N^0 d'ordre : 40284

THÈSE

présentée à

L'Université Lille 1 Sciences et Technologies

En vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LILLE 1

Discipline : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

ADRIANA OANCEA

ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ ET DE L'INCORPORATION DU FORMALDÉHYDE DANS L'EAU ET LA GLACE

Soutenue le 21 Juin 2010
Devant le jury composé de :

Président du jury

Georges Wlodarczak	Professeur à l'Université Lille 1

Rapporteurs

Stéphane Le Calvé	Chargé de recherche CNRS (HDR) à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg
Philippe Parent	Directeur de recherche CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6

Examinateurs

Bernard Champagnon	Professeur à l'Université Claude Bernard, Lyon 1
Thierry Chiavassa	Professeur à l'Université de Provence, Marseille
Benjamin Hanoune	Chargé de recherche CNRS à l'Université Lille 1

Directeurs de thèse

Cristian Focsa	Professeur à l'Université Lille 1
Bertrand Chazallon	Maître de conférences (HDR) à l'Université Lille 1

Remerciements

Mon premier contact avec la France a eu lieu en 2005, quand j'ai eu l'occasion de suivre les cours du DEA Lasers Molécules et Rayonnement Atmosphérique à l'Université Lille 1 Sciences et Technologies, grâce à une bourse d'étude ERASMUS. Je voudrais donc remercier M. Gheorghe Singurel, Professeur à l'Université "Al.I.Cuza" de Iasi en Roumanie de m'avoir ouvert la porte sur la recherche en France. Lors de cette année j'ai pu intégrer, pendant le stage en laboratoire, l'équipe ANATRAC du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM). J'ai eu ensuite la chance de continuer en 2006 avec une thèse au sein de la même équipe, sous la coordination de M. Bertrand Chazallon, Maître de conférences à l'Université Lille 1 et de M. Cristian Focsa, Professeur à l'Université de Lille 1. Je voudrais les remercier pour la confiance qu'ils m'ont témoignée et pour leur soutien constant tout au long des années passées sous leur direction. Un grand merci aussi pour le temps investi dans les corrections de ce manuscrit.

J'adresse mes respectueux remerciements à mboxM. Stéphane Le Calvé, Chargé de Recherche CNRS à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg et à M. Philippe Parent, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également M. Thierry Chiavassa, Professeur à l'Université de Provence à Marseille et M. Bernard Champagnon, Professeur à l'Université Claude Bernard, Lyon 1 pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Mes remerciements vont également à M. Benjamin Hanoune, Charge de Recherche à l'Université de Lille 1 pour avoir accepté de se joindre à ce jury et surtout pour toute l'aide qu'il m'a apporté lors de l'analyse équilibre liquide-vapeur. Je remercie également M. Georges Wlodarczak, Professeur à l'Université de Lille 1 et Directeur du laboratoire PhLAM pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et aussi pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Un grand merci, pour leur amitié, à tous les étudiants que j'ai connu au laboratoire. Certains d'entre eux sont déjà docteurs (Elena, Claudia, Alessandro, Cristian,

Neda, Sara...) et d'autres le seront bientôt (Nicolas, Sébastien, Constant, François, Paul, Michel...).

Je tiens tout particulièrement à remercier ma famille pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de ces années. Je pense à ma sœur qui même de loin a su toujours m'être proche et spécialement à Claudiu sans qui la vie ne serait pas aussi agréable.

Table des matières

Introduction générale **3**

Premier chapitre **9**

1 Réactivité hétérogène à la surface et dans le volume de la glace **9**

1.1 Introduction 9
1.2 La structure de la glace 10
1.2.1 Les phases cristallines de la glace 10
1.2.2 La glace hexagonale Ih 11
1.2.3 Défauts dans la structure de la glace 13
1.2.4 La surface de la glace 16
1.2.5 Croissance de la glace dans la troposphère 19
1.2.6 La forme des cristaux dans les nuages 21
1.3 Les Composés Organiques Volatils 22
1.4 Le formaldéhyde dans l'atmosphère 25
1.4.1 Formaldéhyde dans la haute troposphère 26
1.4.2 Formaldéhyde dans la couche limite planétaire 28
1.4.3 Processus de destruction du formaldéhyde 30
1.5 Interactions entre les gaz traces et la glace atmosphérique 32
1.5.1 Incorporation des gaz traces dans la glace 32
1.5.2 Les interactions gaz-glace dans les nuages 34
1.5.3 Les interactions gaz-glace dans la couverture neigeuse 37
1.6 La glace et le H_2CO en milieux interstellaire 40
1.7 Conclusion 44

Deuxième chapitre **49**

2 Techniques expérimentales **49**

2.1 Analyse en phase gaz par spectrométrie de masse 50
2.1.1 Caractéristiques générales de la spectrométrie de masse 50

2.1.2 Le spectromètre de masse quadripolaire. Principe de fonctionnement . . . 53
2.1.3 Montage expérimental associé au spectromètre de masse quadripolaire . . . 56
2.1.4 La génération du formaldéhyde moléculaire . . . 59
2.1.5 Préparation des mélanges gazeux et calcul de la fraction molaire dans le mélange . . . 60
2.1.6 Étalonnage du spectromètre de masse . . . 61
2.2 Analyse en phase gazeuse à spectroscopie infrarouge par diode laser accordable . . . 64
2.3 Analyse de la glace par spectroscopie Raman . . . 66
2.3.1 Introduction . . . 66
2.3.2 Les vibrations moléculaires . . . 66
2.3.3 Principe de la diffusion Raman . . . 70
2.3.4 Spectre Raman de la glace . . . 74
2.3.5 Dispositif expérimental . . . 79
2.4 Conclusion . . . 83

Troisième chapitre 87

3 L'équilibre liquide vapeur des solutions aqueuses de formaldéhyde 87
3.1 Introduction . . . 87
3.2 Solutions aqueuses de formaldéhyde . . . 89
3.2.1 Préparation des solutions aqueuses de formaldéhyde . . . 90
3.2.2 Analyse quantitative de formaldéhyde dans le liquide . . . 90
3.2.3 Détermination de la fraction molaire de formaldéhyde dans la phase gaz . . . 91
3.3 Pression totale au dessus des solutions aqueuses de H_2CO . . . 93
3.4 Concentration de H_2CO dans la phase gaz à l'équilibre liquide vapeur des solutions fortement concentrées . . . 94
3.5 Concentration de H_2CO dans la phase gaz à l'équilibre liquide vapeur des solutions faiblement concentrées . . . 101
3.5.1 Y_{H_2CO} et la constante de Henry à T = 295 K . . . 102
3.5.2 Y_{H_2CO} et la constante de Henry à T = 273 K . . . 104
3.5.3 Variation de la concentration du formaldéhyde dans la solution après l'équilibre liquide vapeur . . . 109
3.6 Conclusion . . . 110

Quatrième chapitre 113

4 Analyse Raman appliquée à l'étude des films de glace dopés en formaldéhyde 113

4.1 Introduction . . . 113
4.2 Quelques généralités sur la structure des clathrates hydrates . . . 115
4.3 Concentration de formaldéhyde dans un film de glace . . . 116
4.4 Analyse Raman des co-dépôts H_2O - H_2CO . . . 119
4.4.1 Étude des co-dépôts sous vide . . . 119
4.4.2 Etude des co-dépôts sous une atmosphère d'azote . . . 123
4.4.3 Mode d'élongation O-H . . . 135
4.4.4 En résumé . . . 139
4.5 Glace cristalline exposée au formaldéhyde gazeux . . . 141
4.5.1 Formation des clathrates hydrates à la surface de la glace à 143 K et 163 K . . . 141
4.5.2 Polymérisation du formaldéhyde à la surface de la glace cristalline . . . 144
4.5.3 Conclusion . . . 150

Cinquième chapitre 153

5 Echantillons structurés : analyse par désorption thermique et laser 153

5.1 Introduction . . . 153
5.2 Dispositif expérimental . . . 155
5.3 Croissance de films de glace à partir de la phase gaz . . . 156
5.3.1 Principe de la méthode interférométrique de mesure d'épaisseur de la glace . . . 156
5.3.2 Résultats expérimentaux . . . 158
5.4 Etude des films minces structurés : analyse par désorption thermique programmée . . . 160
5.4.1 Films structurés H_2O - H_2CO . . . 161
5.4.2 Films structurés H_2CO - H_2O . . . 164
5.4.3 Films structurés H_2O - H_2CO - H_2O . . . 167
5.5 Caractère résonant de la désorption sur la glace . . . 168
5.5.1 Désorption laser résonante . . . 168
5.5.2 Application de la technique LDR aux études des profils des diffusion de gaz traces dans la glace . . . 170
5.5.3 Désorption laser femtosecondes . . . 172
5.5.4 Discussion . . . 177

5.6 Conclusion 179

Conclusions et perspectives **183**

Bibliographie **189**

Introduction générale

Introduction générale

L'interaction entre les gaz traces et la glace dans l'atmosphère a la possibilité de promouvoir une chimie hétérogène spécifique qui peut transférer des espèces chimiques entre les phases en présence ou transformer des molécules-réservoir dans des molécules ou radicaux libres très réactifs [1]. En considérant cet aspect hétérogène, la destruction de l'ozone stratosphérique polaire a pu être interprétée [2]. L'impact de la glace ne se limite pas toutefois seulement à la modification de la concentration en ozone, mais affecte aussi beaucoup d'espèces impliquées dans la chimie troposphérique, comme les radicaux HO_x [3] ou les composés organiques volatils [4]. Cependant, la quantification de cet impact reste encore très incertaine, en particulier en ce qui concerne les espèces organiques oxygénées. Lors des campagnes de mesures dans la haute troposphère des concentrations élevées de composés organiques volatils-COV (formaldéhyde, acétone, méthanol, acétaldéhyde) ont été mesurées [5]. Or, la plupart des modèles atmosphériques qui se basent seulement sur la chimie en phase gazeuse sous-estime les concentrations de ces composés [6], mettant encore une fois en avant l'importance des réactions hétérogènes dans l'atmosphère.

Le transfert de gaz entre la glace et l'atmosphère est difficile à quantifier du fait des nombreux processus physico-chimiques pouvant intervenir pendant la formation des cristaux de glace et après leur dépôt au sol [7]. Ces processus comprennent l'adsorption à la surface de la glace, la solubilisation des gaz dans les gouttelettes d'eau des nuages, leur devenir lors de la rupture de surfusion des gouttelettes et leur incorporation lors de la croissance des cristaux de glace à partir de la phase gazeuse. Un processus post - dépôt très important, est la diffusion des gaz dans le réseau de la glace qui joue un rôle important dans la redistribution des composés entre les phases solides et gazeuse. La caractérisation et la compréhension de tous ces processus est nécessaire afin de mieux interpréter et modéliser les influences de la glace sur la chimie atmosphérique. Un des paramètres clé de la physico-chimie atmosphérique est la solubilité des composés organiques volatils dans l'eau et dans la glace. Ce paramètre est important pour bien établir la répartition des gaz entre la phase gazeuse et la phase solide. Par exemple, à ce jour, peu d'informations existent à ce sujet pour le formaldéhyde. En l'absence de données expérimentales sur la

solubilité du formaldéhyde dans la glace, les chercheurs ont recours à l'extrapolation des données de solubilité du formaldéhyde mesurées à plus hautes températures [8]. Mais cette approximation n'est pas suffisamment rigoureuse et peut aboutir à une mauvaise interprétation des données expérimentales.

Par ailleurs, les différentes modes d'incorporation de gaz dans la glace, cités plus haut, se retrouvent également dans le contexte astrophysique, mais dans des gammes de pression, température et composition très différentes [9]. Ils peuvent donner lieu à la formation de composés hydrates de type clathrates. Par exemple, l'importance de ces composés pour la compréhension des mécanismes de formation des comètes a été le sujet de nombreuses études [10].

Nous cherchons ici à contribuer à une meilleure connaissance des processus physico-chimiques se déroulant à l'interface gaz - glace, par des études sur la solubilité et l'incorporation de formaldéhyde dans l'eau et dans la glace. Mon travail a été réalisé au sein de l'équipe ANATRAC du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM). Cette équipe est impliquée depuis un bon nombre d'années sur l'analyse des gaz traces d'intérêt atmosphérique à travers un projet de recherche concernant les interactions des échantillons de glace avec les gaz traces. Elle a développé des méthodes expérimentales permettant l'étude des réactions hétérogènes comme l'analyse de la glace dopée en gaz polluant par diffusion Raman et l'analyse des gaz adsorbés sur la glace par la technique de désorption laser couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol. A travers l'intérêt pour la physico-chimie atmosphérique multiphasique, l'équipe s'est associée à d'autres équipes de recherche de l'Université Lille 1 et d'autres Universités en France pour une étude inter-disciplinaire sur les processus homogènes et hétérogènes de l'atmosphère. Ainsi cette thèse a été financée par une bourse Marie-Curie Early Stage Training dans le cadre du projet européen TOTECAT - **TO**ols and **TE**chniques for a **C**hanging **AT**mosphere - et s'inscrit aussi dans le projet national LEFE - **L**es **E**nveloppes **F**luides et l'**E**nvironnement. Dans le cadre de la Fédération de Recherche CNRS CERLA - **C**entre d'**É**tudes et de **R**echerches **L**asers et **A**pplications - nous avons pu bénéficier des compétences d'autres équipes de recherche, notamment celles du laboratoire de **P**hysicochimie des **P**rocessus de **C**ombustion et de l'**A**tmosphère (PC2A) avec la collaboration avec Benjamin Hanoune qui a porté sur l'étude de la solubilité du formaldéhyde dans l'eau.

Plan du manuscrit

Le ***premier chapitre*** rappelle dans un premier temps les caractéristiques et la formation des particules de glace atmosphérique. Les principales sources et le devenir du formaldéhyde dans l'atmosphère sont ensuite présentés. Dans la dernière partie

l'interaction et les mécanismes d'incorporation des gaz traces à la surface et dans le volume de la glace seront décrits brièvement.

Dans le ***deuxième chapitre*** nous présentons les méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail. La fraction molaire de formaldéhyde à l'équilibre liquide vapeur est mesurée à l'aide de la spectrométrie de masse et de la spectroscopie infrarouge par diodes laser accordables. La deuxième partie du chapitre est dédiée à la description de la spectroscopie Raman, technique utilisée pour l'analyse des échantillons de glace dopée en formaldéhyde.

Les chapitres suivants sont consacrés à la présentation des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude : le ***troisième chapitre*** décrit l'étude de l'équilibre liquide vapeur des solutions aqueuses de formaldéhyde à T= 295 K et à T = 273 K. Les résultats sont exploités afin d'obtenir plus d'informations sur la solubilité du formaldéhyde dans l'eau à la température ambiante et dans les solutions surfondues. A ce titre les coefficients d'Henry sont déterminés pour les gammes de concentrations étudiées. L'analyse de la phase gaz générée par les solutions aqueuses servira ensuite à l'estimation de la quantité de formaldéhyde piégée dans la glace lors de la formation de films de glace par co- déposition sur un substrat froid. L'analyse des échantillons de glace par micro-spectroscopie Raman et leur évolution avec la température et l'environnement gazeux sont décrits dans ***le chapitre quatre***. La dernière partie de ce chapitre détermine le comportement de la glace cristalline pure exposée à du formaldéhyde gazeux. Le ***cinquième chapitre*** est dédié à l'étude de la glace et des couches minces de glace/formaldéhyde par la désorption thermique et par la désorption laser résonante. Ce chapitre décrit principalement la mise en oeuvre des nouveaux montages expérimentaux visant l'étude des processus de diffusion de gaz traces dans la glace. Les résultats préliminaires obtenus avec ces techniques sont présentés.

Premier chapitre

Chapitre 1

Réactivité hétérogène à la surface et dans le volume de la glace

1.1 Introduction

La troposphère est la première couche de l'atmosphère terrestre, qui s'étend du sol jusqu'à 7 à 12 km environ, selon la latitude et la saison. Elle est plus épaisse à l'équateur (12 km) qu'aux pôles (7 km). Quand on parle de la troposphère on doit souvent faire une distinction entre la haute troposphère, la basse troposphère et la couche la plus proche du sol appelée la couche limite planétaire. C'est dans cette couche qu'est émise la majeure partie des polluants atmosphériques et qu' ils subissent la plupart des réactions chimiques qui conduisent à leur transformation ou leur élimination. En plus dans la troposphère les substances chimiques subissent aussi des phénomènes de transport horizontaux et verticaux qui ont pour effet un fort brassage de toutes les espèces chimiques, gazeuses ou solides. Ainsi des quantités assez importantes de gaz polluants peuvent se trouver dans la moyenne et la haute troposphère. Une fois dans la troposphère les gaz traces peuvent interagir avec d'autres composants comme les aérosols, les gouttelettes d'eau ou les particules de glace. La glace des nuages a une influence significative sur la chimie atmosphérique par l'incorporation de gaz traces lors de sa formation ou par l'adsorption des gaz à sa surface. La surface de la glace peut avoir un effet catalytique en engendrant des réactions, qui ne se produiraient pas en son absence. L'ensemble des processus d'interaction entre les gaz traces et la glace va dépendre des mécanismes d'incorporation et de la localisation des gaz traces dans la glace (en surface, dans le réseau cristallin ou dans les défauts). Cette thèse s'intéresse aux modes d'incorporation des composés organiques volatils (COV) dans la glace, et notamment à l'interaction entre les particules de glace et le formaldéhyde. Ce composé est un des plus abondants COV dans l'atmosphère. Le formaldéhyde joue un rôle important dans

la troposphère parce qu'il intervient dans la production de l'ozone troposphérique à travers son influence sur la production des radicaux HO_x [11].

Ce chapitre est structuré en trois parties : au début nous rappelons et décrivons les caractéristiques des particules de glace atmosphérique. Ensuite les sources et le devenir du formaldéhyde dans l'atmosphère seront présentés et dans la dernière partie l'interaction entre les gaz traces et la glace atmosphérique sera passée en revue.

1.2 La structure de la glace

1.2.1 Les phases cristallines de la glace

En se solidifiant, l'eau peut se transformer, selon les conditions de pression et température en quinze formes cristallines différentes [12]. La glace a aussi trois formes amorphes dites basse, haute et très haute densité. Les différentes variétés de glace sont nommées avec les chiffres Romain de I à XV dans l'ordre de leur découverte, sans que ces nombres indiquent quelque chose sur la structure de la phase ou sur une relation quelconque avec une autre phase.

Les phases IV, IX, XII et la glace cubique, Ic, sont des phases métastables, toutes les autres phases cristallines se caractérisant par des régions spécifiques de stabilité dans le diagramme de phase de l'eau (figure (1.1)). Toutes ces formes ont été caractérisées en détail par la spectroscopie infrarouge et la diffusion Raman [13] et leur structure cristalline a été déterminée par les techniques de diffraction de rayons X et de neutrons [14, 15].

Dans la phase condensée chaque molécule d'eau forme quatre liaisons hydrogène avec quatre de ses premiers voisins oxygène selon une structure tétraédrique. Ce motif constitue la base structurale de toutes les phases, dans lesquelles la molécule d'eau conserve son identité. Elle se comporte comme donneur d'atomes H pour deux des quatre liaisons d'hydrogène et comme accepteur pour les deux autres liaisons. Sur les liaisons formées les atomes d'hydrogène peuvent avoir deux positions . Dans une phase dite *"proton ordered"* une seule position peut être occupée avec une probabilité égale à 1, tandis que dans une glace dite *"proton disordered"* la probabilité d'occupation est égale à 1/2 [16]. Quand la probabilité d'occupation de certaines positions par l'atome d'hydrogène diffère sensiblement de 1/2 ou 1, la glace est dénommée partiellement désordonnée [17]. Une phase dans laquelle les atomes d'hydrogène ont une position désordonnée, soumise à un changement de pression et/ou de température, peut se transformer en une phase ordonnée. De cette façon, la glace VIII est la phase ordonnée de la glace VII et la glace IX est la version ordonnée de la glace Ih. La glace V est partiellement ordonnée et il a été montré récemment

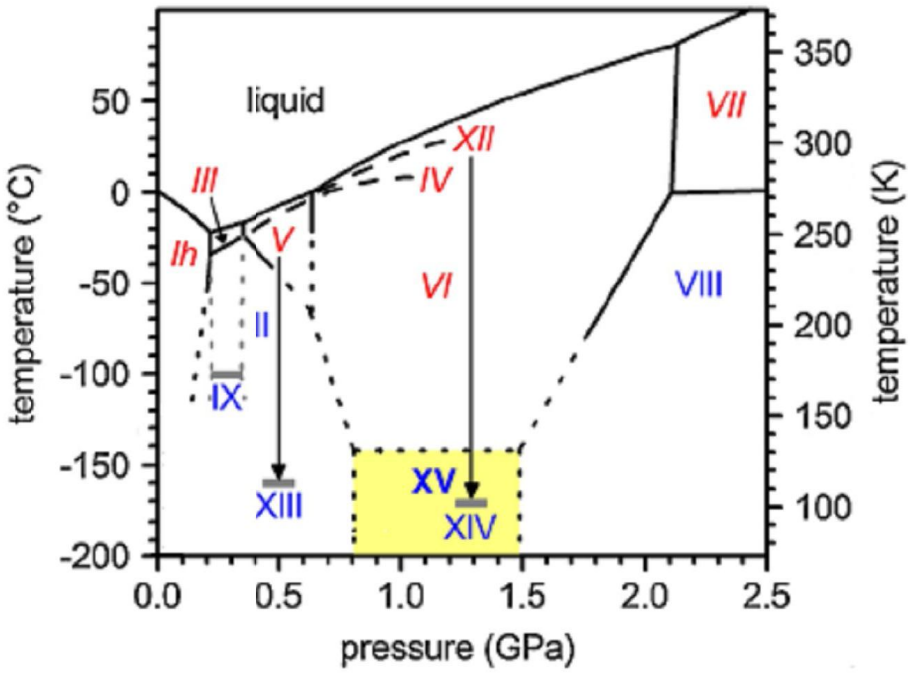


FIGURE 1.1 – *Diagramme des phases cristallines de l'eau [12]. Les glaces avec les atomes d'hydrogène dans une position désordonnée sont indiquées avec des chiffres Romain en italique et les glaces avec les atomes d'hydrogène dans une position ordonnée sont indiquées avec des chiffres Romain ordinaires.*

que par dopage avec HCl elle peut être transformée en glace ordonnée XIII [12]. La glace II est la seule à ne pas avoir une phase correspondante désordonnée.

Dans les conditions atmosphériques seulement la glace hexagonale, Ih et la glace cubique, Ic peuvent exister. La glace cubique est métastable dans les conditions atmosphériques et elle a été observée seulement en laboratoire. Elle peut être obtenue par condensation de vapeur d'eau sur un substrat froid maintenu à des températures entre 135 et 195 K. Les défauts d'empilement de la glace cubique se trouvent néanmoins jusqu'à des températures de 230-240 K. Ainsi dans les nuages de la troposphère et pour des températures comprises entre 213 et 273 K c'est la glace hexagonale Ih qui est communément observée [18], mais des résultats récents montrent que ce domaine d'existence pourrait être réduit et se chevaucherait avec celui de la glace cubique [19].

1.2.2 La glace hexagonale Ih

A l'échelle atomique la glace est composée de molécules d'eau constituées par un atome d'oxygène lié à deux atomes d'hydrogène. Dans la figure (1.2a) la géomé-

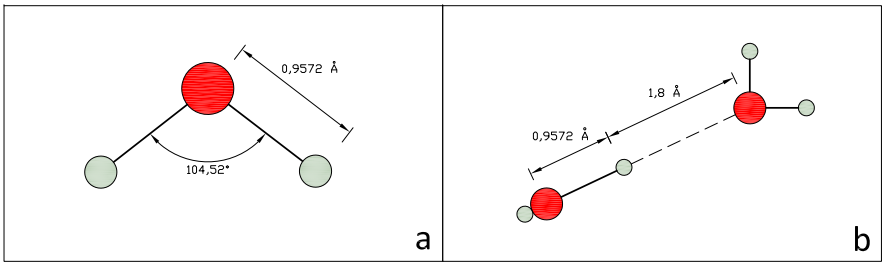


FIGURE 1.2 – *(a) Géométrie de la molécule d'eau en phase gazeuse ; (b) La liaison hydrogène dans la glace. L'atome d'oxygène est représenté par les cercles rouges et les atomes d'hydrogène par les cercles gris.*

trie d'une molécule en phase gazeuse peut être aperçue. La longueur de la liaison O-H d'une molécule en état d'équilibre est de 0.9572 Å et l'angle H-O-H est égal à 104.5° [15]. La molécule possède une géométrie non linéaire et un moment dipolaire lui permettant de créer en phase condensée des liaisons hydrogène. Chaque atome est relié via deux liaisons covalentes et deux liaisons hydrogène à quatre atomes d'hydrogène différents. Dans la glace Ih chaque atome d'oxygène se trouve au centre de gravité de quatre autres atomes d'oxygène formant ainsi un tétraèdre régulier. L'assemblage de ces tétraèdres engendre une symétrie hexagonale lorsque les molécules sont reparties dans des plans parallèles entre eux, appelés plans de base (figure 1.3 a). La normale à ces plans est appelée l'axe c, elle correspond à l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé (figure 1.3 b). Les paramètres de maille sont a=4.502 Å et c= 7.34 Å ce qui donne un rapport de c/a = 1.629, voisin de la valeur 1.633 correspondant à l'empilement hexagonal compact. Dans cet empilement, la distance entre deux atomes d'oxygène voisins est égale en moyenne à 2.76 Å.

Les positions des atomes d'hydrogène ont fait l'objet de nombreuses études. Contrairement aux atomes d'oxygène arrangés aux nœuds du réseau, les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau n'ont pas une position définie. Cependant le désordre apparent des atomes d'hydrogène répond aux règles de Bernal-Fowler :

1. Chaque atome d'oxygène établit une liaison covalente avec deux atomes d'hydrogène, chacun à une distance d'environ 0.95 Å, formant ainsi une molécule d'eau. Il est également lié par des liaisons hydrogène de longueurs 1.8 Å à deux autres atomes d'hydrogène ;
2. Chaque molécule d'eau est orientée de telle façon que ses deux hydrogènes

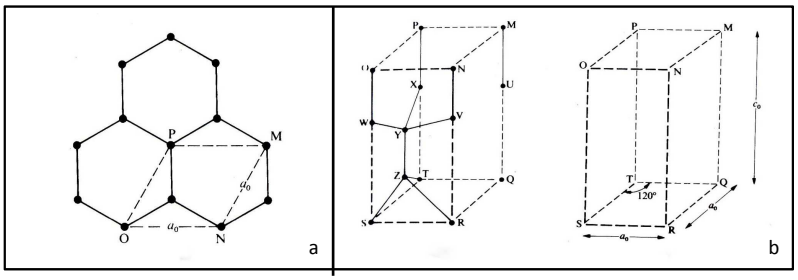


FIGURE 1.3 – *Maille élémentaire de la glace : Positions des atomes d'oxygène (a) dans le plan basal et (b) dans une cellule primitive. Les atomes d'oxygène sont représentés par des points [13].*

soient dirigés approximativement vers deux des quatre oxygènes qui l'entourent dans la coordination tétraédrique ;

3. Il existe un et un seul atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène ;
4. Dans des conditions ordinaires, la glace Ih peut exister dans n'importe quelle configuration, chacune de celle-ci correspondant à une certaine distribution des atomes d'hydrogène par rapport aux atomes d'oxygène.

Ces règles engendrent les six distributions possible des atomes d'hydrogène par rapport aux atomes d'oxygène qui sont représentés dans la figure (1.4). Cette description s'applique à la structure d'un cristal parfait, ce qui se rencontre rarement dans la nature. Un cristal de glace réel comporte en plus un ensemble de défauts dans son volume et à sa surface, défauts qui peuvent affecter les propriétés du solide.

1.2.3 Défauts dans la structure de la glace

Deux types de défauts peuvent être identifiés dans la glace cristalline : les défauts ponctuels et les défauts étendus.

1.2.3.1 Les défauts ponctuels

Le terme ponctuel signifie que les défauts sont situés dans des points spécifiques du cristal. Leur expansion spatiale se limite à une ou deux mailles élémentaires, bien que la déformation élastique induite puisse se propager sur de plus grandes surfaces. Il existe trois types de défauts ponctuels :

1. les **défauts moléculaires** : se caractérisent par une lacune, c'est à dire l'absence d'une molécule d'eau dans le réseau cristallin de la glace ou par la

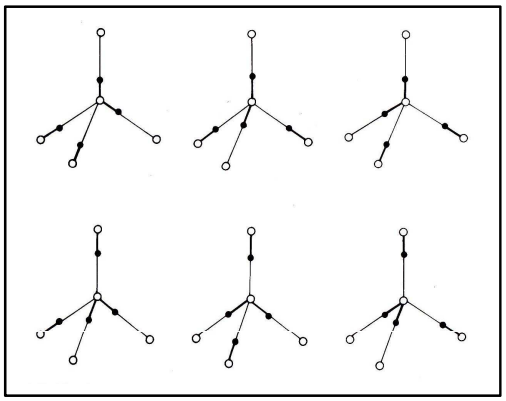


FIGURE 1.4 – *Les six arrangements possibles des atomes d'hydrogène sur les quatre liaisons autour de chaque oxygène dans la glace Ih [13]. Les cercles pleins représentent les atomes d'hydrogène.*

présence d'une molécule supplémentaire dans un site interstitiel. Ces défauts peuvent se créer séparément ou simultanément lors de la migration d'une molécule de son site normal vers un site interstitiel.

2. les **défauts ioniques** : correspondent à la création d'ions OH^- et H_3O^+ par glissement d'un proton le long d'une liaison hydrogène, par effet tunel. Ces défauts sont provoqués par le non-respect de la première règle Bernal-Fowler (voir figure (1.5)).

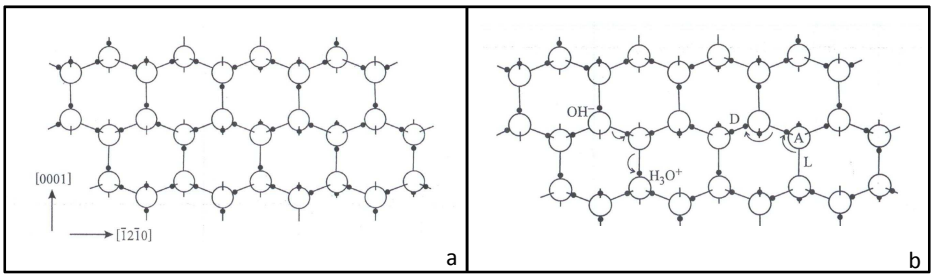


FIGURE 1.5 – *Projection du réseau cristallin sur le plan basal montrant la structure de la glace Ih. (a) Structure cristalline parfaite (b) Structure avec défauts ioniques et défauts Bjerrum (L et D).*

3. les **défauts Bjerrum** : sont des défauts protoniques issues du non-respect de la règle de Bernal Fowler qui dit qu'il doit y avoir un seul hydrogène par liaison oxygène-oxygène. On rencontre deux types de défauts : défauts Bjerrum de type L (Leer = vide) correspondant à une liaison oxygène-oxygène sans proton, et défauts Bjerrum de type D (doppletbesetzt = doublement occupé)

correspondant à une liaison doublement occupée par les hydrogènes (1.5 b). Les défauts de Bjerrum apparaissent lorsqu'une molécule d'eau pivote sur elle même formant simultanément un défaut de type L et un défaut de type D. Ces types de défauts (de même que ceux ioniques) sont caractérisés par une propagation rapide à l'intérieur de la structure de la glace par sauts de protons le long du réseau de liaisons hydrogène.

L'apparition de ces défauts change de manière considérable les forces existantes entre les atomes adjacents. De façon générale, les défauts ponctuels sont à l'origine de beaucoup de phénomènes comme la diffusion (les défauts moléculaires) ou la conductivité électrique (les défauts protoniques).

1.2.3.2 Les défauts étendus

Les dislocations

Les dislocations sont des défauts linéaires qui apparaissent lorsque les plans d'atomes glissent les uns par rapport aux autres sous l'effet d'une force de cisaillement. Une dislocation est entièrement définie par sa position dans le cristal et par un vecteur appelé vecteur de Burgers, noté $\vec{b}$ sur la figure (1.6).

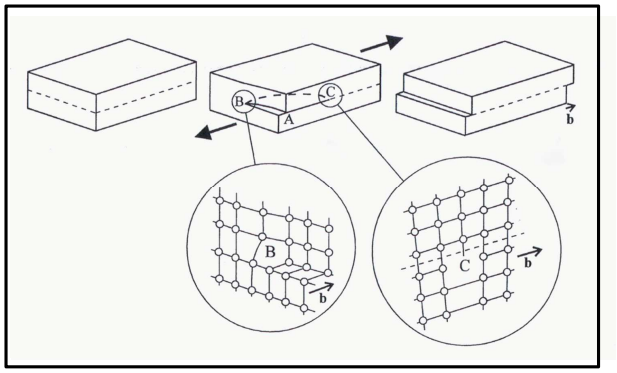


FIGURE 1.6 – *Formation d'une ligne de dislocation BC sous l'effet du glissement d'un plan dans une structure cristalline. Le vecteur de Burgers donne la direction, le sens et l'amplitude de ce glissement (d'après Petrenko [14])*

Le vecteur de Burgers est défini comme le défaut de fermeture d'un circuit (circuit de Burgers) reliant les atomes voisins et encerclant la ligne de dislocation. Il existe deux types de dislocations : les dislocations coin (edge) si la ligne de dislocation est perpendiculaire au vecteur $\vec{b}$ et les dislocations vis (screw) si la ligne est parallèle au vecteur $\vec{b}$.

Les joints de grains

Généralement la glace est polycristalline. Elle n'est pas formée d'un seul grain (monocristal) mais d'un ensemble de grains de taille plus ou moins grande. Ces grains ont chacun une forme, une taille et une orientation cristallographique différente (figure (1.7a)). Ces grains sont juxtaposés et l'interface où les différents grains sont en contact est appelé "joint de grains" : les atomes dont la position est commune aux réseaux de deux cristaux voisins scellent le polycristal (figure (1.7b)). La présence de cette interface perturbe le réseau cristallin dans les deux grains adjacents et augmente localement l'énergie de surface. En conséquence, les impuretés présentes dans la glace ont tendance à s'y concentrer.

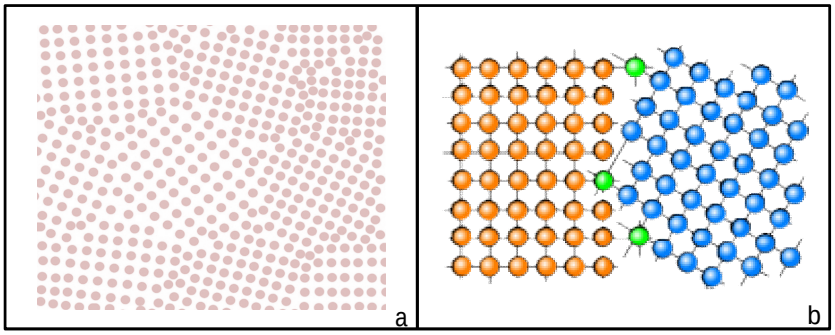


FIGURE 1.7 – *(a) Schéma simplifié d'un composé polycristallin et (b) mise en commun des atomes*

1.2.4 La surface de la glace

La caractérisation de la surface de la glace est indispensable puisqu'elle constitue l'interface entre le volume de la glace et son environnement. La surface de la glace est fondamentalement hétérogène. A l'échelle macroscopique, cette hétérogénéité peut se caractériser par la présence de creux ou de cavités sur les faces cristallographiques. A l'échelle moléculaire, on peut observer l'existence de marches ou de pores dont la taille peut varier de 20 à 1000 Å. L'arrangement tétraédrique des molécules d'eau dans la glace cristalline conduit à la présence sur la surface de nombreux atomes H et O dits pendants correspondant à des liaisons hydrogènes non saturées. Ces groupements hydroxydes non compensés étant fortement polarisés, ils changent la nature de la surface en la rendant plus énergétique. Ces sites vont pouvoir former des liaisons hydrogène avec une molécule provenant de la phase gazeuse. La surface de la glace se caractérise par des propriétés qui diffèrent de celles de la glace dans

son volume. La différence est issue du fait que les molécules en surface subissent des forces distinctes de celles d'une molécule en volume (les molécules d'eau à la surface forment moins de liaisons que dans le volume et sont plus sensibles à l'agitation thermique).

A des températures atmosphériques, la surface de la glace est soumise à une augmentation graduelle du désordre et s'éloigne progressivement de la structure hexagonale Ih. Après des séries d'expériences, Faraday postule en 1850 l'existence d'une couche de surface aux propriétés physiques intermédiaires à celle de la glace et de l'eau pour rendre compte de l'extraordinaire propriété d'adhésion de la glace, y compris en-dessous de 0°C. Cette couche a été nommée couche quasi-liquide. Depuis, l'existence de cette couche quasi-liquide a été confirmée expérimentalement par de nombreuses techniques expérimentales dont la résonance magnétique nucléaire, l'ellipsométrie, la diffusion de neutrons, la diffusion de rayons X ou encore la microscopie à force atomique [20–23]. En effet, Mizuno et Hanafusa [20] ont montré par résonance magnétique nucléaire que l'amplitude de rotation des molécules dans la couche de surface était plus grande que celle dans le volume de la glace et plus proche de celle des molécules d'eau en phase liquide. En utilisant une méthode d'ellipsométrie in-situ, Furukawa *et al.* [21] ont mesuré l'indice de réfraction de cette couche de transition à la surface d'un cristal de glace. A des températures entre 269 et 271 K ils ont obtenu n= 1.330, valeur qui est très proche de celle de l'eau liquide qui vaut n=1.333 à 273 K. Kouchi et ses collaborateurs [22] ont amené par des mesures de diffraction de rayons X sur des cristaux de glace une des premières évidences du fait que la couche quasi-liquide ne possède pas d'ordre à grande distance (comme la glace dans son volume) et qu'elle se caractérise par un important désordre moléculaire.

Tandis que son existence a été généralement acceptée, la température à laquelle la couche quasi-liquide apparaît est encore sujet à controverse et son épaisseur est mal connue. Doppenschmidt *et al.* [23], utilisant la microscopie à force atomique, ont obtenu une épaisseur de la couche quasi-liquide qui passe de 70 à 12 nm lorsque la température décroît de 272 à 249 K. Dosch *et al.* [24] ont étudié la surface de la glace par la diffraction de rayons X sur des échantillons avec des plans cristallographiques différents. Ils ont trouvé que le désordre surfacique de la glace hexagonale se trouve à la limite inférieure de température T = 258-259 K. L'épaisseur de cette couche atteint 50 nm à T= 273 K pour une surface basale et 15 nm à T=272 K pour une surface prismatique. Cette même tendance a été obtenue par Nada et Furukawa [25], qui ont étudié l'anisotropie de la couche quasi-liquide par dynamique moléculaire.

En plus des études expérimentales, différents modèles théoriques ont été développés pour décrire la structure et les propriétés physiques de cette couche de surface. Girardet et Toubin [26] ont effectué des simulations de dynamique moléculaire afin

de déterminer la structure et les propriétés dynamiques d'un film de glace. Le film de glace étudié consiste en 6 bicouches de molécules d'eau "mobiles" fixées sur 2 bicouches "fixes". Les résultats montrent que le désordre de surface apparaît dès 235 K, puis se propage plus profondément au fur et à mesure que la température du cristal simulé augmente.

En dépit de ces multiples travaux, les caractéristiques et la nature de cette couche quasi-liquide ne sont pas encore élucidées. Les estimations de la température limite à laquelle la couche quasi-liquide apparaît et de son épaisseur varient beaucoup en fonction des techniques et conditions expérimentales utilisées. Certains chercheurs trouvent l'origine de cette forte disparité dans la présence des impuretés à la surface de la glace. Par exemple, Doppenschmidt *et al.* [23] ont trouvé que l'épaisseur de la couche quasi-liquide augmente pour une glace dopée au sel. Pour une glace contenant 10 mM de KCl l'épaisseur de la couche quasi-liquide à T= 260 K est de 28 nm, deux fois plus grande que celle de la glace pure à la même température. La présence des impuretés a aussi un effet sur la température d'apparition de la couche quasi-liquide. Demirdjian *et al.* [27] ont montré, par diffraction de neutrons, qu'un recouvrement d'une monocouche de HCl sur la glace abaisse d'environ 15 K la température d'apparition de la couche quasi-liquide.

A ce jour, de tous les travaux expérimentaux et théoriques nous pouvons tirer la conclusion que l'existence de la couche quasi-liquide est généralement acceptée et qu'elle apparaît à des températures au-dessus de 243 K. Son épaisseur exacte reste mal connue, mais sa dépendance en température a été montrée par des multiples travaux en laboratoire et aussi par la dynamique moléculaire. Une synthèse des efforts réalisés pour élucider ce sujet peut être trouvée dans les références [14], [28] ou encore [29]. L'importance de bien comprendre ses propriétés est appuyée sur le besoin de mieux comprendre les phénomènes dans lesquelles la surface de la glace est directement impliquée comme la friction de la glace ou le rôle catalytique de la surface des particules de glace dans l'atmosphère. Molina et ses collaborateurs ont expliqué la formation du trou dans la couche d'ozone au-dessus de l'Antarctique par des réactions chimiques catalysées par la surface de la glace. D'après eux l'adsorption et la dissolution de l'acide chlorhydrique dans la couche quasi-liquide, suivies d'une réaction ionique avec $ClONO_2$, conduiront au relâchement dans l'atmosphère de Cl_2, qui ensuite est photodissocié en chlore atomique, espèce fortement réactive qui est impliquée dans la destruction de la couche d'ozone [30].

1.2.5 Croissance de la glace dans la troposphère

Dans la haute troposphère les nuages sont sujets à des températures comprises entre 213 K à 233 K et sont, dans ces conditions, constitués uniquement de glace. Dans la moyenne et basse troposphère, la température des nuages est comprise entre 233 K et 283 K. Dans ces conditions les nuages sont composés soit seulement de gouttelettes d'eau, soit d'un mélange de particules de glace et de gouttelettes d'eau.

Les particules de glace dans les nuages sont créées directement à partir d'eau liquide ou gazeuse. Si une particule est formée uniquement à partir d'eau, sans la présence d'autre composant on parle de nucléation homogène et si dans le processus de formation intervient un noyau glaçogène ou un aérosol alors on parle de nucléation hétérogène.

1.2.5.1 Nucléation homogène

Les particules de glace peuvent se former par nucléation homogène à travers deux mécanismes : déposition de la vapeur d'eau et congélation des gouttelettes d'eau surfondue. Elle présuppose d'abord la formation spontanée d'un noyau de glace, appelé "embryon", suivi d'une croissance progressive due à l'ajout des molécules sur le noyau initial. Ce processus est décrit par le taux de nucléation qui exprime le nombre de particules de glace formées par unité de volume et de temps.

Dans les conditions atmosphériques de pression et de température la formation de particules de glace par le mécanisme de déposition est peu probable. Dans une atmosphère sursaturée en vapeur d'eau c'est le processus de nucléation homogène de gouttelettes d'eau surfondue qui est dominant. Pruppacher [18] a trouvé par la théorie classique de la nucléation que le taux de nucléation d'une particule de glace est proche de zéro indifféremment du taux de sursaturation. Dans une atmosphère avec un taux de saturation d'environ 6 à T= -12°C le taux de nucléation homogène des gouttelettes surfondues est de 10^3 cm^{-3} s^{-1} pendant que le taux de nucléation homogène d'une particule de glace est de 10^{-52} cm^{-3} s^{-1}. Étant donné que le processus de déposition n'est jamais observé, c'est la congélation spontanée des gouttelettes d'eau surfondue qui est souvent appelée nucléation homogène. La détermination exacte du point de nucléation homogène pour une gouttelette surfondue s'est avérée très difficile. La plupart des données expérimentales sont en contradiction sur la température limite de nucléation, mais une limite de -40°C a été généralement acceptée. Les disparités peuvent être expliquées par le fait qu'il est difficile d'obtenir les conditions expérimentales qui écartent toute contamination qui mène vers une nucléation hétérogène. Le taux de congélation spontanée des gouttelettes d'eau surfondue a été évalué par des moyens théoriques mais aussi expérimentalement et il varie énormément avec la température : il passe d'environ 10^{11} cm^{-3} s^{-1} à -40°C

à environ 10^{-3} cm^{-3} s^{-1} à -30°C ([31,32]). La température limite de nucléation est aussi dépendante de la dimension de la gouttelette et on observe que plus la goutte est petite plus la surfusion est grande. La nucléation homogène joue un rôle essentiel dans la formation des nuages de glace de la haute troposphère connus sous le nom de cirrus. Ces types de nuages jouent un rôle important dans le forçage radiatif terrestre et plus récemment leur influence sur la chimie hétérogène de la haute troposphère fait l'objet d'une attention particulière dans les cercles scientifiques [33].

1.2.5.2 Nucléation hétérogène

Le plus souvent les particules de glace vont se former grace à la présence de particules appelées noyaux glaçogènes qui ont le rôle de provoquer et favoriser la formation d'un cristal de glace. Ce processus est appelé nucléation hétérogène. La présence des noyaux glaçogènes va réduire de manière significative le taux de sursaturation en vapeur d'eau nécessaire dans le cas de la nucléation homogène. De plus, le point de congélation pour les gouttelettes surfondues contenant un noyau glaçogène sera plus haut que le point de nucléation homogène.

Il existe différents mécanismes de nucléation hétérogène, par lesquels les noyaux glaçogènes mènent à la formation de particules de glace :

- la **déposition hétérogène** : désigne le passage direct de l'eau de l'état de vapeur à l'état solide. La déposition à lieu sur la surface du noyau glaçogène par adsorption. La formation d'un monocristal de glace a lieu directement.
- la **congélation** : transformation d'une gouttelette surfondue en particule polycristalline de glace. Les noyaux sont immergés à l'intérieur de gouttelettes d'eau surfondues et mènent à sa congélation une fois que la température est suffisamment faible.
- le **givrage** ou le mode collision : le cristal de glace est formé par la collision d'un noyau glaçogène avec une gouttelette surfondue.

Suivant le mode de formation des cristaux de glace les noyaux glaçogènes sont appelés noyaux de condensation si la glace se forme par déposition, noyaux de congélation si la glace se forme par congélation de la gouttelette surfondue ou noyaux de contact si la glace se forme par givrage. Les noyaux glaçogènes sont composés de particules arrachées au sol, de poussières volcaniques, de résidus de combustion, de sel marin ou de micro-organismes [34]. L'activité glaçogène d'une particule suspendue résulte de certaines caractéristiques physiques et chimiques de la surface du noyau. Il s'agit des propriétés absorbantes et catalytiques de la surface par rapport à la vapeur avec laquelle la particule se trouve en contact et aussi des caractéristiques du réseau cristallin de la particule [18].

1.2.5.3 Processus secondaires

Une fois le cristal de glace formé, sa taille se voit modifiée par d'autres mécanismes : les phénomènes de collision et d'agrégation mènent à un accroissement de taille, alors que les processus de sédimentation et de fragmentation mènent à une réduction de taille.

1.2.5.4 L'effet Bergeron

Dans les nuages mixtes, les trois phases, gazeuse, liquide et solide coexistent. Comme la pression de vapeur saturante à l'équilibre au dessus de l'eau liquide est plus élevée qu'au dessus de la glace, un gradient de pression de vapeur d'eau s'établit entre les gouttelettes et les cristaux de glace. Il en résulte l'évaporation des gouttelettes d'eau au profit de la recondensation sur les noyaux glaçogènes. Ce phénomène est appelé effet Bergeron. Le transfert de matière des gouttelettes vers les cristaux de glace prend fin avec la précipitation des cristaux de glace ou la disparition de toutes les gouttelettes d'eau.

1.2.6 La forme des cristaux dans les nuages

Les divers processus de formation que nous venons d'évoquer, combinés successivement ou simultanément, mènent à une variété infinie de formes de cristaux, allant du très simple au très complexe. Des formes de base, couramment rencontrées, ont été identifiées : les colonnes, les plaquettes, les rosettes, les dendrites etc. Leur classement en plusieurs grandes familles ont fait l'objet de plusieurs travaux , dont la classification de Kobayashi est présentée dans la figure (1.8) [35].

Suivant la température, le rapport des longueurs des axes cristallographiques c et a, h_c/h_a, change, ce qui induit une alternance entre les formes des cristaux : quand h_c/h_a est supérieur à 1 nous rencontrons les formes allongées et quand h_c/h_a est inférieur à 1, nous rencontrons les formes aplaties. La morphologie des cristaux change ainsi de formes aplaties à allongées à -4°C, puis passe de nouveau à des formes aplaties entre -9 et -22 °C. En dessous de -22 °C, la transition est moins nette que les deux précédentes et les deux formes de cristaux ont été observées dans cette zone. La figure (1.8) montre que la sursaturation joue sur la forme du cristal en complexifiant sa structure. Ainsi avec l'augmentation de la sursaturation, les prismes solides se creusent, les plaquettes épaisses s'affinent et se transforment en étoiles. Les formes les plus extrêmes - les aiguilles autour de -5°C et les cristaux dendritiques à -15°C - se forment à des taux d'humidité relativement élevés.

Durant leur croissance, les cristaux de glace peuvent piéger par divers processus physico-chimiques des espèces atmosphériques présentes à l'état de gaz traces ou

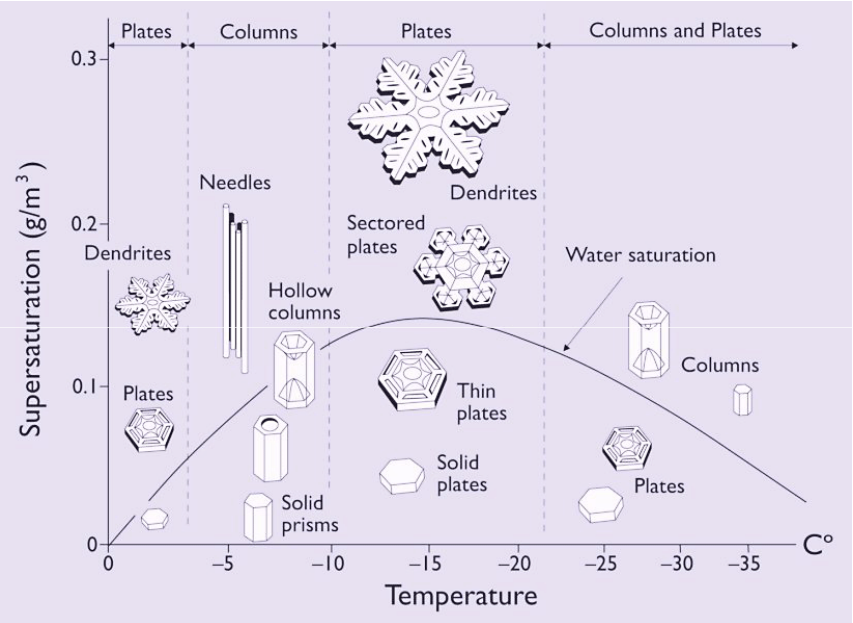


FIGURE 1.8 – *Classification de la morphologie des cristaux en fonction de la température et de la sursaturation en eau (d'après la référence [36])*

de particules. Cette incorporation peut alors modifier localement la composition de l'atmosphère. Parmi les gaz traces atmosphériques susceptibles de s'incorporer dans la glace, figurent les gaz solubles dans l'eau comme les acides minéraux (HCl et HNO_3) ou les composés organique volatils comme le formaldéhyde, l'acétone ou les alcools. L'influence des ces composés sur la chimie atmosphérique et leur interaction avec les particules de glace sont discutées dans les paragraphes qui suivent.

1.3 Les Composés Organiques Volatils

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont des composés organiques dont la pression de vapeur est égale à 10 Pa ou plus dans les conditions standard de température et pression. En pratique et dans les modèles théoriques les COV sont souvent répartis suivant leur réactivité chimique dans l'atmosphère. Sans prendre en compte le méthane, les classes les plus importantes sont : (1) les **paraffines** qui comprennent des alcanes, alcools, esters et cétones ; (2) les **oléfines** comme éthylène, propène, acétylène ou butène ; (3) les **composés aromatiques** qui sont répartis en deux sous-classes dont une comprend le benzène, le toluène et le xylène (BTEX),

espèces prises souvent comme représentants pour la réactivité globale associée aux composés aromatiques ; la seconde sous-classe comprend les autres aromatiques trouvés dans l'atmosphère comme le phénol ou le styrène ; (4) la classe des **aldéhydes** où l'on sépare le formaldéhyde, qui est un composé avec une très grande réactivité chimique et qui bénéficie d'une analyse spécifique dans les modèles théoriques ; (5) autres composés avec une réactivité moins importante par rapport à ceux énumérés auparavant qui comprennent aussi les hydrocarbures chlorés et fluorés.

Les COV sont rejetés dans l'atmosphère par une multitude de sources qui peuvent être soit de nature biogénique soit de nature anthropique. La plus importante source anthropique provient de l'utilisation des combustibles (fossiles et bois) qui compte pour 36% des émissions totales de COV (voir la figure (1.9)), suivie par les émissions dues aux feux de forêts (16%), les rejets des industries chimiques et l'utilisation des solvants (14%) et les rejets ménagers (8%) [37]. Les sources de nature biogénique incluent les plantes, les arbres, les animaux, les feux de la biomasse, les incendies des forêts. Dans la basse troposphère la végétation compte pour presque 85% des émissions de COV non-méthanique [38] dont le composé majoritaire est l'isoprène, qui est le principal précurseur biogénique du formaldéhyde.

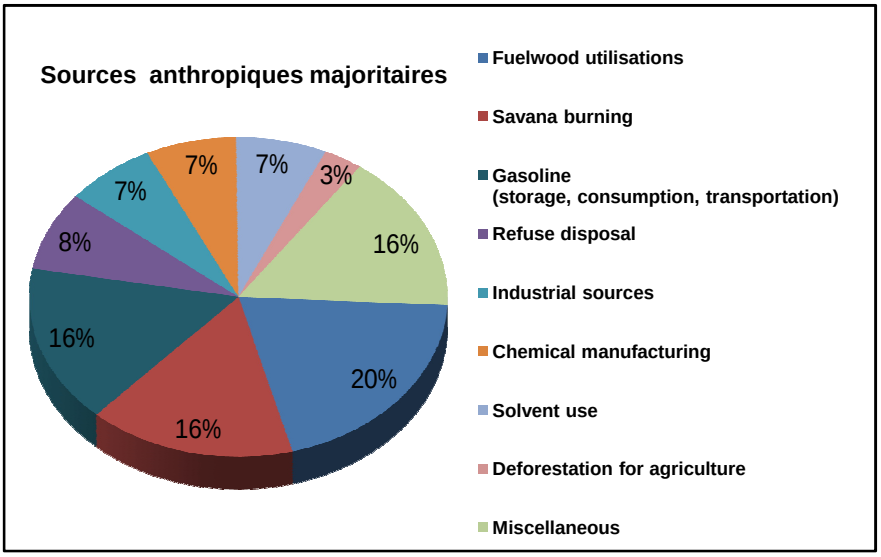


FIGURE 1.9 – *Principales sources anthropiques de composés organiques volatils [37]*

Les COV sont reconnus aujourd'hui comme une importante classe de polluants avec des effets importants sur la qualité de l'air et sur la chimie atmosphérique. Ils jouent des rôles importants sur :

1. **la formation d'ozone troposphérique** : la dégradation des COV en présence d'oxydes d'azote conduit à une production nette d'ozone dans les zones urbaines où les concentrations de NO_x sont élevées [11]. L'ozone est un gaz connu pour avoir des effets néfastes sur la santé, la végétation et les matériaux, il est un gaz à effet de serre et il favorise l'oxydation des gaz traces à la fois directement et en tant que précurseur de radicaux OH, le principal oxydant atmosphérique ;
2. **le trou d'ozone stratosphérique** : il existe des COV qui sont très stables et qui peuvent atteindre la stratosphère. Si ces composé contiennent du chlore ou du fluor, sous l'action de la photolyse ils peuvent être des précurseurs pour les espèces impliquées dans la consommation d'ozone stratosphérique [39] ;
3. **la santé humaine et la qualité d'air** : certains COV dont le benzène, le formaldéhyde ou le toluène sont déclarés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) comme composés à caractère cancérigène [40]. L'OMS recommande des valeurs guide pour une exposition aiguë, principalement sur les lieux de travail et attire également l'attention qu'une exposition à de faibles concentrations mais pour une longue durée peut aussi être nocive. La pollution de l'air à l'intérieur des bâtiments est aussi visée étant donné qu'une personne passe en général plus de 80% de son temps à l'intérieur. Les valeurs limites d'exposition à ne pas dépasser dans l'air ambiant recommandées par l'OMS sont : 0.12 ppm pendant 24 heures pour le benzène, 22 ppm pendant une semaine pour le toluène et un seuil de 50 ppb pour l'exposition au formaldéhyde à long terme [40] ;
4. **l'effet de serre** : les COV peuvent se comporter comme des gaz à effet de serre en étant principalement les précurseurs de l'ozone troposphérique. L'oxydation complète des COV conduit à la formation du dioxyde de carbone et de l'eau, des gaz avec un impact important sur l'effet de serre.

Les plus abondants COV dans l'atmosphère sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone et le méthanol. Les concentrations de ces composés sont assez élevées, autant dans la couche limite que dans la haute troposphère (tableau (1.1)). En raison de leur influence sur la production d'ozone troposphérique, les chercheurs font des efforts majeurs pour identifier leurs sources et puits qui sont encore aujourd'hui assez mal connus. Des sources importantes et encore mal quantifiées sont la végétation et les océans. Dans le cas du méthanol les sources biogéniques représentent plus de la moitié des émissions totales et Singh *et al.* [41] attribuent près de 60% des émissions d'acétaldéhyde aux océans. Dans les milieux urbains les aldéhydes se trouvent en fortes concentrations (151 ppb pour le formaldéhyde et 53 ppb pour l'acétaldéhyde) à cause de l'utilisation des nouveaux additifs pour les carburants.

Espèces	Atlantique	Pacifique		Arctique	Air urbain
	HT(8-12 km)	HT (8-10km)	CL (0-2km)	Alert(Canada)	(ppb)
H_2CO	< 50	62 ± 43	221±144	40-500	30-151
CH_3COCH_3	510	539± 171	466 ±97	300-1000	
CH_3CHO		88±31	204±40	26-550	2-53
CH_3OH	380	653 ±314	575±211	256	

TABLE 1.1 – Concentration de formaldéhyde, acétone, acétaldéhyde et méthanol mesurées dans la haute troposphère (HT) et la couche limite (CL) au dessus des Océans Pacifique [41] et Atlantique [42], dans la couche limite à Alert [43–45] et dans les agglomérations urbaines [46, 47]. Toutes les valeurs sont données en ppt, sauf pour les concentrations en milieux urbains qui sont données en ppb.

L'intérêt envers ces composés est renforcé par leur influence sur la capacité oxydante de l'atmosphère, car ces espèces sont fortement réactives et jouent un rôle important sur la concentration des radicaux HO_x [42]. Récemment il y a aussi un intérêt autour de leurs interactions avec la glace, vu que de très grandes quantités d'aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde) et d'acétone ont été mesurées au-dessus du manteaux neigeux [7]. A Alert (Canada), le formaldéhyde a été mesuré en concentrations très élevées tant au dessus du manteaux neigeux que dans l'air interstitiel de celui-ci (de 40 à plus de 500 ppt [4, 43]). La concentration d'acétaldéhyde varie entre 26 et 550 ppt [44] et l'acétone est mesuré allant de 300 à 1000 ppt [45]. Ces observations ont été expliquées par un mécanisme de production photochimique des COV par la matière organique présente dans le manteaux neigeux pendant que des processus physiques ont été suggérés pour la glace des calottes polaires [7]. Parmi ces composés notre étude s'est centrée sur l'influence du formaldéhyde dans l'atmosphère, en particulier sur son comportement en présence de particules de glace. Après avoir fait un passage en revue sur les COV en général nous allons maintenant consacrer plus d'attention aux sources, aux puits et au devenir du formaldéhyde dans l'atmosphère.

1.4 Le formaldéhyde dans l'atmosphère

Malgré son temps de vie très court (quelques heures) le formaldéhyde est l'une des plus abondantes espèces organiques présentes dans l'atmosphère. Il est à la fois un polluant primaire, étant l'objet des émissions directes dans l'atmosphère, et un polluant secondaire car il peut être formé par la photo-oxydation des autres COV présents dans l'atmosphère.

A l'échelle globale la quantité de formaldéhyde dans l'atmosphère est gouvernée par l'oxydation du méthane qui est la source principale de formaldéhyde dans la

Haute Troposphère (HT). L'oxydation du méthane produit environ 1000 Tg/an de formaldéhyde [5], ce qui se traduit par une concentration résiduelle de formaldéhyde qui n'excède pas en moyenne 50 ppt dans les régions éloignées des sources de pollution terrestre. La concentration de formaldéhyde est plus élevée dans les régions continentales et dans les régions maritimes autour des côtes terrestres. La campagne de mesures INTEX (Intercontinental Transport Experiment) visant à décrire la composition et la chimie de la troposphère nord-américaine [48] a fourni pour la concentration de formaldéhyde dans la couche limite du continent une valeur moyenne de 2065 ppt. En fonction de la proximité des sources directes ou secondaires de H_2CO, on a enregistré des valeurs qui sont comprises entre 80 et 6783 ppt. La même campagne de mesures a rélévé que la concentration de formaldéhyde dans la haute troposphère nord américaine et celle nord-atlantique est autour de 140-159 ppt, valeurs quatre fois plus grandes que la concentration de 62 ppt mesurée dans la haute troposphère au dessus du Pacifique [41]. Le fait que le formaldéhyde se trouve en même quantité dans la haute troposphère de l'océan et la haute troposphère du continent met en évidence l'importance des phénomènes de mélange verticaux et horizontaux dans la chimie troposphérique. Les phénomènes de transport perturbent aussi la haute troposphère européenne où le formaldéhyde passe pendant les épisodes de pollutions d'une concentration résiduelle de 43 ppt à 210 ppt [49].

Les valeurs les plus élevées de formaldéhyde sont enregistrées dans les agglomérations urbaines où les émissions primaires des sources anthropiques deviennent plus importantes. Par exemple, à Rio de Janeiro (Brésil) des concentrations de H_2CO d'environ 151 ppb ont été mesurées [46], valeurs très élevées qui sont attribuées à l'utilisation de nouveaux types de carburant pour les voitures comme le gaz naturel comprimé ou le bioéthanol. A Athènes on enregistre des niveaux de formaldéhyde allant jusqu'à 30 ppb [47] et à Rome on mesure jusqu'à 18 ppb [50]. Dans ces cas l'utilisation des nouveaux additifs pour l'essence comme le MTBE (methyl tert-butyl ether) est tenue comme responsable de l'augmentation des émissions d'aldéhydes.

1.4.1 Formaldéhyde dans la haute troposphère

Comme on vient de le dire, la source principale de formaldéhyde, dans les conditions d'une atmosphère non polluée, est l'oxydation du méthane (CH_4). L'oxydation de CH_4 est initiée par l'attaque du radical hydroxyle et conduit à la formation intermédiaire du radical méthylperoxy CH_3O_2 (voir la figure (1.10)). La suite de la chaîne d'oxydation dépend de la concentration en oxydes d'azote NO_x dans l'atmosphère. Dans les milieux où se trouvent les plus faibles concentrations en NO_x, le CH_3O_2 réagira avec HO_2 pour former du méthylperoxyde (CH_3OOH) qui par la suite via l'oxydation va se transformer en formaldéhyde. Quand la concentration en NO est

plus grande que 50 ppt le radical CH_3O_2 réagira préférentiellement avec NO [49].

Stickler *et al.* [49] se sont basés sur des observations atmosphériques et modèles théoriques et ont proposé un cycle du formaldéhyde dans la haute troposphère au-dessus de l'Europe (tableau (1.2)). D'après leur travail, l'oxydation du méthane est la source majoritaire de formaldéhyde avec une contribution de 77%, suivie du radical CH_3OOH avec 13% et du méthanol avec 6%. Le rôle de l'acétone dans la production de formaldéhyde n'est pas évident dans le tableau, parce que l'acétone intervient dans la production, par photolyse, du radical méthylperoxy (CH_3O_2). Sa contribution au budget de H_2CO peut être estimée avec les modèles à un pourcentage compris entre 5 et 25%.

