
Simulation des processus moléculaires à la surface de la glace.

Cas de la photodissociation de la molécule HCl.

Stéphane Briquez ^{(*)(**)}, Maurice Monnerville^(**), Brigitte Pouilly^{(*)(**)}, Céline Toubin^(**), Sylvain Woittequand^(***).

* IUT A – Université Lille 1-Département Mesures Physiques
Boulevard Langevin-BP 179 59653 621 Villeneuve d'Ascq Cedex

** Laboratoire PhLAM –UMR CNRS 8523- Bat P5bis- Université Lille 1
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

*** LIC- Gorlaeus Laboratoria
Universiteit Leiden- Postbus 9502-2300 RA Leiden (Pays-bas)

Stephane.briquez@univ-lille1.fr

Sections de rattachement : 30
Secteur : Secondaire

RÉSUMÉ La dynamique, la réactivité chimique et la photochimie de petites molécules à la surface des particules de glace présentes dans les nuages jouent un rôle fondamental dans l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère. Nous étudions théoriquement ces processus au niveau moléculaire par différentes méthodes numériques. Dans cet article, nous présentons à titre d'exemple le cas de la photodissociation d'une molécule HCl adsorbée à la surface de la glace.

MOTS-CLÉS : surface de glace, interactions moléculaires, photodissociation, paquet d'ondes quantiques, HCl.

1. Introduction

La glace joue un rôle primordial dans l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère (Abatt,2003). On la retrouve notamment au sein des nuages polaires stratosphériques (PSC, de l'anglais Polar Stratospheric Clouds), qui se forment à une altitude de environ 10 à 50 km et une température comprise entre 190 et 250 K. Ces PSC peuvent être constitués d'un mélange cristallin ou liquide d'acide nitrique ou sulfurique et de glace(PSC de type I) ou être essentiellement constitués de glace (PSC

II). À plus basse altitude, environ 10-12 km, la glace est un des composants principaux des cirrus dans la haute troposphère (températures de 215- 220 K), en coexistence avec des gouttelettes d'eau liquide (on parle alors de nuages mixtes).

L'intérêt pour la glace et notamment son interaction avec des molécules polluantes s'est beaucoup accru depuis la découverte de la disparition saisonnière de l'ozone au-dessus de l'Arctique. M. J. Molina, prix Nobel de chimie en 1995, a proposé (Molina et al,1987) que la surface de la glace des PSC catalyse des réactions entre des molécules halogénées (dérivées des chlorofluorocarbones, dont l'usage est interdit depuis 1987). Les molécules formées sont ensuite photodissociées sous l'effet du rayonnement solaire et produisent des radicaux actifs (principalement le chlore et le brome) qui rentrent dans le cycle de destruction de l'ozone. Au niveau de la troposphère, l'intérêt porte sur les polluants gazeux solubles comme l'acide nitrique ou des composés organiques volatils comme les acides organiques, les alcools et le formaldéhyde. Ces polluants sont capturés par les gouttelettes qui gèlent à plus haute altitude et transportés dans la haute troposphère où ils peuvent participer aux cycles de formation/destruction d'ozone.

D'une manière générale, l'impact de ces nuages sur la chimie atmosphérique reste encore mal quantifié, et il apparaît nécessaire d'avoir une meilleure caractérisation des mécanismes fondamentaux à l'origine de la chimie hétérogène à la surface de la glace et d'étudier comment la glace influence la physico-chimie et la photochimie des différents composés dans l'atmosphère.

Cet article comporte trois parties. Dans la première partie, nous décrivons le type de glace présente dans l'atmosphère ainsi que les différents processus pouvant se dérouler à sa surface. Dans la deuxième, nous présentons succinctement les méthodes permettant de simuler la dynamique de systèmes moléculaires. Enfin, nous donnons, à titre d'illustration, les résultats obtenus pour la simulation du processus de photodissociation d'une molécule de HCl adsorbée à la surface de la glace.

