



HAL
open science

STRUCTURE ET DYNAMIQUE DE FILMS DE GLACE SUPPORTÉS. INFLUENCE DE L'ADSORPTION DE HCl, IMPLICATIONS POUR L'ENVIRONNEMENT

Benjamin Demirdjian

► **To cite this version:**

Benjamin Demirdjian. STRUCTURE ET DYNAMIQUE DE FILMS DE GLACE SUPPORTÉS. INFLUENCE DE L'ADSORPTION DE HCl, IMPLICATIONS POUR L'ENVIRONNEMENT. Physique [physics]. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2000. Français. NNT: . tel-00003590

HAL Id: tel-00003590

<https://theses.hal.science/tel-00003590>

Submitted on 17 Oct 2003

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

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

**UNIVERSITÉ DE LA MÉDITERRANÉE
AIX-MARSEILLE II**

FACULTÉ DES SCIENCES DE LUMINY

163 Avenue de Luminy
13288 MARSEILLE Cedex 09

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Science des Matériaux

présentée par

Benjamin DEMIRDJIAN

*en vue d'obtenir le grade de **Docteur** de l'Université de la Méditerranée.*

**STRUCTURE ET DYNAMIQUE DE FILMS DE GLACE
SUPPORTÉS. INFLUENCE DE L'ADSORPTION DE HCl,
IMPLICATIONS POUR L'ENVIRONNEMENT**

Soutenue le 1^{er} décembre 2000

devant le jury composé de

Mme. **M.C. BELLISSENT-FUNEL**

Mr. **C. GIRARDET**

Mme. **S. CAUTENET**

Mr. **M. BIENFAIT**

Mr. **J. SUZANNE**

Directeur de Recherche au CNRS, CEA Saclay

Professeur à l'Université de Franche-Comté

Professeur à l'Université Blaise-Pascal

Professeur à l'Université de la Méditerranée

Professeur à l'Université de la Méditerranée

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, dans l'équipe "structure et réactivité de surface et films minces". Je tiens à remercier le Directeur du CRMC2, le Professeur J. Derrien, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie le Professeur M. Bienfait qui a accepté de faire partie de ce jury et qui m'a permis de suivre les cours du DEA « Science des Matériaux ». J'ai pu apprécier durant ces années son intérêt pour le sujet au travers des nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues.

Madame M.C. Bellissent-Funel, Directeur de Recherche au CNRS. Ses nombreux travaux sur l'étude de l'eau par diffusion neutronique ont été très utiles dans l'interprétation de nos résultats. Je la remercie vivement d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'en être rapporteur.

M. le Professeur C. Girardet, qui a accepté de juger ce mémoire et d'en être rapporteur. Durant mon stage dans son laboratoire j'ai pu bénéficier d'une collaboration enrichissante, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

M. le Professeur J. Suzanne a initié et dirigé ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir donné de nombreux conseils et remarques, ainsi que pour toutes les discussions fructueuses que nous avons eues. Je tiens à saluer également toute la confiance qu'il m'a accordée durant ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

Madame le Professeur S. Cautenet avec qui j'ai pu avoir des discussions intéressantes sur les problèmes de la chimie atmosphérique lors des réunions du GDR « Glace ». Je lui exprime ma gratitude pour avoir également accepté de faire partie du jury.

M. J.P. Coulomb, Chargé de Recherche au C.N.R.S., avec qui j'ai eu de nombreuses conversations enrichissantes. L'apport de ses connaissances « encyclopédiques » sur la diffusion neutronique et l'adsorption ont été pour moi une aide précieuse. J'ai pu également apprécier durant ces années son agréable compagnie et sa très grande sympathie. Je lui adresse de vifs remerciements.

Mme B. Ealet, Maître de Conférence à l'Université d'Aix-Marseille III. Qu'elle soit remerciée pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude et pour les discussions fructueuses que nous avons eues. Je lui suis également reconnaissant du travail de relecture de ce manuscrit.

M. D. Ferry, Chargé de Recherche au C.N.R.S.. Je le remercie pour son étroite collaboration durant ma thèse et pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues. Qu'il trouve ici mes plus profonds remerciements.

Mme N. Floquet, Chargé de Recherche au C.N.R.S, pour son aide précieuse dans l'interprétation des résultats de diffraction. Je lui suis également extrêmement reconnaissant pour toute l'aide informatique qu'elle m'a apportée. J'ai enfin apprécié sa gentillesse et sa bonne humeur durant mon passage au laboratoire.

M. J. Goniakowski, Maître de Conférence à l'Université d'Aix-Marseille II. Ses modèles théoriques m'ont permis de progresser dans l'exploitation de nos données expérimentales. Je le remercie chaleureusement, je salue également sa grande sympathie.

Je remercie le Professeur J.M. Gay. Ses qualités pédagogiques, sa compétence en programmation FORTRAN et sa disponibilité m'ont été précieuses pour écrire les programmes de simulation.

Je remercie Mme. I. Mirebeau, Directeur de Recherche au C.N.R.S., et M. R. Kahn, Ingénieur de Recherche au C.E.A., pour avoir accepté d'être nos contacts locaux au L.L.B. (Saclay). Qu'ils soient remerciés pour l'aide technique et le savoir-faire qu'ils nous ont apportés.

Je remercie tous les membres de l'équipe du Professeur C. Girardet pour leur accueil chaleureux lors de mon stage à Besançon. Qu'il me soit permis de remercier plus particulièrement M.M. S. Picaud et P.N.M. Hoang, Chargés de Recherche au C.N.R.S., pour l'apport incontestable de leurs modélisations à nos travaux expérimentaux.

Une attention toute particulière va aux membres du Département de Physique : J.Y. Hoarau, J.P. Palmari, C. Faglia, S. Hania, L. Martinez et V. Baltayan pour l'aide technique, le travail administratif et le soutien moral qu'ils m'ont apportés.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier tous les membres du CRMC2, qu'ils soient chercheurs, techniciens ou secrétaires pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée dans la réalisation de ce travail. Je saluerai pour finir tous mes compagnons de voyage au laboratoire : Christel, Hamid, Isabelle, Mario, Muris, Nicolas, Patrick et Stéphanie.

« L'escalier de la science est l'échelle de Jacob, il ne s'achève qu'aux pieds de Dieu »

Albert Einstein

A ma mère Michèle

A mon père Yvon

A mon frère Cédric

A tous ceux que j'aime...

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES DES SUBSTRATS ET DES ADSORBATS	3
I.1 Les substrats : MgO (001) et BaF ₂ (111)	4
I.1.1 L'oxyde de magnésium : MgO (001)	4
I.1.2 Le fluorure de baryum : BaF ₂ (111)	7
I.2 Les adsorbats: l'eau H ₂ O et du chlorure d'hydrogène HCl	10
I.2.1 Propriétés et caractéristiques de l'eau	10
I.2.1.1 Introduction	10
I.2.1.2 Caractéristiques de la molécule isolée	11
I.2.1.3 Les phases cristallines de l'eau	11
I.2.1.4 Propriétés thermodynamiques de H ₂ O et D ₂ O	15
I.2.2 Propriétés et caractéristiques du chlorure d'hydrogène	15
I.2.2.1 Caractéristiques de la molécule isolée	15
I.2.2.2 Propriétés structurales et thermodynamiques du solide	17
I.2.2.3 Propriétés thermodynamiques	19
Bibliographie :	20
CHAPITRE II : PRINCIPES ET DESCRIPTION DES METHODES EXPERIMENTALES	23
II.1 Dispositif ultra-vide, description de l'appareillage	24
II.1.1 Enceinte ultravide et dispositifs de pompage	24
II.1.2 Le manipulateur et le porte-échantillon	25
II.1.3 Le sas de transfert et de clivage	27
II.1.4 Les rampes d'introduction des gaz	28
II.2 Principe des techniques de l'ultra-vide	28
II.2.1 La spectrométrie de masse	28
II.2.2 La spectroscopie d'électrons Auger (S.E.A. ou A.E.S)	28
II.2.2.1 Principe	28
II.2.2.2 Appareillage	29
II.2.3 La diffraction d'électrons lents (D.E.L. ou L.E.E.D.)	30
II.2.3.1 Diffraction 2D	30
II.2.3.2 Appareillage	32
II.3 La volumétrie isotherme d'adsorption	35

II.4 La diffusion de neutrons	37
II.4.1 La diffraction de neutrons	38
II.4.1.1 Caractéristiques de la méthode	38
II.4.1.2 Les diffractomètres de neutrons	38
II.4.2 La diffusion quasiélastique de neutrons (D.Q.E.N. ou Q.E.N.S.)	41
II.4.2.1 Généralités	41
II.4.2.2 Description d'un spectromètre à temps de vol	41
II.4.2.3 Le spectromètre MIBEMOL du L.L.B.	42
 Bibliographie :	 44
 CHAPITRE III : RAPPELS THEORIQUES SUR LA DIFFUSION NEUTRONIQUE ET L'ANALYSE DYNAMIQUE DES INTENSITES LEED	 45
III.1 Théorie de la diffusion nucléaire des neutrons	46
III.1.1 Introduction	46
III.1.2 Lois de diffusion nucléaire	47
III.1.2.1 Longueurs de diffusion	47
III.1.2.2 Lois de diffusion cohérente et incohérente	48
III.1.3 La diffraction de neutrons	51
III.1.3.1 Généralités	51
III.1.3.2 Milieu bidimensionnel	53
III.1.4 La diffusion quasiélastique de neutrons	55
III.1.4.1 Généralités	55
III.1.4.2 Description des modèles de translation et de rotation	58
<i>a) Mouvements de translation</i>	58
<i>b) Mouvement de rotation</i>	59
<i>c) Convolution de la rotation et de la translation</i>	61
III.2 Analyse dynamique des intensités LEED	61
III.2.1 Obtention des informations structurales	62
III.2.2 Le programme "Automated Tensor LEED"	64
 Bibliographie :	 66
 CHAPITRE IV : FORMATION DE FILMS DE GLACE	 68
A) ADSORPTION DE L'EAU SUR MgO (001)	70
IV.1 Etude structurale (LEED, neutrons)	70
IV.1.1 Connaissances sur le système H ₂ O / MgO (001)	70
IV.1.2 Analyse dynamique des intensités LEED	71
IV.1.2.1 Structure de la monocouche p(3x2)	71
IV.1.2.2 Description des structures issues de calculs théoriques	74

<i>a) Calculs semi-empiriques</i>	74
<i>b) Calculs ab-initio</i>	76
IV.1.2.3 Résultats de l'analyse dynamique	78
<i>a) Optimisation (calculs semi-empiriques)</i>	78
<i>b) Optimisation (calculs ab-initio)</i>	80
IV.1.3 Diffraction de neutrons	84
IV.1.3.1 Synthèse et calibration de l'échantillon	84
IV.1.3.2 Etude de la monocouche	85
IV.1.3.3 Formation d'un film épais	92
IV.2 Etude dynamique par diffusion quasiélastique de neutrons	96
IV.2.1 Introduction	96
IV.2.2 Etude dynamique	96
B) CROISSANCE DE FILMS DE GLACE SUR BaF₂ (111)	102
IV.1 Caractérisation de la surface du BaF ₂ (111)	103
IV.1.1 Diffraction d'électrons lents (LEED)	103
IV.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)	104
IV.2 Adsorption de l'eau	105
Bibliographie :	113
CHAPITRE V : REACTIVITE DE HCl AVEC LA SURFACE DE LA GLACE	116
V.1 Introduction : motivation du sujet	117
V.2 Interaction de HCl avec la monocouche d'eau p(3x2)	122
V.3 Interaction de HCl avec un film épais de glace	124
V.3.1 Analyse structurale du système HCl /glace	125
V.3.2 Analyse dynamique du système HCl / glace	133
V.3.3 Discussion	138
Bibliographie :	141
CONCLUSIONS, PERSPECTIVES	143

INTRODUCTION

Contexte scientifique

La réduction globale de la colonne d'ozone au cours des 15 dernières années est estimée à environ 6 %. Cette réduction est attribuée aux espèces chimiques résultant de la dégradation à haute altitude des substances, très majoritairement d'origine anthropique, contenant du chlore et du brome (chlorofluorocarbones -CFC, halon et bromure de méthyle), dont la production est maintenant réglementée par le Protocole de Montréal (1987) et ses amendements ultérieurs. Ces actions ont déjà eu pour résultat une réduction mesurable importante du taux d'augmentation de la concentration dans l'atmosphère, au niveau du sol, des deux CFC les plus utilisés, qui devrait se traduire par leur stabilisation dans la stratosphère à l'échéance de 5 ans environ.

Les observations pratiquées dans la stratosphère au cours des hivers précédents, ont déjà montré que de grandes quantités de chlore sous une forme chimiquement active, susceptible de détruire l'ozone en présence de rayonnement solaire (monoxyde de chlore), pouvaient être présentes dans certaines circonstances météorologiques. Ainsi, dans le vortex ou dépression polaire la température peut décroître jusqu'à -80°C et déclencher la formation de nuages appelés nuages stratosphériques polaires. Les **réactions hétérogènes** qui prennent alors place à **la surface des cristaux de glace**, entraînent l'activation chimique des substances chlorées (**HCl**, **ClONO₂**), c'est-à-dire capables de détruire rapidement l'ozone en présence de lumière solaire [1]. Lorsque la température se réchauffe, les nuages disparaissent, les chlores et bromes actifs retournent progressivement à des formes inertes. La destruction de l'ozone cesse. De tels processus peuvent également agir à l'extérieur du vortex polaire, sans doute de façon moins intense, mais probablement sur des périodes plus longues. Toutefois, l'importance relative de ces différents mécanismes dans la destruction de l'ozone aux latitudes moyennes, reste encore un sujet controversé.

L'impact des interactions gaz-glace a donc des implications importantes pour la chimie atmosphérique et en conséquence sur notre environnement. Les échanges entre la glace et le milieu extérieur se font par la surface. Il est donc raisonnable de vouloir comprendre le rôle de la surface de la glace dans ces processus d'interaction.

Vers la compréhension des mécanismes des interactions gaz/glace

Pour essayer de mieux comprendre les mécanismes de certaines des réactions hétérogènes impliquant les composés chlorés nous avons entrepris une étude, en laboratoire, de l'interaction de HCl avec la surface de la glace. Ce travail consiste plus particulièrement à étudier l'adsorption de HCl sur des films minces de glace constitués de 1 à 5 monocouches d'eau supportés sur des substrats cristallins, ces films sont caractérisés du point de vue structure, dynamique et propriétés de surface.

Plan du manuscrit

Le chapitre I fait le point sur les propriétés physico-chimiques des substrats choisis pour faire croître les films de glace : MgO (001) et BaF₂ (111), on y trouve également les propriétés des adsorbats : H₂O et HCl.

Les principes et descriptions des méthodes expérimentales utilisées dans ce travail sont regroupées dans le second chapitre. On y décrit à la fois les techniques de surface utilisées au laboratoire (diffraction d'électrons lents (LEED), spectroscopie d'électrons Auger (AES), volumétrie isotherme d'adsorption) ainsi que les techniques liées aux grands instruments (diffraction et diffusion quasiélastique de neutrons).

Quelques rappels théoriques sur la diffusion neutronique (élastique, quasiélastique) ainsi que sur l'analyse dynamique des intensités LEED sont données dans le chapitre III. La diffusion neutronique est utile pour déterminer les propriétés structurales (diffraction) et dynamiques (diffusion quasiélastique) de nos films de glace. La théorie dynamique des intensités LEED permet l'interprétation de nos mesures d'intensité de pics de diffraction LEED en fonction de l'énergie des électrons incidents, c'est un outil puissant de détermination de structure de phases 2D adsorbées.

Enfin nous présentons et discutons les résultats obtenus sur la structure et la dynamique de films de glace supportés (monocouche et film épais) au chapitre IV, l'influence de l'adsorption de HCl sur ces films est examinée au chapitre V ainsi que les implications potentielles pour l'environnement.