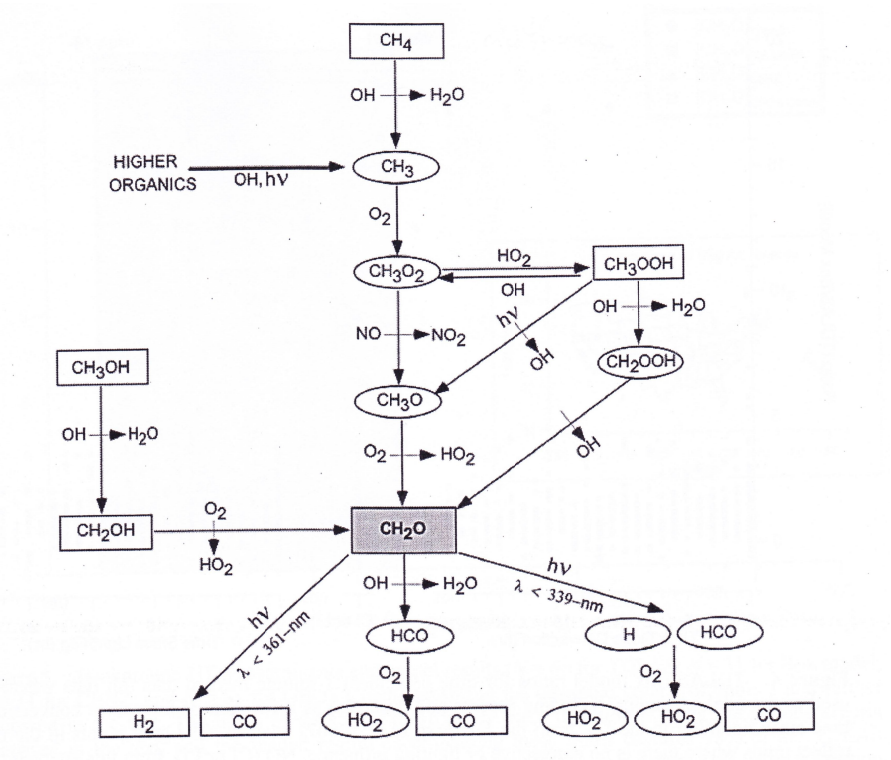


FIGURE 1.10 – *Réactions de formation et destruction de formaldéhyde dans la troposphère [51]*

Pendant une campagne de mesures au dessus de l'océan Nord - Atlantique, Jaeglé *et al.* [42] ont proposé aussi un budget du formaldéhyde. Compte tenu de la durée de vie relativement courte de H_2CO dans la HT ces auteurs se sont attendu à ce que les taux de production et de perte soit à peu près en équilibre. Dans le cas du formaldéhyde, ils ont obtenu un taux de production de 92 ppt/jour versus un taux de destruction de 208 ppt/jour. Ces observations ont mis en évidence qu'une large source de formaldéhyde manque dans la haute troposphère. Jaeglé *et al.* [42] l'ont attribué à une formation de formaldéhyde par des processus hétérogènes à la

Sources de H_2CO dans la HT	**Contribution** (%)	**Puits de H_2CO dans la HT**	**Contribution** (%)
CH_3O_2 + NO	77	$H_2CO + h\nu \Rightarrow H_2 + CO$	41
CH_3OOH + OH	9	$H_2CO + h\nu \Rightarrow H + HCO$	26
CH_3OH + OH	6	H_2CO + OH	33
CH_3O_2 + HO_2	2		
CH_3OOH + hν	4		

TABLE 1.2 – Contributions des plus importantes sources et puits sur le budget de formaldéhyde dans la haute troposphère (HT) (Issue de la référence [49]).

surface de la glace et des aérosols. Singh *et al.* [5] ont avancé l'hypothèse qu'un précurseur potentiel de H_2CO par ce type de processus peut être le méthanol. Le budget global du méthanol montre qu'il n'y pas d'équilibre entre ses sources et ses puits et qu'un processus de destruction, autre que la destruction par l'oxydation en phase gaz, doit avoir lieu dans l'atmosphère.

1.4.2 Formaldéhyde dans la couche limite planétaire

Dans la couche limite (CL) le formaldéhyde est produit par divers processus biogéniques et anthropiques. Ces sources sont réparties en sources primaires (émission directe de H_2CO) et secondaires (production de H_2CO par réaction chimique).

Le formaldéhyde est produit à partir de sources biogéniques pendant la combustion de la biomasse, comme par exemple les feux de forêt et de broussailles. Il se dégage des concentrations de formaldéhyde parfois comparables à celles des milieux urbains (environ 5 ppb [52]). H_2CO peut se former aussi dans l'eau à cause de l'irradiation des substances humiques par la lumière du soleil [53]. H_2CO est présent en faibles quantités dans la plupart des organismes vivants parce qu'il est un produit intermédiaire du métabolisme. Des émissions de petites quantités de formaldéhyde sont produites par la végétation, les bactéries, les algues ou le plancton. Nuccio *et al.* [54] ont étudié la production biologique des composés carbonylés à faible poids moléculaire dans le milieu maritime à partir du plancton et des émissions de formaldéhyde et propanal ont été enregistrées.

Des émissions directes de formaldéhyde proviennent aussi des sources anthropiques comme la combustion de carburants, les utilisations industrielles, les gaz qui se dégagent des matériaux de construction et des produits de consommation. Au Canada, 1423.9 tonnes de formaldéhyde ont été rejetées en 1997 par les installations industrielles et il est estimé que le tabagisme produit environ 84 tonnes de H_2CO par an [55], ou encore que les émissions de formaldéhyde provenant de l'incinération

des déchets municipaux et biomédicaux sont d'environ 10 tonnes par an.

Pourtant, le processus dominant de production de formaldéhyde dans la couche limite est l'oxydation photochimique de nombreux composés organiques volatils provenant eux aussi des sources biogéniques ou anthropiques. Parmi eux, les plus importants sont l'éthène, le propène, l'acétaldéhyde, le méthanol et l'éthanol. Dans les zones avec une végétation dense, les sources anthropiques secondaires sont dominées souvent par les émissions biogéniques, dont le composé majoritaire est l'isoprène. Dans la figure (1.11) sont montrées les contributions relatives à la production du formaldéhyde de tous ces composés. On peut constater que c'est l'isoprène qui est le précurseur principal de H_2CO [56]. Ceci montre que dans la couche limite continentale, les hydrocarbures non-méthaniques émis par les sources biogéniques et anthropiques dominent habituellement sur le méthane comme sources de H_2CO. Étant considéré comme le principal produit de l'oxydation d'hydrocarbures non-méthaniques, le formaldéhyde est un bon indicateur de l'émission et de l'activité photochimique de ces composés. Ceux-ci ont aussi une influence non-négligeable sur la chimie troposphérique. Par conséquent, les mesures de H_2CO par satellite peuvent être utilisées pour surveiller et mesurer les émissions biogéniques de ces composés organiques volatils non-méthanique [38].

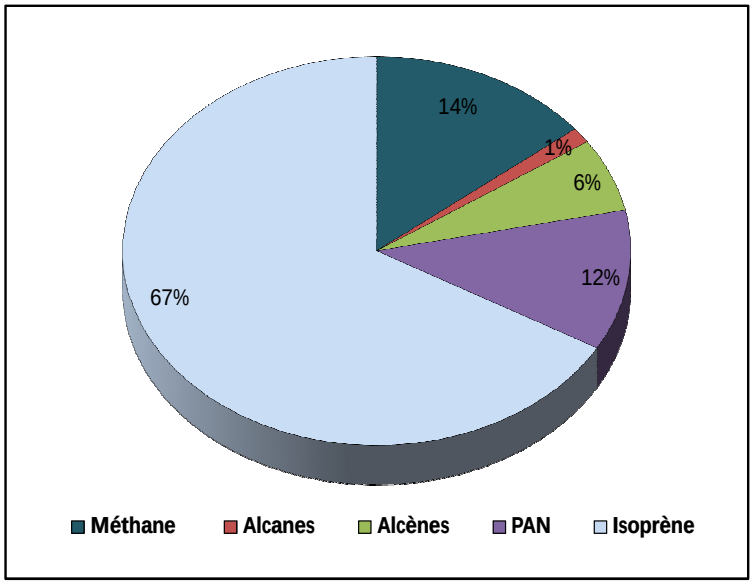


FIGURE 1.11 – *Les principaux précurseurs du formaldéhyde et leur contributions relatives à la production du formaldéhyde. Issue de la référence [56]*

1.4.3 Processus de destruction du formaldéhyde

La destruction du formaldéhyde (ainsi que celle de la plupart des COV) se fait principalement par la photolyse sous l'action des rayons UV solaire. A ceux-ci s'ajoute la destruction par la réaction avec le radical hydroxyle (OH) et l'ozone pendant le jour et pendant la nuit la destruction par la réaction avec le radical nitrate (NO_3). Pour évaluer l'importance relative de ces processus de destruction atmosphérique il faut calculer et comparer la durée de vie de H_2CO pour chaque processus. D'après le calcul effectué par Atkinson [11], en tenant compte des constantes de vitesse de réaction et de la concentration des réactifs en phase gaz, on observe dans le tableau (1.3) que les processus prédominants de destruction dans la phase gazeuse sont la photolyse et la réaction avec OH, la disparition du formaldéhyde par l'ozone s'avérant négligeable de même que celle pendant la nuit.

Processus de destruction de H_2CO	**Réaction avec**			**Photolyse Soleil au zénith**
	OH	**O_3**	**NO_3**	
Durée de vie de H_2CO	1,2 jour	$>$ 4,5 ans	80 jours	4 heures

TABLE 1.3 – Durée de vie du formaldéhyde en considérant séparément chaque processus de destruction (Issue de la référence [11])

Les voies d'élimination du formaldéhyde évoquées ci dessus sont des processus chimiques ou photochimiques. Le formaldéhyde peut être éliminé aussi par le dépôt à la surface de la terre. Il existe deux types de dépôt :

(1) le dépôt sec intervient pour les particules avec un diamètre supérieur à 20 μm et il est dû à la gravité. Ce dépôt s'effectue par transport des espèces chimiques à travers la couche limite planétaire, suivi de leur réaction ou de leur adsorption sur la surface de la terre. Dans le cas du formaldéhyde, il existe peu d'informations concernant le dépôt sec et il n'y a pas de méthode couramment acceptée pour mesurer et estimer ce type de dépôt.

(2) le dépôt humide : ce processus d'élimination peut résulter du lessivage des basses couches de l'atmosphère par les précipitations qui se chargent en polluants avant d'atteindre le sol ou de l'incorporation des polluants à l'intérieur même des gouttelettes d'eau ou cristaux de glace présents dans les nuages. Le formaldéhyde a été mesuré en quantités significatives dans l'eau de pluie comptant pour approximativement 3% de la concentration en carbone organique dissout [57, 58]. La forte solubilité du formaldéhyde dans l'eau porte à croire que le dépôt humide de formaldéhyde pourrait être un important processus d'élimination de cette substance dans

la troposphère, mais seulement 2-4% du formaldéhyde produit dans l'atmosphère à la suite de l'oxydation du méthane est éliminé de cette façon [59].

Si on prend en compte toutes les processus physiques et chimiques dans la troposphère, la durée de vie du formaldéhyde est réduite à seulement quelques heures. La photolyse est le processus majeur de destruction de formaldéhyde tout en formant des radicaux hautement réactif tels que OH et HO_2. Ainsi la voie de photolyse (1.2) qui conduit à la formation de radicaux H et HCO mène à la formation de radicaux HO_2 à travers les réactions (1.3) et (1.4) :

$$H_2CO + h\nu \longrightarrow H_2 + CO \qquad (\lambda \leq 361nm) \tag{1.1}$$

$$H_2CO + h\nu \longrightarrow H + HCO \qquad (\lambda \leq 339nm) \tag{1.2}$$

$$H + O_2 \longrightarrow HO_2 \tag{1.3}$$

$$HCO + O_2 \longrightarrow HO_2 + CO \tag{1.4}$$

Pendant la campagne de mesures SONEX (Subsonic Assessment Ozone and Nitrogen Oxide Experiment) au dessus de l'Océan Atlantique Jaeglé *et al.* [42] ont proposé un bilan sur les sources et les puits de radicaux HO_x. Ce bilan est issu de la combinaison entre les observations expérimentales et les modèles de la chimie atmosphérique. Ainsi, ils ont observé que la photolyse de H_2CO peut être une source majeure de radicaux HO_x, sa contribution pouvant aller jusqu'à 30 % dans la production totale de HO_x [42]. En présence de quantités suffisantes d'oxydes d'azote, les radicaux HO_2 formés dans les réactions (1.3) et (1.4) vont ensuite participer à la formation de l'ozone troposphérique par la conversion de NO en NO_2 qui va ensuite engendrer la formation de O_3 et de radicaux OH. En 1989, Carter et Atkinson [60] ont proposé une approche pour évaluer le potentiel de formation de O_3 pour un COV dans la troposphère. Pour ce faire, ils ont défini la réactivité incrémentale d'un COV dans un épisode de pollution donné, exprimée en μg de O_3 produit par μg de COV émis. En ce qui concerne le formaldéhyde il a été calculé la formation d'environ 10 molécules de O_3 pour 1 molécule de CH_2O émise [61] . A titre de comparaison, notons que l'acétaldéhyde (CH_3CHO) aurait une réactivité incrémentale qui correspondrait à un potentiel maximum de formation d'environ 20 molécules de O_3 par molécule de CH_3CHO émise, soit un potentiel double de celui du formaldéhyde.

1.5 Interactions entre les gaz traces et la glace atmosphérique

1.5.1 Incorporation des gaz traces dans la glace

Un aspect important doit être considéré pour appréhender le devenir des COV dans la troposphère : il s'agit de leur comportement en présence des gouttelettes d'eau pure ou contaminée (principalement par de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique) constituant les particules liquides d'aérosols (brouillards, nuages, etc.) et de leur comportement en présence des particules de glace dans les nuages mixtes. De manière générale, l'incorporation d'un composé présent à l'état de gaz trace dans les particules aqueuses/solides troposphériques est un processus complexe englobant plusieurs phénomènes physiques comme l'adsorption, la condensation, la diffusion ou l'équilibre thermodynamique (figure 1.12). L'incorporation de gaz traces peut avoir lieu à la surface de la particule ou directement dans son volume.

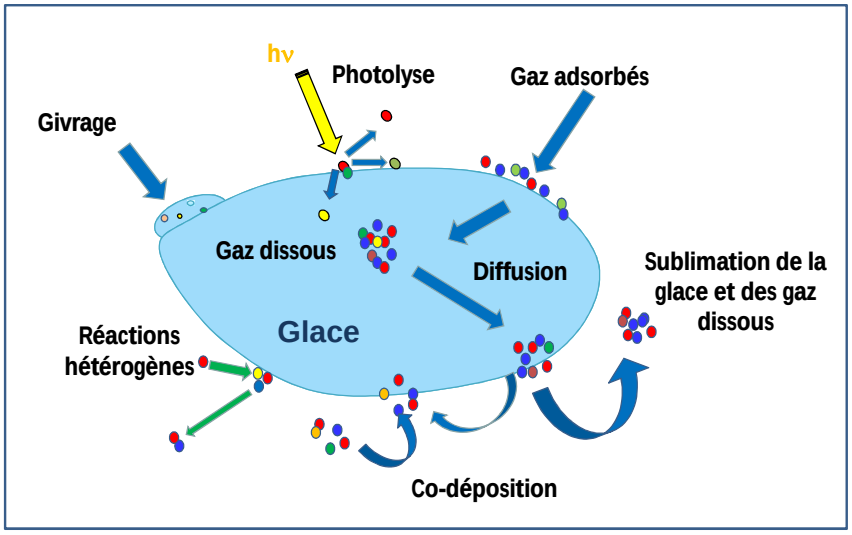


FIGURE 1.12 – *Principaux mécanismes qui contribuent à l'incorporation des gaz traces.*

L'incorporation à la surface des cristaux de glace se fait principalement par le phénomène d'adsorption du gaz. Ce mécanisme peut être décomposé en une succession de processus simples :

1. Le composé gazeux présent à l'état de trace migre vers la surface solide/aqueuse de la particule, c'est la diffusion en phase gazeuse ;
2. Le composé s'incorpore à la surface du solide/liquide, c'est l'adsorption du gaz qui a eu lieu ;

3. Le composé incorporé peut diffuser dans la phase solide/liquide, peut réagir chimiquement ou peut être éliminé par évaporation de la phase condensée si sa solubilité est faible.

L'adsorption/la désorption à la surface de la glace est un des phénomènes physiques désignés pour expliquer les variations diurnes des gaz traces dans l'atmosphère polaire à Summit (Groenland). Des mesures effectuées par Jacobi *et al.* [62] sur l'échange de formaldéhyde et peroxyde d'hydrogène entre la neige et la couche limite polaire ont mis en évidence que ces deux composés s'adsorbent à la surface de la neige pendant la nuit et qu'ils sont relâchés pendant la journée. Ces deux processus sont contrôlés par la température et les pressions partielles des deux composés. D'un autre coté des mesures en laboratoire sur l'adsorption de COV (l'acétone, le méthanol et le formaldéhyde) sur la glace effectuées par Winkler *et al.* [63] ont révélé que le formaldéhyde s'adsorbe très peu à la surface d'une particule de glace caractéristique aux cirrus. Une autre hypothèse avancée par Perrier *et al.* [8] indique que l'incorporation du formaldéhyde a lieu directement dans le volume de la glace et que c'est ensuite par la diffusion qu'il va être relâché dans l'atmosphère.

L'incorporation dans le volume de la particule a lieu lors de la croissance des cristaux de glace ou des gouttelettes. Dans un nuage saturé en vapeur d'eau, les molécules d'eau en phase gazeuse se condensent par nucléation hétérogène sur des particules appelées noyaux de condensation. Lors de cette étape, il y a une première incorporation des espèces gazeuses solubles dans les particules liquides des nuages. Lors de la croissance des cristaux par le mécanisme de Bergeron les gaz présents dans l'air interstitiel du nuage (éventuellement libérés par l'évaporation des gouttelettes surfondues) peuvent co-condenser avec la vapeur d'eau. La masse des cristaux augmente alors progressivement puis ceux-ci sédimentent. Un autre mécanisme par lequel les gaz traces peuvent rester piégés dans le volume des particules de glace est le phénomène de givrage. Ce phénomène est dû à la collision des gouttelettes d'eau surfondue avec les cristaux de glace. Lors du choc il y a rupture de surfusion des gouttelettes qui se fixent alors sur les cristaux. Les espèces gazeuses se trouvant dans les gouttelettes surfondues vont rester piégées dans la phase condensée lors de la rupture de surfusion.

L'ensemble de ces processus est gouverné par deux types de grandeurs : les grandeurs de transport et les grandeurs thermocinétiques [7,61]. Les grandeurs de transport sont représentées par les coefficients de diffusion en phase gazeuse et condensée. Les grandeurs thermocinétiques sont caractérisées par la constante de Henry (H), le coefficient d'accommodation massique (α) et les paramètres cinétiques de réactions éventuelles en phase condensée. La constante de Henry (H) régit la distribution d'un composé donné à l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse. Cette

constante relie la concentration de la substance en solution à la pression partielle de cette substance en phase gazeuse. Le coefficient d'accommodation massique (α) d'une substance donnée représente la probabilité qu'un choc moléculaire de cette substance sur l'interface gaz/liquide (gaz/solide) soit suivi de son incorporation. Il définit donc la probabilité qu'aura l'espèce considérée de passer de la phase gazeuse à la phase condensée ou autrement dit il détermine le flux maximum de molécules traversant l'interface gaz/liquide ou l'interface gaz/solide. Ce flux de molécules peut être réduit par une faible diffusion en phase gazeuse et par une faible solubilité dans la phase condensée ou augmenté par la réactivité chimique dans la phase condensé [64]. En ce cas, le coefficient d'accommodation massique est remplacé par le coefficient de capture, γ, qui représente la probabilité globale de réaction sur la surface liquide (solide). Ce coefficient représente la cinétique réelle de capture et détermine le flux effectif traversant la surface. Comme le flux effectif est toujours inférieur au flux maximum, le coefficient de capture est toujours inférieur au coefficient d'accommodation massique. Expérimentalement c'est le coefficient de capture qui est généralement déterminé en laboratoire. Ensuite, avec un modèle théorique -le modèle des résistances - qui prend en compte la diffusion et la réactivité chimique de l'espèce gazeuse par rapport à la phase condensé, les coefficients d'accommodation massique peuvent être estimés [64].

A peu près tous ces modes d'incorporation ont été étudiés dans le cadre de ce travail, bien que plus particulièrement on se soit intéressé à l'incorporation de gaz traces par le phénomène de co-condensation. Dans le chapitre 4, nous reviendrons sur la façon de déterminer la fraction molaire des gaz traces incorporées dans la glace pendant la croissance du film de glace par la co-condensation.

1.5.2 Les interactions gaz-glace dans les nuages

L'interaction entre les gaz traces et la glace dans l'atmosphère a la possibilité de promouvoir une chimie hétérogène spécifique et de transférer des espèces chimiques entre les phases en présence ou de transformer les molécules-réservoir en des molécules ou radicaux libres très réactifs. C'est en considérant cet aspect hétérogène que la destruction de l'ozone stratosphérique polaire a pu être interprétée. En effet, à la surface des particules des nuages stratosphériques polaires (PSC), se produisent des conversions d'espèces chlorées stables en chlore actif destructeur de l'ozone. Certaines des réactions hétérogènes proposées impliquent la molécule HCl adsorbée à la surface des particules de PSC :

$$HCl_{(s)} + ClONO_{2(gaz)} \longrightarrow Cl_{2(gaz)} + HNO_3 \tag{1.5}$$

Dans une telle réaction, $ClONO_2$ gazeux réagit avec HCl adsorbé à la surface

d'une particule de PSC pour produire une molécule d'HNO_3 incorporée dans l'aérosol et une molécule de Cl_2 à l'état gazeux. Celle-ci peut être photodissociée en chlore atomique capable de détruire l'ozone en phase gazeuse.

Ces interactions entre les gaz traces et la glace peuvent intervenir aussi dans la haute troposphère où existent également des nuages de glace comme les cirrus. Dans ces régions il y a des épisodes de disparition d'ozone qui ne peuvent être complètement expliqués par un transport d'air pauvre en ozone de la couche limite. C'est pourquoi une destruction chimique en présence des cristaux de glace a également été envisagée.

D'autres réactions hétérogènes sont susceptibles d'avoir un impact sur la chimie des espèces traces autre que le chlore : c'est le cas des oxydes d'azote (NO_x) ou des composés organiques volatils. Il s'avère que les modèles photochimiques sous estiment les concentrations en NO_x ou en acide nitrique dans la troposphère. Une des raisons invoquées de ces différences est une possible chimie hétérogène impliquant la glace des cirrus dopée en HNO_3 et les hydrocarbures oxygénés. En effet une tentative de concilier ce déséquilibre est fondée sur la réaction du formaldéhyde avec HNO_3 (réaction (1.6)) sur les particules de glace des nuages ou sur les aérosols troposphériques. Des études en laboratoire sur la capture du formaldéhyde sur des films d'acide [65] ont montré que cette réaction a lieu surtout sur les glace contenant du H_2SO_4 mais que cette réaction n'explique pas complètement les différences entre les observations expérimentales et les calculs théoriques. En plus ces expériences ont montré que la capture de H_2CO peut se produire sur des longues périodes de temps sans qu'une saturation se produise. Ceci est apparemment dû aux réactions chimiques qui ont lieu à la surface entre l'acide sulfurique et le formaldéhyde.

$$H_2CO + HNO_3 \longrightarrow HONO + HCOOH \tag{1.6}$$

La présence de l'acide nitrique dans la glace semble aussi augmenter la capture de l'éthanol par la glace. Dans une étude effectuée avec un réacteur à écoulement, Kerbrat *et al.* [66] ont observé que la capture de l'éthanol à T =213-243 K par des surfaces dopées en acide nitrique est plus efficace que sur la glace pure et en plus elle augmente avec la concentration d'acide dans la glace. A 223 K ils ont trouvé que le nombre de molécules d'éthanol adsorbées sur la glace contenant 2,49 wt % d'acide nitrique est de $\sim$7,5 x 10^{15} molécule/cm^2 presque 60 fois plus que sur la glace pure (1,3 x 10^{14} molécule/cm^2). Apparemment ce comportement semble favorisé par l'apparition à la surface de la glace de la couche quasi-liquide, dans laquelle a lieu la dissolution et la diffusion de l'éthanol de manière plus efficace que sur un solide.

L'adsorption d'autres COV sur la glace pure comme le méthanol ou l'acétone ont fait l'objet des études approfondies dans le laboratoire. Winkler *et al.* [63] ont

étudié l'adsorption à T = 198-223 K du méthanol, de l'acétone et du formaldéhyde à l'aide d'un réacteur à écoulement couplé à un spectromètre de masse. Ces espèces possèdent une énergie d'adsorption ∼12,2 kcal/mol dans le cas du méthanol et ∼11 kcal/mol dans le cas de l'acétone. A l'aide d'une cellule Knudsen couplé à un spectromètre de masse, Hudson *et al.* [67] ont obtenu des valeurs de l'ordre de ∼10,8 kcal/mol pour le méthanol, donc en bon accord avec ceux de Winkler *et al.* [63]. En revanche, pour l'acétone ils trouvent une valeur de ∼6,8 kcal/mol. Une autre étude effectuée par une méthode volumétrique rapporte une valeur de ∼13 kcal/mol [68] et Peybernès *et al.* [69] ont trouvé une valeur de ∼11,7 kcal/mol. Cela reflète éventuellement la présence d'erreurs systématiques non définies dans chaque dispositif. De plus, l'influence du taux de recouvrement pourrait en partie expliquer ces variations. En effet, l'étude de Winkler *et al.* [63], montre la tendance d'une diminution de l'énergie d'adsorption lorsque le taux de recouvrement augmente.

Très récemment, des simulations numériques ont été effectuées pour aborder ces problèmes de disparités expérimentales et traiter le système par dynamique moléculaire, chimie quantique ou calculs Monte Carlo (dans l'ensemble grand canonique). Somnitz [70] a évalué l'énergie d'adsorption à 200 K de l'acétone sur la glace cubique et la glace hexagonale à ∼11,9 kcal/mol et ∼7,5 kcal/mol respectivement, corroborant ainsi les résultats de Behr *et al.* [71] qui ont identifié deux types de sites d'adsorption de l'acétone. En revanche, Hantal *et al.* [72] ont trouvé une valeur proche de ∼12,2 kcal/mol sur la glace hexagonale à 200 K. Ils distinguent néanmoins plusieurs sites correspondant à différentes orientations de l'acétone en surface selon le taux de recouvrement, mais ne discutent pas l'influence de la présence de glace cubique. Cette nouvelle controverse reste pour l'instant inexpliquée.

Le cas du formaldéhyde présente de nombreuses incertitudes. Winkler *et al.* [63] n'ont pas pu mesuré une énergie libre d'adsorption lors de leurs travaux car ce composé ne montre pas un comportement stable en ce qui concerne la formation de la monocouche. Ainsi, ils n'ont pas trouvé une dépendance entre le taux de recouvrement et la température, ce qui aurait mené au calcul de l'énergie d'adsorption. Les méthodes de calculs ab initio et dynamique moléculaire entreprises par Hantal *et al.* [73] ont suggéré l'adsorption du formaldéhyde selon deux sites d'énergie distinctes : 1) 4.6 - 6.3 kcal/mol et 2) 5.4 - 8.1 kcal/mol. Les calculs montrent que la couche d'adsorption saturée est peu stable en raison de la faible interaction du formaldéhyde avec la glace et/ou de la faible interaction des molécules de formaldéhyde entre elles.

1.5.3 Les interactions gaz-glace dans la couverture neigeuse

Dans l'atmosphère aux hautes latitudes les espèces chimiques comme certains COV (le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone), les NO_x, HONO, HO_x, O_3 voient leurs concentrations atmosphériques affectées par la présence de la neige. Le tableau (1.4) illustre la différence qu'il y a entre les concentrations calculées à partir de modèles de chimie atmosphérique et celles mesurées dans l'atmosphère polaire.

Espèces	**Valeurs mesurées (ppt)**	**Valeurs calculées (ppt) [6]**
H_2CO	200	50-75
CH_3CHO	80	40
$CH_3C(O)CH_3$	400	600
NO_x	25	1
HONO	20	1
OH	0,03*	0,003
HO_2	3,7*	0,9
O_3	70 (x 10^3)	30-34 (x 10^3)

TABLE 1.4 – Concentrations mesurées (ou calculées) pour des espèces gazeuses à Alert (Canada), Avril 2000, comparées aux valeurs calculées par les modèles de chimie atmosphérique qui ne tiennent compte que de la chimie en phase gazeuse ; * Valeurs calculées dans les références [3, 6]

On notera tout particulièrement que la concentration du radical OH, le principal oxydant atmosphérique, est multipliée par 10. Le radical OH est produit normalement à travers les réactions :

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O(^1D) + O_2 \tag{1.7}$$

$$O(^1D) + H_2O \longrightarrow OH + OH \tag{1.8}$$

Dans les régions polaires la production des OH par la photolyse de l'ozone est réduite à cause de la valeur élevée de l'angle solaire zénithal (réaction (1.7) ralentie) et de la basse pression partielle de l'eau (réaction (1.8) ralentie). Pourtant les concentrations mesurées ou modélisées sont au moins égales à celles qui ont été mesurées aux tropiques. Une source importante de radicaux OH est la photolyse des aldéhydes et de l'acide nitreux. En effet, Grannas et al. [6] ont calculé que par photolyse le HONO est le précurseur principal de radicaux OH à Alert (Canada), étant responsable de presque 60% de la production totale de HO_x suivi par la photolyse de formaldéhyde qui participe avec presque 25% à la quantité totale des radicaux hydroxyles. Comme les concentrations de ces composés sont largement supérieures

à celles attendues (tableau 1.4) et que leur présence va donc augmenter les concentrations de radicaux dans l'atmosphère et modifier la chimie atmosphérique, un intérêt particulier est suscité par leur provenance dans l'atmosphère polaire. Les recherches dans ce domaine laissent à penser que les paramètres manquants dans l'interprétation des donnés récoltées sont les processus photochimiques et physiques qui peuvent avoir lieu à la surface et dans le manteau neigeux. Sans prendre en compte les échanges de gaz traces entre la neige et l'atmosphère il est effectivement impossible de modéliser correctement la composition chimique de la basse troposphère dans les régions polaires.

Le formaldéhyde a reçu une attention spéciale vu - qu'avec l'acétaldéhyde- il représente plus de 90% du total des aldéhydes mesurés dans la couche limite de l'atmosphère Arctique. Une explication pour cette importante présence est leur émission par le manteau neigeux. En effet, dans le cas du formaldéhyde, Sumner et Shepson [4] et Hutterli *et al.* [74] ont observé un flux de formaldéhyde allant du manteau neigeux vers l'atmosphère. Leur interprétation de ce flux est différente : à Alert (Canada) Sumner et Shepson [4] considèrent que le formaldéhyde est produit par la photolyse ou par l'oxydation de la matière organique localisée dans le manteau neigeux. Hutterli *et al.* [74] expliquent les fortes concentrations mesurées à Summit (Groenland) par un relargage de formaldéhyde par les couches de surface du manteau neigeux par des processus physiques. Dans la figure (1.13) nous avons représenté les processus de production de formaldéhyde proposés par Sumner et Shepson [4].

Le processus de production est initié par la photolyse de l'ion nitrate (NO_3^-) qui va générer des radicaux OH dans la neige (figure (1.13 a)). Ceux-ci vont réagir par la suite avec la matière organique (comme l'acide humique) présente dans le manteau neigeux et vont produire H_2CO. Le formaldéhyde, peut lui-même contribuer à la production de radicaux OH (figure(1.13 b)) qui vont participer à la libération des espèces halogène, de cette façon participant de manière indirecte à la destruction de l'ozone. Ce processus est soutenu par des études en laboratoire [75] qui ont démontré qu'il y a production des composés carbonylés par l'irradiation UV de la neige et que le contenu en carbone est plus élevé dans la neige collectée en Arctique que dans celle de l'Antarctique et du Groenland. Pour cette raison on pense que le formaldéhyde de ces régions est surtout dû à une production par processus physiques comme l'adsorption, la désorption, la diffusion ou la co-condensation. Hutterli *et al.* [74] ont expliqué le flux de formaldéhyde mesuré au Groenland par l'effet de la désorption du formaldéhyde qui se trouve à la surface de la glace une fois que la température augmente. Cette hypothèse est rejetée par Perrier *et al.* [8] qui suggèrent plutôt que le formaldéhyde est incorporé dans le volume de la glace et que c'est par diffusion que H_2CO est relâché après dans l'atmosphère. Ce phénomène serait contrôlé par l'équilibre thermodynamique qui doit s'établir entre la neige et

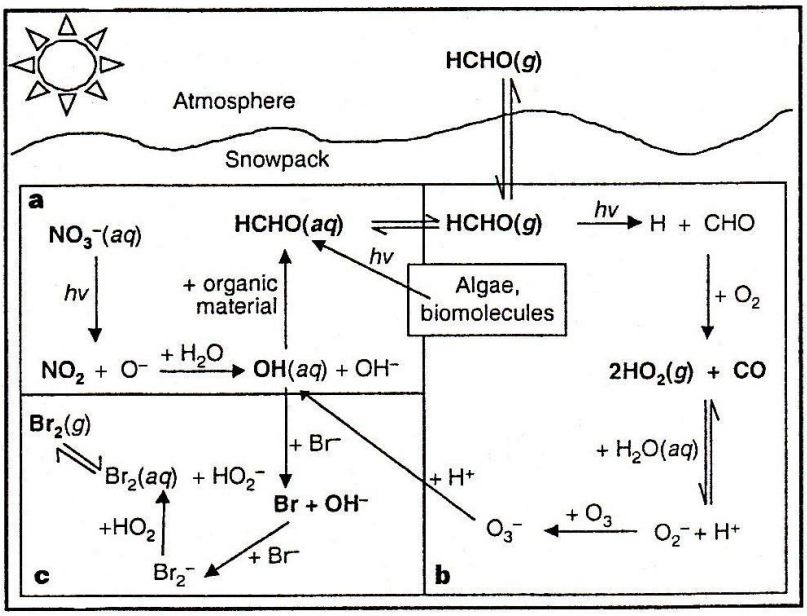


FIGURE 1.13 – *Possibles mécanismes de formation de formaldéhyde dans la neige.(D'après la référence [4])*

son environnement proche. En Antarctique, à Neumayer, l'incorporation du formaldéhyde dans les cristaux de glace par co-condensation suivie par son relargage dans l'atmosphère par sublimation de la neige est écarté [76]. Ici, une variation journalière de formaldéhyde a été observée pendant l'été, avec un maximum de H_2CO en début d'après-midi et un minimum pendant la nuit. Dans la tentative de trouver une explication, il a été calculé que seulement 2,7% de la quantité totale peut être perdue par la co-condensation de vapeur d'eau avec la vapeur de formaldéhyde au cours de la nuit et que c'est plutôt l'adsorption à la surface de la glace qui a lieu une fois que la température diminue. Une fois le soleil revenu le processus inverse a lieu et le formaldéhyde passe en phase gaz par la désorption. Dans une étude recente Riedel et al [77] ont tenté de prendre en compte dans un modèle chimique des sources de formaldéhyde autres que le manteau neigeux (comme l'isoprène, l'éthène, le dimethylsulfide, le propène). Cependant leur calculs ont révélé que seulement un pourcentage (20 - 40%) de formaldéhyde peut avoir cette origine et que le reste provient du manteau neigeux.

1.6 La glace et le H_2CO en milieux interstellaire

Les comètes se forment dans les nuages denses interstellaires du système solaire extérieur [1], après l'orbite de Jupiter et sont constituées des agrégats de particules de glace et de poussières interstellaires non incorporés aux planètes [78]. Contrairement à la plupart des corps du système solaire qui évoluent depuis leur formations, les modèles d'évolution du système solaire semblent montrer que les comètes n'auraient pas évolué ou qu'elles ont subis très peu de transformations depuis leur formation [79]. Ainsi les comètes apparaissent comme une "archive" de la composition du nuage natal et leur étude peut apporter des informations sur les conditions et les processus physico-chimiques régnant dans la nébuleuse solaire et donc sur la formation du système solaire dans son ensemble.

La composition des comètes a été déterminée par des observations spectroscopiques depuis la Terre ou l'espace, dans l'ensemble des domaines de rayonnement (ultraviolet [80], infrarouge [81] et radio [82]). Ces techniques permettent d'observer la signature des rayonnements émis par les espèces chimiques (molécules, ions et radicaux) présentes dans le coma, lorsque les comètes se trouvent dans le système solaire intérieur[1]. Ces espèces peuvent alors être identifiées et leur taux de production (nombre de molécules émises par le noyau en 1 sec), estimé. A ce jour les astronomes ont détecté environ 26 molécules dans les comètes (ainsi que de nombreux radicaux et ions) [78] et plus de 140 molécules différentes dans les nuages denses interstellaires [83]. Il s'agit de molécules diatomiques simples tels que H_2 et CO mais aussi des molécules organiques tels que $HC_{11}N$ [83]. A 1 UA du Soleil l'eau étant prépondérante, l'abondance des autres espèces est habituellement donnée par rapport à l'eau (tableau 1.5). Ainsi le monoxyde de carbone (CO) a été détecté dans environ 12 comètes avec des abondance allant de 0,4 à 30 % [84], le dioxyde de carbone (CO_2) à ∼6 % [84] et le méthanol (CH_3OH) avec une abondance allant de 0,15 à 6 % [84]. H_2S, NH_3 et CH_4 ont été observés avec des abondance d'environ 1 % pendant que l'abondance du H_2CO atteint jusqu'à 4 % dans la comète 1P/Halley. Les autres espèces détectées ont des abondances plus faibles, pouvant atteindre 0,0012 % comme dans le cas de S_2.

Le mode de formation et les abondances des espèces moléculaires détectées à ce

1. Le système solaire est divisé en deux parties : le système solaire interne et le système solaire externe. Le système solaire interne s'étend du Soleil, centre du système solaire, jusqu'à l'orbite de Jupiter qui constitue sa limite extérieure, à environ 5 UA (1UA = 1,5 x 10^8 km). Les planètes Mercure, Vénus, Terre et Mars sont les quatre planètes telluriques de ce système et sont à ce titre qualifiées de planètes internes. De nombreux astéroïdes, dont ceux de la ceinture d'astéroïdes, font également partie des éléments du système solaire internes. Le système solaire externe est constitué du reste du système solaire, en particulier les géantes gazeuses, la planète Pluton, la ceinture de Kuiper et le Nuage de Oort.

jour sont encore des questions ouvertes. Dans certains cas, on ne sait même pas si la molécule provient du noyau de la comète ou bien d'une source étendue [2] dans la coma, poussières ou encore de la décomposition d'une molécule plus lourde. C'est le cas de CO et H_2CO qui pourraient être produits par la photo-dégradation du polymère du formaldéhyde : le polyoxyméthylène (-CH2-O)n, appelé POM [78]. En tout cas, il semble que pour les molécules les plus complexes, leur formation est le résultat d'une combinaison entre la chimie en phase gaz, la chimie de surface et l'évaporation de glaces formés sur la surface des grains de poussière [10, 85].

Molécule	1P/Halley	C/1995 O1 Hale-Bopp	C/1996 B2 Hyakutake	C/1999 S4 LINEAR	153P/2002 C1 Ikeya-Zhang
H_2O	100	100	100	100	100
CO	3,5-11	12-23	14-30	≤0,4, 0,9	2,4-5
CO_2	3-4	6			
CH_4	0,8	1,5	0,8	0,14	0,5
C_2H_2	0,3	0,1-0,3	0,2-0,5	≤0,12	0.18
C_6H_6	0,4	0,6	0,6	0,11	0.62
CH_3OH	1,8	2,4	2	≤0,15	2,5
CH_2O	4	1,1	1	0,6	0,4
HCOOH		0,09			0,1
NH_3	1,5	0,7	0,5		≤0,2
HCN	0,3	0,1-0,3	0,2-0,5	≤0,12	0,18
H_2S	0,4	1,5	0,8	0,3	0,8
OCS		0,4	0,1		≤0,2
S_2			0,005	0,0012	0,004

TABLE 1.5 – Abondances à 1 UA par rapport à l'eau des molécules détectées dans 5 comètes différentes. Données publiées par Bockelée-Morvan *et al.* [84]

Après sa formation, la glace des comètes est soumise aux rayonnements ultra-violets des étoiles voisines et au rayonnement cosmique qui apportent de l'énergie permettant de former de nouvelles espèces, à partir de réactions qui peuvent avoir lieu à la surface ou à l'intérieur de la glace [86]. Ainsi les processus thermiques et leurs implications sur les changements structuraux et chimiques qu'ils peuvent engendrer

2. Source qui n'est pas localisée à la surface du noyau

dans ces solides glacés est une des pistes envisagées pour trouver une explication à la production de nouvelles espèces dans le milieu interstellaire [87–89]. Par exemple, Schutte *et al.* [88] ont observé par la spectroscopie d'absorption infrarouge, la formation du paraformaldéhyde pendant le recuit des films contenant H_2O : H_2CO : NH_3 obtenus par dépôt de la phase gaz à 10 K. La réaction de polymérisation du formaldéhyde semble catalysée par la présence de NH_3 et se produit spontanément, en fonction de la composition, quand la température du film passe de 40 à 80 K. La production du POM ou des composés contenant du POM a été observée aussi lors de l'irradiation de mélanges de glace contenant du CH_3OH et NH_3 mais pas du H_2CO [90]. La production de formaldéhyde, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, de méthane et de l'éthylène glycol a été obtenue aussi par Krim *et al.* [91] lors de l'irradiation UV des mélanges de glace et méthanol. Ils ont obtenus des films par co-condensation de la vapeur d'eau et méthanol sur un substrat à T = 3 K et ensuite l'analyse des films obtenus a été faite à travers des spectres d'absorption infrarouge collectés après deux heures d'irradiation avec des rayons UV (λ = 116 à 170 nm). Leur étude montre que la production de H_2CO et CO_2 augmente quand la quantité de méthanol dans la glace diminue. Ceci est attribué à l'apparition, en plus des voies de réactions possibles lors de l'irradiation du méthanol, de nouvelles voies de réactions dans l'eau. Par exemple la formation de formaldéhyde peut se produire via la réaction entre H_2O_2 (produit lors de la photodissociation de l'eau) et CH_2OH (produit par l'oxydation du méthanol par un radical OH issu aussi de la photodissociation de l'eau).

A l'évolution chimique des particules de glace cométaire s'ajoutent les processus physiques qui peuvent avoir lieu dans la glace. Il s'agit de l'interaction gaz glace gouverné par les mécanismes d'incorporation/libération des gaz dans la glace comme la co-condensation, l'adsorption, la diffusion et la désorption [9]. La glace dans les milieux interstellaire est caractérisée par une structure amorphe et une grande porosité [92]. Lors de la croissance de la glace sur des grains de poussière, des molécules de gaz peuvent se trouver piégées dans la glace par le phénomène de co-condensation. Les gaz peuvent aussi diffuser dans la glace poreuse, s'adsorber à la surface des pores et rester piégés à l'intérieur de la glace ou rejetés dans la phase gaz en fonction de l'évolution thermique et structurale de la particule glacée. Bar-Nun *et al.* [93–96] ont étudié le phénomène de captage/liberation de gaz par la glace de plusieurs molécules importantes (H_2, CO, CO_2, CH_4, N_2, CH_3OH) sur une gamme de température allant de 10 à 100 K et le comportement de la glace pendant le recuit a été suivi par la spectrométrie de masse. Les mélanges de glace sont obtenus soit par co-condensation des mélanges de vapeur d'eau et gaz, soit par l'exposition de la glace pure à un flux gazeux. Ces expériences ont mis en évidence que la quantité de gaz piégé diminue de façon exponentielle lorsque la température de croissance de la glace augmente. Ce

comportement est lié à la porosité de la glace qui à son tour est dépendante du mode de croissance (température, vitesse) [97]. Le captage gaz dépend aussi des propriétés du gaz comme la température de sublimation [96] ou la taille de la molécule [95]. En ce qui concerne la libération du gaz à mesure que la température augmente, Bar-Nun *et al.* [93–96] ont observé que le gaz piégé est relâché en phase gaz sur plusieurs gammes de températures différentes : tout d'abord le gaz condensé sur la surface de la glace s'évapore entre 30-60 K ; entre 135-155 K à lieu la transformation de la glace amorphe en glace cristalline cubique, transformation structurale qui éjecte ainsi le gaz piégé hors de la structure. Celui-ci s'est retrouvé piégé lors de la fermeture des pores autour de 113 K [92]. A ce stade la plupart des molécules sont rejetées dans la phase gaz, et la quantité restante s'évapore vers 165-190 K. Quand le mélange de glace est formé par co-condensation, un pic de désorption supplémentaire apparaît et il est supposé correspondre aux molécules de gaz piégées très profondément dans la glace et qui sont libérées une fois que la glace a acquis une mobilité suffisante au cours de la transformation de la glace cubique en glace cristalline hexagonale.

Un autre phénomène physique qui mène au captage/libération de gaz par la glace est la formation d'un clathrate hydrate. Un clathrate hydrate est constitué de molécules d'eau formant un réseau périodique de cages, appelé en anglais "host", à l'intérieur desquelles une ou plusieurs molécules de gaz, appelées "guest" peuvent bouger librement (voir la section 4.2). La formation de ces types de structures a été observée lors du recuit des films de glace amorphe obtenus par la co-déposition des mélanges H_2O-gaz à basses températures (< 100 K) [98]. La formation des clathrates hydrates dans des conditions astrophysiques a été démontré pour le méthanol [99], l'hydrogène sulfuré [100] et le formaldéhyde [101]. La formation des hydrates de méthanol dans la glace cométaire et l'influence sur le piégeage et la libération d'autres gaz par la glace ont été étudié expérimentalement par Notesco et Bar-Nun [102]. Ils ont conclu que la formation des clathrates hydrates de méthanol ne modifie pas le piégeage d'autres gaz qui ne forment pas des clathrates hydrates. Cependant, la présence des clathrates influence leur libération autour de 120-150 K lorsque la glace est réchauffée, ne modifiant pas cependant la température de libération majeure des gaz lorsque la glace se sublime. La présence des clathrates hydrates dans les glaces cométaires peut aider à expliquer la libération de gaz à grande distance radiale du Soleil, ainsi que la rétention de substances volatiles dans les comètes à des températures élevées. Ce phénomène a été suggéré, pour la première fois, par Delsemme et Swings en 1952 [103].

La bonne compréhension du phénomène de captage/libération de gaz par la glace est très importante dans l'interprétation de l'activité des comètes et pour l'interprétation des abondances des molécules dans le milieu cométaire. Toutes ces études indiquent que les gaz émanant des comètes peuvent provenir de deux sources

différentes : d'une part il y a les gaz provenant de la surface de la comète lorsque la glace elle même s'évapore et d'autre part les gaz provenant de l'intérieur de la comète lorsque la glace cométaire subie des transformations de structure. La présence et la contribution des ces deux sources rendent difficile la détermination du rapport gaz : H_2O dans la comète lors de sa formation. De plus, la plupart des études ont été faite sur de glaces binaires. Les glaces interstellaires contiennent beaucoup plus d'espèces, ce qui peut influencer de manière importante le comportement de la glace et la température de désorption des gaz piégés à l'intérieur.

1.7 Conclusion

Qu'il s'agisse de la glace atmosphérique ou de la glace cométaire, les processus physico-chimiques qui ont lieu dans son volume ou à sa surface jouent un rôle critique sur la composition de l'atmosphère terrestre ou celle du milieu interstellaire. Dans cette étude nous avons essayé de mieux comprendre ces processus se déroulant à l'interface glace-gaz, en étudiant l'interaction entre l'eau/la glace et le formaldéhyde.

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre montre que l'interaction de gaz traces de l'atmosphère avec la neige contrôle largement la composition de l'atmosphère dans les régions polaires. Il semble que le mécanisme de production de H_2CO dépend fortement des conditions physiques et chimiques présentes et il peut également varier de manière significative d'un endroit à un autre. A présent les mécanismes responsables de la présence de formaldéhyde et d'autres composés oxygénés dans les régions polaires restent encore mal compris. Pour qu'une interprétation plus convaincante soit formulée, d'autres paramètres, comme le coefficient de diffusion ou les coefficients de solubilité dans la glace doivent être déterminés. Une bonne compréhension des processus physiques et chimiques qui agissent lors de l'interaction de la glace avec les gaz traces atmosphériques est importante pour prédire les effets de la composition de l'atmosphère sur le changement climatique, pour l'interprétation des carottes de glace et pour la modélisation atmosphérique.

Dans ce contexte nous avons étudié la solubilité de formaldéhyde dans l'eau et l'incorporation de formaldéhyde dans la glace. Après la présentation, dans le chapitre suivant, des techniques expérimentales utilisées dans ce travail, le chapitre 3 présente les résultats expérimentaux obtenus au cours l'analyse de l'équilibre liquide vapeur des solutions aqueuses de formaldéhyde. Ces données expérimentales sont utilisées pour obtenir les coefficients de Henry pour le formaldéhyde à T = 295 K et T = 273 K. Dans le chapitre 4, des films de glace dopées en formaldéhyde, obtenus par co-condensation sont regardé en détail. Le comportement thermique et les changements structuraux de la glace dopée en présence d'azote gazeux vont être observés

par spectroscopie micro-Raman. Le dernier chapitre, présente l'analyse des couches minces de glace/formaldéhyde avec deux nouveaux techniques expérimentales, la désorption thermique et la désorption laser résonante, visant l'analyse des processus de diffusion des gaz trace dans la glace.

Deuxième chapitre

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Dans nos études nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales : tout d'abord, dans le cadre des nos mesures sur la glace, nous avons été amenés à développer un montage expérimental basé sur la spectrométrie de masse afin d'analyser en préalable les mélanges gazeux utilisés pour la génération des films de glace pure ou dopés en formaldéhyde. Comme réservoir de gaz nous avons utilisé la phase gaz collectée au-dessus des solutions aqueuses de formaldéhyde. Pour connaître la composition exacte de celle-ci, un spectromètre de masse quadripolaire a été utilisé. Les mesures sur la fraction molaire de formaldéhyde ont également été réalisées par spectroscopie infrarouge par diodes laser accordables en collaboration avec Benjamin Hanoune du Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'Université Lille 1.

Concernant l'analyse des films de glace, nous avons employé la spectroscopie Raman. L'échantillon de glace est généré dans un cryostat de petite taille qui est monté sur la platine du microscope attaché au spectromètre Raman. De cette façon, les spectres Raman peuvent être collectés et analysés pour obtenir des renseignements sur la structure de la glace, sur l'état cristallin ou amorphe de l'échantillon, ainsi que sur l'incorporation des gaz traces dans la glace ou à sa surface.

Dans ce qui suit, ces trois méthodes expérimentales vont faire l'objet d'une description détaillée.

2.1 Analyse en phase gaz par spectrométrie de masse

2.1.1 Caractéristiques générales de la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui permet d'identifier et de doser une substance ou un élément chimique à l'état de trace. De ce point de vue, elle présente deux qualités essentielles : la sélectivité et la sensibilité.

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. L'analyse par spectrométrie de masse nécessite par conséquent la formation initiale d'ions, à l'état gazeux, à partir de l'échantillon. Le spectromètre de masse permet ensuite de trier l'ensemble des ions, de mesurer leurs masses et de déterminer leurs abondances. Le spectre de masse est le relevé graphique des abondances de ces ions (généralement sous forme de pics normalisés au pic le plus intense, voir la figure (2.1)) en fonction de leur rapport masse sur charge m/z . La masse, m et la charge électrique $q = ze$ sont les deux caractéristiques essentielles d'un ion. Dans l'expression de q, z représente le nombre de charges électriques portée par la particule et e est la charge électrique élémentaire.

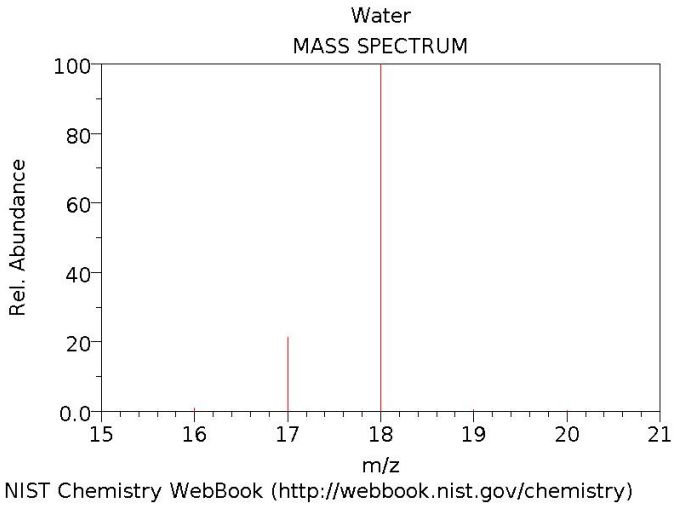


FIGURE 2.1 – *Spectre de masse de H_2O obtenu par impact électronique*

Les performances d'un spectromètre de masse sont données par sa sensibilité et par la gamme de masses accessible, par le temps nécessaire pour l'acquisition d'un spectre et par sa résolution. La résolution décrit sa capacité à distinguer les réponses fournies par deux ions de masses très voisines. Généralement, on la définit pour deux pics voisins, d'abondance relative sensiblement égales et se recouvrant à la base de 10% de leur hauteur maximale (voir la figure 2.2), par la relation :

$$R_{10\%} = \frac{m}{\Delta m} \tag{2.1}$$

où m est la masse du premier pic et Δm est la différence de masse entre les deux signaux. La résolution est parfois définie à partir d'un Δm mésuré à 50% de la hauteur du pic.

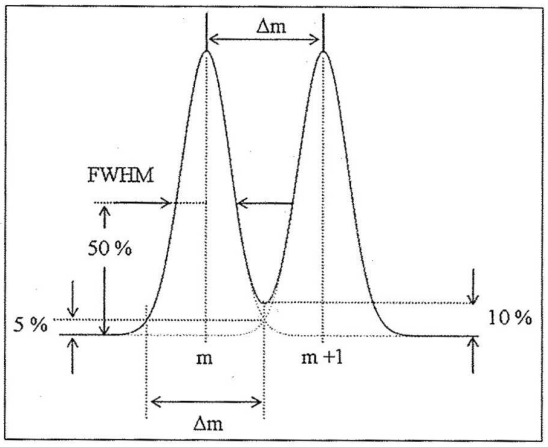


FIGURE 2.2 – *Définition de la résolution d'un spectromètre de masse.*

En pratique on parlera de "basse résolution" si $\frac{m}{\Delta m} < 5000$ et de "haute résolution" au delà de cette valeur [104]. Les spectromètres de masse quadripolaires appartiennent à la première catégorie tandis que les analyseurs à résonance cyclotronique ionique et à secteur magnétique à double focalisation possèdent une résolution élevée. En général, la variation de la résolution ne change pas l'intensité relative des pics enregistrés. Toutefois, l'amélioration de la résolution suppose le plus souvent une perte d'intensité absolue du signal, à cause de la réduction du facteur de transmission du filtre de masse [104]. Un compromis est à trouver entre la sélectivité de la mesure souhaitée et la sensibilité recherchée.

Composition d'un spectromètre de masse

La figure (2.3) présente le schéma de principe d'un spectromètre de masse. Il comporte cinq éléments :

1. Le **système d'introduction de l'échantillon** - permet de faire entrer la substance à analyser en phase gazeuse dans le spectromètre de masse ;
2. La **source d'ions** - a pour rôle de produire des ions. Il existe actuellement des nombreuses méthodes d'ionisation, chacune étant adaptée à la nature de

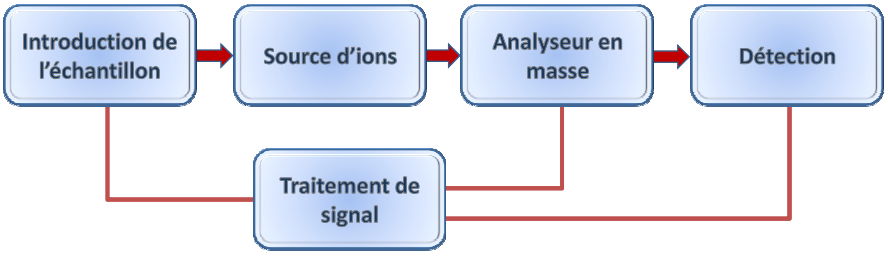


FIGURE 2.3 – *Eléments constitutifs d'un spectromètre de masse*

l'échantillon et au type d'analyse à effectuer. A titre d'exemple nous pouvons énuméré le bombardement électronique et l'ionisation chimique, qui sont les deux méthodes les plus utilisées pour ioniser des molécules de faible masse moléculaire. L'impact électronique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et les molécules de l'échantillon vaporisées pendant que l'ionisation chimique consiste à faire réagir sur la molécule échantillon, un ion réactif formé à partir d'un gaz précurseur de manière à produire des ions caractéristiques de la substance à étudier. Les autres méthodes sont la photoionisation, l'ionisation-désorption développée pour analyser des composés à faible tension de vapeur et aussi l'ionisation par effet de champ ou l'ionisation-nébulisation [105] ;

3. **L'analyseur** - a pour but de trier les ions en fonction de leur rapport masse/charge. Ce tri est réalisé par l'application et le balayage d'un champ magnétique ou électrique. Un certain nombre de dispositifs sont apparus pour mener à bien cette séparation : le cyclotron, les filtres quadripolaires, les pièges à ions, le spectromètre de masse à temps de vol ou le spectromètre de masse à transformée de Fourier ;
4. **Le détecteur** recueille les ions séparés par l'analyseur de manière à produire un courant électrique proportionnel au nombre d'ions. Le plus souvent sont utilisés des systèmes basés sur la multiplication du nombre d'électrons engendrés par les ions incidents (multiplicateur channeltron, multiplicateur à galette ou multiplicateur à dynodes discrètes). Les détecteurs à détection directe comme les collecteurs Faraday sont utilisés de moins en moins à cause de leur faible sensibilité.
5. Cet ensemble d'éléments est complété par un ordinateur qui assure le traitement des données et le pilotage des divers étages de l'instrument.

Après cette courte introduction sur la spectométrie de masse on continuera avec une description détaillée du spectromètre de masse quadripolaire qui a été utilisé

dans le cadre de cette étude et du dispositif expérimental associé.

2.1.2 Le spectromètre de masse quadripolaire. Principe de fonctionnement

Le filtre de masse quadripolaire est constitué de quatre barres parallèles, idéalement de section hyperbolique, entre lesquelles on applique un potentiel continu U et un potentiel alternatif radio-fréquence $V\cos\omega t$ tel que le champ ainsi créé ne laisse passer, à travers le filtre, que les ions ayant un rapport masse/charge donné (figure (2.4)). Pratiquement le champ électrique est obtenu de la manière suivante : Considérons un filtre quadripolaire constitué de quatre électrodes hyperboliques. Les ions créés par bombardement électronique dans la chambre d'ionisation, rentrent dans le quadripole selon la direction de l'axe de symétrie $\vec{Oz}$. Le potentiel électrique Φ en un point du plan xOy est donné par :

$$\Phi = (U + V\cos\omega t)\frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \tag{2.2}$$

où U et V représentent respectivement les tensions continue et alternative ; x et y sont les coordonnées de la particule subissant le champ dans le plan xOy et r_0 est le rayon d'ouverture du quadripole. Les équations du mouvement de la particule ionisée sont données par :

$$\frac{d(mv)}{dt} = -e\nabla\left\{(U + V\cos\omega t)\frac{x^2 - y^2}{r_0^2}\right\} \tag{2.3}$$

$$m\ddot{x} + 2e(U + V\cos\omega t)\frac{x}{r_0} = 0 \tag{2.4}$$

$$m\ddot{y} - 2e(U + V\cos\omega t)\frac{y}{r_0} = 0 \tag{2.5}$$

$$m\ddot{z} = 0 \tag{2.6}$$

L'équation (2.6) révèle que les ions se déplacent avec une vitesse dont la composante selon l'axe $\vec{Oz}$ est constante. Sa valeur est donnée par l'équation cinétique de la particule selon $\vec{Oz}$ qui, à la sortie de la chambre d'ionisation, subit une tension accélératrice V_c telle que :

$$\frac{1}{2}mv_z^2 = V_c \tag{2.7}$$

d'où l'on tire :

$$v_z = (\frac{2eV_c}{m})^{1/2} \tag{2.8}$$

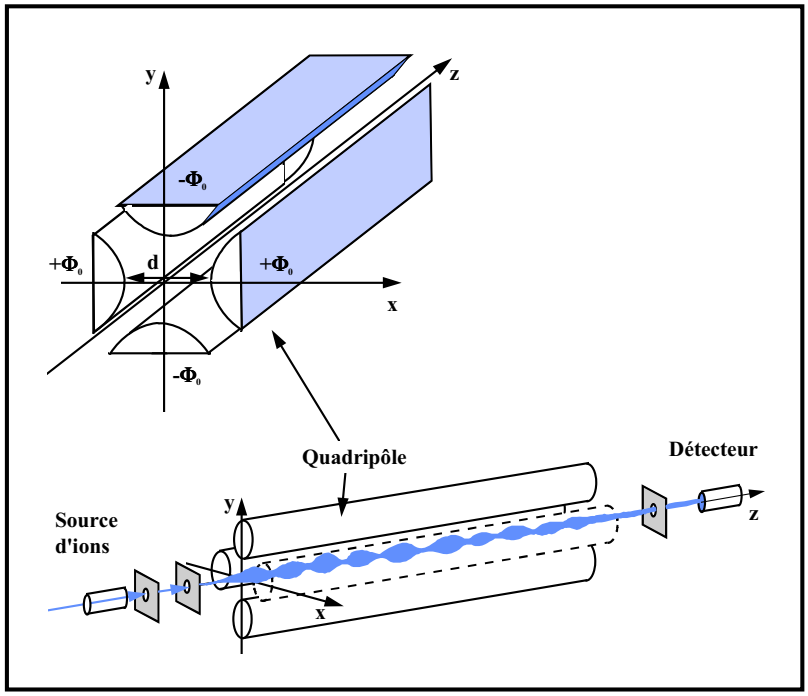


FIGURE 2.4 – *Filtre de masse quadripolaire. Le quadripole représenté en haut de la figure est l'élément essentiel du filtre quadripolaire. Un ensemble de trajectoires stables est représenté à l'intérieur du dispositif.*

D'après l'équation (2.8), la vitesse initiale décroît quand la masse m des particules croît, ce qui se traduit par une diminution de la transmission du filtre. Les constructeurs s'efforcent de réduire cet inconvénient en jouant sur le rapport U/V pendant le balayage.

Moyennant un changement de variable approprié, les équations différentielles (2.4) et (2.5) peuvent se mettre sous la forme d'équations de Mathieu, dont les solutions ont été bien décrites pour la propagation d'ondes dans des membranes. En effet, en posant :

$$\zeta = \frac{\omega t}{2}$$
$$a = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2}$$
$$q = \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2}$$

les équations (2.4) et (2.5) deviennent :

$$\frac{d^2x}{d\zeta^2} + (a + 2q\cos 2\zeta) = 0 \tag{2.9}$$

$$\frac{d^2y}{d\zeta^2} - (a - 2q\cos 2\zeta) = 0 \tag{2.10}$$

Les équations (2.9) et (2.10) forment un système d'équations, dont un traitement détaillé peut être trouvé dans les références [106] et [107]. Ces équations montrent que les trajectoires des ions suivant x et y sont des oscillations autour de l'axe du quadrupole, dont l'amplitude dépend de la masse apparente de l'ion, des potentiels U et V et de la fréquence du champ alternatif. Tant que l'amplitude des oscillations reste inférieure à r_0 suivant x et y simultanément, l'ion pourra traverser le quadripole sans toucher les barres. Sinon, il s'y décharge et ne sera pas détecté.

Les conditions de stabilité des trajectoires, déduites des solutions des équations de Mathieu, sont imposées par les valeurs des paramètres a et q dans le plan xOy. Dans un diagramme a en fonction de q, on peut représenter les zones de stabilité, ou les zones de valeurs de U et V telles que x et y n'atteignent pas au cours du temps des valeurs supérieures ou égales à r_0. La figure (2.5) représente ces zones de stabilité. La partie de gauche de cette figure présente les zones de stabilité suivant x ou y. La superposition de ces deux diagrammes qui est représentée dans la partie centrale de la figure (2.5), permet d'identifier les quatre zones où les ions ont une trajectoire stable simultanément suivant x et y. La zone A, appelée triangle de stabilité, est la plus couramment utilisée. Comme le rapport $a/q = 2U/V$ est indépendant de la masse et de la charge, pour des valeurs fixées de U et V, les différentes masses appartiennent à la droite a/q, appelée droite de balayage, passant par l'origine du plan (a, q). En conséquence, en balayant simultanément ces deux tensions tout en maintenant leur rapport constant, les ions des différentes masses sont transmis à condition que ce rapport U/V corresponde à un point situé à l'intérieur du diagramme de stabilité.

