sont accélérées et émettent de la lumière tangentielle à la courbure de leur trajectoire. Ce rayonnement est recueilli sur les lignes de lumière où sont réalisées les expériences.
- les aimants de focalisation (dipôles, quadrupôles et sextupôles), qui servent à maintenir les électrons dans un faisceau de très petit diamètre.
- les dispositifs d'insertion (Figure VII-3), situés sur des sections droites entre deux aimants de courbure. Ces éléments sont à l'origine du rayonnement beaucoup plus intense (brillance¹ 1000 fois supérieure) des machines dites de troisième génération comme l'ESRF par rapport aux machines antérieures comme le LURE à Saclay (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) : l'ESRF est donc un instrument très adapté à l'étude des milieux dilués par EXAFS.

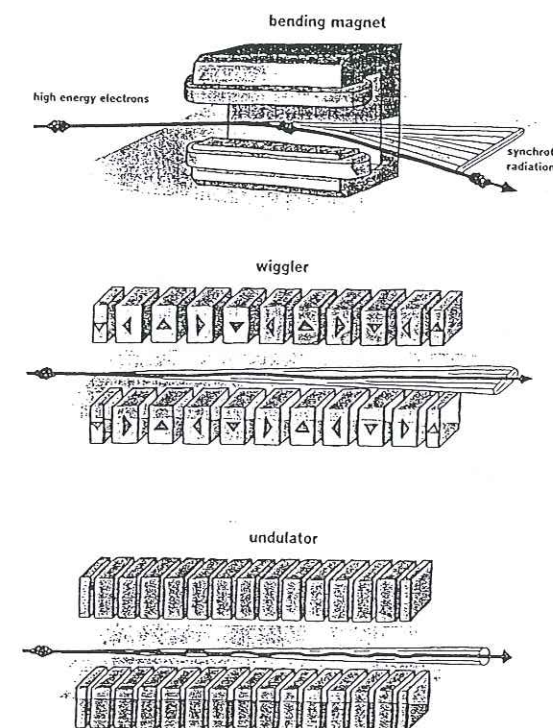


Figure VII-3. Représentation d'un aimant de courbure (bending magnet) et des dispositifs d'insertion (wiggler et onduleur=undulator) de l'ESRF.

¹ La brillance est le nombre de photons par seconde, par mm², par mrad² et pour une bande d'énergie égale à 0,1% de l'énergie considérée.

Les éléments d'insertion sont constitués d'une série de petits aimants successifs à polarités inversées. Les champs magnétiques créés par ces éléments forcent les électrons à osciller autour de leur trajectoire rectiligne. Un nouveau cône de lumière est ainsi émis tangentiellement à chaque courbure. Les éléments d'insertion sont de deux types : les wigglers et les onduleurs. Dans le cas des wigglers, les intensités émises à chaque courbure s'additionnent simplement. Dans le cas des onduleurs, l'amplitude des oscillations du faisceau d'électrons est plus faible : les différents cônes de lumière se superposent et interfèrent. A cause de ces interférences, le spectre continu du rayonnement synchrotron devient un spectre de raies à la sortie d'un onduleur. A certaines longueurs d'onde, les onduleurs multiplient la brillance du faisceau d'un facteur 10 000 par rapport aux aimants de courbure. En ce qui concerne l'EXAFS, ces flux de photons plus intenses permettent d'abaisser fortement la limite de détection de l'élément sondé dans l'échantillon condensé, même lorsque cet élément est à l'état de trace.

VII-2.2 Description générale d'une ligne de lumière d'EXAFS.

Le hall expérimental, situé autour de l'anneau de stockage, peut accueillir jusqu'à 50 lignes de lumière disposées tangentiellement à l'anneau. Chaque ligne de lumière comporte 3 cabines (Figure VII-4) :

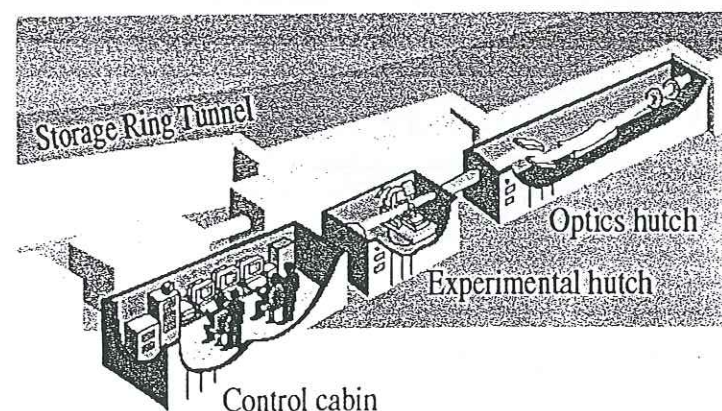


Figure VII-4. Les trois cabines d'une ligne de lumière à l'ESRF.

- la première cabine, accolée à l'anneau de stockage, est la cabine optique. Elle abrite les instruments qui donnent à la lumière les caractéristiques désirées pour l'expérience. La forme du faisceau est définie par des fentes ; des filtres atténuateurs absorbent si nécessaire une partie de l'intensité ; des miroirs focalisent le faisceau ; et un monochromateur sélectionne la longueur d'onde de travail.
- La deuxième cabine est réservée aux expériences. L'échantillon est placé dans le faisceau de lumière à l'aide d'un système mécanique de grande précision contrôlé à partir de la troisième

cabine. Un détecteur enregistre le signal émis par l'échantillon au moment de l'interaction entre la lumière et la matière.

- Les expériences sont dirigées à partir de la troisième cabine. Cette cabine contient les ordinateurs de contrôle des différents éléments de la ligne de lumière ainsi que les systèmes de lancement et d'acquisition des données.

VII-2.3 Le monochromateur.

Parmi les instruments optiques d'une ligne de lumière, le monochromateur est particulièrement important car son rôle est de sélectionner les longueurs d'onde utilisées pour les expériences. Il est formé de deux monocristaux parallèles en silicium. Le premier cristal fonctionne comme un miroir de Bragg² : son inclinaison θ par rapport à l'axe du faisceau détermine la longueur d'onde sélectionnée λ . Le balayage en énergie est effectué en faisant varier l'angle θ à l'aide d'un système motorisé. Le deuxième cristal est utilisé pour rétablir l'horizontalité du faisceau (Figure VII-5).

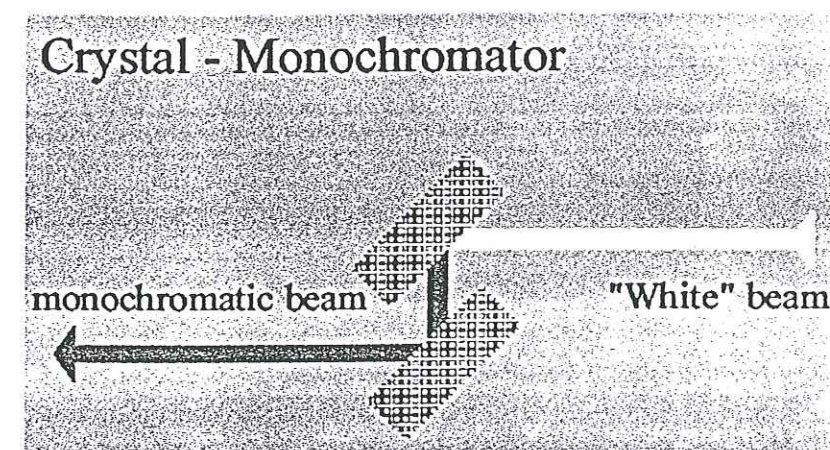


Figure VII-5. Diffraction du faisceau X par les miroirs du monochromateur.

VII-3. Développements expérimentaux.

VII-3.1 Méthodes expérimentales sur la ligne BM32.

VII-3.1.1 But des expériences sur BM32.

La ligne BM32 est en fonctionnement depuis 1994. Elle était opérationnelle lors de nos expériences en juillet 97. Nous y avons obtenu 24 heures de temps de faisceau en commun avec une équipe de Lyon pour des expériences préliminaires sur l'environnement du brome dans des

² La loi de Bragg s'écrit : $2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, où h , k et l sont les indices de Miller du plan (hkl) , d_{hkl} est la distance entre deux plans (hkl) successifs, n est un nombre entier qui représente l'ordre de la réflexion, λ est la longueur d'onde sélectionnée et θ est l'angle d'incidence du faisceau par rapport au plan.

solutions aqueuses bromées. Nous avons pu obtenir les spectres de trois solutions (RbBr 0,05M, RbBr 0,1M et HBr 0,625 M).

VII-3.1.2 Dispositif expérimental sur BM32.

Les échantillons sondés sur BM32 étant relativement concentrés, un montage en transmission était adapté. Un schéma de principe de ce montage est donné sur la Figure VII-6. Nous avons travaillé au seuil d'absorption K du brome, dont l'énergie est 13,48 keV (soit une longueur d'onde de 0,92 Å³).

L'échantillon analysé est placé sur le porte-échantillon, entre le faisceau incident et le détecteur. L'alignement du faisceau sur le centre de l'échantillon est réalisé au moyen d'un papier photosensible (« greenpaper ») placé sur l'échantillon, qui permet de repérer la position relative du faisceau par rapport à l'échantillon. Le porte-échantillon étant posé sur un goniomètre, son mouvement est piloté à partir de la cabine de contrôle.

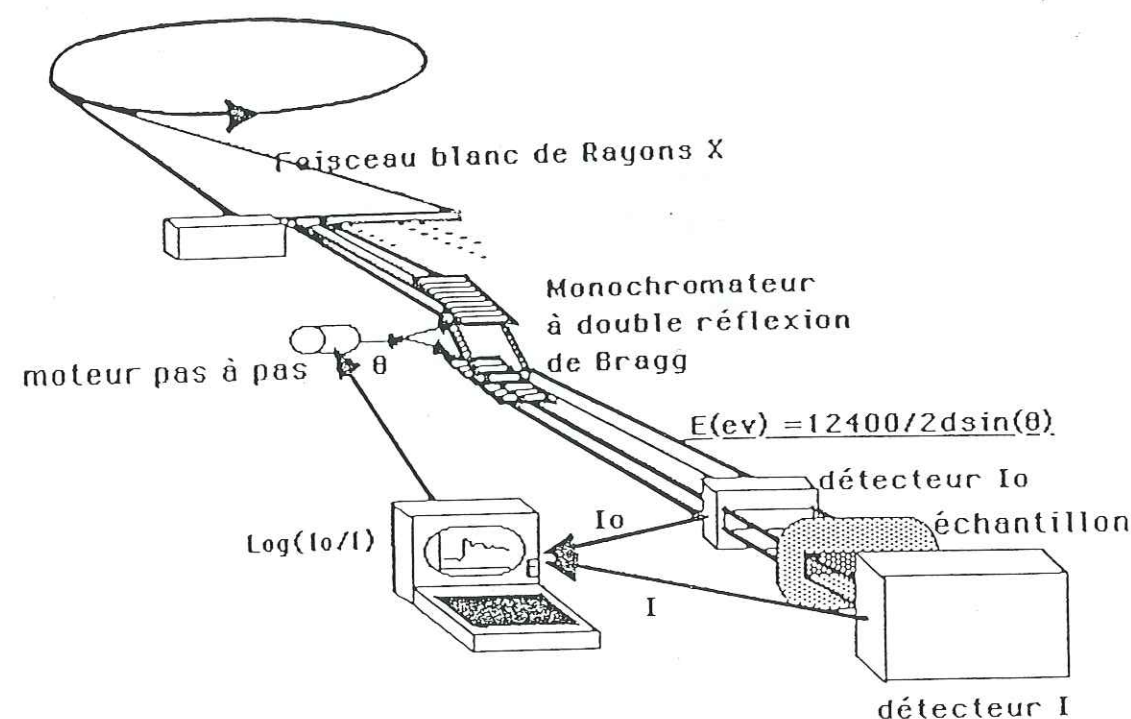


Figure VII-6. Schéma de principe du montage en transmission utilisé sur BM32 (d'après Muller, 1996).

³ Une formule utile reliant E et λ est : E(keV) = 12,4/λ(Å)

Les porte-échantillons utilisés sont des cellules parallélépipédiques en PVC, conçues par Laurent Eybert du Laboratoire Interdisciplinaire de Recherche Impliquant la Géologie et la Mécanique (LIRIGM) de Grenoble. Ces cellules peuvent être vissées sur le porte-échantillon. Elles sont percées en leur centre pour former une fenêtre de 2 cm² dont les faces sont recouvertes de ruban collant de polyimide Kapton (Dupont de Nemours). Le liquide à analyser est injecté dans la fenêtre au moyen d'une seringue. L'épaisseur de la cellule, et donc de la fenêtre (0,5 cm, 1 cm, 2 cm ou 5 cm) est choisie en fonction de la concentration du liquide (voir paragraphe 3.1.3). L'alignement est réalisé de telle sorte que l'axe du faisceau traverse l'échantillon au niveau du centre de la fenêtre.

VII-3.1.3 Dimensionnement et fabrication des échantillons pour BM32.

• Dimensionnement d'échantillons en mode de transmission.

L'intensité du faisceau transmise I_T par l'échantillon s'écrit :

$$I_T = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

où I_0 est l'intensité incidente, μ le coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon et x l'épaisseur de l'échantillon. En transmission, le coefficient d'absorption total de l'échantillon s'écrit ainsi :

$$\mu x = \ln\left(\frac{I_0}{I_T}\right) \quad (2)$$

En mode de transmission, les deux conditions suivantes sur μx doivent être satisfaites pour enregistrer un spectre EXAFS exploitable :

1. l'absorption doit être suffisamment élevée pour être détectable : le saut du coefficient d'absorption (avant et après seuil) doit être supérieur à 0,3, idéalement égal à 1 : cette condition tend à augmenter l'épaisseur de l'échantillon ;
2. l'absorption ne doit pas être trop forte pour qu'il y ait un signal transmis : $I_T/I_0 > 0,05$. Cette condition tend à diminuer l'épaisseur de l'échantillon.

Ces deux conditions antagonistes permettent de calculer l'épaisseur idéale de l'échantillon en fonction de sa concentration. Le lecteur pourra par exemple se reporter à l'ouvrage de Lytle (1989). Plusieurs logiciels disponibles à l'ESRF permettent d'effectuer très rapidement ces dimensionnements.

• Préparation des échantillons.

Les solutions de RbBr analysées ($1,8 \cdot 10^{-3}$ et $9,1 \cdot 10^{-4}$ fractions molaires) ont été préparées par dissolution de RbBr dans de l'eau ultrapure. La solution d'HBr $1,13 \cdot 10^{-2}$ fraction molaire a été préparée par dilution d'une solution mère à 62% en poids d'HBr (0,27 fraction molaire). Pour chacune de ces concentrations, le choix de l'épaisseur optimale des cellules en PVC a été calculé par logiciel.

VII-3.2 Développement expérimental sur la ligne ID26.**VII-3.2.1 Conditions expérimentales.**

Nous avons effectué la plupart de nos expériences sur ID26, qui est ouverte aux utilisateurs depuis Novembre 1997. Notre projet a été accepté pour contribuer à la mise au point de cette ligne, aujourd'hui encore en cours de développement. Nous y avons effectué une première série de 3 jours d'expériences (3 x 24 h), initialement prévue en Février 1998 et reportée en Juin 98 à cause de problèmes techniques sur l'anneau de stockage et sur la ligne elle-même ; nous y avons réalisé une deuxième série de 5 jours d'expériences en Septembre 98.

Chaque série d'expériences nécessite un alignement du faisceau sur les différents instruments de la ligne et sur le dispositif expérimental, préliminairement aux expériences d'EXAFS. Certains éléments de la ligne ID26 (comme le miroir de focalisation horizontal et le monochromateur) n'étaient pas au point : l'alignement du faisceau nous a demandé environ deux jours à chaque session d'expériences de Juin et de Septembre 98, avant de pouvoir commencer le travail sur nos échantillons.

Le temps d'acquisition des spectres dépend de leur concentration mais requiert en moyenne 30 minutes. Etant donné le temps qui nous a été imparti et les difficultés expérimentales rencontrées, les travaux effectués ont uniquement porté sur le brome, et non sur le chlore. Le choix du brome au détriment du chlore provient notamment de contraintes expérimentales : les énergies d'absorption au seuil K et de fluorescence du brome sont égales à 13,48 keV et 11,91 keV, respectivement ; celles du chlore sont égales à 2,82 keV et 2,62 keV, respectivement. Or, les seuils d'absorption K des éléments constitutifs majeurs de l'air sont situés à 0,53 keV pour l'oxygène et 0,40 keV pour l'azote. Les fenêtres de la ligne sont constituées de béryllium dont le seuil K est situé à 0,115 keV. Ainsi dans la configuration actuelle de la ligne, les rayonnements incidents, transmis et fluorescé pour les échantillons chlorés seraient rapidement absorbés par l'air ou le béryllium. Travailler avec le chlore nécessiterait tout d'abord de conditionner la ligne sous vide, ce qui demanderait un développement technique important. C'est pourquoi nous avons choisi de commencer nos travaux avec le brome, pour lequel le problème d'absorption par l'environnement expérimental ne se pose pas.

VII-3.2.2 Choix des échantillons.

La détermination par EXAFS de l'environnement du brome dans la glace formée par givrage de solutions bromées, nécessite de connaître au préalable les structures de chacune des phases susceptibles de constituer cette glace. Ces phases (cf Chapitre 1) peuvent être des solutions bromées concentrées, des hydrates d'HBr, ou encore une solution solide sursaturée en HBr, dans laquelle HBr peut occuper des sites substitutionnels ou interstitiels. Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, les structures des hydrates d'HBr ont toutes été déterminées. Celles des solutions bromées sont par contre actuellement connues uniquement pour certaines

concentrations. Celle de la solution solide d'HBr (sursaturée ou non) est inconnue et constitue d'ailleurs en partie l'objet de nos recherches.

D'autre part, le traitement de spectres EXAFS du brome dans la glace requiert de disposer de spectres de composés bromés de structure connue (valeurs de N et d) et dans lesquels le brome établit des liaisons simples avec des voisins O, H (et éventuellement Br dans des échantillons très concentrés) comme il le fait dans les solutions bromées, dans les hydrates et dans la glace. Ces spectres, dits de références, sont utilisés pour extraire les paramètres nécessaires à l'étape de modélisation spectrale (fonction de distribution, facteur de Debye-Waller, libre parcours moyen).

Peu de solides répondent à ces critères. Nous avons trouvé un solide cristallin : l'hexahydrate de bromure de strontium ($\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), dont la structure sera précisée au Chapitre 8. Notons qu'un hydrate similaire existe pour le chlore, sa formule étant $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons également choisi pour références des solutions bromées dont les structures ont été déterminées par EXAFS (cf Chapitre 2). Il s'agit de solutions aqueuses de KBr 0,1 M soit $1,8 \cdot 10^{-3}$ fraction molaire de brome (Tanida et al., 1994 ; Watanabe, 1995) et de RbBr 0,15 M soit $2,73 \cdot 10^{-3}$ fraction molaire de brome (D'Angelo et al., 1994). Ce choix nous permet de vérifier la validité de nos mesures par comparaison directe des spectres de la littérature avec ceux que nous avons enregistrés sur ces solutions ; les valeurs des paramètres issus de ces spectres pourront être utilisés pour construire les spectres théoriques permettant, comme nous l'avons expliqué au Chapitre 6, de réaliser le traitement des spectres EXAFS expérimentaux.

Pour étudier l'environnement du brome dans la glace formée par givrage de solutions bromées, nous enregistrerons donc, dans l'ordre de priorité décroissant :

1. les spectres des composés de référence (solutions bromées de KBr 0,1 M, RbBr 0,15 M et cristal de $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ;
2. les spectres de solutions bromées de différentes concentrations ;
3. les spectres des échantillons de glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HBr ;

D'autre part, il pourra être utile d'enregistrer ultérieurement les spectres des hydrates d'HBr afin de vérifier que la résolution de la ligne ID26 est suffisante pour différencier des valeurs de d très proches comme cela est le cas dans certains hydrates d'HBr, et donc pour identifier ces solides. Les spectres des composés de références doivent être enregistrés aux mêmes températures que ceux des échantillons, car comme nous l'avons vu au Chapitre 2 pour les structures des solutions bromées, le facteur de Debye-Waller ainsi que les distances entre atomes voisins dépendent de la température.

VII-3.2.3 Dimensionnement et préparation préliminaire des échantillons pour ID26.**• Dimensionnement des échantillons en mode de fluorescence.**

En mode de fluorescence, l'enregistrement d'un spectre EXAFS exploitable requiert les deux conditions expérimentales suivantes :

1. la concentration de l'élément sondé dans l'échantillon doit être supérieure à la limite de détection de cet élément sur la ligne synchrotron utilisée. Pour ID26, cette limite est

actuellement de 12 ppm en masse (soit 2,7 ppm molaires ou $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l) pour le brome et de 100 ppm en masse (soit 50 ppm molaires ou $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l) pour le chlore.

2. l'échantillon doit absorber plus de 95% de l'intensité incidente.

Comme pour le mode en transmission, des logiciels adaptés disponibles à l'ESRF permettent un calcul rapide de ces dimensionnements.

• Préparation des échantillons.

Les cristaux de $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été réduits en poudre (diamètre des particules d'environ 10 à 50 μm) dans une centrifugeuse-broyeuse où ils ont été mélangés avec de la cellulose (Whatman). La cellulose étant très hygroscopique elle a été préalablement déshydratée dans un four à 60°C. Les poudres ont ensuite été compressées pour former des pastilles de 1 cm de diamètre sur 1 mm d'épaisseur. Du ruban collant Kapton a été utilisé pour protéger ces pastilles, car la cellulose est très hydrophile et les pastilles se détériorent très rapidement à l'air ambiant.

La composition des solutions aqueuses bromées que nous avons analysées est comprise entre 10 ppm en poids (2,4 ppm molaires) et 40% en poids (0,13 fraction molaire) de brome. Ces solutions ont été réalisées à partir d'une solution mère (Merck) à 62% en poids de brome (0,27 fraction molaire). Les dilutions ont été effectuées avec de l'eau ultrapure Millipore (résistivité supérieure à 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$). Les concentrations des solutions contenant jusqu'à 4,4% en poids de brome (0,01 fraction molaire) ont été contrôlées par chromatographie ionique (cf paragraphe 4).

Les échantillons de glace ont été réalisés par givrage de certaines des solutions précédentes. La méthode de fabrication de ces échantillons a été mise au point progressivement et souvent in-situ à l'ESRF lors de nos expériences, en fonction des difficultés expérimentales rencontrées. Les développements effectués sont présentés aux paragraphes 3.2.5 et 3.2.6.

VII-3.2.4 Dispositif expérimental.

Nous avons travaillé avec des échantillons plus ou moins concentrés. Pour les échantillons contenant moins de 1% en poids de brome, le montage en fluorescence était le plus adapté. Nous avons également travaillé avec des échantillons plus concentrés, qui auraient nécessité un montage en transmission. En effet dans le cas d'un échantillon trop concentré, d'une part le détecteur de fluorescence peut saturer, et d'autre part une partie du signal de fluorescence émis par l'échantillon peut être réabsorbé par celui-ci (on parle d'auto-absorption par l'échantillon). Cela peut induire des erreurs sur les mesures du nombre de voisins et des distances associées (Goulon et al., 1982). Ces erreurs peuvent être traitées mathématiquement seulement dans certains cas (Tröger et al., 1993). Cependant le détecteur de transmission n'était pas en état de fonctionnement lors de nos expériences. Tous les spectres ont donc été enregistrés en fluorescence.

Un schéma du dispositif développé sur ID26 est donné sur la Figure VII-7.

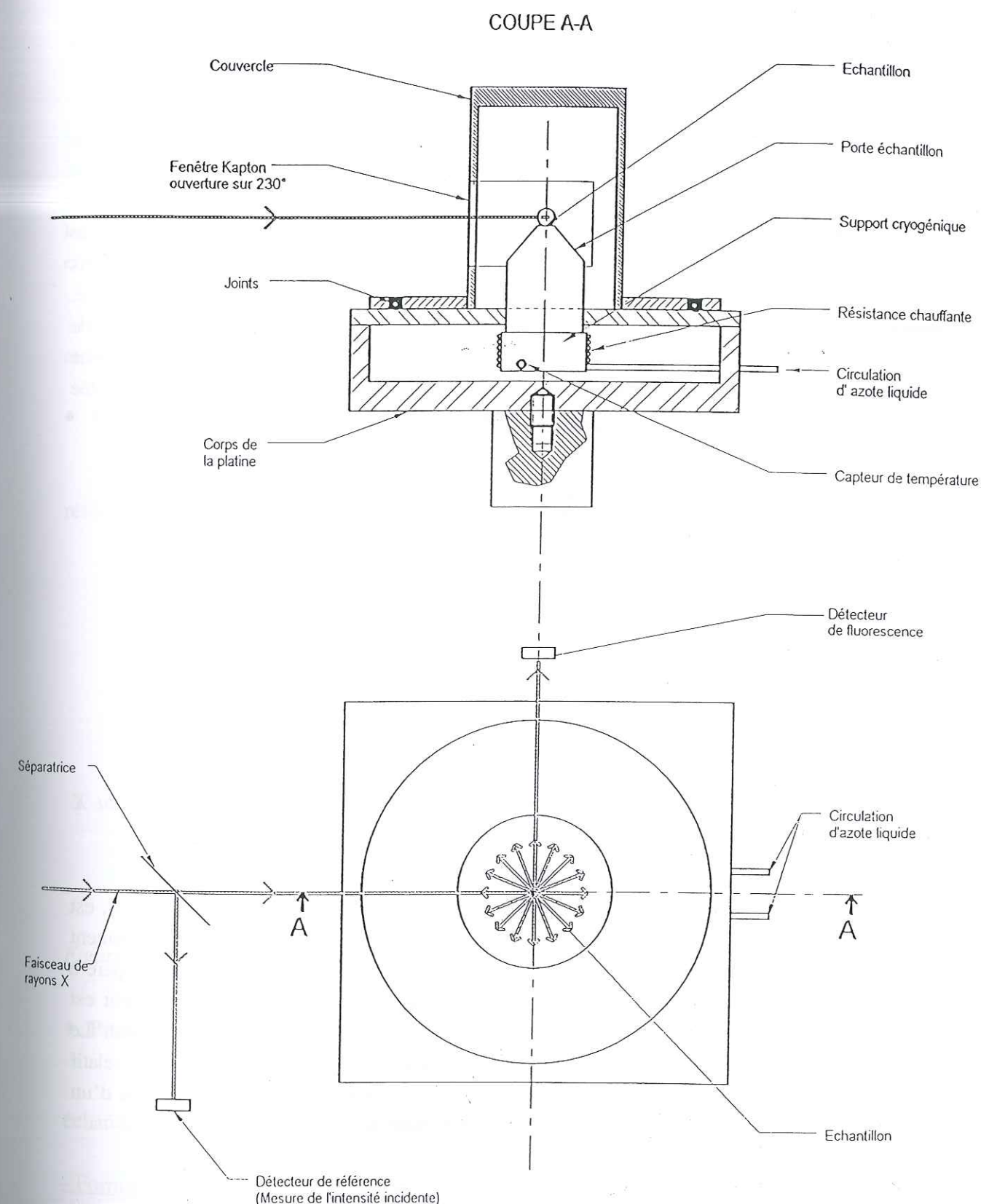


Figure VII-7. Dispositif expérimental développé pour les expériences sur ID26 (O.Brissaud).

Le dispositif est basé sur une platine cryogénique de 10 cm^2 conçue par Olivier Brissaud du LGGE. Les porte-échantillons, qui peuvent être de plusieurs types (cf paragraphe 3.2.5), ont une base circulaire en aluminium de 20 mm de diamètre. Ils sont placés au centre de cette platine. Ils sont refroidis par une circulation d'azote liquide, la circulation se faisant à travers la platine par pompage sur un dewar d'azote liquide. Le froid est équilibré par la chaleur d'une résistance placée à la base du porte-échantillon. La puissance à appliquer est contrôlée par une régulation PID, suivant la température de consigne. Le contact entre la platine et le porte-échantillon est amélioré par de la graisse thermique. L'échantillon est protégé par un couvercle de forme cylindrique en téflon d'environ 7 cm de hauteur vissé sur la platine, dans lequel nous avons percé une fenêtre pour le passage des faisceaux incident, transmis et fluorescé. L'expression mathématique de l'intensité fluorescée montre que la position optimale de l'échantillon pour l'acquisition des spectres EXAFS (montrée sur la Figure VII-8) est une orientation à 45° de l'axe du faisceau incident, l'intensité fluorescée étant détectée perpendiculairement à cet axe (cf paragraphe 3.2.6).

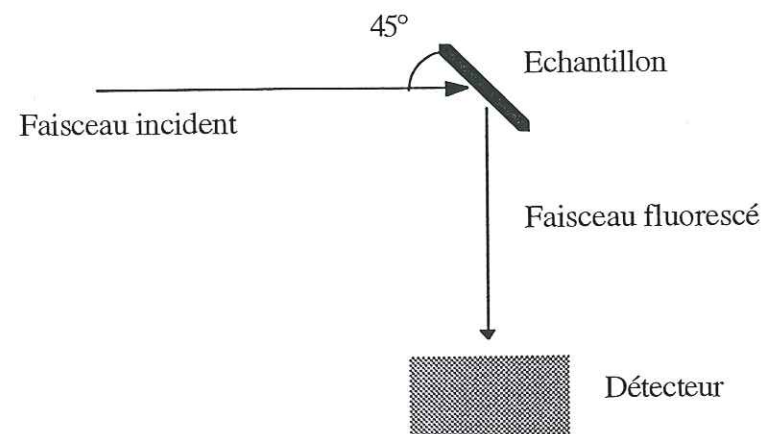


Figure VII-8. Position optimale de l'échantillon et du détecteur par rapport au faisceau X incident pour un montage en fluorescence.

La fenêtre (environ 4,5 cm de hauteur) dont l'angle d'ouverture est proche de 230° , est fermée par une feuille de Kapton de $20\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. L'air sous le couvercle est légèrement pressurisé au moyen d'un tuyau de 2 mm de diamètre amenant de l'azote sec gazeux récupéré à la sortie de la pompe. La position de l'échantillon par rapport à l'axe du faisceau incident est réglée par déplacement de la table micrométrique supportant le dispositif expérimental. Le déplacement est piloté par informatique à partir de la cabine de contrôle. L'emplacement relatif du faisceau incident par rapport à l'échantillon est repéré, comme sur BM32, au moyen d'un papier photosensible (« greenpaper ») placé derrière l'échantillon.

VII-3.2.5 Développement des supports et des modes de formation des échantillons.

Le matériau constituant les porte-échantillons devait : (1) être un métal pour assurer une bonne conduction thermique, (2) ne pas contenir de brome et (3) ne pas interagir avec les rayons X incidents ou fluorescés par l'échantillon. Nous avons choisi l'aluminium : en effet, le seuil d'absorption K de l'aluminium (1,562 keV) est loin du seuil d'émission K_α du brome (11,9 keV), ainsi que du seuil d'absorption K de cet élément (13,48 keV). Les risques d'interactions entre la matière du porte-échantillon et le rayonnement de l'échantillon sont donc minimisés.

Plusieurs types de porte-échantillons ont été conçus suivant la nature de l'échantillon analysé :

• Porte-échantillon de type I.

Ce type de porte-échantillon a été développé pour les pastilles contenant le cristal de référence $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il est présenté sur la Figure VII-9.

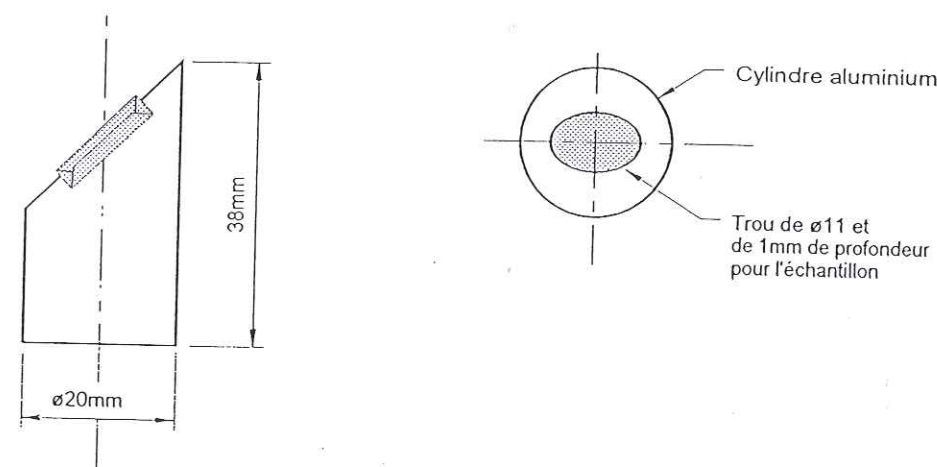


Figure VII-9. Schéma du porte-échantillon de type I.

• Porte-échantillon de type II.

Le deuxième modèle de porte-échantillon (Figure VII-10) a été conçu pour les échantillons liquides et pour les premiers essais de mesure sur des échantillons de givre.

- Formation des échantillons liquides :

Les échantillons liquides sont déposés sur la surface du porte-échantillon sous forme de gouttes de 2 à 5 mm de diamètre, au moyen d'une seringue (1 seringue neuve par échantillon) de capacité 5 ml (Toledo). La surface est préalablement recouverte d'un film de Teflon (Prolabo) permettant, d'une part de protéger l'aluminium de l'attaque de la solution acide d'HBr, et

d'autre part de diminuer le mouillage de la solution sur la surface afin de faciliter la formation d'une goutte bombée.

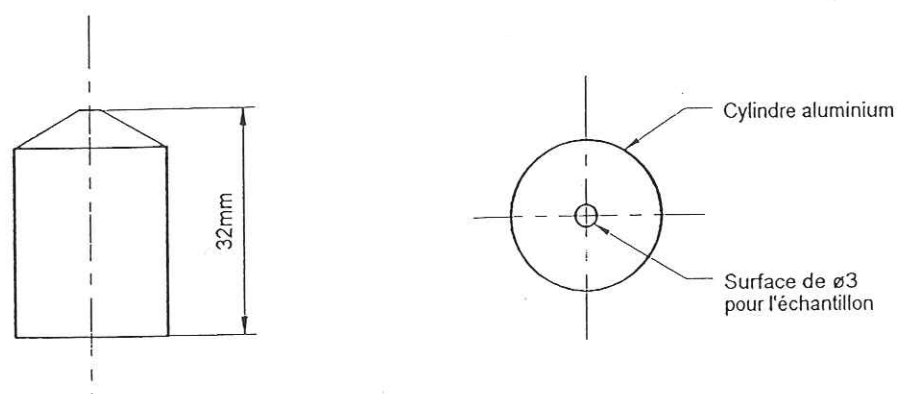


Figure VII-10. Schéma des porte-échantillons de type II.

-Formation des échantillons de glace :

Méthode n°1 :

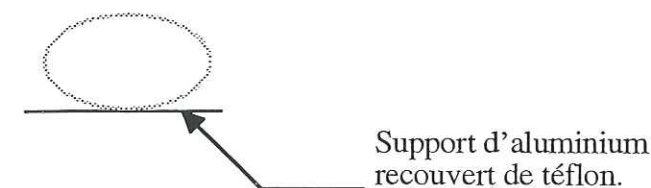
Le porte-échantillon de la Figure VII-10 est refroidi préalablement au dépôt de la goutte à la température désirée pour la solidification. La goutte est ensuite déposée sur le porte-échantillon refroidi : elle se solidifie alors assez rapidement en glace (Tableau VII-1).

Tableau VII-1. Temps de solidification observés sur les porte-échantillons de type II pour des gouttes de 2,5 mm de diamètre de solutions bromées de concentration inférieure à 4% en poids.

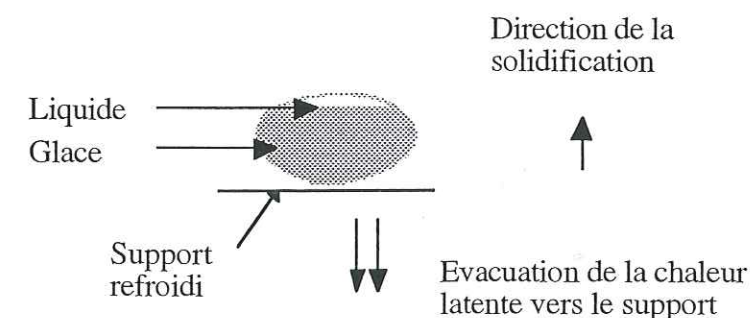
Température	Temps de solidification de 90% du volume de la goutte	Temps de solidification de la goutte entière
-40°C	$2 \pm 0,5$ s	$5 \pm 0,5$ s
-80°C	$1,5 \pm 0,5$ s	$3,5 \pm 0,5$ s

Le front de solidification se propage de bas en haut et la fin de la solidification se manifeste par l'apparition d'une excroissance de 0,5 à 1 mm de diamètre sur le sommet de la goutte (Figure VII-11). La méthode n°1 a été utilisée pour les mesures chromatographiques du coefficient de rétention d'HCl et d'HBr dans la glace (cf paragraphe 4 et Chapitre 8).

a- Formation de la goutte.



b- Solidification.



c- Goutte givrée.



Figure VII-11. Etapes de la solidification d'une goutte de solution sur un porte-échantillon de type II selon la méthode n°1 dans le texte.

Méthode n°2 :

Une goutte de solution bromée (de diamètre 4 ± 1 mm) est déposée sur un porte-échantillon de type II à température ambiante. La température est ensuite diminuée progressivement (environ $-1^\circ\text{C}/\text{mn}$). Le liquide est amené en surfusion (i.e. il reste liquide en-dessous de son point de congélation) afin d'augmenter sa vitesse de solidification par rapport à celle de la méthode précédente : la solidification a lieu ici par rupture de surfusion vers -15°C et se produit en un temps de l'ordre de $1 \pm 0,5$ s. La méthode de solidification n°2 est plus représentative des conditions atmosphériques que la méthode n°1 et a ainsi été retenue pour les premiers essais expérimentaux d'EXAFS sur les échantillons de glace formée par givrage de solutions bromées en Juin 98.

La Figure VII-12 montre le spectre d'absorption X d'un échantillon de glace formé selon la méthode n°2. Ce spectre est altéré par la présence de pics parasites. Il est possible que ces pics soient dus à la diffraction du faisceau X par la glace. Nous n'avons pas vérifié la correspondance entre les énergies de ces pics et celles des pics de Bragg de la glace I_h , qui est la forme stable de la glace (cf Chapitre 2) dans la gamme de température à laquelle nous travaillons ici (0°C à -60°C). Néanmoins le fait de modifier l'orientation de l'échantillon par rapport au

faisceau X incident a eu pour effet de déplacer les énergies des pics présents sur le spectre. Cela est compatible avec un changement de l'angle de diffraction de Bragg sur les plans des cristaux de glace constituant l'échantillon. Il est donc possible que ces plans soient orientés selon certaines directions cristallographiques privilégiées.

Partant de l'hypothèse d'une diffraction de Bragg, nous avons pensé qu'il était nécessaire de modifier la texture de l'échantillon pour supprimer ces pics en favorisant la formation de grains cristallins plus petits : cela devrait permettre de créer un nombre d'orientations cristallographiques différentes plus élevé et ainsi de réduire l'intensité de lumière diffractée. Pour cela, on peut agir sur la vitesse de croissance de la glace, en introduisant plusieurs directions de solidification pour augmenter le nombre de directions de solidification privilégiées, et donc diminuer l'ordre de la glace formée. Cela peut être réalisé en modifiant la géométrie du porte-échantillon, de sorte que le liquide soit en contact avec des surfaces froides de différentes orientations.