CHAPITRE I :

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SUBSTRATS ET DES ADSORBATS

CHAPITRE I

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SUBSTRATS ET DES ADSORBATS

I.1 Les substrats : MgO (001) et BaF₂ (111)

I.1.1 L'oxyde de magnésium : MgO (001)

L'oxyde de magnésium MgO est un composé iono-covalent, de degré d'ionicité 0,84 [1], qui cristallise selon une structure cubique à faces centrées de type NaCl. La forte cohésion de cette structure est due à l'empilement alterné des cations Mg²⁺ et des anions O²⁻ qui minimise les interactions répulsives entre charges de même signe.

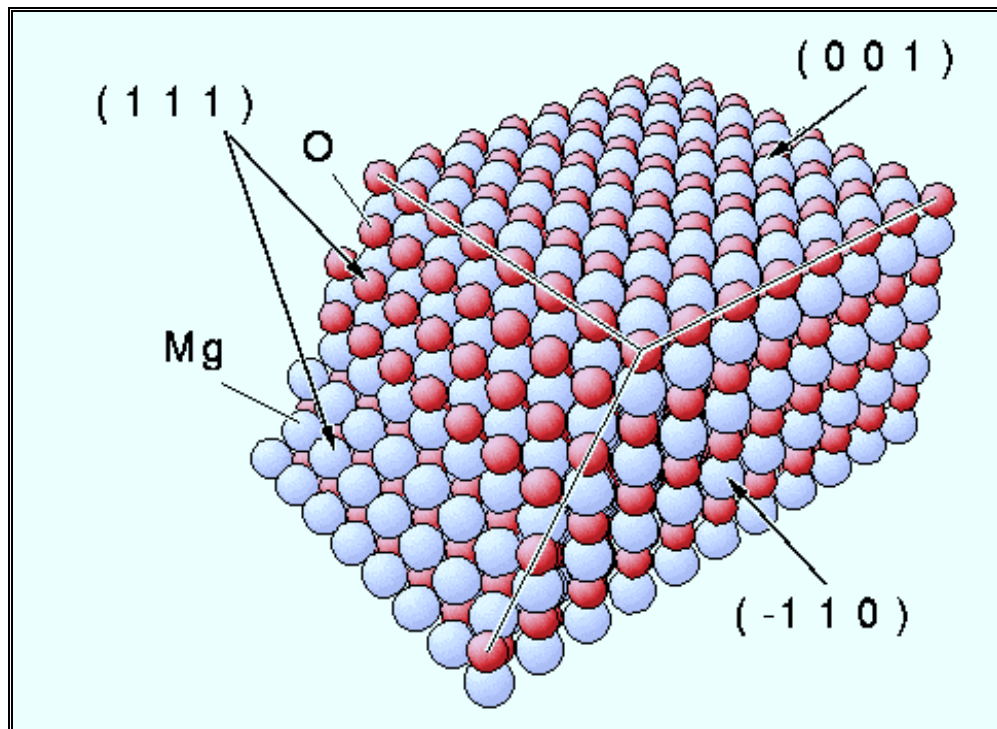


Figure I.1 : Représentation des différentes faces cristallographiques de l'oxyde de magnésium.

Ce type d'empilement et la différence de taille entre les ions Mg^{2+} ($r = 0,86 \text{ \AA}$) et O^{2-} ($r = 1,26 \text{ \AA}$) [2], qui sont organisés en deux sous-réseaux carrés, sont à l'origine de la corrugation géométrique des faces (001).

Référence	[3] (a)	[4] (a)	[5] (a)	[2] (a)	[6] (a)	[7] (b)
Amplitude de corrugation (\AA)	0,46 $\pm 0,02$	0,47 $\pm 0,02$	0,34 $\pm 0,06$	0,36 $\pm 0,04$	0,28 $\pm 0,04$	0,40

Tableau I.1 : Amplitude maximale de la corrugation de surface de $\text{MgO}(001)$ déterminée expérimentalement par a) diffusion d'atomes d'hélium et b) microscopie à force atomique

Nous avons représenté sur la figure I.2 la surface (001) du MgO dans le réseau direct et le réseau réciproque.

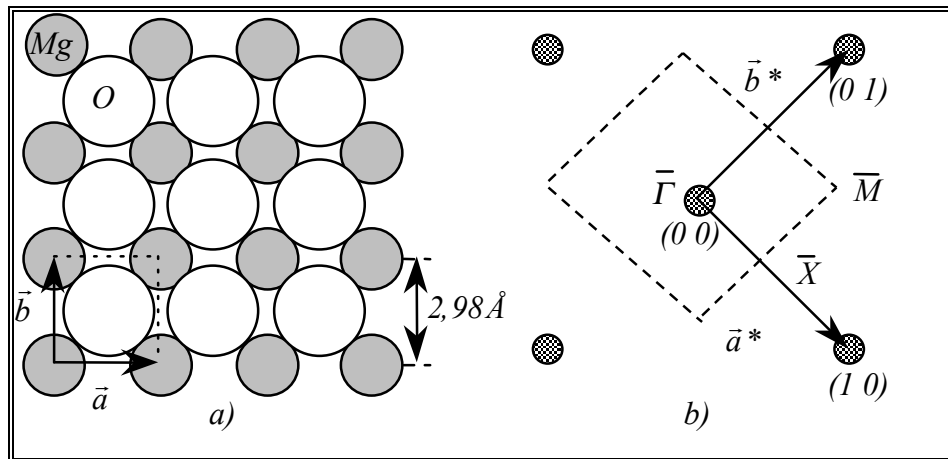


Figure I.2

a) Représentation de la surface (001) du MgO . La maille élémentaire est indiquée par les vecteurs de base \vec{a} et \vec{b} de module $2,98 \text{ \AA}$.

b) Réseau réciproque de la surface $\text{MgO}(001)$ avec $|\vec{a}^*| = |\vec{b}^*| = 2,11 \text{ \AA}^{-1}$. Nous avons représenté la première zone de Brillouin en trait pointillé et placé les points de symétrie.

Des études théoriques et expérimentales portant sur l'énergie de surface ont montré que les faces de type (001) sont les plus stables du point de vue thermodynamique par comparaison avec les faces (110), (111) et (211) (voir tableau I.2).

Surface	Energie de surface (J.m ⁻²)	Gap électronique (eV)
MgO (001)	0,98 ^a - 1,04 ^{b-c} - 1,16 ^d - 1,25 ^e - 1,43 ^f	7,3 ^a
MgO (110)	2,29 ^a - 3,02 ^e - 2,09 ^{e(1)} - 1,87 ^{e(2)} - 3,3 ^g	6,7 ^a
MgO (111)	3,86 ^e - 2,83 ^{e(3)} - 2,50 ^{e(4)}	-
MgO(211)	4,35 ^a	2,3 ^a

Tableau I.2 : Valeur de l'énergie de surface et du gap électronique pour différentes surfaces de MgO.

a [8], *b* [9], *c* [10], *d* [11], *e* [12], *f* [13] et *g* [14].

(1) et (2): surface (110) micro-facettée ($a\sqrt{2}$)/2 et $a\sqrt{2}$ respectivement.

(3) et (4): surface (111) micro-facettée ($a\sqrt{3}$)/2 et $a\sqrt{3}$ respectivement.

La surface MgO(001) peut être préparée de différentes façons: épitaxie de film de MgO sur Fe(001) [15], Mo(001) [16] ou LiF/NaCl(001) [17], clivage de monocristal sous atmosphère inerte (N₂ sec) puis chauffage à 1200 K sous atmosphère oxygénée pendant quelques minutes [18], ou encore clivage de monocristal sous ultravide. Des études de caractérisation sur les surfaces obtenues par ces divers modes de préparation ont été réalisées par diffusion d'atomes d'hélium [3-6,19], décoration de surface [20], spectroscopie de photoélectrons X [18, 21], et microscopie à force atomique [7, 18]. Elles ont montré que le clivage du monocristal sous ultravide conduit à des surfaces d'excellente qualité. Signalons qu'aucune reconstruction latérale de cette surface n'a été mise en évidence jusqu'à présent alors que deux types (ondulation et relaxation) de reconstruction perpendiculaires ont été observées [22, 25]. Tous nos travaux ont été réalisés sur des monocristaux (PI-KEM) de dimension 4x2x10mm³ et de pureté 4N (soit 99,99%), clivés sous ultravide.

Un autre avantage de MgO est que ce substrat existe également sous forme de poudre homogène que l'on obtient par combustion de rubans de magnésium dans une atmosphère à faible taux d'hygrométrie. Elle est composée de microcristallites cubiques ne présentant que des faces (001) [26] (cf isotherme d'adsorption au § IV.1.3.1). Cette opportunité à disposer de ce substrat sous deux formes (monocristal et poudre) bien

caractérisées permet d'entreprendre des études d'adsorption par des techniques expérimentales très diverses et complémentaires.

Enfin, nous donnons dans le tableau I.3. qui suit quelques caractéristiques physiques importantes de ce cristal.

Réseau cristallin	[27]	CFC (type NaCl): $Fm\bar{3}m O_h^5$
Paramètre de réseau	[27]	4,21 Å à T = 283 K
Densité	[27]	3,58 g.cm ³
Dureté	[27]	6 mho
Indice de réfraction	[27]	1,7350
Point de fusion	[27]	3073 K
Enthalpie de formation (standard)	[27]	-143,84 kcal.mole ⁻¹
Entropie (standard)	[27]	6,4 kcal.mole ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité thermique	[28]	30 W.cm ⁻¹ .K ⁻¹ à T=30K
Température de Debye	[6]	743 K
Largeur de bande interdite	[7]	7,65 eV

Tableau I.3 : Principales caractéristiques physiques du cristal d'oxyde de magnésium MgO.

I.1.2 Le fluorure de baryum : BaF₂ (111)

Le fluorure de baryum est un matériau de bas indice de réfraction connu pour sa remarquable propriété de transmission optique dans un large domaine de longueur d'onde, il est ainsi utilisé pour nombreuses applications optiques [29]. C'est aussi un exemple de scintillateur haute densité pour la détection des radiations de hautes énergies (particules élémentaires, rayonnement γ) [30]. Toutefois la connaissance des propriétés de surface de ce composé est relativement pauvre à cause de l'instabilité des fluorures aux radiations ionisantes (désorption de F⁻ par irradiation photonique ou électronique).

BaF₂ a une structure de type fluorite, c'est une structure cubique (groupe d'espace Fm3m) dans laquelle les cations Ba²⁺ occupent les sites CFC et les anions F⁻ les cavités tétraédriques :

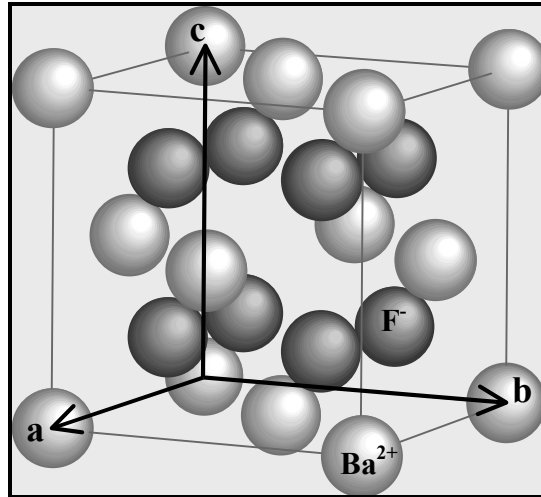
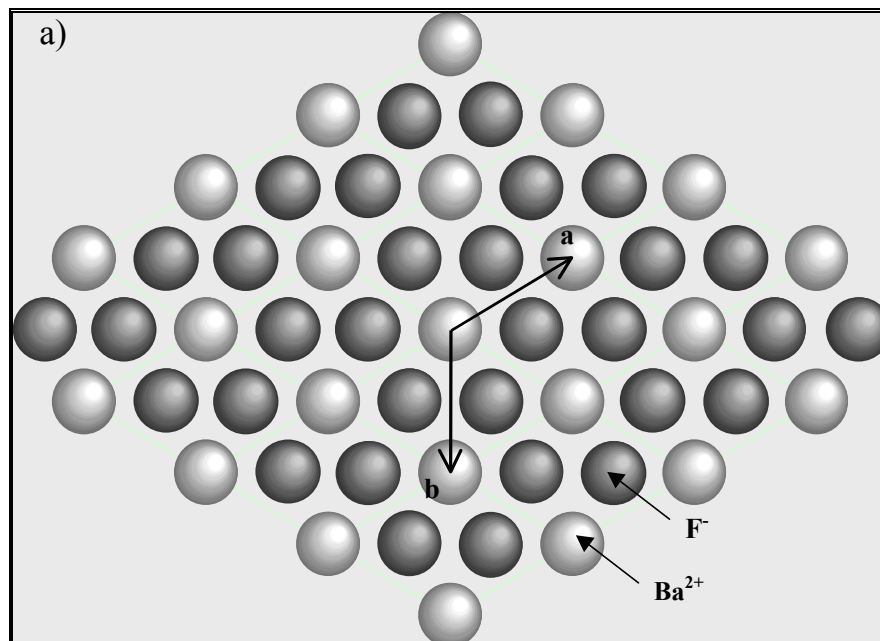


Figure I.3

Représentation de la structure type fluorite du BaF₂. La maille élémentaire est indiquée par les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de module 6,19 Å

BaF₂ clive selon le plan (111) qui a une symétrie d'ordre 3. Le paramètre de la maille de volume étant $a = 6,19 \text{ \AA}$, celui de surface vaut $\frac{a}{\sqrt{2}} = 4,38 \text{ \AA}$. La surface (111) correspond à une couche constituée de F-Ba-F (figure I.3.b)).



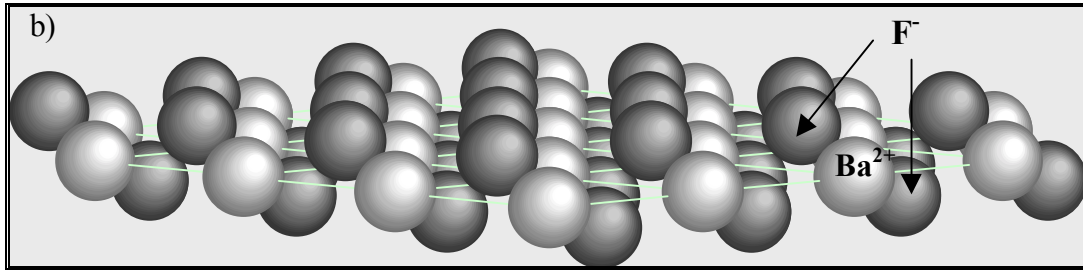


Figure I.4

a) Représentation de la surface (111) du BaF₂ (vue selon la normale). La maille élémentaire est indiquée par les vecteurs de base \vec{a} et \vec{b} de module 4,38 Å

b) Vue de profil de la même face. On distingue la structure en feuillet F-Ba-F

Nous donnons dans le tableau I.4. qui suit quelques caractéristiques physiques importantes de ce cristal.

Réseau cristallin	Cubique type fluorite (Fm3m)
Paramètre de réseau	6,19Å
Densité	4,88 g.cm ³
Dureté	3 mho
Indice de réfraction	1,4626 à 2,6 μm
Point de fusion	1627 K
Enthalpie de formation (standard)	-288,78 kcal.mole ⁻¹
Entropie (standard)	23,06 cal.mole ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité thermique	7,1 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Température de Debye	175,34 K
Constante diélectrique	7.33 à 1 MHz

Tableau I.4 : Principales caractéristiques physiques du cristal de fluorure de baryum BaF₂ d'après [27].

Tous nos travaux ont été réalisés sur des monocristaux (PI-KEM) de dimension 4x2x10mm³ et de pureté 4N (soit 99,99%), clivés sous ultravide ($P \sim 10^{-10}$ Torr).