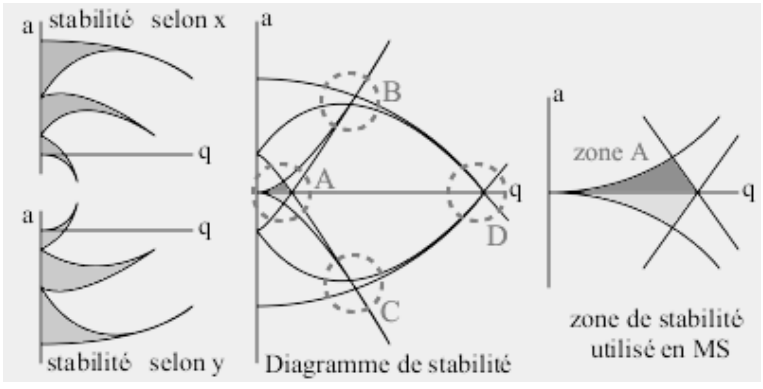


FIGURE 2.5 – *Diagramme de stabilité selon x ou y (partie de gauche) et suivant x et y (partie centrale) des ions dans un quadripole pour une masse m donnée. Les quatre zones de stabilité sont marquées A à D et encerclées. La zone A est celle utilisée couramment dans les spectromètres de masse et est représentée agrandie sur la partie de doite.*

2.1.3 Montage expérimental associé au spectromètre de masse quadripolaire

Le spectromètre de masse utilisé est un analyseur quadripolaire Prisma QMS 200M de Pfeiffer Vacuum. Le montage expérimental associé peut être aperçu dans la figure (2.6).

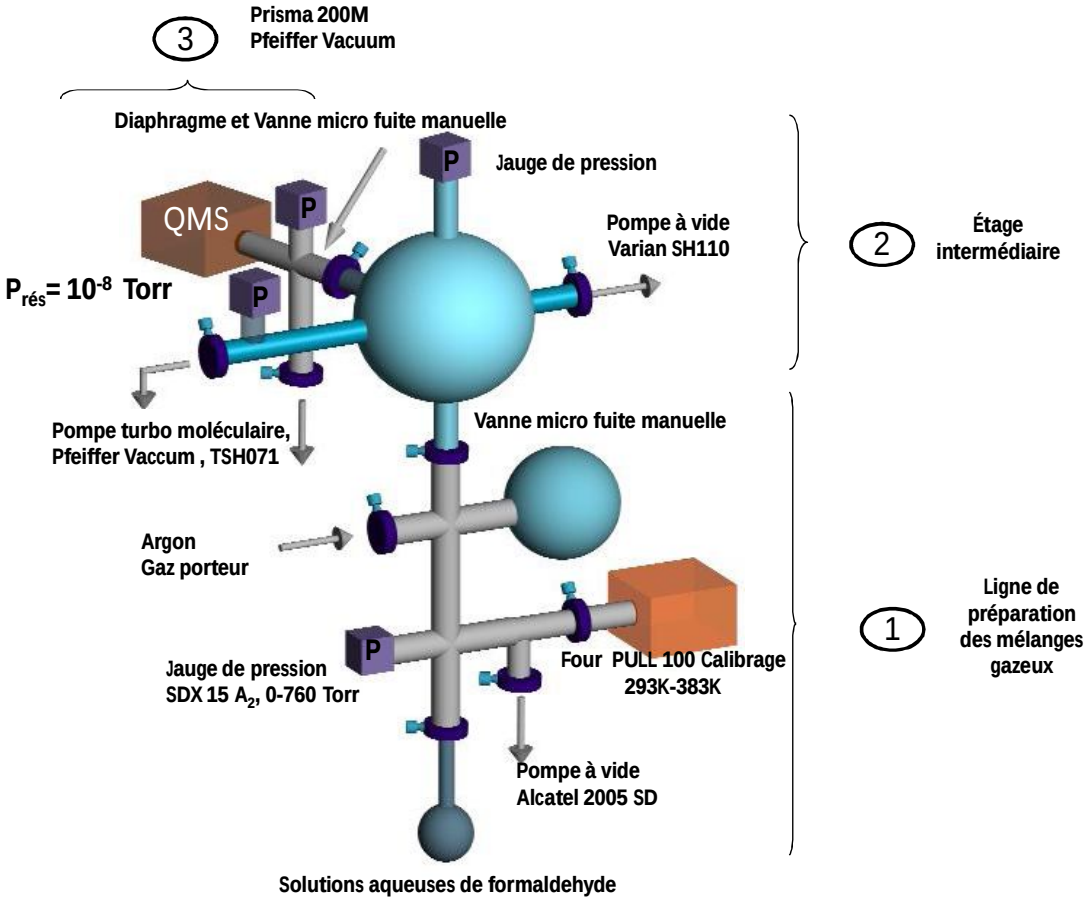


FIGURE 2.6 – *Montage expérimental utilisé pour l'analyse de la phase gaz. 1 correspond à la ligne de préparation de mélanges gazeux ; 2 correspond à l'étage intermédiaire de pression, $P = 50$ Torr ; 3 correspond à la partie d'analyse.*

Le montage, constitué de **trois parties distinctes**, est utilisé à la fois pour la calibration du QMS, la préparation des échantillons gazeux et pour l'analyse de gaz. Le **premier étage**- notée 1 sur la figure (2.6)- représente la ligne de préparation de mélanges gazeux et il s'agit principalement d'un ballon en verre de 2L. La ligne de mélange est prévue avec plusieurs entrées/sorties qui sont distribuées de la manière suivante :

- une entrée est prévue pour la connection d'un four qui sert à générer du formaldéhyde gazeux nécessaire pour la calibration du QMS ;
- une entrée est prévue pour le gaz vecteur servant au transport du gaz à analyser vers le spectromètre de masse mais aussi pour le nettoyage du système ;
- une sortie est prévue pour le pompage du dispositif en primaire (pompe à palette Alcatel 2005 SD ($5m^3/h$)) pour atteindre un vide résiduel de $\approx 10^{-2}$ Torr ;
- une connection pour la jauge de pression $SDX15A_2$, $0-760$ Torr , Selectronic ;
- une entrée où la fiole contenant la solution aqueuse à analyser est connectée.

Le **deuxième étage**, appelé étage intermédiaire de pression, est utilisé afin d'éviter tout fractionnement pouvant apparaître pendant l'introduction de gaz dans la chambre d'analyse du spectromètre de masse. En absence de cet étage intermédiaire, d'une série de mesures à une autre, nous avons obtenu des fortes variations de la fraction molaire de formaldéhyde mesurée au dessus d'une solution de formaldéhyde [108]. Nous avons aussi observé que pour des mesures effectuées dans les mêmes conditions les pentes de la courbe de calibration du QMS étaient différentes selon la série de mesures [108]. Ce comportement a été attribué à la très grande différence de pression existante entre la ligne de préparation de gaz, où le mélange gazeux est généré à des pressions qui varient entre 300 et 700 Torr et l'enceinte du spectromètre de masse, où la pression de travail est de $1x10^{-6}$ Torr. Pour mieux gérer cette différence de pression nous avons introduit dans notre montage un volume supplémentaire, permettant une détente préalable à l'analyse par le QMS. Le réservoir doit être assez grand afin que la quantité prélevée pour la mesure soit négligeable et ne modifie pas la pression totale dans le ballon [109]. Après plusieurs essais nous avons trouvé que le système est opérationnel pour une pression totale dans le ballon de 50 Torr.

Le **dernier étage** est constitué par le spectromètre de masse. Le vide résiduel de 10^{-8} Torr dans l'analyseur est obtenu avec une pompe turbo moléculaire Pfeiffer Vaccum (modèle TSH071) et contrôlé avec une jauge Bayard Alpert modèle PBR 260, (compact full range gauge, Pfeiffer Vaccum). L'ionisation se fait par impact électronique avec une énergie des électrons ionisants de 40 eV et un courant d'émission de 1mA. La détection du nombre d'ions produits par la source peut être effectuée soit avec le détecteur Faraday, soit avec le détecteur Channeltron. Pour bénéficier d'une bonne sensibilité, lors de nos mesures nous avons utilisé le détecteur Channeltron soumis à une différence de potentiel de 850 V. Plusieurs essais ont été effectués pour améliorer la sensibilité. Ainsi nous avons observé qu'une énergie des électrons ionisants de 70 eV le plus souvent utilisée pour des analyses conventionnelles au spectromètre de masse peut conduire à une fragmentation élevé de la molécule de H_2CO. De même une différence de potentiel de 1250 V conduit bien à

une augmentation du signal détecté lors des mesures mais en même temps produit aussi une augmentation du bruit du fond du QMS. Cela nous a conduit à choisir pour la différence de potentiel la valeur de 850 V. La mise en route et le fonctionnement du spectromètre de masse sont assurés par le logiciel d'acquisition de données (Software Balzers Quadstar 422). Le domaine de masse du spectromètre s'étend jusqu'a m/z = 200. Les acquisitions peuvent être enregistrées en temps réel sous deux formes :

- Le mode Scan sur un domaine de masse donné ;
- Le mode MID (Multiple Ion Detection) : il permet la mesure individuelle des intensités d'une ou plusieurs masses spécifiques en fonction du temps. Ce mode est le plus utilisé dans cette étude.

L'analyse du mélange gazeux introduit dans le spectromètre de masse est réalisée en suivant l'évolution des ions indiqués dans le tableau (2.1).

Composé	**Ions suivis**	**m/z**
Formaldéhyde	parent :H_2CO^+	30
	fils : HCO^+	29
Eau	parent :H_2O^+	18
Argon	parent :Ar^+	40

TABLE 2.1 – Principales masses suivies lors de l'analyse de mélanges gazeux

La figure (2.7) présente une mesure typique MID effectuée sur un mélange gazeux $Ar - H_2CO$. Le choix d'utiliser un gaz vecteur est fondé sur le fait que l'analyse du formaldéhyde sans un gaz vecteur s'est avérée non reproductible. Un flux gazeux de formaldéhyde peut engendrer des dépôts de formaldéhyde sur les parois du montage,de manière beaucoup plus importante que lorsqu'on travaille avec un gaz vecteur. Ainsi un signal parasite, généré par la désorption des molécules de H_2CO peut s'ajouter au signal enregistré. Pour éviter ces problèmes, tout le montage expérimental est purgée à l'argon plusieurs fois entre deux mesures. Bien que la masse correspondante au fragment HCO^+ ($m/z = 29$) donne un signal un peu plus intense, nous avons choisi de suivre le signal du formaldéhyde avec l'ion parent $m/z = 30$ parce que l'isotope de l'azote contenu dans l'air résiduel de la chambre d'analyse du spectromètre de masse présente une contribution non négligeable sur le pic à $m/z = 29$. De plus, pour éviter toute interférence, nous avons choisi l'argon comme gaz porteur et l'ion parent pour toutes les analyses en masse.

La figure (2.7) représente l'évolution du courant ionique correspondant à la masse $m/z = 30$ du formaldéhyde et à la masse $m/z = 40$ de l'argon. L'évolution de la pression dans la chambre d'analyse est aussi représentée. La mesure du signal est prise sur le plateau, quand la pression atteint une valeur stable de $1x10^{-6}$ Torr en

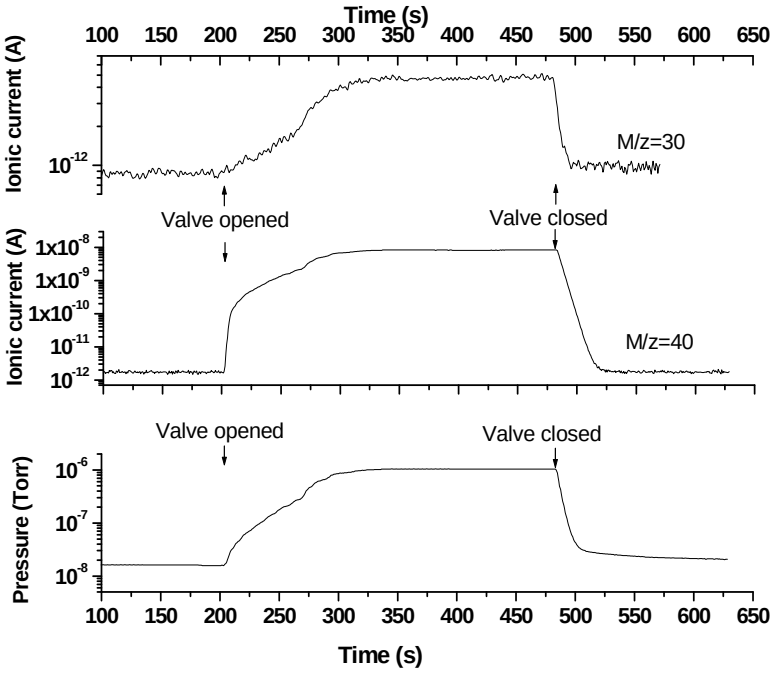


FIGURE 2.7 – *Scan MID pour un mélange* $Ar - H_2CO$ *avec une fraction molaire* $\chi_{H_2CO} = 5.8\text{x}10^{-4}$. *Les flèches indiquent les moments quand la vanne d'entrée vers le spectromètre est ouverte et respectivement fermée.*

partant d'une valeur résiduelle de $1\text{x}10^{-8}$ Torr. Les variations du signal enregistrées avant d'atteindre le plateau correspondent à l'ajustement manuel de la vanne d'introduction située avant l'entrée du QMS. Après la fermeture de la vanne le signal diminue en quelques secondes jusqu'à la valeur résiduelle.

2.1.4 La génération du formaldéhyde moléculaire

A la température de la pièce, le formaldéhyde est un gaz incolore dont l'odeur est piquante et irritante. A l'état pur, sous forme gazeuse ou liquide H_2CO est un produit chimiquement très instable qui polymérise facilement en présence de l'eau. En conséquence, il ne peut être maintenu à l'état pur que très peu de temps et il n'est jamais commercialisé à l'état monomère. Commercialement le formaldéhyde se trouve en solutions aqueuses en concentrations de 30 à 50% (en masse) dans lesquelles H_2CO est complètement hydraté en méthylène glycol ou en polyoxyméthylène. Le méthanol est couramment ajouté à la solution aqueuse comme agent de stabilisation afin de réduire la polymérisation du formaldéhyde. A l'état solide le formaldéhyde se trouve sous forme polymère. Les formes les plus rencontrées sont les

polymères linéairee du formaldéhyde : le paraformaldéhyde (contient entre 6 et 100 unités de H_2CO par molécule) et le α-polyoxymethylene (entre 100 et 300 unités de H_2CO par molécule) [110]. La forme trimère connu sous le nom de trioxane qui fait partie du groupe des polyméres cyclique du formaldéhyde est aussi couramment utilisée [110]. Généralement le formaldéhyde moléculaire est produit in-situ, là où H_2CO est utilisé, à partir de ses formes polymères ou de ses solutions aqueuses.

La méthode la plus simple et la plus utilisée pour produire du formaldéhyde moléculaire est la vaporisation de paraformaldéhyde ou de α-polyoxymethylene [110]. Le formaldéhyde gaz avec une pureté allant de 95 à 99% est obtenu si on chauffe à des températures comprises entre 60 et 140°C quelques grammes de polymère, dans un four thermostaté. Un produit inévitable de la depolymérisation thermique est la vapeur d'eau et l'utilisation des agents desséchants est souvent sans effet parce que ces mêmes agents servent aussi pour la polymérisation ou pour la décomposition [110]. D'autres impuretés peuvent apparaître suite à la depolymérisation thermique : il s'agit du méthanol, du formate de méthyle ou de l'acide formique mais dans des quantités moins abondantes que la vapeur d'eau. Celle-ci peut varier en fonction du degré de polymérisation de 3 mol.% à 6 mol.% [111, 112].

Il existe deux autres méthodes pour produire le formaldéhyde moléculaire qui implique le passage par plusieurs étapes. Une des ces méthodes emploie comme source les solutions aqueuses de formaldéhyde. La solution est d'abord vaporisée sous une pression de 1 à 4 atm et ensuite par condensation fractionnée la vapeur est condensée à basse pression [110]. On enchaîne ensuite avec deux autres étapes de condensation fractionnée et une polymérisation partielle du monomère gazeux. La deuxième méthode correspond à la production du formaldéhyde à partir de son trimère, le trioxane [113]. Cette méthode consiste à charger un gaz vecteur en vapeur de trioxane et ensuite avec l'aide d'un catalyseur à obtenir du formaldéhyde moléculaire gazeux.

2.1.5 Préparation des mélanges gazeux et calcul de la fraction molaire dans le mélange

Le formaldéhyde gazeux utilisé pour la calibration du spectromètre est obtenu par la dépolymérisation thermique du paraformaldéhyde (Sigma Aldrich P6148). Le polymère est placé dans un four thermostaté et chauffé à 85°C. Pour cela, un four PUL100 (Calibrage), régulable en température entre 30 et 120°C, avec une précision absolue de 0.1°C est utilisé. Il peut être aussi utilisé à générer du formaldéhyde gazeux à partir d'un tube à perméation, pour atteindre des gammes de concentrations plus faibles ($\sim$8 ppb).

Lors de la calibration du spectromètre de masse nous avons procédé à trois

dilutions du formaldéhyde gazeux prélevé à la sortie du four. Cela afin de mieux recouvrir la gamme de mesure du QMS et aussi pour éviter la contamination du montage expérimental. De manière générale la fraction molaire lors d'une dilution est calculée par la relation :

$$\chi^{f}_{H_2CO} = \chi^{i}_{H_2CO} \frac{P_{initial}}{P_{final}} \tag{2.11}$$

où $\chi^{i}_{H_2CO}$ et $\chi^{f}_{H_2CO}$ sont les fractions molaires de formaldéhyde avant et respectivement après la dilution ; $P_{initial}$ et P_{final} sont les pressions totales dans la ligne de mélange avant et respectivement après la dilution.

La première dilution s'effectue de la façon suivante : d'abord le formaldéhyde est introduit dans la ligne de mélange jusqu'à la pression P_{H_2CO} souhaitée. Ensuite l'argon est introduit dans la ligne de mélange à une pression supérieure à celle du formaldéhyde et $\chi^{i}_{H_2CO}$ est calculé avec la relation :

$$\chi^{i}_{H_2CO} = \frac{P_{H_2CO}}{P_{H_2CO} + P_{Ar}} \tag{2.12}$$

Les dilutions 2 et 3 se font de la même manière : d'abord une partie du mélange est évacué jusqu'à une pression $P_{initial}$ et après nous ajoutons l'argon jusqu' à une pression P_{final}. La fraction molaire est calculée avec la relation (2.11).

Cependant quand nous avons procédé à l'analyse de la phase gaz au dessus des solutions aqueuses, seulement une seule dilution a été effectuée. La fraction molaire de formaldéhyde au-dessus du liquide à l'équilibre liquide-vapeur est :

$$\chi^{eq}_{H_2CO} = \frac{P_{H_2CO}}{P^{eq}_{tot}} \tag{2.13}$$

où P_{H2CO} est la pression partielle de formaldéhyde et P^{eq}_{tot} est la pression totale.

Après la dilution avec l'argon cette fraction molaire changera selon la relation :

$$\chi^{Ar}_{H_2CO} = \frac{P_{H_2CO}}{P^{eq}_{tot} + P_{Ar}} \tag{2.14}$$

$\chi^{Ar}_{H_2CO}$ représente la fraction molaire mesurée par le spectromètre de masse après étalonnage. $\chi^{eq}_{H_2CO}$ est alors déterminée par la relation suivante :

$$\chi^{eq}_{H_2CO} = \frac{\chi^{Ar}_{H_2CO}(P^{eq}_{tot} + P_{Ar})}{P^{eq}_{tot}} \tag{2.15}$$

2.1.6 Étalonnage du spectromètre de masse

L'étalonnage du spectromètre de masse permet de déterminer la relation entre l'intensité du signal mesurée par l'appareil et la composition d'un mélange gazeux.

Faire l'étalonnage du spectromètre de masse consiste à préparer un échantillon contenant une quantité connue de la molécule à doser (χ_M), puis à l'introduire dans le spectromètre de masse et à enregistrer l'intensité du signal de réponse (I). L'analyse d'une série d'échantillons contenant une quantité croissante de la molécule à doser permet de déterminer une relation mathématique dans la gamme de concentration à mesurer entre les intensités du signal du spectromètre et la quantité de la molécule à doser présente dans un mélange. Cette relation correspond généralement à une droite. En conséquence, nous préparons des mélanges gazeux $Ar - H_2CO$ avec une

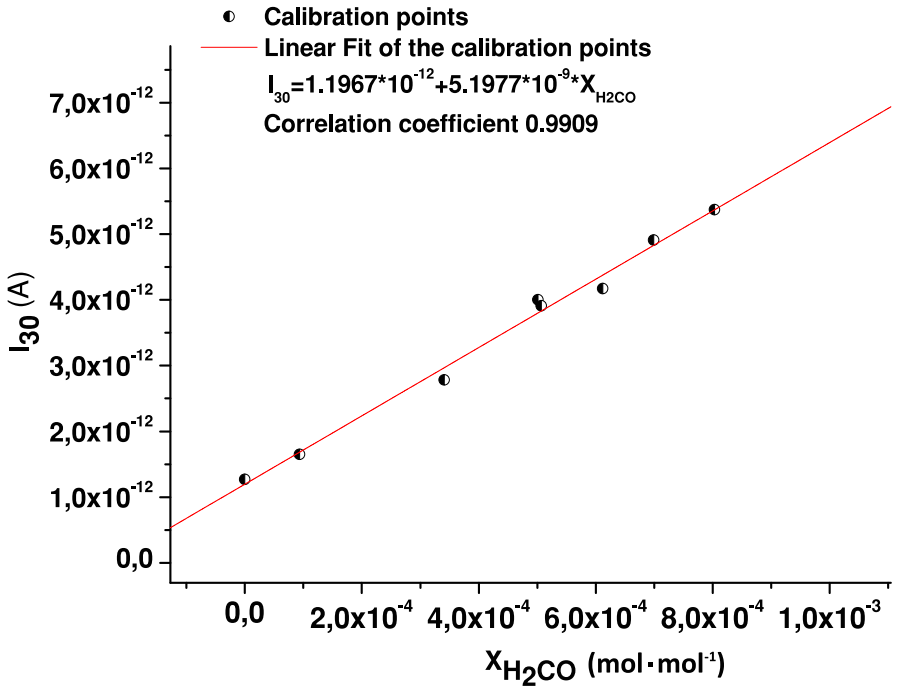


FIGURE 2.8 – *Courbe de calibration : étalonnage du spectromètre de masse pour l'analyse des mélanges gazeux de formaldéhyde. I_{30} correspond à l'intensité du signal enregistrée pour le formaldéhyde et X_{H_2CO} représente la fraction molaire du formaldéhyde dans les mélanges analysés.*

concentration de formaldéhyde connue et ensuite nous les analysons avec le QMS. La courbe de calibration obtenue pour la molécule de formaldéhyde est représentée dans la figure (2.8). On s'aperçoit que la droite ne passe pas par le zéro. Même après un pompage pendant plusieurs jours, il reste encore des traces de gaz résiduel qui ne peuvent pas être évacuées. Un spectre de masse enregistré à la pression résiduelle (figure (2.9 A)) va révéler la présence de $H_2, H_2O, CO_2, O_2, N_2$ et aussi les fragments correspondants. Le filament de la source d'ions à impact électronique est chauffé à des températures très élevées et en conséquence différents processus

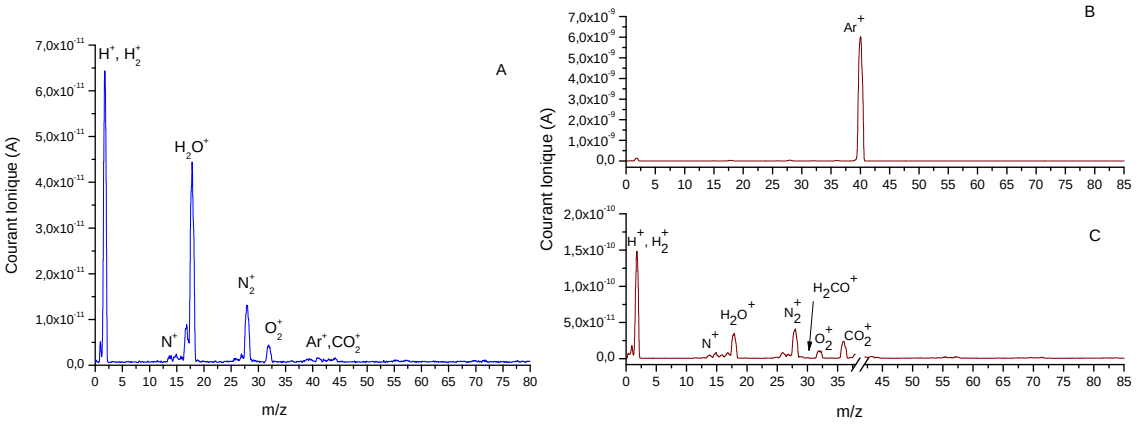


FIGURE 2.9 – *A. Spectre de masse résiduel à la pression* $1x10^{-8}$ *Torr mettant en évidence les espèces moléculaires qui forment le gaz résiduel dans la chambre du QMS ; B. Spectre de masse de l'argon à* $P = 1x10^{-6}$ *Torr ; C. Zoom sur le spectre B, sans le pic de l'argon, pour mettre en évidence l'augmentation du courant ionique correspondant aux espèces moléculaires qui forment le gaz résiduel.*

peuvent avoir lieu dans la source d'ions et dans sa proximité. Les gaz désorbés des surfaces chauffées par la radiation thermique de la cathode vont subir des réactions chimiques à l'intérieur de la source d'ions. Ainsi des gaz apparaissent dans le système à vide [114]. Une autre raison de la présence de gaz résiduel est la désorption des ions du matériau de la source, provoquée par le bombardement électronique.

L'abondance de ces espèces est encore plus élevée à la pression de travail. Ceci peut être observé sur les figures (2.9 B) et (2.9 C) qui montrent un spectre enregistré en introduisant de l'argon dans le QMS à une pression de $1x10^{-6}$ Torr. En fait la bouteille d'argon utilisée (Ar : ALPHAGAZ 2 - Pureté standard : 99,9995 %, Air liquide) contient elle aussi des impuretés types : H_2O, O_2, CO_2($< 0{,}5$ ppm), H_2, CO($< 0{,}1$ ppm) et N_2 (< 5 ppm). Afin d'éviter l'influence des tous ces facteurs, nous avons défini le point zéro comme étant l'intensité de la masse $m/z = 30$ (I_{30} = 1.27 $x10^{-12}$ A) après l'introduction de l'argon dans le spectromètre de masse, dans les conditions normales de travail ($P_{Ballon} = 50$ Torr et $P_{QMS} = 1x10^{-6}$ Torr). Une fois la courbe de calibration obtenue nous pouvons procéder à l'analyse des échantillons gazeux prélevés au dessus des solutions aqueuses de formaldéhyde. En tenant compte de la courbe de calibration obtenue, la limite de détection de notre système est situé autour de 40 ppm de formaldéhyde.

2.2 Analyse en phase gazeuse à spectroscopie infrarouge par diode laser accordable

Cette méthode a été développée par Benjamin Hanoune du Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'Université Lille 1. Elle a été utilisée dans le cadre de notre travail pour l'analyse de la phase gaz collectée au-dessus des solutions aqueuses de formaldéhyde afin de valider les résultats obtenus avec notre nouveau montage expérimental de spectrométrie de masse et d'étendre les mesures à une gamme de concentrations plus faible.

La figure (2.10) présente le schéma de principe du spectromètre infrarouge par diode laser accordable. Habituellement, dans cette technique la fréquence d'émission laser est balayée au voisinage d'une raie d'absorption du gaz à étudier. L'analyse s'appuie sur le fait qu'à faible pression le signal d'absorption croît linéairement avec la fraction molaire, donc avec la pression et avec une pente proportionnelle à la fraction molaire. La pente à l'origine du signal en fonction de la pression nous fournit l'information sur la fraction molaire dans l'échantillon.

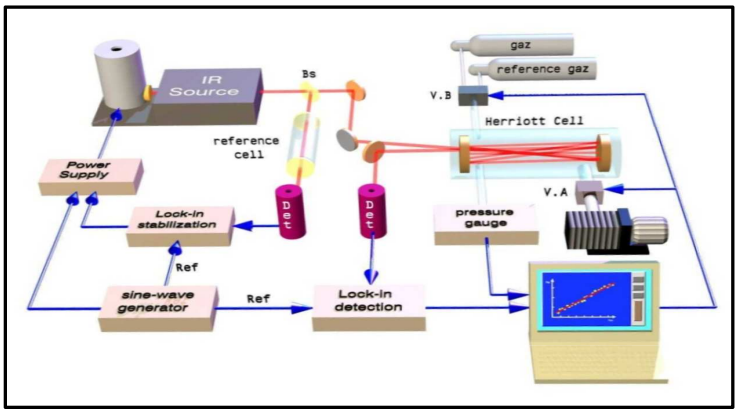


FIGURE 2.10 – *Schéma de principe du spectromètre infrarouge par diode laser accordable, avec la source laser refroidie à l'azote liquide et la boucle de stabilisation de fréquence sur la partie gauche, et la voie de mesure (échantillon gazeux et calibration, cellule multipassage, pompe et jauge de pression) à droite.*

La source laser fournit un faisceau infrarouge continu qui est divisé en deux composantes d'égale intensité. La première traverse la cellule de référence contenant quelques Torr du gaz pur à étudier. Elle fournit une référence en longueur d'onde pour repérer le centre de la raie d'absorption. Le cas échéant elle est utilisée pour stabiliser la fréquence d'émission du laser au sommet d'une raie d'absorption. La

deuxième composante est focalisée vers l'entrée d'une cellule multipassage de type Herriott (MayComm Research Company), de 50 cm de longueur avec un volume de 7,7 L, et avec deux miroirs sphérique dorés, fournissant un trajet optique de 34 m avant que le faisceau ne sorte de la cellule. Dans le cas du formaldéhyde, la fréquence d'émission de la diode est centrée sur la raie à 2829.5 cm^{-1}. Afin de bien restituer la fraction molaire du gaz analysé, le dispositif nécessite un étalonnage. Pour ce faire, il est nécessaire de générer un flux de gaz contenant une fraction molaire calibrée. Ceci est obtenu soit à partir d'un échantillon commercial calibré, soit pour les composés réactifs comme le formaldéhyde, à l'aide d'un générateur de gaz à perméation alimenté par une bouteille d'azote.

Pendant la mesure, le signal d'absorption et la pression sont enregistrés simultanément durant l'augmentation et aussi la diminution de la pression dans la cellule sur une plage allant de 1 à 11 Torr. Pour des pressions inférieures à quelques Torr, l'évolution du signal d'absorption peut être décrite par un polynôme d'ordre 2 lorsque la courbure est faible, comme dans l'équation suivante :

$$S = a_0 + \chi(a_1 P + a_2 P^2) \tag{2.16}$$

où S est le signal d'absorption enregistré ; P représente la pression dans la cellule ; χ est la fraction molaire de l'absorbant ; a_1 est un coefficient de proportionnalité avec la pression ; a_2 est un coefficient négatif qui traduit l'effet de l'élargissement en pression de la raie et a_0 est introduit pour tenir compte du signal détecté en absence d'absorbant, dû à la courbure résiduelle du mode d'émission de la diode. Les paramètres a_1 et a_2 sont déterminés de la relation (2.16) en utilisant le gaz étalon de fraction molaire χ_{cal} connue. a_1 et a_2 sont ensuite fixés dans l'équation (2.16) lors d'une mesure du gaz à analyser, pour en déduire sa fraction molaire. L'offset a_0 est laissé libre pour prendre en compte les fluctuations de la ligne de base.

Avec ce spectromètre la limite de détection de la fraction molaire se situe autour de 20 ppb avec une précision de $\pm 10\%$. Étant donné que le spectromètre est utilisé surtout pour la détection de gaz traces, il faut éviter la contamination qui peut être engendrée par l'analyse des échantillons très concentrés. Comme le formaldéhyde est un produit qui s'adsorbe facilement sur les parois du dispositif expérimental, toutes les échantillons sont préalablement dilués à l'argon de manière à ce que la fraction molaire de l'espèce à analyser soit en-dessous du ppm.

Pour plus d'information sur cette technique expérimentale, le lecteur peut consulter les références [115], [116], [117] sur lesquelles cette courte description s'est appuyée.

2.3 Analyse de la glace par spectroscopie Raman

2.3.1 Introduction

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. De manière générale, la quasi totalité de la diffusion est élastique, ce qui constitue le rayonnement dit Rayleigh. Une faible partie du rayonnement est diffusé inélastiquement, soit avec perte, soit avec gain d'énergie et ces phénomènes sont appelés respectivement le rayonnement Raman Stokes ou Raman anti-Stokes. La diffusion inélastique compte pour seulement $10^{-6} - 10^{-7}$ de l'énergie du faisceau incident. La spectroscopie met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, structures cristallines etc. Bien que l'effet Raman ait été découvert en 1928 par Raman et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides, la spectroscopie Raman ne se développe véritablement qu'avec l'essor des lasers dans les années 1960, qui fournissent une irradiance à l'échantillon suffisante pour obtenir des spectres en des temps d'expérience raisonnables à l'aide de photomultiplicateurs.

Comme ce type d'étude nécessite une bonne connaissance des vibrations moléculaires ainsi que de leur interaction avec le rayonnement électromagnétique, nous allons décrire brièvement dans le paragraphe suivant les vibrations moléculaires avant de voir comment le rayonnement électromagnétique peut interagir avec la matière.

2.3.2 Les vibrations moléculaires

2.3.2.1 La molécule diatomique

Selon la théorie classique, une molécule diatomique peut être représentée par deux masses ponctuelles m_1 et m_2 connectées par une liaison chimique (figure (2.11)), qui peut être représentée par un ressort obéissant à la loi de Hooke. Si les deux masses vibrent autour de leur position d'équilibre alors la force de la liaison chimique obéit à :

$$F = -K(x_1 + x_2) \tag{2.17}$$

où x_1 et x_2 sont les déplacements des deux masses ponctuelles autour de leurs positions d'équilibre r_e et K la constante de force. Par l'addition des équations du mouvement de chaque masse on obtient :

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\left(\frac{d^2x_1}{dt^2} + \frac{d^2x_2}{dt^2}\right) = -K(x_1 + x_2) \tag{2.18}$$

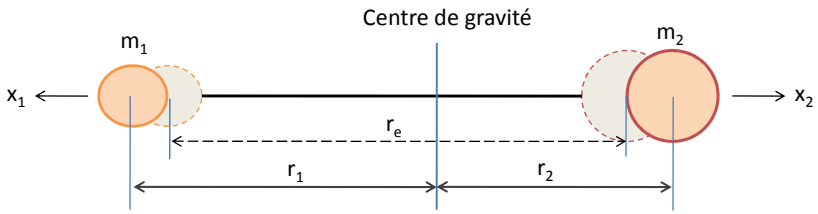


FIGURE 2.11 – *Représentation schématique d'une molécule diatomique.*

En introduisant la masse réduite $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ et le déplacement $x = x_1 + x_2$ nous obtenons l'équation de mouvement de l'oscillateur harmonique :

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = -Kx \tag{2.19}$$

L'équation différentielle (2.19) admet pour solution :

$$x = x_0 \sin(2\pi\nu_0 + \varphi) \tag{2.20}$$

où l'amplitude du mouvement de vibration x_0 et la phase φ dépendent des conditions initiales, et ν_0 est la fréquence de vibration classique :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{2.21}$$

Cependant, le modèle classique ne peut pas être utilisé pour rendre compte de l'interaction des vibrations de la molécule avec un rayonnement, le modèle quantique étant plus adapté. En mécanique quantique, les vibrations de la molécule diatomique peuvent être traitées comme le mouvement d'une particule de masse μ dont l'énergie potentielle est :

$$V = \frac{1}{2}K(r - r_e) \tag{2.22}$$

où $r = r_1 + r_2$ est la distance entre les molécules hors de leur position d'équilibre r_e. L'équation de Schrödinger s'écrit alors pour ce système conservatif :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2}K(r - r_e)^2\right]\Psi = E\Psi \tag{2.23}$$

La résolution de cette équation montre que l'énergie E_n d'un oscillateur harmonique linéaire ne peut prendre que des valeurs discrètes :

$$E_n = h\nu_0\left(n + \frac{1}{2}\right) \qquad n = 0, 1, 2, ... \tag{2.24}$$

où ν_0 est la fréquence propre de l'oscillateurs harmonique, n le nombre quantique et h la constante de Planck. La molécule possède ainsi des niveaux vibrationnels discrets d'énergie séparés de la même énergie $h\nu_0$.

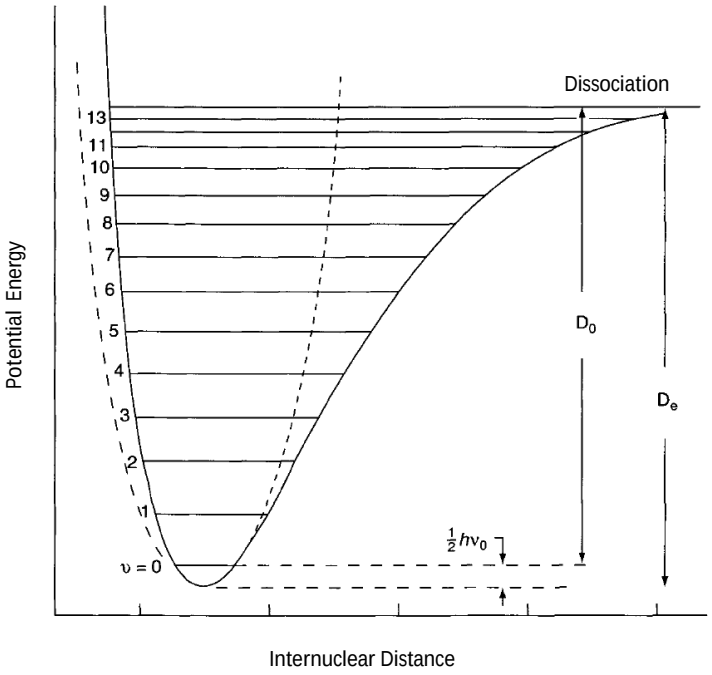


FIGURE 2.12 – *Potentiels harmonique et anharmonique d'une molécule diatomique. Dans le modèle harmonique le potentiel est représenté par une courbe parabolique tandis que dans le modèle anharmonique le potentiel de Morse semble bien décrire le comportement de la molécule diatomique (extrait de [118]).*

Ce n'est plus le cas d'une molécule réelle, dans laquelle l'intensité des forces répulsives varie plus rapidement avec la distance que celle des forces attractives. Ceci conduit à une forte dissymétrie de la courbe de potentiel qui tend vers l'énergie de dissociation lorsque les atomes sont très éloignés (figure 2.12). Cela implique d'introduire des termes d'ordre supérieur dans l'expression de l'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique. Une forme mathématique décrivant le potentiel anharmonique d'une molécule réelle est le potentiel de Morse :

$$V = D_e(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2 \tag{2.25}$$

où D_e est l'énergie de dissociation de la molécule à partir du minimum de la courbe (figure (2.12)) et β est une mesure de la courbure au fond du puits de potentiel.

En tenant compte de ce potentiel dans la résolution de l'équation de Schrödinger l'énergie vibrationnelle prend alors la forme :

$$E_n = hc\omega_e\left(n+\frac{1}{2}\right) - hcx_e\omega_e\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 + ... \tag{2.26}$$

avec $\omega_e = \sqrt{\frac{D_e h\beta^2}{2\pi^2 c\mu}}$ le nombre d'onde de vibration de la molécule et $x_e\omega_e = \frac{h\beta^2}{8\pi^2 c\mu}$ représentant l'ampleur de l'anharmonicité. L'expression (2.26) indique que l'intervalle entre deux niveaux de vibration n'est plus constant et qu'il se réduit lorsque n augmente. Les niveaux de vibration tendent donc à former un continuum à l'approche de la dissociation de la molécule comme nous pouvons le voir sur la figure (2.12).

La mécanique quantique prédit pour l'oscillateur harmonique que seulement les transition avec $\Delta n = \pm 1$ sont permises, alors que dans le cas des vibrations anharmoniques sont permises aussi les transition avec $\Delta n = \pm 2, \pm 3, ...$ La loi de distribution de Maxwell-Boltzmann prévoit que dans les transitions $\Delta n = \pm 1$, c'est les transitions $n = 0 \leftrightarrow 1$ qui seront les plus intenses [118]. En effet la population N_n du niveau d'énergie E_n est donné par la relation :

$$\frac{N_n}{N_0} = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{e^{-\frac{E_0}{kT}}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \tag{2.27}$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température. Comme $\Delta E = nh\nu_0$ il en résulte que la population du niveau de vibration n est plus petite que le ν_0 est plus grand. Nous verrons plus tard que la loi de distribution nous aide à expliquer la différence entre les intensités correspondantes aux raies de diffusion Raman.

2.3.2.2 La molécule polyatomique

Dans une molécule polyatomique l'état vibrationnel est déterminé de façon exacte par l'évolution temporelle de chacune des trois coordonnées d'espace (x, y, z) associées à chaque atome. Une molécule avec N atomes aura 3N degrés de liberté. Parmi ces 3N degrés de liberté, il y a 6 modes avec une fréquence de vibration nulle et ceux-ci sont associés aux trois translations et aux trois rotations possibles de la molécule dans son ensemble. Il reste donc 3N-6 modes normaux de vibration qui correspondent aux vibrations des atomes autour de leurs positions d'équilibre de telle sorte que le centre d'inertie de la molécule demeure fixe. Dans l'hypothèse harmonique, ces modes de vibration correspondent à des oscillateurs indépendants et sont appelés modes normaux de vibrations. En général, ils sont couplés et possèdent une contribution anharmonique.

Comme toute molécule possède une symétrie donnée, l'analyse des vibrations d'une molécule polyatomique peut être simplifiée si on tient compte de ses propriétés de symétrie. L'ensemble des opérations de symétrie reconnues dans une molécule

forme un groupe mathématique qui se classe parmi les 32 groupes ponctuels de symétrie [118, 119]. Pour chaque groupe on définit des représentations irréductibles déterminées par leurs caractères. Le nombre de représentations irréductibles est égal au nombre de classes du groupe, et dans une classe, les caractères sont identiques. Chaque groupe peut être représenté dans un tableau, appelé tableau de caractères qui relie les classes d'opérations en abscisses aux représentations irréductibles en ordonnées. L'énergie d'une molécule doit rester invariante pour toutes les opérations de symétrie du groupe de la molécule. Il s'ensuit que chaque coordonnée normale de la molécule doit être symétrique ou antisymétrique par rapport à chaque opération de symétrie. Les vibrations normales se transforment comme les représentations irréductibles du groupe considéré. Cette description des vibration moléculaires en terme de représentations irréductibles est particulièrement importante dans la mesure où les représentations irréductibles interviennent directement dans la détermination de l'activité Raman des modes normaux [118], [120].

2.3.3 Principe de la diffusion Raman

Un rayonnement électromagnétique de fréquence ν peut se coupler avec tout mouvement moléculaire et suivant l'énergie disponible dans le faisceau incident certains mouvements peuvent être mis en résonance donnant lieu à un phénomène d'absorption des photons incidents. Ainsi les transitions électroniques seront stimulées par un rayonnement électromagnétique UV-VIS tandis que les mouvements de vibration des noyaux de la molécule peuvent donner lieu à une absorption dans le domaine de l'infrarouge. Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibration moléculaire c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant. Cette polarisabilité exprime la capacité du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit $\vec{P}$ sous l'effet du champ électrique $\vec{E}$, ce qui s'écrit :

$$\vec{P} = \alpha\vec{E} = \alpha\vec{E_0}\cos(2\pi\nu_0 t) \tag{2.28}$$

où α exprime la polarisabilité de la molécule et le champ $\vec{E} = \vec{E_0}\cos(2\pi\nu_0 t)$ oscille à la fréquence ν_0.

Si les molécules vibrent avec la fréquence ν_m, q qui traduit le déplacement par rapport à la position d'équilibre sera donné par :

$$q = q_0\cos(2\pi\nu_m t) \tag{2.29}$$

où q_0 est le déplacement maximal.

Pour les vibrations moléculaires de petites amplitudes, nous pouvons écrire α au première ordre :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q + ... \tag{2.30}$$

où α_0 est la polarisabilité de la molécule dans la position d'équilibre et $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ exprime le taux de changement de la polarisabilité avec le déplacement autour de la position d'équilibre. En remplaçant α de l'équation (2.30) dans l'équation (2.28) nous obtenons pour le moment dipolaire électrique l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
\vec{P} &= \alpha \vec{E_0} \cos(2\pi\nu_0 t) \\
&= \alpha_0 \vec{E_0} \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q \vec{E_0} \cos(2\pi\nu_0 t) \\
&= \alpha_0 \vec{E_0} \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E_0} \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_m t) \\
&= \alpha_0 \vec{E_0} \cos(2\pi\nu_0 t) \\
&\qquad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E_0} \left[\cos\left\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\right\} + cos\left\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\right\}\right]
\end{aligned} \tag{2.31}$$

Le premier terme de l'équation (2.31) correspond à la diffusion Rayleigh, processus élastique, sans changement d'énergie par rapport au faisceau incident (correspond au cas A de la figure (2.13)) et le deuxième terme correspond à la diffusion Raman, processus inélastique, avec changement de longueur d'onde par rapport au faisceau incident, qui est beaucoup plus faible que le terme de la diffusion élastique. La lumière diffusée à la fréquence $(\nu_0 + \nu_m)$ est connue sous le nom de diffusion Raman anti-Stokes (le cas C de la figure (2.13)), alors que celle diffusée à $(\nu_0 - \nu_m)$ est connue sous le nom de diffusion Raman Stokes (le cas B de la figure (2.13)). Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ est non nulle, c'est à dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule.

Le traitement classique de la diffusion Raman reproduit bien l'expérience en ce qui concerne l'existence ou non des raies de part et d'autre d'un pic de diffusion élastique. L'écart entre ces raies et le pic central est égal à une fréquence de vibration de la molécule. Par contre, ce modèle ne reproduit pas les intensités relatives des raies Stokes et anti-Stokes que seul le traitement quantique permet d'obtenir. Dans ce formalisme où nous savons que l'énergie de vibration est quantifiée en niveaux discrets, l'interaction entre la lumière caractérisée par un photon d'énergie $h\nu$ et une molécule se trouvant dans un état donné, peut engendrer un changement accompagné par le gain ou la perte d'un quantum d'énergie. Ainsi l'interaction d'une molécule avec une radiation électromagnétique peut être analysée comme un mécanisme de transfert d'énergie.

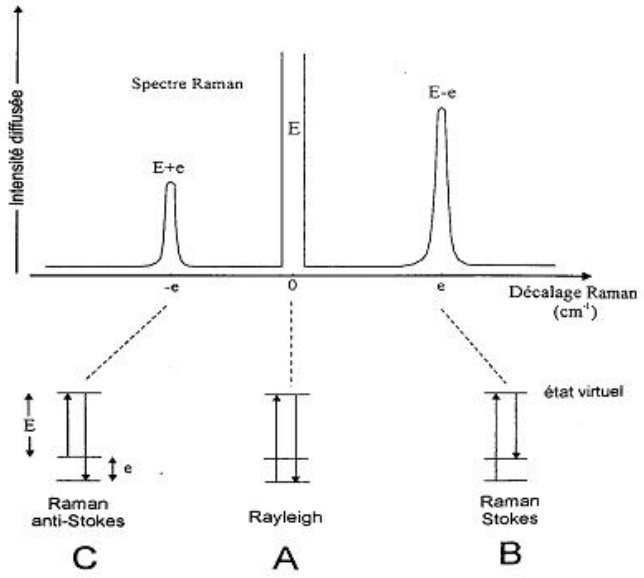


FIGURE 2.13 – *Processus de l'effet Raman : Le faisceau incident d'énergie E donne lieu après la diffusion à l'intense raie Rayleigh de même énergie E et à deux raies Raman d'énergie E-e (Stokes) et E+e (anti-Stokes) [extrait de McMillan, 1985 [121]]*

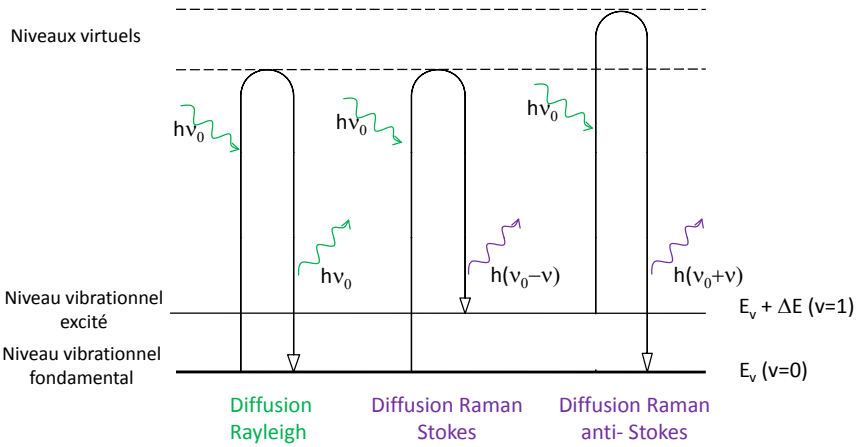


FIGURE 2.14 – *Schéma de principe de l'effet Raman : les différentes transitions pour la diffusion Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes*

Le processus de diffusion implique au moins deux quanta d'énergie qui agissent simultanément dans l'interaction lumière-matière. Dans le processus de diffusion

élastique un quantum d'énergie est créé en même moment que le photon incident est annihilé. Il en résulte que l'état de la molécule reste inchangé. Dans le cas de la diffusion inélastique, les deux photons ne sont pas identiques et il en résulte qu'un changement dans l'état de la molécule a eu lieu (voir la figure (2.14)).

La diffusion Raman est liée à la variation de la polarisabilité de la molécule lors d'une transition vibrationnelle de l'état n vers l'état m. La probabilité que la transition soit active en Raman et l'intensité des raies spectrales observées dépendent de la norme du moment de transition M_{nm} :

$$M_{nm} = \int \Psi_n \vec{P} \Psi_m dQ \tag{2.32}$$

où Ψ_n et Ψ_m sont les fonctions d'onde associées aux nombres quantiques n et m d'un mode normal de la molécule considérée, et Q représentent les coordonnées normales de la molécule. La vibration sera active si M_{nm} est non nulle et l'intensité Raman observée est proportionnelle au carré de la norme du moment de transitions. La différence d'amplitude entre les raies Stokes et anti-Stokes s'explique par la différence de population entre les deux niveaux vibrationnels, qui est proportionnelle au facteur de Maxwell - Boltzmann ($e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$). Ainsi l'intensité des raies Raman Stokes qui correspondent aux transitions 1←0, sera plus intense que celle anti-Stokes correspondante au transitions 0←1 (figure (2.14)). Lorsque la température augmente, l'état vibrationnel v=1 se peuple davantage et la composante anti-Stokes correspondante (0←1) sera plus intense.

Expérimentalement, la partie Stokes du spectre Raman est généralement exploitée, du fait de sa plus grande intensité. Le spectre Raman est constitué de pics ou bandes repérés par le déplacement Raman exprimé en nombres d'onde ($\tilde{\nu}$ cm^{-1}), et qui représente la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels.

Il est important de souligner que les niveaux d'excitation atteints par absorption d'un photon incidents sont virtuels. Si un niveau excité est atteint par l'absorption de l'énergie $h\nu_0$, on obtient le phénomène de fluorescence, comme par exemple pour les polymères organiques, quand l'excitation se fait dans le visible, phénomène qui masque complètement le spectre Raman ou le rend difficilement exploitable. Dans le cas où l'énergie du photon tend vers une énergie de transition électronique, on parlera de spectroscopie résonante, ce qui sort du cadre de notre étude.

2.3.4 Spectre Raman de la glace

2.3.4.1 Modes de vibration de la molécule d'eau isolée

La molécule d'eau, composée de trois atomes, possède trois modes normaux de vibration : deux modes d'élongation (symétrique et antisymétrique) et un mode de déformation. Toutes les vibrations possibles de la molécule H_2O peuvent être décrites comme une superposition ou une combinaison de ces modes. Afin de démontrer que ces trois modes de vibrations sont actifs en spectroscopie Raman, il faut s'intéresser au changement de la dérivée du tenseur de polarisabilité par rapport à la vibration considérée. Un mode sera actif si cette dérivée est non nulle. Si on parle de l'ellipsoïde de la polarisabilité, alors un mode de vibration est actif en Raman si la forme, la taille ou l'orientation de celui-ci changent pendant la vibration. La figure (2.15) représente les trois modes de vibration ainsi que les ellipsoïdes de polarisabilité et leur variation au cours de chaque mode de vibration. Ainsi lors de l'élongation symétrique (ν_1),

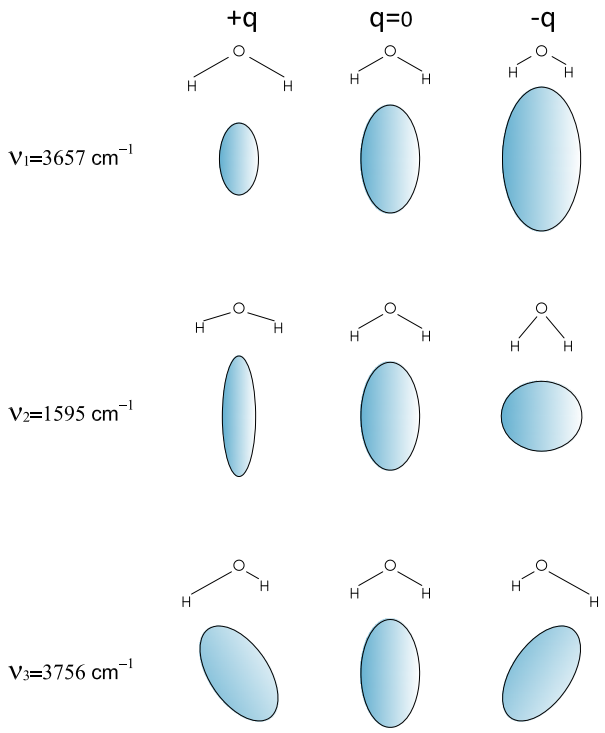


FIGURE 2.15 – *Représentation schématique des trois modes de vibration de la molécule d'eau avec les formes de l'ellipsoïde correspondantes et les changements de forme au cours de la vibration. La position centrale montre la position d'équilibre de la molécule, tandis que les colonnes de droite et gauche représentent les extrèmes de chaque vibration [122]*

les liaisons entre l'oxygène et les deux atomes d'hydrogène s'étirent, les électrons

sont moins liés au noyau et les liaisons se polarisent plus facilement, l'ellipsoïde de polarisabilité devenant de plus en plus petit ou de plus en plus grand sans changer de forme. Lors de la déformation correspondant au mode ν_2, les atomes d'hydrogène sont éloignés les uns par rapport aux autres, et les liaisons deviennent également plus facilement polarisables. La forme de l'ellipsoïde change, et le rapport entre la plus grande et la plus petite longueur diminue avec le rapprochement des atomes d'hydrogène. Enfin, l'élongation antisymétrique produit un changement de direction de l'ellipsoïde, tandis que sa forme et sa taille restent constantes. En conclusion, ces trois modes de vibrations produiront un signal Raman.

2.3.4.2 Modes de vibrations de la glace Ih

Les techniques les plus utilisées pour collecter des informations sur les modes de vibration moléculaire dans la glace sont l'absorption en infrarouge, la diffusion Raman et la diffraction de neutrons. Les contributions au spectre de vibration de la glace proviennent d'une part des modes de vibration intramoléculaires, c'est à dire les modes fondamentaux de vibration : l'élongation symétrique (ν_1) et anti-symétrique (ν_3) de la liaison O-H et le mode de déformation ν_2, et d'autre part des contributions intermoléculaires dues aux modes de libration (ν_L) et de translation (ν_T) des molécules d'eau dans la maille cristalline. La figure (2.16) montre des spectres de vibration obtenus par les trois techniques mentionnées. Dans le tableau (2.2) les principales bandes spectrales avec leur attribution sont énumérées pour le domaine d'absorption en infrarouge et en diffusion Raman.

Bande de vibration	**Raman**[a] (cm^{-1})	**Infrarouge** [b] (cm^{-1})	**Description**
mode d'élongation O-H	3083	3220	ν_1
	3209		ν_3
bande de combinaison	2248	2270	ν_A
			$(3\nu_L\,;\,\nu_2+\nu_L)$
mode de déformation H-O-H	1597	1650	ν_2
mode de libration		840	ν_L
mode de translation	300	229	ν_T
	225		ν_T

TABLE 2.2 – Les principales bandes spectrales dans le spectre de vibration Raman, respectivement Infrarouge de la glace Ih. (a) valeurs issues des références [123, 124] ; (b) valeurs issues de la référence [15]

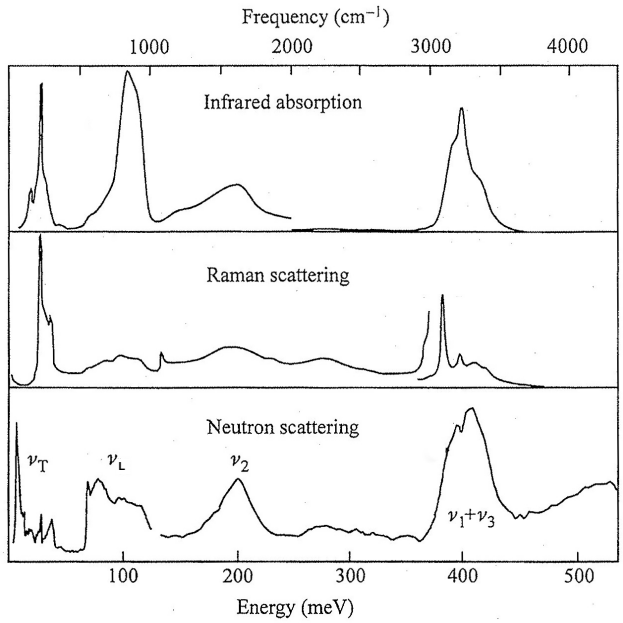


FIGURE 2.16 – *Spectres de vibration de la glace Ih, enregistrée par absorption IR, diffusion Raman et diffraction de neutrons (extrait de Petrenko [14]).*

Modes d'élongation de la liaison O-H

Wong et Whalley [123] ont effectué des mesures sur la glace Ih en spectroscopie Raman dans le domaine spectral caractéristique des modes d'élongation de la liaison O-H, 2800-4000 cm^{-1}. Ils ont trouvé une bande intense symétrique à 3083 cm^{-1} qu'ils ont attribué au mode de vibration ν_1 pour lequel les molécules vibrent en phase. Cette bande est suivie par une autre bande symétrique moins intense à 3209 cm^{-1} qui est attribuée au mode ν_3. L'apparition d'une seule bande spectrale pour la glace, contrairement à deux bandes distinctes pour la molécule dans la phase vapeur est due au couplage des modes de vibration ν_1 et ν_3 des molécules d'eau, induit par l'apparition des liaisons hydrogène entre les molécules d'H_2O. L'apparition des liaisons hydrogène se reflète aussi sur la fréquence de vibration qui est fortement décalée vers les basses fréquences par rapport à la phase vapeur (ν_1^{gaz}= 3657 cm^{-1} et ν_3^{gaz} = 3756 cm^{-1} [15]). Ce décalage révèle que les liaisons hydrogène formées dans la glace sont plus fortes que celles qui se forment dans le liquide, où le décalage est plus petit (la bande correspondante se trouve autour de 3400 cm^{-1} [15]).

La bande ν_A= 2270 cm^{-1} observée dans le spectre d'absorption IR n'a pas de correspondance dans le spectre de l'eau en phase gaz. Elle est attribuée à l'overtone

$3\nu_L$ mais elle peut être aussi le résultat de la combinaison des bandes de librations de la maille avec le mode de vibration ν_2 [123]. Dans le spectre Raman une bande correspondante assez large peut être repérée à 2248 cm^{-1}.

Les modes d'élongation O-H sont sensibles à la variation des interactions intra- et inter- moléculaires dans la glace. Les changements dans la fréquence de vibration donnent des informations sur le couplage intramoléculaire, l'anharmonicité ou sur une géométrie spécifique locale des liaisons hydrogène [125]. Ces changements peuvent être induits par exemple par les variations en pression - on a une diminution de la fréquence de vibration avec l'augmentation de la pression due à la formation de liaisons hydrogène fortes dans la glace. Par contre une augmentation de la température induit une augmentation de la fréquence de vibration ν_{OH} ce qui se traduit entre autre par une augmentation de la distance intermoléculaire dans la glace et la formation de liaisons hydrogène faibles. Dans notre travail nous avons suivi l'évolution du mode symétrique d'élongation en fonction de la température et aussi ses variations avec la concentration du formaldéhyde. Ainsi nous avons trouvé l'influence du formaldéhyde sur la transformation de phase glace amorphe - glace cristalline dans les films de glace étudiés.

Modes de déformation H-O-H

La bande spectrale $\sim$1595 cm^{-1} du spectre IR de la molécule d'eau dans la phase vapeur est attribuée au mode de déformation ν_2. En phase solide cette bande est décalée vers les hautes fréquences à 1650 cm^{-1} et la bande est moins intense et plus large. De même dans le spectre Raman cette bande est très faible et a été observée par Wong et Whalley [123] à 1597 cm^{-1}. Bertie et Whalley [126] qui ont fait des mesures en IR, pensent que la bande large qui est dans cette gamme peut correspondre aussi à une combinaison entre le mode ν_2 et les modes de rotation de la molécule d'eau. Cette hypothèse est soutenue par des mesures en diffusion de neutrons où la bande à 280 meV est attribuée à une combinaison entre le mode ν_2 et les bandes de libration ν_L [14].

Modes de vibration intermoléculaire

Les modes de vibration de la maille cristalline ont été identifiés dans la gamme spectrale 50-360 cm^{-1}. Ces modes de vibration sont divisés en modes de translation et en modes de libration. Une bande spectrale produite par un mouvement de translation peut être différenciée expérimentalement d'une bande spectrale induite par un mouvement de libration en utilisant l'effet de la substitution isotopique sur

la fréquence de la bande [1]. Dans les glaces du H_2O etD_2O les fréquences des modes de vibration de la maille sont beaucoup plus faibles que celles associées au modes de vibration internes. Cet effet est dû au fait qu'un atome qui vibre à l'intérieur d'une molécule à une masse plus petite et a aussi une constante de force plus grande que dans le cas d'une molécule vibrant dans un solide.

La gamme spectrale entre 50-360 cm^{-1} a été étudiée en détail par Wong et Whalley [124] et par Faure et Chosson [127] en spectroscopie Raman et par Bertie *et al* [128] en absorption infrarouge. Dans cette gamme spectrale on retrouve les contributions provenant des modes de translation ν_T. Dans le spectre Raman qui a été observé par Wong et Whalley [124] il y a une bande spectrale intense à 225 cm^{-1} et une bande moins intense à 300 cm^{-1}. L'analyse des données expérimentales combinée avec les outils théoriques a montré que la bande à 225 cm^{-1} correspond aux modes de vibrations transverse-optique et la bande à 300 cm^{-1} aux modes de vibrations longitudinal-optique [129] [2].

Bertie et Whalley [126] ont mesuré le spectre de vibration de la glace Ih en infrarouge dans la gamme 350-4000 cm^{-1} et ils ont observé une bande d'absorption due aux modes de libration à 840 cm^{-1}. Une bande correspondante dans le spectre Raman peut être celle trouvée autour de 800 cm^{-1} par Wong et Whalley [123].

1. La fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse qui est en mouvement de vibration. Pendant les mouvements de libration c'est seulement les atomes d'hydrogène qui vibrent, donc le rapport entre les fréquences des bandes de libration dans les glaces H_2O et D_2O va être $\sqrt{2}$ ~1.41. Par contre pendant le mouvement de translation c'est la molécule entière qui se déplace ce qui donne le rapport entre les fréquences des bandes de translation égal à $\sqrt{20/18}$~1.05.

2. Les atomes d'un cristal oscillent autour de leur position d'équilibre et leur mouvement se propage à travers le cristal comme une onde appelée onde du réseau. Dans un cristal réel les modes de vibrations des atomes sont décrits par rapport à la direction de propagation de cette onde. Lorsque les atomes de la maille cristalline vibrent en opposition de phase et dans la direction du vecteur d'onde nous avons des modes de vibration longitudinale-optique et si les atomes vibrent en opposition de phase et dans une direction perpendiculaire au vecteur d'onde nous avons des modes de vibration transverse-optique.

2.3.5 Dispositif expérimental

2.3.5.1 Spectromètre Raman

Au cours de ce travail nous avons utilisé le spectromètre Jobin-Yvon Horiba T64000. Le spectromètre est prévu pour analyser des échantillons de taille relativement grande mais aussi des quantités microscopiques de matière, à l'aide du couplage avec un microscope Olympus BX-41. Dans ce qui suit, nous décrivons brièvement la partie microanalyse qui a été utilisée pour l'étude des échantillons de glace.

La source laser utilisée est un laser à Argon Coherent, délivrant une radiation à $\lambda = 514.5$ nm avec une puissance à la sortie de 300 mW. La lumière laser est focalisée sur l'échantillon par l'objectif du microscope et le signal de diffusion Raman est collecté par ce même objectif puis dirigé vers le spectromètre. Le trajet optique est équipé d'un système confocal qui permet d'isoler le signal Raman provenant du point d'analyse (point de focalisation du laser dans l'échantillon) de celui qui provient des points voisins. Ce système est constitué de deux diaphragmes conjugués optiquement qui filtrent le faisceau incident ainsi que le faisceau diffusé. Ainsi, le laser est focalisé en un point très étroit et le signal Raman du point d'analyse est "nettoyé" du signal parasite présent dans le plan confocal, provenant d'autres points voisins. Dans ce travail nous avons utilisé un objectif Olympus, LM Plan Fi x50, ce qui correspond à un faisceau de diamètre d'environ 2 μm. Une camera vidéo est couplée au microscope permettant de visualiser l'échantillon sur écran ainsi que de focaliser le laser sur ce même échantillon.