2. Structure de la glace et processus dynamiques à sa surface

2.1. Structure de la glace

La glace présente plus de onze variétés cristallines et existe également sous forme amorphe (Petrenko et al,1999). La forme cristalline hexagonale Ih est la plus présente dans l'atmosphère. Le réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires confère une grande stabilité à la glace hexagonale (Figure 1). Cette structure peut exister sous deux types d'arrangements : « proton-ordered » ou « proton-disordered » suivant que les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont répartis de manière périodique dans le cristal ou non (Woittequand,2007).

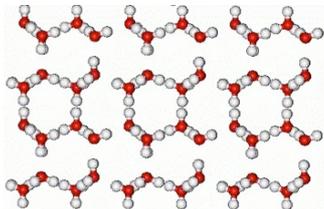


Figure 1. *Vue de « côté » d'une surface de glace hexagonale Ih de type « proton ordered ».*

2.2. *Interaction molécule-surface.*

Lorsqu'une molécule entre en interaction avec une surface, celle-ci peut être piégée à la surface de la glace : on dit qu'elle est adsorbée. Dans le cas où il s'établit une liaison chimique entre la molécule et la surface, c'est-à-dire qu'il y a un transfert d'électrons de l'un à l'autre, on parle de chimisorption. Lorsque la molécule reste intacte ou lorsque sa structure électronique est peu perturbée par la présence de la surface, on parle de physisorption. Une molécule adsorbée peut diffuser en surface, avant éventuellement de désorber (la molécule repart en phase gazeuse), elle peut également diffuser vers l'intérieur de la glace. La molécule peut aussi « rencontrer » une autre molécule sur la surface et réagir avec elle, on parle alors de chimie hétérogène. Enfin, la molécule peut, sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, ultraviolet notamment, se photodissocier (se scinder en fragments atomiques ou moléculaires).

3. **Modélisation d'un système moléculaire et de sa dynamique.**

Un système moléculaire est un ensemble de noyaux et d'électrons qui interagissent par le biais d'interactions d'origine électromagnétique. S'intéresser aux phénomènes dynamiques à l'échelle de la molécule requiert donc d'étudier le mouvement des noyaux et/ ou des électrons. Dans le cas général, les mouvements des électrons et des noyaux sont couplés, mais très souvent, considérant que la dynamique des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux, l'approximation de Born Oppenheimer permet de traiter séparément le mouvement des électrons et des noyaux. Le problème électronique est l'objet des méthodes de chimie quantique (Rivail,1989) qui ne seront pas exposées ici. On se focalisera sur la dynamique nucléaire et plus particulièrement sur les méthodes quantiques dépendantes du temps.

En mécanique quantique, un système est représenté par sa fonction d'onde, et la dynamique temporelle du système est décrite par l'équation de Schrödinger dépendante

du temps (Cohen-Tannoudji et al., 2007). La solution de cette équation de Schrödinger peut s'écrire formellement :

$$\Phi(\vec{r}, t + \Delta t) = \exp(-i\hbar^{-1} \cdot \Delta t \cdot \hat{H})\Phi(\vec{r}, t) \quad [1]$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système, somme de l'opérateur cinétique et de l'opérateur énergie potentielle d'interaction. $\Phi(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde à l'instant t . Cette expression traduit la propagation de proche en proche, c'est-à-dire par pas de temps (Δt), de la fonction d'onde représentative du système considéré. La fonction d'onde est décrite à l'aide d'un paquet d'ondes quantiques (POQ), c'est-à-dire par exemple une superposition d'ondes planes. Pour la propagation du POQ, les termes de l'équation 1 sont évalués numériquement par discrétisation sur une grille de points. Les détails techniques de ces méthodes dites de grille dépassent le cadre de cet article, et le lecteur intéressé trouvera plusieurs algorithmes de propagation dans la littérature (Balakrishnan et al, 1993; Cerjan, 1997)

La mémoire numérique nécessaire augmente de manière exponentielle avec le nombre de degrés de liberté et de points de grille. Dans le cas de systèmes à plus de 3 degrés de liberté, il peut donc être nécessaire d'avoir recours à des méthodes quantiques dépendantes du temps approchées qui permettent de traiter des systèmes plus complexes (Beck et al, 2000).