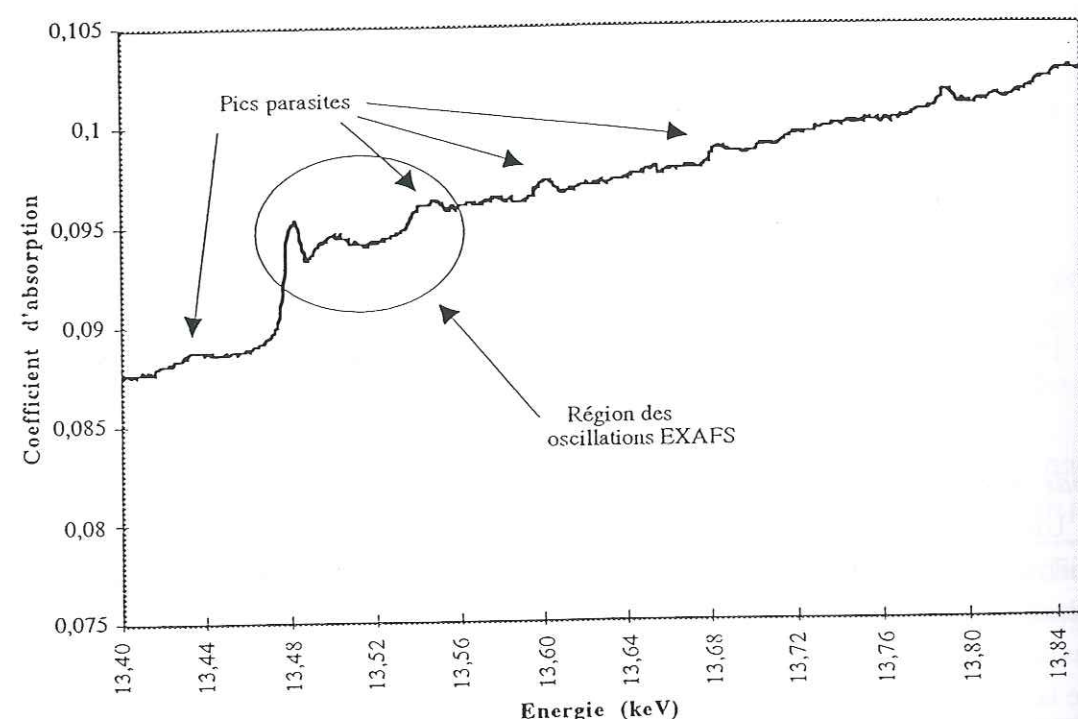


Figure VII-12. Spectre d'absorption X enregistré sur la ligne ID26 en Juin 98 sur un échantillon de givre formé avec un porte-échantillon de type II, selon la méthode n°2 dans le texte.

Un second problème posé par les échantillons (liquides ou solides) fabriqués sur les porte-échantillons de type II est leur géométrie arrondie. En effet, si le faisceau de rayons X est déplacé pendant l'enregistrement d'un spectre (par exemple à cause d'une instabilité du faisceau d'électrons dans l'anneau de stockage), l'épaisseur de l'échantillon sondée par le faisceau sera modifiée et les conditions de détection seront perturbées en cours d'acquisition : cela peut conduire à de grandes imprécisions sur les valeurs du nombre de premiers voisins et du facteur

de Debye-Waller (Goulon et al., 1982). Il est préférable d'utiliser une géométrie dans laquelle l'échantillon est homogène par rapport au faisceau de rayons X : le détecteur étant comme précédemment placé à 90° de l'axe du faisceau, cette condition sera satisfaite pour un échantillon plan positionné verticalement et orienté à 45° du faisceau incident (le détecteur étant placé à 90° de ce faisceau).

• Porte-échantillon de type III.

Tenant compte des problèmes posés par la texture (a priori) et la géométrie de l'échantillon, nous avons conçu un troisième type de porte-échantillon (Figure VII-13). Sa fabrication a été réalisée par Alain Manouvrier au LGGE, pendant notre session d'expériences de Juin 98 sur ID26.

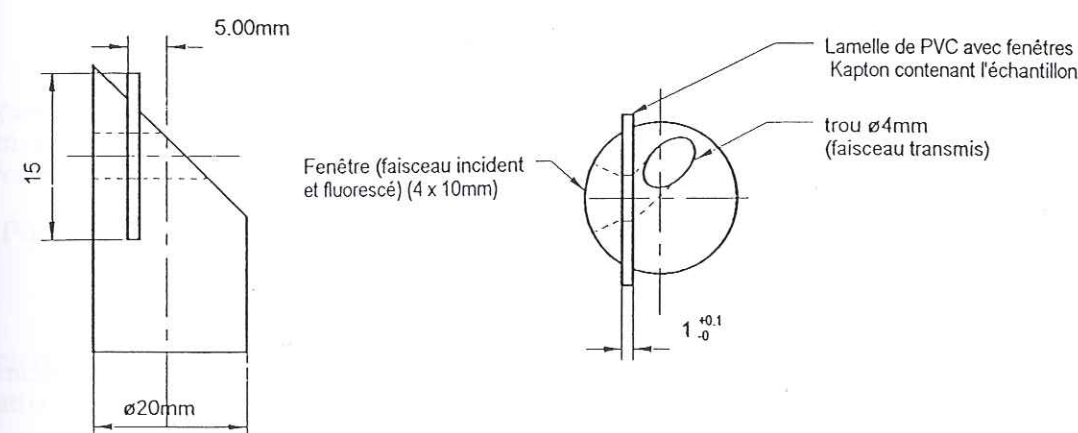


Figure VII-13. Schéma du porte-échantillon de type III.

L'échantillon est contenu dans une cellule de PVC, glissée dans la lamelle du porte-échantillon. La cellule est percée d'une fenêtre coïncidant avec celle du porte-échantillon. La fenêtre est fermée par deux feuilles de Kapton de 20 μ m d'épaisseur collées par de la colle classique translucide. La solution bromée servant à former l'échantillon de givre est injectée dans cette fenêtre au moyen d'une seringue de capacité 1 ml, l'aiguille étant piquée dans le Kapton dans un coin de la fenêtre. De l'autre côté de la fenêtre, un trou horizontal de 4 mm de diamètre a été percé dans l'aluminium avec une inclinaison de 45° par rapport au plan de la lamelle, dans l'alignement du faisceau incident, pour permettre au faisceau transmis de sortir de l'échantillon.

L'échantillon de glace est fabriqué par rupture de surfusion de la solution contenue dans la cellule de PVC. La solution est refroidie de la température ambiante jusqu'à +0,5°C. Après un temps d'équilibrage compris entre 5 et 10 minutes, la température est ensuite diminuée au rythme de -1°C/mn, pour amener la solution en surfusion. Pendant la descente en température, l'échantillon surfondu est éclairé au moyen d'une lampe de poche et la lumière qu'il transmet est observée sur un miroir. Le givrage de l'échantillon est repéré lorsque l'intensité reçue par le

miroir est fortement affaibli. La température de solidification dépend de la concentration de la solution. Le temps de solidification est estimé inférieur à 1 seconde.

La Figure VII-14 montre un spectre d'absorption X enregistré sur un échantillon de givre formé avec un porte-échantillon de type III.

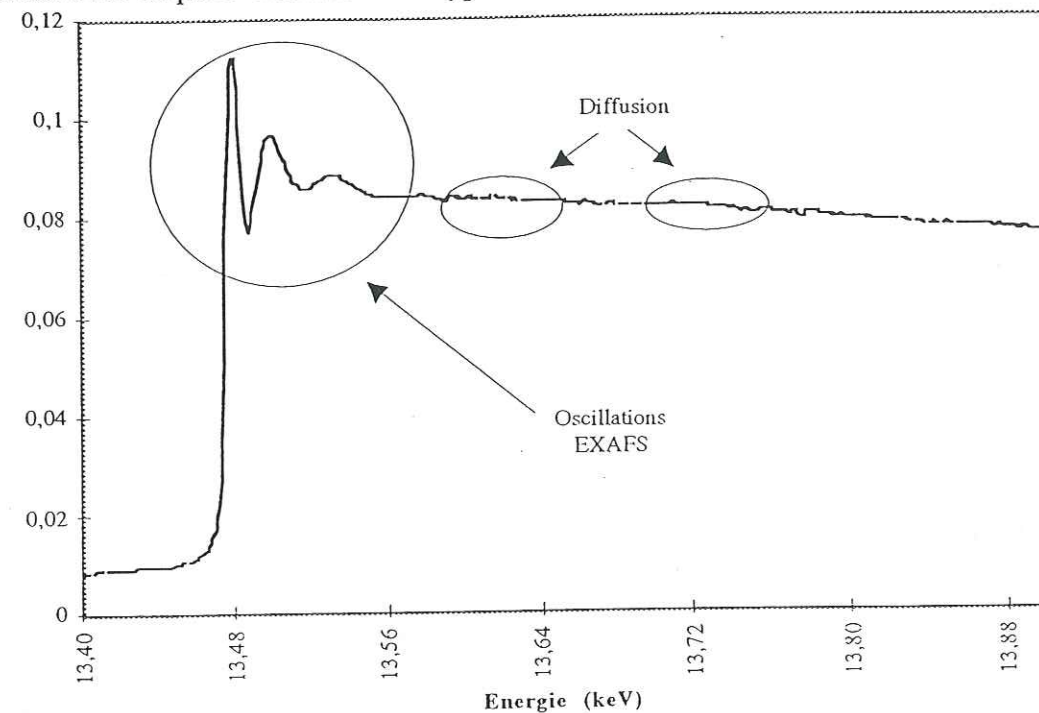


Figure VII-14. Spectre d'absorption X d'un échantillon de givre formé avec un porte-échantillon de type III.

Cette Figure VII-montre que les pics parasites sur le spectre d'absorption X de la glace ont disparu. La ligne de base après les oscillations EXAFS n'est pas parfaitement rectiligne, notamment à cause de la diffusion des rayons X par l'échantillon : l'intensité diffusée détectée a pu être atténuée lors des expériences de Septembre 98 avec les moyens décrits au paragraphe 3.2.6. Le porte-échantillon de type III permet donc d'obtenir des spectres d'absorption X d'échantillons de glace sans pics parasites. Cependant ce type de porte-échantillon présente un défaut par rapport à la conception de la fenêtre de l'échantillon : en effet malgré la présence du capot protecteur sur le porte-échantillon, du givre peut se former par condensation de la vapeur d'eau de l'air sur les rebords métalliques de la fenêtre et gêner le passage des faisceaux incident et fluorescé. La Figure VII-15 montre le spectre d'absorption X d'un échantillon sur lequel le signal détecté diminue anormalement au fur et à mesure de l'enregistrement.

Cette décroissance provient de la formation progressive de givre sur les rebords de la fenêtre. Ce type de spectre est bien sûr inexploitable et nous avons donc à nouveau modifié la conception de notre porte-échantillon pour pallier à ce problème de givre.

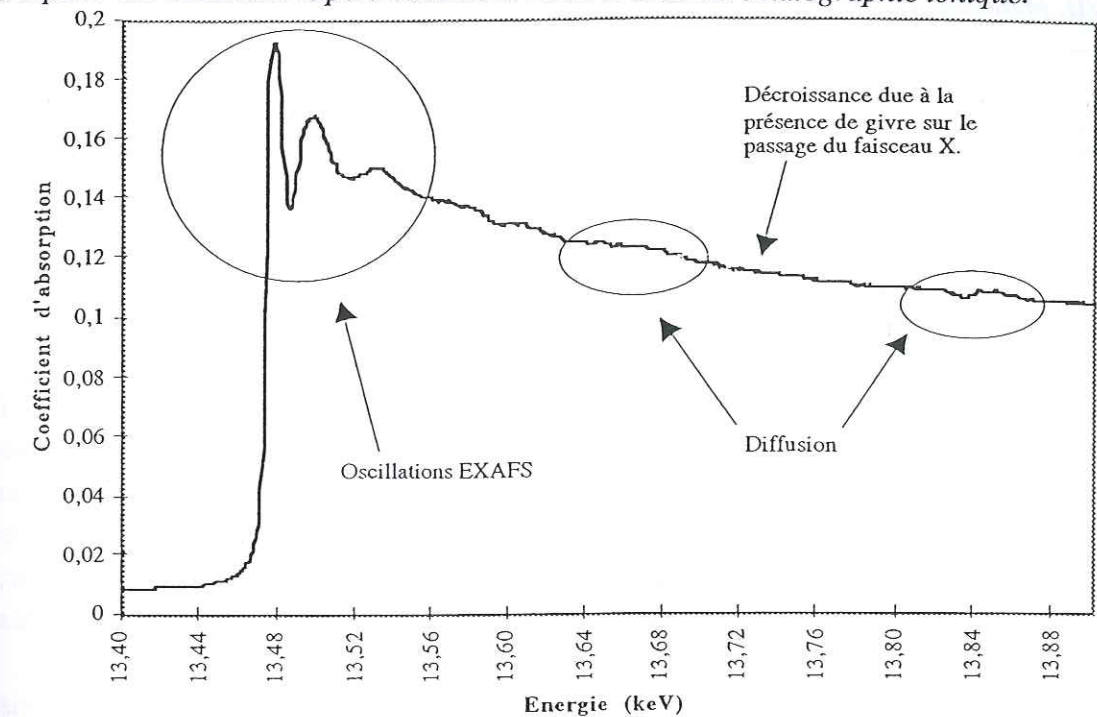


Figure VII-15. Spectre d'absorption X enregistré en Juin 98 sur un échantillon de glace (temps d'enregistrement total égal à 40 mn), montrant une décroissance anormale après seuil du signal détecté à cause de la formation de givre sur les rebords de la fenêtre du porte-échantillon.

• Porte-échantillon de type IV.

Nous avons conçu un quatrième modèle de porte-échantillon pour les expériences de Septembre 1998 (Figure VII-16). Le but était de conserver une vitesse de croissance relativement élevée et d'améliorer la conception de la fenêtre contenant l'échantillon pour limiter l'apparition du givre sur sa surface. Ce type de porte-échantillon devait également permettre de fabriquer des échantillons liquides : en effet, le rapport signal sur bruit des spectres des échantillons liquides enregistrés en Juin 98 était médiocre à cause de la diffusion du faisceau X par les échantillons. Nous avons donc recommencé des expériences sur les échantillons liquides en Septembre 98, l'intensité diffusée reçue par le détecteur ayant pu être réduite au moyen de deux techniques présentées au paragraphe 3.2.6. Les corps des porte-échantillons de type IV ont été réalisés par sous-traitance. Les plaques qui se vissent sur ces supports ont été fabriquées par Alain Manouvrier au LGGE.

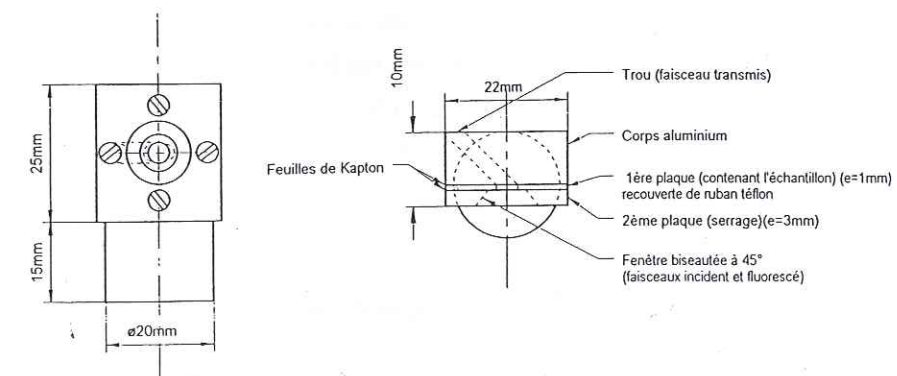


Figure VII-16. Schéma des porte-échantillons de type IV.

La base du porte-échantillon est cylindrique pour être adaptée sur la platine cryogénique. Elle est surmontée d'un parallélépipède dans lequel un trou a été percé à un angle de 45° de sa surface pour permettre de recueillir le faisceau transmis (la surface du porte-échantillon étant positionnée à 45° de l'axe du faisceau incident). Quatre trous taraudés ont été percés dans cette surface pour fixer un système de deux plaques d'aluminium permettant de former et de maintenir l'échantillon.

La première plaque est percée en son centre pour contenir l'échantillon. Du ruban téflon très fin est enroulé autour de ce trou sur toute la surface de la plaque, afin de protéger l'aluminium de l'attaque acide par les solutions bromées. Les fenêtres du trou sont constituées par des feuilles de Kapton de 40 µm d'épaisseur. La deuxième plaque sert à maintenir la précédente par vissage sur le support d'aluminium. Elle est également percée d'une fenêtre venant se superposer à celle de la première plaque et dont les bords ont été biseautés à 45° pour, d'une part limiter la formation de givre sur l'échantillon, et d'autre part augmenter les angles solides associés aux faisceaux incident et fluorescé.

La solution bromée utilisée pour former l'échantillon liquide ou solide est injectée dans cette fenêtre au moyen d'une seringue de capacité 1 ml, dont l'aiguille est piquée sur un bord de la fenêtre de Kapton. L'étanchéité est assurée par le serrage des vis.

Les échantillons de givre sont formés à partir des échantillons liquides, par descente rapide en température à +1°C, puis, après un temps de stabilisation de 10 minutes à cette température, par refroidissement lent (-1°C/mn) jusqu'à -15°C environ. La descente à des températures plus basses que -15°C a été réalisée au rythme de -5°C/mn environ. Le givrage est observé comme dans le cas des porte-échantillons de type III, au moyen d'une lampe de poche et d'un miroir. Le temps de solidification est très rapide, estimé inférieur à 1 seconde.

La Figure VII-17 montre le spectre d'absorption X d'un échantillon de glace fabriqué dans un porte-échantillon de type IV. La ligne de base après seuil est relativement correcte et ce type de spectre est exploitable.

Notons de plus que le signal détecté est plus important que pour les expériences de Juin 98 effectuées avec les porte-échantillons de type II et III. Nous avons en effet utilisé deux moyens, donnés au paragraphe 3.2.6, pour améliorer le rapport signal sur bruit des enregistrements. Ces moyens, associés à l'utilisation de porte-échantillons de type IV, nous ont finalement permis d'enregistrer quelques spectres EXAFS exploitables sur des échantillons de glace formée par solidification rapide de solutions d'HBr. Ces spectres ont été analysés suivant la méthode donnée au Chapitre 6, pour obtenir des informations sur la structure de la glace formée par givrage de solutions aqueuses bromées. Les résultats obtenus sont présentés au Chapitre 8.

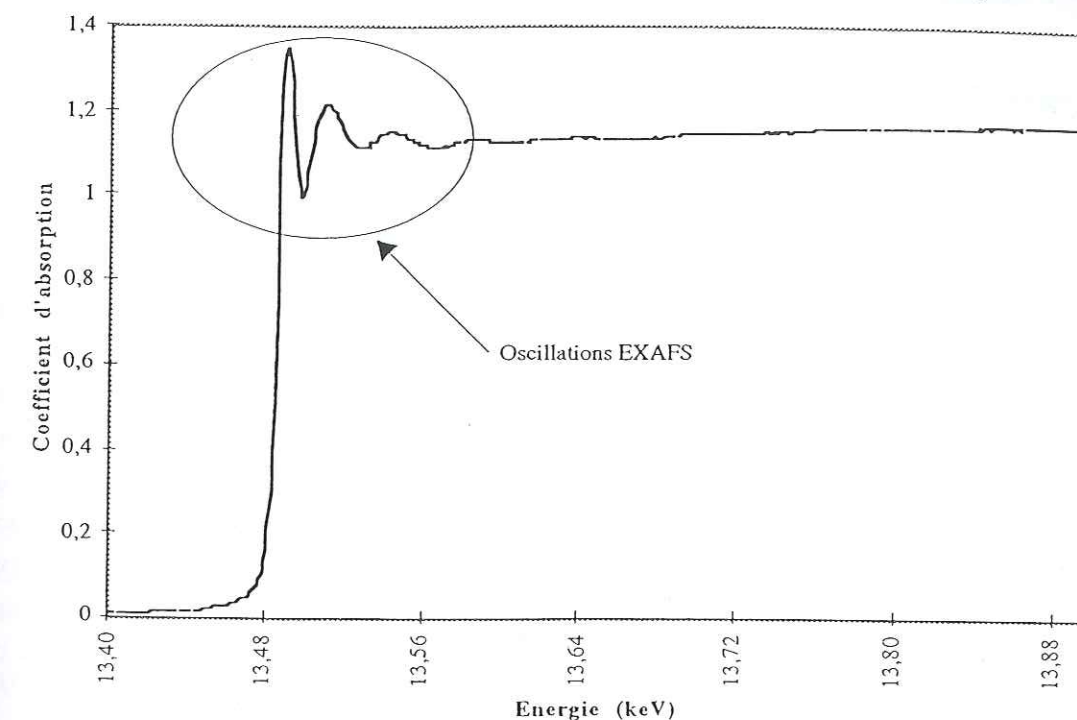


Figure VII-17. Spectre d'absorption X d'un échantillon de givre fabriqué en Septembre 98 avec un porte-échantillon de type IV.

VII-3.2.6 Amélioration du rapport signal sur bruit.

Les expériences de Juin 98 sur les échantillons liquides ont été reconduites en Septembre 98, car le rapport signal sur bruit des spectres enregistrés a été jugé médiocre. Ce bruit provient principalement de la diffusion des rayons X par l'échantillon. En effet en mode de fluorescence, un spectre EXAFS donne théoriquement la variation du rapport I_F/I_0 (I_F étant l'intensité fluorescée par l'échantillon et I_0 l'intensité incidente) en fonction de l'énergie des photons incidents. Or expérimentalement, il est difficile de ne détecter que les photons issus de la fluorescence. Dès lors qu'il y a interaction rayonnement X-matière, plusieurs processus sont en compétition (cf Annexe 2) : l'absorption suivie de désexcitation radiative (fluorescence), non radiative (électrons Auger) et aussi les diffusions élastique et inélastique. Les processus non radiatifs ne mettent en jeu que des électrons et ne sont donc pas mesurés par le détecteur de rayons X. En revanche, le détecteur reçoit du rayonnement diffusé qui s'ajoute au rayonnement de fluorescence et diminue le rapport signal sur bruit des spectres d'absorption X. En effet, en l'absence de rayonnement diffusé, et dans l'hypothèse où le bruit est purement statistique, le rapport signal sur bruit s'écrit :

$$R = \frac{I_F}{\sqrt{I_F}} = \sqrt{I_F} \quad (3)$$

En présence d'un flux de photons diffusés I_D , ce rapport devient :

$$R_D = \frac{I_F}{\sqrt{I_F + I_D}} \quad (4)$$

Le rapport signal sur bruit est donc plus faible en présence d'un flux de photons diffusés.

Deux solutions existent pour atténuer l'intensité des photons diffusés :

- d'une part, modifier la position du détecteur de fluorescence. En effet, l'intensité diffusée est nulle dans le sens du vecteur polarisation du champ électrique du faisceau, c'est-à-dire dans notre cas, dans la direction du plan horizontal perpendiculaire à l'axe du faisceau. Sur notre montage, le détecteur est déjà placé à 90° de la direction incidente du faisceau. Cependant sa surface de détection est de 25x25 mm² et il est placé à environ 25 mm de l'échantillon : l'angle de détection est compris approximativement entre 65° et 115° par rapport à l'axe du faisceau. Pour diminuer la quantité de photons diffusés reçus par le détecteur, une solution est de diminuer l'angle solide de détection en éloignant le détecteur de l'échantillon. Cependant le nombre de photons de fluorescence détectés sera alors également moins important. Un compromis doit ainsi être trouvé pour obtenir un rapport signal sur bruit et un signal I_F simultanément satisfaisants.
- la deuxième solution est de filtrer le signal diffusé lors de la détection. L'utilisation de filtres est possible et efficace puisque les photons diffusés et les photons de fluorescence n'ont pas la même énergie. En effet (cf Annexe 2), l'émission d'un photon de fluorescence résulte d'une transition électronique mettant en jeu un électron des couches externes qui vient combler le « trou » créé dans une couche électronique profonde lors de l'absorption. Ces transitions créent des photons d'énergie fixe, quelle que soit l'énergie des photons incidents. La diffusion donne lieu quant à elle à des photons d'énergie égale à l'énergie des photons incidents si la diffusion est élastique (13,48 keV dans notre cas), ou inférieure d'environ 600 eV à cette valeur si elle est inélastique. Le matériau filtrant est choisi de telle sorte qu'il présente un seuil d'absorption compris entre l'énergie des photons diffusés (égale ou supérieure à 12,8 keV) et celle des photons de fluorescence (11,9 keV). L'élément permettant de réaliser de tels filtres est généralement celui qui précède l'élément sondé dans la classification périodique de Mendéléiev (filtre dit « en Z-1 »). Dans notre cas, il s'agit du sélénium : l'énergie du seuil K d'absorption de cet élément est égale à 12,66 keV. Lors des expériences de Septembre 1998, nous avons donc fabriqué des filtres de sélénium sous forme de diapositives en Kapton de 30 mm² pour recouvrir la surface du détecteur (25 mm²).

Ces deux moyens (filtrage du signal diffusé et éloignement du détecteur de l'échantillon) nous ont permis d'améliorer le rapport signal sur bruit de nos mesures, et ainsi d'obtenir des spectres EXAFS exploitables sur des échantillons liquides et solides, comme nous le verrons au Chapitre 8.

VII-3.2.7 Précautions contre la contamination des échantillons.

Nous avons testé la composition en brome des matériaux utilisés pour fabriquer les porte-échantillons : aluminium, Teflon, Kapton, ruban collant Kapton, PVC et colle. Nous

avons effectué un balayage en énergie autour du seuil K du brome sur un échantillon de chacun de ces matériaux. N'observant pas de saut d'absorption autour du seuil, nous en avons déduit que les matériaux testés contiennent moins de 12 ppm en masse de brome soit 2,7 ppm molaires (limite de détection actuelle pour le brome sur ID26). Ces mesures préliminaires permettent de s'assurer que les matériaux constituant les porte-échantillons ne représentent pas une source de contamination notoire en brome pour nos échantillons solides ou liquides, et que la réponse EXAFS de ces échantillons est donc entièrement due au brome qu'ils contiennent.

Notons enfin que le maximum de précautions (ex. : rinçages systématique du matériel à l'eau ultrapure, matériel différent pour chacune des concentrations...) a été pris pour limiter les risques de contamination des différents échantillons, et notamment pour les échantillons très dilués en brome.

VII-4. Mesures chromatographiques.

Afin de connaître la composition de la glace que nous allons analyser à l'ESRF, nous avons mesuré le coefficient de rétention d'HCl et d'HBr dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HCl et d'HBr. Ces mesures ont été effectuées par chromatographie ionique au laboratoire (chromatographe DIONEX 2010i). Cette technique a également permis de contrôler la concentration de solutions aqueuses bromées relativement diluées (1,3.10⁻⁴ mol/l à 0,66 mol/l de brome) que nous avons utilisées pour les expériences d'EXAFS à l'ESRF.

Les chromatographes ioniques du LGGE ont été mis au point pour mesurer des concentrations ioniques au niveau du ppb massique (10⁻⁹ g par g d'eau) dans les neiges et dans les glaces polaires (Legrand et al., 1983 et 1993).

VII-4.1 Principe de fonctionnement de la chromatographie ionique.

Le principe de la chromatographie ionique est de séparer les différentes espèces ioniques contenues dans un échantillon liquide à l'aide d'une résine échangeuse d'ions. Une phase mobile (éluant) circule en permanence dans une colonne (dite de séparation), entraînant l'échantillon injecté. Chaque espèce ionique ayant sa propre affinité avec les sites actifs de la résine, se trouve ainsi retenue plus ou moins fortement sur celle-ci, pendant un temps qui lui est caractéristique appelé temps de rétention. Après séparation, la détection des ions se fait par conductimétrie. Afin d'améliorer la limite de détection du conductimètre, la forte conductivité électrolytique de l'éluant est éliminée dans une colonne (dite de neutralisation) par une réaction acide-base entre l'éluant et un autre liquide appelé le régénérant. La Figure VII-18 schématise le principe de fonctionnement de l'analyse par chromatographie ionique.

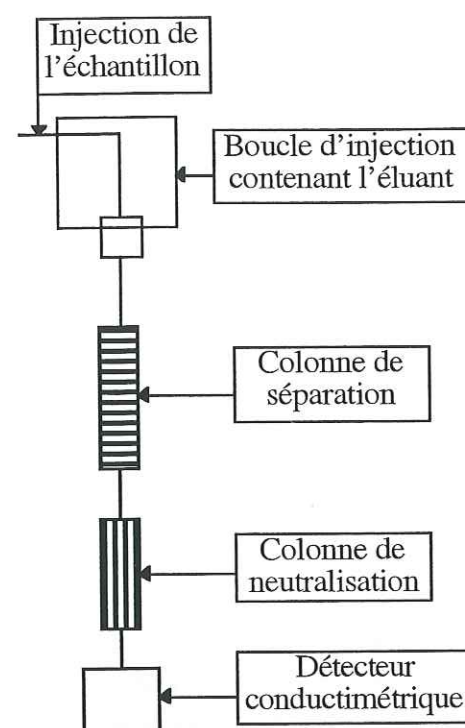


Figure VII-18. Schéma de principe de la chromatographie ionique.

Pour chaque ion analysé, la cellule conductimétrique délivre un signal électrique au bout du temps t de rétention de cette espèce. Ce signal se présente sous la forme d'un pic (dit d'élution) dont la surface est proportionnelle à la concentration de l'espèce. La représentation des pics d'élution en fonction des temps de rétention constitue le chromatogramme. L'analyse quantitative est réalisée par mesure des surfaces des pics d'élution, après étalonnage.

VII-4.2 Etalonnage des pics d'élution.

Des solutions étalons sont réalisées à partir de sels NaCl et NaBr pur à 99,9% pesés avec une balance de précision $\pm 0,1$ mg (METTLER-TOLEDO), et d'eau ultra-pure, de résistivité électrique supérieure à $18 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ (filtres Millipore). Une première solution à 1000 ppm (solution mère) est préparée pour les deux sels ($1 \text{ ppm} = 10^{-6} \text{ g par g d'eau}$). Ces solutions mères sont diluées pour fabriquer les solutions étalons de différentes concentrations (entre 0,25 ppm et 5 ppm) sous hotte laminaire au moyen de micropipettes. La Figure VII-19 représente un exemple de droite d'étalonnage pour l'ion chlorure. Elle montre que les concentrations sont des fonctions linéaires des surfaces des pics.

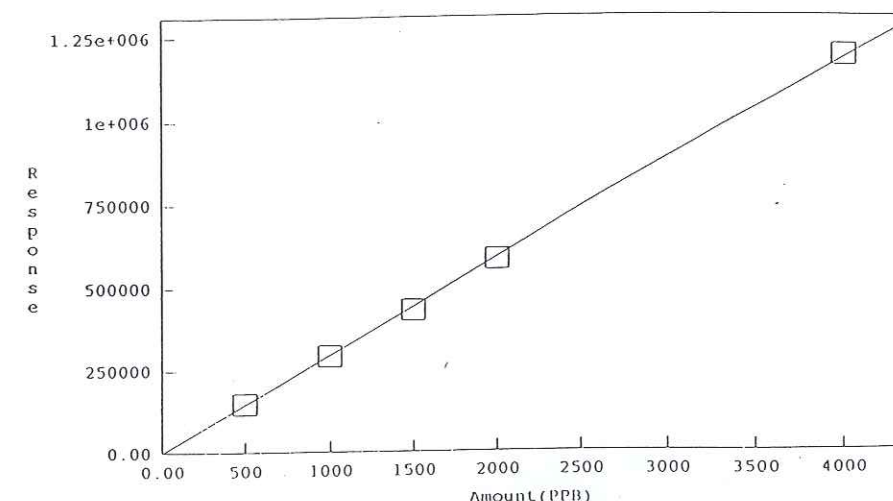


Figure VII-19. Exemple de droite d'étalonnage pour l'ion chlorure donnant la surface des pics d'élution en ordonnée (exprimée en unité de surface de l'intégrateur i.e. $\text{Gain} \times \mu\text{S} \times \text{min}$) en fonction de la concentration de la solution étalon.

VII-4.3 Préparation des échantillons et méthode de mesure.

Nous avons mesuré les concentrations en ions chlorure et bromure de deux types d'échantillons :

- des solutions bromées et chlorées contenant entre 2,4 ppm molaires ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) et 0,012 fraction molaire (0,66 mol/l) de chlore et de brome, que nous avons utilisées pour les expériences d'EXAFS à l'ESRF, afin de connaître la composition précise des solutions analysées de plus faibles concentrations.
- des échantillons de glace formés par givrage de certaines de ces solutions, afin de déterminer le facteur de rétention des ions chlorure et bromure dans le givre.

- Les solutions à analyser ont été fabriquées à partir de solutions mères à 36% en poids d'HCl et à 62% en poids d'HBr (Merck) par dilution avec de l'eau ultrapure. Leurs concentrations étant donc a priori connues, les solutions ont été diluées sous hotte laminaire afin d'injecter dans le chromatographe des échantillons dont la concentration était proche de 1 ppm, qui est la concentration de travail optimale pour le chromatographe que nous avons utilisé.

Les gouttelettes de glace (environ 2,5 mm de diamètre) ont été fabriquées à l'aide du dispositif expérimental développé pour les expériences sur la ligne ID26 de l'ESRF sur des porte-échantillons de type II suivant la méthode n°1 du paragraphe 3.2.5. Pour chaque concentration, plusieurs gouttes de solution ont été solidifiées puis récupérées au moyen d'un scalpel nettoyé à l'eau ultra-pure. Ces gouttes ont ensuite été fondues dans un flacon contenant une quantité d'eau déterminée. La masse des gouttes a été mesurée par différence de pesée avant et après récolte des gouttes (balance METTLER-TOLEDO de précision $\pm 0,1$

mg). Le nombre de gouttes à récolter et la quantité d'eau que devait initialement contenir chaque flacon ont été préalablement calculés dans l'hypothèse d'une rétention totale de HCl et HBr dans la glace : cette hypothèse est basée sur les travaux bibliographiques présentés au Chapitre 1. Ainsi le contenu final de ces flacons devait être, au maximum, concentré à 1 ppm d'ions chlorure et 1 ppm d'ions bromure. Les premiers essais ont été effectués avec des accuvettes en polypropylène cristallin, qui provoquent en fait une dérive rapide de la mesure de la balance : l'origine de ce processus pourrait être une interaction électrostatique entre le matériau constituant les accuvettes et le système électronique de la balance. Les flacons utilisés pour nos mesures ont donc finalement été choisis en verre. Ces flacons ont été nettoyés dans un bain à ultrasons préalablement aux mesures.

Notons que la préparation des différents échantillons a été effectuée avec rigueur vis-à-vis des problèmes de contamination. Nous avons notamment effectué un lavage systématique (3 rinçages à l'eau ultrapure) du matériel utilisé pour chaque échantillon type accuvettes et embouts de micropipettes, suivant le protocole d'anti-contamination mis au point au laboratoire.

VII-5. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes expérimentales que nous avons utilisées pour des expériences d'EXAFS à l'ESRF afin de caractériser l'environnement d'HBr et d'HCl dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses bromées et chlorées. Le temps de faisceau qui nous a été alloué et les contraintes techniques rencontrées pour ces expériences novatrices nous ont conduit à focaliser nos travaux sur l'étude de l'environnement du brome dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HBr. Les résultats obtenus sont donnés au Chapitre 8. La technique de la chromatographie ionique a également été présentée car elle a été utilisée préliminairement aux expériences d'EXAFS, afin de mesurer le coefficient de rétention d'HCl et d'HBr dans la glace (cf Chapitre 8) et d'estimer la concentration des échantillons étudiés à l'ESRF.

8

C h a p i t r e 8

Etude par EXAFS et par chromatographie ionique
de l'incorporation du brome et du chlore
dans la glace
formée par givrage de solutions aqueuses d'HX
(X=Br ou Cl).
Applications atmosphériques.

C h a p i t r e VIII

Etude par EXAFS et par chromatographie ionique de l'incorporation du brome et du chlore dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HX (X=Br ou Cl). Applications atmosphériques.

VIII-1. Introduction.

Ce chapitre regroupe les résultats que nous avons obtenus sur l'incorporation d'HCl et d'HBr dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HBr et d'HCl surfondues. Nous avons vu dans l'Introduction que ce processus d'incorporation peut se produire dans les nuages mixtes, lors de l'impaction de gouttelettes surfondues sur des cristaux de glace. La rupture de surfusion étant un mécanisme de solidification très rapide, lors de ce processus les gaz traces comme HX (X=Br ou Cl) dissous dans l'eau des gouttelettes sont vraisemblablement piégés en excès par rapport à leur solubilité thermodynamique dans la glace¹. Les cristaux ayant collecté des gouttelettes givrées précipitent et peuvent constituer le manteau neigeux à la surface de la Terre. Au sol, le devenir des gaz piégés (dégazage vers l'air environnant, échanges dans la phase solide, ...) dépend des formes sous lesquelles ces espèces ont été incorporées dans la glace (solution solide d'HX, hydrates d'HX ou solutions concentrées : cf Chapitre 1). La compréhension de ces mécanismes post-dépôt nécessite notamment de déterminer :

¹ La solubilité thermodynamique d'HCl dans la glace à -15°C est de l'ordre de $2,6 \cdot 10^{-7}$ fraction molaire, alors que la solubilité dans l'eau est de $7 \cdot 10^{-4}$ fraction molaire, pour une pression partielle d'HCl de l'ordre de $3,2 \cdot 10^{-8}$ Torr (cf Chapitre 1). On suppose ici que de même que pour HCl, la solubilité thermodynamique d'HBr dans la glace est bien plus faible que sa solubilité dans l'eau. Ce point est discuté au paragraphe VIII-2.

-la quantité de gaz HCl ou HBr piégée dans la glace. Nous avons donc mesuré par chromatographie ionique les coefficients de rétention de ces espèces pour différentes valeurs de température et de concentrations de solutions aqueuses d'HX : les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre ;

-les formes sous lesquelles ces espèces sont incorporées dans la glace (solution solide d'HX, hydrates d'HX ou solutions concentrées d'HX) : ces formes peuvent être caractérisées en étudiant l'environnement de l'élément X dans la glace (i.e. les distances à ses voisins et le nombre de ces voisins) par la technique de l'EXAFS (cf Chapitre 6). Comme nous l'avons vu au Chapitre 7, nous avons pu travailler uniquement sur l'environnement du brome. La détermination de cet environnement doit permettre d'identifier les phases formées par le brome dans la glace, à condition que celles-ci aient des environnements qui leurs soient propres. Pour savoir cela il est nécessaire de déterminer au préalable les environnements du brome pour chacune de ces phases. Certains de ces environnements sont connus et ont été donnés au Chapitre 3, d'autres non et requièrent donc l'enregistrement des spectres EXAFS des phases correspondantes. Ce point a été discuté en détails au Chapitre 7 et a abouti au choix des échantillons dont les spectres EXAFS seront présentés dans ce chapitre.

Des expériences préliminaires d'EXAFS (24 heures) sur l'environnement du brome sur des solutions bromées ont tout d'abord été conduites en mode de transmission sur la ligne BM32 de l'ESRF. Notre projet a ensuite été accepté pour contribuer à la mise au point d'une nouvelle ligne de lumière (ID26) lors de deux sessions expérimentales de 3 et de 5 jours en Juin et Septembre 1998, respectivement. De nombreuses difficultés expérimentales ont été rencontrées. Les résultats obtenus sur cette ligne ont été enregistrés en mode de fluorescence, malgré parfois des échantillons relativement concentrés en brome pour lesquels un mode de détection en transmission aurait été mieux adapté. Ces résultats, présentés dans ce chapitre, sont ainsi préliminaires. Ils sont néanmoins novateurs et ouvrent la voie à de nouvelles perspectives d'études expérimentales sur le devenir d'espèces traces comme HBr incorporées dans la glace lors du givrage de gouttelettes aqueuses surfondues.

Après les résultats de chromatographie ionique sur les coefficients de rétention d'HX dans la glace, nous présenterons ainsi successivement dans ce chapitre :

- les résultats préliminaires sur quelques solutions bromées obtenus en mode de transmission sur BM32 ;
- les données d'EXAFS obtenues sur les composés bromés dit « de référence » (i.e. de structure connue) dont peuvent être extraits les paramètres servant à réaliser le spectre théorique utilisé pour le traitement des données. Rappelons que celui-ci est réalisé par comparaison du spectre EXAFS expérimental avec le spectre théorique en question (cf Chapitre 6). De plus les spectres EXAFS de certains de ces composés ont déjà été publiés : la comparaison de nos propres spectres avec ceux de la littérature nous permettra de valider nos données ;
- les résultats d'EXAFS sur les solutions aqueuses d'HBr de différentes concentrations (de 6.10^{-4} mol/l à 7 mol/l) ;

- les spectres EXAFS des hydrates d'HBr ;
- enfin, les données EXAFS obtenues sur l'environnement du brome dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HBr surfondues.

Les applications atmosphériques de ces résultats seront finalement discutées.

VIII-2. Résultats de chromatographie ionique sur la rétention d'HBr et d'HCl dans la glace.

Lors du givrage d'une solution aqueuse d'HX (X=Cl ou Br) surfondue, la quantité d'HX piégée dans la glace est caractérisée par un paramètre appelé le coefficient de rétention de l'espèce HX dans la glace (cf Chapitre 1). Ce coefficient est défini comme le rapport de la concentration d'HX dans la glace sur celle d'HX dans la solution (cf Chapitre 1). Nous avons mesuré les coefficients de rétention d'HCl et d'HBr dans la glace formées par givrage de gouttelettes de solutions aqueuses d'HX (diamètre ~ 2,5 mm) pour différentes valeurs de température et de concentrations des solutions d'HX. Le protocole de ces mesures, effectuées par chromatographie ionique, a été présenté au Chapitre 7.