La lumière rétrodiffusée est ensuite envoyée dans le spectromètre via une fente d'entrée de 100 μm qui a comme conséquence un bon rapport signal/bruit et une résolution spectrale de 1 cm^{-1} (voir la figure (2.17)). Le spectromètre, équipé de trois réseaux, fonctionne en mode soustractif. Dans cette configuration, nous avons un premier étage appelé pre-monochromateur constitué de deux monochromateurs placés en série. Le monochromateur est un système constitué d'un premier miroir sphérique qui défocalise le faisceau et l'envoie sur un réseau de diffraction.

Ce réseau (G1) diffracte la lumière et la renvoie sur un second miroir sphérique qui la refocalise vers une fente qui permet de sélectionner précisément la bande spectrale que l'on souhaite (voir la figure (2.17)). De cette façon la raie Rayleigh va être aussi éliminée et ensuite seulement la gamme désirée des longueurs d'onde passera par la fente S2. La gamme des longueurs d'onde dépend de la position du réseau de diffraction par rapport au faisceau lumineux incident. Lorsqu'on place en série deux de ces monochromateurs (G1 et G2) on répète l'opération de filtrage ce qui augmente l'efficacité du spectromètre. Si on intercale un système de miroirs entre les deux premiers monochromateurs de manière à empêcher la recombinaison de la lumière qu'engendre le système optique après le passage du premier réseau,

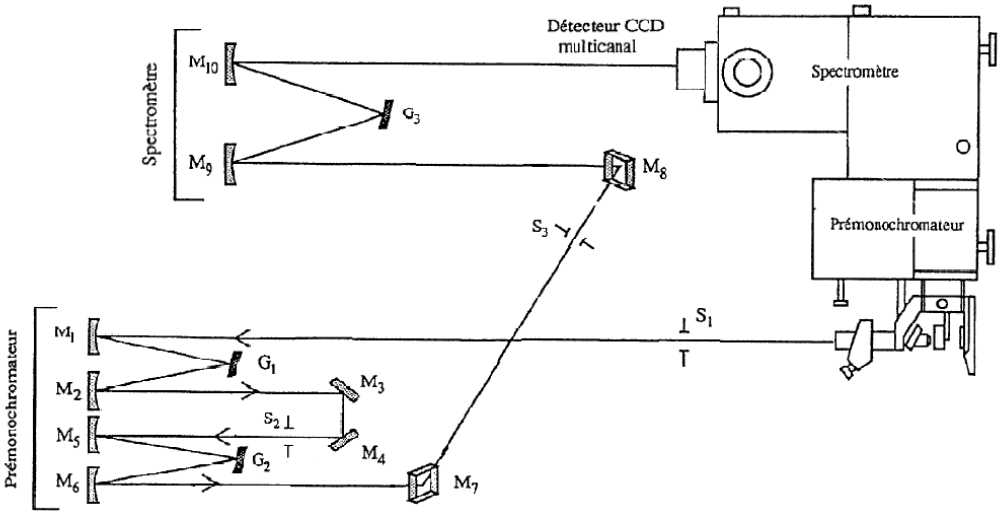


FIGURE 2.17 – *Schéma de principe du spectromètre micro Raman T64000. Le signal rétrodiffusé est collecté par l'objectif du microscope, filtré par le système confocal puis dispersé par les réseaux du pré-monochromateur (G1 et G2) et du spectromètre G3 et enfin enregistré par un détecteur multicanal CCD. M désigne les miroirs, S les fentes et G les réseaux.*

nous obtenons le mode additif. Le but est de cumuler la dispersion des deux premiers réseaux afin d'augmenter la résolution. Le premier réseau agit ainsi comme un zoom. Avant d'être envoyé sur le système de détection, le faisceau est à nouveau diffracté par le troisième réseau (G3). Le système de détection est constitué d'une camera CCD refroidie à l'azote liquide. Le tout est piloté par ordinateur avec le logiciel LabSpec. Le temps d'acquisition d'un spectre est typiquement 60 s. Avec les réseaux à 1800 traits/mm, chaque fenêtre d'enregistrement couvre une gamme large de 500 cm^{-1} environ. Avant chaque utilisation le spectromètre est calibré avec la raie de calibration $\lambda = 546.07$ nm d'un tube fluorescent contenant du mercure. Ainsi nous réglons les positions des miroirs et des réseaux pour avoir un maximum de signal.

2.3.5.2 Génération du film de glace

Les échantillons de glace sont produits par dépôt de vapeur d'eau sur un substrat froid dans une cellule spécialement conçue pour l'analyse sous microscope. Dans la figure (2.18) un schéma de ce dispositif avec le montage associé peut être aperçu. La cellule conçue par Linkam Scientific Instruments contient un porte-échantillon

en cuivre recouvert d'un film en argent, dont la température peut être contrôlée avec une sonde de température PT100, avec une précision de ±0.1 K dans une plage de température allant de 80 K à 400 K. Le refroidissement du porte-échantillon est assuré par une circulation d'azote liquide, tandis que le chauffage se fait par une résistance chauffante. Le processus de refroidissement/chauffage peut être contrôlé via l'ordinateur avec le logiciel Linksys32 ou directement à l'aide des contrôleurs de température. La cellule est connectée via une vanne à membrane VAT-220 à un réservoir de vapeur (dans notre cas il s'agit d'une fiole contenant une solution aqueuse à l'équilibre liquide vapeur), à une jauge de pression Boc Edwards (APG-L-NW 16) qui aide à surveiller la pression dans le dispositif expérimental et à une pompe à vide Varian (modèle SH110) qui assure un vide résiduel de $\sim 10^{-3}$ Torr avant de réaliser un dépôt.

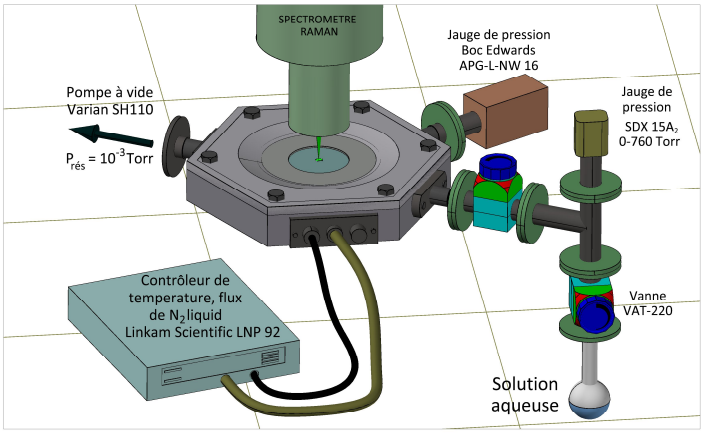


FIGURE 2.18 – *Système Linkam associé au spectromètre Raman en vue de l'analyse des échantillons de glace*

Les échantillons à analyser sont produits par déposition de la vapeur d'eau et par co-déposition de la vapeur collectée au-dessus des solutions aqueuses de formaldéhyde se trouvant à l'équilibre liquide vapeur. Avant toute expérience, la cellule Linkam et le montage associé, sont soumis à un pompage jusqu'à une pression résiduelle d'environ 10^{-3} Torr. Ensuite le refroidissement du porte échantillon est effectué jusqu'à 88 K. Pendant le refroidissement, la platine est isolée de la fiole contenant la solution par la vanne séparatrice. Quand la température choisie est atteinte, le contact entre la platine et la phase gaz au dessus du liquide est établi par l'ouverture de la vanne. L'introduction du gaz se déroule à une pression ajustée

manuellement à 10^{-1} Torr, en prenant soin à ce que la pression de vapeur dans la fiole contenant la solution ne soit pas modifiée significativement. L'évolution du dépôt peut être suivie par l'intermédiaire du logiciel LabSpec, qui permet de voir en temps réel l'évolution de la bande O-H correspondante au mode d'élongation ν_1 de la glace. Un signal Raman exploitable du film de glace est obtenu en environ 45 s. Cela se traduit par la fabrication d'un film de glace avec une épaisseur de maximum 1 mm. Une fois que le film a été obtenu, la vanne de contact entre la cellule et la fiole est fermée. Le gaz restant est en partie évacué par la pompe et va en partie se déposer sur le porte-échantillon. La fermeture de la vanne entraîne la diminution de la pression à une valeur proche de la pression résiduelle d'avant le dépôt. Un spectre Raman enregistré à partir d'un film de glace ainsi obtenu peut être observé dans la figure (2.19).

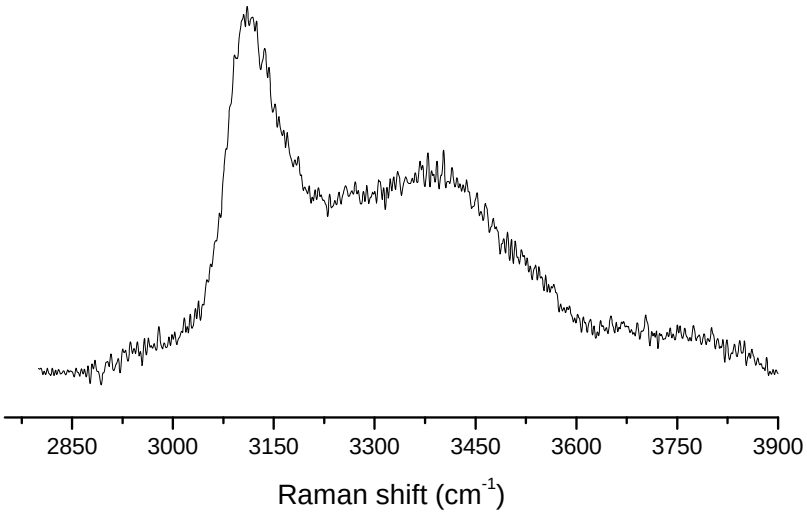


FIGURE 2.19 – *Spectre Raman d'un film de glace obtenu par dépôt à partir de la phase gaz à T =88 K.*

Le film de glace va être ensuite analysé à différentes températures. Pendant l'analyse, la température sera augmentée avec une vitesse de 5 K/min et un spectre Raman sera enregistré tous les 10 K. Pour éviter que le film s'évapore durant le recuit, 750 Torr d'azote sont introduits dans la cellule. Des informations sur l'influence apportée par un gaz externe sur le film de glace dopée en formaldéhyde

seront extraites de ces mesures (voir le Chapitre 4).

2.4 Conclusion

Notre étude a fait l'objet de plusieurs parties complémentaires concernant l'analyse du système eau-formaldéhyde. Nous avons commencé cette étude par des mesures sur l'équilibre liquide vapeur des solutions aqueuses de formaldéhyde, parce que nous allons ensuite utiliser le gaz au dessus du liquide, pour fabriquer des échantillons de glace dopés en H_2CO. Ainsi pour l'analyse en phase gaz nous avons utilisé deux techniques expérimentales indépendantes : la spectrométrie de masse et la spectroscopie d'absorption infrarouge par diode laser accordable. Ces deux techniques offrent l'avantage d'un échantillonnage direct du gaz au-dessus de la solution ainsi qu'une préparation simple de l'échantillon ne nécessitant que des dilutions en phase gazeuse.

A partir de la phase gazeuse au-dessus du liquide, dont on connaît la composition, nous obtenons par co-condensation des films de glace contenant du formaldéhyde. La structure co-dépôt et son évolution en fonction de la température et de la pression extérieure (une étude sous vide et une étude dans une atmosphère d'azote) sont suivis avec la diffusion Raman. Cette dernière technique et la désorption thermique vont être employées pour l'étude des films structurés de glace et de formaldéhyde. Le montage expérimental utilisé lors de la désorption thermique va faire l'objet d'une description dans le dernier chapitre.

Troisième chapitre

Chapitre 3

L'équilibre liquide vapeur des solutions aqueuses de formaldéhyde

3.1 Introduction

L'étude de l'équilibre liquide vapeur et la détermination des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuse de formaldéhyde ont été le centre d'intérêt de plusieurs groupes de recherche au cours des 80 dernières années [110, 130–132]. Toutes ces études ont été motivées principalement par l'importance du formaldéhyde dans les procédés industriels, ce composé étant utilisé pour la synthèse des résines utilisées ensuite pour la fabrication des matières plastiques, peintures, adhésifs, vernis etc. Le formaldéhyde sert aussi à la production d'engrais pour l'industrie agricole et il est utilisé aussi pour la fabrication des produits médicaux [55]. Etant très réactif il est souvent utilisé à partir de ses formes polymères (trioxane ou paraformaldéhyde) ou des solutions aqueuses de formaldéhyde. Comme la plupart des études étaient orientées vers des applications industrielles, celles-ci ont été effectuées à des températures relativement élevées (313-400 K), avec des pressions totales entre 20 et 760 Torr et pour des solutions concentrées en H_2CO [110, 133–138]. Ce composé fait également partie de la classe des composés organiques volatils ayant une forte influence sur la chimie atmosphérique et la qualité de l'air. La répartition du formaldéhyde entre la phase gaz et les particules liquides/solides dans l'atmosphère a donc suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années (voir chapitre 1). Cependant, très peu d'études existent à basses températures (en dessous de 300 K [131,132,139] et à basses concentrations (en dessous de 0.1 mol·mol^{-1} de H_2CO dans la solution) [140–142] . De plus parmi les études dont la gamme de concentrations est plus élevées (0.1 à 0.3 mol·mol^{-1}), les résultats obtenus sont contradictoires, les coefficients de répartition différent parfois jusqu'à un facteur 30 [131]. Cette disparité dans les résultats obtenus reflète la complexité du système eau-formaldéhyde.

En fait les solutions aqueuses de formaldéhyde ne sont pas des solutions binaires dans le sens habituel, puisque dans la phase liquide le formaldéhyde réagit avec les molécules d'eau et le formaldéhyde pour former des chaînes polymèriques avec un nombre fixe de molécules de formaldéhyde, connues sous le nom d'oligomères. Ainsi une fois dissous dans l'eau, le formaldéhyde est complètement hydraté en méthylène glycol (selon la relation 3.1) :

$$CH_2O + H_2O \underset{k_d}{\overset{k_h}{\Longleftrightarrow}} HO(CH_2O)H \tag{3.1}$$

où k_h et k_d sont les taux de formation et de dégradation du méthylène glycol.

Selon la concentration de formaldéhyde dans la solution, le méthylène glycol peut ensuite polymériser pour former une série des polyoxyméthylène glycols suivant l'équation (3.2) :

$$HO(CH_2O)_{n-1}H + CH_2O \Longleftrightarrow HO(CH_2O)_nH \tag{3.2}$$

L'équilibre chimique de ces réactions a beaucoup d'influence sur les propriétés des solutions aqueuses de formaldéhyde et elles doivent être prises en compte dans l'étude de l'équilibre thermodynamique des phases dans les systèmes qui contiennent du formaldéhyde. Plusieurs études leur ont été dédiées et ont conduit à la détermination des taux de formation et de dégradation et des constantes d'équilibre chimique tant pour le méthylène glycol [143,144] que pour les polyoxyméthylènes glycols [145–149]. En utilisant la résonance magnétique nucléaire et des mesures de densité à haute résolution, ces études ont mis en évidence que les constantes de vitesse de réaction sont dépendantes de la température et que la formation de polyoxyméthylènes glycols est beaucoup plus lente que la formation du méthylène glycol. La résonance magnétique nucléaire permet, outre la détermination des constantes de réactions, d'accéder aussi à la répartition quantitative des oligomères dans une solution de formaldéhyde. Ainsi avec cette technique Le Botlan *et al.* [150] ont observé que dans les solutions avec une basse concentration de formaldéhyde c'est la formation de méthylène glycol qui est favorisée et une fois que la concentration en formaldéhyde augmente la formation de polyoxyméthylène glycols devient plus importante. Les mêmes résultats ont été mis en évidence en utilisant la diffusion Raman [151] ou la spectroscopie d'absorption infrarouge [152]. Dans nos travaux sur la glace dopée en formaldéhyde (voir Chapitre 4), nous utilisons la phase gazeuse au-dessus des solutions aqueuses de formaldéhyde à l'équilibre à T= 295 K, pour obtenir des échantillons solides condensés. Connaître la concentration du formaldéhyde piégée dans la glace implique de déterminer la pression partielle de formaldéhyde dans la phase gaz avant la condensation et donc au-dessus du liquide à T = 295 K. Étant donné que les données de la littérature pour la gamme de concentration 1-30 mol

%à température ambiante présentent des différences entre elles, nous avons entrepris une étude de l'équilibre liquide vapeur de solutions de H_2CO à T = 295 K. Ainsi nous avons développé un montage expérimental associé à la spectrométrie de masse (voir description dans le Chapitre 2, section 2.1.3). Les mêmes échantillons ont été aussi analysées avec la spectroscopie d'absorption infrarouge par diode laser accordable (montage développé par Benjamin Hanoune du Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère de l'Université Lille 1, voir description dans le chapitre 2, section 2.2) afin d'avoir une confirmation sur la validité des résultats obtenus par la spectrométrie de masse. La collaboration avec Benjamin Hanoune s'est étendue ensuite avec l'analyse de l'équilibre liquide vapeur des solutions aqueuses de formaldéhyde avec une fraction molaire de formaldéhyde de 10^{-5} à 10^{-2}, à T = 295 K et T = 273 K. Ces résultats sont exploités pour calculer les coefficients de Henry pour le formaldéhyde, un paramètre important dans la détermination de la répartition de H_2CO dans l'atmosphère. Les résultats obtenus lors de l'analyse à la température ambiante ont fait l'objet d'une publication dans "Environmental Science and Technology" [153].

3.2 Solutions aqueuses de formaldéhyde

Les solutions aqueuses de formaldéhyde que nous avons utilisées sont préparées directement dans notre laboratoire. Le méthanol est couramment ajouté comme agent de stabilisation dans les solutions aqueuses commercialisées, car il empêche la polymérisation du formaldéhyde dans les solutions. Mais sa présence peut avoir aussi des influences sur l'équilibre liquide vapeur au-dessus des solutions. Effectivement, Hasse *et al.* [131] ont observé que le méthanol augmente la volatilité du formaldéhyde par rapport à l'eau. En utilisant la méthode de saturation en gaz ils ont mesuré la répartition du formaldéhyde entre la phase aqueuse et la phase gaz en fonction de la fraction du méthanol ajoutée dans une solution contenant 10 mol % de H_2CO. Leurs résultats montrent que les coefficients de partition du formaldéhyde peuvent augmenter jusqu'à 60%. Ceci a été observé aussi par Brandani et Di Giacomo [154]. Ils ont expliqué ce comportement par le fait que dans le liquide le formaldéhyde réagit avec le méthanol et forme du hemiformal, produit qui est plus volatil que le méthylène glycol. Pour éviter ces inconvénients nous avons fabriqué des solutions sans méthanol, qui malgré l'absence d'un stabiliseur ne présente pas de signe de polymérisation (l'apparition d'un précipité de couleur blanche) pendant quelques jours pour les plus concentrées, et jusqu'à plusieurs mois pour les solutions faiblement concentrées. Dans ce qui suit les protocoles de préparation et de mesure de H_2CO en liquide seront présentés.

3.2.1 Préparation des solutions aqueuses de formaldéhyde

Les solutions aqueuses contenant une fraction molaire de formaldéhyde > 0.01 sont préparées par la dépolymérisation du paraformaldéhyde dans de l'eau doublement distillée [110, 151]. L'eau distillée est obtenue avec un système de purification Purelab UHQ PS (Elgastat) qui fourni de l'eau de ultra-haute pureté à 18 $M\Omega\,cm^{-1}$. Les quantités appropriées de paraformaldéhyde (Sigma-Aldrich P6148) et d'eau distillée pour préparer environ 20 ml de solution, sont chauffées à 373 K jusqu'à la dissolution complète du paraformaldéhyde. Le temps de chauffage varie (en fonction de la concentration de formaldéhyde dans la solution) de 10 min pour les solutions moins concentrées jusqu'à 30 min pour les solutions plus concentrées. Pour éviter une perte majeure de l'eau lors du chauffage, un verre de montre est utilisé pour couvrir le bécher utilisé pour la préparation des solutions. Pour aider la dépolymérisation du paraformaldéhyde, trois gouttes de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 M sont ajoutées à la solution. Après le refroidissement à la température ambiante, les solutions de formaldéhyde sont pesées à nouveau et la quantité nécessaire d'eau distillée est rajoutée afin de compenser la perte d'eau pendant l'ébullition. Les solutions aqueuses contenant une fraction molaire de formaldéhyde < 0.01 ont été préparées par dilution à partir d'une solution aqueuse de 0.01 $mol{\cdot}mol^{-1}$.

3.2.2 Analyse quantitative de formaldéhyde dans le liquide

La quantité exacte de formaldéhyde dans les échantillons liquides est déterminée avec une méthode chimique basée sur la réaction de formaldéhyde avec le sulfite de sodium [110]. Cette méthode est souvent utilisée car elle est rapide, simple et surtout précise pour les solutions avec $[X_{H_2CO}]_{liquide} > 1$ mol %. Le procédé s'appuie sur la quantité d'hydroxyde de sodium (NaOH) libérée lorsque le formaldéhyde réagit avec le sulfite de sodium pour former du formaldéhyde bisulfite et du NaOH suivant la réaction (3.3) :

$$CH_2O(aq) + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow NaOH + CH_2(NaSO_3)OH \qquad (3.3)$$

Protocole de mesure

Dans 50 ml de solution de sulfite de sodium à 1M on ajoute comme indicateur coloré trois gouttes de thymolphtaléine, qui est ensuite neutralisée avec l'acide chlorhydrique (1-2 gouttes) jusqu'à ce que la couleur bleue formée auparavant disparaîsse. Un échantillon de la solution de formaldéhyde à analyser, précisément pesée, est ensuite ajouté dans la solution de sulfite. Le mélange, qui devient à nouveau de couleur

bleue, est neutralisé avec l'acide chlorhydrique à 1M jusqu'à ce que la solution reprenne l'aspect incolore. 1 ml d'acide à 1 M va neutraliser $n_{NaOH} = 10^{-3}$ mol de hydroxyde de sodium. D'après la réaction (3.3), 1 mol de formaldéhyde correspond à 1 mol d'hydroxyde de sodium, donc 1ml d'acide est équivalent n_{NaOH} x M_{H_2CO}= 10^{-3} x 30.03= 0,03003 g de formaldéhyde. La concentration massique en H_2CO dans l'échantillon est déterminée par la formule (3.4) :

$$\%Formaldhyde = \frac{0,03003 V_{acide} N}{m} 100 \tag{3.4}$$

où V_{acide} est le volume d'acide en mL, N représente la normalité de l'acide et m est la masse de l'échantillon en g. Pour plus de précision, en plus de l'indicateur coloré, nous avons utilisé aussi un pH-mètre. Celui-ci permet de mesurer le pH de la solution du sodium sulfite avant et après l'ajout de l'échantillon contenant H_2CO. La neutralisation avec l'acide prend fin quand le pH de la solution revient à sa valeur initiale. Dans le tableau (3.1) les résultats obtenus avec ce protocole sont présentés. On remarque que la concentration (pourcentage molaire) attendue et celle mesurée avec le titrage concordent à prés de 1-3 % d'erreur. Les solutions avec $[X_{H_2CO}]_{liquide}$ $<$ 1mol % n'ont pas pu être mesurées avec cette méthode car en ce cas nous avons des erreurs de jusqu'à 40 %. Celles-ci sont obtenues par la dilution d'une solution de $[X_{H_2CO}]_{liquide}$ = 1 mol %, qui à été analysée auparavant.

3.2.3 Détermination de la fraction molaire de formaldéhyde dans la phase gaz

Après la préparation de la solution, environ 3-5 ml de solution sont introduits dans une fiole en verre, qui est ensuite connectée au montage expérimental. Avant toute mesure l'air au-dessus de la solution est évacué par pompage et la solution est laissée à l'équilibre pendant toute une nuit. Ce temps d'équilibre a été choisi après avoir effectué des mesures de la phase gazeuse de solutions tout de suite après la préparation et après une nuit d'équilibre. Nous avons constaté que pour les solutions de concentration $<$ 15 mol % il n'existe pas de différence plus grande que 7 % entre les concentrations mesurées dans les deux situations exposées. Par contre pour la solution avec une fraction molaire de 20 mol % il existe une différence plus importante. On détecte jusqu'à 30 % de plus de formaldéhyde dans la phase gaz collectée après une nuit que dans celle analysée toute de suite après la préparation de la solution.

Echantillon $[H_2CO]_{aq}$ attendu % molaire	Masse de l'échantillon g	$pH_{initial}$	pH_{final}	Volume d'acide mL	$[H_2CO]_{aq}$ mesuré % massique	$[H_2CO]_{aq}$ mesuré % molaire
1	2,59	7,85	8,49	1,4	1,6	0,97
5	1,17	7,86	11,49	3,2	8,2	5,1
10	1,05	7,85	11,62	5,4	15,4	9,9
15	1,22	7,80	11,89	9,1	22,6	14,8
20	1,03	7,83	11,87	10,2	29,7	20,2

TABLE 3.1 – Concentrations de formaldéhyde dans la phase aqueuse ($[H_2CO]_{aq}$) déterminées par la méthode chimique utilisant le sulfite de sodium et la titration à l'acide chlorhydrique. Le point final de la titration est repéré avec le pH-mètre.

$$[H_2CO]_{aq}(\%molaire) = \frac{([H_2CO]_{aq}(\%massique)/30.03)100}{([H_2CO]_{aq}(\%massique)/30.03) + (100 - [H_2CO]_{aq}(\%massique)/18} \tag{3.5}$$

Pour toutes les solutions, la concentration détectée après l'équilibre ne subit plus de variations pendant la journée de mesure. Suite à ces mesures nous avons décidé d'effectuer des mesures après un temps d'équilibre d'une nuit. Nous avons aussi effectué des mesures sur des solutions gardées à l'équilibre plus de temps qu'une nuit (environ 2-3 jours) et nous n'avons pas observé de variations par rapport à la valeur détectée après un temps d'équilibre d'une nuit. Sur la même solution nous faisons entre 5 à 7 prélèvements de gaz, séparés entre eux d'environ une heure et demi. Entre deux mesures, la ligne de mélange est purgée à l'argon pour éviter des erreurs de mesures dues au collage du formaldéhyde sur les parois du montage expérimental. Si nous n'effectuons pas ce nettoyage, un signal parasite provenant du dégazage du formaldéhyde collé sur les parois peut apparaître et qui s'ajoute au signal détecté lors de la mesure. La fraction molaire de formaldéhyde dans la phase gazeuse mesurée avec le spectromètre de masse et avec la spectroscopie d'absorption infrarouge par diode laser accordable est directement convertie en fraction molaire au-dessus de la solution en prenant en considération le facteur de dilution à l'argon (voir Chapitre 2, la section (2.1.5)). La pression partielle de formaldéhyde dans la phase gaz est calculée à partir des valeurs mesurées de la fraction molaire et la pression totale suivant la formule :

$$P_{H_2CO} = \left[\chi^{VLE}_{H_2CO}\right]_{gaz} P_{VLE} \tag{3.6}$$

Toutes les données obtenues sont reportées dans le tableau (3.2). Les solutions étudiées sont réparties sur une gamme assez large de concentrations allant d'une fraction molaire de H_2CO de 10^{-5} jusqu'à 0,3. La très bonne sensibilité de l'installation d'absorption d'IR permet l'analyse de la phase gazeuse à l'équilibre pour toute la gamme de concentration étudiée, tandis que la spectrométrie de masse est utilisée exclusivement pour l'analyse de la phase gazeuse collectée au-dessus des solutions avec des concentrations dans la gamme 0,01- 0,3 mol·mol^{-1} .

3.3 Pression totale au dessus des solutions aqueuses de H_2CO

Une fois l'équilibre atteint, la pression totale au-dessus des solutions aqueuses a été mesurée avec une jauge de pression BOC Edwards (modèle AGS 1-1000 Torr, précision de ±0,2% sur l'échelle de mesure). Les pressions totales mesurées sont représentées et comparées aux données de la littérature sur la figure (3.1). On remarque une diminution de la pression mesurée quand la fraction de formaldéhyde dissoute dans l'eau augmente (voir également le tableau (3.2)). Cet effet, déjà observé par Brandani *et al.* [130] et Kogan *et al.* [138], pourrait être expliqué par la

formation d'oligomères de hautes masses moléculaires, non volatils, dans la solution. Leur nombre augmente avec le contenu de formaldéhyde dissous et tend à diminuer la pression totale. D'autre part, a lieu la diminution du nombre d'oligomères les plus volatils (méthylène glycol). En conséquence, la contribution du formaldéhyde moléculaire à la pression totale, qui est principalement donnée par la déshydratation du méthylène glycol, tend de manière significative à être réduite. Cette tendance est beaucoup plus prononcée à plus hautes températures, mais est également notée aux températures autour de 295 K.

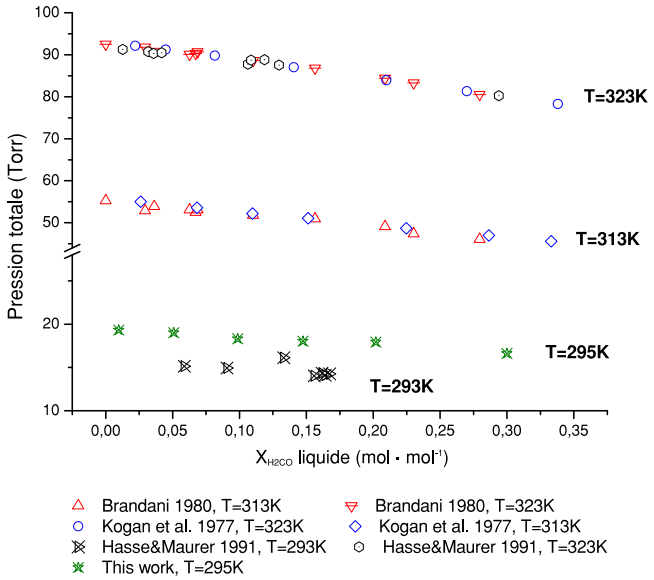


FIGURE 3.1 – *Pressions totales mesurées au dessus des solutions aqueuses de formaldéhyde à l'équilibre liquide vapeur. Les données de la littérature proviennent des références [130, 131, 138].*

3.4 Concentration de H_2CO dans la phase gaz à l'équilibre liquide vapeur des solutions fortement concentrées

La figure (3.2) et le tableau (3.2) présentent la fraction molaire de formaldéhyde dans la phase gazeuse (Y_{H_2CO}) en fonction de la fraction du formaldéhyde dissoute dans l'eau. Nous pouvons voir qu'entre les résultats obtenus avec les deux techniques expérimentales utilisées ici existe une très bonne concordance. Au-dessus de 0.15 mol·mol^{-1} de H_2CO en phase aqueuse, la concentration de formaldéhyde dans la phase gaz semble atteindre une valeur plafond ($Y_{H_2CO} = 0.022$ mol·mol^{-1} à X_{H_2CO}

= 0.2 et 0.3 mol·mol^{-1} en liquide). Ceci est attribué à la polymérisation importante se produisant dans la solution une fois que la concentration de H_2CO dans le liquide augmente considérablement (voir plus loin dans cette section). Dans la littérature les données à cette température ou autour de 295K sont très rares. Dans cette gamme de température nous pouvons comparer nos résultats avec ceux obtenus par Hasse et Maurer [131], Korzhev et Rossinskaya [132], Piret et Hall [133] et Kogan *et al.* [138].

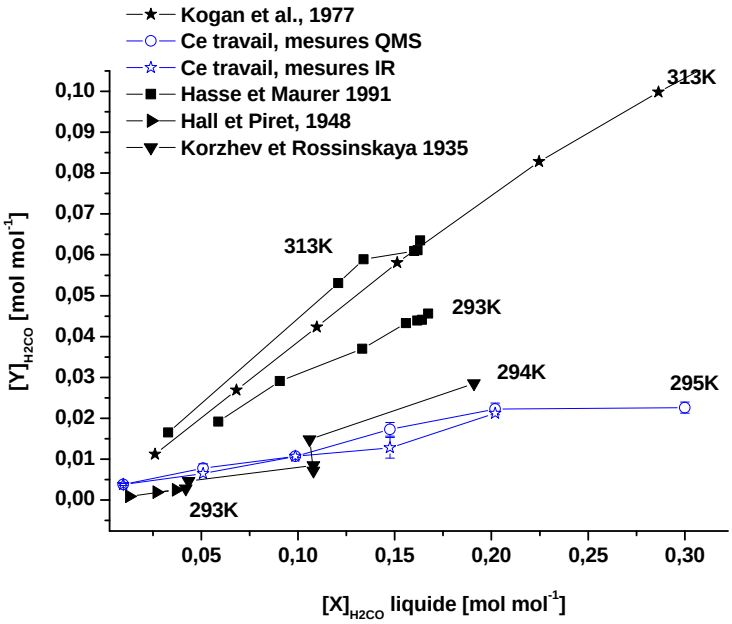


FIGURE 3.2 – *Fraction molaire de formaldéhyde dans la phase gaz à l'équilibre liquide vapeur en fonction de la fraction de H_2CO dissoute dans l'eau à T= 293-313K. Les symboles vides représentent les résultats obtenus dans cette étude avec les deux techniques utilisées (la spectrométrie de masse et la spectroscopie IR). Des données de la littérature (symboles remplis) sont rapportées pour la comparaison [131–133, 138].*

Korzhev et Rossinskaya [132] et Piret et Hall [133] ont effectué des expériences de distillation sous vide des solutions aqueuses de formaldéhyde. Cette méthode s'appuie sur le fait qu'on peut diminuer la température d'ébullition d'un liquide en diminuant la pression à laquelle il est soumis. La distillation sous pression réduite permet ainsi de séparer des produits peu volatils ou fragiles. Dans les études [132] et [133] une analyse du contenu de la vapeur obtenue par la distillation à la basse pression des solutions aqueuses de H_2CO a été effectuée. La vapeur collectée au dessus de la solution est condensée. Ensuite, pour déterminer la quantité de formaldéhyde ils utilisent la méthode iodométrique. Cette méthode est basée sur la réaction entre le formaldéhyde et l'iodate de potassium formé par la réaction entre l'iode et l'hydroxyde de potassium ajoutés dans la solution aqueuse. Ces données sont présentées sur la figure (3.2).

Phase liquide	Phase gazeuse				
X (mol.frac.)	P_{total} (Torr)	Y_{QMS} (mol·mol^{-1})	Y_{IR} (mol·mol^{-1})	$P^{VLE}_{H_2CO}$ (Torr)	Y/X
10^{-5}	19,6		1,17x10^{-5}±1,2x10^{-6}(7)	2,3x10^{-4}	1,17
10^{-4}	19,2		7,76x10^{-5}±7,8x10^{-6}(6)	1,5x10^{-3}	0,78
10^{-3}	19,6		3,34x10^{-4}±3,3x10^{-5}(10)	6,6x10^{-3}	0,33
9,7x10^{-3}	19,3	3,80x 10^{-3} (3)	3.80 x 10^{-3}±3,8x10^{-4} (4)	0,07 [a]	0,39[a]
5,1x10^{-2}	19	7,83x 10^{-3}±1,09x10^{-3} (10)	6,40x10^{-3}±6,4x10^{-4} (3)	0,14 [a]	0,14[a]
9,9x10^{-2}	18,3	1,07x 10^{-2}±3,4x10^{-4} (20)	1,07x10^{-2}±10^{-3} (11)	0,20 [a]	0,11[a]
14,8x10^{-2}	18	1,73x 10^{-2}±1,65x10^{-3} (20)	1,28x10^{-2}±1,3x10^{-3} (8)	0,27 [a]	0,10[a]
20,2x10^{-2}	17,9	2,23x 10^{-2}±1,45x10^{-3} (10)	2,12x10^{-2}±2,1x10^{-3} (4)	0,39 [a]	0,11[a]
30x10^{-2}	16,6	2,26x 10^{-2}±1,36x10^{-3} (6)		0,38	0,08

TABLE 3.2 – Pressions totales et concentrations de H_2CO dans la phase gaz à l'équilibre liquide vapeur à T=295K pour des solutions aqueuses de formaldéhyde avec différentes concentrations. La barre d'erreur est estimée comme l'écart type par rapport à la moyenne pour les données obtenues avec la spectrométrie de masse et dans le cas des mesures IR l'incertitude est estimée à 10% (calibration et stabilité du tube de perméation). X = $\left[\chi^{VLE}_{H_2CO}\right]_{liq}$ est la fraction molaire de formaldéhyde dissoute dans le liquide. Y= $\left[\chi^{VLE}_{H_2CO}\right]_{gaz}$ est la fraction molaire de formaldéhyde dans la phase gaz ; le nombre de mesures est indiqué entre parenthèses. [a] : valeur obtenue en utilisant la valeur moyenne de $Y = (Y_{QMS} + Y_{IR})/2$.

Leurs résultats sont en bonne concordance avec notre travail. En revanche, la fraction molaire mesurée par la méthode de saturation en gaz utilisée par Hasse et al. [131] est environ deux fois plus grande que dans notre travail. Cette méthode consiste à faire passer un gaz inerte à travers une colonne thermostatée contenant la solution à analyser. Comme les bulles d'air passe à travers la solution, une petite fraction de liquide se vaporise et à la sortie l'échantillon évaporé est séparé du gaz porteur par condensation à 230 K. Le contenu en formaldéhyde est déterminé ensuite par la méthode chimique du sulfite de sodium. Pour l'instant nous n'avons pas une explication claire pour la différence entre nos résultats et les résultats obtenus par Hasse et al. [131]. Les études effectuées sur la composition chimique des solutions aqueuses de formaldéhyde [146–149] ont mis en évidence que l'équilibre chimique dans les solutions dépend de la température. A basses températures les vitesses de réactions pour la formation de méthylène glycol et de polyoxyméthylènes glycols sont plus faibles qu'à hautes températures, ceci pouvant influencer l'équilibre liquide vapeur. En se basant sur ces faits, Soboleva *et al.* [137] ont expliqué que l'étude de l'équilibre liquide vapeur par un méthode d'équilibre dynamique comme la méthode de saturation en gaz n'est pas, peut être, la plus appropriée. Les résultats obtenus ainsi peuvent être biaisés par le fait que la circulation du gaz peut diminuer encore les vitesses de réaction d'hydratation et de déshydratation qui ont lieu dans la solution et jouer ainsi sur l'équilibre liquide vapeur. Après le passage dans le liquide, le gaz inerte est saturé en formaldéhyde moléculaire. Normalement un nouvel équilibre doit s'établir et nous devrions avoir la formation de nouvelles molécules de formaldéhyde par la déshydratation de méthylène glycol. Comme le taux d'hydratation du méthylène glycol (k_h= 9,71 s^{-1} [144]) est plus grand que son taux de déshydratation (k_d= 6.67x10^{-3} s^{-1} [143]) on aura toujours dans la solution plus de méthylène glycol que de formaldéhyde. D'après Soboleva *et al.* [137] le passage du gaz peut diminuer encore les constantes de réaction. Ainsi il est possible dans ce qui suit, que le flux de gaz se sature plus en méthylène glycol qu'en formaldéhyde. Une fois dans la phase gazeuse le méthylène glycol va se décomposer en formaldéhyde et en eau ceci augmentant la concentration de formaldéhyde mesurée.

Influence des oligomères sur l'équilibre liquide vapeur

A l'équilibre thermodynamique liquide-gaz le méthylène glycol est considéré comme le seul hydrate qui exerce une contribution appréciable à la pression de vapeur au-dessus du liquide, car il est supposé plus volatil et il se dissocie plus efficacement en H_2CO moléculaire et H_2O que les hydrates de haute masse moléculaire. Ces derniers à cause de leur grande masse moléculaire restent surtout dans le liquide où ils peuvent éventuellement se dissocier en méthylène glycol qui à son

tour se dissocie en formaldéhyde moléculaire et l'eau. Des travaux d'équilibre effectués par Piret et Hall [155] à 373 K estiment que le mélange de gaz au-dessus du liquide contient 5% de méthylène glycol et 95% de ses produits dissociés : formaldéhyde moléculaire et eau. Sachant que la pression partielle du formaldéhyde diminue quand la température diminue, le pourcentage du méthylène glycol sera encore plus faible à 295 K. Nos mesures par spectrométrie de masse effectuées à T = 295 K fournissent d'autres évidences qui confortent ces hypothèses. La figure (3.3) montre un spectre de masse enregistré avant qu'un échantillon gazeux soit analysé (spectre de masse résiduel) et le spectre de masse correspondant à la phase gazeuse collectée au-dessus d'une solution de 9.9 mol% en formaldéhyde équilibrée à 295 K. Dans la figure (3.3 B) on ne peut observer aucun signal correspondant au méthylène glycol à M/z=48, ce qui suggère que la phase vapeur contient seulement du formaldéhyde moléculaire et de l'eau. Neamoins il est possible que la contribution du méthylene gycol soit donné par un pic à M/z= 31 correspondant à CH_2OH^+ (Chiavassa T., communication personnelle).

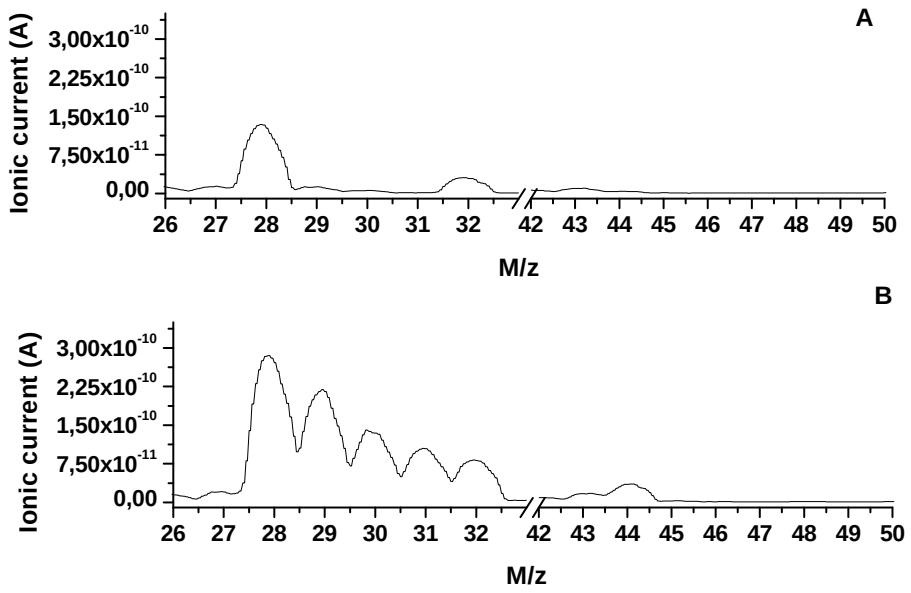


FIGURE 3.3 – *(A) Spectre de masse résiduel(B) Spectre de masse de la phase gazeuse collectée au-dessus d'une solution 9,9 mol % H_2CO à l'équilibre liquide gaz à 295 K . On note l'absence du signal à M/z=48 correspondant au premier oligomère de formaldéhyde (méthylène glycol) dans la phase gazeuse.*

Comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction, en utilisant la résonance magnétique nucléaire Le Botlan *et al.* [150] ont étudié la répartition quantitative des oligomères dans des solutions aqueuses contenant différentes concentrations de formaldéhyde (de 0.3 à 37 mol%) à T=303K. Dans la figure (3.4) construite à partir de leurs données, nous pouvons voir que dans les solutions avec une basse concen-

tration de formaldéhyde le méthylène glycol est le composant majoritaire et quand la concentration en formaldéhyde augmente la formation de polyoxyméthylène glycols devient plus importante. En conséquence, la concentration des oligomères et le degré de polymérisation moyen augmente progressivement à mesure que la fraction dissoute de H_2CO est augmentée. La valeur maximale de n et la distribution des oligomères dans la solution dépendent principalement de la concentration en formaldéhyde. Dans la figure (3.4) on voit qu'à partir de 15 mol % le pourcentage des oligomères avec n>3 augmente de manière significative au détriment du méthylène glycol et des dimères. Par conséquent, quand la fraction de H_2CO dissoute augmente au-dessus de 15 mol % la proportion réduite de méthylène glycol dans la solution peut affecter considérablement la pression de vapeur de formaldéhyde à l'équilibre liquide vapeur. Ceci peut expliquer le régime de saturation de Y_{H_2CO} observé au-dessus de 15 mol %.

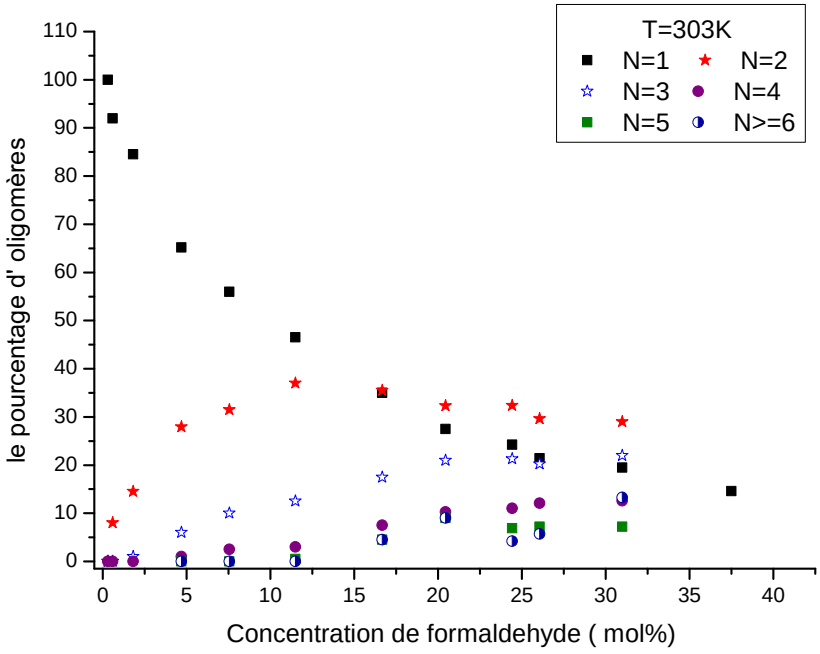


FIGURE 3.4 – *Distribution d'oligomères dans les solutions aqueuses de formaldéhyde, exprimée en nombre de molécules de CH_2O dans $HO(CH_2O)_nH$, en fonction de la fraction molaire de formaldéhyde dissoute. Nous avons employé les données rapportées par Le Botlan et al. [150]*

La même conclusion peut être tirée de l'étude effectué par Lebrun *et al.* [151] en employant la spectroscopie micro-Raman. Sur les figures (3.5) et (3.6) des spectres Raman correspondant aux solutions aqueuses de formaldéhyde à température ambiante sont présentés en fonction de la fraction molaire de H_2CO dissoute [151]. La

région spectrale correspondante aux modes de vibrations C-O (850 - 1110 cm^{-1}) dépend fortement de la concentration en formaldéhyde. Pour chaque mode de vibration symétrique et antisymétrique C-O deux bandes spectrales ont été trouvées. Une bande est liée à la présence des groupes C-O-C (ν_s= 910 cm^{-1} et ν_{as}= 1040 cm^{-1} voir la figure (3.6)) dans les chaînes d'oligomères et la deuxième correspond aux groupes C-OH (ν_s= 933 cm^{-1} et ν_{as} = 1059 cm^{-1}) situés à l'extrémité des chaînes d'oligomères $HO(CH_2O)_nH$. Un changement progressif dans l'évolution d'intensité des bandes correspondant aux modes de vibrations des groupes C-O-C se produit au dessus de la concentration en formaldéhyde de 15 mol %. Ce changement indique l'apparition de chaînes d'oligomères plus longues, avec un nombre des groupes C-O-C plus élevé.

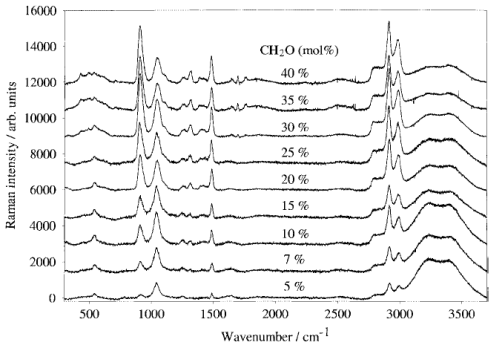


FIGURE 3.5 – *Spectres Raman des solutions aqueuses de formaldéhyde à T=293 K en fonction de la concentration de formaldéhyde dans le liquide [151].*

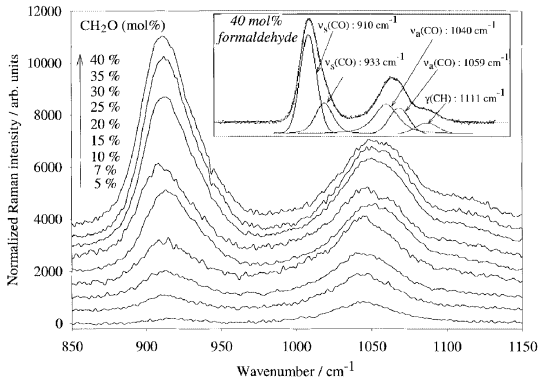


FIGURE 3.6 – *Évolution des bandes Raman correspondant aux modes de vibration C-O en fonction de la concentration du formaldéhyde dans le liquide [151]. ν_s= 910 cm^{-1} et ν_s= 933 cm^{-1} correspondent au mode de vibration symétrique et ν_{as}= 1040 cm^{-1} et ν_{as} = 1059 cm^{-1} correspondent au mode de vibration anti-symétrique.*

3.5 Concentration de H_2CO dans la phase gaz à l'équilibre liquide vapeur des solutions faiblement concentrées

Notre étude a été étendue à l'analyse d'équilibre liquide vapeur des solutions faiblement concentrées en formaldéhyde, comprises dans la gamme de fraction molaire allant de 10^{-5} à 10^{-2}. Cette démarche a été motivée par la nécessité d'avoir plus d'informations sur la solubilité du formaldéhyde dans des gammes de concentrations d'intérêt atmosphérique. Les mesures dans cette gamme de concentrations ont été effectuées seulement par la spectroscopie d'absorption en infrarouge qui possède une sensibilité de mesure allant jusqu'à une concentration de formaldéhyde de ∼10 ppb en phase gazeuse. La figure (3.7) (et le tableau 3.2) présente les résultats obtenus

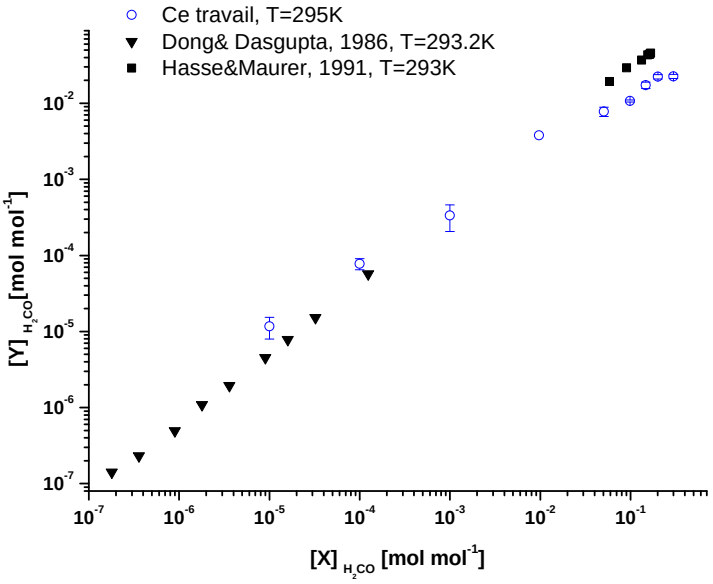


FIGURE 3.7 – *Fraction molaire de formaldéhyde dans la phase gaz à l'équilibre liquide vapeur en fonction de la fraction de H_2CO dissoute dans l'eau pour des solutions faiblement concentrées. Des données de la littérature sont rapportées pour comparaison [131, 140]*

ainsi que les données rapporté par Dong et Dasgupta [140] pour des basses concentrations en formaldéhyde dans la phase liquide. Nous pouvons remarquer un assez bon accord entre nos résultats et leurs données. Les petites différences observées sont dues à la différence de température entre les deux études et aussi aux techniques de mesures différentes. Dans leur étude Dong et Dasgupta [140] utilisent une méthode basée sur la saturation en gaz pour collecter le H_2CO gazeux à l'équilibre liquide vapeur. L'analyse de l'échantillon collecté dans une cartouche contenant un absorbant

composé d'acétylacétone, acide acétique et acétate d'ammonium, est ensuite fa ite par fluorescence. Ces données sont ensuite exploitées pour dériver des informations sur la solubilité du formaldéhyde dans l'eau qui dans notre travail est exprimée à travers la constante de Henry.

3.5.1 Y_{H_2CO} et la constante de Henry à T = 295 K

La constante de Henry du formaldéhyde est définie comme le rapport de la concentration de formaldéhyde moléculaire dans la solution aqueuse [H_2CO] à sa pression partielle dans la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique :

$$H = \frac{[H_2CO]}{P_{H_2CO}}; [M/atm] \tag{3.7}$$

Puisque le formaldéhyde est hydraté à différents degrés dans l'eau, c'est la constante apparente de la loi de Henry qui est déterminée expérimentalement et est définie comme :

$$H^* = \frac{[H_2CO] + [CH_2(OH)_2]}{P_{H_2CO}}; [M/atm] \tag{3.8}$$

où [$CH_2(OH)_2$] est la concentration de méthylène glycol dans la solution.

La dépendance de la constante de Henry en fonction de la température est modélisée dans la plupart des cas par l'équation thermodynamique de van't Hoff exprimés par l'équation (3.9). Cette équation montre que H^* augmente quand la température diminue reflétant une plus grande solubilité lorsque la température diminue [156].

$$\frac{dlnH^*}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2} \tag{3.9}$$

où Δh est l'enthalpie de solvatation, R la constante des gaz parfaits et T la température. Parce que Δh est aussi dépendante de la température cette équation est valable seulement sur des gammes de températures limitées quand l'enthalpie de solvatation est supposée constante. Souvent, pour la corrélation de données expérimentales une forme simplifiée de l'équation de van't Hoff est employée [157] :

$$lnH^* = A - \frac{B}{T} \tag{3.10}$$

où A (sans dimension) et B (Kelvin) vont être assimilés aux paramètres obtenus par le fit de la courbe expérimentale ln H^* = f (1/T). En connaissant B on peut accéder ensuite à l'énergie de solvatation pour la gamme de température étudiée. La température domine souvent comme paramètre principal avec une influence significative sur les valeurs de H, mais il existe une série de paramètres qui peuvent avoir aussi un effet non négligeable sur la constante de Henry comme le pH - important pour

les composés qui dissocient en grande partie dans l'eau [157] ou la présence de sels dans l'eau qui, en fonction du composé étudié, peut augmenter ou diminuer la solubilité [142]. Par exemple pour le formaldéhyde, Allou [158] a trouvé que la solubilité de ce composé dans l'eau salée à ∼0.6 M (mimant l'eau de mer entre 273 et 293 K) est diminuée de 34 % mais que la présence de l'acide nitrique n'pas d'influence sur la constante de Henry.

Les valeurs de H déterminées dans notre étude sont présentées dans le tableau (3.3) avec des données de la littérature reparties en fonction de la température et de la gamme de concentration. Dans notre étude nous avons trouvé une dépendance entre la concentration de formaldéhyde en phase gaz avec la fraction molaire de H_2CO dissoute en liquide, qui va se traduire dans une dépendance entre la constante de Henry et la concentration de formaldéhyde dans le liquide. Nos résultats indiquent une diminution de la solubilité une fois que la fraction molaire de formaldéhyde dissoute dans l'eau diminue. Cette tendance a été trouvée aussi par Dong et Dasgupta [140] qui ont étudié l'équilibre liquide vapeur à T = 293 K sur une gamme de concentration qui s'étend jusqu'a 10 μM. Pour ces auteurs ce qui est inattendu n'est pas cette dépendance de Y_{H_2CO} en fonction de la concentration mais l'absence d'une convergence vers une valeur constante lorsque les solutions deviennent très diluées. La limite de détection pour les techniques expérimentales utilisées dans leur étude et dans la nôtre ne permet pas d'abaisser encore la concentration dans les solutions pour que cette tendance soit élucidée. En revanche, pour les mêmes gammes de concentrations aucune dépendance en concentration n'a pas été trouvée dans les études publiées par Zhou et Mopper [142] ou Betterton et Hoffmannn [141]. Si on compare nos résultats par gamme de concentration et par température nos résultats sont en dessous des données qui sont rapportées dans la littérature. De toutes les données nous sommes le plus proche de la constante de Henry obtenue par Betterton et Hoffman dans la gamme 10^{-4} - 10^{-3} mol/L à T= 298 K.

Temperature (K)	Gamme de concentration (mol/L)	H (mol/L·atm)	Ref
298	(1-8,9)x10^{-4}	3226± 202	Dong [140]
298	10^{-3} - 10^{-2}	2970± 690	Betterton [141]
298	10^{-5} - 10^{-4}	3400±300	Zhou [142]
298	1,16x10^{-3}	5413	Seifioglu [159]
298	5x10^{-4}	3500±600	Allou [158]
295	10^{-4} - 10^{-3}	4296± 294	Dong [140]
295	1,16x10^{-3}	5725	Seifioglu [159]
295	**5,5x10^{-4}**	**1840±240**	**ce travail**
295	**5,5x10^{-3}**	**2830±370**	**ce travail**
295	**5,5x10^{-2}**	**6440±840**	**ce travail**
293	5x10^{-4}	5000±800	Allou [158]
293	(1-5)x10^{-5}	3734± 664	Dong [140]
293	(1-8,9)x10^{-4}	4574± 356	Dong [140]
293	(1,8-6.8)x10^{-3}	5160± 315	Dong [140]

TABLE 3.3 – Comparaison des valeurs expérimentales des constantes de Henry du formaldéhyde avec les travaux rapportés dans la littérature

3.5.2 Y_{H_2CO} et la constante de Henry à T = 273 K

Notre étude s'est tournée vers l'analyse d'équilibre liquide vapeur des solutions diluées à T= 273K. Notre équipe dispose d'une chambre froide équipée avec deux enceintes qui peuvent être réglées à des températures différentes avec un précision de ± 1 °C : une où la température peut être ajustée entre -4 et +10 °C et une autre enceinte où la température peut aller de - 30 à 0 °C. Le montage expérimental d'équilibre est introduit dans la chambre froide et l'échantillonnage du gaz au dessus du liquide se fait à l'intérieur à T= 0°C. L'analyse à T= 273 K s'est avérée particulièrement difficile parce que nous avons rencontré des problèmes de condensation de la vapeur sur les parois du montage expérimental et surtout sur les parois du ballon en verre utilisé pour le prélèvement de la vapeur. Dans ce cas la détection révèle des concentrations très élevées de formaldéhyde. La condensation apparaissait de façon aléatoire dans le temps. Nous avons supposé que ceci est dû au système de ventilation de la chambre froide qui crée des courants d'air autour du montage expérimental et ainsi des points plus froids sur le ballon où la vapeur va se condenser. Suite à ces problèmes nous avons isolé le montage et le ballon avec de la laine de verre. Ceci a réduit la fréquence d'apparition de la condensation. Une attention importante doit être aussi consacrée au nettoyage du système, pour éviter les artéfacts qui peuvent apparaître à cause du collage du formaldéhyde sur les parois du montage. Ceci est

effectué par des cycles de pompage-remplissage à l'argon.

Les résultats obtenus pour la fraction molaire à cette température sont représentés sur la figure (3.8). Pour les solutions aqueuses avec une fraction molaire au-dessus de 10^{-4} mol·mol^{-1} , le H_2CO en phase gaz diminue avec la concentration aqueuse en se comportant comme attendu lors de l'étude à T=295 K. Cependant à $[X_{H_2CO}]=$ 10^{-4} mol·mol^{-1} une croissance inattendue de la fraction molaire de formaldéhyde dans la phase gaz a lieu. Ensuite la concentration de formaldéhyde à l'équilibre liquide vapeur semble converger vers une valeur constante lorsque la concentration est plus petite que $[X_{H_2CO}]=$ 10^{-5} mol·mol^{-1} . Nous sommes dans l'impossibilité d'utiliser la méthode actuelle pour l'expérimentation au-dessous des concentrations étudiées pour confirmer cette tendance.

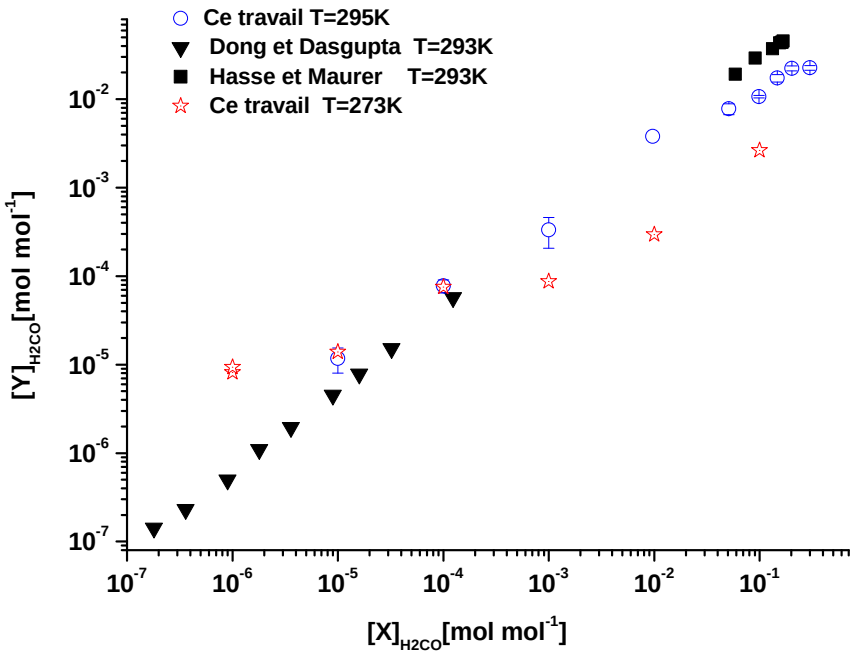


FIGURE 3.8 – *Fraction molaire de formaldéhyde dans la phase gaz à l'équilibre liquide vapeurs à T=273K en fonction de la fraction de H_2CO dissoute dans l'eau pour des solutions faiblement concentrées. Des données de la de littérature sont rapportées pour la comparaison [131, 140]*

Le point de congélation de l'eau est abaissé par la présence des molécules de formaldéhyde ce qui fait que les solutions aqueuses restent liquides à T= 273K. La dilution continue des solutions rend l'eau de plus en plus proche de son point de congélation et les molécules commencent à s'organiser dans une structure plus compacte et plus proche de celle de la glace.

Phase liquide		Phase gazeuse			
X^a (mol·mol^{-1})	X (mol/L)	P_{total} (Torr)	Y^b_{IR} (mol·mol^{-1})	$P^{VLE}_{H_2CO}$ (Torr)	$P^{VLE}_{H_2CO}$ (atm)	H (M/atm)
10^{-6}	5,56 x 10^{-5}	4,86	8,74x10^{-6}± 8,7x10^{-7} (3)	4,25x10^{-5}	5,58x10^{-8}	996 ± 130
10^{-5}	5,56 x 10^{-4}	4,83	1,39x10^{-5}± 1,4x10^{-6} (3)	6,71x10^{-5}	8,83x10^{-8}	6296 ± 830
10^{-4}	5,55 x 10^{-3}	4,93	7,5x10^{-5}±7,5x10^{-6} (3)	3,70x10^{-4}	4,87x10^{-7}	11396 ± 1500
10^{-3}	5,55 x 10^{-2}	4,85	8,69x10^{-5}± 8,6x10^{-6} (3)	4,08x10^{-4}	5,55x10^{-7}	100 000 ± 13000
9,7x10^{-3}	5,52 x 10^{-1}	5,11	2,96x 10^{-4}± 2,9x10^{-5} (3)	1,51x10^{-4}	1,99x10^{-6}	277 387 ± 36400

TABLE 3.4 – Pression totale et concentration de H_2CO dans la phase gaz à l'équilibre liquide vapeur pour des solutions aqueuses de formaldéhyde avec différentes concentrations à T=273K. L'incertitude pour les mesures IR est estimée à 10% (calibration et stabilité du tube de permeation) ; le nombre de mesures est indiqué entre parenthèses. ^{a} : X = $\left[\chi^{VLE}_{H_2CO}\right]_{liq}$ est la fraction molaire de formaldéhyde dissoute dans le liquide . ^{b} : Y= $\left[\chi^{VLE}_{H_2CO}\right]_{gaz}$ est la fraction molaire de formaldéhyde dans la phase gaz.

Ceci peut avoir comme effet le rejet plus prononcé des molécules de formaldéhyde dans la phase gaz. La croissance inattendue de la fraction molaire dans la phase gaz observée à $[X_{H_2CO}]= 10^{-4}$ mol·mol^{-1} peut être la conséquence de ce phénomène.