I.2 Les adsorbats: l'eau H₂O et le chlorure d'hydrogène HCl :

Les propriétés thermodynamiques et structurales des couches physisorbées sont directement liées aux interactions adsorbat-adsorbat mais aussi adsorbat-substrat. On peut considérer en première approximation que les interactions entre molécules adsorbées, bien que modifiées par la présence du substrat, sont proches de celles qui déterminent les propriétés thermodynamiques et structurales du cristal tridimensionnel d'adsorbat. Dans ce contexte, la comparaison entre les propriétés bidimensionnelles de la monocouche adsorbée et les propriétés tridimensionnelles de l'adsorbat peut s'avérer fructueuse dans la compréhension de l'influence du substrat dans les interactions adsorbat-substrat et peut aussi faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux.

I.2.1 Propriétés et caractéristiques de l'eau:

I.2.1.1 Introduction:

Les philosophes anciens considéraient l'eau comme un élément de base caractérisant toutes les substances liquides. Les scientifiques n'abandonnèrent pas cette idée avant la seconde moitié du XVIII^e siècle. En 1781, Henry Cavendish réalisa la synthèse de l'eau en faisant exploser un mélange d'hydrogène et d'air; l'eau devenait alors une molécule. Cependant, les résultats de ses expériences ne furent pas clairement interprétés avant 1783, lorsque Antoine Laurent de Lavoisier suggéra que l'eau n'était pas un élément, mais un composé d'oxygène et d'hydrogène (noté HO seulement). Dans une étude scientifique présentée en 1804, Joseph Louis Gay-Lussac et Alexander von Humboldt démontrèrent conjointement que l'eau était constituée de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène, comme l'exprime la formule actuelle H₂O. Physiciens et chimistes ont ensuite entrepris, à partir du XIX^{ème} siècle, des études systématiques pour tenter de comprendre et expliquer les propriétés originales de cette molécule dans les différents états de la matière. Outre les travaux menés par des sommités telles que Fowler, Hall, Pauling, l'intérêt porté à l'étude de l'eau peut se mesurer à la quantité impressionnante d'ouvrages publiés dont certains, comme ceux de Dorsey [31] et Franks [32, 38], sont de véritables encyclopédies. Thiel et Madey [39] ont quant à eux

réalisé une synthèse des connaissances et des études portant sur l'interaction de l'eau avec les surfaces.

La connaissance des propriétés intrinsèques de la molécule et la prise en compte des caractéristiques des phases solides de l'eau constituent généralement le préalable à toute étude de l'interaction de cette molécule avec les surfaces. Nous allons donc présenter dans ce qui suit quelques caractéristiques de l'eau, en phase gazeuse et solide, qui nous semblent importantes pour l'interprétation de nos résultats.

I.2.1.2 Caractéristiques de la molécule isolée:

Nous avons rassemblé dans le tableau I.5 les propriétés physiques fondamentales de la molécule d'eau isolée. Bien sur, il ne présente pas l'ensemble des propriétés de la molécule H₂O mais le lecteur qui le souhaite trouvera de plus amples détails dans les références [28, 40].

Masse molaire	(g.mole ⁻¹)	18,0151 [27]
Rayon de Van der Waals de la molécule	(Å)	1,41 [41]
Angle de liaison H-O-H	(deg.)	104,5 [39]
Longueur de la liaison O-H	(Å)	0,957 [39]
Energie de dissociation O-H	(kcal.mole ⁻¹)	119,14 [42]
Moment dipolaire μ	(D)	1,85 [41]
Polarisabilité moyenne	(10 ⁻²⁴ cm ³)	1,444 [41]
Groupe de symétrie		C _{2v}

Tableau I.5 : Caractéristiques physiques de la molécule d'eau isolée.

I.2.1.3 Les phases cristallines de l'eau:

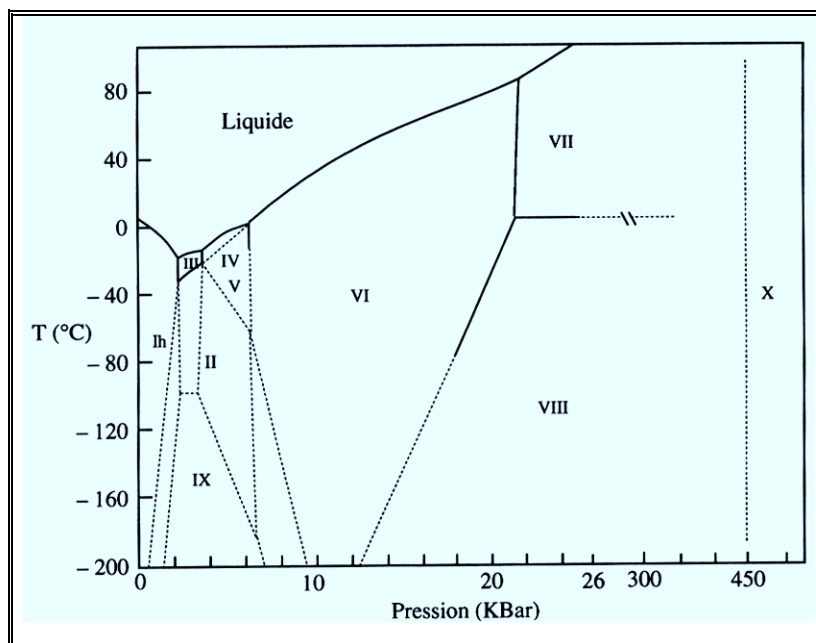


Figure I.5 : Diagramme des phases cristallines de l'eau d'après [40].

Comme le montre la figure ci-dessus, le diagramme de phase de l'eau est extrêmement riche. Actuellement, 14 formes cristallographiques de l'eau solide sont connues, dont 11 sont des phases cristallines et 3 sont des phases amorphes ne se distinguant entre elles que par leurs densités.

Forme cristallographique	Longueur des liaisons O-O (Å)	Angles O-O-O (deg.)	Nombre de molécules/maille
I _h	2,76	109	4
I _c	2,75	109,5	8
II	2,77-2,84	81-128	12
III	2,75-2,80	87-144	12
IX (III)	2,75-2,80	87-144	12
IV	2,79-2,92	88-128	16
V	2,76-2,80	84-128	28
VI	2,80-2,82	76-128	12
VII	2,90	109,5	5
VIII	2,88	109,5	5

Tableau I.6 : Caractéristiques des différentes phases cristallines de l'eau d'après [41]

Phase solide	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Densité (g/cm ³)
I _h	Hexagonal	P6 ₃ / mmc	a = 4,48 / 4,493 (143 K)* / 4,523 (273 K)* c = 7,31 / 7,337 (143 K)* / 7,367 (273K)*	0,931
I _c	Cubique	Fd ₃ m	a = 6,35	0,93
II	Rhomboédrique	R ₃ ⁻	a = 7,78 (α = 113,1°)	1,18
III, IX	Tétragonal	P ₄ 2 ₁ 2	a = 6,79, c = 6,79	1,16
IV	Rhomboédrique	R ₃ c	a = 7,60, α = 70,1°	1,27
V	Monoclinique	A ₂ / a	a = 9,22, b = 9,22, c = 10,35 (β = 109,2°)	1,24
VI	Tétragonal	P4 ₂ /mmc	a = 6,27, c = 5,79	1,33
VII	Cubique	Pn ₃ m	a = 3,41	1,56
VIII	Tétragonal	I4 ₁ /amd	a = 4,80, c = 6,99	1,56
X	Cubique	Pn ₃ m	a = 2,83	2,51

Tableau I.7 : Valeur des paramètres de maille des phases cristallines de la glace d'après: [43], *[44] et [45]

Les trois formes de glace amorphe connues à ce jour sont des composés métastables. Récemment, Jenniskens et Blake [46, 47] ont montré, par diffraction électronique, que durant le réchauffement d'un film de glace de 15K à 188 K, les trois formes amorphes se succèdent :

- Dans le domaine 15 à 38 K, une forme amorphe haute densité, noté HDA (1,1 g/cm³) conduit à une coordination tétraédrique pour les premiers voisins et se caractérise par la présence de molécules intersticielles.
- Cette forme se transforme progressivement dans le domaine 38-68 K en une forme basse densité notée LDA (0,94 g/cm³), elle a une structure basée sur celle de la glace hexagonale mais plus désordonnée par une certaine dispersion des valeurs des distances O-O (entre 2,76 Å et 3,15 Å), ainsi que des angles O-O-O qui varient entre 76° et 140° [48].
- Enfin à 131 K se produit la formation d'une troisième forme de glace amorphe dite restreinte I_{ar} qui précède la cristallisation de la glace amorphe en glace cubique I_c et

ceci d'une manière irréversible. Les formes I_{ar} et I_c coexistent jusqu'aux environs de 188 K, au-delà de cette température la glace adopte une structure hexagonale.

Toutes les formes cristallines de la glace ont en commun la tétracoordination des atomes d'oxygène qui correspond à la liaison de chaque molécule d'eau à quatre voisines par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. Parmi elles, nous allons focaliser notre attention sur les formes cubique I_c et hexagonale I_h (cf. Fig. I.6) qui sont les seules phases cristallines à exister dans nos conditions expérimentales, c'est-à-dire à basse pression et basse température. De plus dans la région de l'atmosphère qui nous intéresse (< 30 km d'altitude), la température étant supérieure à 180 K (-93 °C) et la pression atmosphérique inférieure ou égale à 1 bar c'est la glace hexagonale qui doit cristalliser (cf. le diagramme de phase de la figure I.5). Ainsi la condensation de l'eau à partir de la phase vapeur conduit à la formation de la phase hexagonale qui est la forme la plus stable de la glace dans ces conditions physiques. La forme cubique existe cependant dans le domaine de stabilité de la phase I_h mais elle est métastable (la transition de phase $I_c \rightarrow I_h$ n'a jamais été observée dans le sens $I_h \rightarrow I_c$).

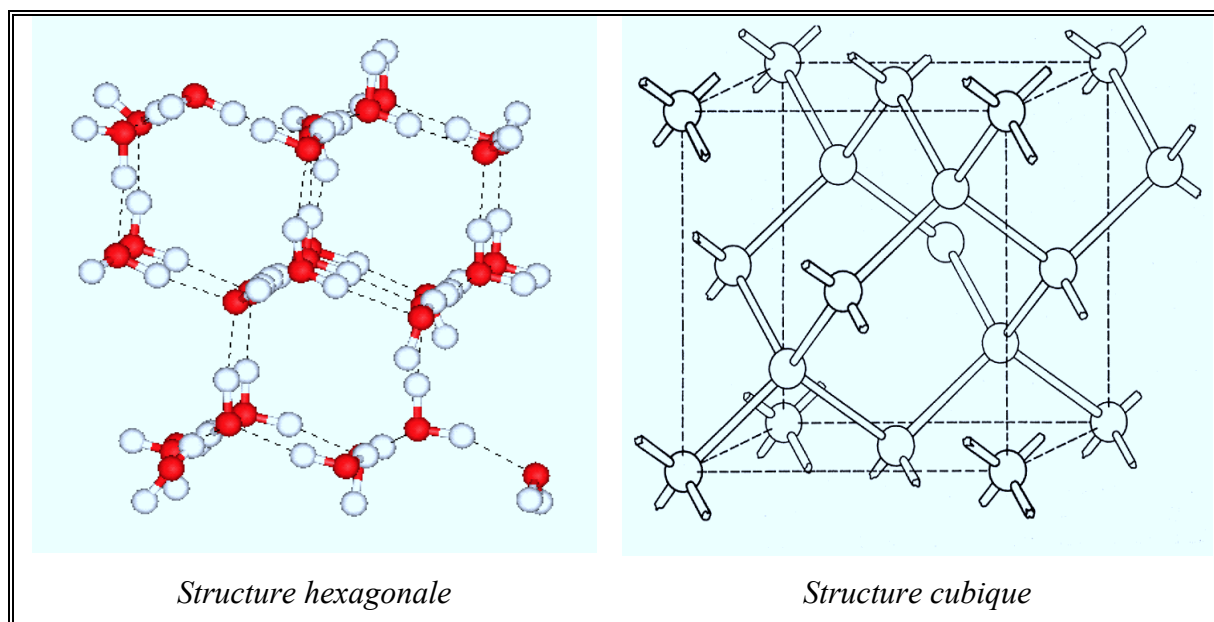


Figure I.6 : Représentation de la structure des phases hexagonale et cubique de la glace

I.2.1.4 Propriétés thermodynamiques de H₂O et D₂O

Pour les études en diffraction de neutrons il est préférable d'utiliser D₂O comme adsorbat car l'hydrogène possède une section de diffusion neutronique cohérente très faible. Nous comparons dans le tableau I.8 les principales propriétés thermodynamiques de H₂O et D₂O.

	H ₂ O	D ₂ O
Point triple	273,16 K (4,60 Torr) [27]	276,97 K (4,97 Torr) [44]
Point critique	647,14 K [43]	643,89 K [44]
Point de fusion (P _{atmos.})	273,15 K [43]	276,97 K [44]
Point d'ébullition (P _{atmos.})	373,15 K [43]	374,57 K [44]
Chaleur latente fusion (kcal.mole ⁻¹)*	1,43 [43]	-
Chaleur latente sublimation (kcal.mole ⁻¹)**	12,16 [43]	-

Tableau I.8 : comparaison entre les principales caractéristiques thermodynamiques de l'eau et de l'eau deutérée (* phase I_h → phase liquide, ** phase I_h → phase vapeur)

L'équation suivante nous permet de calculer la pression de vapeur saturante de la glace pure [49]:

$$\ln[p(\text{mbar})] = -\frac{6150}{T(\text{K})} + 24,32.$$

La pression de vapeur saturante de la glace condensée à partir d'eau lourde est légèrement différente, le rapport R des pressions P^o_{H₂O} / P^o_{D₂O} est donné par :

$$\ln R = \frac{56783}{T(\text{K})^2} - \frac{206,62}{T(\text{K})} + 0,23688 \text{ pour } 233,15 < T < 273,15 \text{ K [50].}$$

I.2.2 Propriétés et caractéristiques du chlorure d'hydrogène:

I.2.2.1 Caractéristiques de la molécule isolée:

Nous avons rassemblé dans le tableau I.9 les propriétés physiques fondamentales de la molécule de HCl isolée.

Masse molaire	(g.mole ⁻¹)	36,461 [51]
Longueur de la liaison H-Cl	(Å)	1,2746 [52]
Energie de liaison O-H	(Kcal.mole ⁻¹)	103,1 [45]
Moment dipolaire μ	(D)	1,07 [53]
Moment quadripolaire	(10 ⁻²⁶ esu cm ²)	3,8 [53]

Tableau I.9 : Caractéristiques physiques de la molécule de HCl isolée

La figure I. 7 représente le contour de la densité électronique totale de la molécule de HCl [54] et donne ainsi une idée de la forme de la molécule. Il apparaît clairement que la molécule est quasi-sphérique, le grand axe n'étant supérieur au plus grand diamètre de révolution (passant approximativement par le centre de Cl) que de 6 %.

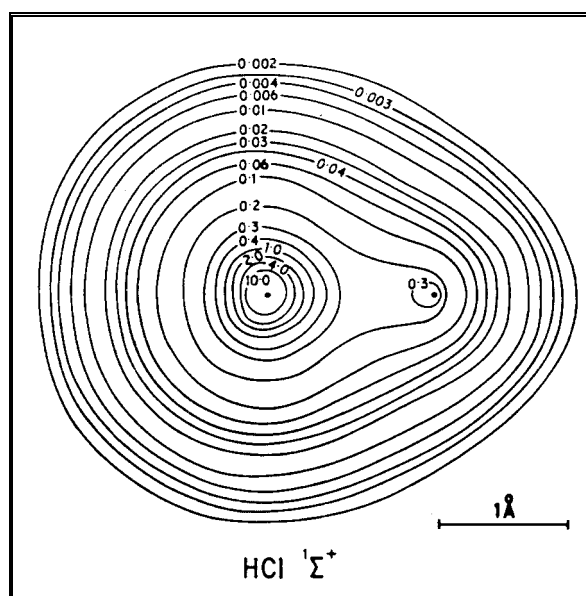


Figure I.7 : Contour de la densité électronique totale de la molécule de HCl, d'après Hutson et Howard [54]

I.2.2.2 Propriétés structurales et thermodynamiques du solide

La structure cristalline du chlorure d'hydrogène a été étudiée par diffraction de rayons X et de neutrons [55, 56]. Ces travaux montrent que HCl subit à $T = 98$ K une transition de phase du premier ordre. L'existence de cette transition avait été mise en évidence par des mesures de chaleurs spécifiques [57, 60]. On donne dans le tableau I.10 les renseignements cristallographiques concernant les deux phases observées.