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau VIII-1 pour le coefficient de rétention d'HCl et dans le Tableau VIII-2 pour celui d'HBr. L'erreur maximale sur les mesures est estimée à $\pm 21,8\%$: cette valeur relativement élevée est due à la dérive de la mesure donnée par la balance utilisée (cf Chapitre 4).

Tableau VIII-1. Coefficient de rétention Γ_{HCl} d'HCl dans la glace lors du givrage de gouttelettes de solutions aqueuses d'HCl pour différentes températures T et concentrations de solutions (diamètre des gouttelettes ~ 2,5 mm).

Solution [HCl]= $6,85.10^{-4}$ mol/l				
T	-90°C	-60°C	-30°C	-15°C
Γ_{HCl}	1,011	0,898	0,871	0,6654

Solution [HCl]= $6,97.10^{-3}$ mol/l				
T	-90°C	-60°C	-30°C	-15°C
Γ_{HCl}	1,7226*	1,005	1,0458	0,9496

Solution [HCl]= 0,076 mol/l				
T	-90°C	-60°C	-30°C	-15°C
Γ_{HCl}	0,979	0,952	0,777	0,972

Solution [HCl]=0,818 mol/l				
T	-90°C	-60°C	-30°C	-15°C
Γ_{HCl}	0,848	0,905	0,848	0,907

* Tenant compte de l'incertitude sur les mesures, cette valeur élevée ne peut être réelle et est sans doute due à une erreur de manipulation.

Tableau VIII-2 Coefficient de rétention Γ_{HBr} d'HBr dans la glace lors du givrage de gouttelettes de solutions aqueuses d'HBr pour différentes températures T et concentrations de solutions (diamètre des gouttelettes ~ 2,5 mm).

Solution [HBr]= $5,96 \cdot 10^{-4}$ mol/l				
T	-90°C	-60°C	-30°C	-15°C
Γ_{HBr}	0,943	0,867	1,201	1,025

Solution [HBr]= $5,94 \cdot 10^{-3}$ mol/l				
T	-90°C	-60°C	-30°C	-15°C
Γ_{HBr}	0,919	0,888	0,836	0,851

Solution [HBr]= 0,0652 mol/l				
T	-90°C	-60°C	-30°C	-15°C
Γ_{HBr}	0,855	1,005	0,867	0,924

Solution [HBr]=0,323 mol/l				
T	-90°C	-60°C	-30°C	-15°C
Γ_{HBr}	1,137	1,187	-	1,109

Ces mesures indiquent que quelle que soit la température et la concentration d'HX étudiées, la rétention des espèces HX dans la glace est donc totale. Notons de plus que les mesures ne montrent pas de variation systématique du coefficient de rétention avec la température ou avec la concentration d'HX, dans les gammes de valeurs étudiées pour ces deux paramètres.

A -15°C par exemple, pour la solution d'HCl la moins concentrée que nous avons analysée ($5,96 \cdot 10^{-4}$ mol/l) et tenant compte de l'erreur sur nos mesures, celles-ci indiquent qu'HCl peut être incorporé d'un facteur au moins 20 fois plus grand que sa solubilité thermodynamique dans la glace ($2,6 \cdot 10^{-7}$ fraction molaire = $1,43 \cdot 10^{-5}$ mol/l). La solubilité thermodynamique d'HBr dans la glace n'est pas connue, mais HBr étant un acide fort, le brome étant de la même famille que le chlore (éléments halogènes) et enfin l'ion bromure étant plus gros que l'ion chlorure (1,95 Å et 1,81 Å d'après Pascal, 1960, respectivement), on peut s'attendre à ce que la solubilité d'HBr dans la glace ne soit pas supérieure à celle d'HCl dans la glace et donc que comme HCl, HBr soit incorporé en excès par rapport à sa solubilité thermodynamique dans la glace. Dans les conditions de nos expériences, les espèces HX incorporées dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HX sont donc vraisemblablement piégées dans des quantités bien supérieures à leur solubilité thermodynamique dans la glace. Le devenir du gaz ainsi incorporé en excès dans la glace reste à déterminer : c'est là l'objectif de nos expériences d'EXAFS.

VIII-3. Résultats d'EXAFS préliminaires sur des solutions bromées obtenus en transmission sur BM32.

Lors de ces expériences préliminaires, nous avons pu enregistrer les spectres EXAFS en transmission de trois solutions bromées (RbBr 0,05 M, RbBr 0,1 M et HBr 0,63 M) à température ambiante (environ 20°C). Les ajustements des spectres expérimentaux et théorique des solutions analysées (RbBr 0,05 M, RbBr 0,1 M et HBr 0,63 M) ont été réalisés suivant la méthode expliquée au Chapitre 6 : rappelons rapidement que le traitement d'un spectre expérimental est effectué en le comparant à un spectre théorique ; celui-ci est calculé selon la formule du signal EXAFS à partir d'une fonction de diffusion $g_{\text{Br-O}}$ représentant l'interaction entre le brome et ses voisins oxygène dans la solution (cette fonction est obtenue par simulation de dynamique moléculaire) et des paramètres structuraux R_1 (la distance du brome à ses premiers voisins), N_1 (le nombre de premiers voisins), σ_1 (le facteur de Debye-Waller, qui est principalement l'indicateur de l'agitation thermique) et β_1 (paramètre d'asymétrie caractérisant le désordre structural des milieux désordonnés comme les solutions) d'une solution de référence (ex. : RbBr 0,15 M). Il s'agit ensuite d'obtenir le meilleur ajustement possible entre le spectre expérimental et le spectre théorique en laissant varier les paramètres R_1 , N_1 , σ_1 et β_1 . L'inverse de la fréquence des oscillations (et plutôt de leur nombre d'onde k) permet de déterminer R_1 et l'amplitude des oscillations est proportionnelle à N_1 .

Les erreurs systématiques sur les paramètres sont principalement dues au traitement mathématique EXAFS. Elles sont de $\pm 20\%$ sur N_1 et σ_1 et de $\pm 0,01$ Å pour R_1 . Pour les données très bruitées, une erreur expérimentale est à ajouter à ces valeurs. Nous le précisons le cas échéant (P. D'Angelo, communication personnelle). Il n'y a pas d'erreur systématique connue sur β , qui doit être compris globalement entre 0,5 et 1 (d'après une détermination empirique : cf Chapitre 7).

Les ajustements obtenus sont similaires pour les trois solutions. Nous montrons sur la Figure VIII-1 le cas de la solution d'HBr 0,63 M. Les ajustements effectués pour les autres solutions sont donnés à l'Annexe 3.

L'ajustement est relativement bon sur les deux premières oscillations, qui contiennent l'essentiel du signal EXAFS de l'échantillon. D'une façon générale, l'ajustement de ces deux premières oscillations est une condition nécessaire pour obtenir un traitement correct. Si les valeurs des paramètres obtenues par cet ajustement sont physiquement acceptables, le traitement peut être accepté.

Les paramètres obtenus après ajustement sont donnés dans le Tableau VIII-3, de même que ceux de la solution de RbBr 0,15 M, qui ont été obtenus par D'Angelo et al. (1994) qui, comme nous l'avons vu au Chapitre 6, ont été utilisés pour calculer le spectre EXAFS théorique.

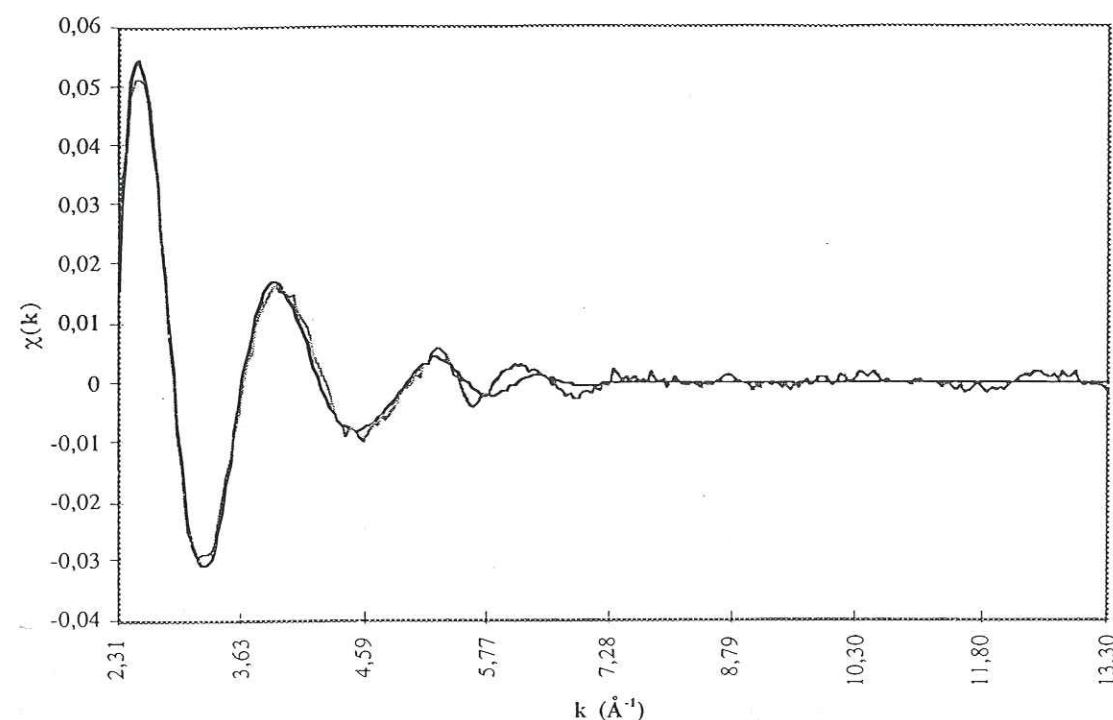


Figure VIII-1. Ajustement des spectres expérimental (en gris) et théorique (en noir) pour la solution aqueuse d'HBr 0,63 M enregistré en transmission sur BM32. Les ajustements des spectres pour les solutions de RbBr 0,1 M et 0,05 M sont similaires (cf Annexe 3).

Les paramètres obtenus pour les différentes solutions sont physiquement acceptables. Ils sont similaires à ceux de la solution de RbBr 0,15 M. Ils sont donnés au Tableau VIII-3 et montrent donc que l'environnement du brome est le même dans ces quatre solutions. Plus précisément en ce qui concerne ce travail, ces données, obtenues en mode de transmission, montrent en particulier que les environnements du brome sont les mêmes dans les solutions de RbBr 0,15 M et d'HBr 0,63 M : ce résultat nous sera utile dans la suite de ce travail où nous verrons qu'en mode de fluorescence, l'amplitude du signal EXAFS de solutions concentrées à plus de 0,5 M est atténuée à cause d'une réabsorption du signal de fluorescence par l'échantillon lui-même. Cette atténuation de l'amplitude des oscillations entraîne une diminution du paramètre N_1 mesuré donnant ainsi une valeur erronée de ce paramètre (Tröger et al., 1993). Les données de transmission seront alors utiles pour connaître la valeur véritable de N_1 .

Tableau VIII-3. Paramètres structuraux des solutions de RbBr 0,05 M, RbBr 0,1 M et HBr 0,63 M comparés à ceux de la solution de référence de RbBr 0,15 M (d'après D'Angelo et al., 1994).

Paramètres	RbBr 0,15 M D'Angelo et al. (1994)	RbBr 0,05 M Ce travail	RbBr 0,1 M Ce travail	HBr 0,63 M Ce travail
R_1 (Å)	$3,34 \pm 0,01$	$3,36 \pm 0,01$	$3,35 \pm 0,01$	$3,35 \pm 0,01$
σ_1 (Å)	$0,20 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,044$	$0,22 \pm 0,044$	$0,21 \pm 0,042$
β	0,81	0,74	0,4	0,79
N_1	$6,9 \pm 1$	$6,5 \pm 1$	$6,9 \pm 1$	$6,5 \pm 1$

VIII-4. Résultats d'EXAFS sur les composés de référence choisis obtenus en mode de fluorescence sur ID26.

VIII-4.1 Résultats sur les solutions bromées de référence sur ID26.

Toutes les expériences réalisées sur la ligne ID26 ont dû être effectuées en mode de fluorescence, le détecteur en transmission étant défectueux lors de nos deux séries d'expériences sur cette ligne. Pour nous assurer de la validité de nos mesures en fluorescence, nous avons enregistré les spectres EXAFS de deux solutions bromées dont les spectres en transmission ont été publiés dans la littérature.

◇ Solution de RbBr 0,15 M.

Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, l'environnement du brome dans la solution de RbBr 0,15 M a été déterminé à température ambiante par D'Angelo et al. (1994) par EXAFS en transmission. Nous avons mesuré le spectre EXAFS de cette solution en fluorescence, à température ambiante. L'ajustement du spectre théorique au spectre expérimental est donné sur la Figure VIII-2. Il est de très bonne qualité puisque les deux spectres se superposent de façon quasi-parfaite.

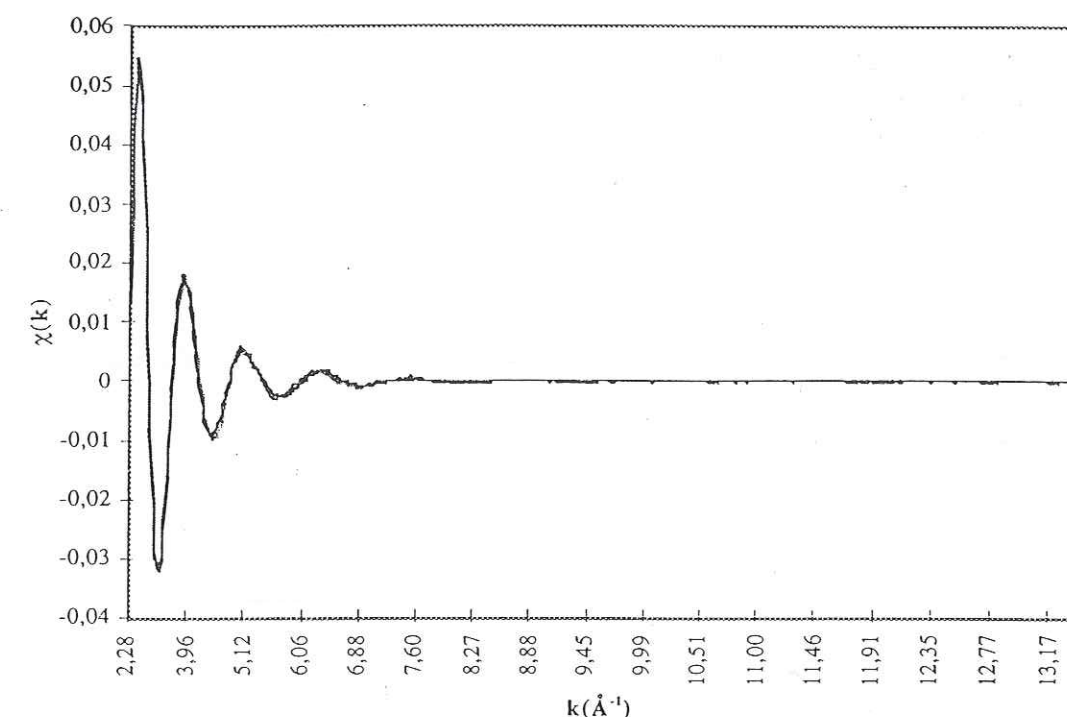


Figure VIII-2. Ajustement des spectres EXAFS expérimental (en gris) et théorique (en noir) pour la solution RbBr 0,15 M.

Les paramètres de cet ajustement sont donnés dans le Tableau VIII-4, où l'on peut voir qu'ils correspondent à ceux obtenus par D'Angelo et al. (1994). Nos mesures en mode de fluorescence sur l'environnement du brome dans une solution de RbBr 0,15 M sont donc en accord avec celles de D'Angelo et al. (1994) réalisées en transmission.

Tableau VIII-4. Comparaison des paramètres structuraux théoriques (d'après D'Angelo et al., 1994) et expérimentaux d'une solution de RbBr 0,15 M à température ambiante.

Paramètres	Mesures de D'Angelo et al. (1994) obtenues en transmission.	Mesures enregistrées sur ID26 en fluorescence.
R_1 (Å)	$3,34 \pm 0,01$	$3,38 \pm 0,01$
σ_1 (Å)	$0,20 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,044$
β	0,81	0,98
N_1	$6,9 \pm 1$	$6,5 \pm 1$

◇ Solution de KBr 0,1 M.

Dans la littérature, les paramètres de la solution de KBr 0,1 M (cf Chapitre 2) ont été obtenus à température ambiante par Tanida et al. (1994) et Watanabe (1995) par EXAFS en transmission. Nous avons enregistré le spectre EXAFS de cette solution en fluorescence, à température ambiante. L'ajustement du spectre théorique au spectre expérimental est donné sur la Figure VIII-3. Il est très correct, au moins sur les deux premières oscillations.

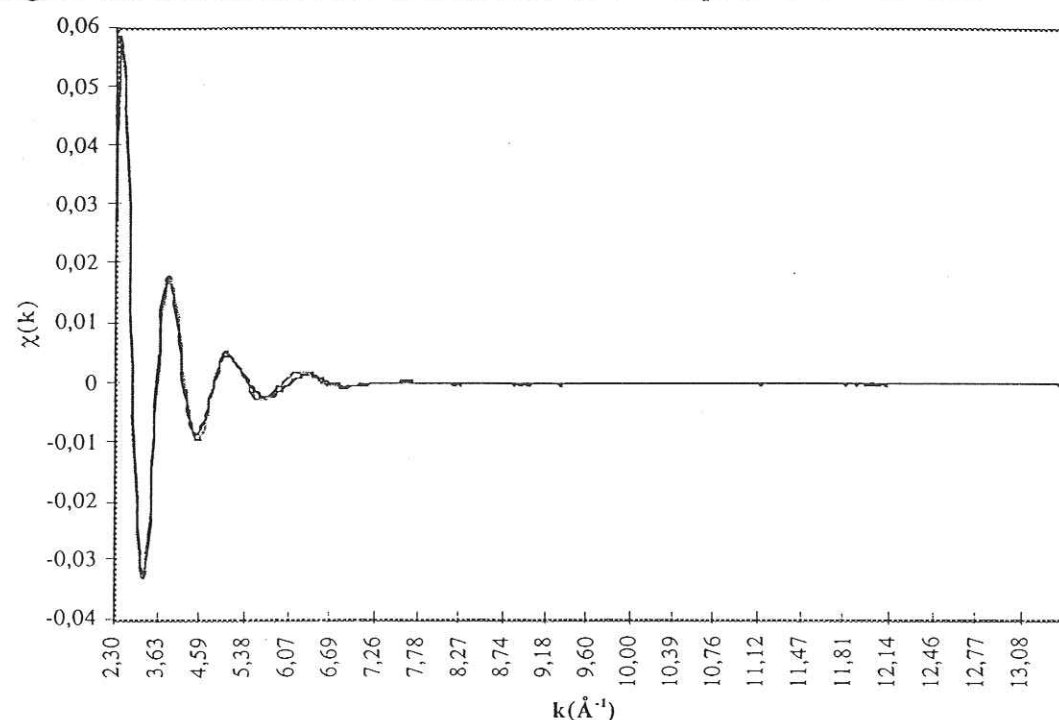


Figure VIII-3. Ajustement des spectres EXAFS expérimental (en gris) et théorique (en noir) pour la solution KBr 0,1 M.

Les paramètres de cet ajustement sont donnés dans le Tableau VIII-5. Ils sont physiquement acceptables et l'ajustement des spectres de la Figure VIII-3 peut donc être considéré comme correct. Ces paramètres sont comparés dans le Tableau VIII-5 à ceux obtenus par Tanida et al. (1994) et par Watanabe (1995) ainsi qu'aux paramètres de la solution de RbBr 0,15 M d'après D'Angelo et al. (1994).

Tableau VIII-5. Comparaison des paramètres structuraux théoriques et expérimentaux d'une solution de KBr 0,1 M à température ambiante.

Paramètres	KBr 0,1 M d'après Tanida et al. (1994) et Watanabe (1995).	KBr 0,1 M sur ID26 en fluorescence.	RbBr 0,15 M d'après D'Angelo et al. (1994)
R_1 (Å)	$3,190 \pm 0,01$	$3,36 \pm 0,01$	$3,34 \pm 0,01$
σ_1 (Å)	-	$0,21 \pm 0,042$	$0,20 \pm 0,04$
β	-	0,82	0,81
N_1	6 par hypothèse	$6,93 \pm 1$	$6,9 \pm 1$

Les valeurs des paramètres que nous obtenons sont plus proches de celles de la solution de RbBr 0,15 M que de celles mesurées par Tanida et al. (1994) et par Watanabe (1995) sur une solution de KBr 0,1 M. Ces auteurs ont supposé que le nombre de coordination était égal à 6, et ont fixé cette valeur lors de leur modélisation. Le fait de fixer cette valeur peut affecter la valeur du facteur de Debye-Waller car les paramètres N_1 et σ_1 sont très corrélés, du fait que ces deux paramètres sont impliqués dans l'amplitude du signal EXAFS (cf Chapitre 6). La valeur de σ_1 n'est pas donnée par ces auteurs. De plus, l'écart des valeurs de R_1 peut être dû au fait que ces auteurs aient mal choisi la valeur de l'énergie de seuil E_0 , qui sert de zéro pour les valeurs du nombre d'onde k des oscillations EXAFS (cf Chapitre 6). Dans notre cas, l'énergie de seuil a été prise à 13478 eV pour ce spectre, ce qui est très proche de la valeur donnée dans les tables de spectroscopie pour le seuil K du brome (13474 eV). Nos mesures nous semblent donc plus fiables. De plus, nos résultats de transmission sur BM32 ont montré que l'environnement du brome dans les solutions de RbBr 0,15 M et de HBr 0,63 M est similaire. On peut donc penser que cet environnement sera le même pour une solution de KBr 0,1 M. Nous considérerons donc que nos mesures sont plus correctes que celles de Tanida et al. (1994) et de Watanabe (1995).

En conclusion, les valeurs des paramètres structuraux que nous avons obtenus pour les solutions de référence semblent montrer que nos mesures sur ID26 en mode de fluorescence sont correctes. Les spectres de ces solutions pourront être utilisées si nécessaire comme spectres théoriques pour le traitement de données.

VIII-4.2 Résultats sur le solide cristallin de référence $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sur ID26.

Nous avons choisi d'étudier l'environnement du brome dans un cristal de $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ car ce composé permet d'avoir une structure solide de référence (sa structure étant connue : Wyckoff, 1963) dans laquelle le brome est entouré de plusieurs voisins oxygène et voisins brome, à des distances de l'ordre de celles que l'on pourrait obtenir dans la glace. Les hydrates d'HBr dans lesquels le brome est également entouré de tels voisins sont difficiles à nucléer d'après nos essais de laboratoire et n'existent qu'en-dessous de 0°C, ce qui pose des problèmes

expérimentaux. Au contraire, le cristal $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est solide à température ambiante et peut très facilement être refroidi. Ce composé permet de plus de calculer une fonction de diffusion $g_{\text{Br-Br}}(r)$ représentant l'interaction entre le photoélectron éjecté de l'atome de brome absorbeur des rayons X et un atome de brome voisin (cf Chapitre 6). Cette fonction pourrait être utilisée pour le traitement d'échantillons concentrés en brome liquides ou solides (solutions d'HBr concentrées, glace pouvant contenir des poches de solutions concentrées...). Une telle distribution ne peut pas être obtenue à partir des solutions aqueuses bromées de référence, dans lesquelles l'environnement proche du brome est constitué de molécules d'eau.

L'hexahydrate de bromure de strontium appartient au groupe d'espace D_3^2 (P321). Sa maille est hexagonale, de paramètres $a=8,23 \text{ \AA}$ et $c=4,16 \text{ \AA}$ à 26°C (Wyckoff, 1963). La Figure VIII-4 représente la projection de cette maille perpendiculairement à l'axe c .

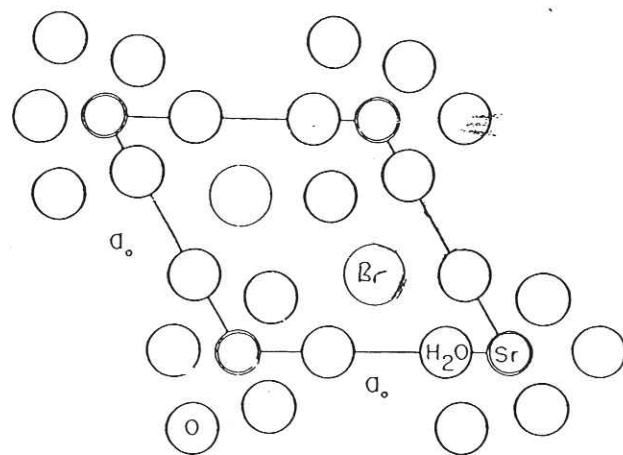


Figure VIII-4. Maille hexagonale de l'hexahydrate de bromure de strontium projetée perpendiculairement à l'axe c .

Dans cette structure, les molécules d'eau entourent les atomes de strontium pour former des agrégats entre lesquels sont insérés les atomes de brome (Figure VIII-5). Chaque atome de brome est entouré de 6 premiers voisins oxygène (3 à $3,21 \text{ \AA}$ et 3 à $3,26 \text{ \AA}$), de 3 seconds voisins oxygène situés à $3,66 \text{ \AA}$, de 2 troisièmes voisins brome à $4,16 \text{ \AA}$ et de 3 quatrièmes voisins brome à $4,79 \text{ \AA}$.

Ce cristal a été conditionné sous forme de pastille suivant la méthode expliquée au Chapitre 7. Son spectre d'absorption X a été enregistré à température ambiante (environ 20°C). Le spectre théorique de ce cristal a été calculé au moyen des données cristallographiques. Le programme calcule les distributions de distances des différentes couches de voisins à partir des positions des atomes dans la maille.

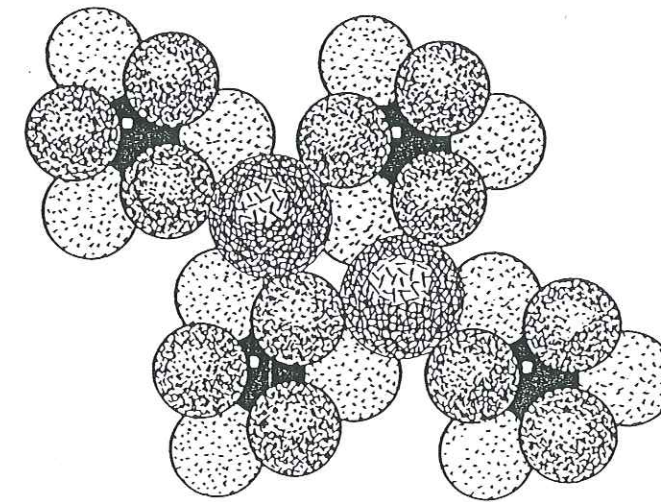


Figure VIII-5. Schéma d'un motif élémentaire dans le $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ montrant les agrégats formés par les atomes de strontium (en noir) et les molécules d'eau (sphères en pointillés de même diamètre que les sphères noires). Les atomes de brome s'insèrent entre ces agrégats (sphères de plus gros diamètre).

L'ajustement entre les spectres EXAFS expérimental et théorique est présenté sur la Figure VIII-6 pour le spectre enregistré à la température ambiante. Cet ajustement est acceptable car il est relativement correct sur les deux premières oscillations : malgré un léger défaut d'ajustement pour l'amplitude de la deuxième oscillation, la fréquence des oscillations est très bien reproduite. L'erreur d'ajustement de l'amplitude est prise en compte dans l'erreur indiquée ci-dessous pour les paramètres structuraux extraits de ce traitement.

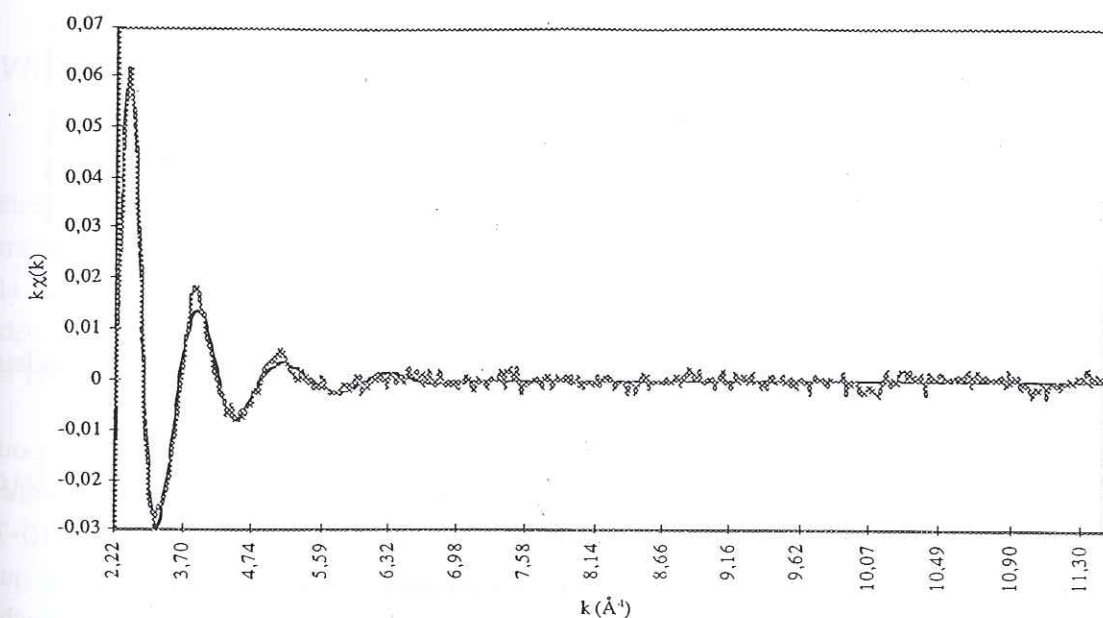


Figure VIII-6. Ajustement des spectres EXAFS théorique (en noir) et expérimental (en gris) pour le cristal de $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à $+20^\circ\text{C}$.

Les paramètres structuraux correspondant à l'ajustement de la Figure VIII-6 sont donnés au Tableau VIII-6 pour la température ambiante. Ils sont comparés avec les paramètres donnés par les tables cristallographiques.

Tableau VIII-6. Paramètres structuraux obtenus pour le cristal de $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à $\sim 20^\circ\text{C}$. Ces paramètres sont comparés avec les données des tables cristallographiques.

Paramètres	Données cristallographiques à 26°C	Mesure à $T \sim 20^\circ\text{C}$
Première couche de voisins (oxygène)		
R_1 (Å)	3,21	$3,24 \pm 0,02$
σ_1 (Å)	-	$0,18 \pm 0,018$
N_1	3	3 ± 1
Deuxième couche de voisins (oxygène)		
R_2 (Å)	3,26	$3,29 \pm 0,01$
σ_2 (Å)	-	$0,14 \pm 0,015$
N_2	3	3 ± 1
Troisième couche de voisins (oxygène)		
R_3 (Å)	3,66	$3,64 \pm 0,01$
σ_3 (Å)	-	$0,21 \pm 0,02$
N_3	3	3 ± 1
Quatrième couche de voisins (brome)		
R_4 (Å)	4,16	$4,19 \pm 0,018$
σ_4 (Å)	-	$0,21 \pm 0,02$
N_4	2	2 ± 1
Cinquième couche de voisins (brome)		
R_5 (Å)	4,79	$4,70 \pm 0,01$
σ_5 (Å)	-	$0,21 \pm 0,02$
N_5	3	3 ± 1

Le Tableau VIII-6 montre que les paramètres obtenus sont du même ordre de grandeur que les données cristallographiques.

La transformée de Fourier (TF) des spectres EXAFS peut être ici utilisée pour déterminer s'il est possible de distinguer les distributions de distances des différentes couches de voisins. Les TF des spectres ajustés à la Figure VIII-6 sont présentées sur la Figure VIII-7. Les TF expérimentale et théorique sont relativement bien ajustées. Rappelons à titre indicatif que l'amplitude d'un pic de la TF est proportionnelle au nombre de voisins de la couche correspondant à ce pic (cf Chapitre 6). La « bosse » située à droite du pic de la courbe expérimentale est due au bruit de mesure. Les différentes couches de voisins ne sont pas visibles de façon individuelle. Tout se passe comme si on avait une distribution de distances régulière autour d'une valeur moyenne. Sur les TF, cette valeur est de l'ordre de 2,4 Å, mais en

réalité elle est plus élevée : le décalage provient du terme de déphasage de l'onde du photoélectron, comme nous l'avons dit au Chapitre 6. La distance est donc translatée d'environ un angström par rapport à la distance réelle.

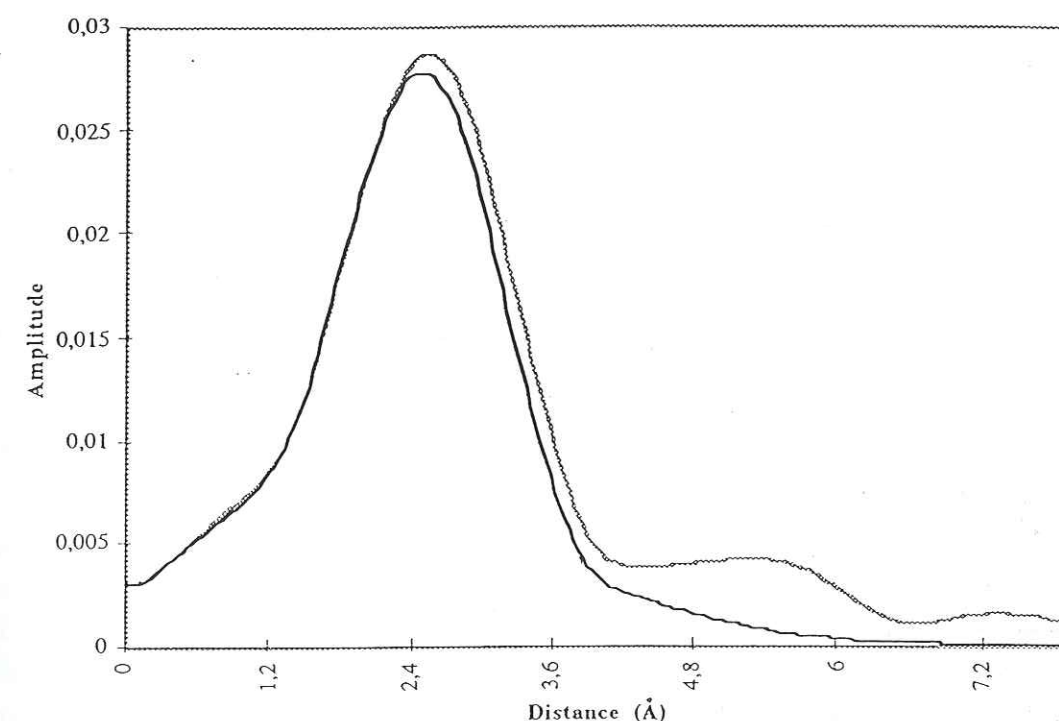


Figure VIII-7. Transformées de Fourier des spectres EXAFS théorique (en noir) et expérimental (en gris) du composé cristallin $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à $+20^\circ\text{C}$.

VIII-4.3 Conclusion sur les spectres EXAFS des références sur ID26.

Les spectres des composés de référence enregistrés en fluorescence sur ID26 peuvent être ajustés avec les valeurs des paramètres structuraux donnés dans la littérature en transmission ou dans les tables cristallographiques. Cela conforte la validité de nos mesures sur la ligne ID26. Ces spectres pourraient de plus être utilisés comme références pour la détermination des structures des solutions bromées de différentes concentrations, des hydrates d'HBr et des échantillons de givre.

VIII-5. Résultats sur les solutions bromées.

Nous avons vu au Chapitre 2 que les structures des solutions aqueuses d'HBr n'ont pas été étudiées et que seules les structures de solutions aqueuses de DBr 1M, RbBr 0,15 M et 4,6 M et KBr 0,1 M sont données dans la littérature. Nous avons enregistré les spectres d'absorption X de solutions aqueuses d'HBr pour différentes concentrations allant de $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l ($1,1 \cdot 10^{-5}$ fraction molaire) à 7 mol/l (0,15 fraction molaire). La concentration de $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l est la concentration la plus faible que nous ayons pu enregistrer sur ID26. En-dessous de

cette valeur, le rapport signal sur bruit des spectres EXAFS était trop mauvais pour en extraire des informations précises sur les paramètres structuraux des échantillons.

Pour des concentrations en brome supérieures à 5.10^{-1} mol/l ($9.1.10^{-3}$ fraction molaire), le mode de détection en transmission aurait été adapté. Néanmoins comme nous l'avons souligné précédemment, le détecteur en transmission n'était pas en état de fonctionnement lors de nos sessions expérimentales sur ID26. Nous allons voir que les spectres EXAFS enregistrés en mode de fluorescence pour des solutions contenant plus que 5.10^{-1} mol/l de brome sont altérés par un processus physique de réabsorption du signal de fluorescence par l'échantillon lui-même appelé auto-absorption, qui se manifeste par une diminution apparente de l'amplitude des oscillations (Tröger et al., 1993 ; Goulon et al., 1982 ; Rose et al., 1997). Nous verrons cependant que ce processus pourra être utilisé pour comprendre l'environnement du brome dans les échantillons de givre.

VIII-5.1 Paramètres structuraux mesurés sur les solutions d'HBr en mode de fluorescence.

Les spectres d'absorption X des solutions bromées ont été traités suivant la méthode expliquée au Chapitre 6. Les ajustements entre spectre théorique et spectre expérimental sont similaires pour les solutions de concentration comprise entre 6.10^{-4} mol/l et $6.55.10^{-2}$ mol/l. La Figure VIII-8 représente l'ajustement réalisé entre les spectres EXAFS théorique et expérimental de la solution d'HBr $3.75.10^{-3}$ mol/l. Les ajustements des spectres des autres solutions sont donnés à l'Annexe 3. Ces ajustements sont généralement de bonne qualité.

Pour les solutions plus concentrées, de concentration égale ou supérieure à 0,5 mol/l, les ajustements sont différents. Ils sont présentés sur la Figure VIII-9 pour une solution 0,61 mol/l et sur la Figure VIII-10 pour une solution à 7 mol/l.

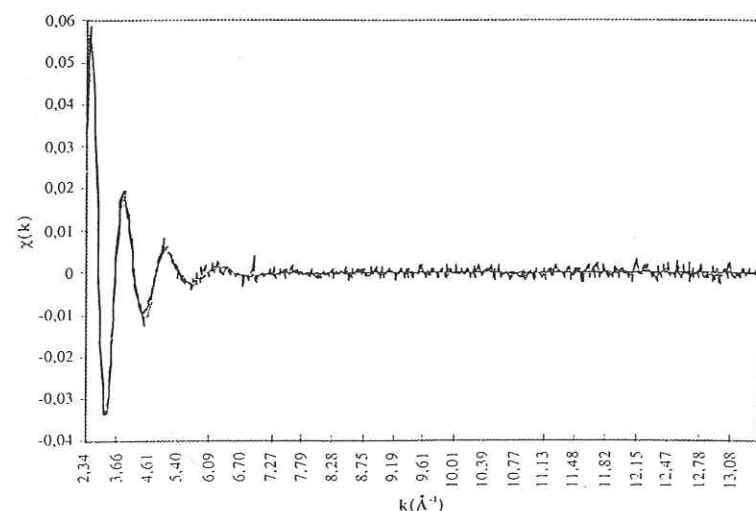


Figure VIII-8. Ajustement entre les spectres EXAFS théorique (en noir) et expérimental (en gris) enregistré en mode de fluorescence pour une solution d'HBr $3.75.10^{-3}$ M à +20°C.