A partir de ces données nous pouvons calculer la constante de Henry pour le formaldéhyde à T=273K. Toutes les données sont représentées dans le tableau (3.4). On peut remarquer de nouveau la dépendance de la constante de Henry avec la concentration. Les valeurs de H obtenues dans ce travail ne sont pas en total accord avec celles rapportées dans la littérature. Dans une étude récente effectuée avec une système d'équilibre dynamique (Inert Gas Stripping) et en utilisant la chromatographie en phase liquide à haute performance, Allou [158] trouve à T= 273 K une constante de Henry de 25000 M/atm pour une solution avec une concentration de 5x10^{-4} mol/L. Pour la même concentration en solution avec notre technique nous trouvons une constante de Henry de 6296 M/atm, presque quatre fois plus petite que leur valeur.

La dépendance en température de la constante de Henry nous indique que plus la température diminue plus la solubilité du formaldéhyde augmente, ce qui mène à des coefficients de Henry de plus en plus grands. Notre valeur indiquerait qu'à basse température la solubilité du formaldéhyde diminue, le composé organique se trouvant plutôt dans la phase gazeuse que dans le liquide. Bien sûr l'étude d'autres solutions aqueuses surfondues à des températures en dessous de zéro est nécessaire pour confirmer cette tendance. Une étude récente effectuée par Sieg et al. [160] encourage toutefois cette hypothèse. Dans leur étude la répartition des BTX (benzene, toluene, xylene), MTBE (methyl tert butyl ether) et ETBE (ethyl tert butyl ether) a été analysée en fonction de la température en utilisant la technique d'équilibre statique combinée à la chromatographie gazeuse et à la spectromètrie de masse. Les expériences ont été effectuées à des températures allant de 248 à 298 K. Ils ont observé que pendant le refroidissement des solutions aqueuses l'eau expulse les COVs et que les constantes de Henry dans la gamme T= 268-258 K diminuent quand la température diminue. Une plus forte diminution est observée lorsque les solutions se transforment en glace. Ce comportement inattendu marque un inversement dans la dépendance de H à la température par rapport aux températures positives et s'explique par les caractéristiques particulières des solutions surfondues et de la glace [160]. Pendant le refroidissement, les molécules d'eau dans les solutions vont s'organiser dans une structure analogue à la glace, ce qui fait que les molécules organiques vont se rassembler dans des régions moins ordonnées. Ces régions vont devenir de plus en plus petites une fois que la température décroît, menant à un plus grand transfert des composés organiques vers la phase gaz.

A ce moment peu d'informations existent au sujet de la solubilité des COV comme le formaldéhyde dans la glace. Il est ainsi difficile de déterminer le méca-

nisme d'incorporation de tels composés dans la neige et donc d'établir son rôle dans le transfert des composés organiques entre l'atmosphère et la surface terrestre. En l'absence des données expérimentales les chercheurs ont eu recours le plus souvent soit au calcul de la solubilité à partir des données obtenues par l'extrapolation des pressions partielles de formaldéhyde mesurées à plus hautes températures. En utilisant la solubilité extrapolée à partir des données d'équilibre obtenues à la température ambiante pour estimer la partition gaz-liquide à une plus basse température, Perrier *et al.* [8] ont déterminé la concentration de formaldéhyde retenue dans les particules de glace à T=258 K. Avec une constante de Henry de 121 000 M/atm, extrapolée à partir des donnés publiées par Betterton et Hoffmann [141], ils ont obtenu une valeur de 870 ppbw alors que la valeur mesurée dans la neige était de 6.5 ppbw. Ils en déduisent que le mécanisme d'incorporation dans la neige se produit hors équilibre et que il ne s'agit pas de l'adsorption. Cependant une erreur sur les données extrapolées peut conduire à une mauvaise interprétation. D'un autre coté si on calcule la constante de Henry avec les concentrations de formaldéhyde mesurées dans l'air au-dessus de la neige (P_{H_2CO} = 2.36 x 10^{-10} atm) et dans les particules de glace (X_{H_2CO} = 2.20 x 10^{-7} mol/L) nous obtenons une constante de Henry de 932 M/atm. Ceci indique que le formaldéhyde est soit très peu soluble dans la glace et dans les gouttelettes d'eau surfondue se trouvant dans les nuages mixtes, soit il est rejeté dans la phase gaz après le givrage pendant que l'équilibre thermodymanique avec l'atmosphère s'établit. D'autres études effectuées sur le terrain et dans le laboratoire indiquerait aussi une inversion de la dépendance de H à la température. Hutterli *et al.* [74] ont estimé à partir des mesures effectuées sur la neige et dans l'air interstitiel du manteau neigeux une constante de Henry de ∼450 M/atm à 243K tandis que Burkhart *et al.* [161] ont obtenu à partir des mesures en laboratoire H = 245±1 M/atm à T= 238 K, H = 93 ± 1,5 M/atm à T= 258 K et H =56 ±1,3 M/atm à T= 268 K. Perrier *et al.* [162] ont obtenu des valeurs de H = 134 à 190 M/atm à T= 258 K. Ces résultats ne sont pas en un bon accord les uns par rapport aux autres et les conditions de mesures hors équilibre sont souvent invoquées. Néanmoins, ils indiquent une gamme de valeurs pour les constantes de Henry plus fiable que celles obtenues par l'extrapolation des données mesurées à haute température.

3.5.3 Variation de la concentration du formaldéhyde dans la solution après l'équilibre liquide vapeur

Lors de l'analyse de l'équilibre liquide vapeur, nous avons mesuré la concentration de formaldéhyde dans la solution seulement avant le prélèvement du gaz au-dessus du liquide. Comme la concentration de formaldéhyde en liquide intervient dans le calcul de la constante de Henry, certaines questions peuvent se poser quant à l'impact du prélèvement sur la concentration du H_2CO dans le liquide après la mesure. Pour répondre à ces questions nous avons calculé $N^{gaz}_{H_2CO}$ - le nombre de moles de H_2CO prélevés lors de notre mesure - et ensuite nous avons déterminé quelle variation subit la concentration du formaldéhyde en liquide après la mesure. $N^{gaz}_{H_2CO}$ est calculé en utilisant la loi des gaz parfaits et en connaissant la pression partielle de formaldéhyde dans la phase gaz, le volume du gaz et la température. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau (3.5). En utilisant $N^{gaz}_{H_2CO}$ et le nombre de moles N_{H_2CO} dans la solution initiale (calculés avec $V_{solution}$ = 2,5 ml) nous pouvons trouver la concentration de formaldéhyde dans la solution après une mesure. On peut remarquer dans le tableau (3.5) que l'équilibre liquide vapeur à T = 295 K conduit à une variation de la concentration entre 0,5 et 1,8 % et que à T = 273 K nous avons une variation seulement pour les solutions les plus diluées (0,36 à 3,6 %). Excepté la solution avec X = 5,56 x 10^{-5} mol/L, on peut conclure que le prelevement de gaz n'affecte pas de manière significative la valeur de la constante de Henry.

Solution H_2CO		T = 295 K		T = 273 K	
X_1(mol/L)	N_{H_2CO} (mol)	$N^{gaz}_{H_2CO}$ (mol)	X_2 (mol/L)	$N^{gaz}_{H_2CO}$ (mol)	X_3 (mol/L)
5,56 x 10^{-5}	1,39 x 10^{-7}			4,99 x 10^{-9}	5,36 x 10^{-5}
5,56 x 10^{-4}	1,39 x 10^{-6}	2,50 x 10^{-8}	5,46 x 10^{-4}	7,89 x 10^{-9}	5,53 x 10^{-4}
5,56 x 10^{-3}	1,39 x 10^{-5}	1,62 x 10^{-7}	5,49 x 10^{-3}	4,35x 10^{-8}	5,54 x 10^{-3}
5,56 x 10^{-2}	1,39 x 10^{-4}	7,13 x 10^{-7}	5,52 x 10^{-2}	4,98 x 10^{-8}	5,56 x 10^{-2}
5,52 x 10^{-1}	1,38 x 10^{-3}	7,98 x 10^{-6}	5,49 x 10^{-1}	1,78 x 10^{-7}	5,52 x 10^{-1}

TABLE 3.5 – Concentration de formaldéhyde dans la phase liquide après le prélèvement du gaz pour les mesures de la constante de Henry. X_1 représente la concentration de formaldéhyde dans la solution avant l'équilibre liquide - gaz et X_{2-3} représente la concentration de formaldéhyde dans la solution après le prélèvement de gaz pour l'analyse. N_{H_2CO} représente le nombre de moles de formaldéhyde dans 2,5 ml de solution et $N^{gaz}_{H_2CO}$ représente le nombre de moles de formaldéhyde dans la phase gaz dans un volume de 2L.

3.6 Conclusion

En utilisant deux techniques indépendantes, la spectromètrie de masse et la spectroscopie d'absorption infrarouge par diode laser accordable, nous avons déterminé la concentration de H_2CO dans la phase gaz au dessus des solutions aqueuses de formaldéhyde à l'équilibre liquide vapeur à T= 295K et T= 273 K. Les deux techniques expérimentales permettent l'analyse directe du gaz collecté au dessus du liquide.

Dans un premier temps nous avons étudié l'équilibre liquide-gaz à T= 295 K pour les solutions concentrées contenant des fractions molaires de formaldéhyde entre 1-30 mol %. Pour cette gamme de concentration nous avons observé une corrélation entre la polymérisation du formaldéhyde, qui a lieu dans la solution et les fractions molaires mesurées, qui tendent vers un régime de saturation quand la fraction de H_2CO dissoute dans le liquide est $>$ 15 mol %. Les résultats obtenus serons ensuite utilisés pour estimer la quantité du formaldéhyde piégé dans la glace pour des films formés par condensation de la phase gazeuse collectée au-dessus du liquide à l'équilibre liquide gaz. La manière de déterminer la fraction molaire de formaldéhyde incorporé dans la glace obtenue par co-condensation et l'analyse par la diffusion Raman seront présentées dans le chapitre suivant.

A la même température nous avons aussi mesuré la concentration de formaldéhyde dans la phase gaz au-dessus des solutions contenant une fraction molaire de H_2CO de 10^{-5} à 10^{-2}. Cette étude a été motivée par l'intérêt de connaître la répartition du formaldéhyde entre le gaz et le liquide pour des gammes de concentrations ayant un intérêt atmosphérique. Les résultats obtenus ont été utilisés pour calculer des constantes de Henry pour chaque concentration étudiée. Pour la même gamme de concentration nous avons étendu notre étude et nous avons mesuré la fraction molaire de formaldéhyde au dessus des solutions à T = 273 K. Nous avons obtenu ainsi des résultats intéressants sur le comportement des solutions à basse température et nous avons observé qu'il y a apparemment un rejet des molécules de formaldéhyde dans la phase gaz.

En perspective il faudrait approfondir l'étude à T = 273 K et pour mieux comprendre le comportement des solutions à basse température il faudrait que l'équilibre liquide vapeur soit aussi analysé à des températures positives, proches de zéro (T= 278-276 K), mais aussi à des températures en dessous de zéro (T = 268-258 K). Un autre point intéressant à basse température serait d' analyser la phase gaz tout de suite après la congélation des solutions aqueuses surfondues et après un certain temps d'équilibre entre le solide qui se forme et le gaz au-dessus, afin de voir dans quel sens s'établit l'équilibre thermodynamique. L'intérêt sera de voir si le formaldéhyde diffuse de la glace vers la phase gaz ou l'inverse, et ceci en fonction également de la taille des particules de glace formées.

Quatrième chapitre

Chapitre 4

Analyse Raman appliquée à l'étude des films de glace dopés en formaldéhyde

4.1 Introduction

Depuis quelques années, de nombreuses études scientifiques ont été dédiées à l'analyse des mécanismes d'incorporations des gaz traces dans la glace [1,73,163,164] motivées par le besoin de comprendre l'influence de la glace sur la chimie atmosphérique. Dans l'atmosphère, la glace se forme par condensation à partir de la phase gaz, par givrage ou par congélation des gouttelettes d'eau surfondues (voir chapitre 1, section 1.2.5). Lors de leur formation les cristaux de glace peuvent aussi piéger des gaz traces dans leur volume ou à leur surface. Que ce soit en surface ou en volume, les interactions gaz-glace peuvent influencer la chimie atmosphérique à travers des réactions chimiques catalysées par la surface de la glace ou par des échanges de gaz traces entre la glace et l'atmosphère. Un des exemples les plus célèbres qui résulte d'interactions gaz-glace est la découverte de la destruction de l'ozone dans la stratosphère Antarctique où la surface de glace des nuages polaires stratosphériques favorise la libération en phase gaz des molécules de chlore, renommées pour leur implication dans la destruction de l'ozone [2].

Le formaldéhyde présent à l'état de traces dans l'atmosphère est connu pour jouer un rôle important dans la chimie atmosphérique. Comme présenté dans le premier chapitre (voir section 1.5.3) il existe des preuves certaines pour les émissions de formaldéhyde provenant du manteau neigeux dans les régions polaires [4] et les concentrations mesurées ne peuvent être expliquées seulement par la chimie en phase gazeuse [75]. Le rôle de la glace dans la production et la destruction du formaldéhyde semble être non négligeable. Différents mécanismes ont été proposés

pour rendre compte de la quantité de formaldéhyde mesurée dans les régions polaires. Les questions soulevées dans ce contexte concernent l'influence du taux de croissance de la glace, l'adsorption/désorption, la photolyse et dans quelle mesure la diffusion du gaz dans la glace affecte la composition de la phase gaz [8].

D'un autre coté le formaldéhyde présente aussi un intérêt du point de vue astrophysique, car ce composé a été trouvé en grandes quantités dans les milieux interstellaires [87]. Dans ce milieu, les grains de glace se forment principalement par la co-condensation de l'eau avec les espèces gazeuses interstellaires (H_2CO, CH_3OH, NH_3 ou CO). Comme les conditions sont très différentes de celles rencontrées sur terre, il existe une probabilité non négligeable pour la formation et l'existence d'hydrates [165, 166]. Dans ce contexte, l'intérêt règne autour des réactions chimiques qui ont lieu dans les grains de glace sous l'effet des rayons cosmiques et des irradiations UV [88]. L'intérêt se porte également sur l'influence des processus thermiques et leurs implications sur les changements structuraux et chimiques qu'ils peuvent engendrer dans ces solides glacés [87–89].

Suivant le mode d'incorporation, le formaldéhyde reste piégé dans la glace sous différentes formes. Dans la glace formée par co-condensation, Ripmeester *et al.* [101] ont observé par la diffraction des rayons X et par RMN la formation d'un clathrate hydrate de formaldéhyde. Un clathrate hydrate est constitué de molécules d'eau formant un réseau périodique de cages, appelé en anglais "host", à l'intérieur desquelles une ou plusieurs molécules de gaz, appelées "guest" peuvent bouger librement (voir la section 4.2). En effet, la formation de ces types de structures a été observée lors du recuit des films de glace amorphe obtenus par la co-déposition des mélanges H_2O-gaz à basses températures (souvent en dessous de 100K) [98]. Ripmeester *et al.* [101] ont obtenu à 77 K un co-dépôt avec une composition H_2O-H_2CO 6 :1 et lors du recuit la transformation du solide dans une structure clathrate hydrate a lieu à T = 150 K. Ainsi les molécules de formaldéhyde se retrouvent isolées dans les différentes cages de la structure clathrate. La situation est différente quand la glace se forme par la congélation des solutions aqueuses de formaldéhyde. En phase aqueuse le formaldéhyde est hydraté sous forme d'oligomères qui vont se retrouver dans le solide lors de la congélation. Ainsi Chazallon *et al.* [167] ont identifié par diffusion Raman la formation de deux structures cristallines différentes dans lesquelles les chaînes d'oligomères forment des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Il semble donc que dans un co-dépôt la formation d'une structure clathrate de H_2CO exige moins d'énergie que le processus de polymérisation-dépolymérisation [101]. Un comportement similaire a été rapporté pour le système éthanol - eau [168] dont les hydrates formés par dépôt à partir de la phase vapeur présentent une structure différente par rapport à ceux obtenus par la congélation des solutions aqueuses.

Dans ce chapitre, avec l'aide de la spectroscopie Raman, nous nous intéressons à

l'incorporation du formaldéhyde dans la glace par le processus de co-condensation. Les mélanges H_2O-H_2CO sont collectés au-dessus des solutions aqueuses de formaldéhyde et ont été calibrés par la spectrométrie de masse (Chapitre 3). Dans ce travail les mélanges gazeux sont beaucoup plus dilués que dans la précédente étude rapportée par Ripmeester *et al.* [101] et un suivi in-situ de l'influence de l'environnement gazeux sur les films obtenus a été effectué. Ainsi, la diffusion Raman a été utilisée pour collecter des informations sur la forme dans laquelle le formaldéhyde est piégé dans la glace, quelles sont les transformations structurales que sa présence provoque dans le volume de la glace et comment le solide formé par co-condensation évolue avec la température. Les résultats obtenus et qui sont présentés dans ce chapitre, ont fait l'objet d'une publication dans "Physical Chemistry Chemical Physics" [169]. La dernière partie du chapitre est consacrée à l'étude de la glace cristalline exposée au formaldéhyde gazeux.

4.2 Quelques généralités sur la structure des clathrates hydrates

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, un clathrate hydrate est constitué de molécules d'eau formant un réseau périodique de cages, à l'intérieur desquelles, des molécules de gaz peuvent bouger librement. Les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes tandis que les molécules de gaz sont piégées à l'intérieur des cages par des forces d'interaction de type van der Waals. La structure restera stable grâce à l'occupation des cages par des molécules de gaz. Il faut aussi dire que pour former une structure stable il n'est pas nécessaire que toutes les cages soient occupées. Comme seulement un certain pourcentage de cages doit être occupé par des molécules de gaz pour en assurer sa stabilité, ces composés ne sont pas stoechiométriques.

Les clathrates observés lors du recuit d'un film amorphe obtenu par co-condensation cristallisent principalement en deux types de structures cubiques, connues comme type I et type II. La structure type I possède une maille composée de 46 molécules d'eau. La maille élémentaire est formée de deux petites cages et de six grandes cages. Les petites cages forment un dodécaèdre constitué de 12 faces pentagonales, d'ou la notation 5^{12}, que l'on trouve dans la littérature et les grandes cages sont formées de 12 faces pentagonales et de deux faces hexagonales parallèles (notation $5^{12}6^2$). Une molécule de gaz enfermée à l'intérieur d'une petite cage est entourée par 20 molécules d'eau, alors que dans une grande cage, elle est entouré de 24 molécules d'eau. Le diamètre d'une molécule enfermée dans ces cages ne doit dépasser 0.5 nm pour une petite cage et 0.55 nm pour une grande cage [98].

La structure type II possède 136 molécules d'eau par maille. Dans ce cas la maille élémentaire se compose de 16 petites cages et de 8 grandes cages. Les petites cages, semblables à celles de la structure I, forment un dodécaedre constitué de 12 faces pentagonales (5^{12}) tandis que les grandes cages forment un hexakaidécaèdre constitué de 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales ($5^{12}6^4$). Une molécule de gaz enfermée à l'intérieur d'une petite cage est entourée par 20 molécules d'eau, comme pour le type I, alors que dans une grande cage, elle est entourée par 28 molécules d'eau. La grande cage de la structure II peut accommoder des molécules avec des diamètres jusqu'à 0,66 nm [98]. Si une seule espèce gazeuse est présente dans la structure les hydrates sont nommés des hydrates simples. Quand une deuxième espèce est présente on parle des hydrates mixtes et des hydrates doubles. Dans un hydrate double les deux espèces occupent chacune un seul type de cage tandis que dans un hydrate mixte les molécules sont en compétition pour l'occupation du même type de cage.

4.3 Concentration de formaldéhyde dans un film de glace

La quantité d'un gaz trace incorporée dans la glace lors de la croissance d'un cristal de glace est souvent le résultat d'une combinaison de processus cinétiques et thermodynamiques. Dominé et Thibert [163] ont proposé un mécanisme physique qui permet l'estimation de la fraction molaire d'un gaz trace dans la glace en fonction de la vitesse de croissance de la glace et des propriétés du gaz. D'après ce modèle, quand la vitesse de croissance est élevée, la composition de la glace est déterminée par la cinétique de co-condensation. Dans cette approche on doit tenir compte du nombre de molécules de gaz venant frapper la surface de la glace. Ce flux de molécules qui viennent frapper la surface, suivi du collage à la surface est donné par la théorie cinétique des gaz et peut s'exprimer par la relation :

$$\Phi_{gaz} = \alpha_{gaz} \frac{P^v_{gaz}}{\sqrt{2\pi m_{gaz} kT}} \tag{4.1}$$

où P^v_{gaz} est la pression de la phase gaz à la température T, m_{gaz} représente la masse de la molécule et k est la constante de Boltzman. α_{gaz} est le coefficient d'accommodation massique du gaz sur la surface et représente la probabilité qu'un choc moléculaire du gaz sur l'interface gaz/solide soit suivi de son incorporation (section (1.5.1)). Si la composition de la glace est imposée par cette cinétique de condensation, la fraction molaire incorporée sera donc :

$$X^{cin}_{gaz-solide} = \frac{\Phi_{gaz}}{\Phi_{H_2O}} = \frac{P^v_{gaz}}{P^v_{H_2O}} \frac{\alpha_{gaz}}{\alpha_{H_2O}} \sqrt{\frac{M_{H_2O}}{M_{gaz}}} \tag{4.2}$$

Par contre, quand la vitesse de croissance est lente c'est la thermodynamique de la solution solide gaz - glace qui permet l'estimation de la fraction molaire du gaz incorporée dans la glace [170] :

$$X^{eq}_{gaz-solide} = (A_0 exp(\frac{-\Delta h^s_{gaz}}{RT}))^{-1/n} (P_{gaz})^{1/n} \tag{4.3}$$

où T est la température, Δh^s_{gaz} est l'enthalpie molaire de sublimation, A_0 une constante et n représente le nombre d'entités créées lors de l'incorporation du gaz dans la glace .

Toutefois, dans de nombreux cas, les deux processus cinétique et thermodynamique contribuent à l'établissement de $X_{gaz-solide}$. Dominé et Thibert mentionnent que dans les conditions atmosphériques, la croissance des cristaux de glace est un processus discontinu et la structure cristalline se développe par propagation des marches moléculaires (ou atomiques). Ces marches peuvent être générées par nucléation homogène ou par des défauts de surface. Dans un tel mécanisme de croissance, une nouvelle marche d'épaisseur h est déposée toutes les τ secondes et la composition $X_{gaz-solide}$ de cette couche est déterminée par la cinétique de condensation. Cette couche de composition $X^{cin}_{gaz-solide}$ est hors équilibre puisque sa composition est différente de $X^{eq}_{gaz-solide}$. La diffusion à l'état solide peut cependant faire évoluer la composition de cette couche d'épaisseur h pendant le temps τ avant que la couche suivante soit à son tour déposée. Une fois que la marche suivante est déposée, la quantité totale de gaz dissout dans la couche inférieure ne peut plus évoluer car elle est isolée de sa source gazeuse. La concentration de gaz dissout dans la couche va être donnée par [170] :

$$X_{gaz-solide} = X^{cin}_{gaz-solide} + \frac{X^{eq}_{gaz-solide} - X^{cin}_{gaz-solide}}{h} \int_0^h erfc(x/2\sqrt{D_{gaz}\tau})dx \tag{4.4}$$

Dans ce modèle d'incorporation de gaz dans la glace les paramètres qui déterminent la composition de la glace sont le coefficient de diffusion du gaz D_{gaz}, la hauteur de marche h et la vitesse de croissance de la glace. Avec ce modèle les auteurs ont pu évaluer les mécanismes d'incorporation dans la glace de HCl et HNO_3. Le tableau (4.1) présente une comparaison des teneurs en chlore et en nitrate (fraction molaire) observées dans la neige fraîche avec les teneurs calculées à T=258K en supposant l'incorporation à l'équilibre thermodynamique et par co-condensation avec la vapeur d'eau.

	Neige fraîche ($mol \cdot mol^{-1}$)	Thermodymanique ($mol \cdot mol^{-1}$)	Co-condensation ($mol \cdot mol^{-1}$)
HCl	5 x 10^{-9}	2,6 x 10^{-7}	3,1 x 10^{-9}
HNO_3	3 x 10^{-8}	4,4 x 10^{-9}	9,1 x 10^{-10}

TABLE 4.1 – Comparaison des teneurs en chlore et en nitrate (fraction molaire) observées dans la neige fraîche avec les teneurs calculées en supposant l'incorporation à l'équilibre thermodynamique et par co-condensation avec la vapeur d'eau (données issues de la ref [170])

On observe que l'incorporation du HCl est contrôlée par la cinétique de co-condensation ce qui est en accord avec les mesures sur le terrain et avec la constante de diffusion de l'ordre de 10^{-12} cm^2/s [163] qui met en évidence que l'équilibre thermodynamique ne peut pas s'effectuer pendant le temps τ avant qu'une nouvelle couche soit déposée. En revanche, pour HNO_3, en supposant un mécanisme d'incorporation par co-condensation, ils ont calculé des concentrations très inférieures à celles observées sur le terrain et il résulte que c'est plutôt une incorporation généralement proche de l'équilibre qui a lieu. Ceci est en accord avec la plus rapide cinétique de diffusion (D= 10^{-10} cm^2/s) de HNO_3 dans la glace.

Les films H_2O-H_2CO analysés dans notre travail sont obtenus avec une vitesse de croissance très élevée. En tenant compte du modèle d'incorporation décrit ci-dessus nous allons appliquer la cinétique de condensation pour estimer la fraction molaire de H_2CO incorporée dans la glace. En tenant compte du flux de molécules venant frapper la surface froide et de la pression partielle du dopant, nous avons obtenu l'expression suivante pour le calcul de $X_{H_2CO}(s)$ (exprimé en fraction molaire de formaldéhyde dans le solide) :

$$X_{H_2CO}(s) = \frac{n_{H_2CO}}{n_{H_2CO} + n_{H_2O}} = \frac{1}{1 + \frac{\Phi_{H_2O}}{\Phi_{H_2CO}}} \tag{4.5}$$

où n_i représente le nombre de molécules de l'espèce gazeuse et Φ_i le flux des molécules qui viennent frapper la surface.

En remplaçant les expressions de Φ_i données par l'équation (4.1) dans l'équation (4.5) nous obtenons l'expression suivante pour la fraction molaire de formaldéhyde incorporée dans la glace :

$$X_{H_2CO}(s) = \frac{1}{1 + \frac{P^v_{H_2O}}{P^v_{H_2CO}} \frac{\alpha_{H_2O}}{\alpha_{H_2CO}} \sqrt{\frac{M_{H_2CO}}{M_{H_2O}}}} \tag{4.6}$$

En utilisant les données expérimentales obtenues en étudiant l'équilibre liquide vapeur (voir Chapitre (3)) nous pouvons estimer la fraction molaire de H_2CO piégée dans le solide formé par co-condensation. Le coefficient d'accommodation de la

Solution aqueuse	Phase gaz			Phase solide
X_{H_2CO} mol·mol^{-1}	Y $_{H_2CO}$ mol·mol^{-1}	P_{H_2CO} Torr	P_{H_2O} Torr	X_{H_2CO}(s) mol·mol^{-1}
0,05	0,78 x 10^{-2}	0,14	18,85	6 x 10^{-3}
0,1	1,07 x 10^{-2}	0,19	18,10	8,3 x 10^{-3}
0,15	1,73 x 10^{-2}	0,31	17,68	13,4 x 10^{-3}
0,20	2,23 x 10^{-2}	0,39	17,50	17,3 x 10^{-3}
0,30	2,26 x 10^{-2}	0,37	16,22	17,5 x 10^{-3}

TABLE 4.2 – Valeurs de la fraction molaire de formaldéhyde en phase gaz prélevée au dessus de solutions aqueuses et estimation de la fraction molaire en phase solide. Les fractions molaires en phase gaz ont été déterminées par mesures en spectromètrie de masse (voir Chapitre (3))

molécule d'eau sur la glace a été mesuré par Haynes *et al.* [171] pour une gamme de température allant de 20 à 185 K et à T= 88 K, ils ont mesuré $\alpha_{H_2O} = 1$. Le coefficient d'accommodation du formaldéhyde n'est pas connu, mais à une si basse température de dépôt nous faisons l'hypothèse qu'il est aussi égal à l'unité. Cette hypothèse est soutenue par l'analyse des films minces de formaldéhyde effectuée par désorption thermique programmée, qui montre qu'un film de H_2CO est stable jusqu'à une température de 105 K. Après 105 K la désorption de molécules de formaldéhyde commence et l'évaporation complète du film a lieu à 117 K (voir le chapitre 5, section (5.4)). Les valeurs obtenues avec ce calcul en utilisant la relation (4.6) sont présentées dans le tableau (4.2).

4.4 Analyse Raman des co-dépôts H_2O - H_2CO

4.4.1 Étude des co-dépôts sous vide

Les films de glace contenant du formaldéhyde sont obtenus par co-condensation de la vapeur collectée au-dessus des solutions aqueuses de formaldéhyde sur un substrat froid à T = 88 K (voir section 2.3.5.2). En faisant varier la concentration des solutions nous pouvons obtenir des films de glace avec des concentrations en formaldéhyde dans la gamme 0,6 - 1,75 mol %. La figure (4.1) présente l'évolution en température des spectres Raman, dans la région spectrale 2700-3800 cm^{-1}, correspondant à un film de glace contenant 0,83 mol % de H_2CO, obtenu par le dépôt de la phase gaz d'une solution aqueuse de formaldéhyde de 10 mol %.

Immédiatement après le dépôt à T=88K on observe une large bande située autour de 2829 cm^{-1} qui peut correspondre au mode d'élongation C-H des molécules de formaldéhyde piégés dans la glace. Dans la même région spectrale, le formaldé-

hyde gazeux présente une bande intense à 2780 cm^{-1} [172]. Cette bande spectrale large indique qu'une phase amorphe s'est formée à 88 K. Une conclusion semblable est tirée de l'observation de la bande à ∼3115 cm^{-1} qui correspond au mode d'élongation symétrique de la liaison O-H des molécules d'eau (voir la section 2.3.4.2). Cette bande a une largeur à mi-hauteur de ∼60 cm^{-1}, valeur qui est beaucoup plus grande que celle attendue pour une glace cristalline qui est de ∼30 cm^{-1} [173]. Quand la température du film augmente de 88 K jusqu'à ∼118 K, ν_{OH} augmente de 3113 cm^{-1} à 3118 cm^{-1} et la bande large correspondante à H_2CO est décalée de ∼2829 cm^{-1} à ∼2800 cm^{-1}. Ceci indique qu'un réarrangement moléculaire prend place même à cette température. La mobilité des molécules d'eau semble être modifiée par la présence des molécules de H_2CO qui présente un moment dipolaire élevé [174, 175]. À ce stade, nous suggérons que les spectres correspondent à H_2CO distribué aléatoirement et sous forme moléculaire dans la glace amorphe.

Au-dessus de T= 120 K, le signal de la bande à ∼2800 cm^{-1} diminue, indiquant que le formaldéhyde s'est évaporé. Ceci suggère que la majeure partie de H_2CO a été libérée dans la phase gazeuse pendant la transformation glace amorphe → glace cubique qui a lieu entre 118 et 128 K. Puis, la glace se sublime entre 198 K et 208 K sous une pression résiduelle de 10^{-3} Torr, laissant un résidu solide non cristallisé composé probablement d'unités moléculaires de H_2CO. Ce solide se sublime à ∼220 K. La formation d'un résidu pendant le chauffage d'un film de glace contenant du formaldéhyde est souvent attribuée à la formation du poly-oxymethylene (POM) connu aussi sous le nom de paraformaldéhyde, qui est en fait une des formes polymére du formaldéhyde. Schutte *et al.* [88] ont démontré que l'apparition du POM est souvent catalysé par la présence d'impuretés dans la glace en plus du formaldéhyde. En revanche, aucun résidu n'a été détecté dans l'étude d'un film de glace obtenu à partir d'un mélange gazeux H_2O : H_2CO 10 : 4 (∼28,6 mol%) au cours du chauffage jusqu'à 190 K effectué par les mêmes auteurs [88]. Sans l'action catalytique d'impuretés (par exemple des traces de NH_3) habituellement ajoutées dans les échantillons fabriqués en laboratoire afin de reproduire la glace interstellaire ou celle des comètes [87, 88], la polymérisation induite par la température (c'est à dire la formation de poly-oxymethylene) semble fortement limitée pour les mélanges solides ne contenant que de l'eau et du formaldéhyde. D'ailleurs, dans notre cas la formation de clathrate ne se produit pas, contrairement aux observations rapportées par Ripmeester *et al.* [101]. Nous étudions ci- dessous les raisons de ces différences.

Influence de la composition du mélange gazeux déposé

La composition du mélange gazeux varie dans notre étude de H_2O : H_2CO = 134 :1 à 43 : 1, composition qui est différente de celle utilisée dans l'étude de Rip-

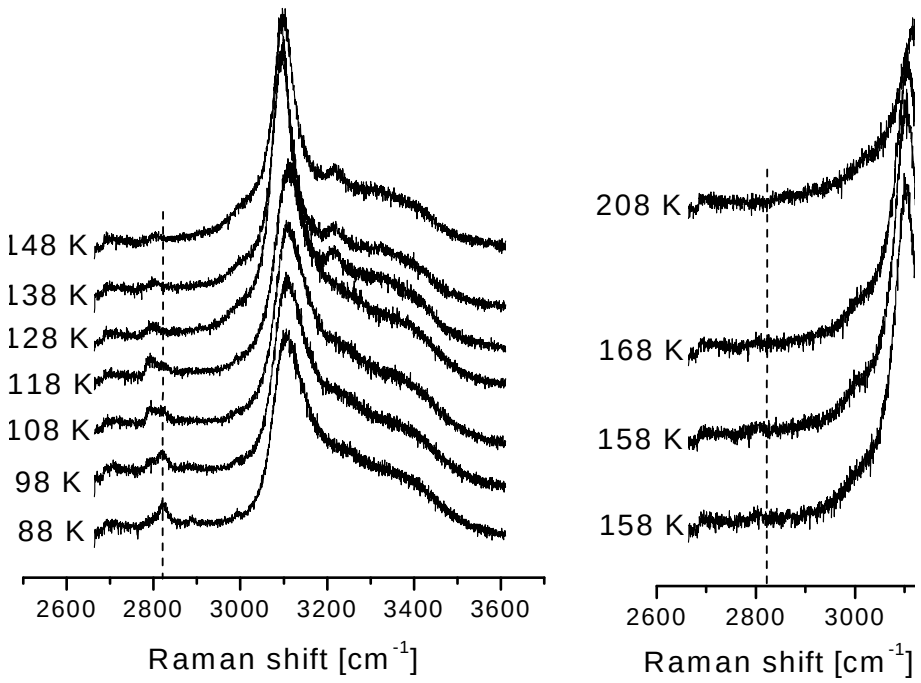


FIGURE 4.1 – *Spectres Raman d'un film de glace contenant 0,83 mol% H_2CO. Le film est obtenu par co-dépôt à T = 88 K du mélange gazeux H_2O : H_2CO collecté au dessus d'une solution aqueuse avec une concentration de 10 mol% de formaldéhyde. La ligne verticale pointillée indique la position de la bande correspondante au mode de vibration C-H associé aux molécules de formaldéhyde. Les deux petites bandes qui peuvent être repérées à 2887 cm^{-1} et à 2993 cm^{-1} de 88 K à 118 K sont dues à des residues de formladehyde solide.*

meester *et al.* [101] où un mélange gazeux H_2O : H_2CO = 6 : 1 a été analysé . Pendant le chauffage de l'échantillon on s'attendait à ce que le rapport de mélange H_2O : H_2CO ré-équilibre et lorsque la glace cristallise à ce qu'une partie des molécules d'eau soit expulsée du solide amorphe. En conséquence, le mélange tendrait à atteindre le rapport approprié 6 : 1 H_2O : H_2CO requis pour la formation du clathrate sI. Cependant, un tel effet ne semble pas se produire et la cristallisation de la glace cause l'expulsion complète du H_2CO dans la phase gazeuse. Nous avons co-déposé dans la suite de nos expériences un mélange gazeux similaire à celui analysé par Ripmeester *et al.* (H_2O : H_2CO ∼6 : 1). Nous avons constaté que H_2CO réagit avec les molécules d'eau pour former un clathrate hydrate de formaldéhyde seulement quand le film est obtenu lors d'un dépôt plus long (une plus grande quantité

de matière est déposée). Les hydrates qui se forment de façon concomitante avec la glace cristalline ne sont pas stables sous vide et se décomposent en quelques minutes à 138 K . Des spectres enregistrés lors de ces expériences sont présentés dans la figure (4.2).

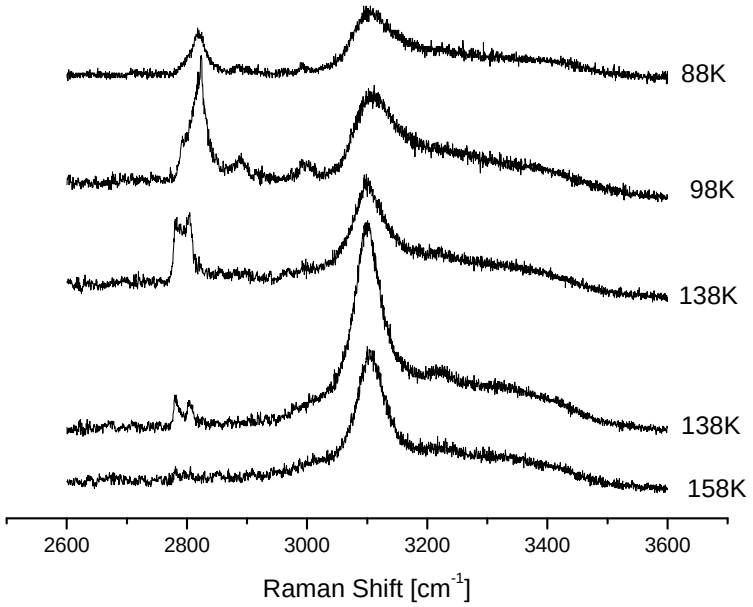


FIGURE 4.2 – *Spectres Raman d'un film de glace contenant 14 mol % H_2CO. Le film est obtenu par co-dépôt à T= 88 K d'un mélange 6 : 1 H_2O : H_2CO de vapeur d'eau et de formaldéhyde obtenu par la thermolyse du paraformaldéhyde solide. La présence du clathrate est repéré par les deux pics distincts à 2781 cm^{-1} et 2805 cm^{-1} (voir également plus loin dans ce chapitre)*

Influence de l'environnement gazeux sur le dépôt

Les conditions externes sont différentes dans les deux études : le vide est maintenu pendant le chauffage de nos mélanges, limitant de ce fait l'incorporation des molécules d'air dans la structure. Les mélanges de glace constitués par condensation peuvent présenter une surface poreuse qui est propice à l'incorporation de N_2 et de O_2 moléculaires et favorisent ainsi la formation de clathrates de N_2 et O_2 pendant le processus de chauffage [176]. Dans les expériences où un gaz est présent au-dessus de l'échantillon [101] on s'attend à ce que la surface de glace interagisse avec les molécules d'air à la pression atmosphérique pendant le protocole de chauffage. Nous

verrons plus tard dans la section 4.4.2.1 comment l'environnement gazeux peut influencer l'évolution d'un film de glace contenant du formaldéhyde.

4.4.2 Etude des co-dépôts sous une atmosphère d'azote

Nous avons vu dans la section précédente, que sous vide, la glace contenant du formaldéhyde ne subit pas de changement de structure particulier en plus de la transformation glace amorphe → glace cristalline. Le relâchement du formaldéhyde piégé dans la glace lors de la formation du film a lieu pendant la cristallisation. Afin de voir quelle influence a un environnement gazeux sur le comportement en température de ces films de glace nous avons procédé à une étude de co-dépôts H_2O-H_2CO sous une atmosphère d'azote.

Les films de glace contenant du formaldéhyde discutés ici sont obtenus, comme précédemment, par le co-dépôt à 88 K des mélanges de gaz avec différents rapports en H_2O : H_2CO. Après le dépôt, N_2 gazeux est soigneusement ajouté jusqu'à ce que la pression atmosphérique soit atteinte à l'intérieur de la cellule Linkam. Sur la figure (4.3), les spectres Raman enregistrés aux différentes températures de l'échantillon montrent l'évolution du solide déposé (∼0,83 mol % H_2CO dans le film de glace).

Comme précédemment, on observe à 88 K une bande large centrée à ∼2829 cm^{-1} correspondant au mode d'élongation C-H des molécules de H_2CO piégées dans la glace amorphe. L'introduction de l'azote ne produit aucun changement spectroscopique à cette température. Entre 88 K et 118 K, cette bande est décalée vers les basses fréquences à ∼2800 cm^{-1}. À 138 K, des bandes intenses se développent à ∼2805 cm^{-1}, ∼2824 cm^{-1}, ∼2887 cm^{-1} et ∼2993 cm^{-1}. Un faible épaulement à ∼2832 cm^{-1} accompagne la bande à ∼2824 cm^{-1} . En même temps le mode d'élongation O-H de la glace est décalé de ∼15 cm^{-1} vers les basses fréquences et une diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande peut être observée. De toutes ces caractéristiques, nous déduisons que la cristallisation de la glace cubique a eu lieu et qu'une structure cristalline de formaldéhyde s'est formée. Nous avons choisi de la nommer FOR-A. Une fois la température augmentée à ∼148 K, la structure FOR-A se transforme de manière irréversible dans une autre structure cristalline de formaldéhyde (voir la figure (4.3)). Nous l'avons nommé FOR-B. Cette transformation est indiquée par la disparition des pics à ∼2824 cm^{-1} , ∼2887 cm^{-1}, ∼2993 cm^{-1} et par la croissance des nouveaux pics à ∼2805 cm^{-1} et à ∼2781 cm^{-1}. Après un refroidissement à 118 K, FOR-A ne ré-apparaît pas. On déduit que FOR-A est une phase métastable qui existe dans une gamme étroite de température autour de 138 K. La phase FOR-B semble déjà co-exister avec FOR-A à 138 K comme l'indique la faible composante située à ∼2805 cm^{-1} (le pic à ∼2781 cm^{-1} est apparemment trop faible pour être observé). En revanche, aucune trace de FOR-A ne peut être détectée à

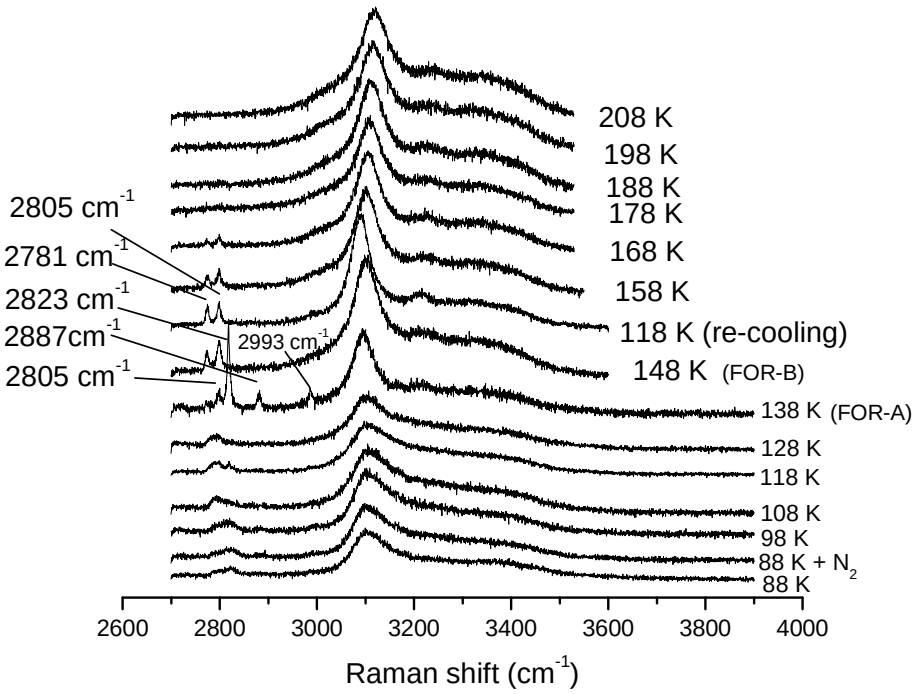


FIGURE 4.3 – *Évolution en température d'un film de glace contenant 0,83 mol % H_2CO placé dans une atmosphère d'azote. Le film est obtenu par co-dépôt à T=88K du mélange gazeux H_2O : H_2CO collecté au dessus d'une solution aqueuse avec une concentration de 10 mol % de formaldéhyde. Les pics notés sur la figure correspondent aux deux structures cristallines de formaldéhyde (FOR-A et FOR-B) formées lors du chauffage du film.*

148 K (voir la figure (4.3)). Avec le chauffage au dessus de 170 K - 180 K, les pics à $\sim$2805 cm^{-1} et $\sim$2781 cm^{-1} diminuent lentement, ce qui indique que la structure FOR-B commence à disparaître et au delà de ces températures seulement la glace cristalline demeure.

Pour identifier les structures formées lors des ces expériences on procède à une comparaison des spectres Raman de FOR-A et FOR-B avec les spectres Raman d'autres composés contentant du formaldéhyde qui sont rapportés dans la littérature. La figure (4.4) présente à côté du FOR-A et FOR-B la signature spectrale correspondante au paraformaldéhyde et formaldéhyde solide (H_2CO(s)) ainsi que celle correspondante à une gouttelette de solution aqueuses contenant 10 mol % de formaldéhyde à deux températures différentes : T = 295 K et T = 223 K. Dans le tableau (4.3) sont présentés les nombres d'onde et les attributions des bandes Raman pour tous ces différents composés à base de formaldéhyde.

Tout d'abord nous observons que les caractéristiques spectrales de FOR-A et de

FOR-B sont différentes de celles correspondantes au paraformaldéhyde, qui présente dans cette région spectrale deux bandes de vibration, une à ∼2923 cm^{-1} et une à ∼2995 cm^{-1}. Toutefois une concordance existe entre le spectre du H_2CO(s) et la structure cristalline FOR-A formée dans la glace. Le spectre de H_2CO(s), correspond à un film obtenu par le dépôt, sur le substrat froid à T = 88 K, du formaldéhyde moléculaire gazeux. Le formaldéhyde gazeux est obtenu par la thermolyse du POM. En le déposant à basse température les molécules ne recondensent pas dans la même forme polymère (paraformaldéhyde). Nous pensons que nous avons formé du formaldéhyde monomère sous sa forme solide. En effet, le spectre du H_2CO(s) enregistré dans notre travail présente les mêmes caractéristiques qu'un film de formaldéhyde solide obtenu par condensation et analysé dans une autre étude par diffusion Raman par Khoshkoo *et al.* [177].

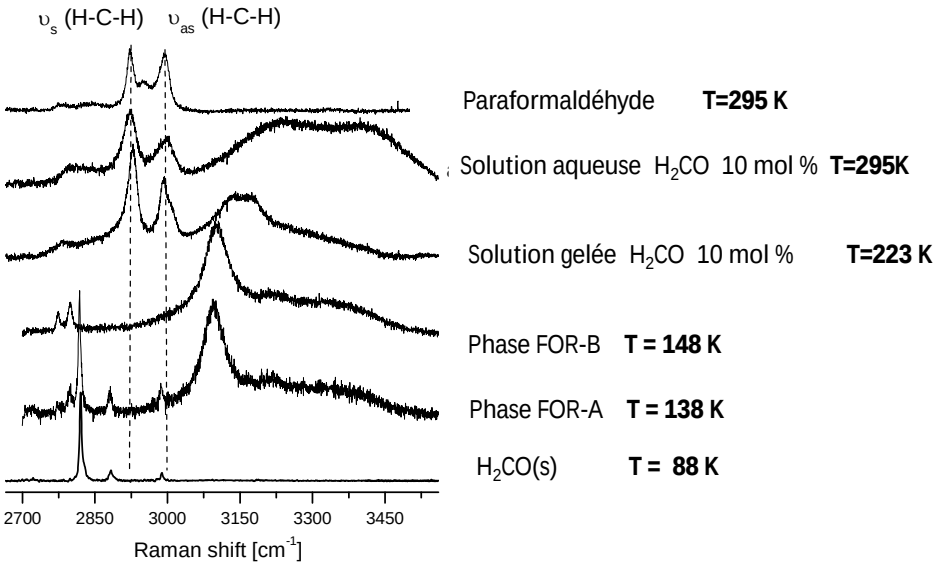


FIGURE 4.4 – *Comparaison entre les spectres Raman de différents composés contentant du formaldéhyde. La ligne verticale indique la position des modes d'élongation symétrique et anti-symétrique C-H observés pour le paraformaldéhyde solide.*

H_2CO gaz		POM		Solution aqueuse		Phase PII		Phase For-A		Phase For-B	
ν/cm^{-1}	Attrib	ν/cm^{-1}	Attrib	ν/cm^{-1}	Attrib	ν/cm^{-1}	Attrib	ν/cm^{-1}	Attrib	ν/cm^{-1}	Attrib
1746	ν_s(CO)	918	ν_{s1}(COC)	910	ν_{s1}(OCO)	912	ν_{s1}(COC)	1689	ν_{s1}(COC)	1730	ν_{s1}(COC)
		933	ν_{s2}(COC)	933	ν_{s2}(OCO)	930	ν_{s2}(COC)				
						997					
		1038	ν_{as1}(COC)	1040	ν_{as1}(OCO)	1035	ν_{as1}(COC)				
		1091	ν_{as2}(COC)	1059	ν_{as2}(OCO)	1042	ν_{as1}(COC)				
						1058					
1500	δ(HCH)	1491	δ_1(HCH)	1492	δ(HCH)	1499	δ_1(HCH)	1491.5	δ_1(HCH)	1496	δ_1(HCH)
						1516	δ_2(HCH)	1549	δ_2(HCH)	1553	δ_2(HCH)
								2726			
								2823,5			
2783	ν_s(HCH)	2923	ν_s(HCH)	2919	ν_s(HCH)	2927	ν_s(HCH)	2887	ν_s(HCH)	2781	ν_s(HCH)
								2832		2805	
2843	ν_{as}(HCH)	2951	ν_{as}(HCH)	2991	ν_{as}(HCH)	2992	ν_{as}(HCH)	2993	ν_{as}(HCH)		
		2995				3007					

TABLE 4.3 – Nombres d'ondes et les attributions des bandes Raman pour différents composés contenant du formaldéhyde. Les nombres d'ondes pour la phase PII correspondent à une solution aqueuse de 10 mol % gelée à T=223 K (Chazallon *et al.* [167]). Les nombres d'onde pour la solution aqueuse ont été rapportés par Lebrun *et al.* [151]. Les fréquences pour le formaldéhyde gazeux sont issues de la référence [172] et celle du paraformaldéhyde de la reference [167]. Les fréquences pour les phases FOR-A et FOR-B ont été observées dans ce travail.

Dans le film de glace, la structure FOR-A apparaît après la transformation glace amorphe → glace cubique. La réorganisation des molécules de l'eau favorise en fait une séparation de phase entre la glace et le formaldéhyde moléculaire distribué dans le solide. Ce dernier parait s'organiser dans une structure proche de celle du H_2CO(s). La séparation des phases dans les glaces dopées a été déjà rapportée dans la littérature. Généralement elle accompagne la transition vitreuse de la glace amorphe dans la gamme de 125-135 K. Par exemple, une séparation entre la glace et le tétrahydrofurane (THF) se produit pendant le recuit des échantillons gelés de solutions aqueuses de THF. Elle est suivie par la cristallisation du mélange solide dans une structure de type clathrate entre 140 - 160K [178]. De même, dans un film obtenu par le co-dépôt d'un mélange H_2O - Xe, les deux composés subissent une séparation de phase au cours du chauffage du solide déposé. Un hydrate pseudo-cristallin de Xe co-existe avec la glace à ∼140 K. Les premiers stades de la cristallisation peuvent être caractérisés par l'existence d'une cage d'hydratation de 20 molécules d'eau qui existent en tant que précurseur d'hydrates ou nucléateur [179].

On observe également une signature spectrale distincte pour FOR-A et FOR-B en comparaison avec les hydrates de formaldéhyde formés dans une solution aqueuse contenant 10 mol% de H_2CO à T = 295 K et lorsque la solution de H_2CO est gelée à T = 223 K [167]. Comme nous l'avons discuté dans le chapitre antérieur (voir la section (3.4)), en solution aqueuse le formaldéhyde est présent sous forme d'oligomères, qui vont être présents aussi une fois que la solution est gelée, mais avec des degrés de polymérisation plus élevés que dans la solution aqueuse. Le solide formé par congélation cristallise en deux structures différentes : une structure principalement formée d'oligomères et une deuxième composée d'oligomères interagissant avec les molécules d'eau de la glace via des liaisons hydrogène. Ceci a été mis en évidence par des études en spectroscopie Raman effectuées par Chazallon *et al.* [167]. La présence des oligomères dans la glace formée par la congélation d'une solution aqueuse a été mise en évidence aussi par des expériences de désorption laser infrarouge [180].Ces études ont montré la formation de longues chaînes de clusters hydratés dans les plumes de désorption de solutions gelées. La signature spectrale différente parmi les composés contentant du formaldéhyde souligne le fait qu'en fonction du mode d' incorporation, des entités moléculaires différentes à base de formaldéhyde vont être piégées et évoluer différemment dans la glace lors des changements de température et pression dans la cellule.

La phase cristalline FOR-B a été attribué au H_2CO moléculaire réparti à l'intérieur des cages d'une structure clathrate hydrate. Cette proposition est en accord avec les observations antérieures faites par Ripmeester *et al.* [101] à ∼150 K. Les pics à ∼2805 cm^{-1} et ∼2781 cm^{-1} dans FOR-B sont assignés au mode d'élongation symétrique C-H du H_2CO piégé dans les différents types de cages formées par les

molécules de H_2O. Le dédoublement du mode d'élongation C-H est attribué à la différence des forces d'interaction subies par les molécules de H_2CO selon le type de cage où ces dernières se retrouvent enfermées. Ainsi, la bande avec un décalage négatif en fréquence (par rapport à la phase gaz) est supposée correspondre au formaldéhyde occupant une grande cage tandis que l'autre à une fréquence plus élevée correspond au formaldéhyde occupant une petite cage [181, 182].

Le degré de cristallisation dans les solides obtenus par le co-dépôt d'autres mélanges gazeux avec un rapport H_2O : H_2CO différent (correspondant à une concentration de formaldéhyde $X_{H_2CO}(s)$ de 0,6 mol %, 1,34 mol % et 1,73 mol % dans le film de glace) ne semble pas aussi bon que dans le cas de $X_{H_2CO}(s) = 0{,}83$ mol%. Les échantillons avec 0,6 mol% $< X_{H_2CO}(s) <$ 1,73 mol % présentent relativement de plus faibles raies Raman correspondant à FOR-A et FOR-B. Ces lignes émergent de la large bande à $\sim$2829 cm^{-1} assignée au H_2CO moléculaire distribué dans la glace amorphe (voir les figures (4.5) et (4.6)). Ceci doit être considéré comme la preuve que la cinétique de cristallisation est plus lente dans ces échantillons.

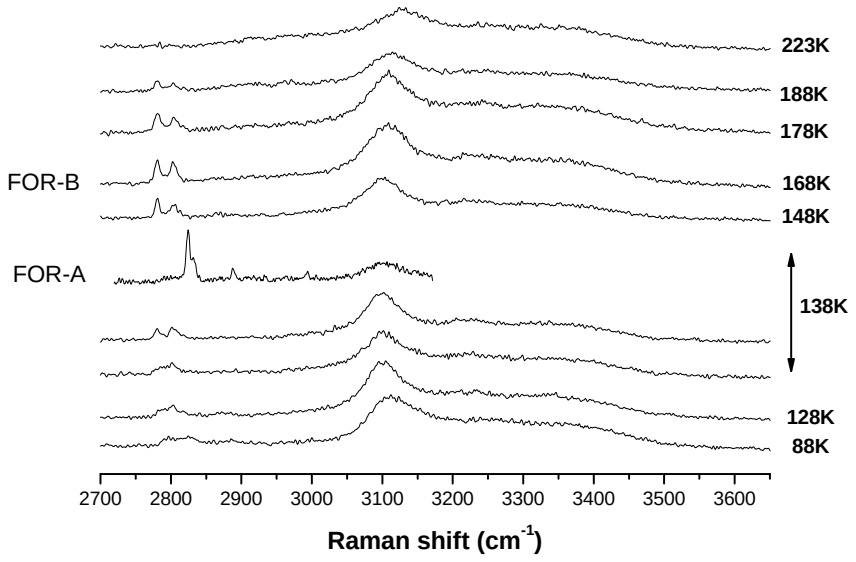


FIGURE 4.5 – *Spectres Raman correspondant à l'évolution en température d'un co-dépôt contenant 1,34 mol% H_2CO , obtenu à partir du gaz collecté au-dessus une solution aqueuse à 15 mol % de H_2CO .*

En plus, comme le montre les spectres à 138 K (voir les figures (4.5) et (4.6)), nous avons formé des films avec une structure hétérogène présentant un mélange de deux phases qui semblent co-exister comme dans le cas du film avec 0,83 mol % de H_2CO.

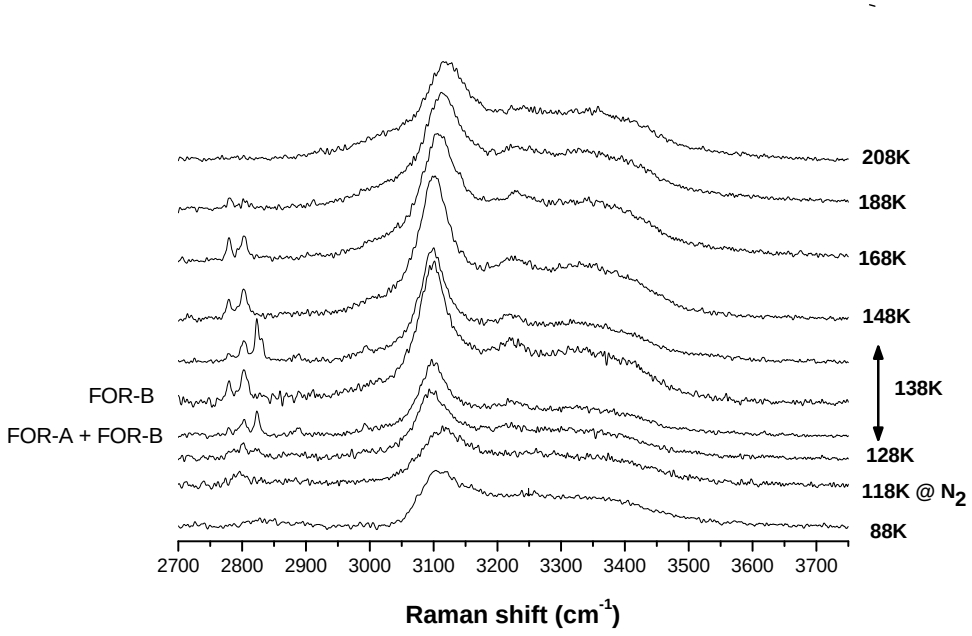


FIGURE 4.6 – *Spectres Raman correspondant à l'évolution en température d'un co-dépôt contenant 1,73 mol% H_2CO , obtenu à partir de la vapeur collectée au dessous d'une solution aqueuse de 20 mol % de H_2CO .*

4.4.2.1 Le rôle de l'azote gazeux sur la formation de clathrate de H_2CO

La présence d'azote gazeux au dessus des co-dépôts glace-formaldéhyde provoque, comme on vient de le voir, des changements dans la structure de la glace. Contrairement à l'étude sous vide où le formaldéhyde est libéré lors de la cristallisation de la glace amorphe en glace cubique, les molécules de formaldéhyde restent piégées dans la glace et vont former deux phases cristallines. Dans cette section nous essayons de voir quel est le rôle joué par l'azote dans les transformations subies par la glace. Pour ceci nous analysons la région spectrale correspondante aux modes de vibrations de la molécule d'azote.

L'exposition du dépôt à l'azote gazeux est contrôlée à l'aide de la raie asymétrique à $\sim$2329 cm^{-1} attribuée au mode d'élongation N-N de l'azote en phase gazeuse libre [183] au-dessus de l'échantillon. Une fois que la température de l'échantillon augmente, une nouvelle composante apparaît du coté des basses fréquences de la bande principale à 2329 cm^{-1}. Sa fréquence est dépendante de la température du film de glace. La figure (4.7) compare l'évolution de cette bande en fonction de la température pour trois expériences différentes correspondant à N_2 ajouté à 80 K, à 88 K et à 108 K . Lorsque N_2 est ajouté à $\sim$80 K, on peut observer l'apparition d'une bande intense située à $\sim$2327 cm^{-1} à 88 K. Cette bande spectrale peut correspondre

à la vibration de N_2 condensé à la surface de la glace. La nature polaire de la surface du film (extrêmement poreuse avec des liaisons OH pendantes) peut expliquer la condensation de l'azote à cette température qui est plus élevée par rapport à T = 77 K prévue par l'équilibre thermodynamique. Entre 88 K et 108 K, on observe une diminution d'intensité et un déplacement en fréquence progressif de la bande à $\sim$2327 cm^{-1} vers une fréquence plus basse à $\sim$2325 cm^{-1} à 108 K. Quand le N_2 est ajouté à 88 K ou à 108 K, cette bande se développe directement à $\sim$2325 cm^{-1}. Elle est attribuée aux molécules de N_2 adsorbées qui ont migré dans les micropores de la surface de glace. L'intensification des forces d'attraction de la surface intérieure des pores [184] peut expliquer la variation en fréquence par rapport à la phase gazeuse libre due à une modification de l'interaction entre l'adsorbat et la glace. Ainsi, l'importance du décalage dans la fréquence de vibration de N-N peut être regardée comme une mesure de la force d'interaction moléculaire de N_2 avec la surface de glace. Une détermination plus précise de la nature exacte de l'environnement moléculaire du N_2 est cependant difficile à ce stade et une caractérisation plus détaillée de la nature des pores (nano- ou micro- ou d'autres) est certainement nécessaire. Cette caractérisation se base sur l'analyse des isothermes d'adsorption BET d'un gaz (typiquement azote, argon ou méthane) à la surface et dans les pores de la glace à basse température. La quantité du gaz adsorbée donne accès à la surface spécifique de la glace et au volume des pores [92, 97, 185]). Néanmoins, un scénario plausible décrivant le comportement de l'azote emprisonné lors du chauffage peut être discuté.

En accord avec les investigations précédentes [176], le recuit de la glace jusqu'à 118 K va conduire à la fermeture des pores de la glace amorphe (phénomène de frittage). Ce phénomène conduit au piégeage d'une partie des molécules de N_2 dans les pores isolés de la glace. Dans une manipulation différente (dans les mêmes conditions de phase gaz en N_2 et X_{H_2CO}(s) = 0,83 mol %), nous avons noté que l'évacuation par pompage du N_2 gazeux à T= 118 K n'affecte pas l'intensité de la bande située à 2325 cm^{-1}. Ceci amène une preuve expérimentale du piégeage de N_2 à l'intérieur de la glace grâce au phénomène de frittage. En même temps entre 88 et 108 K la sublimation du N_2 condensé à la surface de la glace a lieu. Ceci est soutenu par la diminution en intensité de la bande à $\sim$2327 cm^{-1} (voir la figure (4.7)). De plus on remarque une influence de la température à laquelle le N_2 est ajouté. En regardant le rapport des intensités $I_{2329.5}$ / I_{2325} à 118 K nous pouvons constater que ce rapport est plus petit dans la figure (4.7 A) que dans la figure (4.7 B) ce qui est en conformité avec le fait qu'une plus grande quantité de N_2 demeure emprisonnée dans le film quand le N_2 est ajouté à une plus basse température.