La phase cristalline haute température (Phase I) est bien connue [55-57], le cristal appartient au groupe d'espace Fm3m. Il s'agit d'une structure cubique à faces centrées, les atomes de chlore occupent les nœuds du réseau, i.e. les positions : (0, 0, 0), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0) et (0, 1/2, 1/2). La structure est orientationnellement désordonnée (cristal plastique) [54], les atomes d'hydrogène ont 12 positions d'équilibre équiprobables [56,57], la liaison Cl-H est orientée vers l'un des 12 Cl plus proches voisins. On considère qu'une liaison hydrogène faible est associée à cet effet d'orientation préférentielle. On peut noter à cet égard que la phase I, bien que cristallisant dans le système C.F.C., n'adopte pas la structure Pa₃ qui optimise les interactions quadripolaires et dans laquelle les molécules sont dirigées selon les quatre diagonales du cube. L'entropie de fusion peu élevée de la phase I, $S_I - S_I = 3,07 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, confirme bien l'idée que cette phase est une phase plastique orientationnellement désordonnée.

Pour cette structure C.F.C. la distance d entre deux molécules plus proches voisines vaut $d = \frac{1}{2}a\sqrt{2} = \frac{a}{\sqrt{2}}$, où a est le paramètre cristallin. D'après le tableau I.10, le calcul de d à 118,5 K donne 3,876 Å. L'aire occupée par une molécule dans le plan le plus dense

(111) vaut $A = \frac{a}{\sqrt{2}} \times \frac{a}{\sqrt{2}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right)$, soit approximativement 13,0 Å².

Phase solide	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)
HCl I	Cubique à faces centrées	Fm3m	$a = 5,482 \pm 0,001$ ($T = 118,5 \pm 0,2$ K)
HCl II	Orthorombique à faces centrées	Bb2 ₁ m	$a = 5,082 \pm 0,001$ $b = 5,410 \pm 0,001$ $c = 5,826 \pm 0,001$

Tableau I.10 : Paramètres de maille des phases cristallines de HCl d'après [55]

La phase cristalline basse température de DCl (phase II), isomorphe de HCl (phase II), est représentée sur la figure I. 8. Le cristal appartient au groupe d'espace $Bb2_1m$ et la maille élémentaire renferme 4 molécules. Il s'agit d'un réseau cristallin orthorhombique, les valeurs des paramètres cristallins sont regroupées dans le tableau I. 10. D'après Sandor et Farrow les molécules sont orientationnellement ordonnées dans cette structure. Celle-ci peut être considérée comme une superposition de plans parallèles à la direction (001) où les molécules forment des chaînes en zig-zag et parallèles. Dans un chaîne donnée, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène.

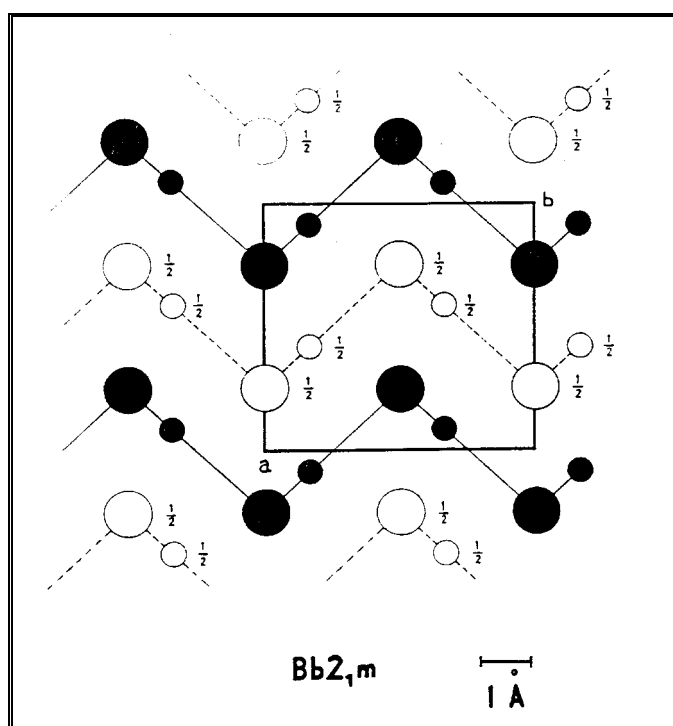


Figure I.9 : Structure de HCl orthorhombique reproduite d'après [53]

Dans le plan (001), les distances et angles sont les suivants :

liaison D-Cl	:	$1,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$
distance Cl-Cl	:	$3,688 \pm 0,001 \text{ \AA}$
liaison hydrogène	:	$2,438 \pm 0,021 \text{ \AA}$
angle Cl-Cl-Cl	:	$93^\circ 31' \pm 2'$

Des observations spectroscopiques confirment l'existence d'une liaison hydrogène dans cette phase : la fréquence fondamentale d'élongation de la molécule est déplacée de 2889

cm⁻¹ dans la phase gazeuse à 2707-2758 cm⁻¹ dans le cristal. Néanmoins la contribution de ces liaisons à la cohésion des phases condensées reste toujours nettement moins importante que pour les molécules telles que H₂O, HF ou NH₃.

I.2.2.3 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques importantes pour notre étude sont résumées dans la tableau I.11. La pression de vapeur saturante de HCl solide est donnée par l'équation :

$$\log P(\text{Torr}) = -\frac{1012,08}{T(\text{K})} + 8,4430 \quad \text{pour } 115 < T < 163 \text{ K [45].}$$

Point triple	158,91 K (105,26 Torr)	[45]
Point critique	324,55 K	[45]
Point de fusion (P _{atmos.})	159,05 K	[45]
Point d'ébullition (P _{atmos.})	188,05 K	[45]
Chaleur latente de fusion (kcal.mole ⁻¹)	0,48	[45]
Chaleur latente de vaporisation (kcal.mole ⁻¹)	3,86	[45]

Tableau I.11 : Principales propriétés thermodynamiques du chlorure d'hydrogène

-
- [1] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5^{ème} Ed. (Dunod Université, 1983)
- [2] K.H. Rieder, *Surf. Sci.* 118 (1982) 57
- [3] G. Brusdeylins, R.B. Doak, J.G. Skrofonik and J.P. Toennies, *Surf. Sci.* 128 (1983) 191
- [4] P. Cantini and E. Cevasco, *Surf. Sci.* 148 (1984) 37
- [5] D.R. Jung, M. Mahgerefteh and D.R. Frankl, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 11164
- [6] V. Senz, *Diplomarbeit*, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung (1996)
- [7] E. Perrot, M. Dayez, A. Humbert, O. Marti, C. Chapon and C.R. Henry, *Europhys. Lett.* 26 (1994) 659
- [8] J. Goniakowski and C. Noguera, *Surf. Sci.* 319 (1994) 68
- [9] G. Jura and C.W. Garland, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 6033
- [10] D.T. Livey and P. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1956) 363
- [11] P.W. Tasker and D.M. Duffy, *Surf. Sci.* 137 (1984) 91
- [12] G.W. Watson, E.T. Kelsey, N.H. de Leeuw, D.J. Harris and S.C. Parker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 433
- [13] M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, *Surf. Sci.* 175 (1986) 551
- [14] W.C. Mackrodt, *Phys. Chem. Mineral.* 15 (1988) 228
- [15] Y. Park, E.E. Fullerton and S.D. Bader, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 301
- [16] M.C. Wu, J.S. Corneille, C.A. Estrada, J.W. He and D.W. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* 182 (1991) 472
- [17] C. Chapon, C.R. Henry and A. Chemam, *Surf. Sci.* 162 (1985) 747
- [18] D. Abriou, F. Creuzet and J. Jupille, *Surf. Sci.* 352/354 (1996) 499
- [19] C. Duriez, C. Chapon, C.R. Henry and J.M. Rickard, *Surf. Sci.* 230 (1990) 123
- [20] J.L. Robins, T.N. Rhodin and R.L. Gerlach, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 3893
- [21] S.S. Kim, S. Baik, H.W. Kim and C.Y. Kim, *Surf. Sci. Lett.* 294 (1993) L935
- [22] M. Prutton, J.A. Walker, M.R. Welton-Cook, R.C. Felton and J.A. Ramsey, *Surf. Sci.* 89(1979) 95
- [23] E.A. Colburn and W.C. Mackrodt, *Solid State Ionics* 8 (1983) 221
- [24] H. Nakamatsu, A. Sudo and S. Kawai, *Surf. Sci.* 194 (1988) 265
- [25] D. Ferry, J. Suzanne, V. Panella, A. Barbieri, M.A. Van Hove and J.P. Bibérian, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 2261
- [26] J.P. Coulomb and O. Vilches, *J. Physique* 45 (1984) 1381
- [27] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Ed. (CRC Press Inc., 1994)

- [28] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and P.G. Klemens, *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 1/2 (Plenum Press, New-York, 1970)
- [29] P.C. Kemeny, *Appl. Opt.* 21 (1982) 2052
- [30] *Scintillator and Phosphor Materials*, edited by M.J. Weber, P. Lecoq, R.C. Ruchti, C. Woody, W.M. Yen and R.Y. Zhu, MRS Symposia Proceedings No. 348 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1994)
- [31] N.E. Dorsey, *Properties of Ordinary Water Substances* (Oxford Clarendon Press, 1940)
- [32] F. Franks, *Water, a Comprehensive Treatise, The Physics and Physical Chemistry of Water*, Vol. 1 (Plenum Press, New-York, London, 1972)
- [33] F. Franks, *Water, a Comprehensive Treatise, Water in Crystalline Hydrates; Aqueous Solution of Simple Nonelectrolytes*, Vol. 2 (Plenum Press, New-York, London, 1972)
- [34] F. Franks, *Water, a Comprehensive Treatise, Aqueous Solution of Simple Electrolytes*, Vol. 3 (Plenum Press, New-York, London, 1973)
- [35] F. Franks, *Water, a Comprehensive Treatise, Aqueous Solutions of Amphiphiles and Macromolecules*, Vol. 4 (Plenum Press, New-York, London, 1975)
- [36] F. Franks, *Water, a Comprehensive Treatise, Water in Disperse Systems*, Vol. 5 (Plenum Press, New-York, London, 1975)
- [37] F. Franks, *Water, a Comprehensive Treatise, Recent Advances*, Vol. 6 (Plenum Press, New-York, London, 1979)
- [38] F. Franks, *Water, a Comprehensive Treatise, The Physics and Physical Chemistry of Water*, Vol. 7 (Plenum Press, New-York, London, 1982)
- [39] P.A. Thiel and T.E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987) 211
- [40] D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water* (Oxford University Press, New-York, 1969)
- [41] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires, les forces mises en jeu dans la matière* (InterEditions et CNRS Editions, 1995)
- [42] F.A. Cotton, *Chemical Application of Group Theory* (Wiley-Interscience, New-York, 1971)
- [43] N.H. Fletcher, *The Chemical Physics of Ice* (Cambridge University Press, London, 1970)
- [44] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, 2nd Ed. (Wiley, New-York, 1963)
- [45] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th Ed. (CRC Press Inc., 1998)

- [46] P. Jenniskens and D.F. Blake, *Science*, 265 (1994) 755
- [47] P. Jenniskens, S.F. Banham, D.F. Blake and M.R.S McCoustra, *J Chem. Phys.*, 107 (1997) 1232
- [48] W. Hagen, A.G.G. M. Tielens and J.M. Greenberg, *Chem. Phys.*, 56 (1981) 367
- [49] C.J. Gibbins, *Ann. Geophys.* 8 (1990) 859
- [50] Matsuo, S., H. Kuniyosih, Y. Miyake, *Science*, 145 (1964) 1454
- [51] *Encyclopédie des gaz, Air Liquide* (Elsevier, 1976)
- [52] J.C. Bailar, H.J. Emeleus, Sir R. Nyholm and A.F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford (1973)
- [53] D.E. Stogryn and A. Stogryn, *Mol. Phys.*, 11 (1966) 371
- [54] J.M. Hutson and B.J. Howard, *Mol. Phys.*, 15 (1982) 769
- [55] E. Sandor and R.F.C. Farrow, *Nature*, 213 (1967) 171
- [56] E. Sandor and R.F.C. Farrow, *Nature*, 215 (1967) 1265
- [57] N. Niimura, K. Shimaoka, H. Motegi and D. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jap.*, 32 (1972) 1019
- [58] A. Eucken and E. Karwart, *Z. Phys. Chem.*, 112 (1924) 467
- [59] W.F. Giaque et R. Wiebe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50 (1928) 101
- [60] K. Clusius, *Z. Phys. Chem.*, B3 (1929)

CHAPITRE II :
PRINCIPES ET DESCRIPTION
DES METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

PRINCIPES ET DESCRIPTION DES METHODES EXPERIMENTALES

II.1 Dispositif ultra-vide, description de l'appareillage

II.1.1 Enceinte ultravide et dispositifs de pompage

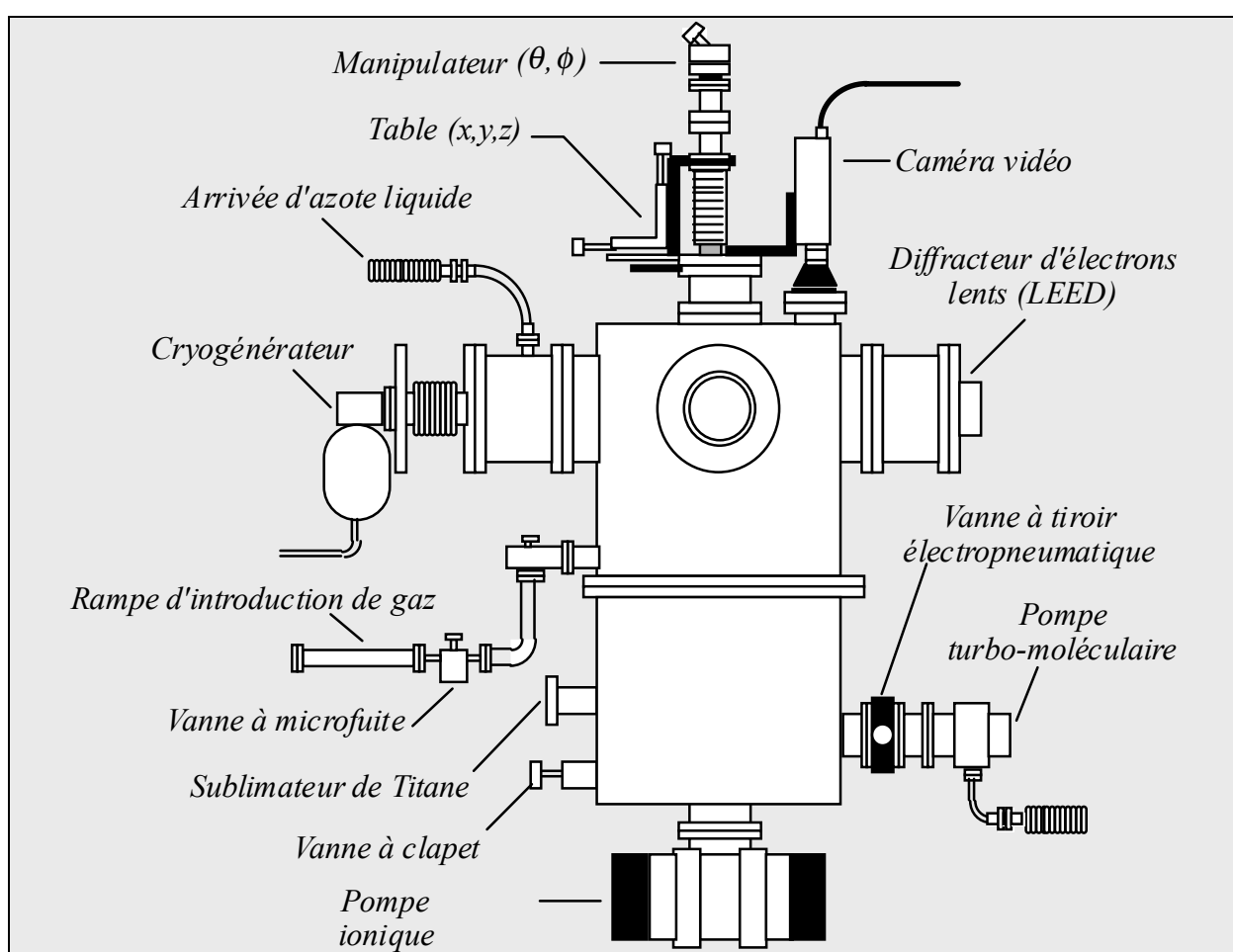


Figure II.1 : L'enceinte ultravide

L'élément central est une enceinte ultra-vide en acier inoxydable d'un volume d'environ 70 litres autour de laquelle viennent se greffer plusieurs appareils. Une pompe turbo-moléculaire (BALZERS, TPU 110), d'un débit de 110 l.s^{-1} , couplée à une pompe primaire à palettes (ALCATEL, type 2010), est isolée de l'enceinte par une vanne à tiroir (RIBER, VT). Ce système de pompage nous permet après étuvage d'atteindre des pressions

de l'ordre de 10^{-9} Torr. Une pompe ionique (RIBER, PI 200) d'un débit de 200 l.s^{-1} , associée à une pompe à sublimateur de titane permettent d'atteindre 10^{-10} Torr. La pompe ionique peut être isolée de l'enceinte par une vanne à clapet.