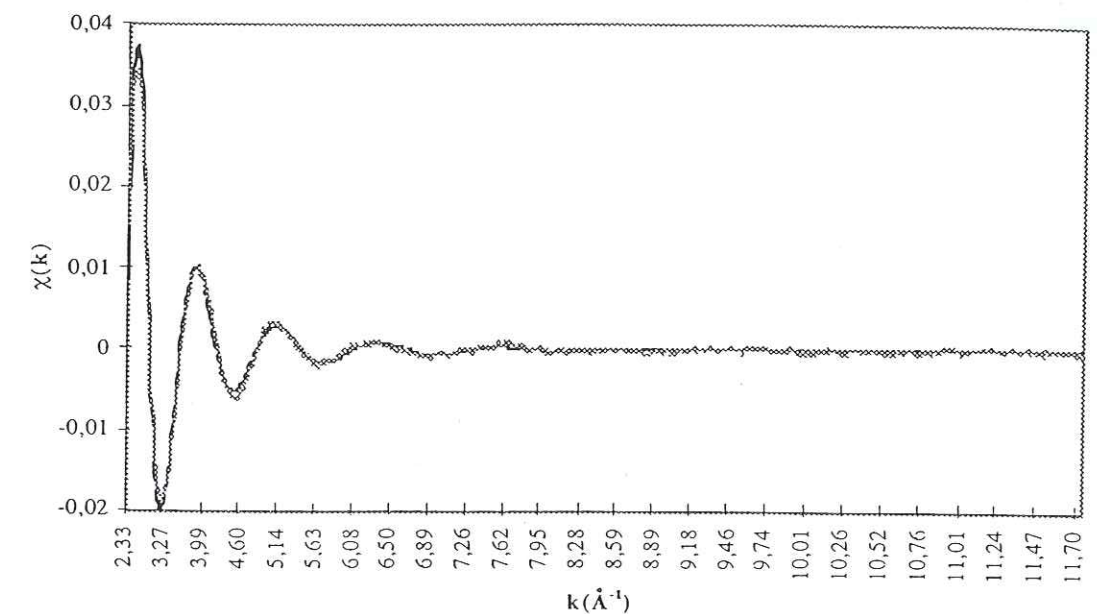


Figure VIII-9. Ajustement des spectres théorique (en noir) et expérimental (en gris) pour une solution d'HBr 0,61 mol/l enregistré en mode de fluorescence sur ID26.

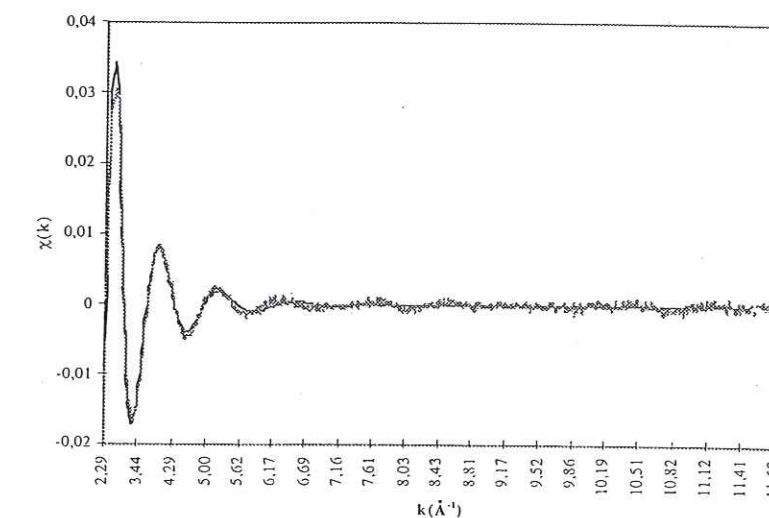


Figure VIII-10. Ajustement des spectres théorique (en noir) et expérimental (en gris) pour une solution d'HBr 7 mol/l enregistré en mode de fluorescence sur ID26.

Les paramètres obtenus pour les solutions d'HBr sont donnés au Tableau VIII-7.

Tableau VIII-7. Paramètres structuraux des solutions aqueuses d'HBr étudiées sur ID26 en mode de fluorescence à température ambiante.

Concentration en mol/l	R_1 (Å)	σ_1 (Å)	β	N_1
$6 \cdot 10^{-4}$	3,37*	0,21*	0,74*	6,5*
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,04$	0,90	$6,5 \pm 1$
$3,75 \cdot 10^{-3}$	$3,34 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,04$	0,63	$6,5 \pm 1$
$4,56 \cdot 10^{-2}$	$3,33 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,04$	0,76	$6,5 \pm 1$
$6,55 \cdot 10^{-2}$	$3,35 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,04$	0,88	$6,5 \pm 1$
0,61	$3,37 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,04$	1,02	$4,4 \pm 1$
7	$3,33 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,044$	0,73	$3,9 \pm 1$

*Le bruit sur cette mesure est plus important. L'erreur expérimentale reste à estimer.

VIII-5.2 Analyse des résultats obtenus.

Les résultats du Tableau VIII-7 nous amènent aux commentaires suivants :

-pour les solutions d'HBr entre $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l et $6,55 \cdot 10^{-2}$ mol/l, les paramètres structuraux des solutions sont du même ordre de grandeur de ceux de la solution de référence RbBr 0,15 M (cf Tableau VIII-3). Dans cette gamme de concentrations, l'environnement du brome est constant avec une distance Br-O comprise entre $3,33 \pm 0,01$ Å et $3,40 \pm 0,01$ Å et un nombre de voisins de l'ordre de $6,5 \pm 1$.

-pour les solutions de concentrations égales ou supérieures à 0,61 mol/l, la distance aux voisins reste du même ordre de grandeur que précédemment mais le nombre de voisins est plus faible, entre 3,9 et 4,0 (± 1). On pourrait penser que cela provient de l'augmentation de la concentration du brome dans la solution. Or, nous avons donné au paragraphe VIII-3 les paramètres structuraux d'une solution à 0,63 mol/l d'HBr extrait d'un spectre EXAFS enregistré en transmission : ces paramètres ($R_1 = 3,35 \pm 0,01$ Å, $\sigma_1 = 0,21 \pm 0,042$ Å, $\beta = 0,79$ et $N_1 = 6,5 \pm 1$ Å) sont du même ordre de grandeur que ceux des solutions d'HBr plus diluées. Il est possible que la diminution du nombre de coordination pour les solutions de concentrations supérieures ou égales à 0,61 mol/l observé sur ID26 soit due au processus d'auto-absorption de l'échantillon que nous avons introduit dans l'introduction de ce paragraphe. Ce processus correspond à la réabsorption du rayonnement fluorescé par un atome de brome par les atomes de brome voisins (Goulon et al., 1982 ; Tröger et al., 1993). Pour que cela se produise, il faut que des atomes de brome soient suffisamment proches : ce processus ne s'observe donc pas dans les solutions bromées diluées où l'environnement du brome est constitué de molécules d'eau. Par contre, quand la concentration de la solution augmente, la probabilité pour que deux atomes de brome soient voisins est plus grande, et le processus d'auto-absorption est ainsi plus probable. Tout se passe comme si moins d'atomes diffuseurs voisins participaient au signal EXAFS. L'auto-absorption se manifeste ainsi par une diminution de l'amplitude des oscillations du signal

EXAFS, qui peut laisser penser que le brome est entouré de moins de voisins alors que cela n'est pas le cas.

A titre démonstratif nous avons fait la simulation suivante : nous avons réajusté le spectre EXAFS de la solution à 0,63 mol/l d'HBr enregistré en transmission, en fixant les valeurs des paramètres structuraux trouvées pour son ajustement puis en modifiant le nombre de coordination. Ce paramètre a été fixé à 4,4, c'est-à-dire à la valeur obtenue pour l'ajustement de la solution à 0,61 mol/l enregistré en fluorescence. Le résultat de cette simulation est donné sur la Figure VIII-11.

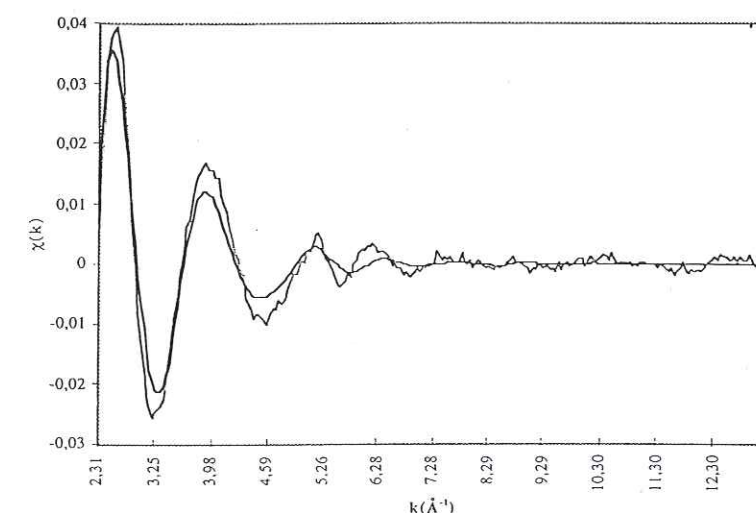


Figure VIII-11. Ajustement des spectres théorique (en noir) et expérimental (en gris) pour la solution d'HBr 0,63 mol/l enregistré en transmission sur la ligne BM32, avec un nombre de coordination fixé à 4,4.

L'ajustement avec un tel paramètre n'est pas possible et entraîne une diminution de l'amplitude des oscillations EXAFS, comme cela a été observé pour la solution à 0,61 mol/l. Pour cette raison, nous pensons que les véritables paramètres de la solution à 0,61 mol/l sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour la solution à 0,63 mol/l, c'est-à-dire une distance de l'ordre de $3,35 \pm 0,01$ Å et un nombre de coordination proche de $6,5 \pm 1$.

VIII-5.3 Conclusion sur les solutions d'HBr analysées en fluorescence.

En conclusion, nous pouvons dire que l'environnement du brome dans les solutions aqueuses d'HBr ne varie pas dans la gamme de concentrations de $0,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l à 0,63 mol/l (pour cette dernière concentration nous tenons compte des résultats de BM32) et est très proche de celui des solutions de référence (KBr 0,1 M et RbBr 0,15 M). Nous obtenons ainsi $6,5 \pm 1$ premiers voisins oxygène autour du brome, situés à une distance de l'ordre de $3,33 \pm 0,01$ Å à

3,39±0,01 Å. Nous ne pouvons pas conclure quant à l'environnement du brome dans la solution concentrée à 7 M d'HBr à cause du processus d'auto-absorption.

Les spectres EXAFS enregistrés en fluorescence sur ID26 pour les solutions de concentration supérieure ou égale à 0,5 mol/l sont altérés par ce phénomène d'auto-absorption qui entraîne une diminution apparente de leur nombre de coordination. Ce processus pourra être un élément permettant de caractériser la présence ou l'absence de solutions de telles concentrations dans les échantillons de glace que nous avons analysés en fluorescence sur ID26.

VIII-6. Modélisation des spectres EXAFS des hydrates d'HBr.

Etant donné le temps de faisceau limité que nous avons obtenu et les difficultés expérimentales que nous avons rencontré, nous n'avons pas pu enregistrer les spectres d'absorption X des hydrates d'HBr, d'autant plus que ces hydrates sont très difficiles à nucléer d'après nos essais de laboratoire.

Nous avons cependant pu simuler les spectres EXAFS de ces hydrates au moyen du logiciel GNXAS, de la même façon que nous avons simulé ceux des cristaux de NaBr et de $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le programme calcule les fonctions de distributions des voisins du brome à partir des positions des atomes dans le réseau cristallin. Les structures cristallines des hydrates d'HBr ont été données au Chapitre 2.

VIII-6.1 Distances du brome à ses plus proches voisins dans les hydrates d'HBr.

Le Tableau VIII-8 donne les valeurs des distances du brome à ses premiers voisins oxygène utilisés pour le calcul des fonctions de distributions $g_{\text{Br-O}}(r)$ dans les hydrates d'HBr, ainsi que les nombres de coordination associés. Les valeurs des paramètres de la solution aqueuse de RbBr 0,15 M enregistrés à température ambiante sur ID26 sont également rappelés.

Notons que dans les hydrates d'HBr, les oscillations EXAFS sont uniquement dues aux voisins oxygène du brome. En effet comme nous l'avons vu au Chapitre 2, les voisins brome sont plus éloignés (au minimum 5,06 Å, 4,72 Å, 5,96 Å et 5,08 Å pour les mono-, di-, tri- et tétrahydrates d'HBr, respectivement).

Tableau VIII-8. Distances du brome à ses voisins oxygène dans les différents hydrates d'HBr et nombres de coordination associés (entre parenthèses).

Monohydrate	Dihydrate	Trihydrate	Tétrahydrate	RbBr 0,15 M
3,10 Å (3)	3,19 Å (1)	3,27 Å (2)	3,17 Å (1)	3,38±0,01 Å
	3,21 Å (2)	3,39 Å (2)	3,28 Å (2)	0,22±0,044 Å
	3,24 Å (1)		3,31 Å (2)	0,98
			3,36 Å (3)	6,5±1

VIII-6.2 Obtention des spectres EXAFS des hydrates par comparaison avec celui de la solution de référence RbBr 0,15 M.

Les spectres EXAFS théoriques des hydrates d'HBr ont pu être calculés à partir de ces paramètres par comparaison au spectre expérimental de la solution de RbBr 0,15 M enregistré à température ambiante sur ID26 (cf paragraphe VIII-4.1) et dont les paramètres sont rappelés au Tableau VIII-8. Ces comparaisons sont montrées sur la Figure VIII-12.

L'environnement du brome dans les mono-, di-, tri- et tétrahydrates d'HBr est différent pour chacun de ces hydrates. Les ajustements des spectres théorique et expérimental des mono-, di- et tri-hydrates ne sont pas possibles avec les paramètres de la solution aqueuse de RbBr 0,15 M : l'environnement du brome est donc différent dans la solution et dans chacun de ces composés. L'ajustement est par contre correct dans le cas du tétrahydrate d'HBr : tout se passe comme si l'environnement du brome était similaire dans une solution d'HBr diluée (sans problème de l'auto-absorption) et le tétrahydrate d'HBr, ce qui n'est cependant pas le cas. Cela montre que la solution mathématique donnée par la technique EXAFS n'est pas forcément unique, et que la validité physico-chimique des jeux de paramètres structuraux obtenus mathématiquement doit être vérifiée.

Les transformées de Fourier (TF) des spectres EXAFS des hydrates d'HBr et de la solution de RbBr 0,15 M sont comparés pour chaque hydrate sur la Figure VIII-13 et donnent les distributions de distances des voisins du brome dans les différents composés.

Au niveau des distances, les différences entre les hydrates et la solution de RbBr 0,15 M sont peu marquées. En effet les distances entre le brome et ses différents voisins dans les hydrates d'HBr sont toutes assez proches et se manifestent globalement sous la forme d'un seul pic sur la TF, de même que les voisins du brome dans la solution de RbBr 0,15M. Il est donc très difficile de distinguer les différents composés à partir de leurs distributions de distance.

L'amplitude relative de la TF des spectres EXAFS des hydrates par rapport à celle du spectre de la solution de RbBr 0,15 M est plus petite pour les mono-, di- et tri-hydrates d'HBr ; cette différence peut être utilisée pour caractériser l'hydrate en présence. Dans le cas du tétrahydrate d'HBr, la différence d'amplitude est au contraire peu marquée et ne permettrait pas de distinguer le tétrahydrate d'une solution d'HBr.

Notons que l'épaule bien visible sur la TF du tétrahydrate d'HBr est dû à un processus de double-excitation électronique que nous avons eu du mal à corriger (cf Chapitre 6) mais que cela n'a pas de conséquences quant aux remarques précédentes.

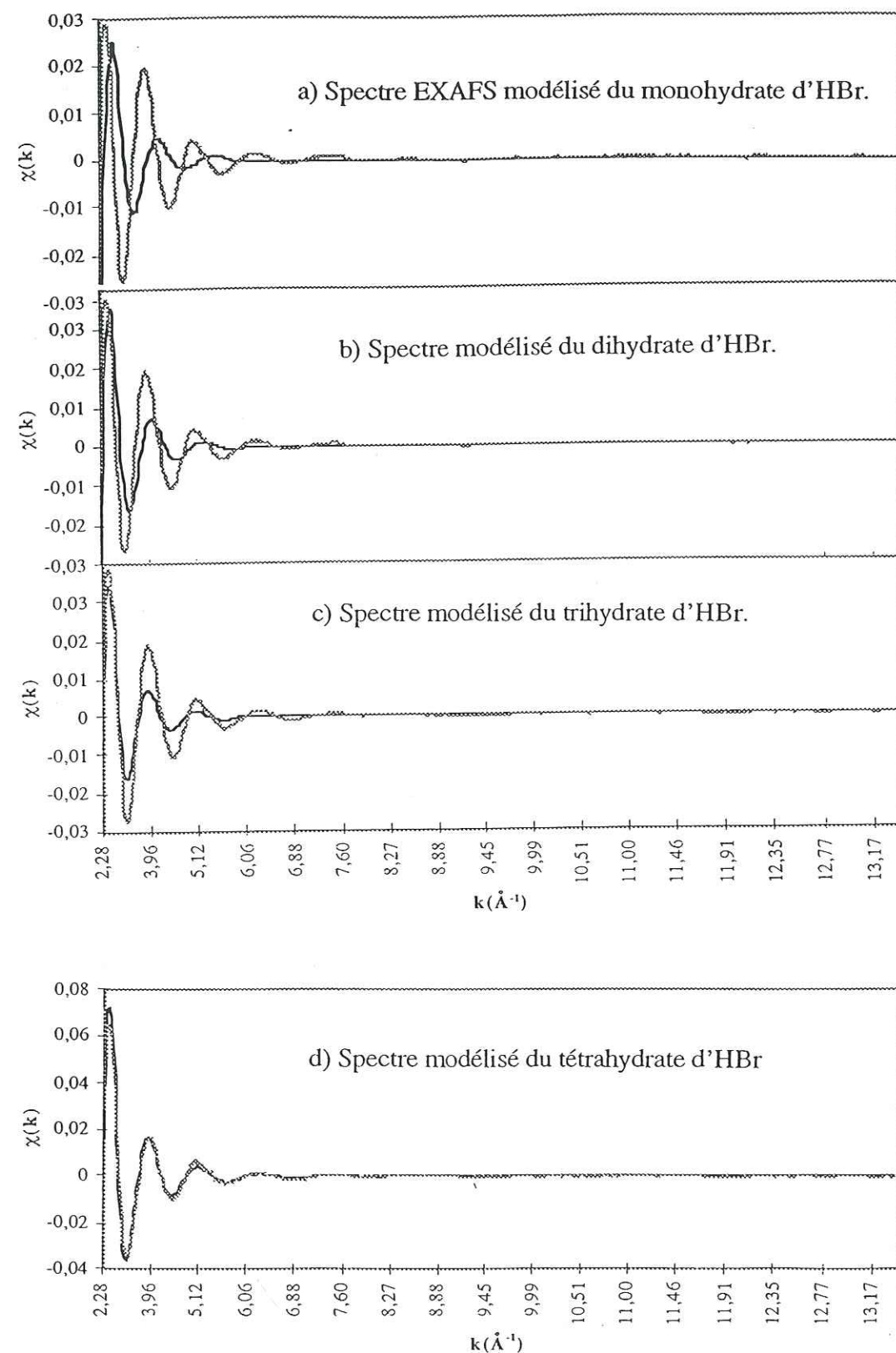


Figure VIII-12. Comparaison des spectres théoriques des hydrates d'HBr (en noir) avec le spectre de la solution de RbBr 0,15 M (en gris) : a) monohydrate ; b) dihydrate ; c) trihydrate ; d) tétrahydrate.

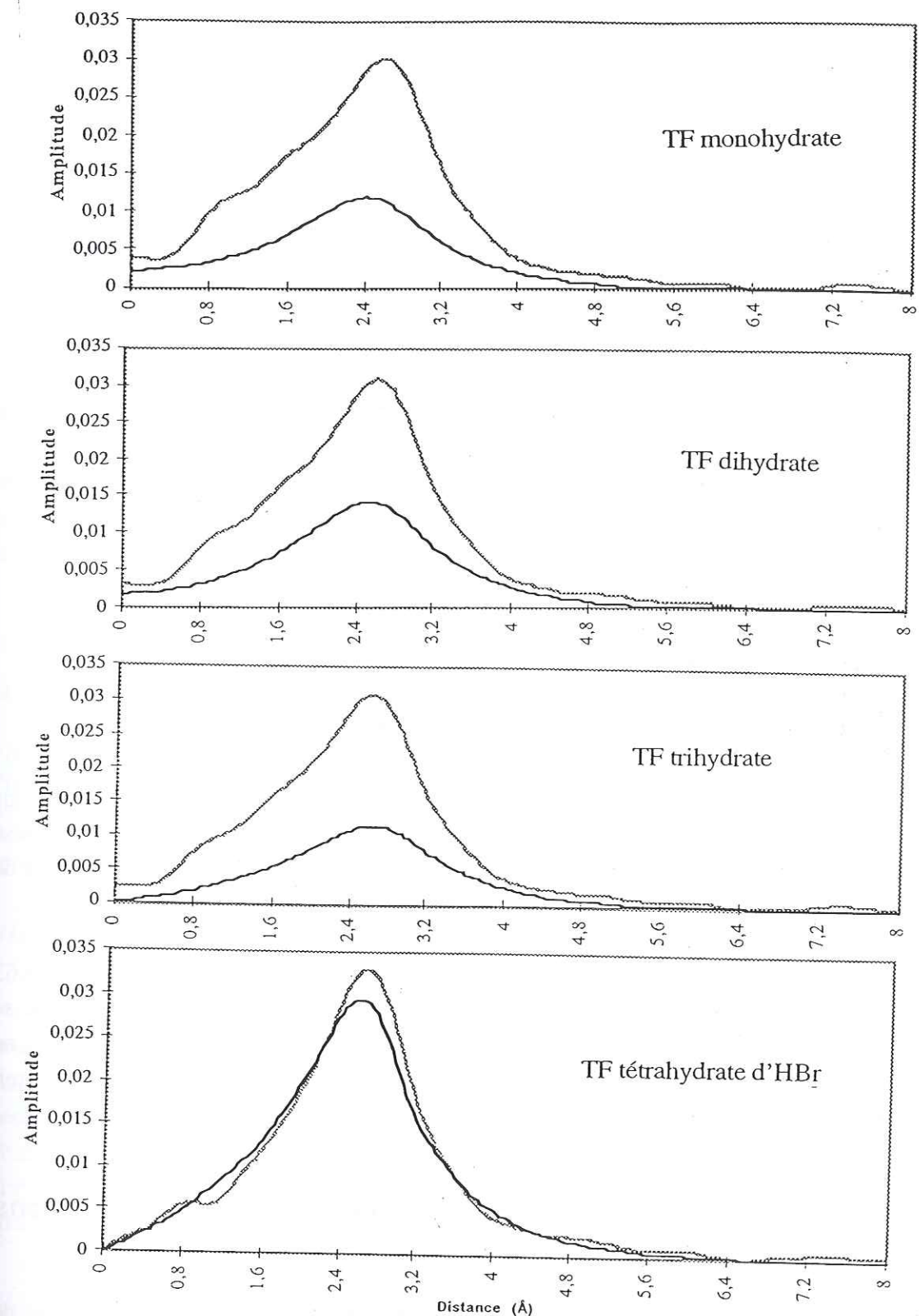


Figure VIII-13. Comparaison des transformées de Fourier des spectres EXAFS des hydrates d'HBr (en noir) avec celle du spectre de la solution de RbBr 0,15 M (en gris).

VIII-6.3 Conclusions sur les possibilités de distinguer les hydrates d'HBr des solutions aqueuses d'HBr par EXAFS.

Nous avons vu au paragraphe 5.3 que l'environnement du brome dans les solutions aqueuses d'HBr concentrées entre $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l ($1,1 \cdot 10^{-5}$ fraction molaire) et 0,63 mol/l ($9,1 \cdot 10^{-3}$ fraction molaire) est comparable à celui dans la solution aqueuse de RbBr 0,15 M. En mode de fluorescence, une réduction d'amplitude apparente des oscillations EXAFS de concentration supérieure à 0,5 mol/l est observée et s'explique par un processus de self-absorption de l'échantillon.

Parmi les spectres des quatre hydrates d'HBr, obtenus par modélisation au paragraphe précédent, seul celui du tétrahydrate est semblable à celui de la solution de RbBr 0,15 M.

Enfin, les spectres des solutions plus concentrées que 0,5 mol/l enregistrés en mode de fluorescence dans le présent travail montrent une réduction d'amplitude apparente caractéristique, qui permet de les distinguer, dans notre configuration expérimentale, des spectres des solutions aqueuses d'HBr plus diluées.

Nous pouvons donc en déduire :

- que les spectres EXAFS des solutions aqueuses d'HBr contenant moins de 0,63 mol/l de brome sont différents des spectres des trois premiers hydrates d'HBr ;
- que ces spectres sont au contraire très proches de celui du tétrahydrate d'HBr.
- que dans les conditions expérimentales de ce travail, les spectres des hydrates et des solutions contenant jusqu'à $6,55 \cdot 10^{-2}$ mol/l se distinguent de ceux des solutions plus concentrées à cause de la réduction de l'amplitude de ces derniers liée au processus d'auto-absorption du signal de fluorescence par l'échantillon.

Notons cependant que les solutions aqueuses d'HBr de concentration inférieure à 0,63 mol/l se solidifient à environ 0°C (cf Figure VIII-14), alors que le tétrahydrate d'HBr ne se forme qu'en-dessous de -55°C. A une température donnée, ces deux types de composés ne peuvent donc coexister : malgré la similitude de leurs spectres EXAFS, la température devrait donc permettre de les distinguer.

VIII-7. Résultats sur la glace formée par givrage de solutions bromées.

La mise au point des expériences de spectroscopie d'absorption X sur les échantillons de glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HBr a été délicate et a été décrite au Chapitre 7. Nous avons pu obtenir des spectres EXAFS exploitables pour deux échantillons de glace.

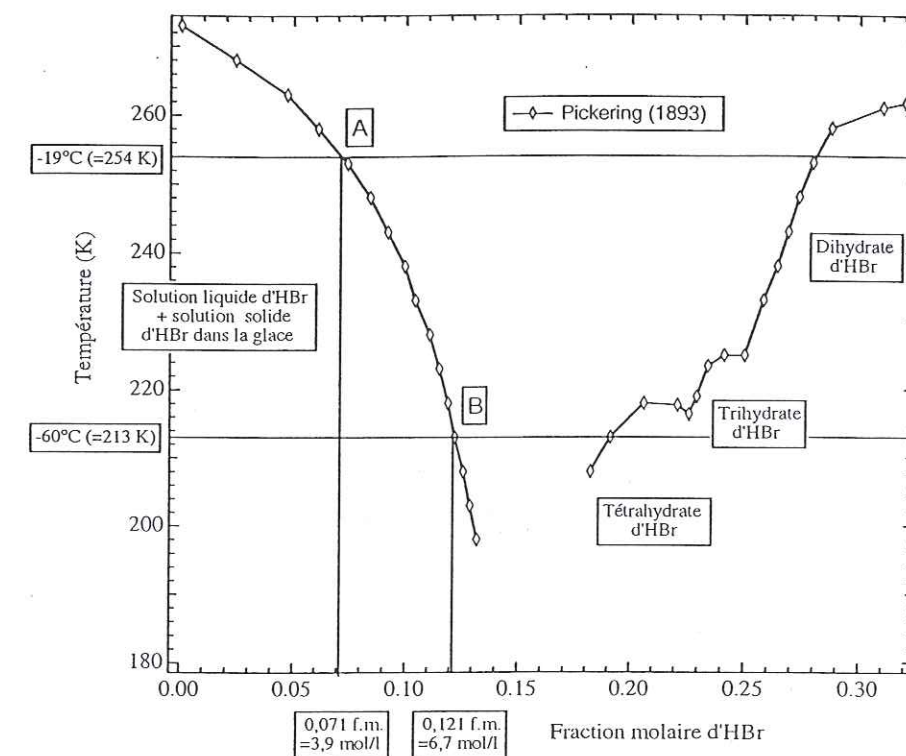


Figure VIII-14. Diagramme de phases température-composition du système HBr/H₂O (d'après Pickering, 1893). Nous avons tracé les droites isothermes à -19°C et -60°C correspondant aux températures des échantillons de glace analysés sur ID26 (cf paragraphe VIII-7). Les points A et B indiqués sur le liquidus correspondent aux solutions concentrées maximales qui peuvent être contenues dans les échantillons de givre, aux températures correspondantes.

VIII-7.1 Givrage à -19°C d'une solution aqueuse d'HBr à 0,5 mol/l.

Le premier échantillon de glace sur lequel nous avons pu obtenir des informations structurales a été réalisé par givrage d'une solution d'HBr à 0,5 mol/l ($9 \cdot 10^{-3}$ fraction molaire) dans un porte-échantillon de type III (cf Chapitre 7) : la solution a été conditionnée à +0,5°C pendant 10 minutes, puis refroidie au rythme de -1°C/mn. Un début de solidification a été observé vers -8°C au moyen d'un théodolithe. La solidification de l'échantillon s'est terminée à -19°C. L'échantillon a été thermalisé pendant 20 minutes à -19°C avant l'enregistrement de son spectre d'absorption X.

Le spectre d'absorption X de la solution utilisée pour fabriquer cet échantillon a été enregistré à 20°C avant le début du refroidissement. Les oscillations EXAFS extraites de ce spectre sont comparées sur la Figure VIII-15 avec celles de l'échantillon de glace enregistré à -19°C. On peut remarquer que ces oscillations sont plus bruitées que les spectres présentés jusqu'ici, à cause notamment d'un processus de diffusion des rayons X par la glace (cf Chapitre

7). Ce bruit est caractérisé par des variations d'amplitude de plus courte fréquence que les oscillations EXAFS. Il est particulièrement fort à grand k car le signal EXAFS a été multiplié par le facteur k lors du traitement. Le bruit n'est donc pas aussi important que ce qu'il apparaît sur la figure. Ce bruit n'est en fait pas très marqué sur les deux premières oscillations (celles qui comptent pour extraire les paramètres structuraux) et ne perturbe donc pas de façon importante l'analyse.

La Figure VIII-15 montre ainsi que les amplitudes des oscillations EXAFS des deux spectres sont différentes, notamment au niveau de leur amplitude. Nous avons vu au paragraphe 5.2 que l'amplitude des oscillations de la solution d'HBr à 0,5 mol/l n'est pas réelle et qu'elle est diminuée à cause du processus d'auto-absorption. L'amplitude des oscillations de l'échantillon de glace étant plus grande, elle est caractéristique d'une solution plus diluée que 0,5 M : la solidification de la solution a apparemment entraîné une modification de la composition de ce composé.

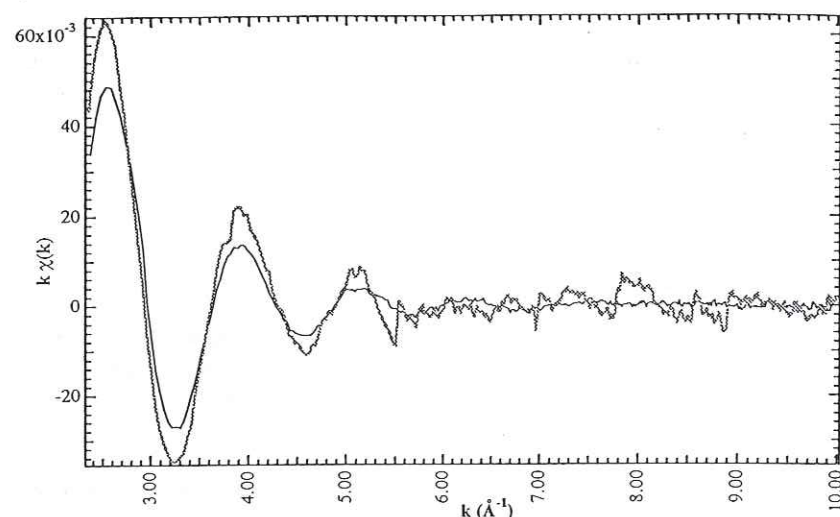


Figure VIII-15. Comparaison des spectres EXAFS d'une solution d'HBr à 0,5 mol/l à 20°C (en noir) et d'un échantillon de glace formé par givrage de cette solution à -19°C (en gris).

Nous avons ajusté le spectre EXAFS théorique habituellement utilisé pour traiter les échantillons liquides (RbBr 0,15 M) avec le spectre expérimental de l'échantillon de givre (Figure VIII-16). L'ajustement est correct sur les deux premières oscillations.

Les paramètres correspondant à cet ajustement sont donnés au Tableau VIII-9 où ils sont comparés avec les paramètres de la solution de référence RbBr 0,15M.

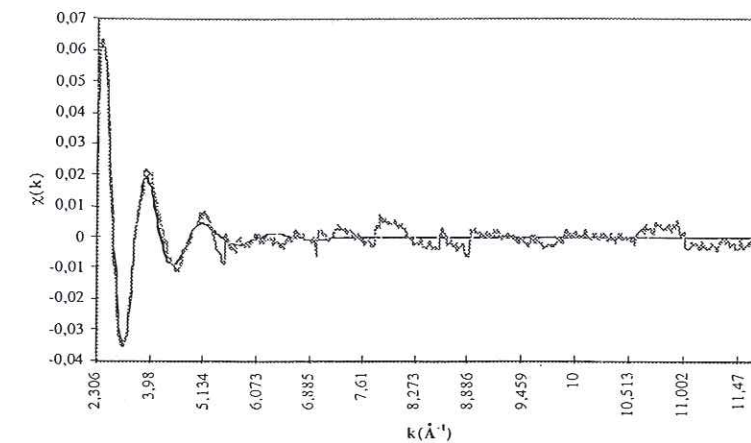


Figure VIII-16. Ajustement des spectres EXAFS théorique (en noir) et expérimental (en gris) pour la glace formée par givrage à -19°C d'une solution d'HBr 0,5 M.

Tableau VIII-9. Comparaison des paramètres structuraux de la solution de RbBr 0,15 M et des paramètres obtenus pour un échantillon de glace formé par givrage d'une solution d'HBr 0,5 mol/l à -19°C.

Paramètres	Glace formée à -19°C par givrage d'une solution d'HBr 0,5 M	Solution de RbBr 0,15 M à -20°C
$R_1 (\text{\AA})$	$3,34 \pm 0,01$	$3,34 \pm 0,01$
$\sigma_1 (\text{\AA})$	$0,20 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,04$
β	0,66	0,81
N_1	$7,1 \pm 1$	$6,9 \pm 1$

L'ajustement du spectre EXAFS de l'échantillon de glace formé par givrage à -19°C d'une solution d'HBr 0,5 mol/l peut ainsi être réalisé avec les paramètres de la solution de RbBr 0,15M.

Ces paramètres sont également ceux que nous avons obtenu en mode de fluorescence pour les solutions d'HBr diluées entre 6.10^{-4} mol/l et $6,55.10^{-2}$ mol/l. En-dessous de la limite inférieure, le rapport signal sur bruit était trop mauvais pour un traitement correct des oscillations EXAFS. Au-dessus de la limite supérieure, le signal enregistré présente une diminution de l'amplitude des oscillations EXAFS due au processus d'auto-absorption, comme c'est le cas pour la solution d'HBr 0,5 M.

Nous pouvons donc en déduire que notre échantillon contient entre 6.10^{-4} mol/l et $6,55.10^{-2}$ mol/l de brome. Or la concentration de la solution utilisée pour fabriquer cet échantillon était de 5.10^{-1} mol/l. Etant donné que les spectres EXAFS de ces deux composés ont été enregistrés dans des conditions expérimentales similaires, nous pouvons donc conclure qu'un dégazage d'HBr s'est produit pendant l'expérience. Le temps d'enregistrement d'un

spectre d'absorption X est égal à 20 minutes, les oscillations EXAFS se situant dans l'intervalle de 2 à 7 minutes après le début de l'enregistrement. Le temps écoulé entre la fin de l'enregistrement du spectre de la solution et le début de l'enregistrement du spectre de la glace est d'environ 1h15. Entre l'enregistrement des oscillations EXAFS des deux composés, il s'est donc écoulé approximativement 1h30. Le dégazage observé a pu se produire pendant ce temps là : il n'est donc pas forcément dû au processus de givrage.

La quantité de matière dégazée n'est pas simple à calculer, d'une part car l'expression du coefficient d'absorption est perturbée par le processus d'auto-absorption de l'échantillon (Tröger et al., 1993 ; Goulon et al., 1982 ; Rose et al., 1997) ; de plus nous ne savons pas sur quelle épaisseur l'échantillon est sondé par le faisceau de rayons X. Le calcul du dégazage n'a donc pas été entrepris dans le cadre de ce travail.

Les résultats obtenus nous permettent de déduire certaines informations sur la structure de l'échantillon de glace. Notons tout d'abord que d'après le diagramme de phases de la Figure VIII-14, les phases susceptibles de constituer l'échantillon sont une solution solide d'HBr dans la glace, des solutions concentrées au maximum à 3,9 mol/l et le dihydrate d'HBr (voire le monohydrate d'HBr, dont le domaine d'existence est attendu à la droite de celui du dihydrate d'HBr). Nos résultats montrent finalement que :

-cet échantillon ne contient pas de poches de solutions d'HBr de concentration supérieure ou égale à 0,5 mol/l (sinon l'amplitude de son signal EXAFS serait réduite par rapport à celle des solutions d'HBr plus diluées que 0,5 mol/l), ni de solutions de concentration plus faible qui se solidifient autour de 0°C : nous pouvons considérer que le brome présent dans l'échantillon est principalement en phase solide ;

-nous avons vu que les spectres EXAFS des hydrates d'HBr calculés théoriquement au paragraphe sont tous différents du spectre EXAFS des solutions d'HBr diluées à moins de 0,5 mol/l, sauf dans le cas du tétrahydrate. Or d'après le diagramme de phases de la Figure VIII-14, le tétrahydrate se forme pour des températures inférieures à -55°C. L'échantillon a été formé à -19°C et son spectre EXAFS a également été enregistré à cette température : nous pouvons donc affirmer que l'échantillon ne contient pas de tétrahydrate. Etant données les différences entre les spectres de cet échantillon et des autres hydrates d'HBr, nous pouvons conclure que l'échantillon ne contient aucun hydrate d'HBr. Notons d'ailleurs que d'après le diagramme de phases, la présence du trihydrate d'HBr dans l'échantillon n'était pas possible car cet hydrate se forme pour des températures inférieures à -48°C (225 K).

Finalement, l'environnement du brome dans cet échantillon de givre est similaire à celui des solutions d'HBr diluées : le brome semble être réparti de façon homogène dans cet échantillon.

Nous avons vu au Chapitre 2 quels sont les sites d'incorporation possibles d'HBr dans la glace. Les distances et les nombres de coordination associés à ces sites (intertitiels et

substitutionnels) sont comparés au Tableau VIII-10 avec les paramètres structuraux que nous avons obtenu pour notre échantillon.

Tableau VIII-10. Distances du brome à ses premiers voisins et des nombres de coordination associés pour les différents sites d'incorporation possibles dans la glace. Ces valeurs sont comparées aux paramètres structuraux obtenus pour l'échantillon de glace formé par givrage d'une solution d'HBr 0,5 M à -19°C.

Paramètres	Site substitutionnel de la glace	Site interstitiel tétraédrique de la glace	Site interstitiel octaédrique de la glace	Echantillon de givre
$R_1(\text{\AA})$	$\geq 3,28^*$	$\geq 3,28^*$	$\geq 3,28^*$	$3,34 \pm 0,1 \text{ \AA}$
N_1	4	4	6	$7,1 \pm 1$

* Le signe \geq signifie que le réseau cristallin de la glace peut être déformé par la présence du brome à cause notamment de la taille de cet élément (cf Chapitre 2).

D'après le Tableau VIII-10, il semble donc plus probable que le brome présent dans l'échantillon de givre soit incorporé majoritairement dans les sites interitiels octaédriques que dans les autres sites cristallographiques de la glace.

En conclusion, le givrage d'une solution aqueuse d'HBr 0,5 M à -19°C dans nos conditions expérimentales semble conduire aux faits suivants : d'une part, à un dégazage d'HBr avant la solidification totale de cette solution ; et d'autre part, à la formation de glace dans laquelle HBr est incorporé de façon homogène, préférentiellement dans des sites interitiels octaédriques, sous la forme d'une solution solide d'HBr contenant entre 6.10^{-4} mol/l et $6,55.10^{-2}$ mol/l de brome.

VIII-7.2 Givrage d'une solution aqueuse d'HBr à $6,55.10^{-2}$ mol/l à -60°C.

Le deuxième échantillon de glace analysé a été formé par givrage d'une solution d'HBr $6,55.10^{-2}$ mol/l dans un porte-échantillon de type IV (cf Chapitre 7). Le spectre EXAFS de cet échantillon a été enregistré à environ -60°C. A -30°C, l'échantillon était déjà totalement solidifié mais la température exacte de la solidification n'a pas pu être mesurée. Le refroidissement de +20°C à -60°C a été réalisé au rythme de -5°C/mn. L'échantillon a été thermalisé à -60°C pendant 20 minutes avant l'enregistrement du spectre.

L'ajustement du spectre EXAFS théorique au spectre de l'échantillon de glace est montré sur la Figure VIII-17. Il est bon sur les deux premières oscillations et est ainsi acceptable, malgré un bruit important à plus grand k (le signal EXAFS étant multiplié par k). Celui-ci,

comme dans le cas précédent, est probablement dû à la diffusion des rayons X dans la glace mais n'a pas de conséquence importante quant au traitement de notre spectre expérimental.