Entre 118 K et 128 K la bande de vibration de N_2 est légèrement décalée à $\sim$2324.4 cm^{-1}. Ce petit décalage ($\sim$0,6 cm^{-1}) indique des changements de structure qui peuvent être interprétés comme le début de formation d'un clathrate de N_2 (ou

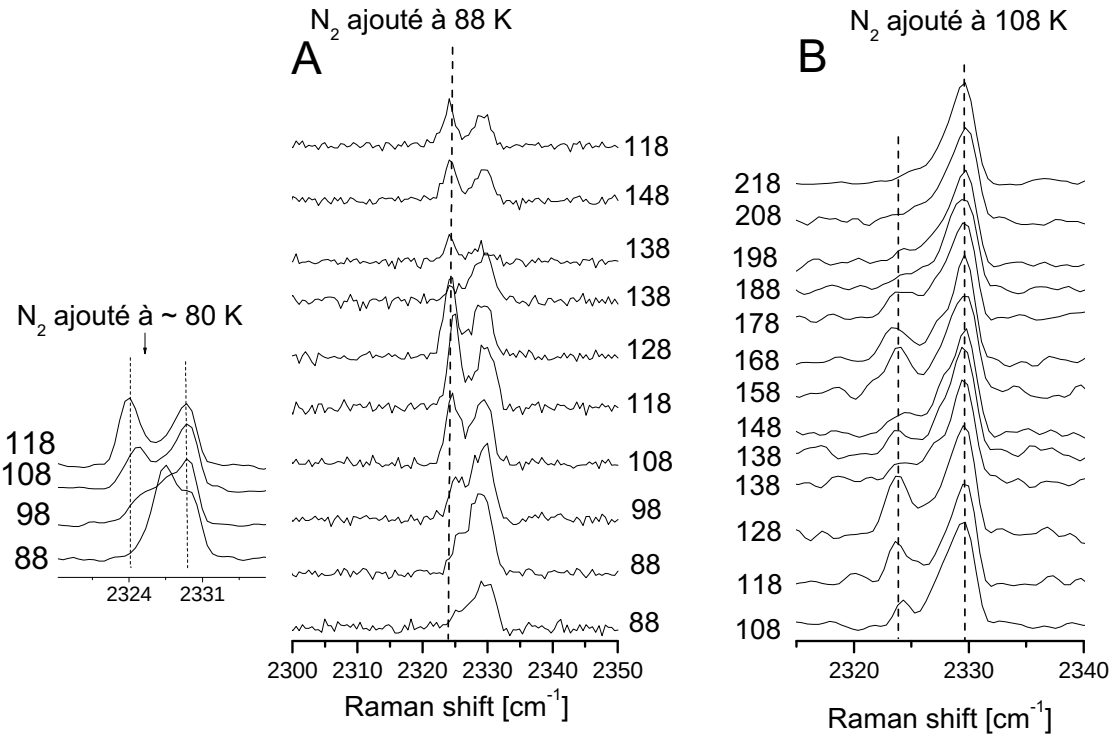


FIGURE 4.7 – *Évolution en température du mode d'élongation N-N. Comparaison entre les spectres lorsque l'azote est ajouté à 88 K (A) et 108 K (B) au dessus des films avec* $X_{H_2CO}(s) = 0{,}83$ *mol %*

d'une structure proche d'un clathrate). Cette observation est compatible avec les données précédentes obtenues sur les clathrates de N_2 synthétiques à haute pression où un décalage vers le rouge d'environ 5 cm^{-1} par rapport à la phase gazeuse a été rapportée [183]. Dans cette structure, il ressort que les interactions intermoléculaires entre le N_2 et la structure formée par les molécules d'eau sont intensifiées, ce qui provoque le décalage vers les basses fréquences du mode d'élongation du N_2. La glace amorphe exposée à l'oxygène gazeux présente également cette similitude de comportement comme l'indique les spectres Raman de vibration collectés au cours de la formation d'un clathrate de O_2 [186].

En revanche, Mayer et Hallbrucker [176,187] en étudiant par diffraction de rayons X la glace pure exposée à l'azote gazeux ont signalé la formation de N_2-clathrate à ∼208 K, tandis que la fermeture des micro-pores est survenue à ∼113 K. Bien que cette dernière température semble en accord avec celle observée dans notre étude, la formation de clathrate N_2 ici a lieu à ∼128 K et le clathrate disparaît au-dessus de 198 K. Plusieurs causes plausibles peuvent être responsables de ces divergences. La première concerne la morphologie de la couche déposée qui est une fonction complexe

de plusieurs paramètres : la taille et le nombre des pores sont fortement dépendants de la température de dépôt et du mode de déposition (faisceau collimaté ou par pression résiduelle) [97]. De plus, la vitesse de dépôt appliquée et l'action catalytique possible de H_2CO mélangé à N_2 peuvent contribuer à promouvoir la conversion glace amorphe → glace cristalline/hydrates et la décomposition qui en suit. Ainsi, la réponse de nos mélanges de glace déposée au processus de frittage/cristallisation induits par la température peut être affectée.

Un point remarquable est à constater entre 128 K et 158 K sur la figure (4.7). L'intensité de la bande N_2 à ∼2324,4 cm^{-1} diminue de façon significative à ∼138 K tandis qu'une augmentation ultérieure est notée à 158 K. Cet effet est également constaté pour les mélanges à 1,34 mol % et à 1,73 mol % exposés à N_2 . La perte en intensité peut être attribué à la décomposition des clathrates de N_2 provoquée par la transformation de la glace amorphe en glace cubique autour de ∼138 K. Le gain en intensité de la bande à ∼2324,4 cm^{-1} au-dessus de 158 K pourrait correspondre à la ré-apparition des clathrates de N_2 à la surface de la glace. Ceci peut être facilité par la présence de noyaux résiduels de clathrates restés en surface du film après la cristallisation de la glace ainsi qu'à la pression d'azote élevée imposée au-dessus de l'échantillon. Cette situation peut être comparée à l'effet mémoire rapporté pour les hydrates de Xe formés à la surface de la glace. Dans cette étude, Moudrakovski *et al.* [188] ont observé qu'après la décomposition des hydrates, il est facile de les former à nouveau si la surface de la glace est à nouveau exposée au Xe. D'après les auteurs ceci suggère que la surface de la glace est pré-organisée pour la formation et la cristallisation des hydrates. Cette pré-organisation suppose en fait la présence à la surface d'un nombre suffisant de molécules d'eau liées par liaisons hydrogènes sous forme pentagonale [188].

4.4.2.2 Formation du clathrate mixte N_2-H_2CO type II

L'hydrate de H_2CO se forme en général après que le N_2 gazeux ait été introduit dans la cellule contenant le film, à une température comprise entre 88 K et 118 K. En plus, le degré de rétention des molécules de N_2 dépend de la morphologie de la surface des dépôts. Nous verrons plus loin que cela a certaines conséquences sur la structure des hydrates formés et que N_2 influence moins la structure des hydrates de H_2CO quand il est introduit à plus haute température (voir paragraphe suivant).

Considérons d'abord la situation où N_2 est ajouté à 88 K. Ceci correspond au développement d'une bande intense à ∼2325 cm^{-1} entre 88 K et 118 K. Cette bande est relativement plus intense que la bande à ∼2329,5 cm^{-1} correspondant à l'azote en phase gaz libre (voir dans la figure (4.7 A) les spectres à 108-128 K). Comme indiqué ci-dessus, une couche de clathrates de N_2 s'est formée à la surface de la

glace à ∼128 K. Ceci peut agir comme base à la croissance ultérieure de l'hydrate cristallin et/ou à la glace cubique à ∼138-148 K. Cette effet peut être comparé à un phénomène connu sous le nom de «surface mediated nucleation» qui provoque les transformations polymorphes caractéristiques de certains composés chimiques [189].

Nous pensons que la chaleur dégagée lors de la cristallisation du dépôt n'est pas évacuée facilement. Ce comportement va augmenter la mobilité moléculaire à l'interface entre la glace amorphe - N_2 clathrates qui se traduit par le mélange des composants gazeux H_2CO et N_2 lors de la formation de la nouvelle phase hydrate. Alors que les caractéristiques spectrales de la phase FOR-A ne semblent pas être influencées par le degré de rétention de N_2 , les changements dans celles de la phase clathrate FOR-B sont facilement observés. Le ratio des intensités intégrées obtenues pour les bandes à ∼2805 cm^{-1} et à ∼2805 cm^{-1} de la phase FOR-B est utilisé pour établir une distinction entre les différentes structures clathrates. Dans leur étude, Ripmeester et al. [101] ont trouvé que le formaldéhyde forme un hydrate de structure type I (sI). Avec I_{2805} / I_{2781} ∼1,6, le ratio ne remplit pas la condition requise pour la formation d'hydrates type I pour lequel idéalement θ_{PC} / θ_{GC} = 1/3. Le mélange des composants gazeux (N_2 et H_2CO) lors de la cristallisation de la glace ne peut pas expliquer une telle modification de la population relative des cages. D'autre part le rapport des molécules de gaz piégées à l'intérieur de la glace (N_2 /H_2CO) peut avoir un impact sur la structure clathrate qui se forme. Ce type d'influence a été déjà signalé dans la littérature dans le cas des mélanges gazeux méthane / éthane. Ces deux composés forment habituellement la structure hydrate type I quand ils sont étudiés séparément. Toutefois, les hydrates formés à partir de mélanges binaires de méthane - éthane sont de structure type II (sII) pour certaines compositions de la phase gaz [190]. Par conséquent, nous proposons que le ratio des intensités relatives trouvé pour FOR-B correspond plutôt à la structure de l'hydrate sII (idéalement θ_{PC} / θ_{GC} = 2). Ce point de vue semble cohérent avec l'intégration efficace de N_2 à 88 K dans la glace, augmentant ainsi le ratio N_2 /H_2CO . Cela se reflète sur le ratio d'intensités de la bande associée au mode d'élongation C-H (I_{2805}/ I_{2781} ∼1.6), qui suggère un appauvrissement de la population de formaldéhyde dans les petites cages. Il convient de noter que l'hydrate va préférentiellement adopter la structure sI au-dessous d'un certain rapport N_2 /H_2CO qui va être étudiée dans le paragraphe suivant.

4.4.2.3 Formation du clathrate H_2CO type I

Comme stipulé précédemment, l'influence de l'azote sur la structure est considérablement réduite lorsque le N_2 est ajouté à une température plus élevée. Différentes situations sont considérées avec du N_2 ajouté à 98 K, 108 K, 118 K, soit à des tem-

pératures où une réduction sensible des micropores et des zones de grande surface spécifique de la glace prend progressivement place. Dans la figure (4.8), l'évolution du dépôt solide est suivie en fonction de la température pour N_2 ajouté à 108 K (figure (4.8 A)) et 118 K (figure (4.8B)). Dans les deux cas, FOR-A cristallise à ∼138 K comme l'attestent les bandes intenses à ∼2824cm^{-1} , ∼2887cm^{-1} et ∼2993 cm^{-1} . Un épaulement est présent à ∼2832 cm^{-1} . En comparaison avec la figure (4.3), une petite quantité de FOR-B est présente (présence de petits pics à 2805 cm^{-1} et 2781 cm^{-1}) (figure (4.8A)) tandis que les pics correspondant à une phase pure FOR-A peuvent être observés à 138 K sur la figure (4.8 B). Nous concluons que : (1) il existe une corrélation entre le degré de rétention de N_2 et l'apparition précoce de FOR-B à 138 K, (2) le maintien de N_2 va permettre des changements de la structure de l'hydrate de H_2CO .

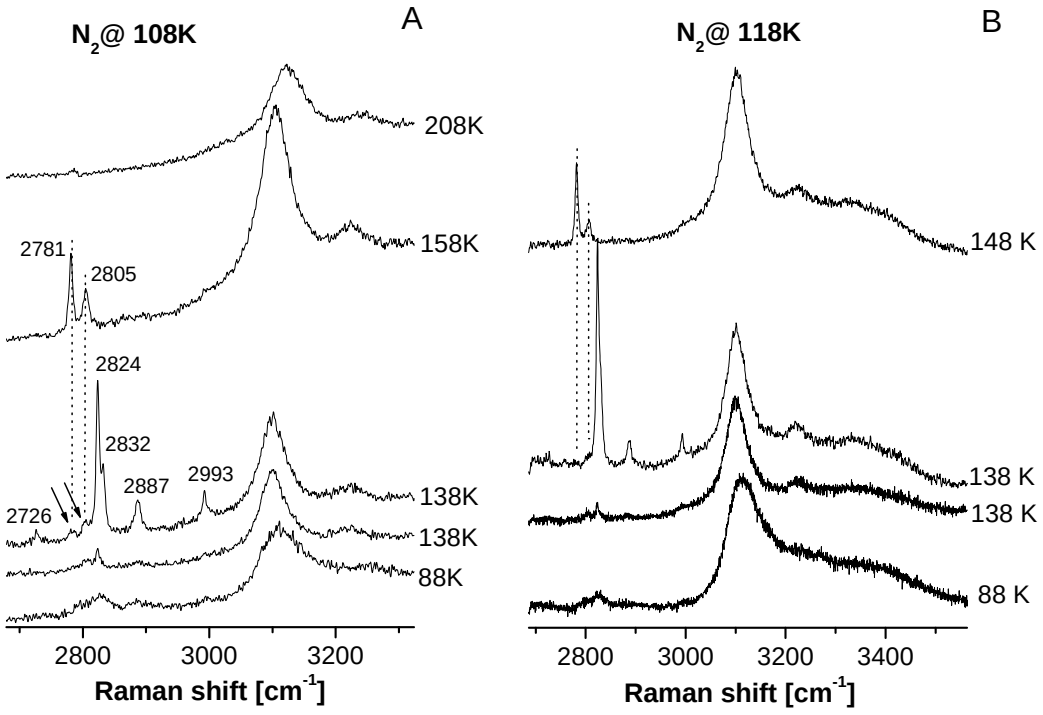


FIGURE 4.8 – *Évolution en température d'un film de H_2O-H_2CO ($X_{H_2CO}(s) = 0{,}83$ mol %) sous une une atmosphère de N_2 (g). (A) N_2 ajouté à 108 K : Les phases FOR-A et FOR-B cristallisent à 138 K et respectivement à 158 K. Les lignes verticales mettent en évidence la présence d'une petite quantité de la phase FOR-B à 138 K (voir flèches). Noter l'intensité relative des bandes (FOR-B à 158 K) qui contraste avec celle des bandes correspondantes dans la figure (B) et dans la figure 4.3 à 148 K. (B) N_2 ajouté à 118 K : Les spectres Raman montrent la phase de FOR-A (138 K) et FOR-B (148 K) obtenue après le recuit. Noter l'absence de phase FOR-B à 138 K ; le spectre à 148 K révèle les caractéristiques spectrales de la structure clathrate sI pure de H_2CO.*

En supposant une structure de type clathrate de H_2CO à 148 K (avec des pics à 2781 et 2805 cm^{-1}), le rapport des intensités relatives pour la phase FOR B est proche de 1 / 3 (I_{2805} / I_{2781} ~0,35), c'est à dire proche de la valeur attendue dans une structure de type sI. Le pic à ~2781 cm^{-1} peut correspondre au H_2CO dans les grandes cages, alors que le pic à ~2805 cm^{-1} peut être attribué au H_2CO dans les petites cages. Le ratio obtenu quand le N_2 (g) est ajouté à 118 K reflète aussi le fait que N_2 n'interfère plus dans la structure des hydrates. Une interférence est bien notée dans le cas de N_2 (g) ajouté à 108 K quand on observe que I_{2805} / I_{2781} augmente jusqu'à ~0,7. Cette valeur correspond au piégeage de N_2 dans les petites cages de la structure sI. Dans les études antérieures de Ripmeester *et al.* [101], la structure du clathrate hydrate trouvée à 150 K suggère qu' un H_2CO - clathrate pur a été formé et que l'air présent au-dessus de l'échantillon n'affecte pas de manière significative la structure du film. Cela ne semble pas contradictoire avec nos résultats si l'on considère une morphologie différente pour le film formé, c'est à dire une porosité inférieure en raison des conditions de dépôt différentes.

4.4.3 Mode d'élongation O-H

Les modes d'élongation O-H sont sensibles à la variation des interactions intra- et inter- moléculaires dans la glace. En suivant l'évolution avec la température de ce mode d'élongation, nous pouvons obtenir des informations sur l'état amorphe ou cristallin de la glace et sur les interactions qui peuvent avoir lieu entre les molécules d'eau et de formaldéhyde. La figure (4.9) et la figure (4.10) présentent la dépendance en température de ν_{OH} pour les dépôts avec différentes concentrations en formaldéhyde. La bande à ~3115 cm^{-1} reflète la contribution des molécules d'eau au spectre Raman et correspond au mode d'élongation O-H symétrique (ν_{OH}). Elle est comparée à la dépendance en température de ν_{OH} pour la glace pure.

L'augmentation de ν_{OH} dans la glace pure avec la température au-dessus de 88 K indique que les liaisons hydrogènes formées dans la glace deviennent de plus en plus faibles quand la température augmente. Ce comportement est associé à une augmentation du volume de l'échantillon mais d'autres effets comme le couplage intermoléculaire, l'anharmonicité ou une géométrie spécifique locale des liaisons hydrogènes peuvent aussi être responsables de l'évolution de la fréquence avec la température [125]. L'état amorphe est facile à distinguer de l'état cristallin due à la différence de fréquence pour la bande O-H (par exemple : ν_{OH}^{as} (amorphe)- ν_{OH}^{Ih} (cristal) ~22 cm^{-1} à 100 K). Cela reflète la structure locale distincte de la glace amorphe métastable, avec la présence de liaisons hydrogène faibles par rapport à l'état cristallin. En accord avec les données antérieures obtenues par diffraction, nous supposerons que le décalage de la bande ν_{OH} observée à ~140 K est compatible avec les

arrangements structuraux qui indiquent la transformation glace amorphe → glace cubique [14]. A 88 K, tous les films H_2O - H_2CO ne sont pas cristallisés comme on

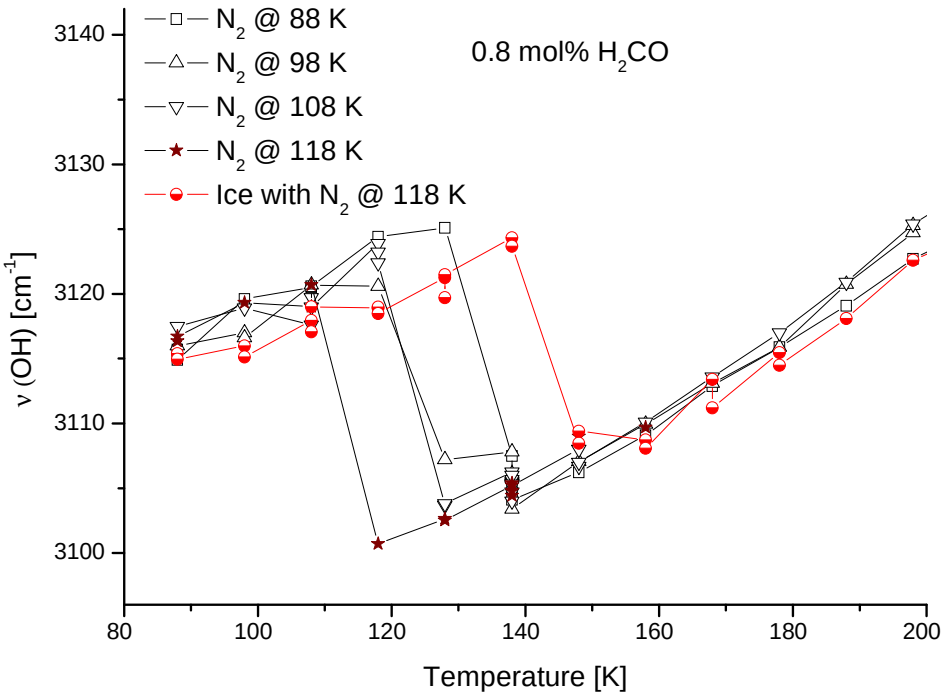


FIGURE 4.9 – *L'évolution du ν_{OH}^{mixt} avec la température pour les co-dépôts H_2O- H_2CO avec 0,8 mol % de formaldéhyde dans une atmosphère de N_2 (g), comparée avec l'évolution du ν_{OH} avec la température pour la glace pure dans une atmosphère de N_2 (g). N_2 @ T(K) dans la légende signifie la température à laquelle l'azote gazeux est introduit dans la cellule.*

peut voir à partir de la position de la bande ν_{OH}^{mixt} qui est proche de ν_{OH}^{as} et supérieure à ν_{OH}^{Ih} (cristal). Avec le réchauffement, ν_{OH}^{mixt} suit le comportement de ν_{OH}^{as}, mais subit un décalage vers les basses fréquences plus tôt que dans le cas de la glace pure (voir la figure (4.9)). Dans la discussion qui suit, la position absolue de la bande ν_{OH} pourrait être affectée par certaines incertitudes dues à la calibration du spectromètre et dont nous n'avons pas tenu compte. Ce décalage semble indiquer l'apparition de la glace cristalline. Comme indiqué dans les précédents travaux sur les mélanges éthanol-H_2O menés par notre groupe [168], la température de transformation solide amorphe → solide cristallin est activée par le dopant occlus dans la glace : plus la teneur en dopant est grande, plus faible sera la température de cristallisation. Étant donné que la concentration relative de H_2CO entre les différents dépôts n'est pas aussi importante que celle étudiée dans le cas de l'eau et de

l'éthanol, la variation de la température de cristallisation de la glace peut être influencée principalement et causée par l'intrusion de l'azote. Cela pourrait expliquer pourquoi le décalage de ν_{OH}^{mixt} (et la température de cristallisation) ne suivent pas un comportement simple.

Si on compare ν_{OH} (glace pure + N_2 (g) ajoutés à 118 K) et ν_{OH}^{mixt} (glace-H_2CO + N_2 (g) ajoutés à 118 K), on déduit que le formaldéhyde accélère la conversion solide amorphe → solide cristallin. En effet, la glace dans le mélange cristallise entre 118 K et 128 K tandis que la cristallisation de la glace pure se déroule entre 138 K et 148 K. Ce comportement est lié à la nature de H_2CO , qui génère un nombre important de défauts dans le réseau de la glace [174, 175] et induit une mobilité supplémentaire aux molécules d'eau comme dans le cas de l'éthanol. Ceci favorise la cristallisation de la glace à une température plus basse en comparaison avec celle de la glace pure.

Si on regarde le changement de ν_{OH}^{mixt} en fonction de la température à laquelle le N_2 (g) est ajouté, il est constaté que la glace dans le mélange cristallise à une température plus élevée lorsque la quantité de N_2 occlus dans le solide augmente. Cet effet se remarque en particulier pour le film avec X_{H_2CO}(s) = 0,83 mol % de H_2CO quand N_2 (g) est introduit à 88 K, 98 K, 108 K et 118 K. N_2 est largement piégé dans l'échantillon à "88 K" et comparativement beaucoup moins dans l'échantillon à "118 K" (voir la figure (4.9)). La température de cristallisation de la glace dans le mélange se trouve environ entre 128 K - 138 K, 118 K - 128 K, 118 K - 128 K et 118 K, respectivement. Pour les échantillons avec X_{H_2CO}(s) ∼1.2 et ∼1,34 mol % une dépendance de la température de cristallisation de la glace avec la quantité de N_2 (g) dans la glace est également observée (voir la figure (4.10)). Avec N_2 (g) ajouté à 88 K, 108 K, 118 K, la transition amorphe → cristal a lieu à ∼128 K, entre 128 K - 138 K et 118 K - 128 K, respectivement. Dans de rares cas, la transition amorphe → cristal a lieu lors de l'introduction de N_2 (g) à 118 K.

La conversion amorphe → cristal semble donc dépendre de la quantité relative de N_2 /H_2CO piégée dans la glace. Ceci peut expliquer la légère différence dans le comportement des dépôts avec X_{H_2CO}(s) ∼1,2 et ∼1,34 mol %par rapport à X_{H_2CO}(s) ∼0,83 mol % quand N_2 (g) est ajouté à 88 K. D'autres investigations sur la dépendance de la température de cristallisation de la glace avec la quantité relative de N_2 /H_2CO sont nécessaires afin de mieux caractériser ce mécanisme.

De plus, un hydrate mixte H_2CO - N_2 se forme après la transformation glace amorphe → glace cubique. Cela signifie que le formaldéhyde est déplacé vers la zone de réaction, à proximité des noyaux de type N_2-clathrate, lors de la cristallisation de la glace. La couche de N_2-clathrate ou les noyaux clathrates présents à la surface semblent être favorables à la stabilisation de la phase hydrate de formaldéhyde. Cet avis semble également compatible avec le taux de cristallisation plus important

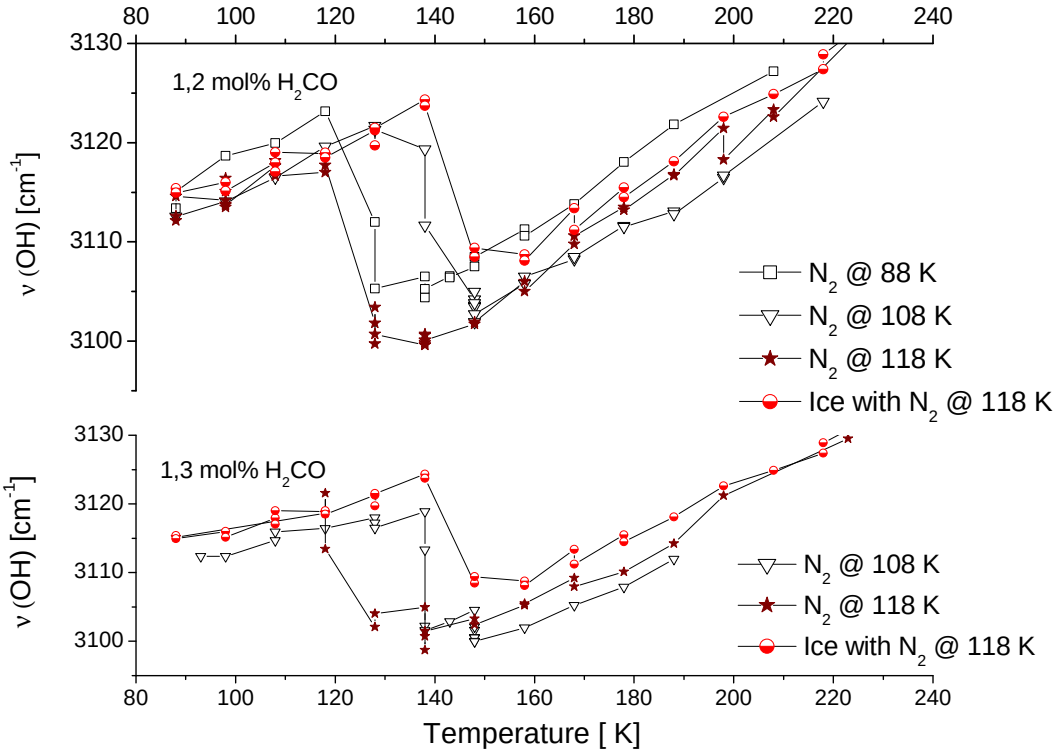


FIGURE 4.10 – *L'évolution du ν_{OH}^{mixt} avec la température pour les co-dépôts H_2O- H_2CO avec $X_{H_2CO}(s) =$ 1,2 mol % et 1,3 mol % de formaldéhyde dans une atmosphère de N_2 (g), comparée avec l'évolution du ν_{OH} avec la température pour la glace pure dans une atmosphère de N_2 (g). N_2 @ T(K) dans la légende signifie la température à laquelle l'azote gazeux est introduit dans la cellule.*

observée par Gulluru et Devlin [191] dans leurs clathrates d'éthers exposés à un gaz extérieur (CO_2, CH_4, N_2 , etc) à des températures voisines de 120 K. Cette dernière étude suggère une amélioration de la conversion de nanocristaux de glace (dopés avec du THF) en clathrate mixte (THF/gaz) lorsque les dépôts sont exposés à des molécules de gaz qui s'insèrent facilement dans les petites cages comme le clathrate de méthane, d'azote ou de dioxyde de carbone. En revanche, lorsque N_2 est ajouté à des températures plus élevées, la fermeture des pores empêche l'occlusion de N_2 et le contact avec le H_2CO est considérablement réduit. Un certain contact sera autorisé après la cristallisation de la glace Ic, qui facilite le transport du H_2CO à la surface des grains. Apparemment, la compétition entre la pression externe d'azote et le formaldéhyde qui s'échappe du réseau de la glace entraîne la formation d'une phase clathrate hydrate de formaldéhyde presque pure. Il est donc supposé que l'occlusion (adsorption/formation de clathrates) de N_2 est d'abord nécessaire et l'interaction entre N_2 et le formaldéhyde va conduire à une propagation de la phase hydrate dans le solide.

4.4.4 En résumé

Les résultats expérimentaux présentés dans cette section mettent en évidence les capacités de la spectroscopie Raman à caractériser la structure de couches minces de glace dopées en gaz, réalisées par dépôt de vapeur. L'analyse in-situ révèle les caractéristiques spectrales de H_2CO distribué dans la glace amorphe à 88 K. Lors du chauffage sous vide la quasi-totalité du formaldéhyde est libéré dans la phase gazeuse au cours de la cristallisation de la glace entre 118 K et 138 K. En revanche les dépôts se montrent plus sensibles une fois qu'une atmosphère d'azote est ajoutée dans la cellule après le dépôt. Cette fois lors du chauffage une nouvelle structure cristalline de H_2CO peut être identifiée à $\sim$138 K, avant sa transformation à 148 K en un clathrate hydrate H_2CO (FOR-B). Cette dernière phase reste stable jusqu'à environ 180-200 K, quand sa décomposition se produit. Notons que l'influence de l'action thermique et sa capacité à promouvoir des changements structuraux sur des films glacés sont d'une importance capitale pour la physico-chimie du milieu interstellaire [87]. Ces changements sont aussi le reflet de la capacité de certaines molécules à promouvoir la mobilité des molécules d'eau en injectant des défauts protoniques qui favorisent la formation de liaisons hydrogènes et la propagation des phases cristallines de la glace et des hydrates [192].

La structure et la population des cages du clathrate dépendent de la quantité relative de l'azote piégé à la surface de la glace qui à son tour, dépend de la morphologie des films de glace formés. La capacité de stockage de N_2 dans la glace joue un rôle important dans l'évolution en température du dépôt analysé. Lorsque N_2 (g) est ajouté à basse température (par exemple 88 K), le gaz va s'incorporer en grande quantité dans la surface poreuse du film. Ceci se déroule à travers plusieurs processus : l'adsorption, la migration/diffusion et la formation d'un N_2-clathrate à $\sim$128 K. La présence de N_2 accélère la transformation amorphe $\rightarrow$ cristal, transformation qui est déjà accélérée par la présence des molécules de formaldéhyde. Ce comportement reflète la capacité d'un dopant polaire comme le H_2CO à favoriser la relaxation structurale des molécules d'eau vers la glace cristalline grâce à l'injection de défauts mobiles. La conversion amorphe $\rightarrow$ cristal dépend de la quantité relative de N_2 /H_2CO piégée dans la glace car il est constaté que pour une même concentration de formaldéhyde dans la glace, celle-ci cristallise à des températures différentes liées strictement à la porosité du film et à sa capacité de stockage du N_2.

Afin de se placer dans des conditions de température plus proches de celle actuellement présentes dans la haute troposphère, nous avons réalisé un co-dépôt à 193 K d'un mélange H_2O : H_2CO collecté au-dessus d'une solution aqueuse avec 10mol % de formaldéhyde (voir la figure (4.11)). On remarque que seule la glace est présente dans ce dépôt. Cela indique que le formaldéhyde ne reste pas piégé dans la glace à

cette température (T= 193 K) selon ce mode d'incorporation. Il est apparu que le formaldéhyde forme directement un hydrate de type clathrate (sII) par co-dépôt à 128 K (à partir d'un mélange fortement concentré en formaldéhyde H_2O : H_2CO 6 :1). Au delà de cette température, seule la glace est présente dans le co-dépôt.

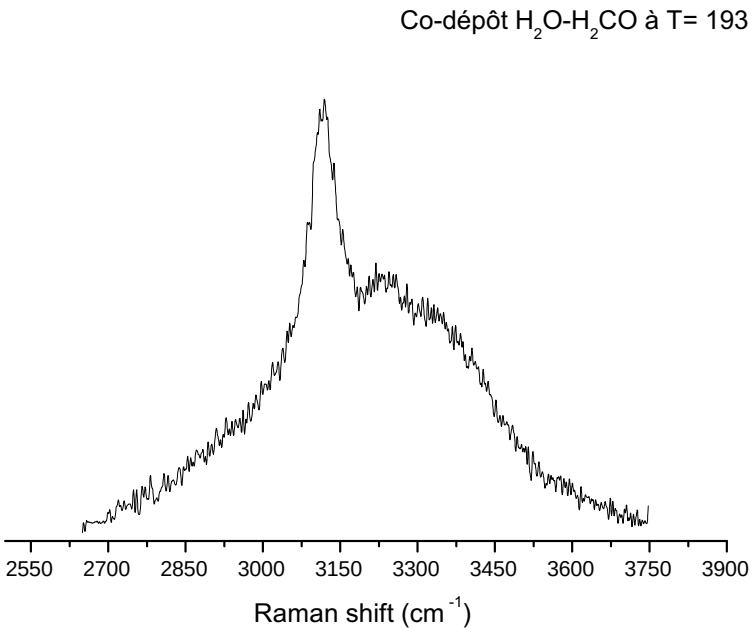


FIGURE 4.11 – *Film de glace obtenu par co-dépôt à T=193 K du mélange gazeux H_2O : H_2CO collecté au-dessus d'une solution aqueuse avec une concentration de 10 mol % de formaldéhyde. On peut observer l'absence du formaldéhyde du dépôt.*

Nous avons voulu évaluer d'autres modes d'incorporation de ce gaz dans la glace. Notamment, nous nous sommes intéressés à l'adsorption du gaz en surface en exposant des films de glace amorphe et cristalline au formaldéhyde et ceci dans différentes conditions expérimentales. Les résultats de ces travaux sont présentés dans la section (4.5).

4.5 Glace cristalline exposée au formaldéhyde gazeux

Le film de glace cristalline est obtenu par déposition de vapeur d'eau à 143 K en suivant le même protocole de déposition décrit dans le chapitre 2, section (2.3.5.2). Après le dépôt le film de glace est chauffé à 263 K sous une atmosphère d'azote, puis refroidi à nouveau à 143 K afin d'obtenir un film de glace hexagonale avec un minimum de défauts sur la surface. L'azote est ensuite évacué par pompage et un mélange gazeux contenant du formaldéhyde est introduit dans la cellule Linkam.

4.5.1 Formation des clathrates hydrates à la surface de la glace à 143 K et 163 K

La figure (4.12) présente les spectres Raman enregistrés pour un film de glace exposé au formaldéhyde à T = 143 K. Le mélange gazeux au dessus du film contient de l'argon avec une fraction molaire de 0,5 de H_2CO pour une pression totale de P = 45 Torr. Tout de suite après le contact entre le gaz et la surface de la glace, nous enregistrons un signal Raman correspondant au mode de vibration moléculaire C-H des molécules de formaldéhyde. La signature spectrale indique la formation d'une couche de formaldéhyde solide sur la surface de la glace à T = 143 K. Ceci est cohérent avec la tension de vapeur de formaldéhyde qui est < 1 Torr à cette température. En augmentant la température le formaldéhyde solide se transforme en formaldéhyde liquide comme nous suggère le pic intense à $\sim$2809,3 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de 18,6 cm^{-1}.

Sur la figure (4.13) nous présentons un spectre de formaldéhyde liquide obtenu par la condensation du H_2CO gaz à T = 193 K et P = 20 Torr. Dans cette région spectrale H_2CO liquide est caractérisé par un pic intense à $\sim$2809 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de 21,2 cm^{-1} Ce spectre est comparé au spectre Raman collecté à 163 K sur la glace après son exposition à H_2CO gazeux. Le pic de faible intensité à $\sim$2780 cm^{-1} peut correspondre aux molécules de formaldéhyde piégées dans les cages d'une structure clathrate. La présence de ce pic suggère que des noyaux de cristallisation de la phase hydrate de formaldéhyde co-existent. Avec l'augmentation de la température la bande à $\sim$2809 cm^{-1} devient de plus en plus faible et se déplace vers $\sim$2807 cm^{-1}. Cette structure se décompose entre 183-203 K (voir la figure(4.12)) laissant place à la polymérisation du formaldéhyde sur la surface de la glace dès 183 K.

Dans la figure (4.14 A) nous avons représenté les spectres Raman enregistrés pour un film de glace exposé au formaldéhyde gazeux à T=163 K. Le mélange gazeux est constitué comme pour l'expérience précédente de l'argon avec 0,5 $mol{\cdot}mol^{-1}$ de

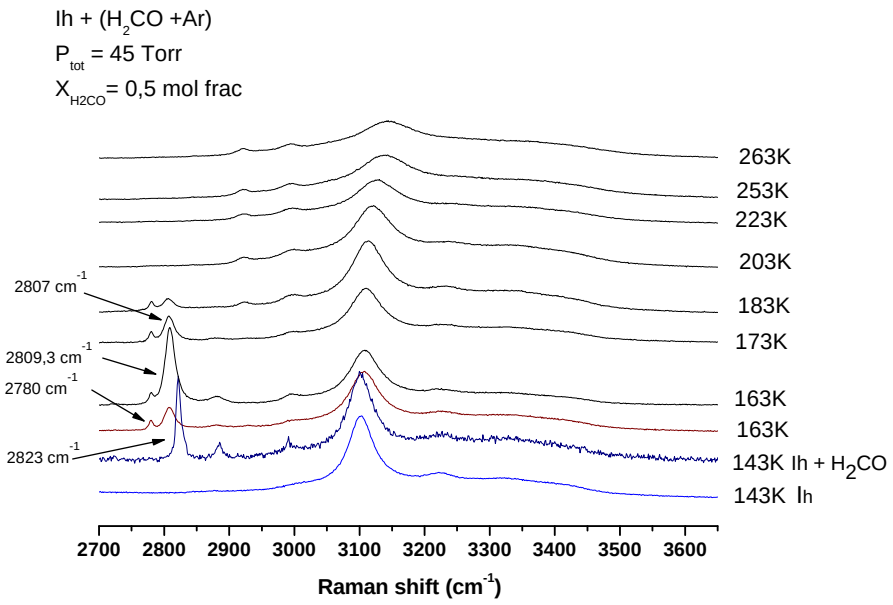


FIGURE 4.12 – *Film de glace hexagonale exposé à $T = 143$ K à 0,5 mol·mol^{-1} de formaldéhyde gazeux.*

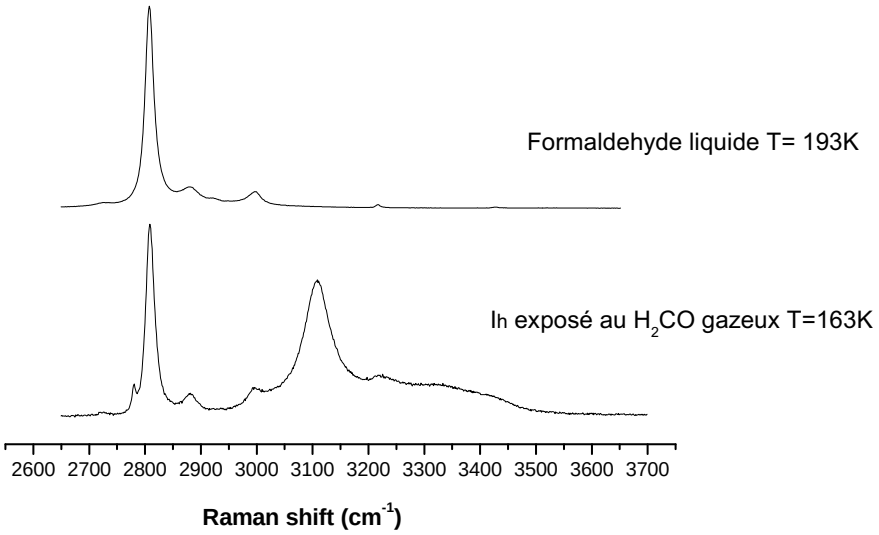


FIGURE 4.13 – *Spectre Raman du formaldéhyde liquide à $T = 193$ K comparée au spectre Raman pour un film de glace hexagonale exposé à $T = 143$ K à 0,5 mol·mol^{-1} de formaldéhyde gazeux*

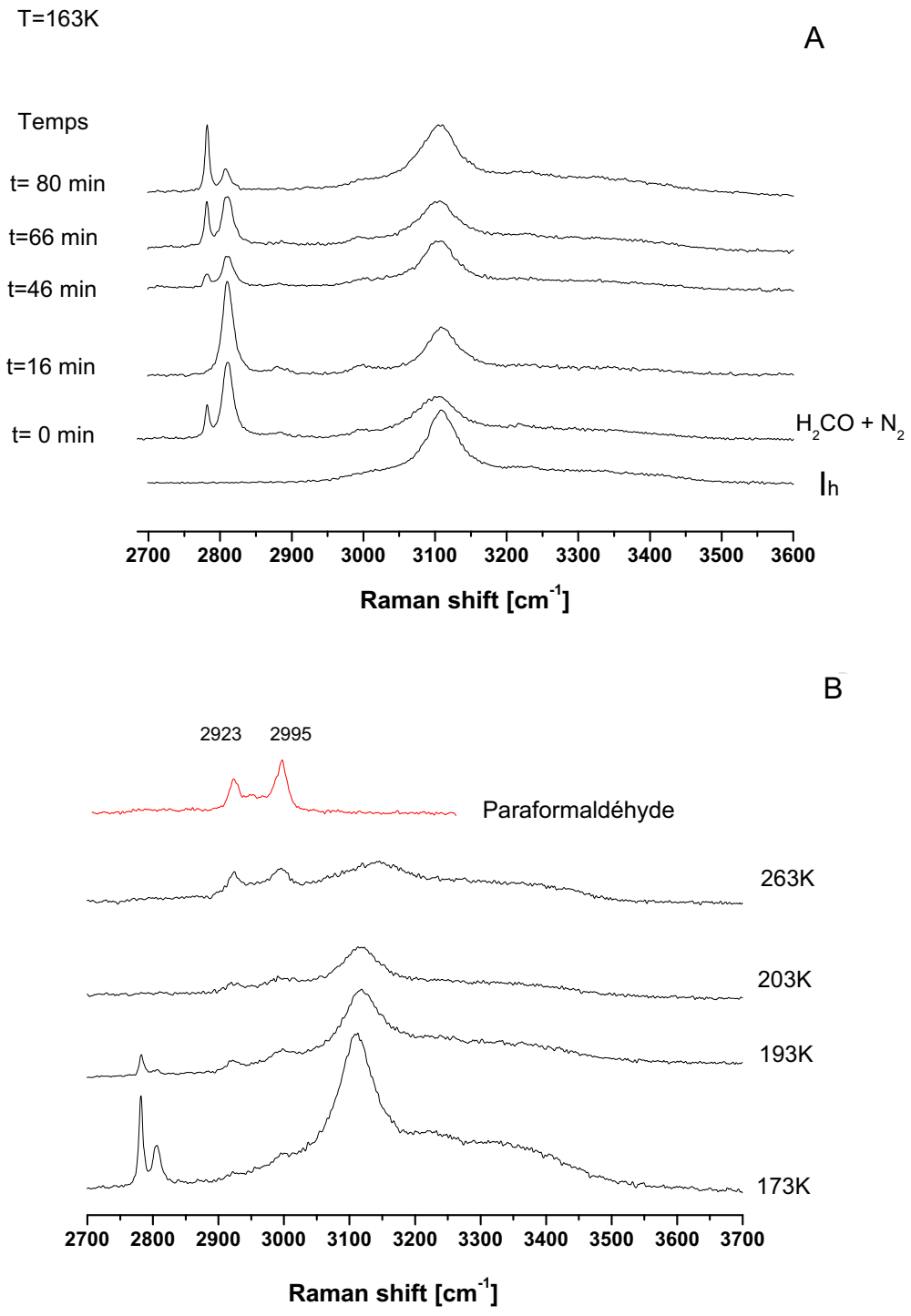


FIGURE 4.14 – *A : Film de glace hexagonale exposé à 163 K à un mélange gazeux d'argon avec 0,5 mol·mol*$^{-1}$ *de formaldéhyde. B : Évolution en température du film précédent de* $T = 173$ *K à 263 K.*

H_2CO. A cette température immédiatement après le contact entre la glace et le formaldéhyde on observe l'apparition sur la glace d'un mélange de deux phases : le formaldéhyde liquide caractérisé par le pic à ∼2809 cm^{-1} et le clathrate de formaldéhyde représenté par le pic à ∼2780 cm^{-1} . Dans la figure (4.14 A) nous présentons l'évolution de la surface de la glace et des structures formées en fonction du temps. La formation d'une structure clathrate de H_2CO type I nécessite un délai de ∼80 min. Cette période de temps est nommée dans la littérature "induction period" et est définie comme étant le temps écoulé entre le début de l'exposition de la glace et l'apparition de la phase hydrate [188]. Comme le montre la figure (4.14 A) cette période est caractérisée par la présence des états précurseurs. Ces états sont caractérisés par la présence sur la surface de la glace de noyaux de cristallisation qui vont ensuite initier la croissance de la phase hydrate. Le développement progressif de l'hydrate sI s'observe dans les changements de l'intensité du pic à ∼2780 cm^{-1}. Il correspond aux molécules de formaldéhyde dans les grandes cages. Le déplacement de la bande spectrale à ∼2809 cm^{-1} vers ∼2806 cm^{-1}, correspond à la vibration des molécules de formaldéhyde dans les petites cages.

Le rapport d'intensité $I_{2805}/I_{2780} = 0{,}298$ indique qu'il s'agit ici d'une structure de type sI (théoriquement pour sI : θ_{PC} / $\theta_{GC} = 1/3$). L'hydrate de formaldéhyde se décompose quand la température dépasse T= 190 K (voir la figure (4.14 B)) et le formaldéhyde présent en surface commence à polymériser. L'apparition du paraformaldéhyde est repéré dès T=193 K avec les bandes à ∼2923 cm^{-1} et à ∼2995 cm^{-1}.

4.5.2 Polymérisation du formaldéhyde à la surface de la glace cristalline

Un film de glace cristalline Ih est exposé à un mélange gazeux H_2CO : Ar à deux températures différentes : T = 193 K et T = 223 K. Le mélange gazeux est réalisé de manière à ce que le système glace - formaldéhyde se trouve dans les conditions de sous saturation du formaldéhyde moléculaire sur la glace. Celles-ci sont définies par rapport à la pression partielle de l'adsorbat P_{H_2CO} souvent normalisée à sa pression de vapeur saturante P_0 tel que à une température T, $P/P_0 < 1$. Pour nos expériences en spectroscopie Raman les conditions de pression relative sont présentées dans le tableau (4.4). Pour tous les mélanges, la fraction molaire de H_2CO a été gardée constante et nous avons fait varier la pression relative du formaldéhyde.

Dans les figures (4.15 A) et (4.15 B) sont présentés les spectres Raman enregistrés pour le film de glace exposé à T= 193 K à un mélange gazeux H_2CO : Ar, avec une concentration de formaldéhyde de 0,5 $mol{\cdot}mol^{-1}$, un rapport $P/P_0 = 0{,}78$ et une pression totale de $P_{tot} = 33$ Torr. Dans les figures (4.16 A) et (4.16 B) sont présentés

T (K)	P_0 (Torr)	P_{H_2CO} (Torr)	P_{H_2CO}/P_0	P_{tot} (Torr)
193	19	15	0.78	33
193	19	9	0.47	19
223	151	14	0.09	28
223	151	9	0.13	42

TABLE 4.4 – Conditions expérimentales de température et de pression relative du formaldéhyde pour les mélanges gazeux introduits au-dessus de la glace. P_0 représente la pression de vapeur saturante du formaldéhyde à la température T (K) [193] et P_{tot} est la pression totale du gaz au dessus de la glace dans la cellule Linkam.

les spectres Raman enregistrés pour un film de glace à T= 193 K mais exposés à un mélange gazeux H_2CO : Ar avec $P/P_0 = 0{,}47$ et $P_{tot} = 19$ Torr. Dans le premier cas, nous enregistrons une bande spectrale à ∼918 cm^{-1} qui correspond au mode d'élongation symétrique COC du paraformaldéhyde, dès l'introduction du mélange gazeux. Le film de glace a été maintenu à cette température pendant 2h mais le changement en intensité du pic à ∼918 cm^{-1} est presque négligeable.

En augmentant la température, cette bande augmente en intensité et à 253 K elle est presque deux fois plus intense qu'à 193 K. D'autres pics caractéristiques du paraformaldéhyde peuvent être remarqués, mais leur intensité assez faible ne permet pas de dire exactement à quelle température ils se sont développés. Quand la pression partielle de formaldéhyde est modifiée de sorte que le rapport P/P_0 soit plus petit (égal maintenant à 0.47) l'apparition du formaldéhyde ne se produit pas immédiatement. L'incorporation du formaldéhyde dans la glace sous forme polymère se produit à 223 K (figure 4.16). Celle ci se déroule de manière progressive, sur une durée de ∼45 minutes, comme l'atteste le développement de la bande à ∼918 cm^{-1}. Après deux heures à 223 K, le signal de la bande spectrale à ∼918 cm^{-1} augmente considérablement, indiquant l'agglomération des molécules de formaldéhyde sur la surface de la glace. Comme auparavant, l'augmentation de la température du film de glace favorise l'augmentation en intensité de la bande à ∼918 cm^{-1}.

Dans la région spectrale 2700-3900 cm^{-1}, le signal Raman des modes d'élongation symétriques H-C-H du paraformaldéhyde est faible par rapport au signal Raman ν_{OH} de la glace. Il devient significatif qu'à plus haute température, quand l'incorporation sous forme de paraformaldéhyde sur la glace est plus importante (voir les figures (4.15 B) et (4.16 B)). Dans les cas $P/P_0 = 0{,}09$ et $P/P_0 = 0{,}13$ (figures (4.17 A) et (4.17 B)) le signal Raman pour le paraformaldéhyde apparaît environ une heure après l'introduction du gaz et l'intensité de la bande à ∼918 cm^{-1} augmente considérablement en deux heures.

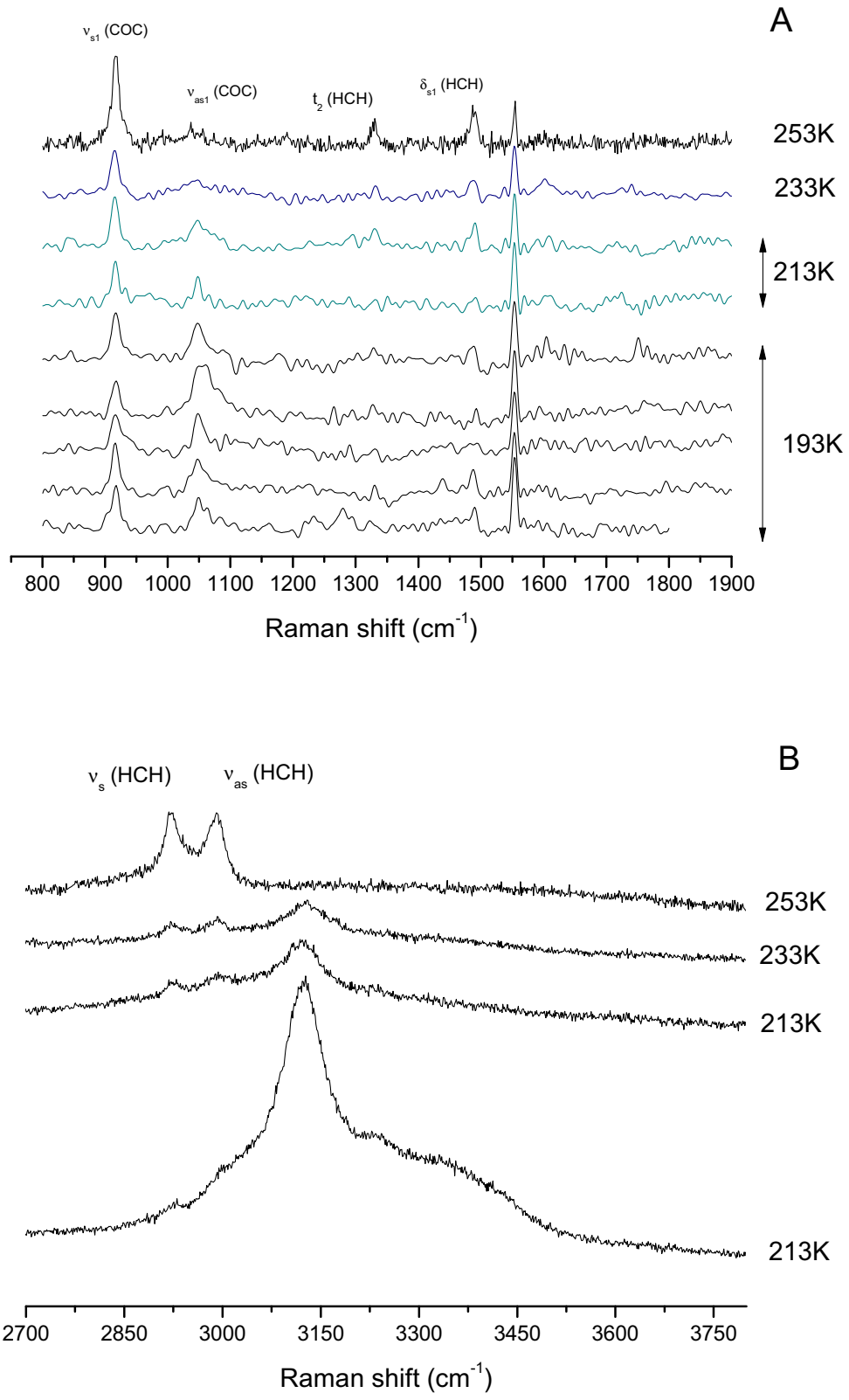


FIGURE 4.15 – *Spectres Raman de la glace exposée au formaldéhyde à T= 193 K, P/P_0 = 0,78 et P_{tot} = 30 Torr. A : la région spectrale 700-2000 cm^{-1} est présentée. On observe l'apparition du paraformaldéhyde à 193 K. B : la région spectrale 2700-3900 cm^{-1}*

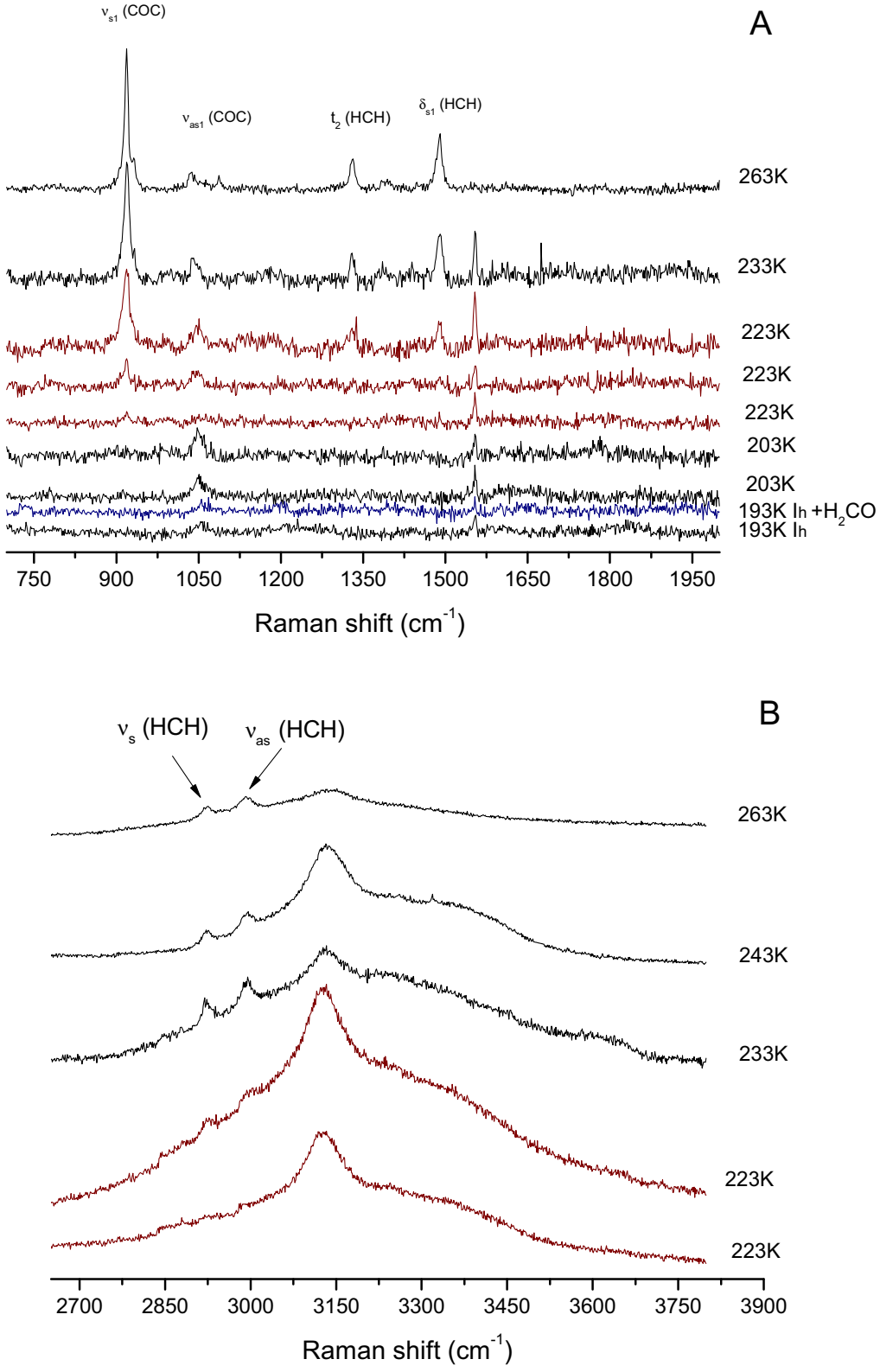


FIGURE 4.16 – *Spectres Raman de la glace exposée au formaldéhyde à T= 193K, P/P_0 = 0,47 et P_{tot} = 19 Torr. A : la région spectrale 700-2000 cm^{-1} . On observe l'apparition du paraformaldéhyde à 223K. B : la région spectrale 2700-3900 cm^{-1}*

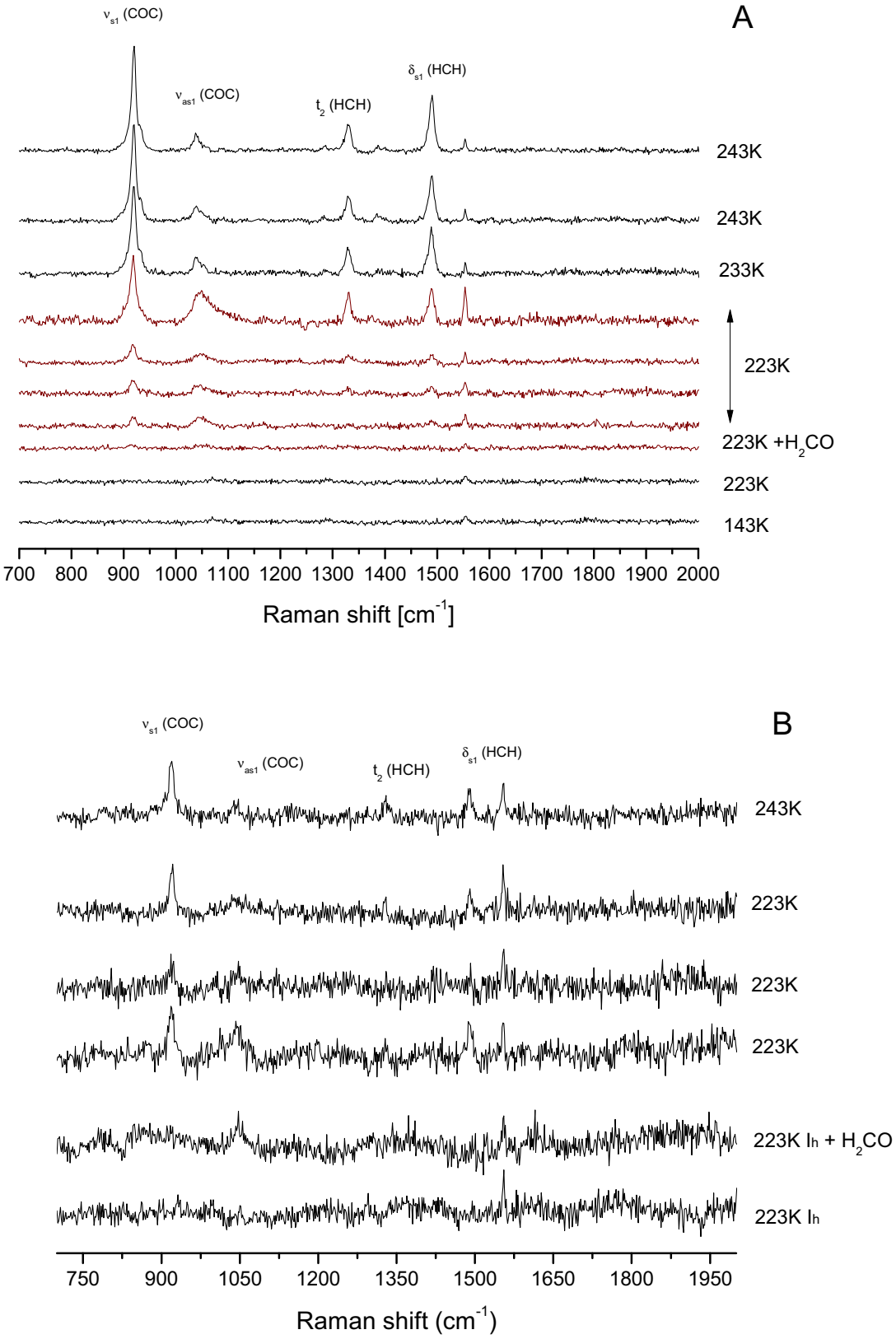


FIGURE 4.17 – *Spectres Raman de la glace exposée au formaldéhyde à T= 223K. A : un mélange gazeux dans la cellule avec $P/P_0 = 0.09$ et $P_{tot} = 28$ Torr. B : un mélange gazeux dans la cellule avec $P/P_0 = 0.13$ et $P_{tot} = 42$ Torr*

4.5.2.1 Discussion

Winkler et al. [63] ont fait des études expérimentales d'adsorption du formaldéhyde, du méthanol et de l'acétone sur la glace dans une gamme de température allant de T= 198 K à T= 223 K en utilisant la technique du réacteur à écoulement couplé à la spectrométrie de masse. Contrairement au cas du méthanol et de l'acétone dont les isothermes d'adsorption de type Langmuir ont été facilement déterminées, le formaldéhyde n'a pas eu un comportement similaire. L'adsorption de ce composé sur la glace ne peut pas être analysée en utilisant ce type d'isothermes et l'enthalpie d'adsorption n'a pas pu être déterminée. L'isotherme d'adsorption enregistrée pour H_2CO ne montre pas qu'il y a eu saturation de la monocouche. Hantal et al [73] ont étudié l'isotherme d'adsorption du formaldéhyde sur la glace à T = 200 K, à l'aide de la simulation numérique par calcul Monté Carlo. Leur calcul montre que l'adsorption du formaldéhyde sur la glace décrite par une isotherme de type Langmuir est différente de celle observée pour d'autres composés organiques (comme par exemple le méthanol). En effet la saturation de la momocouche de formaldéhyde sur la glace n'est pas stable. Ceci provient (1) de la faible interaction du formaldéhyde avec les molécules d'eau de surface (H_2CO ne forme jamais plus d'une liaison hydrogène avec les molécules d'eau de la surface) ou (2) de l'absence des fortes interactions latérales entre les molécules adsorbées (interactions faibles de type dipôle-dipôle car il n'y a pas de possibilité de former une forte liaison hydrogène). Les interactions qui se forment sont plutôt faibles et déformées à cause des orientations respectives des molécules de formaldéhyde et des molécules d'eau à la surface de la glace.
Dans nos expériences, bien que les conditions requises pour l'adsorption du formaldéhyde sur la glace soient satisfaites, nous avons observé la polymérisation du formaldéhyde sur la glace. Avec une pression relative élevée, $P/P_0 = 0{,}78$ à T = 193 K nous nous trouvons assez proche du point de condensation du formaldéhyde et cette pression relative peut donc correspondre à un régime d'adsorption en multicouches. A la surface de la glace les molécules de formaldéhyde adsorbées en multicouches interagissent et forment du paraformaldéhyde. Apparemment la polymérisation du formaldéhyde est fortement influencée par la présence de la glace. Nous avons testé cette hypothèse en se plaçant dans les mêmes conditions de pression et de température (T = 193 K et $P/P_0 = 0{,}78$) qu'en régime d'adsorption mais en absence d'un film de glace. Dans ce cas on n'observe pas de condensation ou de polymérisation du formaldéhyde. A la même température (T = 193 K) quand $P/P_0 = 0{,}47$ la réaction de polymérisation ne se produit pas. Cette pression relative peut être caractéristique du régime d'adsorption qui marque la saturation d'une monocouche et le début du régime d'adsorption en multicouche. Comme ressort de l'étude d'Hantal et al. [73] à faible exposition de la surface, les interactions sont faibles tant entre les molécules

de formaldéhyde qu'entre les molécules de formaldéhyde et celles de l'eau. Ceci peut en fait expliquer l'absence du paraformaldéhyde à la surface de la glace. Lorsque la température du système glace - gaz est augmentée nous voyons apparaître le paraformaldéhyde à T = 223 K. A cette température la surface de la glace acquiert une certaine mobilité et un certain degré de désordre qui peut faciliter l'incorporation du formaldéhyde ainsi que sa polymérisation dans cette couche de surface. A T = 223 K la pression relative est en-dessous de 0,1 et on se trouve dans un domaine d'adsorption localisé et correspondant aux remplissage des sites d'adsorption. Ainsi un certain temps semble nécessaire jusqu'à l'accumulation du nombre de molécules requis à la formation d'une molécule de paraformaldehyde. Davantage de temps est nécessaire pour la formation du paraformaldéhyde lorsque la glace est exposée au formaldéhyde directement à T = 223 K. Il est donc possible que des molécules de formaldéhyde se soient déjà liées à la glace dans l'intervalle de température 193 - 223 K lors du recuit avec exposition de la glace à 193 K.