Les mesures de la pression totale (entre 10^{-3} et 10^{-11} Torr) sont effectuées par une jauge à ionisation de type Bayard-Alpert (VARIAN, UHV 24) connectée à un module de contrôle (GRANVILLE-PHILLIPS, modèle VGC 307).

L'étuvage de l'enceinte consiste à chauffer et pomper l'ensemble du dispositif expérimental. Le chauffage s'effectue grâce à une lampe à infrarouge d'une puissance de 1500 Watts située à l'intérieur de la chambre ultravide et de cordons chauffants. Un étuvage de 48 h permet d'atteindre des pressions résiduelles inférieures ou égales à 10^{-10} Torr.

Le refroidissement du cristal est assuré par un cryogénérateur autonome (CTI-CRYOGENICS, 2ISC), fonctionnant par cycles de compression et détente d'hélium gazeux, il nous permet d'atteindre des températures de l'ordre de 30 K. La tête froide du cryogénérateur est prolongée par une tige de cuivre rigide qui est connectée à une tresse souple (également en cuivre) facilitant l'apport de "frigories" au porte-échantillon. La régulation de température s'effectue grâce à un régulateur de température automatique P.I.D. (LAKE SHORE 320) délivrant la puissance nécessaire à une résistance chauffante (THERMOCOAX, $R=5 \Omega$) bobinée sur le porte-échantillon. Le capteur de température est une résistance de platine Pt (111) (LAKE SHORE $R=100 \Omega$ à $T = 273 \text{ K}$). Cet ensemble permet une bonne régulation puisque la température du cristal est maintenue à $T_{\text{consigne}} \pm 0,05\text{K}$. Nous estimons l'erreur absolue sur la température à 1K.

II.1.2 Le manipulateur et le porte-échantillon

Un manipulateur (VG Instruments, RD2S) monté sur une table XYZ, donne au porte-échantillon la possibilité de se mouvoir dans les trois directions de l'espace, de tourner autour de l'axe Z et autour d'un axe perpendiculaire à l'axe Z (cf. figure II.2). On pourra ainsi se placer très précisément devant la sonde d'analyse choisie.

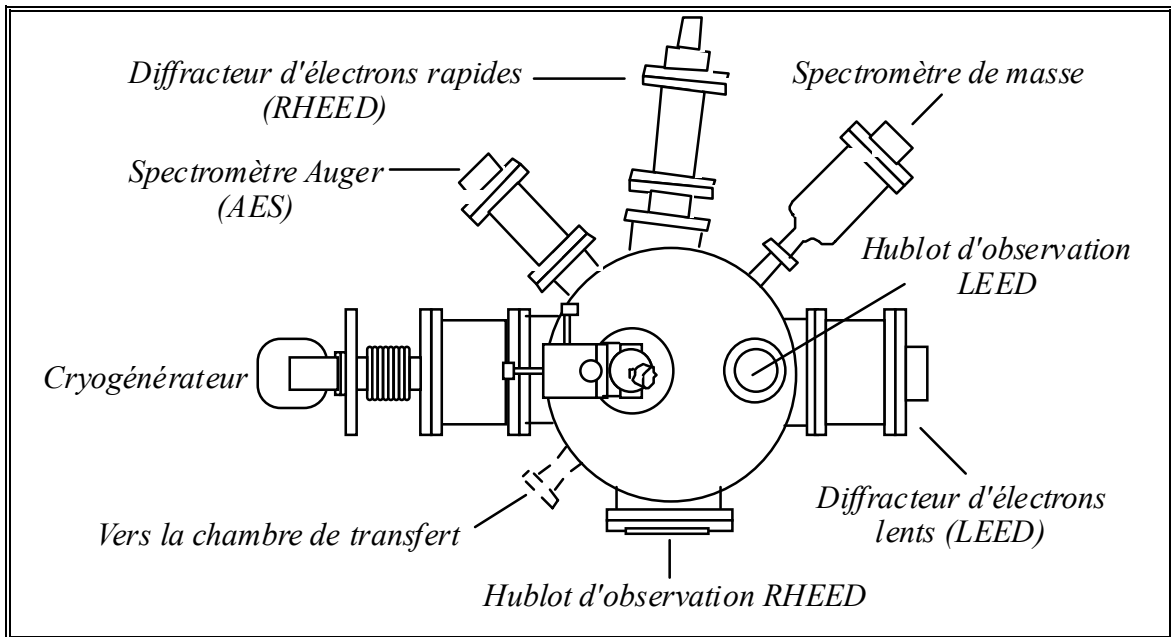


Figure II.2 : Représentation de la disposition des sondes d'analyse sur l'enceinte ultravide (vue de dessus).

Le porte-échantillon est décrit sur la figure II.3. Il est composé de deux parties : la première dite "fixe" vissée sur le manipulateur recevant le seconde dite "mobile" qui porte l'échantillon. Le cristal est maintenu sur la partie mobile grâce à un système de mâchoires coulissantes en cuivre afin d'assurer une bonne conductivité thermique.

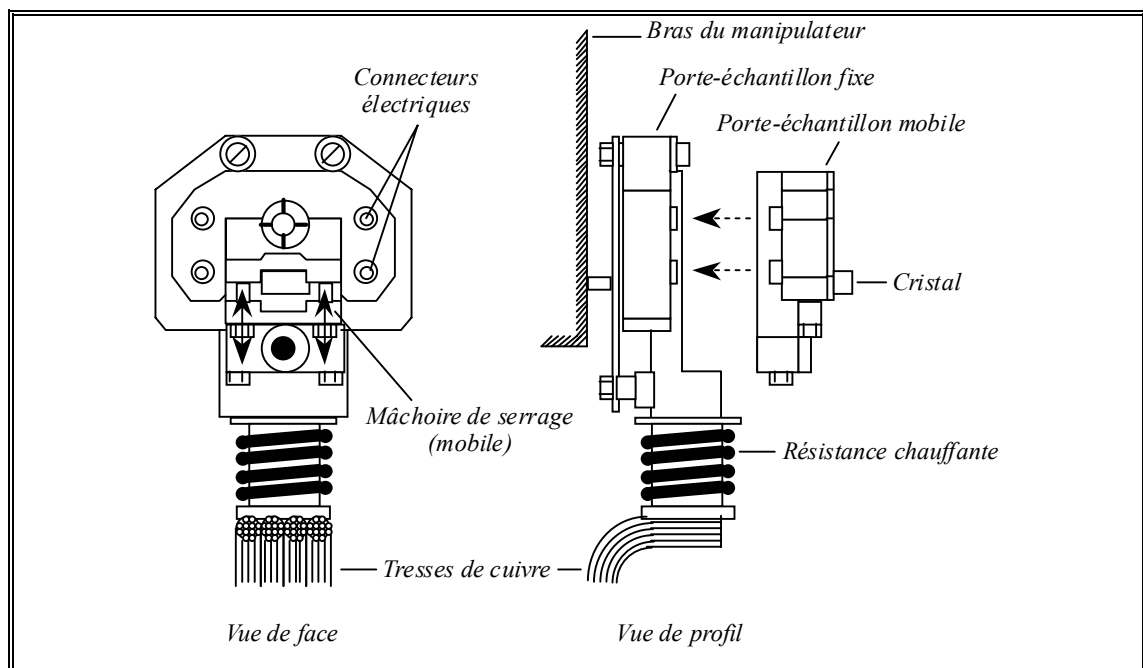


Figure II.3 : Représentation des parties fixes et mobiles du porte-échantillon.

Une résistance de platine Pt (111) placée à côté de l'échantillon sert à mesurer la température, les connections électriques sont isolées par des pièces en céramique. Grâce à un point de saisie en acier inoxydable la partie mobile peut à tout moment être retirée ou amenée sur la partie fixe via une canne de transfert. Notons que cette partie fixe (en cuivre) est connectée au cryogénérateur et isolée du manipulateur (thermiquement et électriquement) par une plaque en céramique.

II.1.3 Le sas de transfert et de clivage

La chambre de transfert d'échantillons, conçue au laboratoire, est équipée d'un cliveur manuel réarmable à volonté. Ce dispositif permet de changer plus souvent d'échantillon sans détériorer le vide de l'enceinte principale.

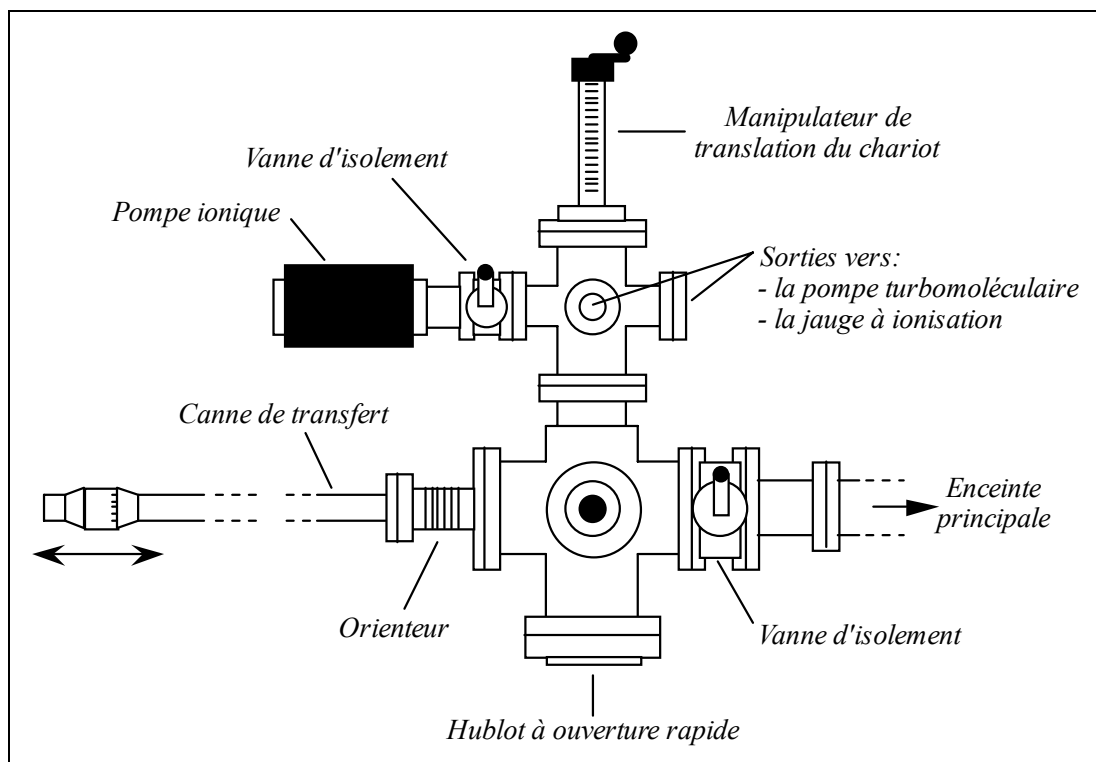


Figure II.4 : Schéma de la chambre de transfert et de clivage (vue de dessus).

Cette chambre, isolée de l'enceinte principale par une vanne à tiroir (VAT, série 10) est mise sous vide par l'action d'une pompe turbomoléculaire (BALZERS, TPU 110) d'un débit de 110 l.s^{-1} et d'une pompe ionique (RIBER, PI 25) de 25 l.s^{-1} . On peut atteindre avec ce système une pression résiduelle inférieure ou égale à 10^{-9} Torr. Un chariot mobile pouvant supporter deux échantillons coulisse sur un rail permettant ainsi de les amener

sous la lame du cliveur. Enfin une canne de transfert magnétique (FISONS Instruments, modèle MLRM 209) permet de saisir le porte-échantillon et de le transférer dans la chambre ultravide.

II.1.4 Les rampes d'introduction des gaz

Le gaz H₂O est introduit dans l'enceinte ultravide en quantité contrôlée grâce à une rampe équipée d'une vanne à microfuite et de dispositifs de purification (doigt froid de distillation). Nous avons rajouté au dispositif une rampe d'introduction supplémentaire pour d'introduire le chlorure d'hydrogène HCl.

II.2 Principe des techniques de l'ultra-vide

II.2.1 La spectrométrie de masse

Un spectromètre de masse quadripolaire (BALZERS, QMG 311) associé à un système d'amplification nous permet d'analyser soit l'atmosphère résiduelle de l'enceinte, soit la composition et donc la pureté des gaz que nous adsorbons. On se limite à un usage qualitatif de ce spectromètre en comparant les spectres de masse à des spectres que nous considérons comme étant de référence.

II.2.2 La spectroscopie d'électrons Auger (S.E.A. ou A.E.S.) [1]

II.2.2.1 Principe

Nous avons schématisé le mécanisme d'émission d'électrons Auger sur la figure II.5. Lorsqu'on bombarde un atome avec des électrons primaires d'énergie primaire E_p , un électron d'un niveau profond (K par exemple) peut être éjecté. Pour que l'atome se trouvant dans l'état d'ion excité retourne à l'état fondamental, il faut un réarrangement électronique : le trou créé dans le niveau K peut être comblé par un électron d'un autre niveau (L_1 par exemple), libérant ainsi une énergie $E_K - E_{L_1}$. Cette énergie est soit émise sous forme de photons X d'énergie $h\nu = E_K - E_{L_1}$ (cas le plus probable pour les éléments

de numéro atomique faible) soit communiquée à un autre électron d'un niveau supérieur ($L_{2,3}$ par exemple) qui sera alors éjecté de l'atome. Cet électron est appelé électron Auger. Son énergie va dépendre du niveau à partir duquel il est émis et dans le cas de la figure II.5, elle est égale à $E_{Auger} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^*$ où $E_{L_{2,3}}^*$ est l'énergie de liaison du niveau $L_{2,3}$ en présence d'un trou sur le niveau L_1 . Différentes transitions mettant en jeu des électrons de niveaux différents peuvent apparaître (KL_1L_1 , $KL_1L_{2,3}$, ...).