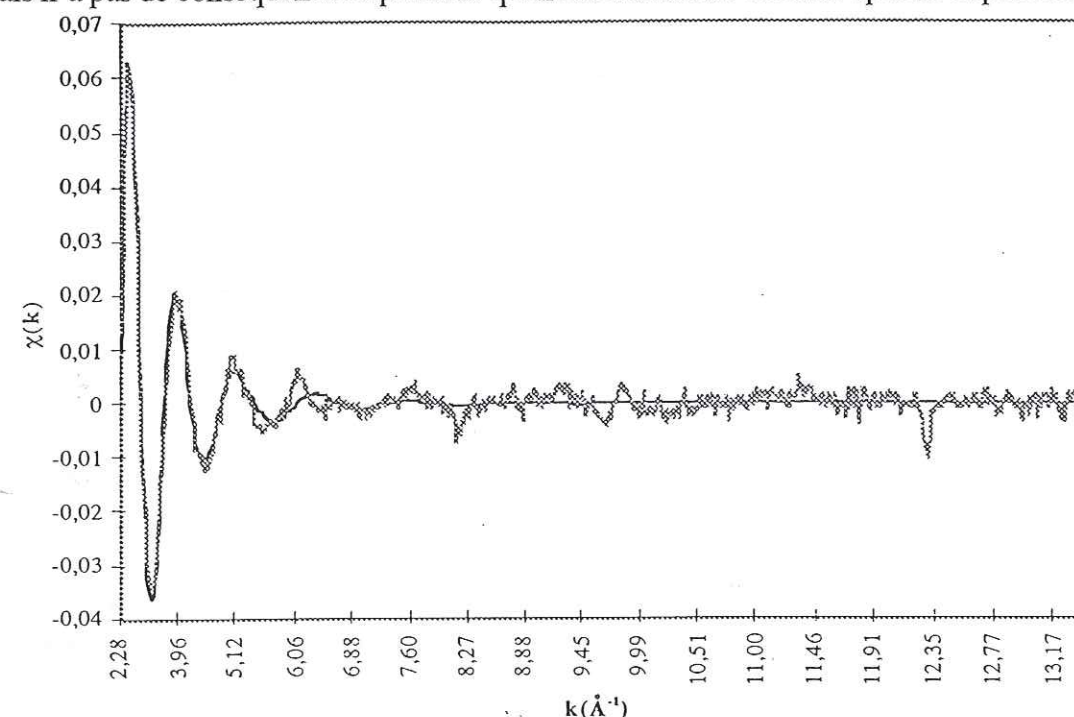


Figure VIII-17. Ajustement du spectre EXAFS théorique (en noir) au spectre de l'échantillon de glace formé par givrage d'une solution d'HBr $6,55 \cdot 10^{-2}$ mol/l à $T \geq -30^\circ\text{C}$ (en gris). Le spectre a été enregistré à -60°C .

Les paramètres correspondant à l'ajustement sont donnés dans le Tableau VIII-11, où ils sont comparés avec ceux de la solution de référence RbBr 0,15M.

Tableau VIII-11. Comparaison des paramètres structuraux de l'échantillon de glace formé par givrage d'une solution d'HBr $6,55 \cdot 10^{-2}$ mol/l à $T \geq -30^\circ\text{C}$ avec ceux de la solution RbBr 0,15 M. Le spectre de l'échantillon de glace a été enregistré à -60°C .

Paramètres	Echantillon de glace n°2	Solution de RbBr 0,15 M à $\sim 20^\circ\text{C}$
R_1 (Å)	$3,36 \pm 0,01$	$3,34 \pm 0,01$
σ_1 (Å)	$0,20 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,04$
β	0,90	0,81
N_1	$6,9 \pm 1$	$6,9 \pm 1$

De même que pour l'échantillon de glace précédent, l'ajustement du spectre EXAFS de ce deuxième échantillon de glace peut être réalisé avec les paramètres de la solution de RbBr 0,15 M, qui sont également ceux des solutions d'HBr contenant entre $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l et $6,55 \cdot 10^{-2}$ mol/l de brome.

Les phases susceptibles de constituer notre échantillon sont situées sur la droite isotherme tracée à -60°C sur le diagramme de phases de la Figure VIII-14. Il s'agit d'une

solution solide d'HBr dans la glace, de solutions concentrées au maximum à 6,7 mol/l et du tétrahydrate d'HBr ainsi que peut-être les autres hydrates d'HBr, dont les domaines d'existence ne sont pas connus à -60°C . L'ajustement du spectre expérimental, réalisé ci-dessus avec les paramètres structuraux d'une solution de RbBr 0,15 M, serait également possible avec les paramètres structuraux du tétrahydrate d'HBr et par contre impossible avec ceux des mono-, di- et tri-hydrates (cf paragraphe VII-6.3). Nous pouvons en conclure les points suivants sur la structure de l'échantillon :

- l'échantillon ne contient pas de poches de solutions de concentration égale ou supérieure à 0,5 mol/l car l'amplitude de ses oscillations EXAFS ne sont pas saturées ; il ne contient pas non plus de poches de solutions moins concentrées car ces solutions gèlent à environ 0°C alors que le spectre a été enregistré à -60°C . Le brome détecté dans l'échantillon est donc en phase solide.
- il ne contient pas de mono-, de di- ou de trihydrate d'HBr.
- l'échantillon de glace peut être formé d'une solution solide d'HBr contenant entre $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l et $6,55 \cdot 10^{-2}$ mol/l de brome préférentiellement dans des sites interstitiels octaédriques (cf paragraphe VII-7.1).
- il peut également contenir du tétrahydrate d'HBr.
- il n'est pas possible de conclure sur un éventuel dégazage de l'échantillon.

En conclusion, nous pouvons dire que dans cet échantillon le brome forme une ou plusieurs phases solides. Dans le cas d'un échantillon homogène, la phase constitutrice serait une solution solide d'HBr ; dans le cas d'un échantillon hétérogène, on pourrait avoir un mélange de tétrahydrate d'HBr et de solution solide d'HBr de concentration inférieure à $6,55 \cdot 10^{-2}$ mol/l (soit environ $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/mol). Cependant étant donné que les hydrates sont des phases concentrées en brome au minimum à 0,14 mol/mol, soit nettement au-dessus de la limite de 0,5 mol/l (environ $9,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) à laquelle semble apparaître le phénomène d'auto-absorption, on peut penser que les spectres expérimentaux des hydrates d'HBr montreront une atténuation d'amplitude due au processus d'auto-absorption. L'absence de cette diminution sur notre spectre expérimental suggère que le tétrahydrate d'HBr n'est pas présent dans l'échantillon analysé, et que celui-ci est plutôt constitué d'une solution solide d'HBr moins concentrée que 0,5 mol/l. Ces hypothèses restent cependant à vérifier, notamment par l'enregistrement des spectres des hydrates d'HBr.

VIII-7.3 Conclusion des expériences d'EXAFS sur l'environnement du brome dans la glace.

Les résultats d'EXAFS que nous venons d'exposer sur l'environnement du brome dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses bromées surfondues nous amènent aux conclusions suivantes :

- à -19°C , HBr semble former une solution solide dans la glace. Nos mesures suggèrent qu'il s'est produit un dégazage pendant la solidification : la concentration de la solution initiale est

égale à 0,5 M et celle mesurée dans la glace semble être comprise entre 6.10^{-4} et $6,55.10^{-2}$ M. Le coefficient de rétention Γ est ainsi compris entre 0,0012 et 0,131. Une valeur plus précise de Γ pourrait être obtenue par des calculs à partir des valeurs des coefficients d'absorption. Cependant la valeur de ce coefficient pour l'échantillon composé d'une solution d'HBr 0,5 M ne pourra être connue qu'après calcul de la correction qu'il est nécessaire d'apporter à l'expression classique de ce paramètre, suite aux effets du processus d'auto-absorption de l'échantillon (Rose et al., 1997 ; Tröger et al., 1993).

Nous pouvons constater que Γ est ici plus faible que les valeurs que nous avons mesurées pour ce paramètre lors de nos expériences par chromatographie ionique (cf paragraphe VIII-2) : cela pourrait être en partie expliqué par des conditions de solidification des échantillons différentes (conductivité du support, refroidissement...). De plus, l'épaisseur de l'échantillon sondée lors de nos expériences d'EXAFS n'est pas connue : cette épaisseur pourrait être de l'ordre d'une centaine de microns (A.M. Flank², communication personnelle) alors que la taille des échantillons de chromatographie ionique est de l'ordre de 2,5 mm. Dans le cas de l'EXAFS, nous avons donc peut-être sondé en quelque sorte uniquement une couche superficielle de l'échantillon, dans laquelle les échanges d'HBr avec la phase gazeuse environnante pourraient être plus grands relativement à ceux qui peuvent se produire dans des échantillons de plus gros volume, comme les gouttelettes utilisés pour nos expériences de chromatographie ionique. Cela expliquerait en partie pourquoi le dégazage d'HBr serait plus important dans le cas du présent échantillon que dans ceux utilisés pour les mesures de chromatographie ionique.

Néanmoins, l'intervalle de valeurs de Γ estimé pour le présent échantillon suggère, bien qu'à notre connaissance la solubilité thermodynamique d'HBr dans la glace ne soit pas connue, qu'HBr est sans doute incorporé en sursaturation dans la glace, pour des raisons similaires à celles que nous avons évoquées au paragraphe VIII-2.

-A -60°C, la glace formée par givrage d'une solution à $6,55.10^{-2}$ mol/l d'HBr, ne contient pas de poches de solution bromée de concentration égale ou supérieure à 0,5 mol/l, ni de mono-, di- et tri-hydrates d'HBr. Notre interprétation est cependant limitée par le fait que les signaux EXAFS du tétrahydrate d'HBr théorique et de la solution solide d'HBr dans la glace sont similaires. Nous ne pouvons donc pas conclure si l'échantillon est composé uniquement d'une solution solide ou bien si les deux phases coexistent, comme cela est possible à -60°C. Cependant comme nous l'avons souligné au paragraphe précédent, le spectre expérimental du tétrahydrate d'HBr devrait vraisemblablement être altéré par le processus d'auto-absorption. Etant donné que nous n'avons pas observé d'altération, il semble plus probable que dans l'échantillon, le brome se trouve principalement sous forme d'une solution solide d'HBr.

En conclusion, ces expériences préliminaires sont très novatrices puisqu'elles apportent les premières informations obtenues sur l'environnement du brome dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses surfondues, qui était jusqu'ici inconnu à notre connaissance. A -19°C, nos résultats montrent donc qu'HBr serait incorporé dans la glace sous forme d'une

² Anne-Marie Flank est spécialiste d'EXAFS au LURE (Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique).

solution solide sursaturée. L'application de ce résultat au devenir du brome dans le manteau neigeux est présentée ci-dessous.

VIII-8. Applications atmosphériques.

Au sein des nuages mixtes où coexistent des gouttelettes surfondues et de la glace, des gaz traces comme HBr et HCl peuvent être piégés dans la glace, lors du givrage de ces gouttelettes sur les cristaux de glace précipitant, ou animés par les mouvements de convection de l'air. Lorsque leur taille approche 0,5 mm, ces cristaux précipitent, et lorsqu'ils ne fondent pas, ils constituent le manteau neigeux.

Le manteau neigeux peut recouvrir jusqu'à 40% des terres émergées (Foster et Rango, 1982). Le devenir des gaz traces incorporés dans la glace qui constitue ce manteau est mal compris, notamment la répartition de ces espèces entre la phase solide et la phase gazeuse. Les travaux de Hanot et Dominé (1999) ont montré que la surface spécifique de la neige au sol pouvait être grande (jusqu'à $2\text{m}^2/\text{g}$), ce qui peut en partie s'expliquer par la présence de microgouttelettes de givre à la surface des cristaux de glace. Ces gouttelettes sont suffisamment espacées les unes des autres pour conserver en partie leur identité sur le cristal, donnant à la surface de la glace une morphologie spongieuse (Figure VIII-18).

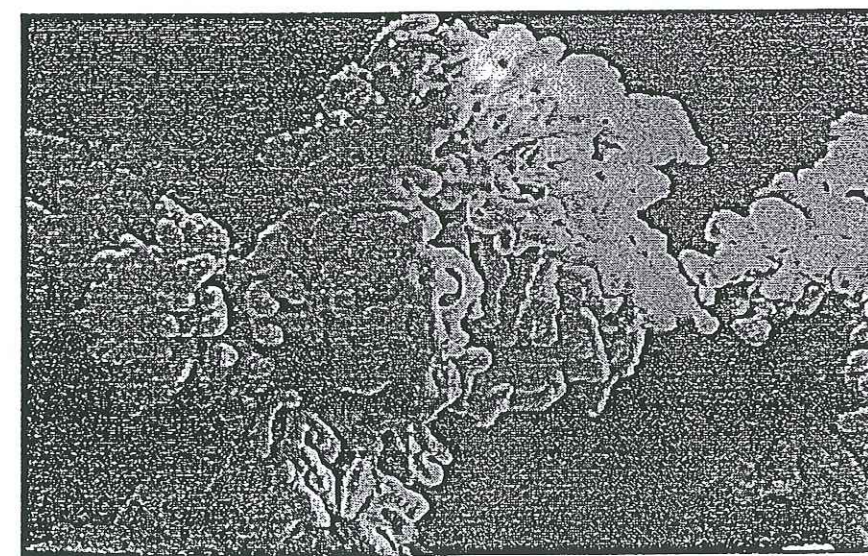


Figure VIII-18. Agrandissement d'un cristal de glace à la surface duquel ont givré des microgouttelettes surfondues (environ 10 à 40 μm), qui donnent à cette surface une morphologie spongieuse (Hanot-Rey et Dominé, 1999).

La surface d'échange possible d'espèces traces entre la phase solide et la phase gazeuse environnante est donc potentiellement importante. Les mécanismes pouvant conduire à ces échanges sont les suivants :

- la diffusion de l'espèce trace à travers le volume de la glace vers l'interface air/solide, suivie de dégazage. La vitesse de cette diffusion dépend de la forme sous laquelle le gaz est incorporé dans la glace : par exemple dans le cas d'HCl, le coefficient de diffusion est plus faible dans le réseau cristallin ($D=10^{-12}$ cm²/s) qu'aux joints de grains ($D=10^{-5}$ cm²/s) (Thibert, 1996).
- le métamorphisme du manteau neigeux : le gradient de température présent dans le premier mètre du manteau neigeux (Figure VIII-19) induit des cycles de sublimation/condensation qui remobilisent la plupart de la matière de la glace, y compris les solutés (Brun et al., 1989).

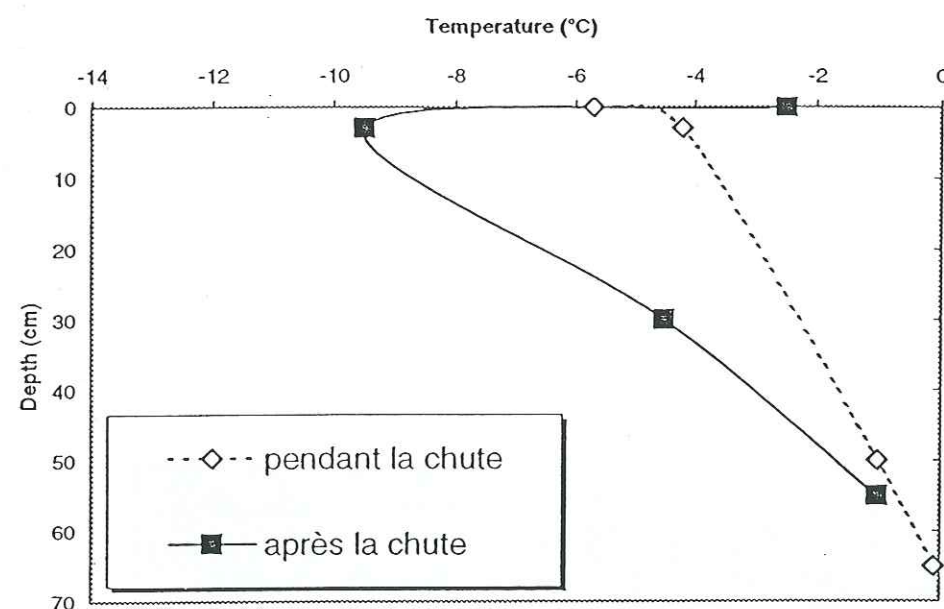


Figure VIII-19. Exemples de gradients de température dans le manteau neigeux : pendant une chute de neige, et lors d'une matinée ensoleillée (d'après Hanot et Dominé, 1999).

Nos résultats préliminaires d'EXAFS suggèrent qu'HBr est incorporé sous forme d'une solution solide sursaturée dans la glace formée par givrage d'une solution d'HBr 0,5 M à -19°C. Cette température se rencontre dans les nuages mixtes. On peut donc penser qu'HBr est incorporé sous cette forme dans les nuages lors du processus de givrage de microgouttelettes surfondues sur les cristaux de glace. Après précipitation de ces cristaux, HBr est présent dans la glace du manteau neigeux et peut alors diffuser à travers le réseau de la glace vers la surface de ce solide et dégazer, ou bien se sublimer dans la phase gazeuse par métamorphisme du manteau neigeux.

Le coefficient de diffusion d'HBr dans la glace D_{HBr} n'est pas connu. Cependant HBr étant un acide fort comme HCl, et le rayon ionique du brome étant plus élevé que celui de l'ion chlorure (1,95 Å et 1,81 Å d'après Pascal, 1960), nous pouvons estimer en première

approximation que $D_{HBr} \leq D_{HCl}$. Nous ferons la même hypothèse pour le coefficient de diffusion par les joints de grains de la glace.

Nous pouvons considérer le cas d'une microgouttelette de givre présente sur un cristal de glace de la surface du manteau neigeux (cf Figure VIII-18), d'une taille moyenne de 20 µm de diamètre. Dans le cas d'une diffusion en phase solide, le temps de parcours d'HBr dans la glace, entre le centre de la gouttelette et sa surface, est donné par :

$$t = \frac{x^2}{D_{HBr}}$$

Si HBr est incorporé de façon homogène sous forme d'une solution solide sursaturée, en prenant $D_{HBr}=10^{-12}$ cm²/s, son temps de parcours sera de 11,5 jours. Si par contre il avait été incorporé sous forme de poches de liquide concentré, sa diffusion vers la surface se serait faite par les joints de grains. En prenant en première approximation $D_{HBr}=10^{-5}$ cm²/s, son temps de parcours aurait alors été égal à 0,1 s. Le Tableau VIII-13 donne une comparaison des temps de parcours d'HBr calculés pour la diffusion dans le volume de la glace et par les joints de grains de ce solide, et du temps caractéristique du processus de métamorphisme du manteau neigeux.

Ce tableau montre que les échelles de temps sont totalement différentes dans les 3 processus. D'après nos résultats, HBr étant incorporé sous forme de solution solide dans la glace, son devenir sera donc contrôlé par le métamorphisme du manteau neigeux qui est bien plus rapide que la diffusion dans le réseau de la glace. Si par contre HBr avait été incorporé aux joints de grains, le processus de diffusion aux joints de grains aurait été le facteur principal de la mobilité d'HBr dans la glace. Nos résultats préliminaires d'EXAFS semblent éliminer cette dernière hypothèse et suggèrent que l'étude des processus se produisant lors du métamorphisme de la neige doit être approfondie pour comprendre l'évolution des espèces traces incorporées dans la glace.

Tableau VIII-13. Comparaison des temps de parcours d'HBr par diffusion dans le volume de la glace et aux joints de grains pour une microgouttelette de 20 µm de diamètre, et du temps caractéristique des processus de redistribution d'HBr par le métamorphisme du manteau neigeux.

Diffusion dans le réseau de la glace	Métamorphisme du manteau neigeux	Diffusion par les joints de grains de la glace
11,5 jours	24 heures	0,1 seconde

VIII-9. Conclusion de cette étude.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats que nous avons obtenu sur l'incorporation d'HBr et d'HCl dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HX surfondues (X=Br ou Cl).

Le coefficient de rétention d'HCl et d'HBr dans la glace a été mesuré entre -15°C et -90°C pour des gouttelettes givrée d'environ 2,5 mm de diamètre de différentes concentrations (de $6,85 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 0,818 mol/l pour HCl, et de $5,96 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 0,323 mol/l pour HBr). Les mesures indiquent que ce coefficient est élevé ($\geq 51\%$ pour HCl et $\geq 65\%$ pour HBr). Ainsi dans les conditions de ces expériences, les gaz semblent être piégés dans la glace dans des quantités bien supérieures à leur solubilité thermodynamique dans ce solide, comme nous le discutons au paragraphe VIII-7.1.

Comme nous l'avons dit dans l'introduction de ce chapitre, nous avons uniquement travaillé avec HBr en EXAFS et les résultats obtenus sont préliminaires. Les formes sous lesquelles ce gaz est incorporé dans la glace lors du givrage de solutions aqueuses d'HBr surfondues sont a priori analysables par EXAFS, à condition de pouvoir distinguer les environnements du brome dans les différentes phases que cet élément est susceptible de former dans la glace : une solution solide d'HBr qui peut être sursaturée, des solutions concentrées d'HBr et des hydrates d'HBr (mono, di, tri et tétrahydrates d'HBr). Nos résultats montrent qu'en mode de fluorescence où le phénomène d'auto-absorption se produit pour les échantillons concentrés en brome, les spectres des mono, di et trihydrates d'HBr, ceux des solutions de concentration égale ou supérieure à 0,5 M et ceux de solutions solides de concentration inférieure à 0,5 M sont tous différents. Ces phases sont donc identifiables individuellement. Seuls le spectre théorique du tétrahydrate d'HBr et les spectres expérimentaux des solutions solides moins concentrées que 0,5 M sont trop proches pour être différenciables : théoriquement, ces phases ne peuvent donc pas être distinguées par EXAFS. Cependant la concentration de brome dans le tétrahydrate étant au-dessus de la concentration limite de 0,5 M à laquelle apparaît le processus d'auto-absorption, on peut penser que l'amplitude du spectre expérimental du tétrahydrate sera diminuée par ce processus et qu'il sera ainsi possible de distinguer le tétrahydrate d'HBr des solutions solides d'HBr.

Ainsi ces résultats montrent qu'actuellement, l'EXAFS doit permettre de caractériser l'environnement du brome dans la glace sauf dans les domaines de température où le tétrahydrate d'HBr et une solution solide de concentration inférieure à 0,5 M peuvent coexister. Pour travailler dans ces domaines, il sera tout d'abord nécessaire d'enregistrer le spectre expérimental du tétrahydrate d'HBr. Ce solide est cependant très difficile à nucléer et étant donné le temps alloué nous n'avons pas pu réaliser un tel solide et enregistrer son spectre à l'ESRF. Nous avons été confrontés au problème de la distinction entre le tétrahydrate d'HBr et d'une solution solide d'HBr lors de l'analyse de l'un des deux échantillons de glace dont nous avons pu exploiter les oscillations EXAFS. En effet, le spectre EXAFS d'un échantillon de glace formée par givrage d'une solution d'HBr à $6,55 \cdot 10^{-2}$ mol/l, enregistré à -60°C, est très proche de celui du tétrahydrate d'HBr et donc également de celui d'une solution solide de

concentration inférieure à 0,5 M. On ne peut donc pas dire actuellement si l'échantillon analysé est homogène (constitué d'une solution solide) ou hétérogène (constitué d'une solution solide et de tétrahydrate d'HBr), même si, pour les raisons données ci-dessus, l'hypothèse de la solution solide est la plus vraisemblable. Cela démontre une limitation actuelle de l'EXAFS quant à la détermination de l'environnement du brome dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HBr surfondues.

Dans le deuxième échantillon de glace analysé, la forme sous laquelle le brome a été incorporé a pu être déterminée de façon plus certaine. Cet échantillon a été formé par givrage d'une solution aqueuse à 0,5 M d'HBr à -19°C. L'analyse EXAFS semble montrer que le brome est incorporé sous la forme d'une solution solide sursaturée de concentration comprise entre $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l et $6,55 \cdot 10^{-2}$ mol/l dans laquelle le brome occuperait plutôt des sites interstitiels octaédriques. Il apparaît cependant que la majeure partie du brome initialement contenu dans la solution est dégazé car d'après nos estimations le coefficient de rétention est compris entre 0,12% et 13,1%.

Le dégazage observé ici est plus important que dans le cas des mesures de chromatographie ionique. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les conditions de solidification de la glace ne sont pas vraiment similaires, mais également par le fait que lors des expériences d'EXAFS nous n'avons peut-être sondé que la couche superficielle des échantillons, où les échanges avec l'air seraient plus rapides que dans le volume de la glace. L'épaisseur de glace donnant le signal EXAFS enregistré pourrait sans doute être calculée (A.M. Flank, communication personnelle).

L'application de ce dernier résultat à la chimie du manteau neigeux présent à nos latitudes semble mettre en évidence que le partage d'HBr entre la glace et l'air environnant n'est pas contrôlé par la diffusion en phase solide mais par le métamorphisme de la neige. Plutôt que les processus de diffusion dans le réseau de la glace, c'est donc la chimie et la dynamique associées au transfert des espèces lors du métamorphisme du manteau neigeux qu'il semble nécessaire d'étudier pour comprendre l'évolution post-dépôt des espèces piégées dans la glace.

Ces résultats préliminaires sont donc novateurs dans le sens où ils montrent que l'EXAFS est une technique qui peut être utilisée pour étudier le devenir de gaz traces incorporés dans la glace atmosphérique. Nos travaux pourront être poursuivis par l'étude EXAFS de l'environnement du brome dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses surfondues pour des concentrations plus faibles, caractéristiques de celles rencontrées dans la troposphère.

80

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.

Conclusions et perspectives.

L'objectif principal de cette étude était de contribuer à la compréhension de l'impact de la glace sur la chimie atmosphérique, en étudiant expérimentalement les mécanismes d'incorporation de gaz traces dans la glace dans les deux modes de formation de ce solide rencontrés dans les nuages (co-condensation et givrage).

* Bilan et perspectives du travail effectué sur le mode de co-condensation.

En ce qui concerne le mécanisme de co-condensation, notre travail expérimental a consisté à mettre au point un dispositif de spectroscopie infrarouge permettant d'étudier les interactions entre HCl et H₂O à une température caractéristique de la stratosphère polaire hivernale (190 K). Il s'agissait de caractériser les mécanismes d'incorporation d'HCl dans la glace lors de ce mode de formation et d'utiliser ces résultats pour mieux comprendre la composition et la morphologie des particules constituant les nuages stratosphériques polaires (PSCs) : la détermination de ces paramètres est importante pour la quantification des réactions chimiques hétérogènes qui se déroulent à la surface des particules des PSCs et qui conduisent à la destruction de l'ozone stratosphérique polaire (Ravishankara et Hanson, 1996). HCl a été choisi comme gaz d'étude car il est impliqué dans plusieurs de ces réactions (Solomon et al., 1986 ; Mc Elroy et al., 1986 ; Hanson et Ravishankara, 1992).

La plupart des travaux antérieurs menés par spectroscopie infrarouge sur les interactions entre HCl et H₂O en phase solide ont été effectués à des températures plus faibles que 190 K et ne sont donc pas forcément représentatifs de la stratosphère polaire hivernale (Koehler et al., 1993 ; Delzeit et al., 1993 ; Ritzhaupt et Devlin, 1991 ; Banham et al., 1995). A 190 K, la stabilisation de films de glace formés par condensation de vapeur d'eau (en présence ou non d'HCl gazeux) est une étape expérimentale difficile : à plus de 160 K la pression de vapeur saturante de la glace est relativement élevée et ce solide se sublime très rapidement (Haynes et al., 1992). Notre dispositif expérimental de spectroscopie infrarouge, basé sur une cellule de dépôt de volume réduit facilitant l'équilibre entre la glace et sa vapeur saturante, nous a permis de mettre au point une technique de fabrication de films de glace par condensation de vapeur

d'eau à 190 K. Nous sommes ainsi en mesure de stabiliser des dépôts de glace pendant plusieurs heures à cette température. La glace formée selon cette technique est cristalline, de structure hexagonale I_h . Cette structure correspond à celle attendue pour la glace présente dans la troposphère et dans la stratosphère (Hobbs, 1974).

Au moyen de ce dispositif, nous avons pu étudier la composition et la structure de solides formés par condensation de mélanges gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 5:1 et $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:n avec $10 \leq n \leq 200$ à 190 K. Nos résultats montrent que les solides formés sont différents des phases prévues par l'équilibre thermodynamique, qui sont des hydrates d'HCl et une solution solide cristalline d'HCl dans la glace. Deux cas sont à distinguer : d'une part, la condensation du mélange $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 5:1 conduit à la formation d'un solide désordonné qui se réorganise relativement rapidement en un solide quasi-cristallin proche du dihydrate d'HCl. Pour les autres mélanges, des solides mal organisés de composition non déterminée sont également formés, mais leur structure n'évolue pas après le dépôt. Ces solides semblent avoir incorporé HCl de façon homogène dans leur volume par un processus de solvation ionique impliquant plusieurs molécules d'eau. Ce processus est probablement à l'origine du désordre structural de ces solides par rapport à l'ordre cristallin de la glace I_h (qui se forme par condensation de vapeur d'eau pure à la même température) et résulte en une désorganisation croissante de ces solides avec la quantité d'HCl qu'ils ont incorporé. Dans ces composés, HCl serait ainsi dissocié sous forme d'ions hydronium hydratés $\text{H}_{2y+1}\text{O}_y^+$ et d'ions chlorures Cl^- .

La réorganisation structurale des solides après dépôt semble être contrôlée par la cinétique de diffusion des espèces ioniques $\text{H}_{2y+1}\text{O}_y^+$ et Cl^- dans le volume ainsi que par le relargage de composés en phase gazeuse. La température est vraisemblablement trop faible pour activer suffisamment cette diffusion et conduire à la cristallisation des composés formés par dépôt de mélanges gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:n $n \geq 10$. Ces solides conservent ainsi une morphologie désordonnée après le dépôt.

Nous avons appliqué nos résultats de spectroscopie infrarouge à la physico-chimie de la stratosphère polaire hivernale à 190 K, dans laquelle le rapport des pressions partielles d'HCl et d' H_2O est égale à 1/2500. Ce rapport est donc 12,5 fois plus faible que le plus petit que nous avons étudié (1/200). Cependant, dans le solide que nous avons formé par condensation du mélange $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:200, l'interaction entre HCl et H_2O était suffisamment forte pour supposer qu'elle le serait également dans un solide formé par condensation d'un mélange gazeux 12,5 fois moins concentré en HCl. L'extrapolation de nos résultats semble ainsi montrer qu'HCl est vraisemblablement ionisé sur les surfaces des particules de glace constituant un certain type de PSCs (le type II). Les formes réactives d'HCl impliquées dans les réactions hétérogènes se déroulant sur ces surfaces seraient ainsi des ions hydronium éventuellement hydratés H_xO_y^+ et des ions chlorures Cl^- : d'après les travaux antérieurs de Banham et al. (1995), de Gertner et Hynes (1996) ou encore de Delzeit et al. (1993), cette dissociation ionique était supposée se produire, mais elle n'avait jamais été mise en évidence à 190 K. Ce résultat pourrait permettre de mieux quantifier les réactions hétérogènes dans lesquelles HCl est impliqué. De plus, nos résultats suggèrent que la glace constituant les particules des PSCs de type II n'est peut-être pas

aussi bien cristallisée que la glace I_h , au contraire de ce qui est actuellement admis dans la littérature (Goodman et al., 1989). En effet, lors de sa formation par condensation de vapeur d'eau, la glace constituant ces particules pourrait incorporer des gaz traces dans son volume par un mécanisme de co-condensation. L'extrapolation de nos résultats suggère que cette incorporation entraînerait la création de défauts morphologiques dans le réseau de la glace. L'existence de tels défauts dans le volume s'accompagne de défauts de surface : ceux-ci peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés catalytiques des surfaces des particules des PSCs de type II (Tersoff, 1996 ; Wolf, 1997). L'existence de tels défauts n'a jamais été prise en compte dans les travaux antérieurs menés sur la détermination des paramètres intervenant dans la quantification des réactions hétérogènes qui se déroulent à la surface des particules des PSCs de type II : en effet, ces paramètres (coefficients de collage, surface spécifique) ont été mesurés sur des surfaces de glace I_h formée par condensation de vapeur d'eau pure (Hanson et Ravishankara, 1992 ; Rieley et al., 1995 ; De More et al., 1994 ; Chaix, 1997 ; Rey, 1999). Ils ne sont donc pas forcément représentatifs de la cinétique de la stratosphère polaire hivernale. Les résultats que nous avons obtenus suggèrent qu'à l'avenir, des mesures en laboratoire devront être entreprises pour étudier ces paramètres sur de la glace dopée en gaz traces.

Nos travaux sur la condensation simultanée d'HCl gazeux et de vapeur d'eau à 190 K pourront être complétés par des expériences sur la condensation de mélanges gazeux $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ caractéristiques de ceux rencontrés dans la stratosphère polaire hivernale. Cela pourrait être réalisé en équipant notre dispositif de débitmètres permettant de réguler de façon précise et indépendante les pressions partielles d'HCl et de vapeur d'eau. La vitesse de croissance pourrait ainsi être régulée et serait également un paramètre important à étudier, notamment à cause de son influence potentielle sur l'organisation des solides formés (Dominé et Thibert, 1996). Un spectromètre de masse permettrait par ailleurs de déterminer la composition de ces solides, qui reste pour l'instant inconnue. De plus, la détermination des sites d'incorporation d'HCl dans la glace pourrait compléter ces travaux. Cela pourrait être réalisé par des expériences d'EXAFS sur l'environnement d'HCl dans la glace, par la détermination des distances du chlore à ses plus proches voisins ainsi qu'aux distances associées. Enfin, des informations sur la réactivité de la surface de la glace formée par co-condensation d'HCl et d' H_2O à 190 K (et notamment pour les réactions hétérogènes impliquant HCl) pourraient être obtenues par la détermination des sites d'incorporation d'HCl à la surface de la glace. La technique SEXAFS (EXAFS de surface) serait a priori adaptée à ces études.

D'autres gaz traces présents dans la stratosphère polaire hivernale comme HNO_3 , qui est un acide fort comme HCl, pourrait également être incorporés dans la glace par le mécanisme de co-condensation et entraîner l'existence de défauts morphologiques de volume et de surface dans les particules de glace des PSCs de type II. De plus, comme celles des particules des PSCs de type II, les particules d'un autre type de PSCs (type I_a) sont également supposées être constituées de phases cristallines et notamment d'hydrates d'acide nitrique (Crutzen et Arnold, 1986 ; Hofmann et al., 1990 ; McKenzie et al., 1995 ; Tabazadeh et al., 1995). Nos résultats suggèrent que la structure de ces phases n'est peut-être pas parfaitement cristalline étant donné

les défauts de structure qui pourraient être créés suite aux interactions entre HNO_3 et H_2O dans la phase solide (sans parler des problèmes de nucléation éventuels de ces phases). Il serait donc intéressant d'effectuer en laboratoire des expériences de spectroscopie infrarouge sur la co-condensation d' HNO_3 et H_2O à 190 K pour déterminer le degré d'organisation des solides ainsi formés.

*** Bilan et perspectives du travail effectué sur les interactions gaz/glace lors du givrage.**

Les travaux que nous avons effectués sur les interactions entre des gaz traces et la glace formée par le mécanisme du givrage ont porté sur l'étude de l'incorporation des gaz HBr et HCl piégés dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses surfondues d'HX (X=Br ou Cl). Ces travaux avaient notamment pour but de contribuer à la compréhension du devenir de ces espèces dans le manteau neigeux. Pour ces études, il est nécessaire de déterminer la quantité de gaz piégé lors du givrage ainsi que les formes sous lesquelles l'incorporation du gaz se produit. Les travaux de la littérature effectués sur ce sujet sont rares (Wolff et al., 1989 ; Mulvaney et al., 1988 ; Iribarne et Pyshnov, 1990) et les incertitudes sur ces mécanismes d'incorporation sont donc nombreuses.

Nous avons développé un dispositif expérimental basé sur une platine cryogénique permettant de givrer des échantillons à des températures d'intérêt troposphérique. Nous avons utilisé ce dispositif pour fabriquer des échantillons sous forme de gouttelettes d'environ 2,5 mm de diamètre ayant servi à évaluer par chromatographie ionique la rétention d'HCl et d'HBr dans la glace formée par givrage de solutions aqueuses d'HX, à différentes températures et pour des solutions d'HX de concentrations variées.

Nous avons également employé ce dispositif pour déterminer les formes sous lesquelles les gaz sont incorporés dans la glace, en utilisant la technique de l'EXAFS qui permet a priori de déterminer l'environnement des gaz traces HBr et HCl piégés dans la glace (c'est-à-dire la distance de ces espèces à leurs plus proches voisins ainsi que le nombre de ces voisins). Pour ces expériences, nous avons obtenu au total 9 jours de temps de faisceau à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) à Grenoble. Le contexte de ces expériences s'est avéré difficile, d'une part car notre projet a été accepté pour contribuer à la mise au point d'une nouvelle ligne de lumière, et d'autre part car ce projet est novateur et il nous a fallu résoudre différents problèmes expérimentaux principalement liés à la diffraction et à la diffusion du faisceau de rayons X par la glace. Ceci nous a conduit à modifier progressivement la conception de notre dispositif expérimental. Etant donné le temps imparti et les difficultés expérimentales rencontrées, nous avons focalisé nos travaux sur l'étude de l'environnement du brome dans la glace.

Les résultats obtenus par chromatographie ionique montrent qu'HCl et HBr sont fortement piégés dans la glace, ($\geq 51\%$ pour HCl et $\geq 65\%$ pour HBr) entre -15°C et -90°C et

pour des concentrations de solutions aqueuses d'HCl et d'HBr allant de $6,85 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 0,818 mol/l pour HCl et de $5,96 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 0,323 mol/l pour HBr. Ainsi dans les conditions de ces expériences, les gaz semblent être piégés dans des quantités bien supérieures à leur solubilité thermodynamique.

Les résultats d'EXAFS sont préliminaires. Le traitement des données a été effectué à partir d'un modèle de dynamique moléculaire en collaboration avec Paula D'Angelo à Rome. Les formes sous lesquelles ce gaz est incorporé dans la glace lors du givrage de solutions aqueuses d'HBr surfondues sont analysables par EXAFS, seulement s'il est possible de distinguer l'environnement du brome dans les différentes phases que cet élément est susceptible de former dans la glace. Nous avons donc étudié l'environnement du brome dans plusieurs de ces phases, qui sont : une solution solide d'HBr qui peut être sursaturée, des solutions concentrées d'HBr et des hydrates d'HBr (mono, di, tri et tétrahydrates d'HBr). Nos résultats montrent que dans certaines conditions de détection, les spectres des mono, di et trihydrates d'HBr, ceux des solutions de concentration égale ou supérieure à 0,5 M et ceux de solutions solides de concentration inférieure à 0,5 M sont tous différents. Ces phases sont donc identifiables individuellement. Seuls les spectres du tétrahydrate d'HBr et des solutions solides moins concentrées que 0,5 M sont trop proches pour être différenciables : ces phases ne peuvent donc pas être distinguées par EXAFS. Ainsi ces résultats montrent que l'EXAFS doit permettre de caractériser l'environnement du brome dans la glace sauf dans les domaines de température où le tétrahydrate d'HBr et une solution solide de concentration inférieure à 0,5 M peuvent coexister.

Nous avons pu déterminer la forme sous laquelle le brome a été incorporé dans un échantillon formé par givrage d'une solution aqueuse à 0,5 M d'HBr à -19°C . L'analyse EXAFS semble montrer que le brome est incorporé sous la forme d'une solution solide sursaturée de concentration comprise entre $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l et $6,55 \cdot 10^{-2}$ mol/l dans laquelle le brome occuperait plutôt des sites interstitiels octaédriques. Il apparaît cependant que la majeure partie du brome initialement contenu dans la solution ait dégazé, le coefficient de rétention été vraisemblablement compris entre 0,12% et 13,1%.

Le dégazage observé ici est plus important que dans le cas des mesures de chromatographie ionique. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les conditions de solidification de la glace ne sont pas vraiment similaires, mais également par le fait que lors des expériences d'EXAFS nous n'avons peut-être sondé que la couche superficielle des échantillons, où les échanges avec l'air seraient plus rapides que dans le volume de la glace.

Ces résultats préliminaires ont été appliqués à la chimie du manteau neigeux présent à nos latitudes. Ils semblent mettre en évidence que le partage d'HBr entre la glace et l'air environnant n'est pas contrôlé par la diffusion en phase solide mais par le métamorphisme de la neige, la diffusion en phase solide étant de l'ordre de 10 fois moins rapide que les processus de métamorphisme. Plutôt que les processus de diffusion dans le réseau de la glace, c'est donc la

chimie et la dynamique associées au transfert des espèces lors du métamorphisme du manteau neigeux qu'il serait nécessaire d'étudier pour comprendre l'évolution post-dépôt des espèces piégées dans la glace.