4.5.3 Conclusion

Dans cette section nous avons présenté des résultats préliminaires obtenus en exposant de la glace cristalline (Ih) au formaldéhyde gazeux. Les structures formées à la surface de la glace sont dépendantes de la température et de la pression relative du formaldéhyde au dessus de la glace. Pour des pressions relatives de formaldéhyde ($P/P_0 > 1$) nous obtenons soit une couche de formaldéhyde solide en surface soit un hydrate de formaldéhyde. Pour des pressions relatives faibles ($P/P_0 < 1$), nous observons la formation du paraformaldéhyde, soit directement soit après un certain temps d'incubation pour les plus faibles valeurs de P/P_0 ($\sim$0,1).

En perspective de ces travaux, il serait intéressant d'étudier l'adsorption à des températures plus élevées ($\sim$250-260 K) car la présence de la couche désordonnée en surface de la glace (plus importante dans cette gamme de température) pourrait faciliter l'incorporation du formaldéhyde et sa dissolution (éventuellement dans sa forme polymère). Ces résultats pourraient avoir des implications sur les mesures de diffusion de ce gaz dans la glace déjà rapportées précédemment [8].

Cinquième chapitre

Chapitre 5

Echantillons structurés : analyse par désorption thermique et laser

5.1 Introduction

Les interactions gaz-glace jouent un rôle majeur dans l'évolution de l'atmosphère terrestre, en favorisant des processus physiques et chimiques qui peuvent avoir des effets importants sur la chimie atmosphérique. Les études sur la glace et sur ses interactions avec les gaz traces se font à l'aide de diverses méthodes spectroscopiques ou spectrométriques. Dans le chapitre précédent nous avons montré l'importance de la diffusion Raman dans le cadre des études sur la glace, cette technique donnant des informations importantes sur la structure de la glace mais aussi sur l'incorporation ou l'évolution des gaz traces piégés dans la glace (voir le chapitre (4)). Une autre technique largement utilisée dans l'étude de l'interface gaz-glace est la désorption thermique. Cette technique donne accès à des informations sur les phénomènes d'adsorption-désorption des dopants sur la glace, sur la diffusion des molécules dans la glace ou sur les possibles réactions dans les films minces de glace dopés en polluant [194–197]. La désorption indique le phénomène par lequel les molécules situées à la surface d'un solide passent dans la phase gazeuse. Ce passage se réalise généralement en fournissant une énergie suffisante aux molécules pour être éjectées de l'échantillon. Comme l'indique son nom, cette méthode implique le réchauffement contrôlé de l'échantillon de glace et ainsi la vaporisation du film, accompagnée par la diffusion ou les réactions des espèces dopantes, est initiée. Les changements physiques et chimiques dans le film peuvent être enregistrés avec différentes techniques comme la spectrométrie de masse, la spectroscopie photo-électronique X ou la microscopie à force atomique. Dans notre travail cette technique couplée à la spectrométrie de masse est employée pour étudier des couches minces de glace et de formaldéhyde obtenues par dépôt à partir de la phase gaz. Avec un spectromètre de masse on peut

apercevoir les éventuelles interactions entre les molécules d'eau et de formaldéhyde qui peuvent apparaître avec le changement thermique des échantillons.

L'utilisation de la radiation laser pour fournir l'énergie nécessaire à la désorption des molécules et ensuite à leur ionisation a conduit à un développement rapide de la spectrométrie de masse laser (LMS- Laser Mass Spectrometry) qui regroupe des techniques diverses pour lesquelles les lasers sont employés pour la formation d'ions. La LDI-Laser Desorption Ionization basée sur le phénomène d'ablation laser a donné naissance aux techniques d'analyse comme LAMMS- Laser Microprobe Mass Spectrometry et LIMA - Laser Ionization Mass Analysis où le faisceau laser provoque la vaporisation et l'ionisation d'un micro- volume de l'échantillon. La RLA- Resonant Laser Ablation emploie dans le même but une radiation laser qui correspond à une bande d'absorption de molécules gazeuses (désorption des neutres puis ionisation de la phase gaz au cours de la même impulsion laser). La résonance entre la radiation laser et le solide est à la base de la technique MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption and Ionisation) où le laser provoque l'éjection collective d'un mélange dont un seul composant (la matrice) est absorbant à la longueur d'onde du faisceau incident. On incorpore alors dans cette matrice les molécules à analyser. La matrice est choisie en fonction de la substance à analyser et de la longueur d'onde utilisée qui doit correspondre à une forte bande d'absorption de la matrice, pour que le transfert d'énergie soit plus efficace. Les molécules de la matrice sont alors simultanément désorbées et ionisées par l'énergie du laser, entraînant dans leur expansion les molécules à analyser dans la phase gaz. Cette méthode est adaptée à l'étude des molécules thermiquement fragiles puisque la matrice, en absorbant l'énergie du laser, permet de limiter la dégradation de l'échantillon.

Le caractère résonant du mécanisme de désorption laser a été utilisé par George et Krasnopoler [198] pour mettre les bases d'une nouvelle technique d'analyse pour les échantillons de glace. Leur méthode est basée sur l'interaction résonante d'un faisceau laser avec la matrice de glace à des longueurs d'onde situées autour de 3μm, correspondant à l'excitation du mode d'élongation O-H de la molécule d'eau. Cette technique connue sous le nom LRD- Laser Resonant Desorption a été employée pour étudier des profils de diffusion des différents gaz traces d'intérêt atmosphérique (HCl, NH_3,CH_3OH) dans la glace [199,200]. Concrètement, la glace est désorbée par des tirs laser successifs et la concentration relative du dopant est mesurée à chaque tir laser à l'aide d'un spectromètre de masse. Les valeurs déterminées ainsi sont utilisées pour tracer le profil de diffusion en fonction de la distance dans le volume de la glace et pour déduire le coefficient de diffusion. En contraste avec la méthode "classique" de découpe mécanique [201, 202] qui atteint une résolution spatiale de 25μm et qui nécessite des temps de diffusion allant jusqu'à quelques semaines, la méthode LRD a l'avantage d'une excellente résolution spatiale en profondeur (sub-μm) et permet

d'obtenir un profil de diffusion en peu de temps. Cependant comme cela a été observé par Dominé et Xueref [203] les coefficients de diffusion mesurés par la technique LRD semblent être supérieurs de plusieurs ordres de grandeur aux valeurs attendues ou obtenues avec d'autres méthodes dans le domaine de températures considéré. Ce désaccord renforce donc la nécessité d'une meilleure caractérisation de cette méthode par une étude plus approfondie du processus de désorption de la glace et de la dynamique des produits désorbés. Notre équipe s'est intéressée à cette problématique et a commencé à développer un système expérimental pour l'étude des échantillons de glace pure et/ou dopée par désorption laser résonante dans le domaine infrarouge (autour de 3μm), tout d'abord en utilisant un rayonnement nanoseconde, et récemment en utilisant le nouveau laser femtoseconde disponible au laboratoire.

Ce chapitre présente dans un premier temps le dispositif expérimental et la mise au point d'un système interférometrique pour la mesure de l'épaisseur de la glace déposée à pression constante à partir de la phase gaz qui aidera à une meilleure quantification du volume de glace désorbé à chaque tir laser. Les films minces déposés de cette façon seront d'abord caractérisés par la désorption thermique, technique d'analyse très simple à mettre en œuvre sur notre montage expérimental. La dernière partie est consacrée à une discussion sur les limites rencontrées en utilisant le régime laser nanoseconde et sur les premières campagnes de mesure en régime laser femtoseconde.

5.2 Dispositif expérimental

La figure (5.1) présente une vue schématique d'un nouveau montage expérimental dédié à l'étude de la désorption résonante sur la glace. Il est constitué d'une chambre à vide cylindrique équipée avec un spectromètre de masse quadrupolaire Hidden Analytical pour la détection des produits désorbés et d'un cryostat ARS modèle DE 202 pour le refroidissement du porte-échantillon. La température est régulée par un contrôleur Lakeshore 331 et nous pouvons travailler avec ce système dans une gamme de température comprise entre 30 K et 400 K. Une pompe turbo moléculaire Varian Turbo modèle TV551 est utilisée pour maintenir la chambre à vide à une pression résiduelle de $\sim 10^{-8}$ Torr.

En plus de la détection normale, en continu, qui est utilisée lors de mesures de désorption thermique, le spectromètre Hidden Analytical offre la possibilité d'une détection des ions résolue en temps. Les échantillons de glace sont fabriqués in-situ par dépôt à partir de la phase gaz. La pression de dépôt est réglée à l'aide d'une contrôleur de flux/pression Pfeiffer RVC 300 qui agit sur l'ouverture d'une vanne

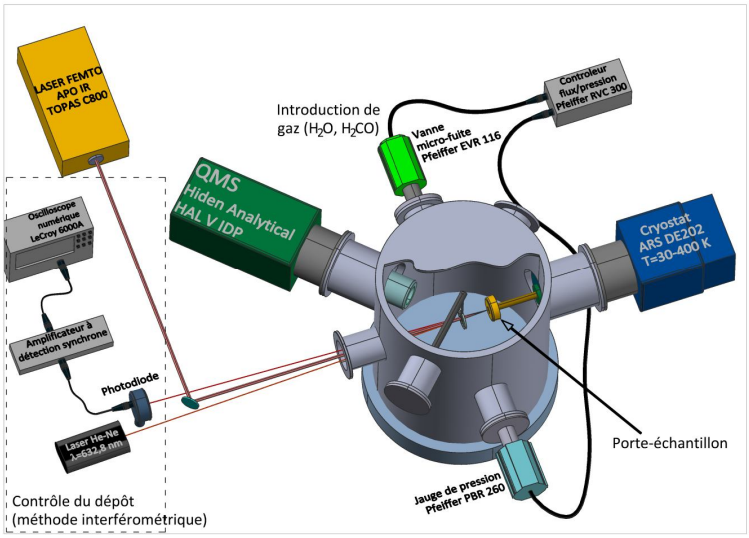


FIGURE 5.1 – *Schéma du montage expérimental utilisé pour la désorption thermique et la désorption laser résonante de la glace.*

micro-fuite. L'épaisseur du film déposé est contrôlée par une méthode interférométrique. Cette technique est basée sur l'apparition des franges d'interférence produites par un faisceau collimaté par réflexion sur une lame à faces plan-parallèles, qui est représentée dans notre cas par le film de glace déposé. Le principe de cette méthode est décrit en détail dans la section suivante.

5.3 Croissance de films de glace à partir de la phase gaz

5.3.1 Principe de la méthode interférométrique de mesure d'épaisseur de la glace

La vitesse de croissance et l'épaisseur de l'échantillon de glace peuvent être déterminées par une méthode d'interférence optique dont le principe consiste à envoyer un faisceau laser sur l'échantillon de glace qui va être réfléchi aux interfaces vide-échantillon et échantillon-substrat (figure 5.2). Ces deux faisceaux forment des franges d'interférence qui sont recueillies sur une photodiode grâce à une lentille convergente.

La différence de chemin optique entre les deux faisceaux est :

$$\delta = n(AB + BC) - AD \tag{5.1}$$

où n représente l'indice de réfraction de l'échantillon de glace.

En tenant compte de la loi de réfraction $\sin(i) = n\sin(r)$ on peut écrire $AD = AC\sin(i) = 2e\tan(r)\sin(i) = 2en\frac{\sin^2(r)}{\cos(r)}$ et $AB = BC = \frac{e}{\cos(r)}$ où e représente l'épaisseur de l'échantillon de glace. On obtient ainsi pour la différence de chemin optique :

$$\delta = 2ne\cos(r) = 2e\sqrt{n^2 - \sin^2(i)} \tag{5.2}$$

Lorsque la différence de phase entre les deux faisceaux est un multiple entier de 2π, des franges lumineuses apparaissent. Cette condition correspond à une différence de chemin optique δ qui est multiple entier de la longueur d'onde λ, c'est à dire :

$$2e\sqrt{n^2 - \sin^2(i)} = k\lambda \tag{5.3}$$

En utilisant cette condition on peut déduire pour l'épaisseur de la couche de glace une relation qui dépend seulement des grandeurs connues :

$$e = \frac{k\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2(i)}} \tag{5.4}$$

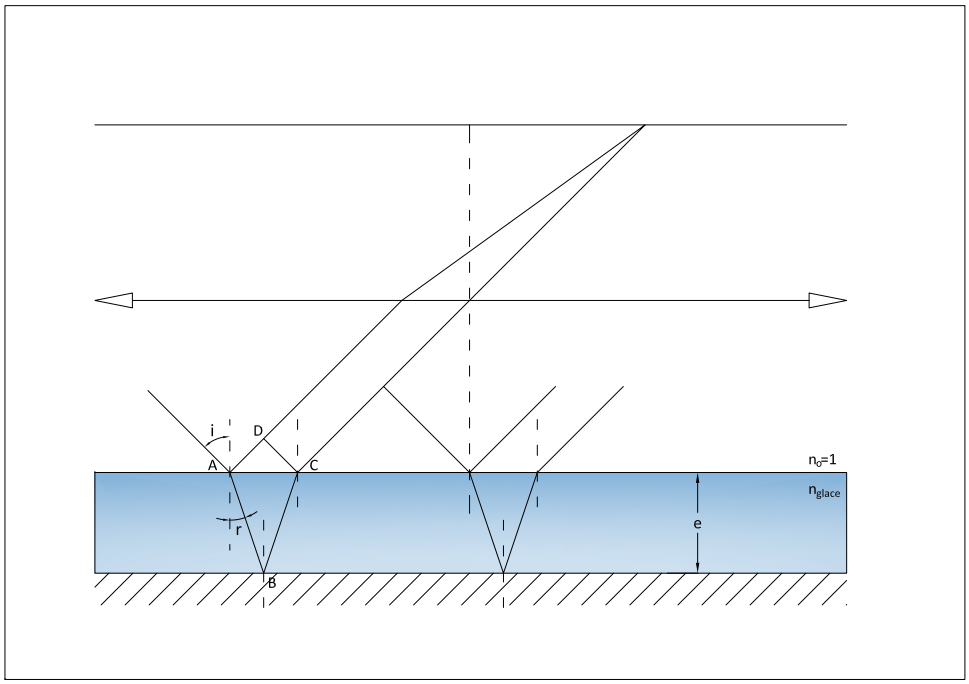


FIGURE 5.2 – *Principe de la méthode interférométrique de mesure d'épaisseur de la glace*

En faisant varier l'épaisseur de la couche, on fait varier l'ordre d'interférence k, donc l'intensité mesurée en un point. La différence d'épaisseur qui produit des maxima d'ordre k successifs dans le même point est :

$$\Delta e = \frac{(k+1)\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2(i)}} - \frac{k\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2(i)}} = \frac{\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2(i)}} \tag{5.5}$$

En connaissant la longueur d'onde λ , l'indice de réfraction n et l'angle d'incidence i on peut déterminer, en comptant le nombre de franges qui ont défilé, la variation de l'épaisseur du film de glace. En pratique le faisceau d'un laser He-Ne est focalisé sur l'échantillon de glace à l'aide d'une lentille convergente de focale f = 25 cm avec un angle d'incidence de 6°. Les franges d'interférences formées par le faisceau réfléchi à la surface de la glace et le faisceau réfléchi à la surface du porte échantillon sont collectés avec une lentille convergente qui les focalise sur une photodiode Thorlabs 110M. Afin d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit, le faisceau laser est modulé à 1.25 kHz par un hacheur mécanique et la réponse de la photodiode est traitée par un amplificateur à détection synchrone et ensuite enregistrée à l'aide d'un oscilloscope numérique.

5.3.2 Résultats expérimentaux

Une figure typique d'évolution temporelle du signal recueilli par la photodiode lors du dépôt d'un film de glace à T = 90 K à une pression P = 5 x 10^{-5} Torr est présenté dans la figure (5.3). A cette température la glace formée par condensation de la vapeur d'eau est microporeuse [14, 97] et elle est caractérisée par un indice de réfraction $n = 1,27$ [204].

Avec la relation (5.5) nous calculons qu'une interfrange sur la figure (5.3) correspond à une épaisseur de 0.250 μm . Pour ce calcul nous avons pris $i = 6°$, $\lambda = 632,8\,nm$, et $n = 1,27$. En comptant le nombre de franges qui défilent on peut déterminer de cette façon l'épaisseur du film de glace obtenu. On peut également déterminer la vitesse de croissance en divisant cette épaisseur par le temps de dépôt à la pression de dépôt employée. En effectuant plusieurs expériences à différentes pressions de dépôt dans l'intervalle $5\text{x}10^{-6} - 10^{-4}$ Torr nous avons trouvé que la vitesse de croissance $\Delta x/\Delta t$ varie linéairement en fonction de la pression de dépôt. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (5.4), et nous en déduisons un taux de croissance expérimental de $\sim$289 $\mu\text{m}\,\text{s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$.

La vitesse de croissance du film de glace évaluée théoriquement à partir de la théorie cinétique des gaz est donnée par l'expression suivante [204] :

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\alpha}{\rho(T)} \frac{m}{\sqrt{2\pi m k T_g}} P \tag{5.6}$$

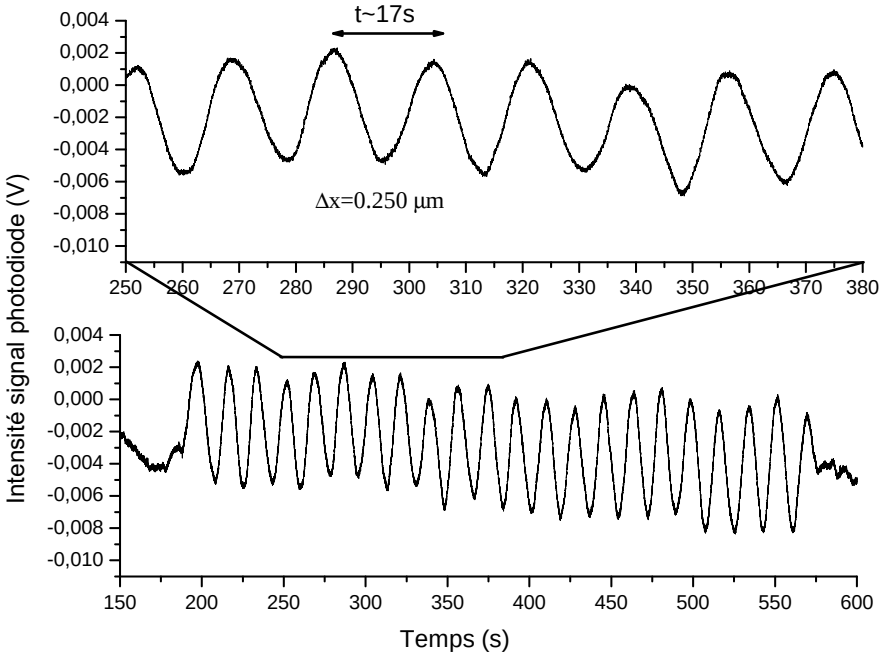


FIGURE 5.3 – *Franges d'interférence obtenues lors du dépôt d'un film de glace à $T = 90$ K avec une pression de dépôt de $P = 5$ x 10^{-5} Torr. Une frange d'interférence correspond à une couche de glace de 0,250 µm déposée en $t = 17s$.*

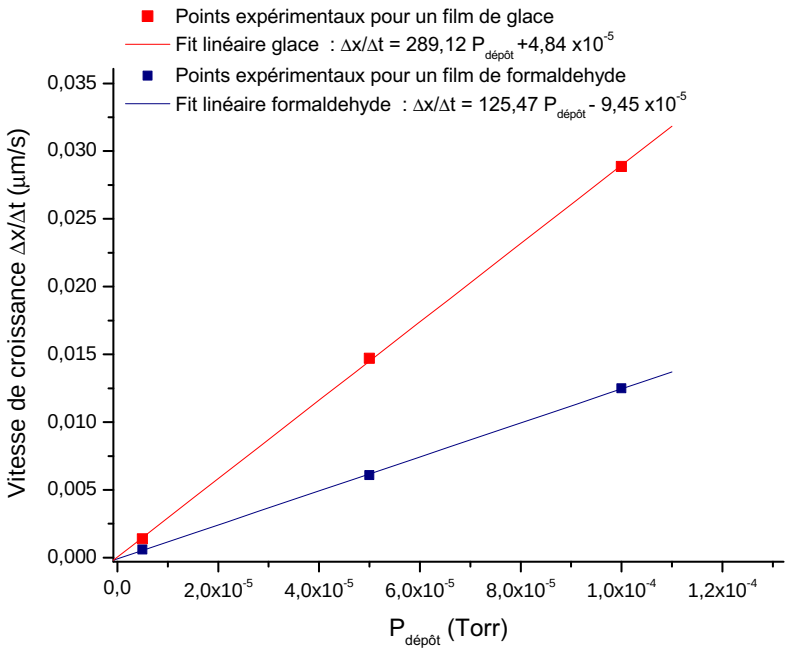


FIGURE 5.4 – *La vitesse de croissance d'un film de glace et d'un film de formaldéhyde en fonction de la pression du dépôt à $T = 90$ K.*

où α est le coefficient d'accommodation massique, $\rho(T)$ est la densité de la glace à la température du dépôt, m la masse d'une molécule d'eau, P la pression du dépôt, T_g la température du gaz et k la constante de Boltzmann. En considérant T = 90 K, $\alpha = 1$ (toutes les molécules incidentes sur la surface s'y collent et l'évaporation est négligeable) ρ_{H_2O}(T = 90K) = 0,82 g cm^{-3} [204] on obtient un taux de croissance théorique de $\sim$177 μm s^{-1}Torr^{-1}. Bien que les valeurs "théorique" et expérimentale soient du même ordre de grandeur, on voit qu'une différence assez significative (40 %) apparaît. Cette différence peut être due à divers facteurs : directionnalité des flux de gaz lors du dépôt, erreur systématique dans la mesure de la pression (jauge Bayard-Alpert), imprécision des constantes utilisées (e.g. masse volumique) pour le type de glace déposée. Pour l'instant, nous nous contentons d'utiliser la valeur expérimentale de l'épaisseur de la couche de glace afin de démontrer la faisabilité des techniques de désorption.

Pour la même gamme de pression ($5\text{x}10^{-6} - 10^{-4}$ Torr) nous avons aussi déterminé la vitesse de croissance d'un film de formaldéhyde à T = 90 K. Avec une valeur de $n = 1,58$ pour l'indice de réfraction [205] nous avons obtenu qu'une frange d'interférence correspond à une épaisseur de 0.200 μm . Le taux de croissance obtenu par le fit des points expérimentaux est de $\sim$125 μm s^{-1}Torr^{-1}. Une comparaison avec un taux de croissance théorique est difficile à faire parce qu'il n'existe pas dans la littérature des informations sur la densité du formaldéhyde à T = 90 K. En utilisant le taux de croissance obtenu par notre méthode nous pouvons évalué la densité du formaldéhyde à une valeur ρ_{H_2CO} (T=90 K)= 1,5 g cm^{-3}. Bien que la valeur obtenue peut paraître élevée par rapport à celle connue à température ambiante (0,815 g/cm^3 [193]) si on prend en compte que nous avons trouvé presque 40 % d'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales pour la glace, on peut supposer qu'on retrouve la même erreur dans le cas du formaldéhyde (vu qu'on utilise le même montage et le même protocole).

La connaissance exacte de l'épaisseur de l'échantillon va permettre par la suite de déterminer la résolution spatiale en profondeur de la technique de désorption, c'est à dire l'épaisseur de glace désorbée à chaque tir laser (voir la section (5.5.1)).

5.4 Etude des films minces structurés : analyse par désorption thermique programmée

Pour faire diffuser un gaz trace dans la glace nous pouvons utiliser deux méthodes : une première méthode consiste à exposer un échantillon de glace pure à une pression partielle du gaz polluant, à la température d'intérêt T(K), pendant un certain temps suffisamment long pour que la diffusion ait lieu dans le solide sur

des distances mesurables. L'inconvénient de cette technique est qu'il faut prévoir des temps de diffusions très longs (de l'ordre de plusieurs jours voir quelques semaines [162]). La seconde méthode consiste à fabriquer des échantillons structurés type "sandwich" en déposant des couches successives de glace et du gaz polluant à étudier. L'échantillon doit être fabriqué à une température suffisamment basse où la diffusion du gaz dans la glace est quasi-nulle et aussi quand l'évaporation des molécules d'eau de la surface de la glace est négligeable. Une fois l'échantillon obtenu on procède à un chauffage rapide de l'échantillon à la température d'intérêt T(K) pour que la diffusion prenne place pendant un certain temps, puis on refroidit brusquement pour stopper le processus de diffusion et procéder à l'analyse du profil de concentration du gaz dans la glace. Nous avons choisi d'employer cette deuxième méthode dans notre étude étant donné que nous disposons de tous les éléments nécessaires pour la fabrication in-situ des films minces structurés.

Afin de mieux maîtriser le procédé de fabrication des couches minces structurées et de voir le comportement thermique des échantillons une étude de désorption thermique programmée (TPD - Temperature Programmed Desorption) a été envisagée. Cette technique consiste à chauffer progressivement l'échantillon et à observer avec le spectromètre de masse les molécules désorbées de la surface de l'échantillon. Ainsi nous avons déposé des couches minces de H_2O - H_2CO et H_2CO - H_2O et observé leur comportement en fonction de la température.

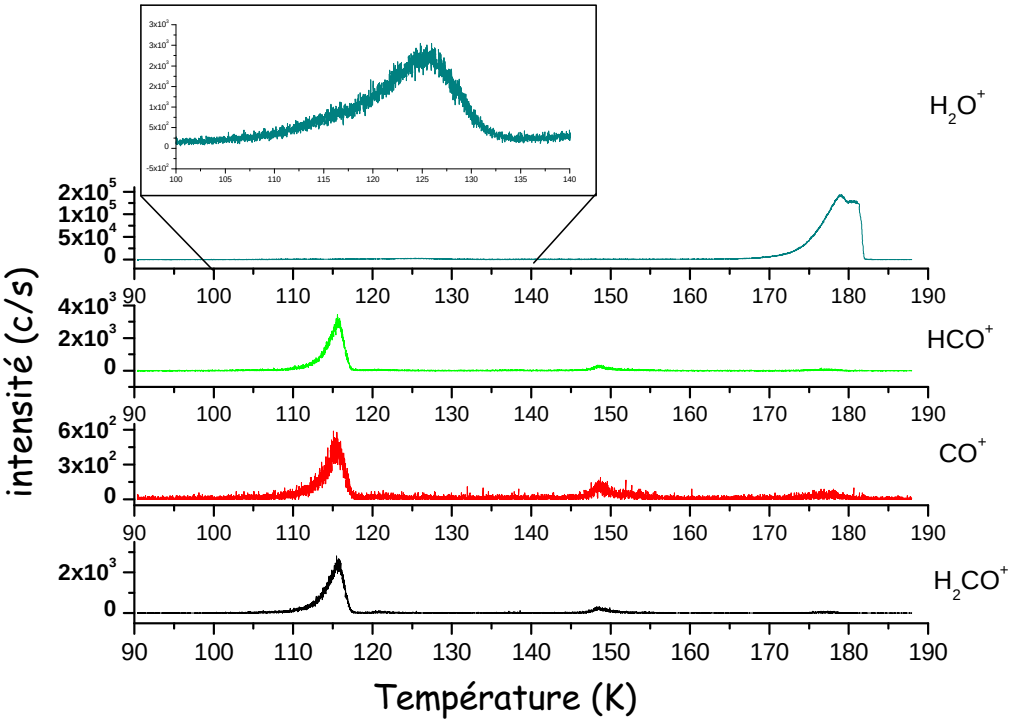
5.4.1 Films structurés H_2O - H_2CO

Pour former un film structuré H_2O - H_2CO nous introduisons successivement de l'eau et du formaldéhyde à une pression de P = 5 x 10^{-6} Torr dans la chambre ultra-vide quand la température du porte-échantillon est de T= 90 K. Avec le dispositif d'interférence nous déterminons l'épaisseur des couches déposées. Le film obtenu est composé d'une couche de glace amorphe avec une épaisseur de 0,280 μm et d'une couche de formaldéhyde avec une épaisseur de 0,150 μm . Chaque couche est obtenue en environ 250 s. Le dépôt ainsi obtenu est chauffé avec une vitesse de 1K/min et les produits désorbés sont détectés avec le spectromètre de masse quadripolaire. Les spectres TPD obtenus pour le film structuré H_2O-H_2CO sont présentées dans la figure (5.5).

Le formaldéhyde présente trois pics de désorption. Le processus de désorption du formaldéhyde commence à environ 110 K et le premier et le plus intense maximum de désorption se situe à T = 115 K. Ceci est attribué à la désorption thermique des multi-couches de formaldéhyde déposées à la surface de la glace. Deux autres pics de désorption beaucoup moins intenses peuvent être repérés à 148 K et à 177 K. Ceci indique que des molécules de formaldéhyde restent piégées dans la glace lors de

la fermeture des pores de la glace amorphe qui a lieu lors du recuit. Généralement, la fermeture complète des pores a été observée à T = 113-118 K [92, 206]. Le formaldéhyde piégé dans la glace va être relâché ensuite dans la phase gaz en deux étapes : à 148 K lors de la transformation de la glace cubique en glace hexagonale, puis lors de la sublimation complète de la glace à 177 K. L'absence de ces deux pics de désorption à 148 K et 177 K lors de la désorption thermique d'un film de formaldéhyde pur appuie l'hypothèse que le formaldéhyde reste piégé dans la glace lors de la fermeture des pores.

En plus du pic à 177 K qui représente la désorption en multi-couche des molécules de H_2O, le film de glace présente un autre pic de désorption à T = 125 K. Lors de la désorption thermique d'un film de glace pure nous avons obtenu les mêmes deux pics de désorption, aux mêmes températures ce qui suggère que la présence de la couche de formaldéhyde n'influence pas l'évolution habituelle de la glace. Le pic de désorption à 125 K pourrait être attribué à la transformation de la glace amorphe en glace cubique. Un comportement similaire a été observé lors d'une expérience TPD effectué par Kouchi [207] avec une glace obtenue à T = 77 K. Le pic de désorption apparaît à la température T = 135 K [207]. Leurs expériences ont mis en évidence pour la première fois qu'en dessous de T = 130 K la pression de vapeur de la glace amorphe est plus élevée que la pression de vapeur de la glace cristalline. Cette même conclusion a été obtenue par Sack et Baragiola [208] qui ont effectué des expériences sur la sublimation des films de glace obtenus par déposition de la phase gaz à des températures entre 60 et 170 K. Ils ont observé que les films de glace amorphe fraîchement obtenus présentent un taux de sublimation initiale élevé à 135 K. Ce taux diminue au cours du temps et tend vers une valeur constante, égale à celle de la glace cristalline. Ils ont relié cette décroissance à une transformation de la glace amorphe en une glace cristalline moins volatile. D'après eux le pic de désorption observé par Kouchi [207] résulte d'une compétition entre la croissance de la vitesse de sublimation de la glace amorphe due à l'augmentation de la température et une diminution de la vitesse de sublimation due à la transformation de la glace amorphe en une glace cristalline moins volatile. Ce pic de désorption obtenu est caractéristique de la glace amorphe. Nous avons analysé par TPD un film de glace cristalline pure déposé à 140 K puis refroidi à 90 K et chauffé dans les mêmes conditions que pour la glace amorphe. Il ne montre pas de pic de désorption à 125 K. Sack et Baragiola [208] ont analysé un film de glace recuit pendant 10 min à 155 K et refroidi à 135 K. Ils retrouvent la vitesse de sublimation de la glace cristalline à cette température. Le fait que nous ayons observé la transformation glace amorphe glace cubique à T = 125 K, dix degrés en dessous de la température déterminée dans les études citées ci-dessus, peut s'expliquer par une différence dans la morphologie de la glace, la température de dépôt et l'épaisseur de l'échantillon. En effet, Kouchi [207] a remarqué surtout



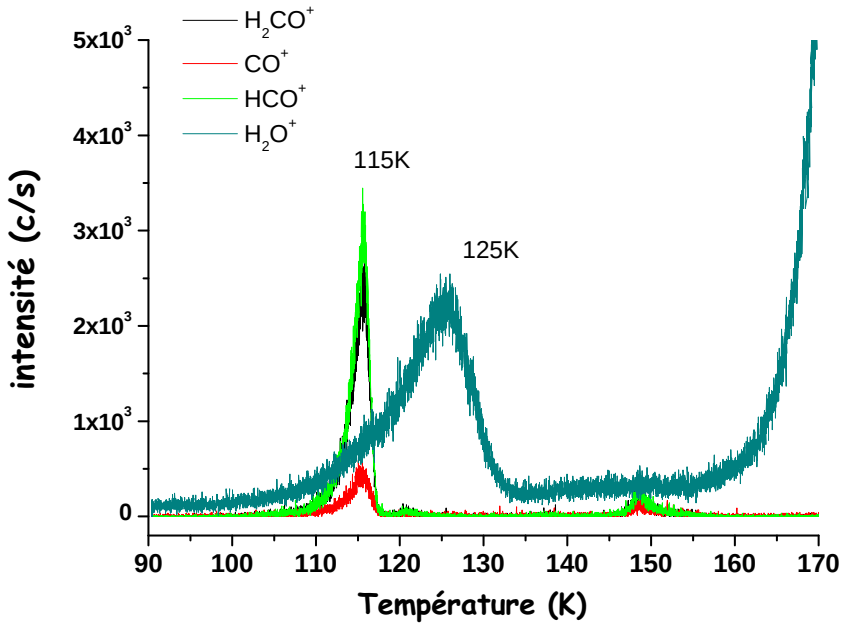


FIGURE 5.5 – *Spectres TPD correspondant à un film structuré H_2O- H_2CO déposé à 90 K. Le formaldéhyde présente trois pics de désorption : à 115 K, 148 K et 177 K. La glace présente deux pics de désorption : un à $T = 125$ K qui représente la transformation de la glace amorphe en glace cristalline et un pic à $T = 177$ K dû à la sublimation complète de la glace.*

une dépendance entre la température de dépôt et la température de transformation de la glace amorphe : plus la température de dépôt est grande plus la température de transformation glace amorphe - glace cristalline est réduite.

La sublimation de la couche de formaldéhyde a été observée aussi en spectroscopie Raman. Un film structuré H_2O-H_2CO a été déposé à T = 88 K dans la cellule Linkam. Dans un premier temps nous introduisons la vapeur d'eau à une pression de 10^{-1} Torr qui se condense pour former une couche de glace amorphe comme est indiqué par la bande large à $\sim$3115 cm^{-1} (le mode d'élongation symétrique de la liaison O-H des molécules d'eau). Ce film mince va être exposé au formaldéhyde gazeux pendant $\sim$45 secondes à 10^{-1} Torr et formera une couche de H_2CO au dessus de la glace. La couche de formaldéhyde déposée présente les mêmes caractéristiques spectrales que la phase FOR-A formée lors du recuit du co-dépôt obtenu à partir d'un mélange de vapeur H_2O-H_2CO (voir la section 4.4.2). En revanche, la phase FOR-B n'apparaît pas : le formaldéhyde solide s'est sublimé lors de la remontée en température de 88 K à 118 K avec une vitesse de 1K/min. Cette évolution thermique est présenté dans la figure (5.6).

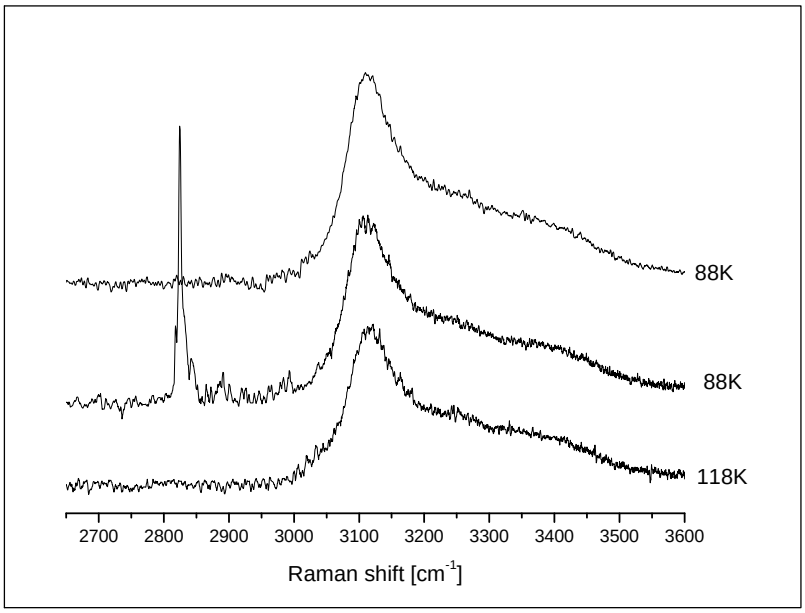


FIGURE 5.6 – *Spectres Raman qui montrent l'évolution en température d'un film structuré H_2O-H_2CO sous vide.*

5.4.2 Films structurés H_2CO - H_2O

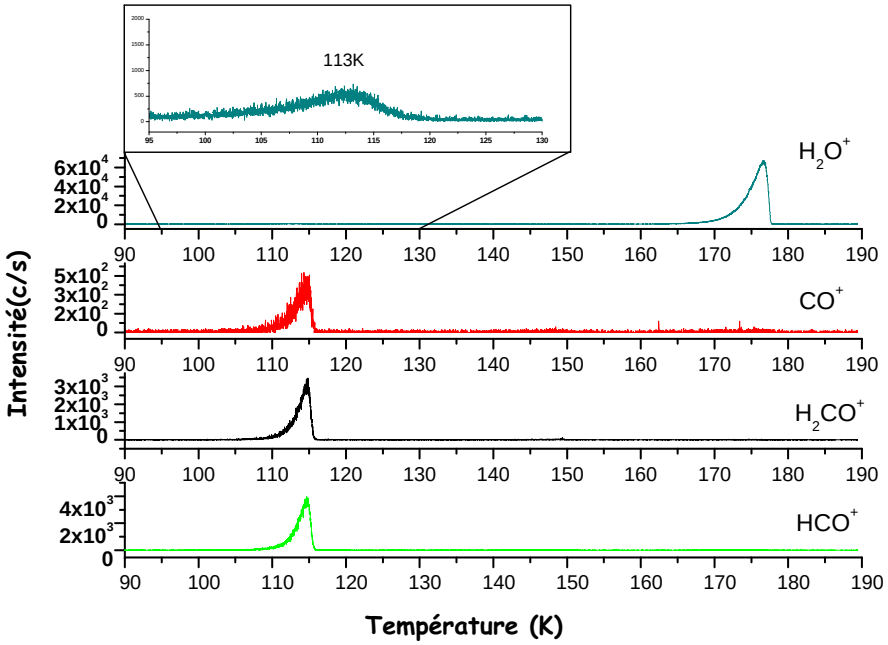
En suivant le même protocole de déposition nous obtenons un film composé d'une couche de formaldéhyde d'épaisseur 0,147 μm sur laquelle est déposée une couche de

glace d'épaisseur 0,277 μm . Le film va être chauffé avec une vitesse de 1K/min et les produits désorbés sont suivis avec le spectromètre de masse. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (5.7).

En dépit du recouvrement par la couche de glace de la couche de formaldéhyde, on observe (voir la figure (5.7)) que le formaldéhyde commence à désorber à partir de 110 K et le pic de désorption atteint son maximum à 115 K comme précédemment avec le film H_2O-H_2CO (voir la section 5.4.1). La transformation de la glace amorphe en glace cubique qui pour la glace pure a lieu à T = 125 K, cette fois-ci a lieu plus tôt à T = 113 K. Les molécules de formaldéhyde se trouvant à la température favorable pour la sublimation ont une mobilité de surface importante qui va être transférée aussi aux molécules d'eau se trouvant dans la couche au-dessus du film de glace. Ceci peut provoquer une réorganisation du film de glace à une température plus basse que dans le cas d'un film de glace pure.

Un autre point à remarquer sur la figure (5.7) est l'absence des deux pics de désorption du formaldéhyde à T = 148 K et T = 177 K observés précédemment quand la couche de glace a été recouverte par une couche de formaldéhyde (voir la figure (5.5)). Ceci montrent que la glace ne piège pas de formaldéhyde lors de la fermeture des pores. Pendant la formation du film de glace recouvert par un film du formaldéhyde, on peut supposer que d'abord a lieu le remplissage des pores de la glace avant qu'un film de formaldéhyde se forme sur la glace. A T = 90 K les molécules de H_2CO se trouvant seulement à $\sim$25 K en dessous la température demandée pour une désorption efficace, ont une mobilité de surface suffisante pour pouvoir diffuser et s'adsorber à la surface de pores dans la glace amorphe. Ce type de comportement a été déjà observé lors de l'exposition d'une glace amorphe à N_2, H_2, CO, CO_2, NO_2 [209–211]. Comme on l'a observé dans la section précédente, après la fermeture des pores, des molécules de formaldéhyde restent piégées dans la glace. La figure (5.7) indique que ce scénario n'a pas lieu dans le cas d'un film de formaldéhyde recouvert par un film de glace amorphe, car aucun signal correspondant au formaldéhyde n'est détecté après le pic de désorption à 115 K. Les molécules de formaldéhyde diffusent à travers les pores de la glace dans la phase gaz et ne s'adsorbent pas à la surface de la glace. En même temps la fermeture des pores a lieu et comme l'indiquent les spectre TPD sur la figure (5.7) la glace ne piège pas des molécules de H_2CO .

Les spectres Raman (voir la figure (5.8)) montrent que le dépôt à 88K de H_2CO gaz provoque son organisation en une structure différente de celle correspondante au paraformaldéhyde solide. Cette structure est considérée comme étant celle du formaldéhyde moléculaire [177]. Le dépôt d'une couche de glace amorphe au dessus du film de H_2CO (s) ne provoque pas de changement dans la structure du film.



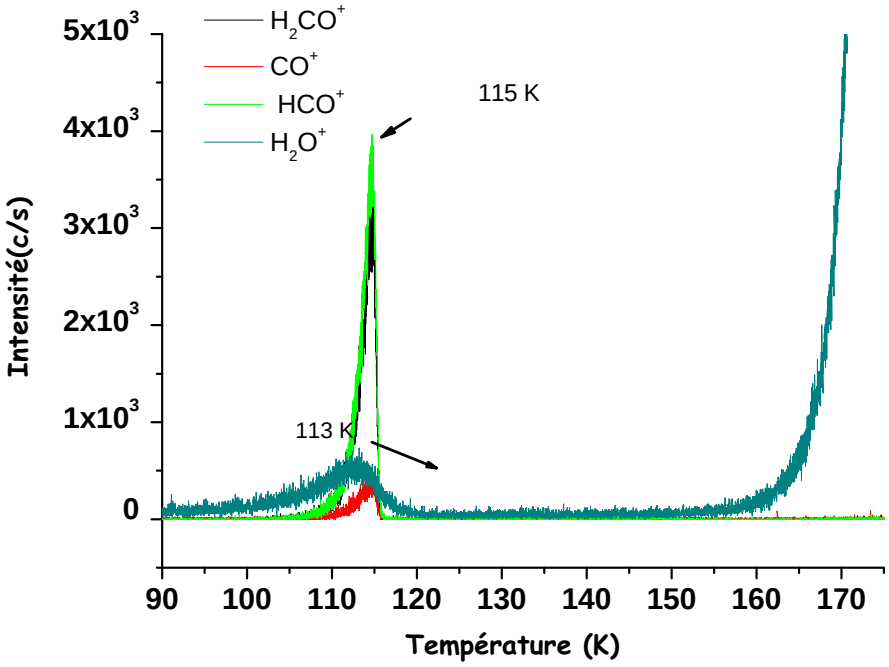


FIGURE 5.7 – *Spectres TPD correspondant à un film structuré H_2CO -H_2O déposé à $T = 90$ K. Le H_2CO ne sera pas piégé dans la glace et le formaldéhyde présente un seul pic de désorption à 115 K. La désorption du formaldéhyde va accélérer la transformation de la glace amorphe en glace cubique comme le montre le pic de désorption à $T = 113$ K et la sublimation complète de la glace a lieu à $T = 177$ K.*

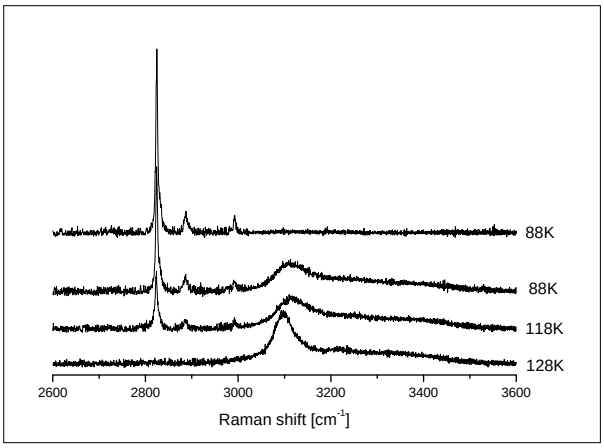


FIGURE 5.8 – *Spectres Raman qui montrent l'évolution en température d'un film structuré H_2CO -H_2O sous vide.*

5.4.3 Films structurés H_2O - H_2CO - H_2O

La figure (5.9) montre les spectres Raman enregistrés pour le film structuré H_2O - H_2CO - H_2O obtenus par dépôt successive de l'eau et du formaldéhyde à P = 10^{-1} Torr et T = 88 K. Comme dans le cas précédent le formaldéhyde va désorber et ne va pas interagir avec la glace. Malheureusement ce film n'a pas pu être analysé en TPD parce que la pression totale produite pendant la désorption du film dépasse la pression de travail maximale autorisée pour le spectromètre de masse.

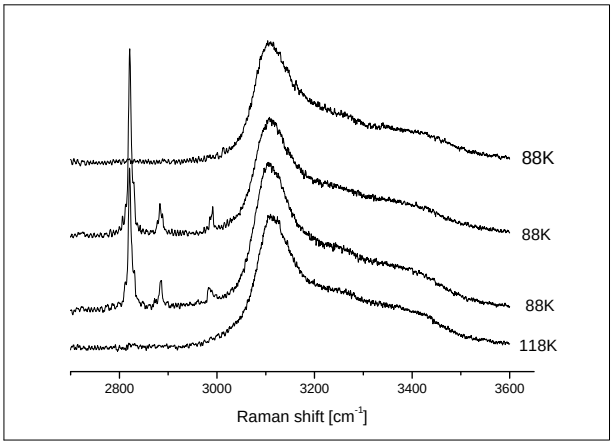


FIGURE 5.9 – *Spectres Raman qui montrent l'évolution en température d'un film structuré H_2O-H_2CO -H_2O sous vide.*

5.5 Caractère résonant de la désorption sur la glace

5.5.1 Désorption laser résonante

Une désorption laser efficace est obtenue en accordant la longueur d'onde du laser de désorption sur une bande intense d'adsorption de la matrice de l'échantillon. Dans le cas de la glace, le maximum d'absorption se situe aux alentours de 3 μm . Un coefficient d'absorption optique α important implique une épaisseur de désorption faible. En considérant la loi Beer-Lambert et $\alpha(3{,}1\ \mu\text{m}) = 32000\ \text{cm}^{-1}$ dans le cas de la glace nous obtenons une profondeur de désorption d'environ 0,3 μm [212]. Cette bonne résolution spatiale en profondeur peut être exploitée pour déterminer des profils de diffusion de gaz traces dans la glace.

Afin de tester le caractère résonant du mécanisme de désorption laser sur la glace, notre équipe a effectué des mesures de désorption en utilisant un rayonnement laser accordable entre 2,8-3,5 μm , issu d'un oscillateur paramétrique optique (OPO). Les expériences ont été effectuées sur des échantillons de glace pure déposés sous vide à 100 K à partir de la phase gaz. Le procédé expérimental utilisé est basé sur le couplage de trois techniques : (1) la désorption laser résonante de la glace à l'aide de l'OPO ; (2) l'ionisation multi-photonique des produits désorbés avec un rayonnement à 266 nm et (3) la spectromètrie de masse à temps de vol pour l'analyse de la composition de l'échantillon désorbé. Le caractère résonante de la désorption a été mis en évidence sur de la glace à T = 100K (voir la figure (5.10)).

Des résultats assez différents ont été obtenus par George et Krasnopoler [198] en utilisant un laser à électrons libres (FEL- Free Electron Laser). Ces auteurs ont trouvé une courbe d'efficacité de désorption intermédiaire entre la bande d'absorption de l'eau et celle de la glace avec un maximum à $\lambda \sim 3$ μm et observent encore des taux de désorption importants ($\sim$80 % du taux maximum) à 2,88 μm (voir la figure (5.11)). George et Krasnopoler [198] expliquent ce déplacement par le fait que le film de glace fond et reste en phase liquide pendant une fraction importante de la durée de l'interaction laser-glace. Cette explication est plausible car le laser FEL a un macro-pulse composé de plusieurs milliers de pulses picosecondes ($\sim$8600 pulses de 2 ps), pour une durée totale de 3 μs. Ils obtiennent alors un chauffage progressif du film de glace qui peut se transformer en liquide après les premiers micro-pulses. Ils observent ensuite une désorption de la phase liquide pour les prochains pulses. Par contre, le pulse laser de l'OPO a une durée de 10 ns, beaucoup plus court que la durée du macro-pulse FEL, qui permet un dépôt beaucoup plus rapide de l'énergie, résultant en une transition de phase explosive [214].

En plus de la dépendance en longueur d'onde présentée ci-dessus, l'évolution de l'efficacité de la désorption avec l'énergie du faisceau incident ou l'épaisseur de la

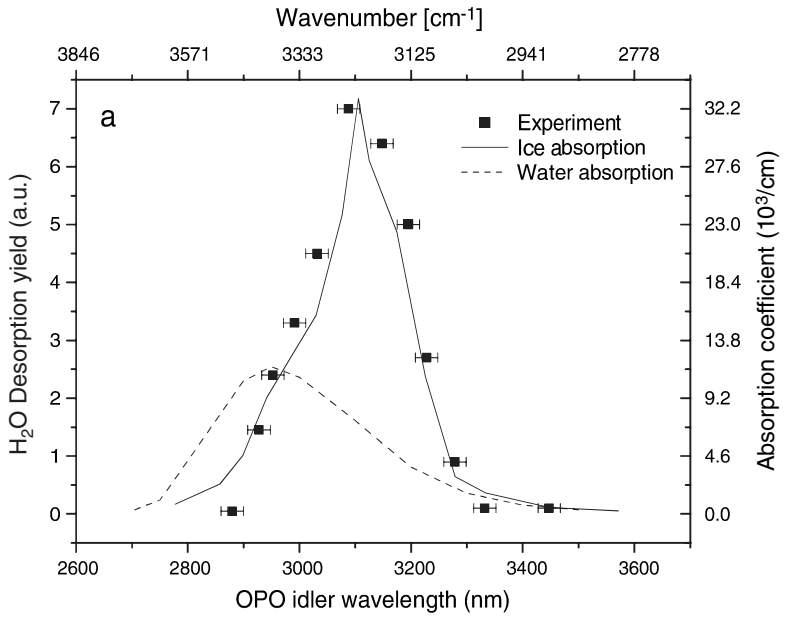


FIGURE 5.10 – *Désorption laser résonante sur un échantillon de glace pure : le taux de désorption (carrés) est comparé au spectre d'absorption optique de la glace (T=100K, ligne en trait plein) et de l'eau liquide (trait en pointillé) [213, 214]*

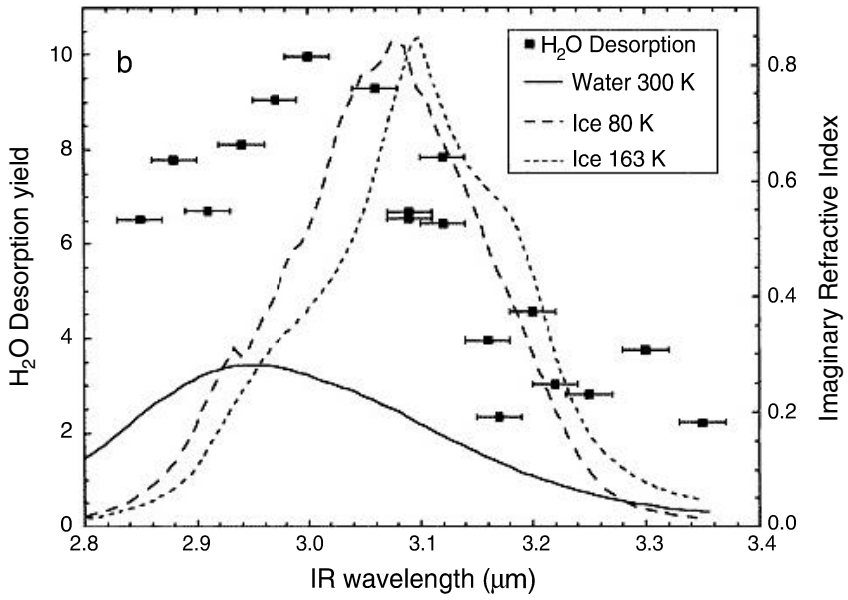


FIGURE 5.11 – *Le taux de désorption (carrés) obtenu pour un échantillon de 5 μm de glace pure à T = 110 K obtenu par George et ses collaborateurs [198].*

couche désorbée à chaque tir laser sont des paramètres importants pour une caractérisation complète du processus de désorption. Dans le travail effectué dans notre équipe, un seuil de désorption d'environ 0,5 mJ/pulse et, au-delà de ce seuil, une évolution linéaire jusqu'au seuil d'ionisation directe de ∼3 mJ/pulse ont été observés. En déterminant à l'aide du système interférométrique présenté dans la section (5.3) l'épaisseur exacte du film de glace déposé Focsa et al. [213] ont déterminé ensuite la résolution spatiale en profondeur de la technique de désorption, c'est à dire l'épaisseur de la couche de glace désorbée à chaque tir laser. Pour ce faire ils ont suivi l'apparition du signal du porte-échantillon (dans ce cas Cu) dans le spectre de masse. La figure (5.12a) montre l'apparition du signal du porte-échantillon après 25 tirs laser sur un échantillon de glace de 6,8 μm d'épaisseur, ce qui conduit à une épaisseur de glace désorbée de 0,27 μm par tir laser (voir aussi la figure (5.12b) pour une photo de différents taches de désorption sur le même échantillon). Cette valeur est très proche de la valeur théorique (0,31 μm) obtenue en considérant seulement un processus optique pour l'interaction laser-glace avec une profondeur de pénétration (la loi Beer-Lambert) $z \sim 1/\alpha$ avec $\alpha(3{,}1\ \mu\text{m}) = 32000\ \text{cm}^{-1}$ [212] le coefficient d'absorption optique de la glace à $\lambda = 3{,}1\ \mu$m .

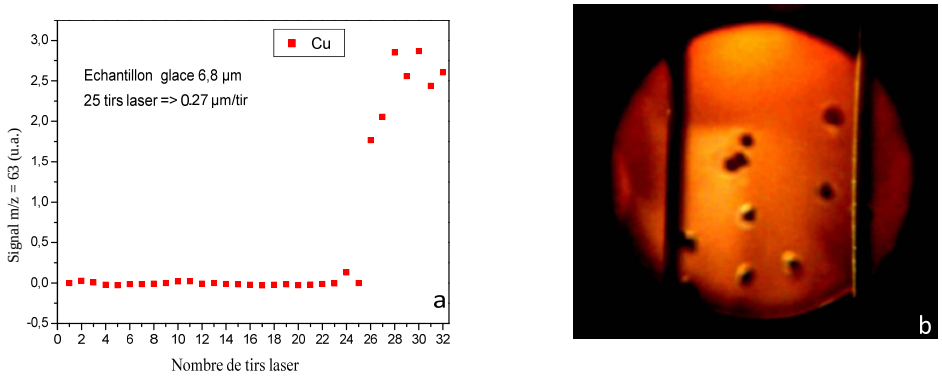


FIGURE 5.12 – *a : Détermination de la résolution spatiale en profondeur de la technique de désorption laser résonante. b : Trace de désorption sur un échantillon de glace obtenu par dépôt à partir de la phase gaz [214]*

5.5.2 Application de la technique LDR aux études des profils des diffusion de gaz traces dans la glace

La désorption laser résonante de la glace a été employée par le groupe de recherche de George pour étudier des profils de diffusion des différents gaz traces d'intérêt atmosphérique [199]. Ils ont proposé un procédé expérimental qui consiste à déposer des structures en sandwich (glace-gaz trace- glace) à basse température,

pour éviter la désorption ou la diffusion préliminaire, et ensuite de les réchauffer pendant un temps donné (généralement quelques minutes) jusqu'à la température de diffusion étudiée. Pour l'analyse, l'échantillon est de nouveau refroidi à basse température où le processus de diffusion est arrêté. L'analyse consiste à désorber la glace par des tirs laser successifs et la concentration du dopant est mesurée à chaque tir laser à l'aide d'un spectromètre de masse. Les valeurs déterminées ainsi sont utilisées pour tracer le profil de diffusion en fonction de la distance dans le volume de la glace et d'en déduire le coefficient de diffusion. La méthode des coupes sériées permet d'atteindre une résolution spatiale de 25 μm et nécessite des temps de diffusion allant jusqu'à quelques semaines [170, 201, 202]. La méthode LRD présente l'avantage d'avoir une meilleure résolution spatiale en profondeur (sub-μm) comme nous l'avons vu dans la section (5.5.1), et permet d'obtenir un profil de diffusion en peu de temps. En utilisant ce procédé, George et ses collaborateurs ont mesuré les profils de diffusion dans la glace de HCl à T = 169-195 K [199], de NH_3 à T = 140 K et CH_3OH à T = 169-195 K [199, 200]. Cependant, comme cela a été observé par Dominé et Xueref [203] les coefficients de diffusion de HCl dans la glace mesurées par la technique LRD semblent être supérieurs de plusieurs ordres de grandeurs aux valeurs attendues ou obtenues avec d'autres méthodes dans le domaine de température considéré [170].

Notre équipe a tenté à son tour de mettre en œuvre le même procédé expérimental et une étude des échantillons structurés bi-couche eau-éthanol et des échantillon tri-couche eau-éthanol-eau a été faite en utilisant un faisceau laser accordable entre 2,8-3,5 μm , issu d'un oscillateur paramétrique optique (OPO). Chaque couche déposée a une épaisseur de $\sim$10 μm . Les résultats obtenus en fonction du nombre de tirs laser (c'est à dire de la profondeur de désorption dans l'échantillon) à la température de dépôt sont présentés dans la figure (5.13). En absence de toute diffusion, des profils parfaitement rectangulaire auraient dû être obtenus. Ce type de profils met en évidence la zone de contact entre la couche d'éthanol et celle de la glace. On observe plutôt une forme "relaxée" laissant supposer que la diffusion aurait déjà eu lieu. Pour expliquer ce comportement plusieurs pistes sont envisageables :

1. La couche de dopant qui a été déposée est très épaisse. Dans les expériences de George les couches d'eau ont une épaisseur de 10μm mais la couche de gaz dopant est beaucoup plus fine, entre quelques mono-couches et 0,1μm . Une couche trop épaisse peut conduire à la sursaturation et à la création d'une zone tampon assez étendue [1] formée d'un mélange amorphe eau-gaz trace avec la présence éventuelle d'hydrates [203]. Il faudrait donc travailler avec des couches de dopant beaucoup plus fines que celles utilisées lors de ce travail.

2. L'incorporation directe (lors du dépôt) du gaz dans la glace est une autre

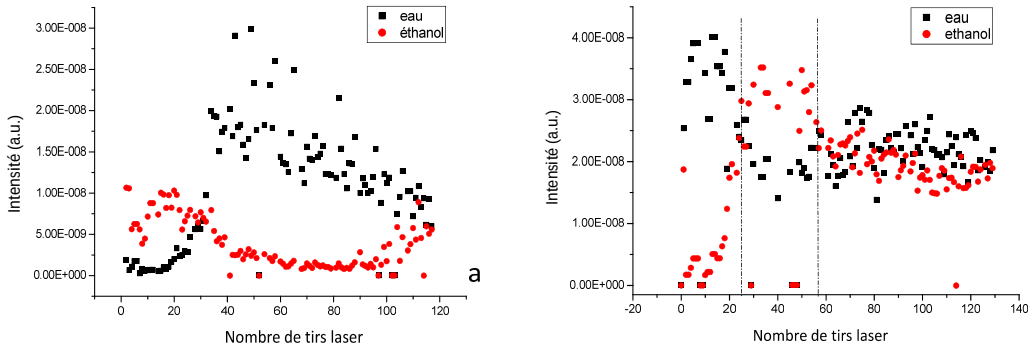


FIGURE 5.13 – *Désorption laser résonante d'échantillons bi-couche glace-éthanol (a) et tri-couche éthanol-glace-éthanol (b) [215]*

hypothèse à vérifier. Ceci peut être favorisé par la structure micro-poreuse de la glace déposée à 90 K. Pour vérifier cette hypothèse des expériences avec de la glace cristalline devront êtres effectuées.

3. Un autre artefact qui peut intervenir lors de ces expériences est la re-déposition des molécules provenant de la composante "retour " (backflux) de la plume de désorption. En effet des taux de backflux de l'ordre de 25 % du total de la plume de désorption ont été prédits [216]. Ceci peut être responsable de l'observation des signaux correspondant aux molécules d'une couche donnée lors de la désorption de la couche suivante.
4. Des phénomènes thermiques auraient lieu lors de la désorption : l'échauffement local de la zone désorbée se transmettrait par diffusion de la chaleur à des couches plus profondes (sur 1-2 μm) favorisant ainsi l'inter-diffusion des espèces chimiques. Si cette hypothèse est confirmée, elle pourrait fournir une explication pour les coefficients de diffusion beaucoup trop élevés obtenus par Livingston et al. [199]. Si ces phénomènes thermiques apparaissent à l'échelle de l'irradiation ns, ils devraient être éliminés par une irradiation fs. Afin de tester cette hypothèse, nous avons effectué quelques premiers essais en utilisant le nouveau laser femtoseconde disponible depuis peu au laboratoire.

5.5.3 Désorption laser femtosecondes

5.5.3.1 Chaîne laser femtoseconde

La figure (5.14) présente un schéma de la chaîne laser femtoseconde acquise récemment par le laboratoire PhLAM.

L'impulsion laser femtoseconde est générée par un laser Tsunami Ti :Saphir à modes bloqués, pompé par un laser Millenia Pro à une longueur d'onde 532 nm.

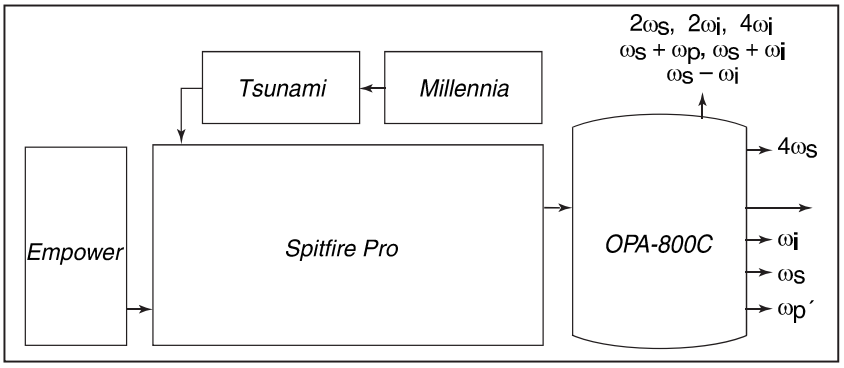


FIGURE 5.14 – *Schéma de la chaîne femto disponible au laboratoire Phlam*

A la sortie du Tsunami nous avons une impulsion laser à 800 nm à une largeur de 35 fs, avec un taux de répétition de 80 MHz et une puissance moyenne de 420 mW (puissance crête de 150 kW). L'impulsion est ensuite amplifiée par un système amplificateur Spitfire Pro qui produit à la sortie des impulsions avec une énergie de maximum 2,5 mJ/impulsion à un taux de répétition de 1 kHz et un puissance crête de 62,5 GW. Bien que son fonctionnement optimal est atteint à 1 kHz, le taux de répétition peut être diminué jusqu'à 4 Hz. Le Spitfire Pro sert comme laser de pompe pour un amplificateur paramétrique optique TOPAS C800 (noté OPA-800C sur la figure (5.14)) qui génère des impulsions laser dans une gamme spectrale allant de 240 nm à 10 μm .

Le fonctionnement du TOPAS se base sur l'amplification en deux étapes d'un faisceau continu de lumière blanche (WLC-White Light Continuum). Il est composé d'un générateur de lumière blanche et de deux cristaux non linéaire (beta-barium borate) utilisés à l'amplification du WLC. Le faisceau de lumière blanche est généré par une plaque en saphir en utilisant seulement une petite fraction (environ 1-3 μJ) du faisceau de la pompe. Ensuite, le faisceau WLC et une autre fraction (30-50 μJ) du faisceau de pompe sont concentrés dans le premier cristal pré-amplificateur. A l'intérieur du cristal non linéaire dans lequel a lieu l'amplification paramétrique, les impulsions de la pompe et WLC font l'objet d'un recouvrement spatial et temporel dans une géométrie non-colinéaire. Le faisceau signal est ensuite transporté dans le second étage d'amplification. Le deuxième cristal amplificateur est généralement pompé par la majeure partie du faisceau de pompe d'entrée. La taille du faisceau de pompe est réduite pour atteindre l'intensité de la pompe nécessaire par un télescope. Dans le second cristal non linéaire le signal est amplifié et superposé avec le faisceau

de pompe.