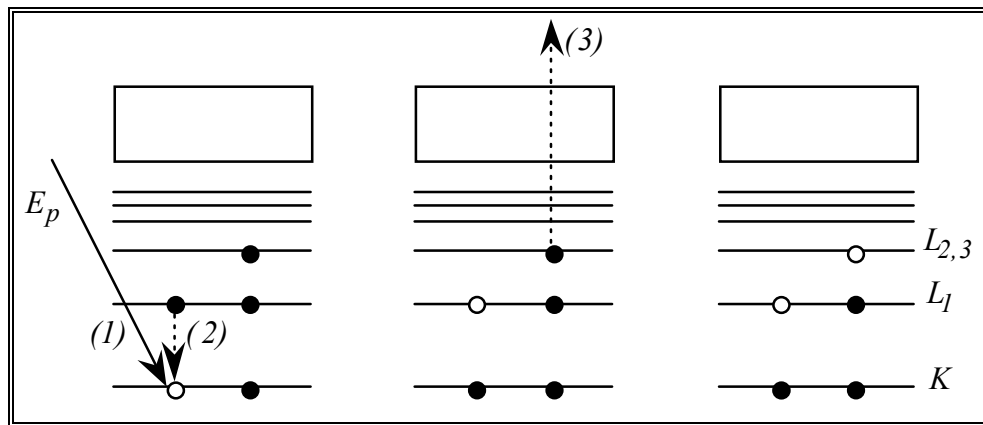


Figure II.5 : Représentation schématique du processus d'émission d'électrons Auger.

Les énergies des électrons Auger dépendent des niveaux électroniques de l'atome qui a donné lieu à la transition. Donc pour un élément chimique donné, il existe un certain nombre de transitions Auger caractéristiques de cet élément permettant ainsi de déterminer la nature chimique de l'élément émetteur.

La profondeur d'échappement des électrons émis étant faible, la S.E.A. analyse les toutes premières couches atomiques de la cible, ce qui en fait une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des surfaces. Si l'analyse qualitative d'une surface par S.E.A. ne présente pas de difficulté, il n'en est pas de même pour obtenir des renseignements quantitatifs.

II.2.2.2 Appareillage

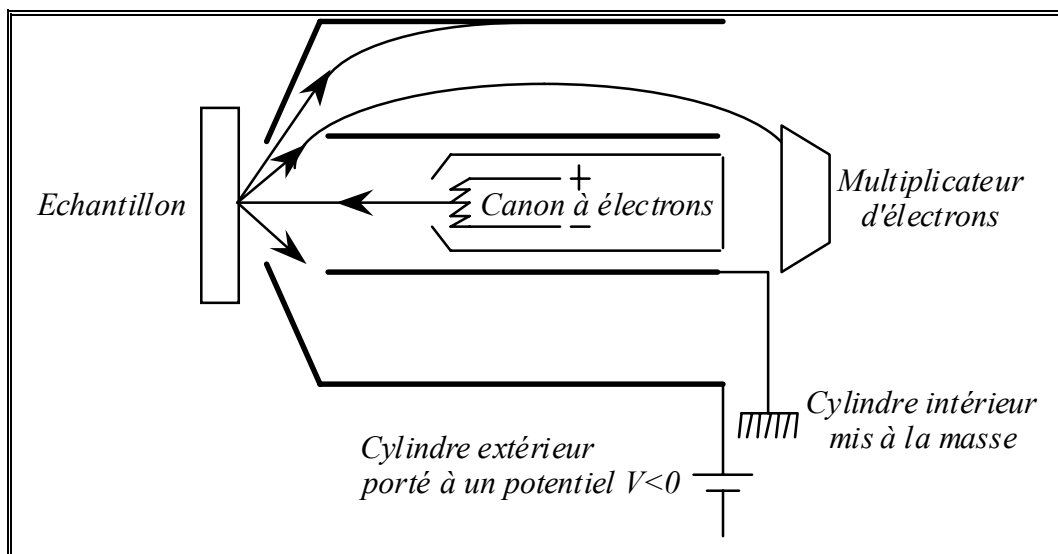


Figure II.6 : Représentation schématique du spectromètre Auger à analyseur à miroirs cylindriques.

Notre spectromètre Auger (cf. Fig. II.6) est constitué d'un canon à électrons (RIBER, CER-008/L), d'un analyseur à miroirs cylindriques C.M.A. (RIBER, OPC 105) qui est un filtre passe-bande en énergie et d'un multiplicateur d'électrons.

Cet ensemble est conçu pour analyser les transitions Auger induites dans des matériaux bombardés par des électrons ayant des énergies primaires comprises entre 0 et 3000 eV. La détection des électrons Auger s'effectue avec un analyseur de type C.M.A.. Les électrons collectés sont focalisés sur un multiplicateur d'électrons. Le courant $I(E)$ recueilli à la sortie du C.M.A. est proportionnel au nombre d'électrons $N(E)$ ayant l'énergie E .

II.2.3 La diffraction d'électrons lents (D.E.L. ou L.E.E.D.)

II.2.3.1 Diffraction 2D [2, 5]

Nous faisons ici un rappel assez général de la diffraction par des objets 2D, on considère la nature ondulatoire des électrons.

Lorsqu'on passe du milieu tridimensionnel au milieu bidimensionnel il y a perte de la symétrie translationnelle dans une direction mais la périodicité 2D permet toujours d'utiliser la diffraction comme méthode d'investigation. Comme à 3D les études de structure cristalline 2D par diffraction reposent sur les effets d'interférence cohérente entre

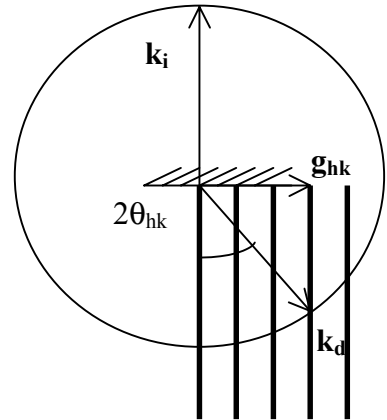
les ondes diffusées par le réseau périodique qui produisent des pics à des positions définies par la loi de Bragg. Celle ci s'exprime, à deux dimensions, par la condition de conservation du moment parallèle à la surface :

$$\mathbf{k}_{d//} = \mathbf{k}_{i//} + \mathbf{g}_{hk} \quad (1)$$

Le réseau réciproque est à 2D constitué de tiges infinies traversant la surface aux nœuds définis par \mathbf{g}_{hk} . $\mathbf{k}_{i//}$ et $\mathbf{k}_{d//}$ sont les composantes des vecteurs d'onde incident et diffracté parallèles à la surface. D'autre part la conservation de l'énergie ($k_d = k_i$) conduit à la condition de Bragg de diffraction 2D en incidence normale :

$$d_{hk} * \sin (2\theta_{hk}) = \lambda \quad (2)$$

$$1/\lambda * \sin (2\theta_{hk}) = d_{hk} \quad (3)$$



où λ est la longueur d'onde utilisée, θ_{hk} est l'angle de Bragg de la raie (h,k) et d_{hk} la distance entre rangées réticulaires d'indices (h,k) définie par (figure II.7) :

$$d_{hk} = \frac{1}{g_{hk}} \quad (4)$$

A partir de ces relations on est capable de déterminer les d_{hk} connaissant la position des tâches de diffraction pour une structure donnée. Par ailleurs, l'analyse de ces raies est une étape importante dans la détermination d'une structure car elle donne la périodicité du système. Pour connaître le motif de la maille élémentaire cette analyse est insuffisante, on aura recours à une étude quantitative des intensités des pics diffractés relevant de la théorie dynamique (voir chap. III).

II.2.3.2 Appareillage

Pour des électrons lents, la longueur d'onde λ définie par la relation de Louis de Broglie s'exprime sous la forme :

$$\lambda(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{150,42}{E(\text{eV})}} \quad (5)$$

où E est l'énergie de ces électrons exprimée en électronvolt (comprise entre 50 et 500 eV). La longueur d'onde est donc de l'ordre de l'angström, on peut tracer la construction d'Ewald avec $R = 1/\lambda$ (figure II.7). Nous pouvons voir qu'un changement d'énergie E se traduit par une modification de la direction des faisceaux diffractés. L'incidence normale permet d'observer une projection directe du réseau réciproque 2D de tiges.

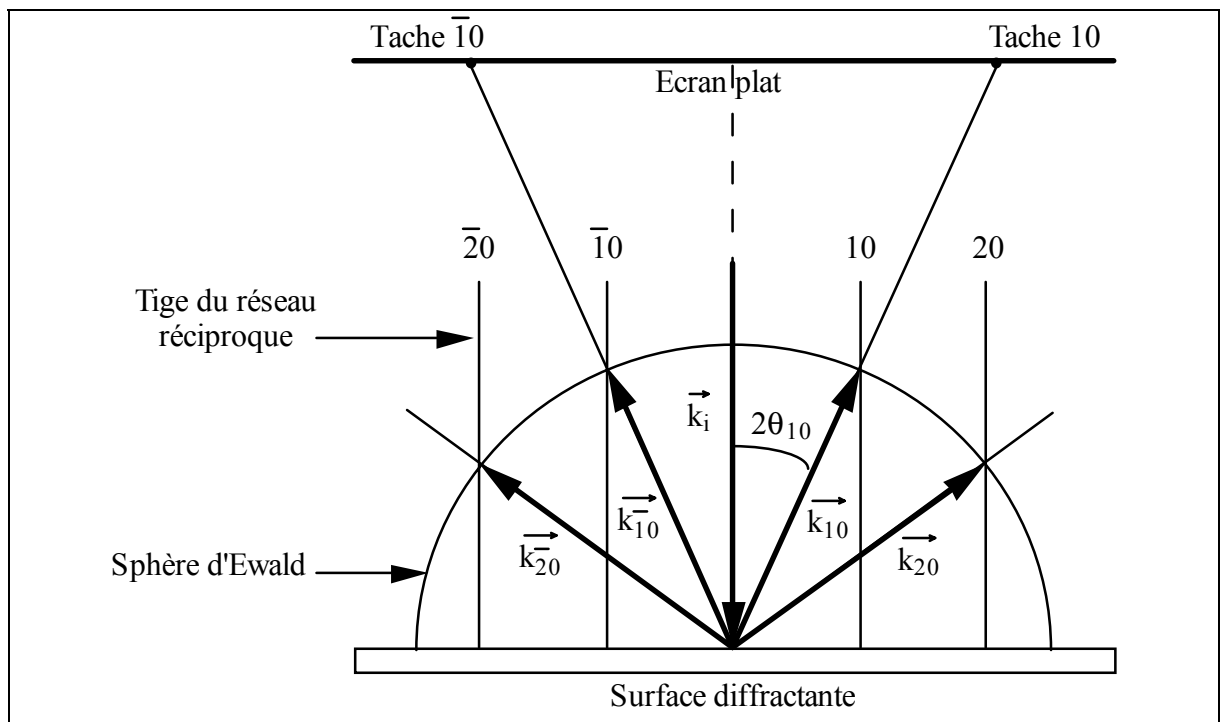


Figure II.7 : Principe de la diffraction d'électrons lents en incidence normale. Le réseau réciproque 2D est constitué de tiges (hk) perpendiculaires au plan de la surface

Aux énergies moyennes ($E_e > 20$ eV) la section efficace de diffusion électronique est d'autant plus grande que cette énergie est faible. Ces électrons vont fortement interagir avec la matière (l'interaction croît avec le numéro atomique Z) et seront arrêtés par une ou

deux épaisseurs atomiques, ils conviendront donc bien pour des études de surface. Cette forte interaction peut toutefois être une limitation car le gaz présent dans l'enceinte peut fortement atténuer le faisceau électronique pour des pressions qui excèdent quelques 10^{-4} Torr.

Des effets secondaires peuvent également se manifester sous faisceau électronique : ionisation locale ou élévation de température, néanmoins la diffraction d'électrons lents reste une très bonne technique d'étude de structures de surface, elle permet en particuliers de définir les relations d'épitaxie entre un film mince adsorbé et la surface du substrat.

Le diffracteur d'électrons lents haute résolution

Ce diffracteur a été mis au point au laboratoire par S. Calisti [6] d'après le modèle de S. Fain [7], la figure II.8 en donne une vue schématique. Un canon émet des électrons de faible énergie (jusqu'à 1000 eV) perpendiculairement à la surface analysée. Le faisceau diffracté traverse une optique à quatre grilles hémisphériques il est amplifié par une galette à micro-canaux (gain 10^4) puis vient exciter un écran plat fluorescent. Un miroir orienté à 45° par rapport à l'écran renvoie l'image LEED vers le hublot d'observation.

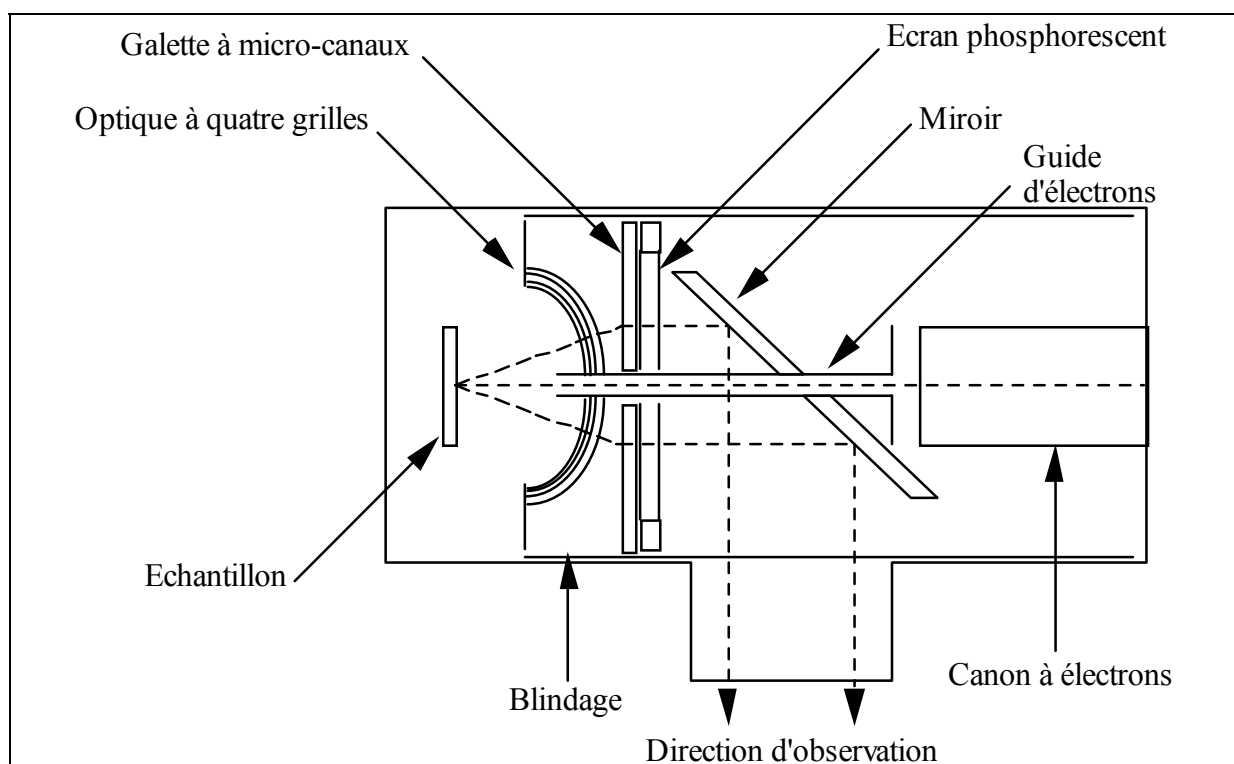


Figure II.8 : Schéma du diffractomètre d'électrons lents haute résolution

Ce diffracteur donne ainsi la possibilité de travailler avec un faisceau électronique de très faible intensité (10^{-9} - 10^{-10} A). Les perturbations (effet thermique, de charge électrique) dues au faisceau sont considérablement réduites et la focalisation améliorée (diamètre du faisceau sur la surface : $\sim 0,1$ mm, longueur de cohérence du faisceau : ~ 200 Å), ce qui est important pour l'étude de films physisorbés très sensibles au faisceau électronique.