4. Illustration : Photodissociation de HCl adsorbée à la surface

Nous considérons ici l'influence du rayonnement sur le processus d'interaction gaz/glace. Notre intérêt s'est d'abord porté sur l'étude de molécules simples (HCl, HF) adsorbées sur une surface de glace avant d'aborder ensuite des systèmes plus complexes. La photodissociation de HCl à la surface de la glace a aussi été étudiée très récemment par deux groupes d'expérimentateurs, un au Japon (Yabushita et al, 2007) l'autre en République Tchèque (Poteriyi et al, 2007).

4.1. Processus de photodissociation

La photodissociation est la fragmentation d'une molécule après l'absorption d'un ou plusieurs photons (Schinke, 1993). Dans le cas d'un processus direct, la molécule AB est portée dans un état excité dissociatif et les fragments A et B se repoussent immédiatement après excitation. Ce type de dissociation est très rapide. Dans le cas de la molécule HCl, la molécule après excitation, est portée de l'état fondamental $x^1\Sigma^+$ dans l'état excité $A^1\Pi$ purement dissociatif (Figure 2).

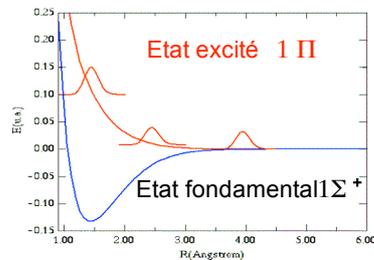


Figure 2. *Énergie potentielle d'interaction intramoléculaire de HCl en phase gazeuse en fonction de la distance internucléaire.*

4.2. Description du système et modélisation

Dans notre étude, nous avons considéré une glace « proton ordered » figée et parfaitement ordonnée ($T=0$ K). Le chlore étant 37 fois plus lourd que l'hydrogène, celui-ci a été fixé et seule la dynamique du fragment H est traitée. Dans un premier temps, nous avons restreint la dynamique au plan (X, Z) contenant l'axe de la molécule HCl adsorbée et la normale à la surface (X parallèle et Z perpendiculaire à la surface).

Le traitement de la dynamique requiert d'abord la détermination des surfaces de potentiel du système. Ici, 3 contributions apparaissent : l'interaction intramoléculaire de HCl, l'interaction entre HCl et les molécules d'eau de la glace et l'interaction entre les molécules d'eau de la glace.

Pour plus de détails sur les différents termes d'interaction et les paramètres utilisés, on pourra se reporter aux références suivantes (Stone, 2002; Woittequand et al 2005 ; Woittequand 2007).

4.3. Résultats

4.3.1. Dynamique

La figure 3 représente le POQ initial promu sur la surface de potentiel de l'état excité à $t=0$ fs. Cette configuration correspond à une molécule HCl avec l'hydrogène pointant vers un atome d'oxygène de la surface de glace.

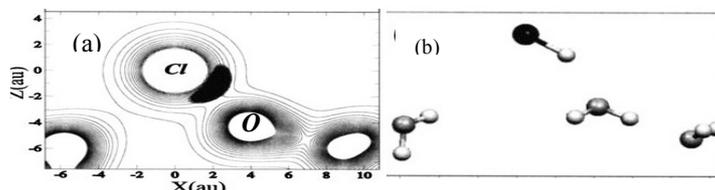


Figure 3. (a) densité du paquet d'onde initial (en noir) représentant l'atome d'hydrogène sur la surface d'énergie potentielle représentée en contours isoénergétiques. (b) vue moléculaire de la configuration d'équilibre correspondante.