Ces résultats préliminaires sont donc novateurs dans le sens où ils montrent que l'EXAFS est une technique qui peut être utilisée pour étudier le devenir de gaz traces comme HBr incorporés dans la glace atmosphérique. Nos travaux pourront être poursuivis par l'étude de concentrations d'HBr plus faibles que celles que nous avons analysé dans ce travail, afin de reproduire des conditions caractéristiques de celles rencontrées dans la troposphère. Ce travail pourrait également être complété par des observations des échantillons de givre par microscopie électronique, afin d'évaluer la structure de ces échantillons dans leur ensemble et évaluer l'homogénéité de leur volume. Enfin, l'étude de l'influence de la vitesse de solidification de la glace sur l'incorporation des gaz traces serait un point important à étudier, notamment pour mieux comprendre les processus de dégazage qui peuvent se produire lors du processus de givrage.

80

A N N E X E S

A n n e x e 1

Chimie de l'ozone stratosphérique polaire.

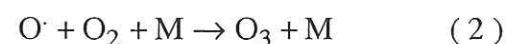
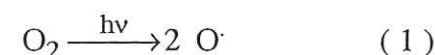
Cette annexe présente les processus chimiques généraux qui contrôlent la concentration de l'ozone stratosphérique polaire et qui mènent à sa destruction printannière annuelle. Pour des informations complémentaires, le lecteur pourra notamment se reporter à l'ouvrage de Mégie (1998) et aux articles de Solomon et al. (1986, 1988), Farman et al. (1985) et Borrmann et al. (1996).

L'ozone stratosphérique est indispensable à la vie sur Terre car il filtre le rayonnement ultraviolet solaire de longueur d'onde inférieure à $0,24 \mu\text{m}$: si ces photons parvenaient au sol, ils seraient alors fortement absorbés par les composants principaux de l'acide désoxyribonucléique (ADN) de la matière vivante, entraînant la dégradation de ces composés avec notamment des conséquences très graves sur la santé humaine telles que les cancers cutanés. Or, chaque année depuis 1979, on observe une destruction quasi-totale de l'ozone stratosphérique autour de 20 km d'altitude au-dessus du continent Antarctique lors du printemps austral. Les masses d'air atmosphériques circulant d'un pôle à l'autre avec un temps de parcours moyen de l'ordre de 6 mois, la destruction de l'ozone polaire peut donc avoir pour conséquences de diminuer les teneurs d'ozone à l'échelle du globe, par dilution de l'air polaire appauvri en ozone vers les plus basses latitudes au début de l'été.

Les grandes lignes du mécanisme de la destruction de l'ozone stratosphérique polaire sont maintenant bien comprises et font appel à la chimie hétérogène de composés halogénés (essentiellement chlorés) issus des activités anthropiques à la surface de particules composant des nuages stratosphériques. Ces nuages sont observés pendant l'hiver austral et sont appelés les nuages stratosphériques polaires (Polar Stratospheric Clouds = PSCs). Cependant les réactivités des surfaces des particules formant ces nuages sont encore peu connues, notamment à cause du manque d'informations sur le mode de formation, sur la composition et sur la structure des particules constituant les PSCs.

1.1 Chimie de l'ozone dans la stratosphère non perturbée.

La production d'ozone se fait à partir de la photolyse de l'oxygène moléculaire, les atomes d'oxygène ainsi produits se combinant de nouveau avec O_2 pour former O_3 :



où M est un troisième corps qui ne participe pas à la réaction mais qui stabilise la molécule d'ozone en évacuant une partie de l'énergie issue de la création de la liaison O- O_2 . L'énergie de cette liaison est faible pour une liaison chimique (25,5 kcal/mol). Pour l'oxygène moléculaire par exemple, l'énergie de liaison est de 119,1 kcal/mol.

La production d'ozone est ainsi proportionnelle au flux de photons permettant cette photolyse (longueur d'onde inférieure à 242 nm), qui augmente avec l'altitude, et à la concentration d'oxygène moléculaire qui au contraire diminue (Legrand, 1996). Les deux paramètres évoluant en sens inverse en fonction de l'altitude, la production d'ozone passe donc par un maximum, formant ainsi ce que l'on appelle la couche d'ozone (Figure 1).

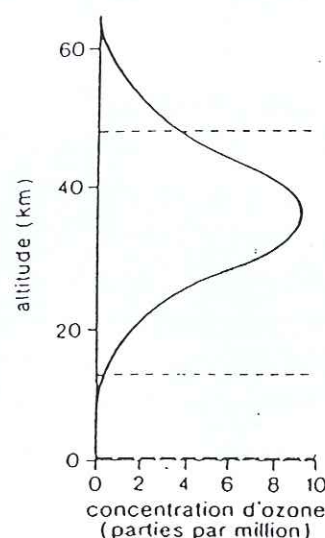


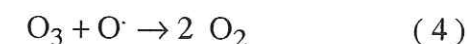
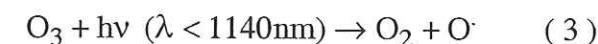
Figure 1. Distribution verticale de l'ozone dans l'atmosphère.

L'ozone est réparti dans cette couche entre 10 et 70 km d'altitude, son maximum de concentration se situant autour de 35 km. Environ 90% de l'ozone atmosphérique total se situe vers cette altitude. Les concentrations de ce gaz trace sont de l'ordre de quelques dizaines de ppbv¹ dans la troposphère et d'une dizaine de ppmv² dans la stratosphère. La répartition de

¹ 1 ppbv = 1 partie par milliard (billion) volumétrique = 10^{-9} cm³ d'ozone par cm³ d'air.

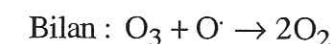
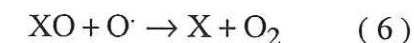
l'ozone varie cependant en fonction de la latitude et des conditions météorologiques journalières (Mégie, 1989).

L'un des atomes de la molécule d'ozone étant faiblement lié aux deux autres, la molécule d'ozone peut être détruite suivant les réactions :



Le cycle des composés oxygénés, tel que décrit par les équations (1) à (4), constitue le cycle de Chapman (Mégie, 1989).

D'autres réactions en phase gazeuse interviennent dans la destruction de l'ozone. Ce sont des cycles catalytiques, suivant le schéma dans lequel l'agresseur X est régénéré :



Le rôle de X peut être joué par différentes espèces : H, OH, NO, Cl et Br (Crutzen, 1971). Les espèces catalytiques X et XO sont regroupées en familles. Ce sont notamment les composés hydrogénés HO_x (OH et HO_2), les composés azotés NO_x (NO et NO_2), les composés chlorés ClO_x (Cl et ClO) et les composés bromés BrO_x (Br et BrO).

Les cycles catalytiques de destruction de l'ozone peuvent se répéter des milliers de fois avant que le catalyseur ne soit transformé en une forme inactive vis-à-vis de l'ozone. Ces formes inactives sont appelées les espèces réservoirs. Ce sont notamment $ClONO_2$ et HCl produits par les réactions suivantes :



L'efficacité des cycles dépend de la concentration en catalyseur, qui change elle-même avec l'altitude. Dans la haute stratosphère (>35 km), le cycle le plus important est celui des composés hydrogénés. Autour de 30 km, c'est celui des composés azotés. Enfin dans la basse stratosphère, les cycles des composés halogénés deviennent prédominants (Mégie, 1998).

Les composés catalytiques halogénés ont notamment pour origine principale des espèces chimiques non naturelles, les chlorofluorocarbures (CFC) et les dérivés bromofluorés (halons). Le temps de vie de ces espèces est très long dans la troposphère, ce qui leur permet de diffuser

² 1 ppm = 1 partie par million volumétrique = 10^{-6} cm³ d'ozone par cm³ d'air.

jusqu'à la stratosphère, où ils sont photolysés et donnent ainsi naissance aux composés halogénés catalytiques.

Des simulations numériques ont montré que les cycles catalytiques décrits ci-dessus pour les composés chlorés et azotés issus des activités anthropiques se produisent de manière efficace entre 35 et 40 km d'altitude, entraînant une diminution de 0,1% par an de la colonne totale d'ozone. L'équilibre de l'ozone est donc relativement peu altéré par ces cycles issus de produits non naturels.

2. Chimie de l'ozone dans la stratosphère perturbée.

2.1 Observation du trou d'ozone.

Le trou d'ozone consiste en une diminution spectaculaire des concentrations d'ozone de la basse stratosphère en Antarctique pendant le printemps austral. Ce phénomène est apparu à la fin des années 70 et depuis il réapparaît régulièrement chaque année, avec une intensité chaque fois accrue comme on peut le voir sur la Figure 2.

Entre 1979 et 1987, la quantité d'ozone présente au mois d'octobre dans la stratosphère antarctique a diminué de plus de 50%. Aujourd'hui la destruction est encore plus marquée, la totalité de l'ozone contenue entre 13 et 18 km d'altitude disparaissant totalement pendant une période d'environ 6 semaines au cours des mois d'octobre et de septembre.

Depuis quelques années, l'ozone stratosphérique diminue également (chute des concentrations de 10 à 20%) dans l'hémisphère Nord lors du printemps boréal (Hofman et al., 1989). Plus récemment au printemps 1995, la diminution de la concentration d'ozone au-dessus de l'Arctique était d'environ 50%.

Les cycles catalytiques donnés au paragraphe précédent ne peuvent pas expliquer ces diminutions spectaculaires de l'ozone stratosphérique. Il est aujourd'hui admis que l'origine de ce phénomène, propre aux régions polaires, repose sur des réactions chimiques hétérogènes entre des gaz traces issus des activités anthropiques et les nuages de glace qui se forment dans les stratosphères polaires hivernales.

2.2 Les nuages stratosphériques polaires.

Les nuages stratosphériques polaires ont été régulièrement observés au-dessus des pôles depuis une centaine d'années. Depuis peu, les observations satellitaires, par mesure d'extinction dans le visible et le proche UV, ont confirmé l'existence de ces nuages et ont indiqué que leur formation est directement liée aux conditions de températures des stratosphères polaires hivernales.

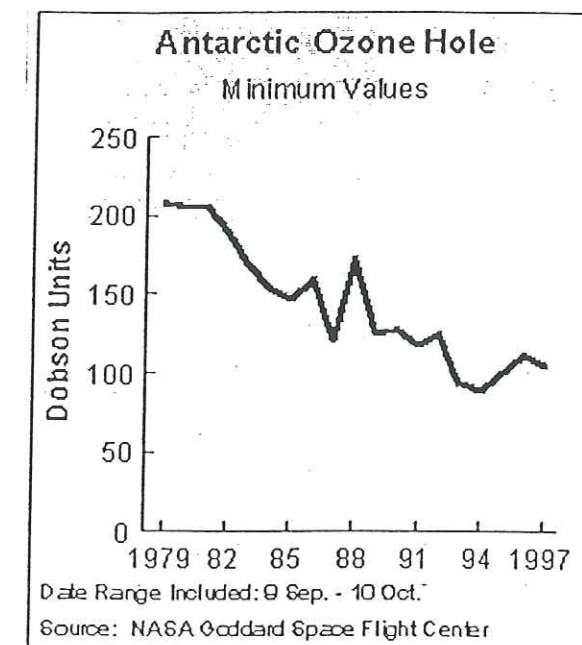


Figure 2. Evolution de la concentration totale (en unités Dobson³) de l'ozone stratosphérique antarctique au mois d'octobre entre 1979 et 1997 (source : NASA). Chaque point représente la valeur minimum observée par satellite au cours de l'année considérée entre 60° et 90° de latitude sud.

Durant la nuit polaire, l'absence de rayonnement solaire entraîne un refroidissement de l'air polaire qui permet notamment la formation de glace. Ce refroidissement est d'autant plus marqué au-dessus de l'Antarctique hivernal, à cause de l'isolement de ses masses d'air provoquée par une circulation de vents se créant au niveau du 65ème parallèle sud. Les PCSs se forment ainsi pour des températures inférieures à 195 K et sont donc plus généralement observés au-dessus de l'Antarctique, entre 10 et 25 km d'altitude (Mc Cormick and Trepte, 1986). Leur extension horizontale peut atteindre plusieurs dizaines de kilomètres, pour seulement quelques kilomètres d'épaisseur. Des mesures Lidar ont montré que leur structure verticale est stratifiée, en alternance de couches plus ou moins denses (Kent et al., 1986).

Les mécanismes de formation des PSCs, ainsi que leur composition et leur structure sont encore mal connus. De nombreux travaux sont effectués pour mieux comprendre ces paramètres, car ils conditionnent probablement les vitesses des réactions hétérogènes se produisant à la surface des particules de ces nuages (Ravishankara et Hanson, 1996). Il semble aujourd'hui certain que plusieurs types de particules coexistent, dont la dimension ainsi que la composition et la structure (et donc la réactivité chimique) sont extrêmement variables. Les PSCs ont ainsi été classés en deux types :

- le type I (diffus et fréquent), qui se forme vers 195 K (-78°C) : trois sous-types ont été définis, appelées I_a, I_b et I_c ;
- le type II (plus rare et dense), qui se forme pour des températures inférieures à 190 K (-83°C) sur les particules des PSCs de type I jouant le rôle de germes de croissance.

³ L'unité Dobson est définie en ramenant à 1 atm la pression de l'atmosphère située à l'altitude de la couche d'ozone stratosphérique : dans ces conditions, la concentration moyenne non perturbée d'ozone est égale à 300 unités Dobson, et la couche d'ozone est alors réduite à une épaisseur de 3 mm (1mm=100 Dobson).

Rapidement après la découverte du « trou d'ozone » antarctique par Farman et al. (1985), plusieurs auteurs ont simultanément suggéré que les particules des PSCs contenaient de l'acide nitrique (Crutzen et Arnold, 1986 ; Toon et al., 1986) : les températures auxquelles étaient observées les nuages sont en effet supérieures de 5 à 7°C en moyenne à la température de condensation de l'eau pure en glace, égale à 190 K (-83°C). Un mécanisme de formation à trois étapes a alors été proposé, conduisant à la formation de trihydrate d'acide nitrique (Nitric Acid Trihydrate = NAT) qui était considéré comme étant la phase la plus stable thermodynamiquement. Ce mécanisme est le suivant :

- quand la stratosphère atteint des températures suffisamment basses, de l'ordre de 200 à 210 K, l'aérosol liquide sulfaté $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ présent en permanence dans la stratosphère peut geler et constituer des noyaux de condensation solides sous forme de tétrahydrate d'acide sulfurique (Sulfuric Acid Tetrahydrate = SAT) ;

- quand la température atteint des valeurs encore plus faibles (~195 K), le NAT pourrait se former par co-condensation d' HNO_3 et d' H_2O sur les particules de SAT : les particules ainsi formées constituent les PSCs de type I_a . D'après des observations par Lidar, ces nuages sont les plus nombreux. La taille de leurs particules, supposée cristallines, est de 1 à 3 μm . Les nuages de type I_a sont peu réactifs.

- aux températures inférieures à 190 K, la glace peut se former par condensation de vapeur d'eau sur les particules de type I_a , donnant naissance aux PSCs de type II. Ces nuages sont très réactifs.

Plus tard, des observations LIDAR (Toon et al., 1990), effectuées au début de l'hiver sur les deux pôles, ont mis en évidence que les PSCs de type I ne sont pas seulement constitués de particules solides, mais aussi de gouttelettes liquides. En même temps, la mesure de la pression partielle d'acide nitrique en présence de PSCs a montré que celle-ci était très supérieure à la pression partielle de saturation, indiquant ainsi que certaines particules n'étaient pas composées de NAT à l'équilibre (Hoffman et al., 1990).

Ces résultats ont conduit à l'élaboration d'un nouveau modèle, dans lequel il est suggéré que les particules d'acide sulfurique et d'eau puisse rester à l'état liquide et absorber de l'acide nitrique et de la vapeur d'eau pour former une solution ternaire surfondue $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. Cette solution, appelée STS de l'anglais Supercooled Ternary Solution, est supposée constituer les particules sphériques (rayon de l'ordre de 0,5 μm) des PSCs de type I_b . Ces particules pourraient alors se solidifier lorsque la température devient inférieure à la température de condensation du NAT pour former un mélange de NAT et de SAT (Molina et al., 1993 ; Carslaw et al., 1994 ; Tabazadeh et al., 1994). La compréhension actuelle des mécanismes de formation des PSCs de type I est fondée sur ce deuxième modèle, mais de nombreuses incertitudes sur la composition et la structure des particules constituant ces nuages subsistent, par manque de mesures in situ et de données thermodynamiques et cinétiques. En particulier, le mécanisme exact de formation de particules solides à des températures supérieures au point de congélation de l'eau reste sujet à débat.

Les études de laboratoire peuvent fournir des informations précieuses sur les mécanismes de formation possibles des PSCs et ainsi donner des indications sur leur

composition et leur structure. Par exemple, les travaux de Iraci et al. (1995) et de Mc Kenzie et al. (1995) ont montré que l'énergie d'activation requise pour la nucléation du NAT sur le SAT, proposée comme mode de formation des PSCs de type I_a , est élevée et rend donc ce processus difficile. La formation de dihydrate d'acide nitrique (Nitric Acid Dihydrate = NAD) serait plus probable car la barrière énergétique pour la nucléation de ce composé serait plus faible (Worsnop et al., 1993). Les travaux de Fox et al. (1995) suggèrent la formation de NAD métastable : ce composé se transformerait ensuite en NAT, aux plus basses températures.

D'autre part, Tabazadeh et al. (1995) ont suggéré l'existence d'un hydrate d'acide nitrique plus riche en eau que le NAT à des températures inférieures à la température d'équilibre de ce dernier. Ce solide se formerait par adsorption de vapeur d'eau et d' HNO_3 gazeux sur les particules gelées d'acide sulfurique. Les particules ainsi formées constitueraient les PSCs de type I_c .

L'essentiel des travaux de laboratoire et des mesures de terrains fournis par la littérature portent sur les mécanismes de formation des PSCs de type I. Les PSCs de type II sont moins nombreux que les PSCs de type I car la température nécessaire à leur formation est plus rarement atteinte, mais ils sont beaucoup plus réactifs. Leurs particules sont bien plus grosses que les particules de type I sur lesquelles elles se forment : d'après les observations de Goodman et al. (1989) elles ont une forme de colonnes d'environ 10 μm de diamètre pour une longueur de 10 à 50 μm . Les PSCs de type II sont ainsi supposés être formés de cristaux de glace contenant des inclusions de NAT et de SAT, mais leur structure microscopique n'a jamais été réellement étudiée.

Si la température reste basse suffisamment longtemps, les particules des PSCs de type I peuvent croître jusqu'à atteindre une taille suffisamment importante pour qu'ils puissent précipiter. Cette sédimentation participe ainsi à la dénitrification de la stratosphère ainsi qu'à sa déshydratation. Elle est observée chaque année en Antarctique et moins régulièrement en Arctique. La quasi-totalité des aérosols stratosphériques des PSCs sont ainsi éliminés de la stratosphère polaire à la fin de l'hiver.

2.3 Les réactions hétérogènes de la stratosphère polaire.

Les gaz traces impliqués dans les réactions hétérogènes de la stratosphère polaire sont majoritairement des composés chlorés. Ces espèces sont issues des CFC émis dans la troposphère par les activités anthropiques, dont la durée de vie dans la troposphère est de 10 à 100 ans. Les CFC ont été fabriqués au début du siècle pour différentes applications technologiques : la réfrigération domestique et commerciale, les solvants, les bombes aérosols et comme agent d'expansion des mousses polyuréthane et polystyrène.

La Figure 3 résume les processus physico-chimiques hétérogènes qui conduisent à la destruction de l'ozone stratosphérique polaire.

Du fait de leur longue durée de vie dans la troposphère, les CFC diffusent jusqu'à la stratosphère où ils sont photolysés. Ils produisent des atomes de chlore, qui réagissent avec le méthane et l'ozone pour former le composé ClO, impliqué dans les cycles catalytiques donnés au paragraphe 1.1, et HCl, respectivement. A la fin du cycle, ClO est transformé en ClONO₂ par réaction avec NO₂ comme nous l'avons vu au paragraphe précédent. ClONO₂ et HCl sont des espèces chlorées inactives en phase gazeuse vis-à-vis de l'ozone et sont ainsi appelés des composés « réservoirs ».

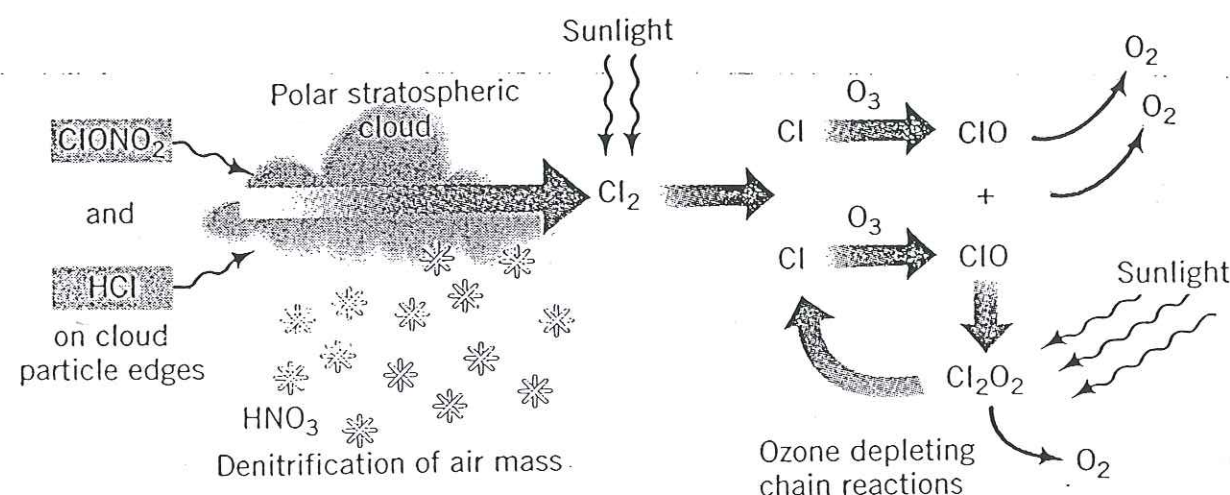
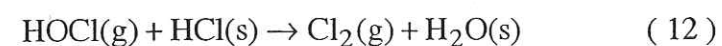
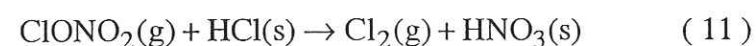


Figure 3. Schématisation des processus chimiques hétérogènes à l'origine de la destruction de l'ozone stratosphérique polaire.

Durant la nuit polaire, les nuages stratosphériques polaires se forment. Leurs particules deviennent le support de réactions hétérogènes, qui transforment les composés réservoirs non réactifs (HCl et ClONO₂) en composés chlorés actifs (Cl₂ et HOCl). Les principales réactions hétérogènes, identifiées en laboratoire, sont données ci-dessous (Solomon et al., 1986 ; Mc Elroy et al., 1986 ; Hanson et Ravishankara, 1992). Trois d'entre elles impliquent HCl.



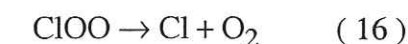
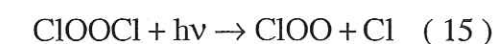
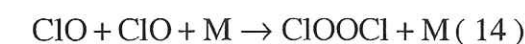
où (g) indique que l'espèce est en phase gazeuse et (s) signifie que le composé est incorporé dans le volume ou à la surface des particules des PSCs.

Ces réactions contribuent de plus à ce qu'on appelle la « dénitrification » de la stratosphère : elles transforment N₂O₅ et ClONO₂ en HNO₃ qui est directement incorporé dans

les particules des nuages stratosphériques polaires. Il en résulte une diminution des teneurs en NO_x, dont l'effet majeur sur le bilan d'ozone est une augmentation des teneurs en ClO du fait du ralentissement de la réaction de cette espèce avec NO₂ pour former ClONO₂ : les quantités de chlore gazeux réactif par rapport à l'ozone sont ainsi augmentées.

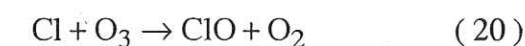
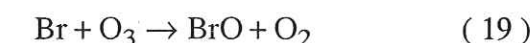
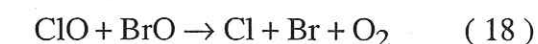
Le processus de dénitrification peut être suivie d'une « dénitrification », c'est-à-dire à une suppression irréversible des oxydes d'azote de la stratosphère lorsque les particules des nuages sédimentent. Ce processus d'élimination est confirmé par l'augmentation des concentrations en nitrates (NO₃⁻) au printemps dans les couches de neige récentes de l'Antarctique (Mayewski et Legrand, 1990).

Au retour du soleil au printemps polaire, le chlore moléculaire est rapidement photolysé en chlore atomique qui réagit immédiatement avec l'ozone pour former le monoxyde de chlore ClO. Ce composé est au centre d'un cycle catalytique (donné ci-dessous) qui conduit à la destruction massive de l'ozone : chaque atome de chlore peut en effet détruire des milliers de molécules d'ozone (Molina et Molina, 1987).



Ce cycle permet d'expliquer à lui seul 70% de la diminution de l'ozone en Antarctique (Anderson et al., 1989a ; Barret et al., 1988).

Les dérivés bromés, issus d'une part de l'océan et d'autre part de composés d'origine anthropique (les halons, utilisés principalement pour l'extinction des incendies), jouent un rôle semblable à celui des dérivés chlorés à travers un deuxième cycle catalytique, qui fait intervenir un couplage des oxydes de chlore et de brome (Mc Elroy et al., 1986) :

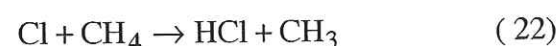


Ce cycle contribue à 20% environ de la destruction de l'ozone stratosphérique antarctique.

La destruction de l'ozone par ces cycles catalytiques est très rapide. Ainsi, lorsque ces cycles ont été activés, là où la température est suffisamment basse pour que les PSCs aient pu se

former, la totalité de l'ozone peut disparaître en moins d'un mois si rien ne vient interrompre le phénomène.

L'arrêt des cycles de destruction de l'ozone nécessite une désactivation des composés chlorés (et bromés) par l'une ou plusieurs des réactions suivantes :



La première de ces réactions exige la présence d'oxyde d'azote, mais pas la seconde. Ainsi le schéma d'interruption de la destruction de l'ozone dépendra de la composition gazeuse de la stratosphère polaire qui repose sur l'historique de la température au cours de l'hiver :

-si la température reste inférieure à 190 K pendant une période suffisamment longue, la stratosphère est « dénitrifiée » et NO, NO₂ et HNO₃ sont absents. La seule réaction possible est celle du chlore avec le méthane. C'est le cas en Antarctique : les observations montrent une augmentation de la concentration d'HCl au printemps, dès que les PSCs disparaissent. Tant que les PSCs sont présents, HCl est immédiatement réactivé en Cl₂ et la destruction de l'ozone se poursuit. En Antarctique, le processus de destruction n'est donc stoppé qu'au milieu du mois d'octobre, quand la température de la stratosphère devient suffisamment élevée pour que les PSCs disparaissent.

-Si dans un deuxième cas, la température reste suffisamment basse pour permettre une dénoxydation, mais qu'elle est insuffisante pour une dénitrification, les oxydes d'azote réapparaissent dès le retour du soleil. Ces oxydes désactivent les composés chlorés en nitrate de chlore (ClONO₂) : c'est le cas d'un hiver froid et tardif en Arctique, où les observations montrent une brutale augmentation de ClONO₂ en mars.

-Enfin, si la température est suffisamment basse pour que les PSCs de type I se forment, mais qu'elle ne permet qu'une dénoxydation incomplète, les composés chlorés seront désactivés par NO₂ avant même le retour du soleil : c'est le cas le plus général dans la région polaire de l'hémisphère nord.

2.4 Bilan de la destruction de l'ozone.

La séquence des mécanismes qui conduisent à la destruction de l'ozone dépend donc fortement de la température et dépend donc des conditions météorologiques propres à des pôles.

En Antarctique, dans la nuit polaire de Mai à Juillet, la température moyenne de la stratosphère atteint -90°C (183 K) et permet donc la formation de PSCs de type II, particulièrement réactifs. Ils entraînent l'activation rapide et totale des composés chlorés, ainsi que la conversion des NO_x en acide nitrique. Celui-ci est progressivement éliminé de la stratosphère par sédimentation des particules des PSCs. Au mois d'août le retour du soleil initie le mécanisme de destruction de l'ozone. Rien ne peut l'arrêter, jusqu'au mois d'octobre quand le rayonnement solaire devient suffisamment puissant pour réchauffer la stratosphère et ne plus

permettre l'existence des PSCs. Les composés chlorés sont alors transformés en chlorure d'hydrogène. La destruction de l'ozone s'arrête mais le déficit d'ozone demeure jusqu'au réchauffement final, fin novembre.

En Arctique, aux mois de Décembre et de Janvier, la température moyenne de la stratosphère atteint -78°C (195 K) et parfois localement -90°C (183 K), en présence d'ondes orographiques au-dessus des barrières montagneuses. Les PSCs de type I sont fréquents mais ceux de type II sont rares et ne subsistent que quelques jours. Comme en Antarctique, l'activation des composés chlorés est totale mais la conversion des NO_x (NO et NO₂) en acide nitrique reste limitée. De plus, la dénitrification n'a pratiquement pas lieu car elle ne se produit que par sédimentation des particules des PSCs de type II. Dès que la stratosphère se réchauffe légèrement, les NO_x non transformés en acide nitrique, ainsi que ceux éventuellement produit par la photodissociation d'HNO₃ issus de la vaporisation des PSCs en présence d'ensoleillement, sont en quantité suffisante pour convertir les composés chlorés en nitrate de chlore ClONO₂ : les composés chlorés sont ainsi désactivés. La destruction de l'ozone arctique nécessite donc la présence simultanée de basses températures et de rayonnement solaire. Comme le réchauffement final se produit en moyenne en Février, la destruction de l'ozone arctique est donc rare : elle peut se produire après un hiver exceptionnellement tardif, au retour du soleil en Mars, soit en plein hiver lorsque les masses d'air de la stratosphère arctique se déplacent suffisamment vers les latitudes moyennes où le rayonnement solaire est présent.

2.5 Conclusion sur la chimie hétérogène de la stratosphère polaire.

Les processus de chimie hétérogène à la surface des nuages stratosphériques polaires constituent ainsi une étape clé de la destruction de l'ozone stratosphérique polaire. En Antarctique, les résultats de nombreuses campagnes et simulations démontrent d'un lien direct de cause à effet entre les PSCs, l'activation des composés chlorés issus des CFC et la destruction de l'ozone. La quantification des processus hétérogènes est cependant peu connue, et encore plus dans le cas de l'Arctique : les modèles actuels sous-estiment de 30 à 40% de la destruction de l'ozone arctique par rapport aux concentrations observées.

L'alerte donnée par les scientifiques en 1987 sur le danger encouru par la couche d'ozone a conduit à une première mesure, le Protocole de Montréal, qui planifiait pour 1999 une réduction de moitié de certains CFC. La détérioration accentuée de la couche d'ozone à la fin des années 80 a eu pour conséquence les amendements de Londres, Vienne et Copenhague en 1992, préconisant l'arrêt total de la production de CFC pour 1995. D'après les modèles actuels, le temps de vie très long des CFCs dans la troposphère ne permettrait cependant pas un retour à une situation normale avant 2040. Mais du fait des incertitudes actuelles sur la quantification des processus hétérogènes stratosphériques, il est actuellement difficile de prévoir de façon exacte l'évolution de la destruction de l'ozone stratosphérique. Les paramètres clés restant à étudier sont notamment :

-les mécanismes de formation des PSCs, leur composition et leur structure, et en particulier leur dépendance en fonction de la température de l'air ;

- l'état de dénitrification de la stratosphère, qui dépend étroitement des processus microphysiques de formation des nuages stratosphériques polaires et de la vitesse de sédimentation des particules qui les composent ;
- l'efficacité des réactions hétérogènes ;
- le rôle des composés bromés, pour lesquels on ne dispose actuellement que de peu de données *in situ*.



A n n e x e 2

Structure électronique de l'atome et interactions rayonnement X-matière.

1. La structure électronique de l'atome.

L'atome peut être décrit comme un noyau chargé positivement autour duquel des électrons gravitent sur des couches électroniques successives (modèle de Bohr). Plus une couche est éloignée du noyau et plus l'énergie liant l'électron au noyau est faible. Les électrons situés sur les couches les plus énergétiques (ou couches profondes) sont appelés des électrons de coeur.

L'orbite et l'énergie des électrons sur les couches électroniques est décrite par plusieurs nombres quantiques :

- n , appelé le nombre quantique principal, correspond aux couches successives du modèle de Bohr et ne tient compte que de l'interaction de l'électron avec le noyau. Il peut prendre les valeurs entières 1, 2, 3, 4... Plus n est grand et plus la couche est éloignée du noyau.
- en plus de l'attraction du noyau, les électrons subissent des forces de répulsion inter-électronique qui modifient leur trajectoire (rayon orbital et vitesse) au sein d'une couche n . Dans chacune de ces couches, les électrons ayant la même vitesse et le même rayon orbital sont caractérisés par un moment angulaire orbital identique qui est quantifié par l , le nombre quantique orbital. l peut prendre les valeurs entières 0, 1, 2, 3, ... tout en restant inférieur à n . Chaque couche n est ainsi divisée en $2l+1$ sous-couches d'électrons (n, l).
- le mouvement de l'électron autour de lui-même est pris en compte par le nombre quantique de spin s , qui est égal à $\pm 1/2$.
- on définit également le nombre quantique j pour représenter le moment angulaire électronique total, qui est la somme du moment angulaire orbital et du moment de spin de l'électron. j peut prendre les valeurs $1/2, 3/2, 5/2...$
- l'application d'un champ électrique non central peut modifier l'orientation du plan orbital de l'électron. On introduit un nombre quantique m qui correspond à la projection de j selon un

axe donné et qui introduit ainsi des valeurs positives ou négatives pour j . L'énergie de l'électron ne dépend pas de l'orientation de sa trajectoire, c'est-à-dire de m , et les niveaux spectroscopiques sont décrits sans tenir compte de ce nombre quantique.

Deux électrons ne peuvent pas avoir les mêmes nombres quantiques n , l , s (ou j) et m (principe d'exclusion de Pauli), et chaque couche électronique contient au maximum $2n^2$ électrons séparés en l couches de $2(2l+1)$ électrons.

Les notations des différents niveaux varient selon les méthodes spectroscopiques (Tableau 1).

Tableau 1. Différentes notations des niveaux énergétiques.

Nombres quantiques			Notation		
n	l	j	Suffixe pour les rayons X	Rayons X	Spectroscopique
1	0	1/2	1	K	$1s_{1/2}$
2	0	1/2	1	L_1	$2s_{1/2}$
2	1	1/2	2	L_2	$2p_{1/2}$
2	1	3/2	3	L_3	$2p_{3/2}$
3	0	1/2	1	M_1	$3s_{1/2}$
3	1	1/2	2	M_2	$3p_{1/2}$
3	1	3/2	3	M_3	$3p_{3/2}$
3	2	3/2	4	M_4	$3d_{3/2}$
3	2	5/2	5	M_5	$3d_{5/2}$

En ce qui concerne les rayons X, on utilise la notation de Barkla qui associe les lettres K, L, M, N... aux couches $n=1, 2, 3, 4...$, respectivement. On y adjoint les suffixes 1, 2, 3, 4 (quelquefois I, II, III, IV...) suivant les combinaisons de l et de j . La notation spectroscopique est plus précise, puisqu'elle ajoute systématiquement à la valeur numérique de n , une lettre caractéristique de l (s, p, d, f... pour $l=0, 1, 2, 3...$, respectivement), puis la valeur de j .

Ces notations permettent de décrire la structure électronique de l'atome par les différents niveaux énergétiques représentés sur la Figure 2.

2. Les différents processus d'interactions entre les rayons X (100 eV à 100 keV) et la matière.

2.1 Définitions préliminaires.

L'énergie d'un photon X peut s'écrire $E=h\nu=\hbar\omega$: h est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), $\hbar=h/2\pi$ est la constante de Planck réduite, et ν et ω sont respectivement la fréquence et la pulsation du photon avec $\omega=2\pi\nu$.

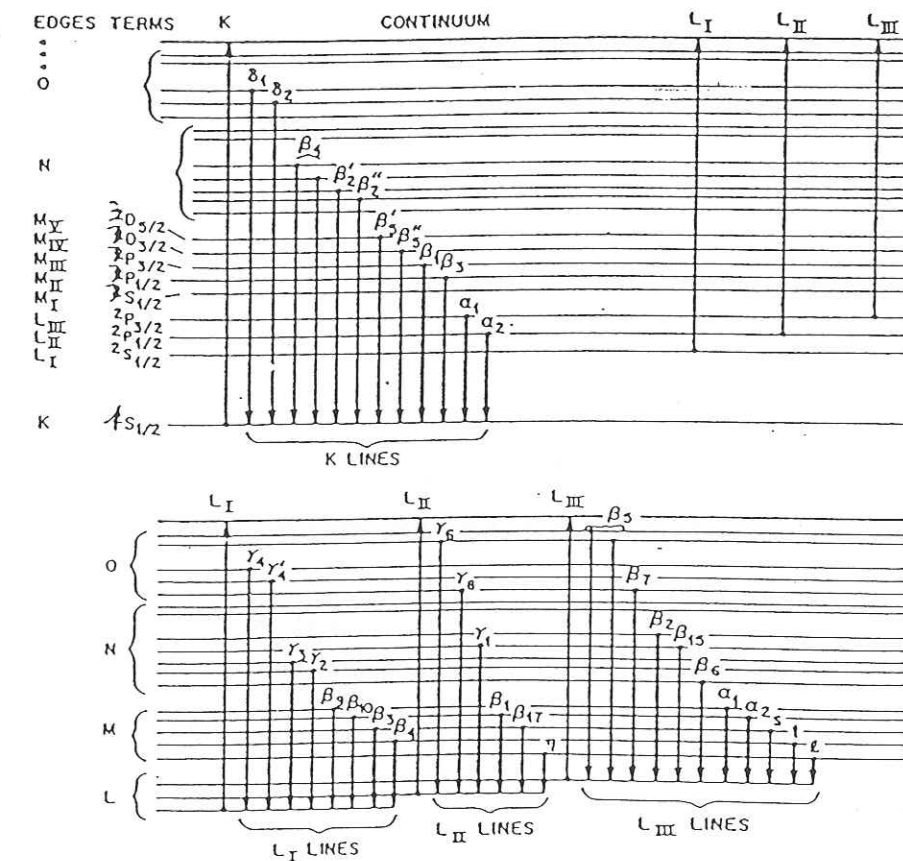


Figure 1. Représentations des différents niveaux énergétiques d'un atome.

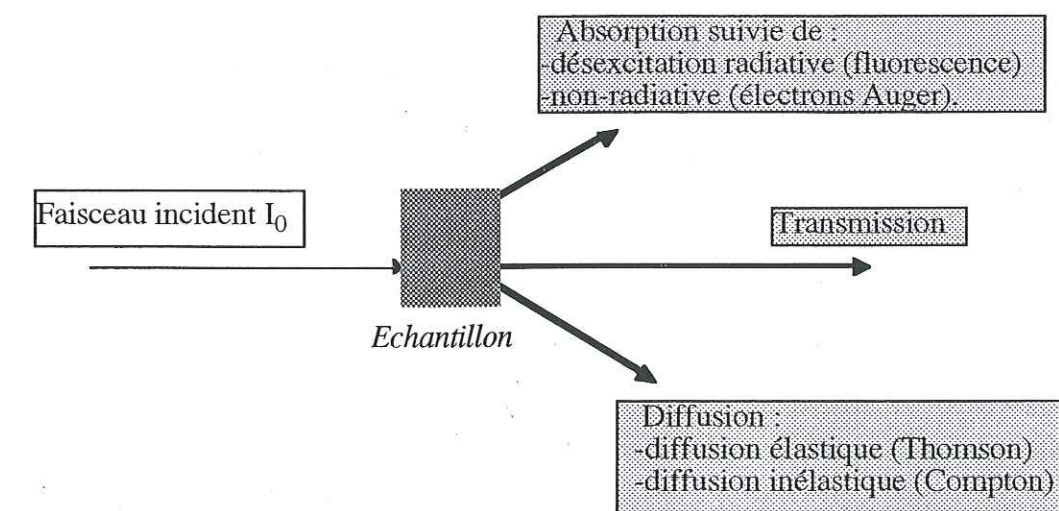


Figure 2. Processus d'interactions rayonnement X-matière.