Acquisition des images LEED

Une caméra CCD (sensibilité 0,3 Lux, PANASONIC, Wu BL 600/G) permet de filmer la figure de diffraction par un hublot. On transmet ensuite le signal vidéo analogique à une carte d'acquisition (NEOTECH) reliée à un ordinateur qui traite les images LEED obtenues. Ce processus d'acquisition est piloté par un programme « DELENT », mis au point au laboratoire [8], qui nous permet de contrôler les paramètres importants, à savoir:

- l'état de la jauge à ionisation (qui doit être éteinte lors de l'acquisition de chaque image).
- l'état des plaques défectrices du canon à électrons (faisceau dirigé sur l'échantillon lors de l'acquisition et dévié ensuite)
- l'énergie des électrons
- la température de l'échantillon.

Ce programme permet d'harmoniser l'acquisition des images dans le sens où chaque image a les mêmes caractéristiques en taille, en contraste, en luminosité et en nombre de clichés instantanés moyennés pour obtenir une image à une énergie donnée. Ces paramètres sont définis en début d'expérience et permettent de réaliser et de comparer des études de façon systématique. Il est également possible de programmer des rampes en énergie pour les études I(V), de faire varier la température, et de définir le temps entre deux acquisitions successives pour les études cinétiques.

Méthodes expérimentales

La diffraction d'électrons lents permet de tracer des isothermes d'adsorption en enregistrant l'intensité d'une tâche de diffraction en fonction de la pression du gaz 3D contenu dans l'enceinte dans des conditions d'équilibre autour de l'échantillon (isotherme à

l'équilibre) ou en fonction du temps (isotherme cinétique). Nous pouvons aussi faire des analyses I(V) qui consistent à suivre l'intensité d'une tâche de diffraction en fonction de l'énergie des électrons incidents pour une détermination de l'orientation et de la position des molécules sur la surface.

Au cours d'une isotherme cinétique d'adsorption le degré de recouvrement de la surface est déduit de l'atténuation de l'intensité des tâches de diffraction du substrat, par la relation :

$$\theta = \frac{I_{\theta=0} - I_{\theta}}{I_{\theta=0} - I_{\theta=1}} \quad (6)$$

$I_{(\theta=0)}$ et $I_{(\theta=1)}$ correspondent aux valeurs de l'intensité d'une tâche considérée à un taux de recouvrement nul et unité respectivement. Ce dernier est défini sur le plateau de saturation de la courbe cinétique, I_{θ} étant la valeur de l'intensité à un taux de recouvrement quelconque. D'autre part la théorie cinétique des gaz donne pour un adsorbat gazeux le nombre de chocs de molécules par unité de temps et par unité de surface :

$$\phi = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (7)$$

où P est la pression, T la température de la phase gazeuse et m la masse d'une molécule. Le nombre de molécules adsorbées N_{ad} par unité de temps et par unité de surface est donné par la relation :

$$N_{ad} = \alpha_c \cdot \theta \cdot t \quad (8)$$

où α_c est le coefficient de collage de molécules (compris entre 0 et 1). Lorsque ce coefficient est connu on peut à partir de ces deux relations déterminer le temps nécessaire à la formation d'une couche d'adsorbat de densité définie.

II.3 La volumétrie isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la mesure, à température constante, de la quantité de matière adsorbée d'un gaz en contact avec un solide. On règle la température de l'échantillon et on détermine cette quantité adsorbée n_a . Pour cela on effectue des mesures de la pression d'équilibre P_e du système après introductions successives du gaz à une pression P_i dans le volume calibré V_i .

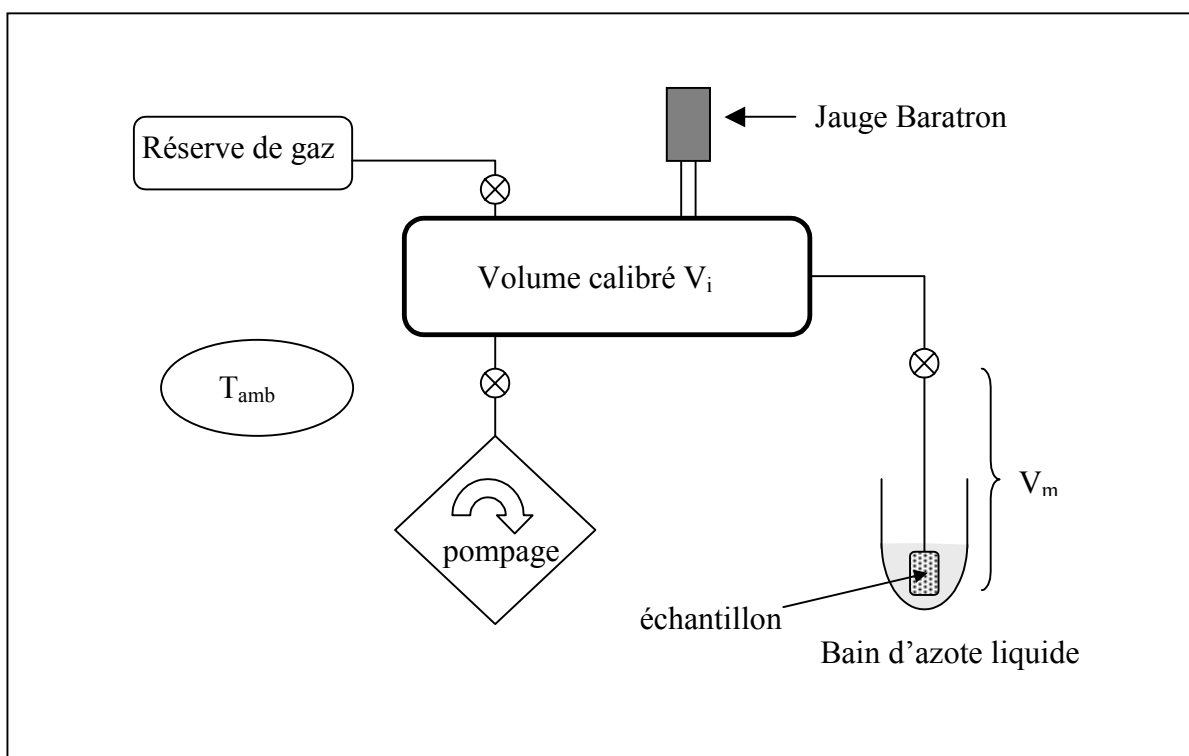


Figure II.9 : Montage expérimental de la volumétrie isotherme d'adsorption.

Le groupe de pompage est composé d'une pompe primaire à palettes ($P = 10^{-3}$ Torr) couplé à une pompe secondaire ($P = 10^{-6}$ Torr) à diffusion d'huile ALCATEL. Pour mesurer les pressions on utilise des jauges de mesure différentielle et absolue de type M.K.S. Baratron ($10^{-3} < P < 100$ Torr). V_m est le volume effectif mort de la cellule porte-échantillon mesuré à la température de l'expérience (azote liquide). On désigne par P_i la pression du gaz dans V_i (1) et P_e la pression d'équilibre dans $V_i + V_m$ (2). T_e correspond à la température de l'échantillon obtenu après thermalisation de la cellule porte-échantillon ($T_e = 77,35$ K pour un bain d'azote liquide).

(1) : avant adsorption

(2) après adsorption

Calcul des volumes de gaz adsorbé

En volumétrie isotherme d'adsorption, on considère les gaz comme des gaz parfaits, le bilan de matière est calculé à chaque étape pour déterminer n_a correspondant à un nombre de moles de gaz adsorbé par l'échantillon.

	<u>Avant introduction</u>	=	<u>Après introduction</u>
1° étape	$\frac{P_i^1 \times V_i}{R \times T_{amb}}$	=	$P_e^1 \times \left(\frac{V_m}{R \times T_e} + \frac{V_i}{R \times T_{amb}} \right) + n_a^1$
2° étape	$\frac{P_i^2 \times V_i}{R \times T_{amb}} + \frac{P_e^1 \times V_m}{R \times T_e} + n_a^1$	=	$P_e^2 \times \left(\frac{V_m}{R \times T_e} + \frac{V_i}{R \times T_{amb}} \right) + n_a^2$
3° étape	$\frac{P_i^3 \times V_i}{R \times T_{amb}} + \frac{P_e^2 \times V_m}{R \times T_e} + n_a^2$	=	$P_e^3 \times \left(\frac{V_m}{R \times T_e} + \frac{V_i}{R \times T_{amb}} \right) + n_a^3$

Bilan de la 3° étape :

$$n_a^3 (\text{mole}) = \frac{V_i}{R \times T_{amb}} \left[(P_i^1 - P_e^1) + (P_i^2 - P_e^2) + (P_i^3 - P_e^3) \right] - \frac{V_m}{R \times T_e} \times P_e^3 \quad (9)$$

d'où pour la $n^{\text{ième}}$ étape, en exprimant la quantité de gaz adsorbé (en volume) dans les conditions normales de température et de pression ($T^\circ = 273,16 \text{ K}$ et $P^\circ = 760 \text{ Torr}$) :

$$V_n^a (\text{cm}^3 \text{TPN}) = \alpha \sum_{j=1}^n (P_i^j - P_e^j) - \beta \times P_e^n \quad (10)$$

avec $\alpha = V_i \times T^\circ / P^\circ \times T_{amb}$ et $\beta = V_m \times T^\circ / P^\circ \times T_e$

L'erreur que l'on effectue sur la mesure des volumes de gaz adsorbé, $V_a (\text{cm}^3 \text{TPN})$ est estimée à partir des erreurs de mesure de la pression, des volumes ainsi que de la température. Elle est de l'ordre de 1 %.

II.4 La diffusion de neutrons

II.4.1 La diffraction de neutrons

II.4.1.1 Caractéristiques de la méthode

Les neutrons, comme les rayons X, sont faiblement interactifs avec la matière et ainsi ne perturbent pas les films même les plus faiblement liés à un substrat. Cependant ils n'ont pas la sensibilité spécifique des électrons aux surfaces ce qui implique l'utilisation de substrats ayant de très grandes aires spécifiques (poudres). Si l'on veut avoir un comportement identique à celui d'un monocristal, ces substrats doivent de plus ne présenter qu'un seul type de plan cristallographique de surface de bonne qualité.

Si en diffraction d'électrons lents il existe des phénomènes dynamiques et de multidiffraction qui empêchent de faire une exploitation des intensités par la théorie cinématique, pour les neutrons on peut faire une étude quantitative assez simple de l'intensité des pics. Toutefois il faut tenir compte que l'utilisation de poudres affecte de façon sensible le profil des raies (voir chap. III). D'autre part, le spectre étant le résultat de surfaces aléatoirement orientées dans l'espace autour d'un plan moyen, il n'est pas possible de dégager la relation d'orientation d'épithaxie entre le film observé et le substrat.

Remarque : pour notre étude en diffraction de neutrons nous utiliserons D₂O comme adsorbat car le deutérium présente une section efficace de diffusion cohérente bien supérieure à celle de l'hydrogène (voir III.1.2.1).

II.4.1.2 Les diffractomètres de neutrons

Nous avons réalisé les études par diffraction de neutrons au Laboratoire Léon Brillouin L.L.B. (Saclay) sur l'instrument G 6-1 (figure II.10) et à l'Institut Laue-Langevin I.L.L. (Grenoble) sur l'instrument D1B (figure II.11).

Le spectromètre G 6-1 est installé au niveau de la coupure pratiquée sur le guide "froid" G6 du réacteur Orphée. Dans son principe, c'est un diffractomètre à deux axes dont le compteur tournant a été remplacé par un multidétecteur linéaire. Le flux est de l'ordre de $\Phi_0 = 2.10^5$ neutrons/cm²/s. Les neutrons utilisés ont des longueurs d'onde comprises entre 4 et 6 Å, ce qui rend ce spectromètre bien adapté en particulier à l'étude des transitions de phases structurales et magnétiques nécessitant une bonne résolution. Il

est aussi utilisé pour l'étude de la diffusion diffuse par les systèmes désordonnés. Les échantillons étudiés sont généralement sous forme polycristallins. La possibilité d'opérer avec des neutrons polarisés existe et pour certaines études (domaines magnétiques, vortex dans les supraconducteurs) une option « analyse de polarisation du faisceau transmis ou diffusé » est prévue.

Principales caractéristiques de l'appareil :

- Un faisceau de neutrons monochromatiques est extrait d'un faisceau « blanc » par un monochromateur (graphite pyrolitique) placé dans la coupure du guide G 6. La valeur de la longueur d'onde λ peut être changée de façon discrète.

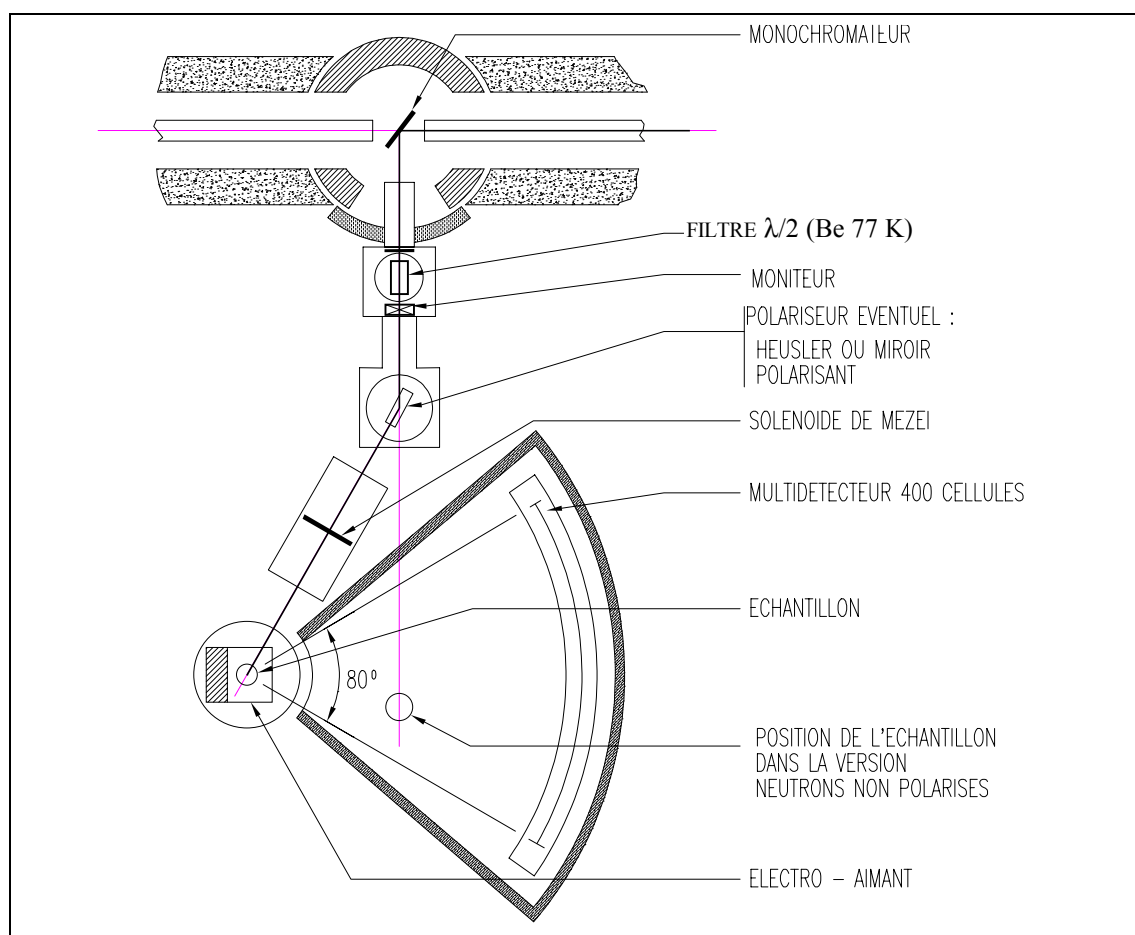


Figure II.10 : Schéma d'implantation du diffractogramme G 6-1 du L.L.B.