L'évolution temporelle du POQ est représentée sur la figure 4. Aux premiers instants de la propagation, le POQ est accéléré par le mur fortement répulsif de l'atome de chlore. Au bout de 6 fs, la partie inférieure du paquet d'onde entre en collision avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau la plus proche (w_1) tandis que la partie supérieure continue sa propagation (a). Une partie du POQ est temporairement piégée entre l'atome de Chlore et la surface de glace. La majeure partie du POQ est ensuite réfléchi au-dessus de la surface et une faible partie, de l'ordre de 2% de la densité, diffuse dans la cavité hexagonale de la glace située en dessous du Chlore (b). Vers 36 fs le POQ est définitivement scindé en deux. Au bout de 36 fs, le POQ réfléchi au-dessus de la surface subit une dernière collision avec un hydrogène de la surface de glace (w_2) qui génère de fortes structures d'interférences dans le POQ(c). Après 50 fs, le POQ n'interagit plus avec la surface de glace et les structures induites par les différentes collisions (avec l'oxygène le plus proche, le chlore et l'hydrogène) n'évoluent plus.

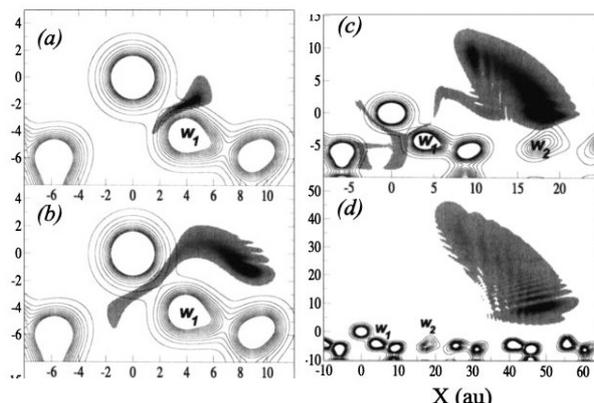


Figure 4. Evolution temporelle du POQ (a) $t=8fs$; (b) $t=16fs$; (c) $t=36fs$; (d) $t=100fs$

4.3.2. Section efficace de photodissociation et distribution angulaire

Nous avons calculé la section efficace de photodissociation $\sigma(E)$, qui représente la probabilité que la molécule a de se dissocier par absorption d'un photon d'énergie E , et la distribution angulaire d'émission de l'atome d'hydrogène $P(\gamma)$ (γ est l'angle entre la normale à la surface et la direction d'émission de l'atome H). Ces deux grandeurs sont calculées à partir de l'analyse du POQ.

Notons que le spectre quantique (Figure 5a) présente des structures oscillantes dues au piégeage temporaire du POQ entre l'atome de chlore et l'oxygène de la surface de glace au début de la propagation et qui conduit à une quantification de l'énergie.

Afin de distinguer les effets classiques des effets purement quantiques, nous avons effectué des calculs de trajectoires classiques (résolution des équations de Newton). On voit sur la figure 5b que les distributions angulaire classique et quantique sont similaires sauf dans la région située autour de 65° - 75° où des oscillations sont présentes uniquement dans la distribution quantique. Ces oscillations sont dues à des phénomènes d'interférences quantiques et tout le reste est interprétable par des phénomènes classiques. La probabilité d'émission est nulle pour les angles inférieurs à 20° à cause de l'effet d'ombre de l'atome de Cl. Les pics à 34° , 65° et 75° peuvent tous être attribués à des effets « arc en ciel », qui, comme en optique dans le cas des gouttes d'eau, correspondent à un extremum de déviation.