Le réglage de la longueur d'onde dans le cristal pré-amplificateur est obtenu en jouant sur le retard de l'impulsion de lumière blanche à l'égard de l'impulsion de pompe et en ajustant l'angle du cristal pour le "phase matching". Le réglage de la longueur d'onde dans le deuxième cristal amplificateur est obtenu en ajustant d'abord la longueur d'onde pré-amplifiée, l'optimisation de l'angle du cristal et ensuite en jouant sur le retard du second faisceau de pompage. Ainsi, à la sortie du TOPAS nous pouvons obtenir des impulsions laser dans le domaine 1150-2600 nm (le signal 1150-1600 nm et l'idler 1600-2600 nm). En fonction de la longueur d'onde et de l'énergie du faisceau de pompage, l'énergie par impulsion à la sortie du TOPAS varie de quelque dizaines à quelques centaines de μJ.

Afin d'étendre le domaine spectral des impulsions laser dans le visible, l'ultraviolet et l'infrarouge, on peut utiliser à la sortie du TOPAS des convertisseurs de fréquence. Ainsi on peut se servir de cristaux non-linéaire beta-barium borate pour doubler les fréquences du signal et de l'idler ou pour mélanger le signal et/ou l'idler avec le laser de pompe afin d'obtenir des impulsions dans le domaine ultraviolet et visible (240-800 nm). Le domaine infrarouge 2,4-11 μm auquel on s'intéresse dans notre étude de désorption sur la glace est obtenu en faisant la différence des fréquences de signal et de l'idler dans des cristaux non-linéaires de $AgGaS_2$ ou GaSe. De cette façon des impulsions avec un taux de répétition de 1 kHz et avec une énergie $> 8\mu$J à 4 μm et $> 1{,}5$ μJ à 10 μm peuvent êtres obtenues.

Le laser femtoseconde est disponible à l'usage de toutes les équipes du laboratoire ce qui se traduit par une disponibilité d'environ maximum deux semaines par période de deux mois. En raison de cette disponibilité limitée nous avons pu effectuer seulement trois campagnes de mesures. Lors des mesures effectuées avec le laser femtoseconde certaines limitations ont été mises en évidence. Elles seront présentées dans la section suivante.

5.5.3.2 Désorption à 3000 nm

A 10Hz, le taux de répétition utilisé lors des nos mesures sur la glace, le pulse laser à la sortie de l'OPA est instable et au bout d'un certain temps aucun faisceau laser n'est détecté. Une explication possible à cette défaillance est qu' à 10 Hz le faisceau de pompe n'arrive pas à fournir l'énergie nécessaire à l'amplification du WLC. Le taux de répétition minimal pour avoir un pulse stable s'est avéré à être égal à 250 Hz. Mais nous avons rencontré un autre inconvénient au niveau de l'énergie disponible par impulsion laser. Celle-ci est apparemment insuffisante parce qu'aucun signal à la masse m/z = 18 correspondant à la molécule d'eau n'est enregistré par le spectromètre de masse. En augmentant la cadence du laser à 1 kHz, quand l'OPA

fonctionne dans ses conditions optimales, nous nous apercevons que la glace est désorbée. Dans la figure (5.15) un scan MID (Multi Ion Detection) enregistré lors de la désorption à 3000 nm à 1 kHz (énergie/impulsion = 24 μJ à la surface de la glace) est présenté.

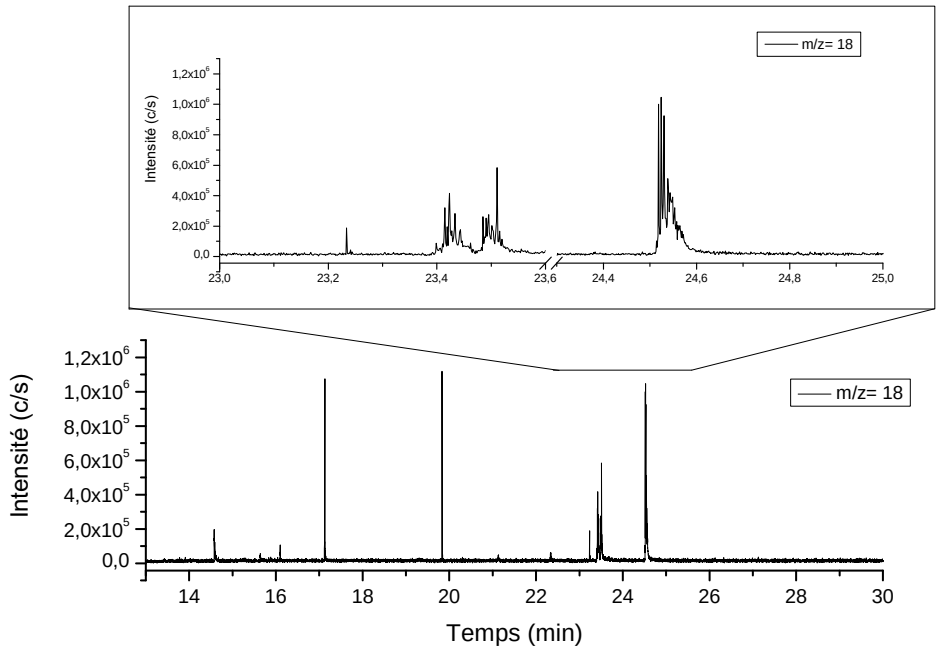


FIGURE 5.15 – *Scan MID enregistré lors de la désorption de la glace à 3000 nm avec le laser à un taux de répétition de 1kHz.*

Le processus de désorption est très rapide et on observe que le signal de l'eau diminue très rapidement. Aucun signal correspondant au cuivre (le matériau du porte-échantillon) n'apparaît après la diminution du signal de la glace. Ce taux de répétition n'est pas du tout convenable à notre expérience de désorption laser sur la glace. Dans les études précédentes, des durées de la plume de désorption d'environ quelques ms ont été enregistrées [198]. Ainsi à un taux de répétition de 1 kHz, entres deux impulsions laser successifs, la plume de désorption n'est pas complètement disparue. Dans ce cas des interférences entre les couches de glace désorbées apparaîtrons, rendant ainsi difficile l'interprétation des spectres de masse. Avec la même énergie par impulsion (24 μJ) mais à un taux de répétition de 500 Hz, aucun signal de l'eau n'est détecté par le QMS. On tire alors la conclusion que la désorption observée à 1 kHz est plutôt une réaction de la glace à la puissance moyenne du laser. Les premières impulsions laser vont chauffer d'abord la surface de glace et ensuite la désorption a lieu grâce aux impulsions laser suivantes. Ceci indique en fait que nous sommes en dessous du seuil de densité d'énergie nécessaire pour

une désorption efficace de la glace. Afin de disposer de plus d'énergie par impulsion, nous avons tenté une expérience de désorption non-résonante à 800 nm.

5.5.3.3 Désorption à 800 nm

Nous avons essayé de faire de la désorption multi-photonique en utilisant l'impulsion laser délivrée directement par l'amplificateur Spitfire Pro. Ce système peut être utilisé sans problème à 10 Hz et nous avons à la sortie une impulsion laser à 800 nm avec une énergie de 1,7 mJ/impulsion. Dans la figure (5.16) nous avons représenté un scan MID enregistré lors de ces manipulations.

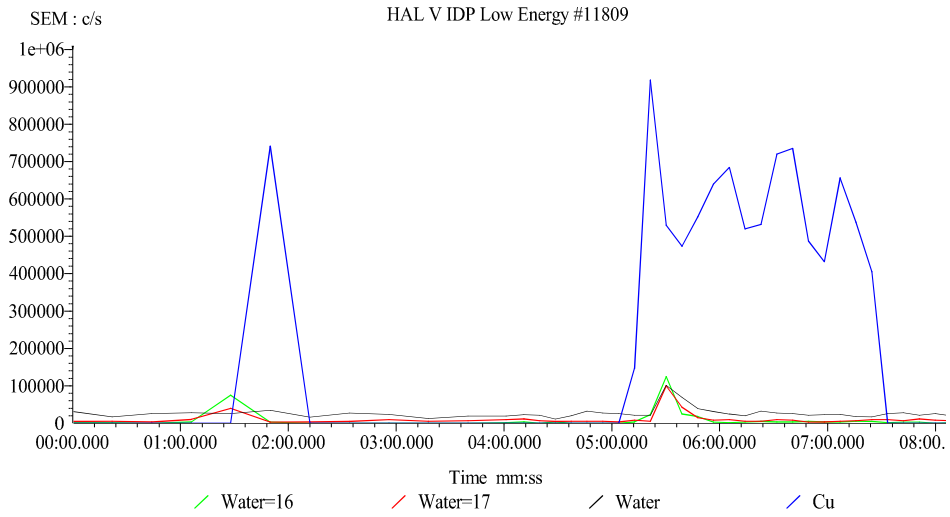


FIGURE 5.16 – *Scan MID enregistré lors de la désorption de la glace à 800 nm à un taux de répétition de 10Hz.*

Nous voyons l'apparition et la disparition rapide du signal de l'eau et une fois la glace enlevée un signal correspondant au porte-échantillon (Cu) apparaît. Celui ci a au début un maximum suivi par une diminution du signal et après une redressement du signal. Le deuxième maximum est en effet du à un réajustement du faisceau laser sur la surface. La brusque décroissance du signal de Cu est due à l'arrêt du laser. Bien qu'efficace, cette désorption ne semble pas adaptée à notre objectif de mesure de profils de concentration, de par sa résolution spatiale en profondeur. Néanmoins, des expériences futures mieux caractérisées en termes d'épaisseur désorbée par tir laser en réduisant l'énergie par impulsion devraient donner une réponse définitive à cette question.

5.5.4 Discussion

Le principal facteur limitant mis en évidence dans cette partie par rapport à la désorption laser résonnante en régime fs semble être l'énergie par impulsion disponible. En effet, malgré le fait que l'irradiance du laser femtoseconde soit très élevée (de l'ordre du TW/cm^2), il semble que le paramètre dominant dans le contrôle de la désorption soit la fluence (comme cela a été démontré récemment par des études comparatives ns/ps sur la désorption IR résonnante de polymères [217]). Pour une irradiation nanoseconde, le seuil de désorption via le stretching O-H est de quelques centaines de mJ/cm^2 (voir tableau 5.1). Dans le cas de notre laser femtoseconde, une énergie par impulsion de 24 μJ focalisée sur une surface de l'ordre de 7x10^{-4} cm^2 (spot circulaire de diamètre $\sim$300 μm) mène à une fluence de l'ordre de 35 mJ/cm^2. De plus, l'énergie disponible est distribuée sur une largeur spectrale très importante, à cause de la durée très courte de l'impulsion fs. Deux pistes sont donc à suivre pour dépasser ces limitations :

1. Augmenter l'énergie par impulsion en travaillant à un taux de répétition nominal de 1 kHz au niveau de l'OPA et réduire cette cadence à notre taux de 10 Hz en utilisant en sortie un obturateur mécanique rapide. Ce dispositif a déjà été acquis par l'équipe, sa mise en œuvre devrait avoir lieu lors de la prochaine campagne de mesures ;
2. Augmenter la durée de l'impulsion en passant au régime picoseconde. En effet, la chaine Spectra Physics et capable de travailler aussi dans ce régime (impulsions de $\sim$2 ps) jusqu'à la sortie de l'amplificateur. Par contre il faudra faire l'acquisition d'un module TOPAS ps, ce qui est plus couteux (quelques 40 k€). Néanmoins, cette piste peut s'avérer payante, car il semble en effet que le régime picoseconde soit le mieux adapté pour la désorption laser résonante par excitation vibrationnelle dans le domaine IR [217] (notons aussi que les expériences pionnières de George et ses collaborateurs [198–200] utilisaient des lasers à électrons libres qui fournissaient des macro-impulsions μm composées de micro-impulsions ps).

Type laser	λ μm	Largeur pulse ns	Tache laser μm	Échantillon	T (K)	Molécules désorbées	Seuil de désorption (mJ/cm^2)	Références
OPO	3,1	10	300	glace	100	H_2O	700	Focsa *et al.* [213]
FEL	3,0	3000	600	glace	110	H_2O	120	Krasnopoler *et al.* [198]
OPO	3,0	40	125x220	angiotensineI	300	angiotensineI ion	550	Laiko *et al.* [218]
Er :YAG	2,94	100	250	glace	273	H_2O	520	Livingston *et al.* [199]
Er :YAG	2,94	150	250	protéines dans la glace	170-270	protéine ion	450	Berkenkamp *et al.* [219]
Er :YAG	2,94	120	120-160	cytochromes dans la glace		cytochrome ion	∼500	Leisner *et al.* [220]
CO :MgF_2	2,43	3	160	glace	100	H_2O	3300	Chou *et al.* [221]

TABLE 5.1 – Désorption laser sur la glace dans la littérature

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques essais très préliminaires visant l'analyse d'échantillons glace-polluant structurés en multi-couches pour l'étude du processus de diffusion dans la glace. Bien que la détection par spectrométrie de masse assure une bonne sensibilité, le principal problème rencontré est celui de la résolution spatiale (par exemple, pour la désorption thermique programmée). De plus, des limitations ont été mises en évidence au niveau des processus même, comme les phénomènes thermiques associés à la désorption en régime nanoseconde. Afin de contourner ces limitations, l'utilisation d'un laser femtoseconde a été envisagée : les résultats obtenus montrent également des difficultés liées à l'énergie disponible. Quelques pistes ont été proposées pour les études futures, dont la plus intéressante nous semble être l'utilisation du laser en régime picoseconde.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Cette thèse avait comme objectif l'étude de l'incorporation du formaldéhyde à la surface et dans le volume de la glace. Notre attention s'est d'abord portée sur l'analyse de la phase gaz et l'équilibre liquide vapeur des solutions aqueuses de formaldéhyde à T = 295 K sur une gamme de concentration allant de 10^{-3} à 30 mol %. A l'aide de deux techniques - la spectrométrie de masse et la spectroscopie d'absorption infrarouge par diode laser accordable - nous avons analysé directement la phase gaz au-dessus du liquide. Dans le cadre de ces analyses nous avons observé une corrélation entre la polymérisation du formaldéhyde dans le liquide et la concentration de H_2CO mesurée en phase gazeuse au dessus des solutions concentrées en formaldéhyde ($X_{H_2CO} > 1$ mol %). A cause de l'hydratation du formaldéhyde en méthylène glycol et ensuite de la formation des polyoxyméthylènes glycols, nous avons remarqué que la concentration du formaldéhyde en phase gaz tend vers une valeur constante quand la concentration dans le liquide dépasse 15 mol %. L'analyse des solutions aqueuses de formaldéhyde faiblement concentrées ($X_{H_2CO} < 1$ mol %) nous a conduit à déterminer à T = 295 K des constantes de Henry, à trois concentrations différentes dans le liquide. Une dépendance entre la solubilité de formaldéhyde et la concentration de la solution liquide a été observée, la constante de Henry diminuant quand la fraction du formaldéhyde dissoute diminue. Cette même tendance a été observée à T = 273 K et tout particulièrement nous avons observé une inversion de la dépendance de H à la température, indiquant que le formaldéhyde est peu soluble dans l'eau à basse température. En perspective, afin de confirmer cette observation, nous devrons analyser l'équilibre liquide vapeur des solutions aqueuses à des températures négatives T=268 - 258 K mais aussi à des températures positives proches de 273 K.

L'incorporation du formaldéhyde dans la glace par co-condensation a été étudiée dans le chapitre 4. Les films obtenus par co-condensation de la vapeur d'eau et de formaldéhyde collectée au dessus des solutions aqueuses de H_2CO ont été caractérisés par la diffusion Raman. A 88 K le formaldéhyde est distribué de façon moléculaire dans la glace amorphe. Sous une atmosphère d'azote le solide évolue avec la température vers une structure clathrate hydrate de formaldéhyde, contrairement au cas

du film analysé sous vide, où la glace rejette la quasi-totalité du formaldéhyde lors de la transformation glace amorphe → glace cristalline. Nous avons observé aussi que le type de la structure clathrate qui se forme (sI ou sII) dépend de la quantité d'azote piégée par la glace. Ainsi lorsque l'azote est ajouté à basse température (88 K) l'intégration efficace de N_2 dans la glace poreuse provoque la formation de la structure clathrate de type sII mais lorsque l'azote est ajouté à plus haute température (118 K), celui-ci n'interfère plus dans la structure des hydrates et le formaldéhyde forme un clathrate de type sI. Nous avons aussi trouvé que la quantité d'azote piégée dans la glace influence également la température à laquelle s'effectue la conversion amorphe → cristal, car pour une même concentration de formaldéhyde dans la glace celle-ci cristallise à des températures différentes liées strictement à la porosité du film et à sa capacité de stockage de l'azote.

Afin de se rapprocher des conditions atmosphériques, nous avons exposé un film de glace cristalline au formaldéhyde gazeux à différentes pressions relatives (P/P_0). En fonction de la température et de la pression relative du formaldéhyde nous avons formé différents composés. Lorsque $P/P_0 > 1$ et T = 143 - 163 K nous observons soit une couche de formaldéhyde solide, soit la formation d'un hydrate de formaldéhyde. Lorsque $P/P_0 < 1$ et T = 193 - 223 K nous avons constaté que le formaldéhyde s'adsorbe à la surface de la glace sous sa forme polymère : le paraformaldéhyde. A P/P_0 très faibles ($\sim$0.1) un certain temps d'incubation semble nécessaire pour la formation du paraformaldéhyde.

Dans le dernier chapitre nous avons étudié par la désorption thermique des films structurés de glace et de formaldéhyde obtenus à 90 K par déposition à partir de la phase gaz. Nous avons ainsi trouvé que le formaldéhyde désorbe complètement à 115 K lorsque la glace est recouverte par une couche de formaldéhyde solide mais aussi quand c'est le film de formaldéhyde qui est recouvert par une couche de glace amorphe. Une différence notable entre les deux types de dépôts structurés existe : dans le cas de la glace amorphe recouverte de formaldéhyde on observe deux pics de désorption supplémentaires pour le formaldéhyde qui reflète le fait que la glace piège le formaldéhyde lors de la fermeture complète des pores à 113-118 K. Pour ce qui est de la désorption laser résonante, malgré une excellente résolution spatiale en profondeur qui démontre la potentialité de cette technique pour l'étude de la diffusion de gaz traces dans la glace, nos travaux ont montré des limitations de principe dans le régime nanoseconde (liées aux phénomènes thermiques associés à l'interaction laser -matière) et des limitations techniques en ce qui concerne la désorption en régime femtoseconde. Quelques pistes pour dépasser ces limitations ont été proposées.

En perspective, afin de se rapprocher de plus en plus des conditions atmosphériques, l'interaction du formaldéhyde avec la glace devrait être analysée à plus hautes

températures (T = 243 - 263 K) et à plus basses pressions partielles de formaldéhyde (P_{H_2CO} $\sim 10^{-4}$-10^{-7} Torr). L'adsorption du formaldéhyde sur la glace devrait se produire de manière plus efficace à plus haute température avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche quasi-liquide. Ce type d'études pourrait présenter un intérêt certain pour la compréhension de la solubilité de cette espèce dans la neige en régions polaires [162]. En balayant un flux gazeux contenant du formaldéhyde au-dessus de la glace se trouvant à T = 250-260 K, on pourrait observer par la diffusion Raman si le formaldéhyde s'adsorbe sous forme moléculaire, sous forme de polymère (paraformaldéhyde) ou sous forme d'oligomères (méthylènes glycols) à la surface de la glace. De plus en utilisant la désorption thermique et en faisant varier le taux de recouvrement du formaldéhyde sur la glace cristalline on pourrait déduire l' énergie de désorption du formaldéhyde sur la glace. C'est un paramètre très important en physico-chimie de l'atmosphère puisque il permettrait de mieux modéliser l'évolution de la concentration de ce COV dans la neige. Enfin, les développements proposés pour la désorption laser résonante (notamment le passage en régime picoseconde) devraient ouvrir de nouvelles opportunités pour dépasser les limitations mises en évidence dans ce mémoire pour l'application de cette technique à l'étude de la diffusion de gaz traces dans la glace.

Bibliographie

Bibliographie

[1] J.P.D Abbatt. Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces : adsorption and reaction. *Chem. Rev.*, 103 :4783, 2003.

[2] S. Solomon. Stratospheric ozone depletion : a review of concepts and history. *Rev. Geophys.*, 37 :275, 1999.

[3] J. Yang, R.E. Honrath, M.C. Peterson, J.E. Dibb, A.L. Sumner, P.B. Shepson, M. Frey, et al. Impact of snowpack emissions on deduced levels of OH and peroxy radicals at Summit, Greenland. *Atmos. Environ.*, 36 :2523, 2002.

[4] A.L. Sumner and P.B. Shepson. Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere. *Nature*, 398 :230, 1999.

[5] H.B. Singh, Y. Chen, A. Tabazadeh, Y. Fukui, I. Bey, R. Yantosca, D. Jacob, F. Arnold, et al. Distribution and fate of selected oxygenated organics species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 105, D3 :3795, 2000.

[6] A.M. Grannas, P.B. Shepson, C. Guimbaud, A.L. Sumner, M. Albert, W. Simpson, Dominé F., et al. A study of photochemical and physical processes affecting carbonyl compounds in the Arctic atmospheric boundary layer. *Atmos. Environ.*, 36 :2733, 2002.

[7] F. Dominé and P.B. Shepson. Air snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, 297 :1506, 2002.

[8] S. Perrier, S. Houdier, F. Dominé, A. Cabanes, L. Legagneux, A.L. Sumner, and P.B. Shepson. Formaldehyde in Arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack. *Atmos. Environ.*, 36 :2695, 2002.

[9] B. Schmitt and J. Klinger. Different trapping mechanisms of gases by water ice and their relevance for comet nuclei. In *Symposium on the Diversity and Similarity of Comets*, Brussels, Belgium, April 1987.

[10] B. Schmitt. Physical and chemical processes in icy grain mantles. In *Proceedings of the 50th International Meeting of Physical Chemistry : Molecules and Grains in Space*, Mont Sainte-Odile, France, September 1993.

[11] R. Atkinson. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.* , 34 :2063, 2000.

[12] C.G. Salzmann, P.G. Radaelli, E. Mayer, and L.F. Finney. Ice XV : a new thermodynamically stable phase of ice. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :105701, 2009.

[13] P.V. Hobbs. *Ice physics.* Clarendon Press, Oxford, 1974.

[14] V.F. Petrenko and R.W. Whitworth. *Physics of ice.* Oxford University Press, 1999.

[15] D. Eiseinberg and W. Kauzmann. *The structure and properties of water.* Oxford University Press, 1969.

[16] G. Malenkov. Liquid water and ices : understanding the structure and physical properties. *J. Phys. : Condens.Matter* , 21 :283101, 2009.

[17] E.A. Zheligovskaya and G.G. Malenkov. Cristalline water ices. *Russian Chemical Reviews*, 75 :57, 2006.

[18] H.R. Pruppacher and J.D. Klett. *Microphysics of clouds and precipitation.* Kluwer Academic Publishers, 1997, second edition.

[19] B.J. Murray, D. Knopf, and A.K. Bertram. The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere. *Nature*, 434 :202, 2005.

[20] Y. Mizuno and N. Hanafusa. Studies of surface properties of ice using nuclear magnetic resonance. *J. Phys. (France), Colloque C1*, 48 :511, 1987.

[21] Y. Furukawa, M. Yamamoto, and T. Kuroda. Elipsometric study of the ice surface stucture just below the melting point. *J. Phys. (France), Colloque C1*, 48 :495, 1987.

[22] A. Kouchi, Y. Furukawa, and T Kuroda. Xray diffraction pattern of quasi-liquid layer on ice crystal surface. *J. Phys. (France), Colloque C1*, 48 :675, 1987.

[23] A. Doppenschmidt, M. Kappl, and H.J. Butt. Surface properties of ice studied by atomic force microscopy. *J. Phys. Chem. B*, 102 :7813, 1998.

[24] H. Dosch, A. Lied, and J.H Bilgram. Glancing-angle X-ray scattering studies of premelting of ice surfaces. *Surface Science*, 327, 1995.

[25] H. Nada and Y. Furukawa. Anisotropy in molecular-scaled growth kinetics at ice-water interfaces. *J. Phys. Chem. B*, 101 :6136, 1997.

[26] C. Girardet and C. Toubin. Molecular atmospheric polluant adsorption on ice : a theoretical survey. *Surface Science Reports*, 44 :159, 2001.

[27] B. Demirdjian, D. Ferry, J. Suzzanne, C. Toubin, S. Picaud, P.N.M Hoang, and C. Girardet. Structure and dynamics of ice ih films upon HCl adsorption between 190 and 270 K. I. Neutron diffraction and quasielestic neutron scattering experiments. *J. Chem. Phys.*, 116 :5143, 2002.

[28] R. Rosenberg. Why is ice sliperry ? *Physics Today*, 58 :50, 2005.

[29] J.G. Dash, A.W. Rempel, and J.S. Wettlaufer. The physics of premelted ice and its geophysical consequences. *Reviews of Modern Physics*, 78 :695, 2006.

[30] S.-H. Lee, D.C. Leard, R. Zhang, L.T. Molina, and M.J. Molina. The HCl + $ClONO_2$ reaction rate on various water ice surfaces. *Chem. Phys. Lett.*, 315 :7, 1999.

[31] H.R. Pruppacher. A new look at homogeneous ice nucleation in supercooled water drops. *J. Atmos. Sci.*, 52 :1924, 1995.

[32] W. Cantrell and A. Heymsfield. Production of ice in tropospheric clouds. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 86 :795, 2005.

[33] P.J. De Mott. Laboratory studies of cirrus clouds processes. In *Cirrus*, editors D.K. Lynch, K. Sases, D.C. Starr, G. Stephens. Oxford University Press, Oxford, 2002.

[34] L. Dufour. Noyaux glaçogènes dans l'atmosphère. *Ciel et Terre*, 82 :1, 1966.

[35] A.-S. Taillandier. *Évolution de la surface spécifique de la neige. Études expérimentales et de terrain, paramétrisation.* PhD thesis, Université Joseph Fourier- Grenoble I, 2006.

[36] K.G. Libbrecht. The physics of snow crystals. *Rep. Prog. Phys.*, 68 :855, 2005.

[37] S.D. Piccot, J.J. Watson, and J.W. Jones. A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources. *J. Geophys. Res.*, 97, No.D9 :9897, 1992.

[38] T. Stavrakou, J.-F. Müller, I. De Smedt, M. Van Roozendael, G.R. van der Werf, L. Giglio, and A. Guenther. Evaluating the performance of pyrogenic and biogenic emission inventories against one decade of space-based formaldehyde colums. *Atmos. Chem. Phys.*, 9 :1037, 2009.

[39] R.G. Derwent. Sources, distributions and fate of VOCs in the atmosphere. In *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, Issues in Environmental Science and Technologies. The Royal Society of Chemistry, 1995.

[40] Air quality guidelines for Europe. World Health Organization, Regional Office for Europe Copenhagen, 2000.

[41] H.B. Singh, L.J. Salas, R.B. Chatfield, E. Czech, A. Fried, J. Walega, M.J. Evans, B.D. Field, et al. Analysis of the atmospheric distribution, sources and sinks of oxygeneted volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. *J. Geophys. Res.*, 109 :D15S07, 2004.

[42] L. Jaeglé, D.J. Jacob, W.H. Brune, I. Faloona, D. Tan, B.G. Heikes, Y. Kondo, et al. Photochemistry of HOx in the upper troposphere at northen midlatitudes. *J. Geophys. Res.*, 105, No.D3 :3877, 2000.

[43] A.L. Sumner, P.B. Shepson, A.M. Grannas, J.W. Bottenheim, K.G. Anlauf, D. Worthy, et al. Atmospheric chemistry of formaldehyde in the Arctic troposphere at Polar Sunrise, and the influence of the snowpack. *Atmos. Environ.*, 36 :2553, 2002.

[44] H. Boudries, J.W. Bottenheim, C. Guimbaud, A.M. Grannas, P.B. Shepson, S. Houdier, S. Perrier, and F. Dominé. Distribution and trends of oxygenated hydrocarbons in the high Arctic derived from measurements in the atmospheric boundary layer and interstitial snow air during the ALERT2000 field campaign. *Atmos. Environ.*, 36 :2573, 2002.

[45] C. Guimbaud, A.M. Grannas, P.B. Shepson, J.D. Fuentes, H. Boudries, J.W. Bottenheim, F. Dominé, et al. Snowpack processing of acetaldehyde and acetone in the Arctic atmospheric boundary layer. *Atmos. Environ.*, 36 :2573, 2002.

[46] E.M. Martins, G. Arbilla, G.F. Bauerfeldt, and M. de Paula. Atmopspheric levels of aldehydes and BTX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. *Atmos. Environ.*, 67 :2096, 2007.

[47] E.B. Bakeas, D.I. Argyris, and P.A. Siskos. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece. *Chemosphere*, 52 :805, 2003.

[48] A. Fried, J.R. Olson, J.G. Walega, J.H. Crawford, G. Chen, P. Weibring, D. Richter, C. Roller, et al. Formaldehyde over North America and North Atlantic during the summer 2004 INTEX campaign : Methods, observed distributions and measurement-model comparisons. *J. Geophys. Res.*, 113 :D10302, 2008.

[49] A. Stickler, H. Fischer, J. Williams, M. de Reus, R. Sander, M.G. Lawrence, J.N. Crowley, and J. Leieveld. Influence of summertime deep convection on formaldehyde in the midlle and upper troposphere over Europe. *J. Geophys. Res.*, 111 :D14308, 2006.

[50] M. Possanzini, V. Di Palo, and A. Cecinato. Sources and photocomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. *Atmos. Environ.*, 36 :3195, 2002.

[51] A. Fried, J.G. Walega, J.R. Olson, J.H. Crawford, G. Chen, P. Weibring, D. Richter, C. Roller, and ohters. Role of convection in redistributing formaldehyde to upper troposphere over North America and North Atlantic during the summer 2004 INTEX campaign. *J. Geophys. Res.*, 113 :D17306, 2008.

[52] M. Lee, B.G. Heikes, D.J. Jacob, G. Sachse, and B. Anderson. Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide and formaldehyde as primary pollutants from biomass. *J. Geophys. Res.*, 102, D1 :1301, 1997.

[53] R.J. Kieber, X. Zhou, and K. Mopper. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters : Fate of riverine carbon in the sea. *Limnol. Oceanogr* , 35 :1503, 1990.

[54] J. Nuccio, P.J. Seaton, and R.J. Kieber. Biological production of formaldehyde in the marine environment. *Limnol. Oceanogr* , 40 :521, 1995.

[55] Formaldéhyde. Environnement Canada, Ottawa, Ont., 2001.

[56] Y.-N. Lee, X. Zhou, L.I. Kleinman, L.J. Nunnermacker, S.R. Springston, P.H. Daum, L. Newman, W.G. Keigley, et al. Atmospheric chemistry and distribution of formaldehyde and several multioxygenated carbonyl compounds during the 1995 Nashville/Middle Tennessee Ozone Study. *J. Geophys. Res.*, 103,D17 :22449, 1998.

[57] C. Economou and N. Mihalopuolos. Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean : occurence, deposition and contribution to organic carbon budget. *Atmos. Environ.*, 36 :1337, 2002.

[58] R.J. Kieber, M.F. Rhines, and G. Willey, J.D.and Brooks Avery Jr. Rainwater formaldehyde : concentration, deposition and photochemical formation. *Atmos. Environ.*, 33 :3659, 1999.

[59] O.C. Zafiriou, J. Alford, M. Herrera, E.T. Peltzer, R.B. Gagosian, and S.C. Liu. Formaldehyde in remote marine air and rain : Flux measurements and estimates. *Geophys. Res. Lett.*, 7 :341, 1980.

[60] W.F.L. Carter and R. Atkinson. Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity. *Environ. Sci. Technol.*, 23 :864, 1989.

[61] J.-P Sawerysyn. Chimie multiphasique du formaldéhyde dans la troposphère. *Air Pur*, 74, 2008.

[62] H.-W. Jacobi, M.M Frey, M.A. Hutterli, R.C. Bales, O. Schrems, N.J. Cullen, K. Steffen, and C. Koehler. Measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde exchange between the atmosphere and surface snow at Summit, Geenland. *Atmos. Environ.*, 36 :2619, 2002.

[63] A.K. Winkler, N.S. Holmes, and J.N Crowley. Interaction of methanol, acetone and formaldehyde with water surfaces between 198 and 223 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 :5270, 2002.

[64] P. Davidovits, E.C. Kolb, L.R. Williams, T.T. Jayne, and D.R. Worsnop. Mass accommodation and chemical reactions at gas-liquid interfaces. *Chem. Rev.*, 106 :1323, 2006.

[65] L.T. Iraci and M.A. Tolbert. Heterogenous interaction of formaldehde with cold sulfuric acid : Implications for the upper troposphere and lower stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 102, D13 :16099, 1997.

[66] M. Kerbrat, S. Le Calvé, and Ph. Mirabel. Uptake measurements of ethanol on ice surfaces and on supercooled aqueous solutions doped with nitric acid between 213 and 243 K. *J. Phys. Chem. A*, 111 :925, 2007.

[67] P.K. Hudson, M.A. Zondlo, and M.A. Tolbert. The interaction of methanol, acetone and acetaldehyde with ice and nitric acid-doped ice : implications for cirrus clouds. *J. Phys. Chem. A*, 106 :2882, 2002.

[68] F. Dominé and L. Rey-Hanot. Adsorption isotherms of acetone on ice between 193 and 213 K. *Geophys. Res. Lett.*, 29 :20–1, 2002.

[69] N. Peybernés, C. Marchand, Le Calvé, and Ph. Mirabel. Adsorption studies of acetone and 2,3-butanedione on ice surfaces between 193 and 223 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 :1277, 2004.

[70] H. Somnitz. Quantum chemical studies of the adsorption of single acetone molecules on hexagonal ice Ih and cubic ice Ic. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 :1033, 2009.

[71] P. Behr, A. Terziyski, and R. Zellner. Acetone adsorption on ice surfaces in the temperature range T = 190-220 K : evidence for aging effects due to crystallographic changes of the adsorption sites. *J. Phys. Chem. A*, 110 :8098, 2006.

[72] G. Hantal, P. Jedlovszky, P.N.M. Hoang, and Picaud S. Investigation of the adsorption behaviour of acetone at the surface of ice. A grand canonical Monte Carlo simulation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :6369, 2008.

[73] G. Hantal, P. Jedlovszky, P.N.M. Hoand, and S. Picaud. Calculation of the adsorption isotherm of formaldehyde on ice by grand canonical Monte Carlo simulation. *J. Phys. Chem. C*, 111 :14170, 2007.

[74] M.A. Hutterli and R. Röthlinsberger. Atmosphere-to-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, Greenland. *Geophys. Res. Lett.*, 26 :1691, 1999.

[75] A.M. Grannas, P.B. Shepson, and T.R. Filley. Photochemistry and nature of organic matter in Arctic and Antarctic snow. *Global Biogeochem. Cycles*, 18 :GB1006, 2004.

[76] K. Riedel, R. Weller, and O. Schrems. Variability of formaldehyde in the Antarctic troposphere. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 :5523, 1999.

[77] K. Riedel, W. Allan, R. Weller, and O. Schrems. Discrepancies between formaldehyde measurements and methane oxidation model predictions in the Antarctic troposphere : An assessment of other possible formaldehyde sources. *J. Geophys. Res.*, 110 :D15308, 2005.

[78] N. Fray. *Etude expérimentale et théorique de la contribution de la composition organique réfractaire à la phase gazeuse dans l'environnement cométaire.* PhD thesis, Université Paris XII, 2004.

[79] S.A. Stern. The evolutions of comets in the Oort cloud and Kuiper belt. *Nature*, 424 :639, 2003.

[80] S.A. Stern. Studies of the comets in the ultraviolet : the past and the future. *Space Science Review*, 90 :355, 1999.

[81] J. Crovisier. Infrared observations of volatile molecules in comet Hale-Bopp. *Earth, Moon and Planets*, 79 :125, 1997.

[82] N. Crovisier, J.and Biver, D. Bockelée-Morvan, and P. Colom. Radio observations of Jupiter-family comets. *Planetary and Space Science*, 57 :1162, 2009.

[83] http ://astrochemistry.net.

[84] D. Bockelée-Morvan, J. Crovisier, M.J. Mumma, and H.A. Weaver. The composition of cometary volatile. In *Comets II.* Univ. Arizona Press, Tucson, 2004.

[85] L.B. d'Hendecourt, L.J. Allamandola, and J.M. Greenberg. Time dependent chemistry in dense molecular clouds. I.Grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy. *Astron. Astrophys.*, 152 :130, 1985.

[86] L.J. Allamandola, M.P. Bernstein, S.A. Sandford, and R.L. Walker. Evolution of interstellar ices. *Space Science Review*, 90 :219, 1999.

[87] W.A. Schutte, L.J. Allamandola, and S.A. Sanford. Formaldehyde and organique molecule production in astrophysical ices at cryogenique temperatures. *Science*, 259 :1143, 1993.

[88] W.A. Schutte, L.J. Allamandola, and S.A. Sandford. An experimental study of organic molecules produced in cometary and interstellar ice analogs by thermal formaldehyde reactions. *Icarus*, 104 :118, 1993.

[89] J.B. Bossa, P. Theule, F. Duvernay, and T. Chiavassa. NH_2CH_2OH thermal formation in interstellar ices, contribution to the 5-8 μm region toward embedded protostars. *Astrophys. J.* , 707 :1524, 2009.

[90] G. M. Muñoz Caro and W.A. Schutte. UV-photoprocessing of interstellar ice analogs : New infrared spectroscopic results. *Astron. Astrophys.*, 412 :121, 2003.

[91] L. Krim, J. Lasne, C. Laffon, and Ph. Parent. Influence of water in the UV-induced chemistry of methanol in the solid phase. *J. Phys. Chem. A.*, 113 :8979, 2009.

[92] E. Mayer and R. Pletzer. Astrophysical implications of amorphous ice - a microporous solid. *Nature*, 319 :298, 1986.

[93] A. Bar-Nun, G. Herman, D. Laufer, and M.L. Rappaport. Trapping and release of gases by water ice and implications for icy bodies. *Icarus*, 63 :317, 1985.

[94] A. Bar-Nun, E. Dror, J.and Kochavi, and D. Laufer. Amorphous water ice and its ability to trap gases. *Phys.Rev. B*, 35 :2427, 1987.

[95] A. Bar-Nun and I. Kleinfeld. On the temperature and gas composition in region of comet formation. *Icarus*, 80 :243, 1989.

[96] G. Notesco and A. Bar-Nun. Trapping of methanol, hydrogen cyanide and n-hexane in water ice, above its transformation temperature to cristaline form. *Icarus*, 126 :336, 1997.

[97] K.P. Stevenson, G.A. Kimmel, Z. Dohnalek, R.S. Smith, and B.D. Kay. Controlling the morphology of amorphous solid water. *Science*, 283 :1505, 1999.

[98] J.P. Devlin. Structure, spectra and mobility of low pressure ices : Ice I, amorphous solid water, and clathrate hydrate at T $<$ 150 K. *J. Geophys. Res.*, 106 :33 333, 2001.

[99] D. Blake, S. Allamandolla, D. Sandford, D. Hudgins, and F. Freund. Clathrate hydrate formation in amorphous cometary ice analogs in vacuo. *Science*, 254 :548, 1991.

[100] H.H. Richardson, P.J. Wooldrige, and J.P. Devlin. FT-IR spectra of vacuum deposited clathrate hydrates of oxirane H_2S, THF, and ethane. *J.Chem.Phys.*, 83 :4387, 1985.

[101] J.A. Ripmeester, L. Ding, and D.D. Klug. A clathrate hydrate of formaldehyde. *J. Phys. Chem.*, 100 :13330, 1996.

[102] G. Notesco and A. Bar-Nun. The effect of methanol clathrate hydrate formation and other gas trapping mechanisms on the structure and dynamics of cometary ices. *Icarus*, 148 :456, 2000.

[103] A.H. Delsemme and P. Swings. Hydrates de gaz dans les noyaux cométaires et les grains interstellaires. *Ann. Astrophys.*, 15, 1952.

[104] H.J Gross. *Mass Spectrometry.* Springer, New York, 2004.

[105] G. Bouchoux and M. Sablier. Spectrométrie de masse : Principe et appareillage. *Techniques de l'Ingénieur*, P2 645, 2005.

[106] R.E. March and R.J. Hughes. *Quadrupole Storage Mass Spectrometry.* Wiley, New-York, 1989.

[107] P.H. Dawson. *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications.* Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1976.

[108] A. Oancea. Etude de l'incorporation de gaz trace d'intérêt atmosphérique à la surface de la glace. Rapport de DEA. Université de Sciences et Technologies de Lille, (2006).

[109] D. Bianchi, J.P Joly, and A. Perrard. Tansfert de gaz pour l'analyse quantitative par spectrométrie de masse. *Science & Application*, 286 :533, 1997.

[110] J.F. Walker. *Formaldehyde.* Am. Chem. Soc. Monogr. Ser., New-York, 1964.

[111] A.B. Anton, J.E. Parmeter, and W.H. Weinberg. Adsorption of formaldehyde on the Ru(001) and Ru(001)-p(2x2)O surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 108 :1823, 1986.

[112] T.R. Bryden and S.J. Garrett. Adsorption and polymerization of formaldehyde on Cu(100). *J. Phys. Chem.B*, 103 :10481, 1999.

[113] K.L Gelsling, R.R. Miksch, and S.M. Rappaport. Generation of dry formaldehyde at trace levels by the vapor-phase depolymerization of trioxane. *Anal. Chem.*, 54 :140, 1982.

[114] P. Repa, J. Tesar, T. Gronych, L. Peksa, and J Wild. Analyses of gas composition in vacuum systems by mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, 37 :1287, 2002.

[115] Sébastien Dusanter. *Application des diodes laser infrarouge accordables à deux problématiques :(I) La métrologie de polluants (II) La cinétique des réactions élémentaires.* PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002.

[116] S. Dusanter, B. Lemoine, B. Hanoune, and P. Devolder. Variable pressure infrared diode laser spectroscopy : A new method for trace-gas monitoring. *Appl. Opt.*, 41 :5142, 2002.

[117] B. Hanoune, T. LeBris, L. Allou, C. Marchand, and S. Le Calvé. Formaldehyde measurements in libraries : Comparation between infrared diode laser spectroscopy and DNPH- derivatization method. *Atmos. Environ.*, 40 :5768, 2006.

[118] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, and C.W Brown. *Introductory Raman Spectroscopy.* Academic Press Inc., London, 2002.

[119] B. Wojtkowiak and M Chabanel. *Spectrochimie moléculaire.* Technique et Documentation, Paris, 1977.

[120] N.B Colthup, L.H Daly, and S.E. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.* Academic Press Inc., London, 1990.

[121] P.F McMillan. *Microscopic to Macroscopic : Atomic environnments to Mineral thermodynamiques.* Kieffer & Navrotsky, editors, 1985.

[122] I. Stevenson. Principe de l'effet Raman. Disponible sur http ://nteserveur.univ-lyon1.fr/spectroscopie/docspedagogiques.html.

[123] P.T.T Wong and E. Whalley. Optical spectra of orientationally disordered crystal. V. Raman spectruum of ice Ih in the range 4000-350 cm^{-1}. *J. Phys. Chem.*, 62 :2418, 1975.

[124] P.T.T Wong and E. Whalley. Optical spectra of orientationally disordered crystal. VI. Raman spectrum of the translational lattice vibrations of ice Ih. *J. Phys. Chem.*, 65 :829, 1976.

[125] G.P. Johari and H.A.M. Chew. Pressure and temperature dependance of the O-H and O-D streching vibrations in the Raman spectrum of ice. *Phil. Mag. B* , 49 :647, 1984.

[126] J.E. Bertie and E. Whalley. Infrared spectra of ices Ih and Ic in the range to 4000 to 350 cm^{-1}. *J. Phys. Chem.*, 40 :21637, 1964.

[127] P. Faure and A. Chosson. The translational lattice vibration Raman spectrum of single crystal ice Ih. *J. Glaciol.*, 21 :65, 1978.

[128] J.E. Bertie, H.J. Labbé, and E. Whalley. Absorptivity of ice I in the range of 4000-30 cm^{-1}. *J. Chem. Phys.* , 50 :4501, 1969.

[129] H. Fukazawa and S. Mae. The vibrational spectra of ice Ih and polar ice. In *Physics of ice core records*, page 25. Hokkaido University Press, Sapporo, Japan, 2000.

[130] V Brandani, G. Di Giacomo, and P.U. Foscolo. Isothermal vapor-liquid equilibria for the water-formaldehyde system. A predictive thermodynamic model. *Ind. Chem. Process Des. Dev.*, 19 :179, 1980.

[131] H. Hasse and G. Maurer. Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde containing mixtures at temperatures below 320 K. *Fluid Phase Equilibria*, 64 :185, 1991.

[132] P.P. Korzhev and I.M. Rossinskaya. On concentrating formaldehyde solutions. *Zh. Khim. Prom.*, 12 :610, 1935.

[133] E.L. Piret and M.W. Hall. Distillation principles of formaldehyde solutions : Liquid-vapor equilibrium and effect of partial condensation. *Ind. Eng. Chem.*, 40 :661, 1948.

[134] G. Maurer. Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde and water containing multicomponent mixtures. *AIChE J.*, 32 :932, 1986.

[135] M. Albert, I. Hahnenstein, and G. Maurer. Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde mixtures : new data and model revision. *AIChE J.*, 42 :1741, 1996.

[136] T. Grützner and H. Hasse. Solubility of formaldehyde and trioxane in aqueous solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 49 :642, 2004.

[137] O.D. Soboleva, S.V. Kazakova, Yu.M. Blazhin, and S.K. Ogorodnikov. Liquid-vapor equilibrium in the formaldehyde-water system. *Zh. Prikl. Khim* , 57 :860, 1984.

[138] L.V. Kogan, Yu.M. Blazhin, S.K. Ogorodnikov, and V.V. Kafarov. Liquid-vapor equilibrium in the system formaldehyde-water (thermodynamic verification with chemical interaction in the liquid phase taken into account). *Zh. Prikl. Khim.*, 50 :2682, 1977.

[139] E.W. Blair and W. Ledbury. The partial formaldehyde vapour pressure of aqueous solutions of formaldehyde. PartI. *J. Chem. Soc. London*, 127 :26, 1925.

[140] S. Dong and P.K. Dasgupa. Solubility of gaseous formaldehyde in liquid water and generation of trace standard gaseous formaldehyde. *Environ. Sci. Technol.*, 20 :637, 1986.

[141] E.A. Betterton and M.R. Hoffmann. Henry's Law constants of some environmentally important aldehydes. *Environ. Sci. Technol.*, 22 :1415, 1988.

[142] X. Zhou and K. Mopper. Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater ; implications for air-sea exchange. *Environ. Sci. Technol.*, 24 :1864, 1990.

[143] J.G.M. Winkelman, M. Ottens, and A.A.C.M. Beenackers. The kinetics of the dehydration of methylene glycol. *Chem. Eng. Sci.*, 55 :2065, 2000.

[144] J.G.M. Winkelman, O.K. Voorwinde, M. Ottens, A.A.C.M. Beenackers, and L.P.B.M. Janssen. Kinetics and chemical equilibrium of the hydration of formaldehyde. *Chem. Eng. Sci.*, 57 :4067, 2002.

[145] O.D. Soboleva, Yu.M. Blazhin, and S.K. Ogorodnikov. Physicochemical properties of individual oxymethylene hydrates. *Zh. Prikl. Khim* , 52 :1519, 1979.

[146] H. Hasse and G. Maurer. Kinetics of the poly(oxymethylene) glycol formation in aqueous formaldehyde solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 :2195, 1991.

[147] I. Hahnenstein, H. Hasse, C.G. Kreiter, and G. Maurer. ^{1}H- and ^{13}C- NMR spectroscopic study of chemical equilibria in solutions of formaldehyde in water, deuterium oxide and methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 :1022, 1994.

[148] I. Hahnenstein, M. Albert, H. Hasse, C.G. Kreiter, and G. Maurer. NMR spectroscopic and densimetric study of reaction kinetics of formaldehyde polymer formation in water, deuterium oxide and methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 :440, 1995.

[149] M. Ott, H.H Fischer, M. Maiwald, K. Albert, and H. Hasse. Kinetics of oligomerisation reaction in formaldehyde solutions : NMR experiments up to 373K and thermodynamically consistent model. *Chem. Ing. Process*, 33 :1022, 1994.

[150] D.J. Le Botlan, B.G. Mechin, and G.J. Martin. Proton and Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry of formaldehyde in water. *Anal. Chem.*, 55 :587, 1983.

[151] N. Lebrun, P. Dhamelincourt, C. Focsa, B. Chazallon, J.L. Destombes, and D. Prevost. Raman analysis of formaldehyde aqueous solutions as a function of concentration. *J. Raman Spectrosc.*, 34 :459, 2003.

[152] R.S. Ryabova, G.I. Voloshenko, V.D. Maiorov, and G.F. Osipova. Equilibrium composition of formaldehyde oligomers in aqueous solutions from IR data. *Zh. Prikl. Khim* , 75 :23, 2002.

[153] A. Oancea, B. Hanoune, C. Focsa, and B. Chazallon. Cross determination of the vapor liquid equilibrium of formaldehyde aqueous solutions by quadrupole mass spectrometry and infrared diode laser spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* , 43 :435, 2009.

[154] V Brandani and G. Di Giacomo. Effect of small amounts of methanol on the vapour-liquid equilibrium for the water-formaldehyde system. *Fluid Phase Equilibria*, 24 :307, 1985.

[155] M.W. Hall and E.L. Piret. Distillation principles of formaldehyde solutions : state of the formaldehyde in the vapor phase. *Ind. Eng. Chem.*, 41 :1277, 1949.

[156] J.H. Seinfeld and S.N. Pandis. *Atmospheric chemistry ans physics*. Wiley-Interscience Publications, New-York, 2 edition, 2006.

[157] J. Staudinger and P.V Roberts. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependance relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere*, 44 :561, 2001.

[158] L. Allou. *Chimie multiphasique et mesure des concentrations des aldéhydes et des composés aromatiques dans l'air*. PhD thesis, Université Louis Pasteur - Strasbourg, 2008.

[159] R. Seyfioglu and M. Odabasi. Determination of Henry's law constant of formaldehyde as a function of temperature : application to air-water exchange in Tahtali Lake in Izmir, Turkey. *Environ. Monit. Assess.*, 128 :343, 2007.

[160] K. Sieg, E. Starokozhev, M.U. Schmidt, and W. Puttmann. Inverse temperature dependence of Henry's law coefficients for volatile organic compounds in supercooled water. *Chemosphere*, 77 :8, 2009.

[161] J.F. Burkhart, M.A. Hutterli, and R.C. Bales. Partitioning of formaldehyde between air and ice at -35°C. *Atmos. Environ.*, 36 :2157, 2002.

[162] S. Perrier, P. Sassin, and F. Dominé. Diffusion and solubility of HCOH in ice : preliminary results. *Can. J. Phys*, 81 :319, 2003.

[163] F. Dominé and E. Thibert. Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophys. Res. Lett*, 23 :3627, 1996.

[164] T.L. Couch, A.L. Sumner, T.M. Dassau, and P.B. Shepson. An investigation of the interaction of carbonyl compounds with the snowpack. *Geophys. Res. Lett.*, 27 :2241, 2000.

[165] S.L. Miller. In *Ices in the Solar System*, editors : J. Klinger, D. Bernest, A. Dollfus, R. Smoluchowski, NATO ASI, Series C, Mathematical and Physical Sciences. Dordrecht Boston : D. Reidel, 1985.

[166] J. I. Lunine and D. J. Stevenson. Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high pressures with applications to the outer solar system. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 58 :493, 1985.

[167] B. Chazallon, N. Lebrun, P. Dhamelincourt, C. Toubin, and Focsa C. Micro-raman investigations of the formaldehyde-ice system. *J.Phys.Chem. B*, 109 :432, 2005.

[168] B. Chazallon, Y. Celik, C. Focsa, and Y. Guinet. Vapour deposited ethanol-H_2O ice mixtures investigated by micro-Raman scattering. *Vib. Spectrosc.*, 42 :206, 2006.

[169] B. Chazallon, A. Oancea, B. Capoen, and Focsa C. Ice mixtures formed by simultaneous condensation of formaldehyde and water : an in-situ study by micro-raman scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :702, 2008.

[170] E Thibert. *Thermodynamique et cinétique des solutions solides HCl-H_2O et HNO_3-H_2O. Implications atmosphériques.* PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1996.

[171] D. R. Haynes, N. J. Tro, and S. M. George. Condensation and evaporation of water on ice surfaces. *J. Phys. Chem.*, 96 :8502, 1992.

[172] A. Chapput, B. Roussel, and G. Fleury. Etude par spectroscopie Raman en phase vapeur des trois espèces deutérées du formaldéhyde. *J. Raman Spectrosc.*, 1 :507, 1973.

[173] T.C. Sivakumar, S.A. Rice, and M.G. Sceats. Raman spectroscopic studies of the oh stretching region of low density amorphous solid water and of polycristalline ice ih. *J. Chem. Phys.* , 69 :3468, 1978.

[174] P.J. Wooldridge, H.H. Richardson, and P.J. Devlin. Mobile Bjerrum defects : A criterion for ice-like crystal growth. *J. Chem. Phys.*, 87 :4126, 1987.

[175] K. Koga and H. Tanaka. Rearrangement dynamics of the hydrogen - bonded network of clathrate hydrates encaging polar guest. *J. Chem. Phys.*, 104 :263, 1996.

[176] E. Mayer and A. Hallbrucker. Unexpected stable nitrogen and oxygen clathrate hydrate from vapour deposited amorphous solid water. *J.Chem. Soc.,Chem.Commun.*, 12 :749, 1989.

[177] H. Khoshkoo, J.S. Hemple, and E. Nixon. Infrared and Raman studies of solid formaldehyde. *Spectrochimica Acta A* , 30 :863, 1973.

[178] C.A. Tulk, Y. Ba, D.D. Klug, G. McLaurin, and J.A. Ripmeester. Evidence for phase separation during the crystallization of hyperquenched glassy clathrate hydrate forming solutions. *J. Chem. Phys.* , 110 :6475, 1999.

[179] H. Nakayama, D.D. Klug, C.I. Ratcliffe, and J.A. Ripmeester. Ordering and clathrate hydrate formation in co-deposits of xenon and water at low temperatures. *Chem.- Eur. J.* , 9 :6, 2003.

[180] C. Mihesan, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, and J.L. Destombes. IR laser resonant desorption of formaldehyde-H_2O ices : hydrated cluster formation and velocity distribution. *Surf. Sci.* , 566-568 :650, 2004.

[181] S. Subramanian and E.D Sloan. Trends in vibrational frequencies of guest trapped in clathrate hydrate cages. *J. Phys. Chem. B* , 106 :4348, 2002.

[182] H.H. Richardson, P.J. Wooldridge, and J.P. Devlin. FT-IR specra of vacuum deposited clathrate hydrate of oxirane H_2S, THF and ethane. *J. Chem.Phys.* , 83 :4387, 1985.

[183] B. Chazallon, B. Champagnon, G. Panczer, F. Pauer, A. Klapproth, and W.F. Kuhs. Micro-Raman analysis of synthetic air clathrates. *Eur.J.Mineral.* , 10 :1125, 1998.

[184] *The structure and properties of porous materials. Proceedings of the Tenth Symposium of the Colston Research Society.* Butterworth Scientific Publications, 1958.

[185] G.A. Kimmel, K.P. Stevenson, Z. Dohnalek, R.S. Smith, and B.D. Kay. Controlling of amorphous solid water morphology using molecuar beams.I. Experimental results. *J.Chem.Phys.*, 114 :5284, 2001.

[186] A. Hallbrucker. Raman spectroscopic monitoring of oxygen clathrate hydrate formation from microporous amorphous solid water. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 :293, 1994.

[187] A. Hallbrucker and E. Mayer. Unexpectedly stable nitrogen, oxygen, carbon monoxide and argon clathrate hydrates from vapour-deposited amorphous so-

lid water : an X-ray and two-step differential scanning calorimetry study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 :3785, 1990.

[188] I.L. Moudrakovski, A.A. Sanchez, C.I. Ratcliffe, and J.A. Ripmeester. Nucleation and growth of hydrates on ice surfaces : new insights from ^{129}Xe NMR experiments with hyperpolarized Xenon. *J.Phys.Chem. B*, 105 :12338, 2001.

[189] G.T. Beckham, B. Peters, C. Starbuck, N. Variankaval, and B.T. Trout. Surface-mediated nucleation in the solid-state polymorph transformation of terephthalic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 :4714, 2007.

[190] S. Subramanian, R.A. Kini, S.F. Dec, and E.D Sloan. Evidence of structure II hydrate formation from methane+ethane mixtures. *Chem. Eng. Sci.* , 55 :1981, 2000.

[191] D.B. Gulluru and J.P Devlin. Rates and mechanisms of conversion of ice nanocrystals on ether clathrate hydrates : guest-molecule catalytic effecs at $\sim$ 120 K. *J. Phys. Chem. A* , 110 :1901, 2006.

[192] P.J. Wooldridge, H. H. Richardson, and J. P. Devlin. Mobile Bjerrum defects : a criterion for ice-like crystal growth. *J. Chem. Phys.* , 87 :4126, 1987.

[193] *Handbok of chemistry and physics, 78th edition.* 1997-1998.

[194] L. Amiaud, J.H. Fillion, S. Baouche, F. Dulieu, A. Momeni, and J.L. Lemaire. Interaction of D_2 with H_2O amorphous ice studied by temperature programed desorption experiments. *J. Chem. Phys.*, 124 :94702, 2006.

[195] A.J. Wolff, C. Carlstedt, and W.A. Brown. Studies of binary layered CH_3OH/H_2O ices adsorbed on graphite surface. *J. Phys. Chem. C*, 111 :5990, 2007.

[196] P. Marchand, S. Riou, and P. Ayotte. Diffusion kinetics for methanol in polycristalline ice. *J. Phys. Chem. A*, 110 :11654, 2006.

[197] D.J. Burke, A.J. Wolff, J.L. Edridge, and W.A. Brown. Thermally induced mixing of water dominated interstellar ices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 10 :4956, 2008.

[198] A. Krasnopoler and S.M. George. Infrared resonant desorption of H_2O from ice multilayers. *J. Phys. Chem. B* , 102 :788, 1998.

[199] F.E. Livingston, J.A. Smith, and S.M. George. Depth-profiling and diffusion measurements in ice films using infrared laser resonant desorption. *Anal. Chem.* , 72 :5590, 2000.

[200] F.E. Livingston, J.A. Smith, and S.M. George. General trends for bulk diffusion in ice and surface diffusion on ice. *J. Phys. Chem. A* , 106 :6309, 2002.

[201] E. Thibert and F. Dominé. Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HCl in ice. *J. Phys. Chem. B*, 101 :3554, 1997.

[202] E. Thibert and F. Dominé. Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HNO_3 in ice. *J. Phys. Chem. B*, 102 :4432, 1998.

[203] F. Dominé and I. Xueref. Evaluation of depth-profiling using laser resonant desorption as a method to measure diffusion coefficients in ice. *Anal. Chem.* , 73 :4348, 2001.

[204] D.E. Brown, S.M. George, C. Huang, E.K.L. Wong, R.S. Rider, and B.D. Kay. H_2O condensations coefficient and refractive index for vapor-deposited ice from molecular beam and optical interferences measurements. *J. Phys. Chem.* , 100 :4988, 1996.

[205] N.C. Wickramasinghe. Formaldehyde polymers in interstellar space. *Astrophysics and Space Science*, 268 :111, 1999.

[206] A. Bar-Nun, J. Dror, E. Kochavi, and D. Laufer. Amorphous water ice and its ability to trap gases. *Phys. Rev. B*, 35 :2427, 1987.

[207] A. Kouchi. Vapour pressure of amorphous H_2O ice and its astrophysical implications. *Nature* , 330 :550, 1987.

[208] N.J. Sack and R.A. Baragiola. Sublimation of vapour-deposited water ice below 170 K and its dependences on growth conditions. *Phys.Rev. B* , 48 :9973, 1993.

[209] B. Rowland, M. Fisher, and P.J. Devlin. Probing icy surfaces with the dangling-OH-mode absorption : large ice clusters and microporous amorphous ice. *J. Chem. Phys.*, 95 :1378, 1991.

[210] P.J. Devlin. Molecular interactions with icy surfaces : infrared spectra of CO adsorbed in microporous amorphous ice. *J. Phys. Chem.*, 96 :6185, 1992.

[211] G. Kumi, S. Malyk, S. Hawkins, H. Reisler, and C. Wittig. Amorphous solid water films : transport and guest -host interactions with CO_2 and NO_2 dopants. *J. Phys. Chem. A*, 110 :2097, 2006.

[212] O.B. Toon, M.A. Tolbert, B.G. Koehler, A.M. Middlebrook, and J. Jordan. Infrared optical constants of H_2O ice, amorphous nitric acid solutions and nitric acid hydrates. *J. Geophys. Res.*, 99 :25631, 1994.

[213] C. Focsa, B. Chazallon, and J.L. Destombes. Resonant desorption of ice with a tunable $LiNbO_3$ optical parametric oscillator. *Surf. Sci.*, 528 :189, 2003.

[214] C. Focsa, C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, and J.L. Destombes. Wavelenght-selective vibrationally excited photodesorption with tunable IR sources. *J. Phys. : Condens.Matter* , 18 :S1357, 2006.

[215] F. Focsa. Interaction laser-matière : de la spectroscopie haute-résolution en phase gazeuse à l'analyse de traces en phase condensée. Mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches. Université de Sciences et Technologies de Lille, (2005).

[216] Y.V. Skorov and H. Rickman. Gas flow and dust acceleration in a cometary Knudsen layer. *Planet. Space Sci.*, 47 :935, 1999.

[217] R. Haglund. Resonant infrared pulsed laser deposition of organic and polymer materials for display application. In 8th *High-Power Laser Ablation Conference*, Santa Fe (USA), 18-22 avril 2010.

[218] V.V. Laiko, N.I. Taranenko, V.D. Berkout, M.A. Yakshin, C.R. Prasad, H.S. Lee, and Doroshenko. V.M. Desorption/ionization of biomolecules from aqueous solutions at atmospheric pressure using an infrared laser at 3 μm. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* , 13 :354, 2002.

[219] S. Berkenkamp et al. Ice as a matrix for IR-matrix-assisted laser desorption/ionization : Mass spectra from a protein single crystal. In *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, volume 93(14) : 7003.

[220] A. Leisner, A. Rohlfing, S. Berkenkamp, F. Hillenkamp, and K. Dreisewerd. Infrared laser post-ionization of large biomolecules from an IR-MALD(I) plume. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* , 15 :934, 2004.

[221] M. Chou et al. Feasibility studies of laser desorption to study surfaces of Jupiter's Icy Moons. In *Space 2004 Conference*, San Diego, California.

Résumé

L'impact des interactions hétérogènes entre la glace et les gaz traces sur la physico-chimie atmosphérique est à présent bien établi. Cependant, à cause des propriétés spécifiques des cristaux de glace atmosphérique - modes de formations, présence des défauts dans la structure, présence de la couche quasi liquide en surface - la quantification de cet impact reste encore très incertaine. C'est dans ce contexte que nous avons étudié la solubilité et l'incorporation du formaldéhyde (H_2CO) dans la glace, ce composé appartenant à la famille des composés organiques volatils qui ont une influence majeure sur la capacité oxydante de l'atmosphère.

A l'aide de la spectrométrie de masse et de la spectroscopie d'absorption infrarouge par diode laser accordable, nous avons analysé la pression de vapeur de H_2CO au-dessus des solutions aqueuses de formaldéhyde à l'équilibre liquide vapeur à T = 295 K, sur une gamme de concentration allant de 10^{-3} à 30 mol %. L'analyse des solutions à faible concentration ($<$ 1mol %) a conduit à la détermination de la constante de Henry (H), paramètre thermodynamique important pour mieux comprendre la répartition du formaldéhyde dans l'atmosphère. Cette étude a ensuite été étendue à T = 273 K où un rejet important des molécules de H_2CO dans la phase gaz a été observé. Les mesures sur la phase gaz des solutions aqueuses concentrées ont servi à estimer la concentration de formaldéhyde dans les films de glace obtenus par co-condensation à basse température. Lors de l'analyse par la diffusion Raman, nous avons trouvé que lors du recuit sous une atmosphère d'azote, le mélange amorphe H_2O-H_2CO se transformait dans une structure clathrate à T = 148 K, même à faibles concentrations ($\sim 10^{-3}$ mol·mol^{-1}). L'azote gazeux s'adsorbe à la surface de la glace et semble agir par la suite comme un noyau de cristallisation pour la formation du clathrate de formaldéhyde.

Mots Clés

Glace, Formaldéhyde, Constante de Henry, Equilibre liquide-vapeur,
Spectrométrie de masse, Spectroscopie Raman, Clathrate hydrate,
Désorption thermique et laser