Des rayons X constitués de photons d'énergie E ont donc une fréquence égale à celle de ces photons ; cependant on définit plus généralement les rayons X par leur longueur d'onde, qui s'exprime en fonction de E par la relation :

$$E \text{ (keV)} = 12,4 / \lambda \text{ (Å)}$$

Une autre grandeur souvent utilisée que l'on associe à toute onde de pulsation ω et de longueur d'onde λ est le nombre d'onde k de cette onde dans le vide, défini par la relation :

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

2.2 Processus d'interactions rayonnement-matière.

Lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement X d'intensité I_0 , différents processus d'interactions peuvent se produire, suivant l'énergie des photons et le matériau constituant l'échantillon. Ces processus sont représentés sur la Figure 3.

• Transmission :

La partie du faisceau qui est transmise est constituée de photons qui traversent la matière sans interagir avec elle. L'énergie des photons à la sortie de l'échantillon est égale à leur énergie incidente.

• Absorption :

La partie du faisceau qui est absorbée sert à exciter des électrons de différents niveaux énergétiques. Les transitions électroniques dépendent de l'énergie des photons incidents. Les photons X ont des énergies dont l'ordre de grandeur est celui des couches « profondes » des atomes. L'absorption d'un photon X correspond donc à l'excitation d'un électron de cœur vers un niveau énergétique de l'atome non rempli ou vide, ou bien à l'éjection de cet électron de l'atome absorbeur vers le continuum. Dans ce dernier cas, on parle d'effet photoélectrique (Figure 3.a).

Le retour de l'atome dans son état énergétique initial se fait par des processus de désexcitations spontanées qui peuvent être de deux types :

- une désexcitation radiative (Figure 3.b) plus souvent appelée fluorescence. Un électron d'une couche électronique moins profonde vient combler le « trou » de la couche profonde. L'énergie libérée par ce processus se retrouve sous forme d'émission d'un photon.
- une désexcitation non-radiative (Figure 3.c), appelé processus Auger. Dans ce cas aussi, un électron d'une couche plus externe vient occuper la place libérée par l'électron précédemment

extrait de la couche profonde. L'énergie alors libérée n'est pas récupérée sous forme de radiation mais est cédée à un électron du même atome qui est éjecté à son tour.

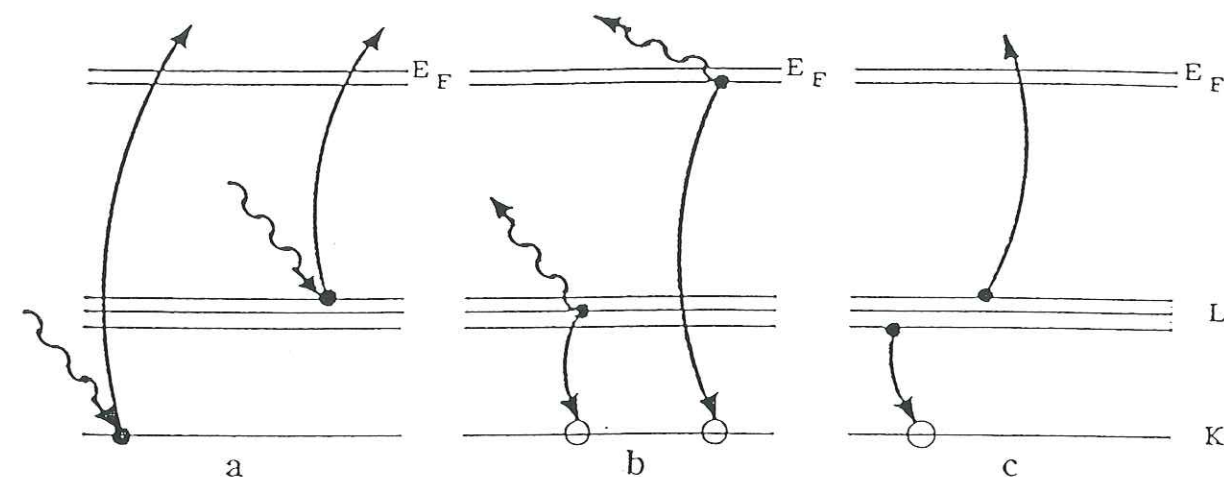


Figure 3. Absorption photoélectrique d'un photon X par un atome (a) et processus de désexcitation radiative appelée « fluorescence » (b) ou de désexcitation non radiative appelé processus Auger (c).

• Diffusion :

On entend par processus de diffusion une réaction dans laquelle l'état final est constitué des mêmes particules que l'état initial. Il s'agit ici du photon X incident, du photon X diffusé et de l'élément de matière avec lequel le photon a réagi. Les rayons X ne sont diffusés que par des particules chargées (électrons et protons). Ces rayons sont constitués de photons représentés par une onde électromagnétique. Lorsque cette onde entre en contact avec les électrons (ou les protons) d'un atome, elle accélère ces particules, qui émettent à leur tour une onde électromagnétique dans toutes les directions.

Une diffusion est dite « élastique » lorsqu'elle conserve l'énergie cinétique totale du système, et « inélastique » dans le cas contraire. Dans les interactions du rayonnement X avec la matière, les photons X réagissent généralement avec un groupe d'atomes. Un tel système est suffisamment lourd (par rapport à l'énergie mise en jeu dans l'interaction) pour que l'on puisse considérer que son énergie cinétique ne change pas au cours de l'interaction. On dira alors qu'une diffusion élastique est celle qui laisse inchangée l'énergie des photons avant et après diffusion (diffusion Thomson) : l'état interne de l'atome cible est donc inchangé. A l'opposé, lors d'une diffusion inélastique (diffusion Compton), l'état interne de cet atome est modifié. La diffusion Compton ne devient importante que pour des photons incidents ayant une énergie très élevée, supérieure à 50 keV (0,248 Å).

80

A n n e x e 3

Spectres EXAFS de solutions bromées de différentes concentrations (complément du Chapitre 8).

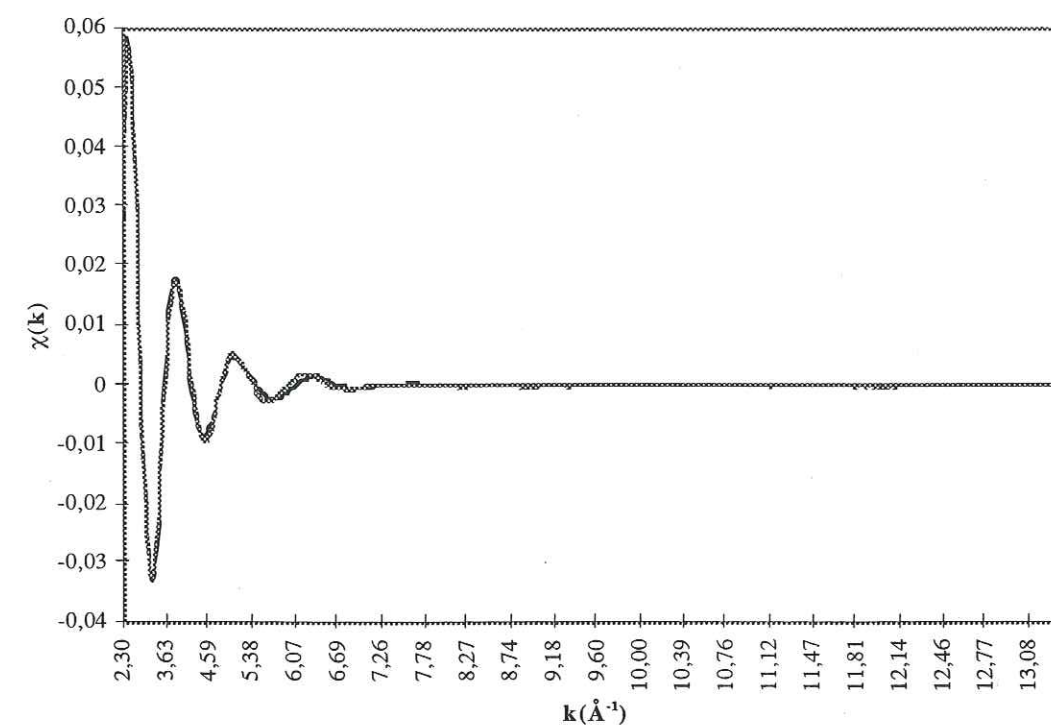


Figure 1. Ajustement des spectres expérimental (en gris) et théorique (en noir) pour une solution aqueuse de RbBr 0,05 M (enregistrement réalisé en transmission sur BM32).

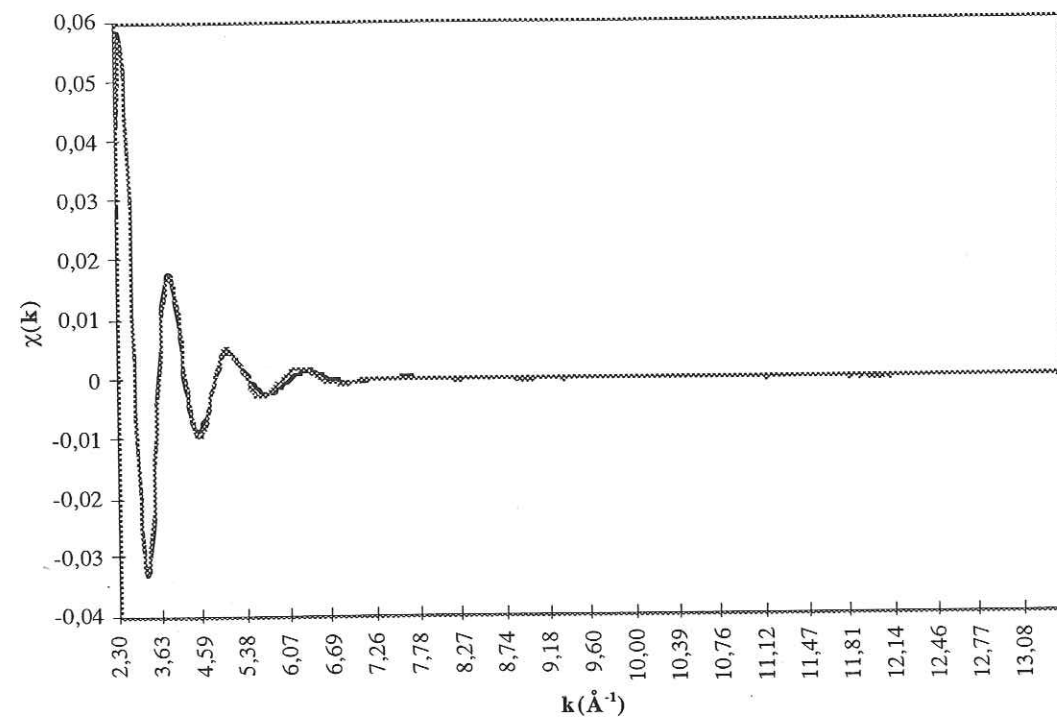


Figure 2. Ajustement des spectres expérimental (en gris) et théorique (en noir) pour une solution aqueuse de RbBr 0,10 M (enregistrement réalisé en transmission sur BM32).

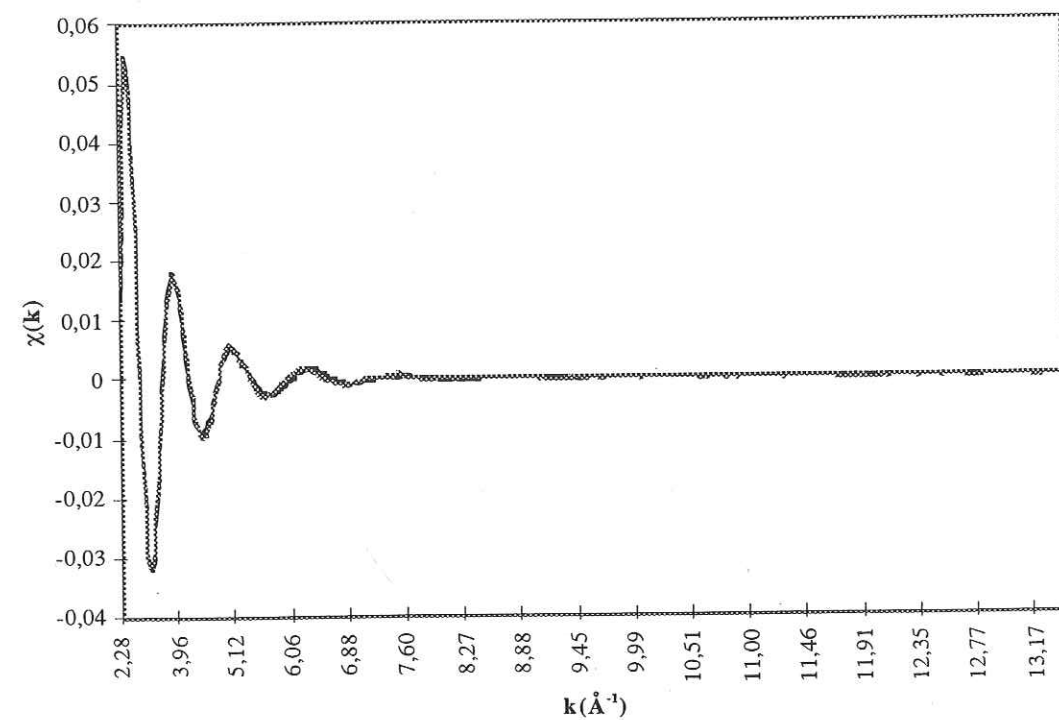


Figure 3. Ajustement des spectres expérimental (en gris) et théorique (en noir) pour une solution aqueuse de HBr $6,55 \cdot 10^{-2}$ M (enregistrement réalisé en fluorescence sur ID26).

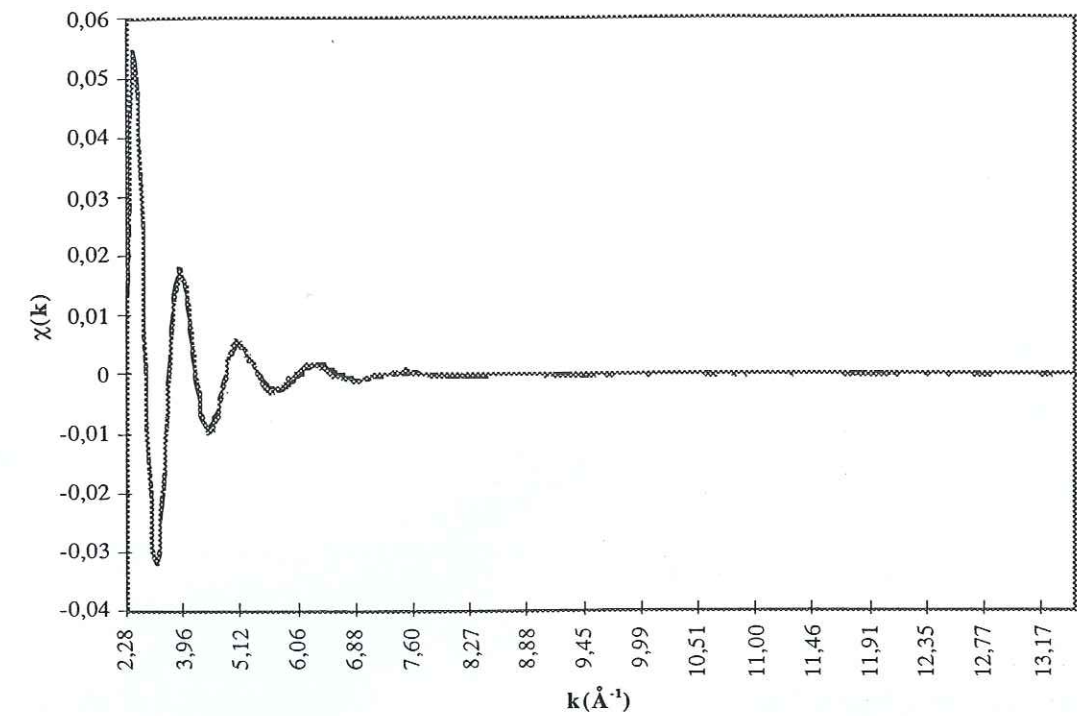


Figure 4. Ajustement des spectres expérimental (en gris) et théorique (en noir) pour une solution aqueuse de HBr $4,56 \cdot 10^{-2}$ M (enregistrement réalisé en fluorescence sur ID26).

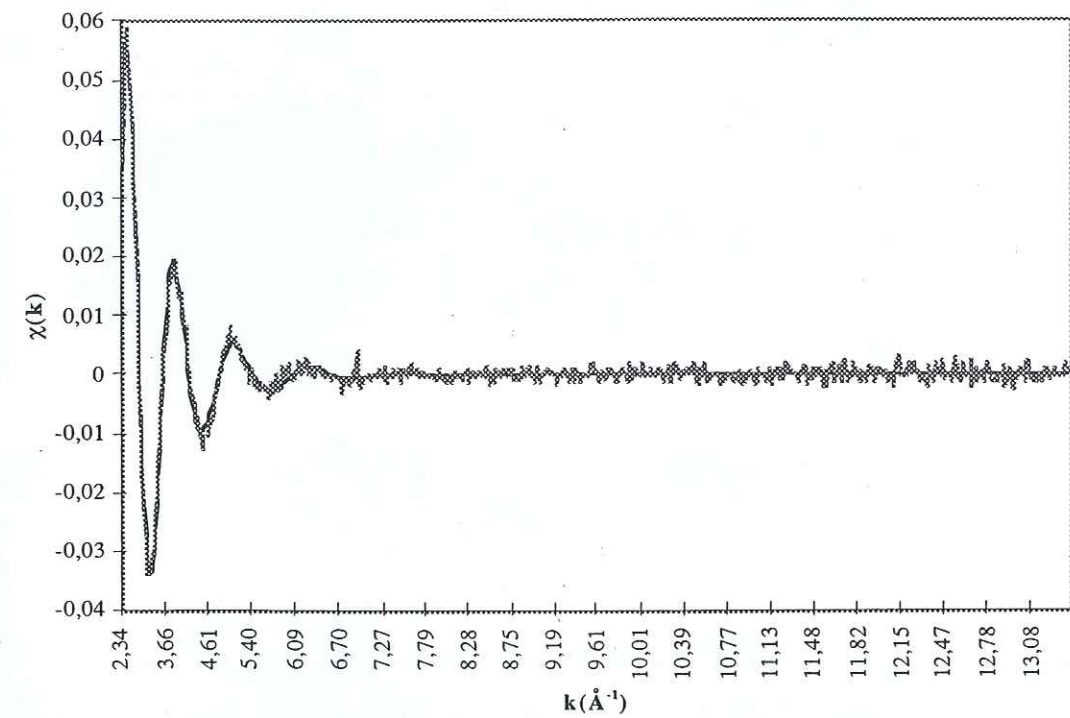


Figure 5. Ajustement des spectres expérimental (en gris) et théorique (en noir) pour une solution aqueuse de HBr $2,5 \cdot 10^{-3}$ M (enregistrement réalisé en fluorescence sur ID26).

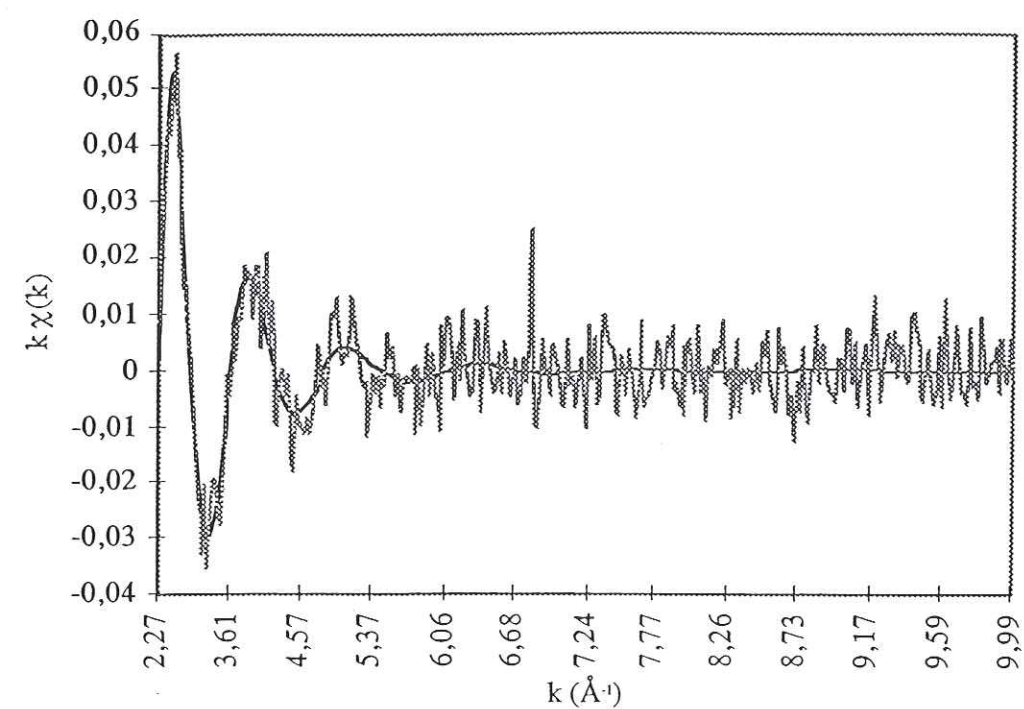


Figure 6. Ajustement des spectres expérimental (en gris) et théorique (en noir) pour une solution aqueuse de $\text{HBr } 6.10^{-4} \text{ M}$ (enregistrement réalisé en fluorescence sur ID26).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

Références bibliographiques.

- Abbatt, J.P.D., K.D. Beyer, A.F. Fucaloro, J.R. McMahon, P.J. Wooldridge, R. Zhang and M.J. Molina (1992) Interaction of HCl vapor with water-ice: Implications for the stratosphere, *J. Geophys. Res.* **97**, 15819-15826.
- Adamson A.W. (1991) *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley Interscience, New-York.
- Anderson J.G., W.H. Brune, S.A. Loyd, D.W. Toohey, S.P. Sander, W.L. Starr, M. Loewenstein and Podolske (1989) Kinetics of O₃ destruction by ClO and BrO within the antarctic vortex: an analysis based on in situ ER-2 data, *J. Geophys. Res.* **94**, 11480-11520.
- Agmon, N. (1998) Structure of concentrated HCl solutions, *J. Phys. Chem. A* **102**, 192-199.
- Arnold, J., J.E. Bertie and D.J. Millen (1961) *Proc. Chem. Soc.* **121**.
- Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. (1976) Solid state physics, Holt, Rinehart and Winston (ed.), 826 p.
- Atkins, P. W. (1992) *Physical chemistry (fourth edition)*, Oxford university press, Oxford, U. K., 995 p.
- Ault, B.S. and G.C. Pimentel (1973) Infrared spectrum of the water-hydrochloric acid complex in solid nitrogen, *J. Phys. Chem.* **77** (1), 57-61.
- Baker, M.B. (1997) Cloud microphysics and climate, *Science* **276**, 1072-1078.
- Banham, S.F. , A.B. Horn, T.G. Koch, and J.R. Sodeau (1995) Ionisation and solvation of stratospherically relevant molecules on ice films, *Faraday Discuss.* **100**, 321-332.
- Banwell, C.N. (1983) *Fundamentals of molecular spectroscopy*, Mc Graw-Hill Company ed. (UK), 338 p.
- Bari, S.A., and J. Hallett (1974) Nucleation and growth of bubbles at an ice-water interface, *J. Glaciol.* **13**, 489-520.
- Barret J.W., M.P. Solomon, R.L. De Zafra, M. Jaramillo, L. Emmons and A. Parrish (1988) Antarctic ozone hole by the ClO dimer mechanism, *Nature* **336**, p. 455.
- Bartlett J. T. (1965) The growth of ice crystals from water vapour, in *Adsorption et croissance cristalline*, Colloques internationaux du CNRS n°152, Edition du CNRS Paris, 317-328.
- Bassez, M.P., J. Lee and G.W. Robinson (1987) Is liquid water really anomalous, *J. Phys. Chem.* **91**, p.5818.
- Benfatto, M., C.R. Natoli, A. Bianconi, J. Garcia, A. Marcelli, M. Fanfoni and I. Davoli (1986) *Phys. Rev. B* **34**, p.5774.
- Berg, N., P. Dunn, and M. Fenn (1991) Spatial and temporal variability of rime ice and snow chemistry at five sites in california, *Atmosph. Environ. A* **25** (5/6), 915-926.

- Berland, B.S., D.E. Brown, M.A. Tolbert and S.M. George (1995) Refractive index and density of vapor-deposited ice, *Geophys. Res. Lett.* **22** (24), 3493-3496.
- Berland B.S., K.L. Foster, M.A. Tolbert and S.M. George (1996) UV absorption spectra of H₂O/HNO₃ films, *Geophys. Res. Lett.* **23**, 2757-2760.
- Bertie, J.E. and E. Whalley (1964) Infrared spectra of ices I_h and I_c in the range 4000 to 350 cm⁻¹, *J. Chem. Phys.* **40** (6), 1637-1645.
- Bergren, M.S., D. Schuh, M.G. Sceats and S.A. Rice (1978) The OH stretching region infrared spectra of low density amorphous solid water and polycrystalline ice I_h, *J. Chem. Phys.* **69** (8), 3477-3482.
- Bernal, J.D. and R.H. Fowler (1933) A theory of water and ionic solutions with particular reference to hydrogen and hydroxyl ion, *J. Chem. Phys.* **1**, 515-548.
- Bjerrum, N. (1951) Structure and properties of ice I. The position of the hydrogen atoms and the zero-point entropy of ice, *K. danske Vidensk. Selsk. Skr.* **27**, 1-56.
- Blackman, M. and N.D. Lisgarten (1957) The cubic and other structural forms of ice at low temperature and pressure, *Proc. R. Soc. A* **239**, 93-107.
- Blass, P.M., R.C. Jackson, J.C. Polanyi and H.J. Weiss (1991) Infrared spectroscopy of HX (X=Br, Cl) adsorbed on LiF(001) : alignment and orientation, *J. Chem. Phys.* **94**, 7003-7018.
- Bondot P. (1967) Etude du spectre de diffraction de rayons X par une glace vitreuse, *C.R. Acad. Sci. Paris B* **265**, p. 316.
- Bondot P. (1969) Etude de l'ordre à courte distance dans la glace vitreuse, *C.R. Acad. Sci. Paris B* **268**, p. 933.
- Borrmann, S., S. Solomon, J.E. Dye, and B. Luo (1996) The potential of cirrus clouds for heterogeneous chlorine activation, *Geophys. Res. Lett.* **23** (16), 2133-2136.
- Bratos, S., J. Lascombe and A. Novak (1980) in *Molecular Interactions*, H. Ratajczak and W.J. Orville-Thomas (eds), Wiley, New York.
- Brimblecombe, P., and G.A. Dawson (1984) Wet removal of highly soluble gases, *J. Atmos. Chem.* **2**, 95-107.
- Brown, D.E., S.M. George, C. Huang, E.K.L. Wong, K.B. Rider; R.S. Smith and B.D. Kay (1996) H₂O condensation coefficients and refractive index for vapor-deposited ice from molecular beam and optical interference measurements, *J. Phys. Chem.* **100**, 4988-4995.
- Brun, E., E. Martin, V. Simon, C. Gendre and C. Coleou (1989) An energy and mass model of snow cover suitable for operational avalanche forecasting, *J. Glaciol.* **121**, 333-342.
- Buch, V., Delzeit, L., Blackledge, C. and J.P. Devlin (1996) Structure of the ice nonocrystal surface from simulated versus experimental spectra of adsorbed CF₄, *J. Phys. Chem.* **100**, 3732-3744.
- Buontempo, U. (1972) Infrared spectra of amorphous ice, *Phys. Lett. A* **42** (1), 17-18.
- Burattini, E., P. D'Angelo, A. Di Cicco, A. Filipponi and N.V. Pavel (1993) Multiple scattering X-ray absorption analysis of simple brominated hydrocarbon molecules, *J. Phys. Chem.* **97**, 5486-5494.

- Burton, E.F. and W.F. Oliver (1935) The crystal structure of ice at low temperature, *Proc. R. Soc. A* **153**, 166-172.
- Cabanes, A. (1998) Evolution de la surface spécifique de la neige dans le manteau neigeux, *DEA 3ème cycle*, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.
- Carslaw, K.S., B.P. Luo, S.L. Clegg, T. Peter, P. Brimblecombe and P.J. Crutzen (1994) Stratospheric aerosol growth and HNO₃ gas phase depletion from coupled HNO₃ and water uptake by liquid particles, *Geophys. Res. Lett.* **21**, 2479-2482.
- Chaix, L. (1997) Influence de la méthode de fabrication de la glace et de son histoire thermique sur ses propriétés de surface, *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier (eds), Grenoble, France.
- Chaix L. et F. Dominé (1997) Effect of the thermal history of ice crushed at 77 K on its surface structure as determined by adsorption of CH₄ at low surface coverage, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6105-6108.
- Chaix, L., J. Ocampo and F. Dominé (1996) Adsorption of CH₄ on laboratory-made crushed ice and on natural snow at 77K. Atmospheric implications., *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 322, série II a, 609-616.
- Cho, C.H., S. Sight and G.W. Robinson (1996) An explanation of the density maximum in water, *Phys. Rev. Letters* **76**, p.1651.
- Chu, L.T., M.-T. Leu and L. F. Keyser (1993) Uptake of HCl in water ice and nitric acid ice films, *J. Phys. Chem.* **97**, 7779-7785.
- Clapp, M.L. and R.E. Miller (1995) *J. Phys. Chem.* **99**, p.6317.
- Colbeck, S.C. (1983) Theory of metamorphism of dry snow, *J. Geophys. Res.* **88**, 5475-5482.
- Colbeck, S.C. (1989) Snow crystal growth with varying surface temperatures and radiation penetration, *J. Glaciol.* **35**, 23-29.
- Collett Jr. (1995), The effect of riming on the ion concentrations of winter precipitation : 1-A quantitative analysis of field measurements, *J. Geophys. Res.*, **100** (D6), 11517-11527.
- Collett, J. L. Jr., A. S. H. Prévôt, J. Staehelin, and A. Waldvogel (1991) Physical factors influencing winter precipitation chemistry, *Environ. Sci. Technol.* **25** (4), p.4
- Collier, W.B., G. Ritzhaupt and J.P. Devlin (1984) Spectroscopically evaluated rates and energies for proton transfer and Bjerrum defect migration in cubic ice, *J. Phys. Chem.* **88**, 363-368.
- Cross, J.D. (1969) Scanning electron microscopy of evaporating ice, *Science* **164**, 174-175.
- Crutzen, P.J. (1971) *J. Geophys. Res.* **76**, p. 7311.
- Crutzen, P.J. and F. Arnold (1986) Nitric acid cloud formation in the cold antarctic stratosphere : a major cause for the springtime « ozone hole », *Nature* **324**, 651-655.
- D'Angelo, P., A. Di Cicco, A. Filipponi and N.V. Pavel (1993) Double-electron excitation channels at the Br K edge of HBr and Br₂, *Phys. Rev. A* **47**(3), 2055-2063.

- D'Angelo, P., A. Di Nola, A. Filipponi, N.V. Pavel and D. Roccatano (1994)** An extended x-ray absorption fine structure study of aqueous solutions by employing molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **100** (2), 985-994.
- D'Angelo, P., A. Di Nola, M. Mangoni and N.V. Pavel (1996)** An extended x-ray absorption fine structure study by employing molecular dynamics simulations : bromide ion in methanolic solution, *J. Chem. Phys.* **104** (5), 1779-1790.
- Davy, J.G. and D. Branton (1970)** Subliming ice surfaces : freeze-etch electron microscopy, *Science* **168**, 1216-1218.
- De Angelis, M., M. Legrand, M. (1995)** Preliminary investigations of post depositional effects on HCl, HNO₃ and organic acids in polar firm layers, in *Ice core studies of global biogeochemical cycles* Delmas, R. J. (eds) ; Springer-Verlag : Berlin, 1995 ; NATO ASI series I, vol. **30**, 361-381.
- Delzeit, L., B. Rowland and J.P. Devlin (1993)** Infrared spectra of HCl complexed/ionized in amorphous hydrates and at ice surfaces in the 15-90 K range, *J. Phys. Chem.* **97**, 10312-10318.
- Delzeit, L., K. Powell, N. Uras and J.P. Devlin (1997)** Ice surface reactions with acids and bases, *J. Phys. Chem. B* **101**, 2327-2332.
- De Micheli, S. M., and Iribarne, J.V. (1963)** *J. Chim. Phys.*, **60**, 767.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R.F. Hampson, R.F. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb and M.J. Molina (1997)** Chemical kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling, *JPL Publication* **97**, p.4.
- Demoz, B.B., J.A. Warburton, and R.H. Stone (1991)** The influence of riming on the oxygen isotopic composition of ice-phase precipitation, *Atmosph. Res.*, **26**, 463-488.
- Desbat, B. and P. V. Huong (1975)** *Spectrochim. Acta* **31** A, p.1109.
- Diehl, K., S.K. Mitra and H.R. Pruppacher (1995)** A laboratory study of the uptake of HNO₃ and HCl vapor by snow crystals and ice spheres at temperatures between 0 and -40°C, *Atmos. Environ.* **29** (9), 975-981.
- Diem, M. (1993)** Introduction to modern vibrational spectroscopy, A Wiley-Interscience publication, New York, 285 p.
- Dominé, F., E. Thibert, E. Silvente, M. Legrand, and J.-L. Jaffrezo (1995)** Determining past atmospheric HCl mixing ratios from ice core analyses, *J. Atmos. Chem.*, **21**, 165-186.
- Dominé, F., E. Thibert, F. Van Landeghem, E. Silvente and P. Wagnon (1994)** Diffusion and solubility of HCl in ice: preliminary results. *Geophys. Res. Lett.* **21**, 601-604.
- Dominé, F. et E. Thibert (1995)** Relationship between atmospheric composition and snow composition for HCl and HNO₃, in *Biogeochemistry of seasonally snow-covered catchments*, Proceedings of a Boulder Symposium, IAHS Publ. N° 228, K. Tonnessen, M. Williams, and M. Tranter, eds., 3-10.
- Dominé, F., L. Chaix and E. Thibert (1996)** Laboratory studies of the interactions of HCl and HNO₃ with ice. In: "Polar stratospheric ozone", Proceedings of the Third European Workshop, EC Air pollution research report 56, J.A. Pyle et al., eds., European Commission, Luxembourg, 736-739.

- Dominé, F. and E. Thibert (1996)** Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 3627-3630.
- Dominé, F. and E. Thibert (1998)** Comment on "Diffusion of HNO₃ in ice". *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 4389-4390.
- Dowell, L.G. and A.P. Rinfret (1960)** Low-temperature forms of ice as studied by X-ray diffraction, *Nature* **188**, 1144-1148.
- Duval, P., M.F. Ashby and I. Anderman (1983)** Rate-controlling processes in the creep of polycrystalline ice, *J. of Phys. Chem.* **87** (21), 4066-4074.
- Dye J.E., B.W. Grandrud, D. Baumgardner, K.R. Chan, G.V. Ferry, M. Loewenstein, K.K. Kelly and J.C. Wilson (1989)** Observed particule evolution in the polar stratospheric cloud of January 24, *Geophys. Res. Lett.* **17**, 413-416.
- Eagland, D. (1990)** La structure de l'eau, *La Recherche* **21** (221), 548-552.
- Eisenberg, D. and W. Kauzmann (1969)** The structure and properties of water, Clarendon Press.
- Farman, J.C., B.G. Gardine and J.D. Shanklin (1985)** Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature* **315**, 207-210.
- Ferriso, C.C. and D.F. Hornig (1955)** Infrared spectra of oxonium halides and the structure of the oxonium ion, *J. Chem. Phys.* **23** (8), 1464-1468.
- Ferriso, C.C. and C.B. Ludwig (1964)** *ibid.* **4**, p.215.
- Ferry, D., A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies and H. Weiss (1996)** Observation of the second ordered phase of water on the MgO (100) surface : low energy electron diffraction and helium atom scattering studies, *J. Chem. Phys.* **105** (4), 1697-1701.
- Ferry, D., A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies and H. Weiss (1997)** The properties of a two-dimensional water layer on MgO (001), *Surface Science* **377-379**, 634-638.
- Filipponi, A. and A. Di Cicco (1995)** X-ray absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter. II. Data analysis and application, *Phys. Rev. B* **52** (21), 15122-15134.
- Filipponi, A., A. Di Cicco and C.R. Natoli (1995)** X-ray absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter. I. Theory, *Phys. Rev. B* **52** (21), 15122-15134.
- Fölsch, S., A. Stock and M. Henzler (1992)** *Surf. Sci.* **264**, p.65.
- Foster, J. L. and A. Rango (1982)** Snow cover conditions in the northern hemisphere during the winter of 1981, *J. of Climatology* **20**, 171-183.
- Fox, L.E., D.R. Worsnop, M.S. Zahniser and S.C. Wofsy (1995)** Metastable phases in Polar Stratospheric Aerosols, *Science* **267**, 351-355.
- Frank, F.C. (1949)** The influence of dislocations on crystal growth, *Discus. Faraday. Soc.* **5**, 48-54.
- Frank, F. C. (1982)** Snow crystals, *Contemp. Phys.* **23** (1), 3-22.

- Friedl, R. R., J. H. Goble and S. P. Sander (1986) *Geophys. Res. Lett.* **13**, 1351.
- Fritz, J.J. and C.R. Fuget (1956) Vapor pressure of aqueous hydrogen chloride solutions, 0° to 50°C, *Indust. Eng. Chem.* **1**, 10-12.
- Galloway, J.N. and G.E. Likens (1981) Acid precipitation : the importance of nitric acid, *Atmosph. Environ.* **15**, 1081-1085.
- Gertner, B.J. and J.T. Hynes (1996) Molecular dynamics simulation of hydrochloric acid ionization at the surface of stratospheric ice, *Science* **271**, 1563-1566.
- Ghosh, S., D. Lary and J.A. Pyle (1995) Estimation of heterogeneous reaction rates for stratospheric trace gases with particular reference to the diffusional uptake of HCl and ClONO₂ by polar stratospheric clouds, *Ann. Geophysicae* **13**, 406-412.
- Gilbert, A. S. and N. Sheppard (1973) Infrared spectra of the hydrates of hydrogen chloride and hydrogen bromide. Absorption bands of the H₃O₂⁺ species, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **69**, 1628-1642.
- Givan, A., A. Loewenschuss and C.J. Nielsen (1997), FTIR studies of annealing processes in low temperature pure and mixed amorphous ice samples, *J. Phys. Chem. B* **101**, 8696-8706.
- Glenn, J.W. and M.F. Perutz (1954) The growth and deformation of ice crystals, *J. Glaciol.* **2**, 397-403.
- Gobbi, G.P., G. Di Donfrancesco and A. Adriani (1998) Physical properties of stratospheric clouds during the Antarctic winter of 1995. *J. Geophys. Res.* **103**, 10859-10873.
- Goldstein, R. (1963), *ibid.* **3**, p.91.
- Goodman J., O.B. Toon, R.F. Pueschel, K.G. Snetsinger and S.Verma (1989) Antarctic stratospheric ice crystals, *J. Geophys. Res.* **94**, 16449-16457.
- Goto, K., T. Hondoh and A. Higashi (1986) Determination of diffusion coefficients of self-interstitials in ice with a new method of observing climb of dislocations by X-ray topography, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (3), 351-357.
- Goulon, J., C. Goulon-Ginet, R. Cortes and J. M. Dubois (1982) On experimental attenuation factors of the amplitude of the EXAFS oscillations in absorption, reflectivity and luminescence measurements, *J. Physique* **43**, 539-548.
- Graham, J.D. and J.T. Roberts (1994) Interaction of hydrogen chloride with an ultrathin ice film : observation of adsorbed and absorbed states, *J. Phys. Chem.* **98**, 5974-5983.
- Graham, J.D. and J.T. Roberts (1995) Interaction of HCl with crystalline and amorphous ice : implications for the mechanisms of ice-catalyzed reactions, *Geophys. Res. Lett.* **22** (3), 251-254.
- Gross, G. W. (1967) Ion distribution and phase boundary potentials during the freezing of very dilute ionic solutions at uniform rates, *J. Colloid. Interf. Sci.* **25**, 270-279.
- Gross, G.W., P.W. Wong and K. Humes (1977) Concentration dependent solute redistribution at the ice-water phase boundary. III. Spontaneous convection. Chloride solution, *J. Chem. Phys.* **67**, 5264-5274.
- Gross, G. W., I.C. Hayslip and R.N. Hoy (1978) Electrical conductivity and relaxation in Ice crystal with known impurity content, *Journal of Glaciology* **21**(85), 146-160.