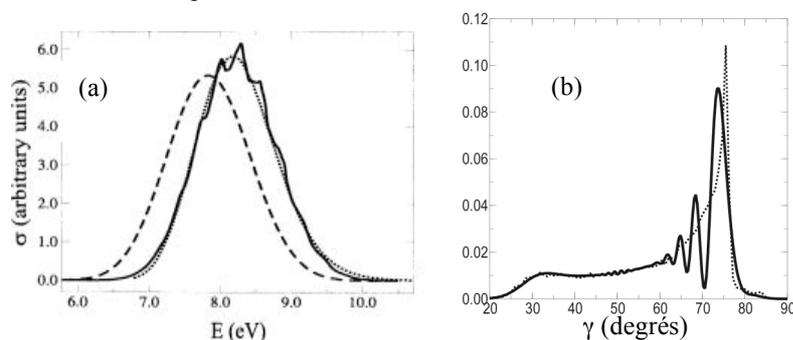


Figure 5. (a) Section efficace de photodissociation. Trait plein : quantique. Pointillés : classique. Tirets : phase gazeuse- (b) Distribution angulaire. Trait plein : quantique. Pointillés : classique.

5. Conclusion

Dans cet article, nous avons souhaité montrer comment des méthodes numériques de dynamique moléculaire permet de simuler les processus à la surface de la glace. Nous

avons limité la présentation de l'étude au cas 2D de la photodissociation de HCl sur une glace figée, mais nous avons aussi effectué une étude avec 3 degrés de liberté, une comparaison avec la molécule HF, et pris en compte le désordre structurel d'une surface de glace à 210 K (Woittequand et al, 2007). Les étapes à venir sont une description classique 4D puis 6D de la photodissociation d'autres molécules comme Cl₂, NO₃⁻, CH₂O, puis la prise en compte du couplage entre la dynamique de photodissociation de la molécule adsorbée et celle de la glace.

Bibliographie

- Abbatt J.P.D., *Chem. rev.*, vol. 103, 2003, p. 4783.
- Balakrishnan N., Kayanaraman C, Sthyamurthy N., *Physics Reports*, vol. 280, 1997, p. 79.
- Beck M. H., Jackle A., Worth G.A., Meyer H.-D., *Physics Reports*, vol. 324, 2000, p1.
- Cerjan C (ed.) *Numerical grids methods and their Applications to Schrodinger Equation*, Dordrecht, Kluwer Academic, 1993.
- Cohen-Tannoudji, Diu B., Laloe F, *Mécanique quantique*, Tome I & II, Paris, Editions Hermann, 2007
- Molina M. J., Tso T. L Molina., L.T., Wang F.C.Y., *Science*, vol. 238, 1987, p.1253 .
- Petrenko V. F., Whitworth R. W., *Physics of Ice*, Oxford, Oxford University Press, 1999.
- Poteriya V., Farnik M., Slavicek P. Buck, U. Kresin V. *J. Chem. Phys.*, vol 126, 2007, p.071101.
- Rivail J. L. *Eléments de Chimie quantique*, Paris, Interéditions/CNRS, 1989.
- Schinke R. *Photodissociation Dynamics*, Cambridge, Univ., Cambridge, 1993.
- Stone A. J. *The theory of intermolecular forces*, Oxford, Oxford University Press 2002
- Woittequand S., Toubin C., Pouilly B., Monnerville M., Briquez, S., Meyer H.-D., *Chem. Phys. Letters*, vol. 406, 2005, p. 202.
- Woittequand S, Etude théorique de la photodissociation de petites molécules adsorbées à la surface de la glace : Application aux molécules HCl et HF , Thèse, université Lille 1, 2007.
- Woittequand S., Toubin C., Pouilly B., Monnerville M., Briquez, S. Picaud S., *Surf. Science*, vol. 601, 2007, p. 3034.
- Woittequand S. Dufлот D., Monnerville M., Pouilly B., Toubin C., Briquez S., Meyer H.-D., *J. Chem. Phys.* 127, 2007, p.164717.
- Yabushita A., Kanda N., Kawanaka N., Kawasaki M., *J. Phys. Chem. A*, 111, 2007, p. 8629.