- Haas, C. and Hornig, D.F. (1960) *J. Chem. Phys.*, **32**, 1763.
- Hadzi D. and S. Bratos (1976) in *The Hydrogen Bond, recent theory and experiments*, P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy (eds), North Holland, Amsterdam.
- Hagen, W., A.G.G. M. Tielens and J.M. Greenberg (1981) *Chem. Phys.* **56**, p.367.
- Hallett J. et Mason B.J. (1958) The influence of temperature and supersaturation on the habit of ice crystals grown from the vapour, *Proc. Roy. Soc. London A* **247**, 440-453.
- Hanot-Rey, L. and F. Dominé (1999) Evolution of the surface area of a snow layer, *Environm. Sc. and Technol.*, sous presse.
- Hanson, D.R. (1992) The uptake of HNO₃ onto ice, NAT, and frozen sulfuric acid, *Geophys. Res. Lett.* **19**, 2063-2066.
- Hanson, D.R. (1995) *J. Phys. Chem.* **99** (13), p.59.
- Hanson, D.R. and K. Mauersberger (1988a) Solubility and equilibrium vapor pressures of HCl dissolved in polar stratospheric cloud materials : ice and the trihydrate of nitric acid, *Geophys. Res. Lett.* **15**, 1507-1510.
- Hanson, D.R. and K. Mauersberger (1988b) Vapor pressures of HNO₃/H₂O solutions at low temperatures, *J. Phys. Chem.* **92**, 6167-6170.
- Hanson, D. and K. Mauersberger (1990) HCl/H₂O solid vapor pressure and solubility in ice, *J. Phys. Chem.* **94**, 4700-4705.
- Hanson, D.R. and A.R. Ravishankara (1992) Investigation of the reactive and nonreactive processes involving ClONO₂ and HCl on water and nitric acid doped ice, *J. Phys. Chem.* **96**, 2682-2691.
- Hardin, A.H. and K.B. Harvey (1973) Temperature dependences of the ice I hydrogen bond spectral shifts- I. The vitreous to cubic ice phase transformation, *Spectrochimica Acta* **29 A**, p.1139.
- Harimaya, T. (1975) The riming properties of snow crystals, *J. Meteor. Soc. Japan*, **53** (6), 384-392.
- Haynes, D.R., N.J. Tro, and S.M. George (1992) Condensation and evaporation of H₂O on ice surfaces, *J. Phys. Chem.* **96**, 8502-8509.
- Hettner, G. H. (1932) *Z. Physik* **78**, p.141.
- Hettner, G. H. (1934) *Z. Physik* **89**, p.234.
- Hettner, G. H. (1938) *Ann. Physik* **32**, p.141.
- Heymsfield, A.J. (1986) Ice particles observed in a cirriform cloud at -83°C and implications for polar stratospheric clouds, *J. Atmos. Sci.* **43**, 851-855.
- Higashi, A. (1969) Mechanisms properties of ice single crystals. In *Physics of snow and ice*, 197-212.
- Hobbs, P.V. (1973) *Physics and chemistry of ice*, E. Whalley, S.J. Jones, and L.W. Gold (eds), Royal Society of Canada, Ottawa.

- Hobbs, P.V. and A.L. Rangno (1985) Ice particle concentration in clouds, *J. Atmos. Sci.* **42**, 2523-2549.
- Hofmann D.J., T.L. Deshler, P. Amedieu, W.A. Matthews, P.W. Johnston, Y. Kondo, R.S. Sheldon, G.J. Byrne and J.R. Benbrook (1989) Balloon observations of nitric acid aerosol formation in the arctic stratosphere : II. Aerosol, *Geophys. Res. Lett.* **17**, 1279-1282.
- Hoffman, D.J. and T.L. Deshler (1990) Balloonborne measurements of polar stratospheric clouds and ozone at -93°C in the Arctic in February 1990, *Geophys. Res. Lett.* **17**, 2185-2188.
- Hondoh, T., K. Azuma and A. Higashi (1987) Self interstitials in ice, in Physics and Chemistry of ice, VIIth Symposium, Grenoble (France), September 1-5, 1986. Journal de Physique, Tome 48, Colloque C1, supplément au n°3. Les Ulis (France) : les éditions de la Physique, p. 183-187.
- Honig, R.E. and H.O. Hook (1960) Vapor pressure data for some common gases, *RCA Review* **21**, 360-368.
- Honjo, G., N. Kitamura, K. Shimaoka and K. Mihama (1956) Low temperature specimen method for electron diffraction and electron microscopy, *Journal of the Physical Society of Japan*, **11**, 527-536.
- Horn, A.B., M.A. Chesters, M.R.S. McCoustra and J.R. Sodeau (1992) Adsorption of stratospherically important molecules on thin D₂O ice films using reflection absorption infrared spectroscopy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** (7), 1077-1078.
- Horn, A.B., J.R. Sodeau, T.B. Roddis and N.A. Williams (1995) Mechanism of the heterogeneous reaction of hydrogen chloride with chlorine nitrate and hypochlorous acid on water ice, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6107-6120.
- Hornig, D.F., H.F. White and F.P. Reding (1958) *Spectrochim. Acta* **12**, p.338.
- Hornig, D.F. and W. E. Osberg (1955) Infrared spectrum and the structure of the low-temperature phases of crystalline HCl, HBr, and HI, *J. Chem. Phys.* **23** (4), 662-670.
- Hov Ø., I. Allegrini, S. Beilke, R.A. Cox, A. Eliassen, A.J. Elshout, G. Gravenhorst, S.A. Penkett and R. Stern (1987) Evaluation of atmospheric processes leading to acid deposition in Europe, Commission of the European Communities Report EUR 11441, Bruxelles, Belgique.
- Ikawa S.I. and S. Maeda (1968) Infrared intensities of the stretching and librational bands of H₂O, D₂O, and HDO in solids, *Spectrochimica Acta A* **24**, 655-665.
- Iraci, L.T., A.M. Middlebrook and M.A. Tolbert (1995) Laboratory studies of the formation of polar stratospheric clouds : nitric acid condensation on thin sulfuric acid films, *J. Geophys. Res.* **100** (D10), 20969-20977.
- Iribarne, J.V., and T. Pyshnov (1990) The effect of freezing on the composition of supercooled droplets-I.Retention of HCl, HNO₃, NH₃ and H₂O₂, *Atmos. Environ.* **24 A**, 383-387.
- Jaffe, J.H. and W.S. Benedict (1963) *J. Quant. Spectry Radiative Transfer* **3**, p.87.
- Jenniskens, P. and D.F. Blake (1994) Structural transitions in amorphous water ice and astrophysical implications, *Science* **265**, 753-756.
- Jenniskens, P. and D. F. Blake (1995) *Science* **265**, p.753.

- Jenniskens, P. and D.F. Blake (1996) Crystallisation of amorphous water ice in the solar system, *Astrophys. J.* **473**, 1104-1113.
- Jenniskens, P., D.F. Blake and A. Kouchi (1998) Amorphous Water Ice. A Solar System Material, in *Solar System Ices*, B. Schmitt et al. (eds.), Kluwer, pp. 139-155.
- Jenniskens, P., D.F. Blake, M.A. Wilson and A. Pohorille (1995) High-density amorphous ice, the frost on interstellar grains, *Astrophys. J.* **455**, 389-401.
- Ji, K. (1994) Etude de la composition des aérosols stratosphériques polaires au moyen des diagrammes de phase stables, métastables et cinétiques des systèmes: HNO₃/H₂O, HCl/H₂O et H₂SO₄/H₂O, *Thèse de Doctorat*, Université Paris VII, Paris, France.
- Johannessen, M. and A. Henriksen (1978) Chemistry of snow and meltwater : changes in concentration during melting, *Water Resources Research* **14**, 615-619.
- Johnston, H. S., D. S. Kinnison, and D. J. Wuebbles (1989) Nitrogen oxides from high altitude aircraft : an update of potential effects on ozone, *J. Geophys. Res.* **94**, 16351-16363.
- Kajikawa, M. (1974) On the collection efficiency of snow crystals for cloud droplets, *J.Meteor.Soc.Japan* **52** (3), 328-336.
- Kalina, M.F. and H. Puxbaum (1994) A study of the influence of riming of ice crystals on snow chemistry during different seasons in precipitating continental clouds, *Atmos. Environ.* **28** (20), 3311-3328.
- Kameda, Y., and O. Uemura (1992) The intramolecular structure of oxonium ion in concentrated aqueous deuteriochloric acid solutions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65**, 2021-2028.
- Kent, G.S., L.R. Poole and M.P. Mc Cormick (1986) Characteristics of arctic polar stratospheric clouds as measured by airborne Lidar, *J. Atmos. Sci.* **43**, 2161-2163.
- Ketcham, W.M. and P.V. Hobbs (1968) Step growth on ice during the freezing of pure water, *Phil. Mag.* **18**, 659-661.
- Keyser, L.F. and M.T. Leu (1993) Surface areas and porosities of ices used to simulate stratospheric clouds, *J. Colloid Interface Sci.* **155**, 137-145.
- Kittel, C. (1986) *Introduction to solid state physics*, John Wiley and Sons, Inc. (eds), 646 p.
- Koch, T.G., S.F. Banham, J.R. Sodeau, A.B. Horn, M.R.S. McCoustra and M.A. Chesters (1997) Mechanisms for the heterogeneous hydrolysis of hydrogen chloride, chlorine nitrate and dinitrogen pentoxide on water-rich atmospheric particle surfaces, *J. Geophys. Res.*, **102** (D1), 1513-1522.
- Koehler, B.G., L.S. McNeill, A.M. Middlebrook and M.A. Tolbert (1993) Fourier transform infrared studies of the interaction of HCl with model polar stratospheric cloud films, *J. Geophys. Res.* **98** (D6), 10563-10571.
- Koehler B. G., A. M. Middelbrook and M. A. Tolbert (1992) Characterization of Model Polar Stratospheric Cloud Films Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Temperature Programmed Desorption, *J. Geophys. Res.* **97**, 8065-8074.
- Krishnan, P. N., and R. E. Salomon (1969) The solubility of hydrogen chloride in ice, *J. Phys. Chem*, **73**, p.2680.

Références bibliographiques.

- Kroes, G.-J. and D.C. Clary (1992a) Sticking of HCl and ClOH to ice : a computational study, *J. Phys. Chem.* **96**, 7079-7088.
- Kroes G.-J. and D.C. Clary D.C. (1992b) Adsorption of HCl on ice under stratospheric conditions: a computational study, *J. Phys. Chem.* **96**, 1355-1358.
- Kroes and C. Minot (1995) Molecular surface structure of a low-temperature ice $I_h(0001)$ crystal, *J. Phys. Chem.* **99**, 6267-6269.
- Kumai, M. (1968) Hexagonal and cubic ice at low temperatures, *J. Glaciol.* **7**, 95-108.
- Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, & M.J. Molina (1997) Chemical kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling, JPL Publication 97-4.
- Lagally, M.G. (1993) Atom motion on surfaces, *Physics today*, 24-31.
- Langel, W. and M. Parrinello (1994) *Phys. Rev. Lett.* **73**, p.504.
- Langel, W. and M. Parrinello (1995) *J. Chem. Phys.* **103**, p.3240.
- Lary, D.J. (1997) Catalytic destruction of stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, **102** (D17), 21515-21526.
- Lee, S.C. and R. Kaplow (1970) Hydrogen bonding in hydrochloric acid solutions, *Science* **169**, 477-478.
- Lee, Sutherland and Wu (1938) *Nature* **142**, p.669.
- Lee, E., B. M. Sutherland and C.-K. Wu (1940a) Investigations on the vibration spectra of certain condensed gases at the temperature of liquid nitrogen. II. The infrared and Raman spectra of hydro- and deuteriochloric acid at liquid nitrogen temperature, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A176**, 493-504.
- Lee, Sutherland and Wu (1940) *Proc. Roy. Soc. (London)* **A174**, p.234.
- Lee, C., C. Sosa, M. Planas and J. J. Novoa (1996) A theoretical study of the ionic dissociation of HF, HCl, and H_2S in water clusters, *J. Chem. Phys.* **104** (18), 7081-7085.
- Lee, H.-G., Y. Matsumoto, T. Yamaguchi and H. Ohtaki (1983), X-ray diffraction studies on the structures of hydrated oxonium ion, and the chlorocobalt(II) and tetrachlorocobaltate(II) complexes in aqueous solutions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 443-448.
- Léger, A., S. Gauthier, D. Défourneau and D. Rouan (1983) Properties of amorphous H_2O ice and origin of the 3,1 μm absorption, *Astron. Astrophys.* **117**, 164-169.
- Lehman, P., I. Xueref and F. Dominé (1999) Preliminary theoretical investigation of solute retention during riming, in *Proceedings of EUROTRAC Symposium '98*, P.M. Borrell and P. Borrell (eds), WIT Press, Southampton.
- Legrand, M. (1996) Chimie de l'atmosphère, in *Océans et atmosphère*, Hachette, Paris, 75-98.
- Legrand, M. and Delmas, R. (1986) Relative contributions of tropospheric and stratospheric sources to nitrate in Antarctic snow, *Tellus* **38**, 236-249.
- Legrand, M.R. and R.J. Delmas (1988) Formation of HCl in the Antarctic atmosphere, *J. Geophys. Res.* **93**, 7153-7168.

Références bibliographiques.

- Legrand, M. and P. Mayewski (1997) Glaciochemistry of polar ice cores: a review. *Rev. Geophys.* **35**, 219-243.
- Lelieveld, J., and P.J. Crutzen (1991), The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, **12**, 229-267.
- Leu, M.T (1988a) Laboratory studies of sticking coefficients and heterogeneous reactions important in the Antarctic stratosphere, *Geophys. Res. Lett.* **15**, 17-20.
- Leu M. T. (1988b) Heterogeneous reaction of N_2O_5 with H_2O and HCl on ice surfaces: implications of antarctic ozone depletion, *Geophys. Res. Lett.* **15**, 851-854.
- Leu, M. T., S. Hatakeyama and K.-J. Hsu (1989) Rate constants for reactions between atmospheric reservoir species, *J. Phys. Chem.* **93**, 5778-5784.
- Liu, Y. and J. Hallett (1998) On size distributions of cloud droplets growing by condensation : a new conceptual model, *J. Atmos. Sci.*, **55**, 527-536.
- London F. (1930), *Z. Physik. Chem.* **11**, p. 222.
- Ludwig Jr, K. F., W. K. Warburton, and A. Fontaine (1987) X-ray studies of concentrated aqueous solutions, *J. Chem. Phys.* **87** (1), 620-629.
- Lundgren, J.-O., and I. Olovsson (1967a) Hydrogen bond studies. XV. The crystal structure of hydrogen chloride dihydrate, *Acta cryst.* **23**, 966-971.
- Lundgren, J.-O., and I. Olovsson (1967b) Hydrogen bond studies. XVI. The crystal structure of hydrogen chloride trihydrate, *Acta cryst.* **23**, 971-976.
- Lundgren, J.-O., and I. Olovsson (1968) Hydrogen-bond studies. XXX. The crystal structure of hydrogen bromide tetrahydrate, $(H_7O_3)^+(H_9O_4)^+2Br \cdot H_2O$, *J. Chem. Phys.* **49** (3), 1068-1074.
- Lundgren, J.-O. (1970) The crystal structures of three hydrates of hydrogen bromide, $HBr \cdot nH_2O$, $n=1, 2$ and 3 , *Acta cryst. B* **26**, 1893-1899.
- Lytle, F. W. (1989) Experimental X-ray absorption spectrometry, in *Applications of synchrotron Radiation, Proceedings of the CCAST (World Laboratory) symposium/workshop, Beijing, the People's Republic of China, May 26-June 7, 1988*, H. Winick, D. Xian, M.-H. Ye and T. Huang (eds), OPA B. V. Publishers, Amsterdam, **4**, 135-224.
- MacCormick M.P. and C.R. Trepte (1986) ASM II measurement of Antarctic PSCs and aerosols, *Geophys. Res. Lett.* **13**, 1276-1279.
- MacCoustra, M. R. S. and A. B. Horn (1994) *Chem. Soc. Rev.* **23**, p.971.
- MacDonald, J.E. (1962) Homogeneous nucleation of vapor condensation. I. Thermodynamic aspects *American J. of Physics*, **30**, 870-877.
- MacDonald, J.E. (1963) Homogeneous nucleation of vapor condensation. II. Kinetic aspects *American J. of Physics* **31**, 31-41.
- MacElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. G. Wofsy and J. A. Logan (1986) Reduction of antarctic ozone due to synergistic interaction of chlorine and bromine, *Nature* **321**, 759-762.

- MacKenzie, A.R., M. Kulmala, A. Laaksonen and T. Vesala (1995) On the theories of type I polar stratospheric cloud formation, *J. Geophys. Res.* **100**, 11275-11288.
- Maeno, N., and D. Kuroiwa (1967) Metamorphism of air bubbles in a snow crystal, *J. Glaciol.*, **6** (46), 561-564.
- Magini, M., G. Licheri, G. Paschina, G. Piccaluga, and G. Pinna (1988) X-ray diffraction of ions in aqueous solutions : hydration and complex formation, CRC, Boca Raton, FL.
- Marchi, M., J.S. Tse and M.L. Klein (1986) Lattice vibrations and infrared absorption of ice I_h, *J. Chem. Phys.* **85** (5), 2414-2418.
- Maréchal Y. (1987) in *Vibrational Spectra and Structure*, J.R. Durig (ed), Tome 16, Elsevier, Amsterdam.
- Maréchal, Y. (1989) La liaison hydrogène, *La Recherche* **20** (209), 480-489.
- Maréchal, Y. (1980) in *Molecular Interactions*, H. Ratajczak and W.J. Orville-Thomas (eds), Wiley, New York.
- Marti, J., K. Mauersberger and D. Hanson (1991) HCl dissolved in solid mixtures of nitric acid and ice: implications for the polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.* **18**, 1861-1864.
- Marti, J. and K. Mauersberger (1993) A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250 K, *Geophys. Res. Lett.* **20** (5), 363-366.
- Materer N., U. Starke, A. Barbieri, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, G.J. Kroes and C. Minot (1995) Molecular surface structure of a low-temperature ice I_h(0001) crystal, *J. Phys. Chem.* **99**, 6267-6269.
- Mayer, E. (1985) Infrared spectrum of vitrified liquid water. A comparison with the vapor deposited amorphous form, *J. Phys. Chem.* **89**, 3474-3477.
- Mayer, E., R. and R. Pletzer (1984) *J. Chem. Phys.* **80**, p.1144.
- Mayewski, P.A. and M. Legrand (1990) Recent increase in nitrate concentration of antarctic snow, *Nature* **346**, 258-260.
- Mégie, G. (1989) *Ozone, l'équilibre rompu*, Presse du CNRS, Paris.
- Mégie, G. (1998) *L'ozone stratosphérique*, Lavoisier TEC DOC, Paris.
- Mégie, G. (1996) Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère, *La Météorologie 8ème série* **13**, 11-28.
- Mishima, O. and H.E. Stanley (1998) The relationship between liquid, supercooled and glassy water, *Nature* **396**, p.329.
- Mitchell, D.L., and D. Lamb (1989) Influence of riming on the chemical composition of snow in winter orographic storms, *J. Geophys. Res.*, **94** (D12), 14831-14840.
- Molina, L. T., M. J. Molina, R. A. Stachnik and R. D. Tom (1985) An upper limit to the rate of the HCl+ClONO₂ reaction, *J. Phys. Chem.* **89**, 3779-3781.
- Molina L.T. and M.J. Molina (1987) Production of Cl₂O₂ from the self reaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.* **91**, 433-436.

- Molina, M.J., R. Zhang, P.J. Woolbridge, J.R. Mc Mahon, J.E. Kim, H.Y. Chang and K.D. Beyer (1993) Physical chemistry of the H₂SO₄/HNO₃/H₂O system : implications for polar stratospheric cloud, *Science* **251**, 1418-1423.
- Mulvaney, R., E.W. Wolff, and K. Oates (1988) Sulphuric acid at grain boundaries in Antarctic ice, *Nature* **331**, 247-249.
- Nadler, W. and T. Krausche (1991) Universality in hydrogen-bond networks, *Phys. Rev. A* **44**, p.7888.
- Nakayama, K., C.M. Aldao and J.H. Weaver (1999) Vacancy-assisted halogen reactions on Si(100)-(201), *Phys. Rev. Lett.* **82**, 568.
- Natta, G. (1933) *Gazz. chim. Ital.* **63**, p.425.
- Neftel, A., J. Beer, O.Oeschger, F. Zürcher and R.C. Finkel (1985) Sulphate and nitrate concentrations in snow from South Greenland 1895-1978, *Nature* **314**, 611-613.
- Nelson, J. (1998) Sublimation of ice crystals, *J. Atmos. Sci.*, **55**, 910-919.
- Ockman (1958) *Advan. Phys.* **7**, p.199.
- Ockman, N. and G.B. Sutherland (1958) *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A247**, p.434.
- Ohtaki, H., N. Fukushima and T. Yamaguchi (1992) Structure and dynamics of solution studies, in *Physical and theoretical chemistry*, H. Ohtaki and H. Yamatera (eds), Elsevier, Amsterdam, Holland, p.24.
- Ohtaki, H. and T. Radnai (1993) *Chem. Rev.* **93**, p.1157.
- Ohtomo, N., K. Arakawa, M. Takeuchi, T. Yamaguchi, and H. Ohtaki (1981) Neutron diffraction study of aqueous hydrochloric and hydrobromic acid solutions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (5), 1314-1319.
- Okumura, M., L.I. Yeh, J.D. Myers and Y.T. Lee (1990) Infrared spectra of the solvated hydronium ion : vibrational predissociation spectroscopy of mass-selected H₃O⁺.(H₂O)_n.(H₂)_m, *J. Phys. Chem.* **94**, 3416-3427.
- Ono, A. (1969) The shape and riming properties of ice crystals in natural clouds, *J. Atmos. Sci.* **26**, 138-147.
- Ouahes, R. and B. Ouahes (1982) *Chimie générale*, PubliSud ed., Paris (France), 504 p.
- Oyanagi, H. (1996) X-ray absorption fine structure, in *Applications of synchrotron radiation to materials analysis*, Analytical Spectroscopy Library volume 7, H. Saisho and Y. Gohshi (eds), Elsevier Science B. V., Amsterdam, The Netherlands, 207-305.
- Packer, M.J. and D.C. Clary (1995) Interaction of HCl with water clusters : (H₂O)_nHCl, n=1-3, *J. Phys. Chem.* **99**, 14323-14333.
- Pascal, P. (1960) *Nouveau traité de chimie minérale, tome X*, Masson et cie (eds), Paris, France, 1195 p.
- Pauling, L. (1935) The structure and entropy of ice and other crystals with some randomness of atomic arrangement, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680-2684.
- Petrenko, V. F. (1993) Structure of ordinary ice I_h. Part I : ideal structure of ice, *USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Special Report* **93** (25), 21 p.

- Petrenko, V. F. and R. W. Whitworth (1994)** Structure of ordinary ice I_h . Part II : defects in ice. Volume 1 : point defects, *USA Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Special Report 94* (4), 35 p.
- Pickering, S.U. (1893a)** The hydrates of hydrogen bromide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **26**, 277.
- Pimentel, G.C. and A.L. McClellan (1960)** *The hydrogen bond*, W.H. Freeman and company (eds), San Francisco, USA.
- Pinpinelli, A. and J. Villain (1998)** *Physics of crystal growth*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 377 p.
- Planas, M., C. Lee and J.J. Novoa (1996)** Kinetics of the proton transfer in $X...(H_2O)_4$ clusters ($X=H_2O$, NH_3 , H_2S and HCl) : evidence of a concerted mechanism, *J. Phys. Chem.* **100**, 16495-16501.
- Plummer, P.L.M. (1992)** Structural studies and molecular dynamics simulation of defects in ice I_h , *Journal de Physique C1* **48**, 46-51.
- Poulter, K.F., M.J. Rodgers, P.J. Nash, P.J. Thompson and P.P. Perkin (1983)** Thermal transpiration correction in capacitance manometers, *Vacuum* **33**, 311-316.
- Pruppacher, H. R., and J. D. Klett (1978)** *Microphysics of clouds and precipitation*, D. Reidel Publishing Company (ed), Dordrecht, The Netherlands.
- Quirico, E. (1995)** Etudes spectroscopiques proche infrarouge de solides moléculaires. Application à l'étude des surfaces glacées de Triton et Pluton, *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.
- Ravishankara, A.R. and D.R. Hanson (1996)** Differences in the reactivity of type I polar stratospheric clouds depending on their phases, *J. Geophys. Res.* **101**, 3885-3890.
- Rey-Hanot, L. (1999)** Adsorption de gaz traces sur la glace. Application à la chimie des nuages et du manteau neigeux, *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.
- Rice, S.A., M.S. Bergren, A.C. Belch and G. Nielson (1983)** *J. Phys. Chem.* **87**, p.4295.
- Rice, S.A., W.G. Madden, R. McGraw, M.G. Sceats and M.S. Bergren (1978)** On the relationships between low-density amorphous solid water and ice I_h , *J. Glaciol.* **21** (85), 509-535.
- Rieley, H., H.D. Aslin and S. Haq (1995)** Sticking of HCl and HBr on a type II polar stratospheric cloud mimic, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (15), 2349-2351.
- Ritzhaupt, G., and J. P. Devlin (1991)** Infrared spectra of nitric and hydrochloric acid-hydrate thin films, *J. Phys. Chem.* **95**, 90-95.
- Robertson, S. and D.C. Clary (1995)** Solvation of hydrogen halides on the surface of ice, *Faraday Discuss.* **100**, 309-320.
- Robinson, D. A., K. F. Dewey and R. R. Heim Jr. (1993)** Global snow cover monitoring : an update, *Bull. Amer. Meteor. Soc.* **74**, 1689-1696.
- Rose J., A.M. Flanck, A. Masion, J.Y. Bottero and P. Elmerich (1997)** Nucleation and growth mechanisms of Fe oxyhydroxide in the presence of PO_4 ions. 2. P K-edge EXAFS study, *Langmuir* **13**, 1827-1834.

- Rowland, B. and J. P. Devlin (1991)** Spectra of dangling OH groups at ice cluster surfaces and within pores of amorphous ice, *J. Chem. Phys.* **94**, p.812.
- Rowland, B., M. Fisher and J. P. Devlin (1993)** Surface-defect vibrational modes of large ice clusters, *J. Phys. Chem.* **97** (11), 2485-2487.
- Rundle, R. and M. Parasol (1952)** *J. Chem. Phys.* **20**, p.1487.
- Rupert, F. F. (1909)** A study of the system hydrogen chloride and water, *J. Am. Chem. Soc.* **31**(8), 851-866.
- Scamehorn, C.A., A.C. Hess and M.I. McCarty (1993)** *J. Chem. Phys.* **99**, p.2786.
- Scamehorn, C.A., A.C. Hess and M.I. McCarty (1994)** *J. Chem. Phys.* **101**, p.1547.
- Sawa, Y., T. Miyanaga, H. Tanida and I. Watanabe (1995)** Temperature dependence of EXAFS for bromide ions in solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (24), 4389-4393.
- Schaff J.E. et J.T. Roberts (1994)** Structure sensitivity in the surface chemistry of ice: acetone adsorption on amorphous and crystalline ice films, *J. Phys. Chem.* **98**, 6900-6902.
- Schaff J.E. et J.T. Roberts (1996)** Toward an understanding of the surface chemical properties of ice: differences between the amorphous and crystalline surfaces, *J. Phys. Chem.* **100**, 14151-14160.
- Schmitt, B. (1986)** La surface de la glace, structure, dynamique et interactions. Implications astrophysiques, *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier, Grenoble, 272 p.
- Schmitt, B., R. Grim and M. Greenberg (1988)** Spectroscopy and physico-chemistry of $CO:H_2O$ and $CO_2:H_2O$ ices, Proc. 22nd Eslab symposium on infrared spectroscopy in Astronomy, Salamanca, Spain, ESA SP-290, pp. 213-219.
- Schmitt B., J. Ocampo and J. Klinger (1987)** Structure and evolution of different ice surfaces at low temperature. Adsorption studies, *J. de Phys.* **48** (C1), 519-525.
- Seidensticker, R.G. (1972)** Partitioning of HCl in the water-ice system, *J. Chem. Phys.*, **56** (6), 2853-2857.
- Shallcross, F.V. and G.B. Carpenter (1957)** X-ray diffraction study of the cubic phases of ice, *J. Chem. Phys.* **26**, 782-784.
- Sherwood, P.M.A. (1972)** *Vibrational spectroscopy of solids*, Cambridge University Press, 254 p.
- Schumann, U., F. Arnold, D.E. Hagen, G.D. Hayman, O. Hov; I.S.A. Isaken, H. Kelder, J. Ovarlez, H. Schlager, F. Stordal and P.D. Whitefield (1996)** Pollution from aircraft emissions in the north atlantic flight corridor : overview on the results of the POLINAT project, in *Impact of aircraft emissions upon the atmosphere, October 15-18*, Paris, France.
- Sigg, A., Staffelbach, T. & Neftel, A. (1992)** Gas phase measurements of hydrogen peroxide in Greenland and their meaning for the interpretation of H_2O_2 records in ice cores, *J. Atmos. Chem.* **14**, 223-232.
- Silvente, E. (1993)** Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige en régions polaires, *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.

Références bibliographiques.

- Snider, J.R. and Huang (1998) J. Factors influencing the retention of hydrogen peroxide and molecular oxygen in rime ice, *J. Geophys. Res.* **103**, 1405-1415.
- Snider, J.R., D.C. Montague, and G. Vali (1992) Hydrogen peroxide retention in rime ice, *J. Geophys. Res.*, **97** (D7), 7569-7578.
- Snider, J.R. and T. Murphy (1995) Airborne hydrogen peroxide measurements in supercooled clouds, *J. Geophys. Res.* **100**, 23039-23050.
- Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland and D. J. Wuebbles (1986) On the depletion of antarctic ozone, *Nature* **321**, 755-758.
- Solomon, S. (1988) The mystery of the Antarctic ozone "hole", *Rev. Geophys.* **26**, 132-148.
- Solomon, S. (1990) Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion, *Nature* **347**, 347-354.
- Solomon, S., R.R. Garcia, F.S. Rowland, and D.J. Wuebbles (1986) On the depletion of Antarctic ozone, *Nature* **321**, 755-758.
- Strazzulla, G., G.A. Baratta, G. Leto and G. Foti (1992) Ion-beam-induced amorphization of crystalline water ice, *Europhys. Lett.* **18** (6), 517-522.
- Tabazadeh, A., O.B. Toon and P. Hamill (1995) Freezing behaviour of stratospheric sulfate aerosols inferred from trajectory studies, *Geophys. Res. Lett.* **22**, 1725-1728.
- Tabazadeh, A., R.P. Turco and M.Z. Jacobson (1994) A model for studying the composition and chemical effects of stratospheric aerosols, *J. Geophys. Res.* **99**, 12897-12914.
- Tabazadeh, A. and O.B. Toon (1996) The presence of metastable $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ solid phases in the stratosphere inferred from ER 2 data, *J. Geophys. Res.* **101** (D4), 9071-9078.
- Taesler, I. and J.-O. Lundgren (1978) Hydrogen bond studies. CXXIX. An X-ray determination of the crystal structure of hydrogen chloride hexahydrate, $\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Acta cryst. B* **34**, 2424-2428.
- Tanida, H., H. Sakane and I. Watanabe (1994) Solvation structures for bromide ion in various solvents by extended X-ray absorption fine structure, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2321-2326.
- Teo, B.K. (1986) EXAFS : Basic principles and data analysis, Springer-Verlag ed., Berlin Heidelberg New-York Tokyo, 348 p.
- Terasawa, M. and M. Kihara (1996) Basic characteristics of synchrotron radiation and its related facilities and instrumentation, in *Applications of synchrotron radiation to materials analysis*, Analytical Spectroscopy Library volume 7, H. Saisho and Y. Gohshi (Editors), Elsevier Science B. V., 1-78.
- Tersoff, J. D. Van der Gon and R.M. Tromp (1994) Critical island size for layer by layer growth, *Phys. Rev. Lett.* **72**, p.266.
- Thibert, E. (1996) Thermodynamique et cinétique des solutions solides $\text{HCl-H}_2\text{O}$ et $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Implications atmosphériques, *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.
- Thibert, E. and F. Dominé (1997) Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HCl in ice, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3554-3565.

Références bibliographiques.

- Thibert, E., and F. Dominé (1998) Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HNO_3 in ice, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4432-4439.
- Tiller, W.A. (1991) *The science of crystallization. Macroscopic phenomena and defect generation*, Cambridge University Press, Cambridge, England.
- Tiller, W. A., K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers (1953) The redistribution of solute atoms during the solidification of metals, *Acta Mett.* **1**, 428-437.
- Tisdale, R.T., A.M. Middlebrook, A.J. Prenni and M.A. Tolbert (1997) Crystallization kinetics of $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ films representative of polar stratospheric clouds, *J. Phys. Chem. A* **101**, 2112-2119.
- Tisdale, R.T., A.J. Prenni, L.T. Iraci, and M.A. Tolbert (1999) Variation of the infrared spectra of nitric acid hydrates with formation conditions : impact on PSC identification, *Geophys. Res. Lett.* **26** (6), 707-710.
- Tolbert, M. A. (1994) Laboratory studies of heterogeneous reactions, in G. K. Moortgat et al. (editors), *NATO ASI Series I 21, Low-temperature chemistry of the atmosphere*, Berlin Heidelberg : Springer Verlag (eds), 263-285.
- Tolbert, M. A., B.G. Koehler and A.M. Middlebrook (1992) Spectroscopic studies of model polar stratospheric clouds films, *Spectrochimica Acta* **48 A** (9), 1303-1313.
- Tolbert, M. A. and A. M. Middlebrook (1990) Fourier transform infrared studies of model polar stratospheric cloud surfaces: growth and evaporation of ice and nitric acid ice, *J. Geophys. Res.* **95**, 22423-22431.
- Tolbert, M. A. and A. M. Middlebrook (1992) *J. Geophys. Res.* **97**, p.8065.
- Toon, O.B., E.V. Browell, S. Kinne and J. Jordan (1990) An analysis of lidar observations of polar stratospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.* **17**, 393-396.
- Toon, O.B., P. Hamill, R.P. Turco and J. Pinto (1986) *J. Geophys. Res. Lett.* **13**, 1284-1287.
- Triolo, R., and A.H. Narten (1975) Diffraction pattern and structure of aqueous hydrochloric acid solutions at 20°C , *J. Chem. Phys.* **63**(8), 3624-3631.
- Tröger, L., E. Zschech, D. Arvanitis and K. Baberschke (1993) Quantitative fluorescence EXAFS analysis of concentrated samples - Correction of the self-absorption effect, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **32-2**, 144-146.
- Trotta, F. (1996) Détermination des constantes optiques de glaces dans l'infrarouge moyen et lointain. Application aux grains du milieu interstellaire et des enveloppes circumstellaires, *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.
- Turrell, G. (1972) *Infrared and Raman spectra of crystals*, Academic Press Inc. (London) LTD., 384 p.
- Uras, N., M. Rahman and J. P. Devlin (1997) Covalent HCl at the surface of crystalline ice at 125 K : the stable phase at submonolayer levels, *J. Phys. Chem.* **101**, p.2327.
- Valdez, M. P., G. A. Dawson and R.C. Bales (1989) Sulfur dioxide incorporation into ice depositing from the vapor, *J. Geophys. Res.*, **94** (D1), 1095-1103.
- Van der Vegt, H.A. et al. (1992) Surfactant induced layer by layer growth of Ag on Ag (111), *Phys. Rev. Lett.* **68**, p.3335.

Références bibliographiques.

- Van Doren, J.N., L.R. Watson, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser and C.E. Kolb (1990) Temperature dependence of the uptake coefficients of HNO_3 , HCl , and N_2O_5 by water droplets, *J. Phys. Chem.* **94**, 3265-3269.
- Van Doren, J.N., A.A. Viggiano and R.A. Morris (1994) Rate enhancement of the reaction of HCl with ClONO_2 by ions : implication for the mechanism of stratospherically important heterogeneous reactions, *J. Amer. Chem. Soc.* **116**, 6957-6958.
- Vedamuthu, M., S. Singh and G.W. Robinson (1994) Properties of liquid water : origin of the density anomalies, *J. Phys. Chem.* **98**, 2222.
- Voisin, D. (1998) Composition chimique détaillée du nuage mixte. Etude in-situ des mécanismes d'incorporation d'acides forts (HCl , HNO_3) et faibles (SO_2 , HCOOH , CH_3COOH) dans la précipitation solide, *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Vuillard G. (1955) Sur l'hexahydrate de l'acide chlorhydrique, *C.R. Acad. Sci.*, Paris, tome 241, pp. 1308-1311.
- Wang, L. C. and D. C. Clary (1996) Time-dependent wave-packet studies on the sticking of HCl to an ice surface, *J. Chem. Phys.* **104**, 5663.
- Warren, G.S. (1984) Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave, *Applied optics* **23** (8), 1206-1225.
- Watanabe, I. (1995) EXAFS of bromide ion in solvents and at air/solution interface, *J. Molec. Liq.* **65/66**, 245-252.
- Whalley, E. (1957) The difference in the intermolecular forces of H_2O and D_2O , *Transactions of the Faraday Society* **53**, 1578-1585.
- Whalley, E. (1976) in *The Hydrogen Bond, recent theory and experiments*, P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy (eds), North Holland, Amsterdam.
- Whalley, E. (1977) *Can. J. Chem.* **55**, p.3429.
- Winick, H. (1989) Synchrotron Radiation : a general overview and a review of storage rings, research facilities and insertion devices, in *Applications of synchrotron Radiation, Proceedings of the CCAST (World Laboratory) symposium/workshop, Beijing, the People's Republic of China, May 26-June 7 1988*, H. Winick, D. Xian, M.-H. Ye and T. Huang (Editors), OPA B. V. Publishers, Amsterdam, **4**, 1-76.
- Witten, T. and L. Sanders (1981) *Phys. Rev. Lett.* **47**, p.1400.
- Wofsy S.C., M.J. Molina, R.J. Salawitch, L.E. Fox, and M.B. McElroy (1988) Interactions between HCl , NO_x , and H_2O ice in the Antarctic stratosphere: implications for ozone. *J. Geophys. Res.* **93**, 2442-2450.
- Wofsy S. C., G.W. Sachse, G.L. Gregory, D.R. Blake, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, H.B. Singh, J.A. Barrick, R.C. Harriss, R.W. Talbot, M.A. Shipman, E.V. Browell, D.J. Jacob and J.A. Logan (1992) Atmospheric chemistry in the arctic and sub-arctic: influence of natural fires, industrial emissions and stratospheric inputs, *J. Geophys. Res.* **97** (D15), 16731-16746.
- Wolff, E.W., R. Mulvaney and K. Oates (1989) Diffusion and location of hydrochloric acid in ice : implications for polar stratospheric clouds and ozone depletion, *Geophys. Res. Lett.* **16** (6), 487-490.

Références bibliographiques.

- Wooldridge P. J., R. Zhang R., M. J. Molina (1995) Phase equilibria of H_2SO_4 , HNO_3 , and HCl hydrates and the composition of polar stratospheric clouds. *J. Geophys. Res.* **100** (D1), 1389-1396.
- Worsnop, D.R., L.E. Fox, M.S. Zahniser and S.C. Wofsy (1993) *Science* **259**, 71.
- Wyckoff, R.W.G. (1963) *Crystals structures*, Interscience publishers.
- Xantheas, S.S. (1996) Quantitative description of hydrogen bonding in chloride-water clusters, *J. Phys. Chem.* **100**, 9703-9713.
- Xueref, I. (1995) Synthèse en laboratoire de films de glace représentatifs d'aérosols stratosphériques, *DEA 3ème cycle*, Université Claude Bernard, Lyon, France.
- Yoon, Y.K. and G.B. Carpenter (1959) The crystal structure of hydrogen chloride monohydrate, *Acta cryst.* **12**, 17-20.
- Zhang, Z. and M.G. Lagally, (1987) Atomistic processes in the early stages of thin-film growth, *Science* **276**, 377-383.
- Zondlo, M.A., S.B. Barone and M.A. Tolbert (1997) Uptake of HNO_3 on ice under upper tropospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.* **24**, 1391-1394.
- Zondlo, M.A., T.B. Onasch, M.S. Warshawsky, M.A. Tolbert, G. Mallick, P. Arentz and M.S. Robinson (1997) Experimental studies of vapor-deposited water-ice films using grazing-angle FTIR-reflection absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10887-10895.
- Zundel, G. (1976) Easily polarizable hydrogen bonds - Their interactions with the environment - IR continuum and anomalous large proton conductivity, in *The hydrogen bond : recent developments in theory and experiments, Vol. II*, P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy eds), Amsterdam, Holland, 683-766.