- La contamination du faisceau incident par l'harmonique d'ordre 2 ($\lambda/2$) est supprimée en disposant sur le trajet des neutrons un bloc de beryllium refroidi à la température de l'azote liquide.

- Afin de diminuer au maximum le bruit de fond, l'échantillon et son environnement (four, cryogénérateur, cryostat, électro-aimant éventuel, etc...) sont placés à l'intérieur d'une vaste enceinte de forme cylindrique.
- Le multidétecteur linéaire comprenant 400 cellules couvre un angle de 80° . L'ensemble du multidétecteur et de sa protection, peut tourner autour de l'axe de l'échantillon.
- La courbe de résolution instrumentale donnant l'élargissement $\omega(2\theta)$ des raies en fonction de l'angle 2θ est donnée par la relation de Caglioti : $\omega(2\theta) = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$ avec $U = 0,66739$, $V = -0,14426$ et $W = 0,60395$

Le diffractomètre D1B de l'I.L.L. possède quasiment les mêmes caractéristiques que G 6-1, le flux de neutrons arrivant sur l'échantillon est supérieur (de l'ordre de $\Phi_0 = 6,5 \cdot 10^6$ neutrons/cm²/s). Sur D1B un monochromateur de graphite pyrolytique sélectionne un faisceau de neutrons thermiques de longueur d'onde $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$. La résolution expérimentale $\Delta Q/Q$ est de 10^{-2} \AA^{-1} , ce qui permet d'étudier l'ordre sur des domaines d'environ 600 \AA .



Figure II.11 : Photographies du diffractomètre D1B de l'I.L.L. équipé du cryostat ILHV25

Le diffractomètre D1B est également équipé d'un multidétecteur de 400 cellules couvrant un angle de 80° , il permet ainsi d'observer plusieurs raies à la fois sans avoir à déplacer les compteurs.

Enfin, les diffractomètres G 6-1 et D1B sont équipés de cryostats performants (cryostat type ILHV25, dit cryostat « orange ») permettant de réguler la température de l'échantillon entre 1,7 et 300 K à mieux que le dixième de degré.

II.4.2 La diffusion quasiélastique de neutrons (D.Q.E.N. ou Q.E.N.S.)

II.4.2.1 Généralités

La diffusion quasiélastique incohérente correspond à des échanges d'énergie inférieurs à ± 2 meV (soit ± 16 cm⁻¹). Elle résulte de l'interaction des neutrons avec des noyaux atomiques qui se déplacent sur une échelle de temps de 10^{-10} à 10^{-12} s. De par la nature incohérente de la diffusion, on analyse les déplacements individuels des atomes. Ces derniers se déplacent sous l'influence

- Des vibrations intramoléculaires de déformation de la molécule à laquelle ils appartiennent
- Des déplacements de son centre de gravité
- Des réorientations de cette molécule autour de son centre de gravité.

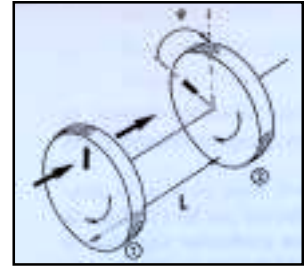
II.4.2.2 Description d'un spectromètre à temps de vol

Un spectromètre à « temps de vol » est conçu pour des mesures par diffusion quasiélastique et inélastique de neutrons; c'est à dire pour déterminer un changement d'énergie (perte ou gain) du neutron lors de son interaction avec le système étudié. On note E_i et E_f les énergies initiales et finales du neutron et $\hbar\omega = E_i - E_f$ le transfert d'énergie. La détermination de $\hbar\omega$ se fait *via* la connaissance de E_i et E_f . Pour déterminer l'énergie du neutron on utilise la méthode de « temps de vol » qui consiste à mesurer le temps mis par le neutron pour parcourir une distance donnée, cela revient à faire une mesure de vitesse. Le neutron est considéré ici sous la forme d'une particule de masse m_n et on utilise l'expression reliant la vitesse V_n et la longueur d'onde λ de l'onde associée d'une particule:

$$\lambda (\text{Å}) \times V_n (\text{km/s}) = 3.95603$$

La vitesse des neutrons froids V_n est typiquement de l'ordre du km/s, ainsi pour une distance de quelques mètres avec une résolution en temps de quelques dizaines de μs on peut déterminer V_n à quelques % près. Pour mesurer un temps à l'aide d'une horloge, il est nécessaire de définir un temps $t = 0$ et concrètement de « hacher » le faisceau de neutrons en bouffées successives. Cela nécessite l'utilisation de « choppers » dont une vue schématique se trouve ci-dessous :

La figure ci-contre montre un alignement de 2 disques verticaux (choppers) percés de fentes et tournant à grande vitesse. La bouffée de neutrons de vitesses différentes qui est issue du premier disque se disperse le long de son trajet. Seuls les neutrons qui ont la vitesse requise par le déphasage φ imposé entre les deux disques extrêmes sortent du sélecteur.



Le spectromètre sur lequel nous avons travaillé utilise une géométrie dite *directe*. En amont de l'échantillon (partie primaire) une bouffée monochromatique est créée (neutron de vitesse initiale V_i connue) grâce au système de choppers. Après diffusion par l'échantillon, le neutron possède une vitesse finale V_f qui est analysée sur une certaine base de temps et dont la valeur dépend du processus mis en jeu lors de la diffusion. Cette partie en aval de l'échantillon constitue le spectromètre secondaire.

II.4.1.3 Le spectromètre MIBEMOL du L.L.B.

Il est implanté à l'extrémité d'un guide de neutrons froids et dispose d'une distribution de longueurs d'onde continue entre 2 et 10 Å avec un maximum autour de 5 Å. L'ensemble monochromateur est un système mécanique à 6 choppers. Les deux premières roues, tournant en sens inverse l'une de l'autre, produisent une bouffée de neutrons polycinétiques. Les deux dernières, qui tournent aussi en sens inverse, sélectionnent la vitesse des neutrons qui arriveront sur l'échantillon, en fonction du déphasage imposé. La troisième roue filtre les harmoniques. Le taux de répétition des bouffées est défini par la quatrième roue. La totalité du trajet des neutrons dans la partie monochromateur se fait dans le vide. Des éléments de guide sont disposés entre les roues.

La mesure du temps de vol des neutrons diffusés par l'échantillon est faite simultanément par un grand nombre de détecteurs. La base de temps de vol est une

enceinte remplie d'Hélium (pour éviter la diffusion par l'air). La distance entre l'échantillon et les détecteurs est de 3,58 m, la gamme en angle de diffusion va de 12 à 147 deg.

Ce spectromètre est optimisé pour étudier des transferts d'énergie compris entre 0,01 et 10 meV (échelle de temps entre 10^{-13} et 10^{-10} secondes) : diffusion quasiélastique, densité d'états, tunneling, paramagnétisme et champ cristallin.

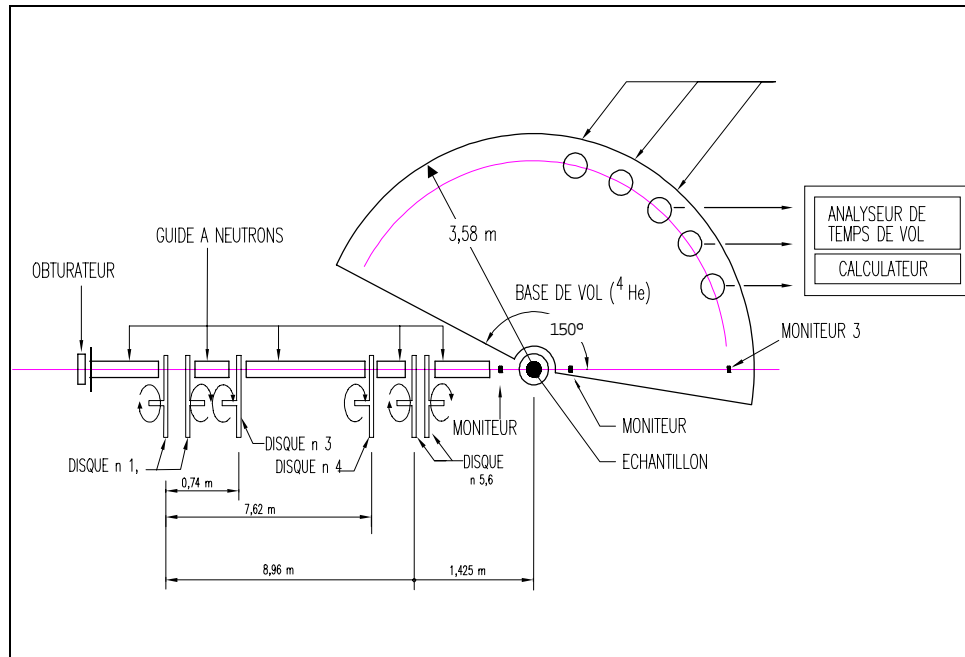


Figure II.12 : Schéma d'implantation du spectromètre G 6-2 (MIBEMOL) implanté à l'extrémité du guide de neutrons froids G6 du LLB.

Enfin grâce à un cryostat performant (ILHV25) on peut réguler la température de l'échantillon entre 1,7 et 300 K à mieux que le dixième de degré.

- [1] C.C Chang, *Analytical Auger Electron Spectroscopy*, part. 20 (Plenum Press, New York, 1974) 509
- [2] L. Passel, S.K. Satija, M. Sutton and J. Suzanne in Springer Series – Surface Science 5 (1986) 609
- [3] R.F. Bunshah, *Techniques of Metals Research*, vol II, part. 2 (Interscience Publ., New York, 1979)
- [4] M.A. Van Hove and S.Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED* dans Springer Science – Chemical Physics 2 (1979)
- [5] D.P. Woodruff in *Chemical Physics of Solid Surface and Heterogeneous Catalysis*, King D.A. Ed., Elsevier Amsterdam 1 (1981) 81
- [6] S. Calisti, Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille II (1984)
- [7] M.D. Chinn and S.C. Fain Jr., *J. Vac. Sci. And Technol.*, 14 (1977) 314
- [8] M.A. Van Den Houdt, stage de maîtrise Physique & Applications, 1994, Université d'Aix-Marseille II

CHAPITRE III :
RAPPELS THEORIQUES SUR
LA DIFFUSION NEUTRONIQUE ET
L'ANALYSE DYNAMIQUE DES INTENSITES LEED

CHAPITRE III

RAPPELS THEORIQUES SUR LA DIFFUSION NEUTRONIQUE ET L'ANALYSE DYNAMIQUE DES INTENSITES LEED

III.1 Théorie de la diffusion nucléaire des neutrons

III.1.1 Introduction

Moins de trente ans après les premières expériences de diffraction de rayons X, les neutrons apparaissent dès 1936 comme des outils d'études de diffraction au même titre que les RX ou les électrons. Les neutrons sont à ce jour, avec les RX et les électrons les sondes les plus puissantes pour les études structurales, avec chacune leurs particularités et leurs limitations.

La détermination d'une structure cristalline repose sur la mesure de l'intensité diffusée (carré de l'amplitude diffusée) dans diverses directions de l'espace correspondant à des réflexions de Bragg. La nature de cette amplitude diffusée dépend de la radiation utilisée (RX, n ou e⁻). Les RX sont sensibles à la densité électronique du milieu, la diffusion des électrons repose sur le potentiel électrique de ce milieu. Le processus de diffusion des neutrons est double : il résulte de l'interaction avec les noyaux des atomes mais aussi avec les électrons « magnétiques » non appariés.

L'interaction nucléaire est décrite par un potentiel à courte distance ($\sim 10^{-12}$ cm) qui dépend non seulement de la nature du noyau (incohérence isotopique) mais aussi de l'état de spin du système noyau-neutron (incohérence de spin). Il en découle d'importantes variations des valeurs de longueur de diffusion d'un noyau à l'autre.

En fait, la technique de diffusion neutronique ne se limite pas à la détermination de positions atomiques par diffraction. Suivant l'énergie (la longueur d'onde) des neutrons, on pourra obtenir des renseignements structuraux ($\lambda \sim d_{\text{interatomique}}$, $10 < E < 100$ meV) ou remonter à divers phénomènes dynamiques des milieux solides ou liquides pour des énergies comparables aux énergies moléculaires de translation, rotation et vibration ($E < 10$ meV) [1].

III.1.2 Lois de diffusion nucléaire

III.1.2.1 Longueurs de diffusion

L'interaction neutron-noyau se caractérise par une longueur de diffusion b déterminée le plus souvent de manière empirique pour les différents noyaux. b dépend de la taille du noyau, mais aussi d'un facteur où entrent en compte les énergies de niveaux résonants du noyau. Ce dernier facteur est à l'origine de la dépendance quelque peu erratique de b avec le nombre de masse A . Pour des éléments qui existent à l'état naturel sous forme de différents isotopes, il faut considérer une valeur b moyennée par l'abondance relative ω_r de ces isotopes :

$$\bar{b} = \sum_r \omega_r b_r \quad (1)$$

Cet effet isotopique est appelé incohérence isotopique et son importance est mesurée par sa section efficace de diffusion σ comme la somme de deux sections efficaces cohérente σ_{coh} et incohérente σ_{incoh} .

$$\sigma = 4\pi \sum_r (\omega_r b_r^2) \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} \quad (3)$$

$$\sigma_{coh} = 4\pi \left(\sum_r \omega_r b_r \right)^2 = 4\pi \bar{b}^2 = 4\pi b_{coh}^2 \quad (4)$$

$$\sigma_{incoh} = 4\pi \left[\sum_r \omega_r b_r^2 - \left(\sum_r \omega_r b_r \right)^2 \right] = 4\pi b_{incoh}^2 \quad (5)$$

En général, $\sigma_{coh} \gg \sigma_{incoh}$, mais la principale exception est l'atome d'hydrogène pour lequel, $\sigma_{incoh} \approx 50 \sigma_{coh}$. Ainsi les systèmes hydrogénés sont incontestablement les meilleurs candidats à la diffusion incohérente alors que leurs équivalents deutérés sont très appropriés aux études par diffusion cohérente. C'est grâce à ce contraste que nous avons

pu mener à bien une étude à la fois structurale et dynamique de l'eau adsorbée sur MgO (001).

Atomes	σ_{coh} (barns)	σ_{incoh} (barns)	b_{coh} (10^{-12} cm)	b_{incoh} (10^{-12} cm)
H	1,76	79,9	-0,374	2,52
D	5,6	2,04	0,6674	0,403
C	5,5	0,001	0,665	0,001
O	4,2	0,04	0,580	0,056
Cl	11,53	5,3	0,96	0,65
Mg	3,631	0,08	0,54	0,08

Molécules	σ_{coh} (barns)	σ_{incoh} (barns)
H ₂ O	0,36	159,5
D ₂ O	46	4,03
Substrat	σ_{coh} (barns)	σ_{incoh} (barns)
MgO	16	0,04

Table III.1 : sections et longueurs de diffusion neutronique d'après [2], 1 barns= 10^{-24} cm²

III.1.2.2 Lois de diffusion cohérente et incohérente

En physique des solides on utilise des neutrons non relativistes qui peuvent être assimilés :

- à des particules de masse m_n ayant une vitesse v , une énergie E :

$$E(\text{meV}) = \frac{m_n v^2}{2} = 5,2267 v^2 (\text{km} / \text{s}) \quad (6)$$

- à des ondes planes de vecteur d'onde \vec{k} :

$$\vec{k}(\text{m}^{-1}) = \frac{m_n \vec{v}}{\hbar} \quad \text{avec} \quad k = 2\pi / \lambda \quad (7)$$

On en déduit l'expression de l'énergie cinétique des neutrons en fonction de leur longueur d'onde λ :

$$E(\text{meV}) = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{81,799}{\lambda^2 (\text{\AA}^2)} \quad (8)$$

Lors de l'interaction neutron-matière chaque neutron est caractérisé par (figure III.1) :

- l'énergie qu'il échange avec le matériau $\Delta E = \hbar\omega = E - E_0$
- son vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$

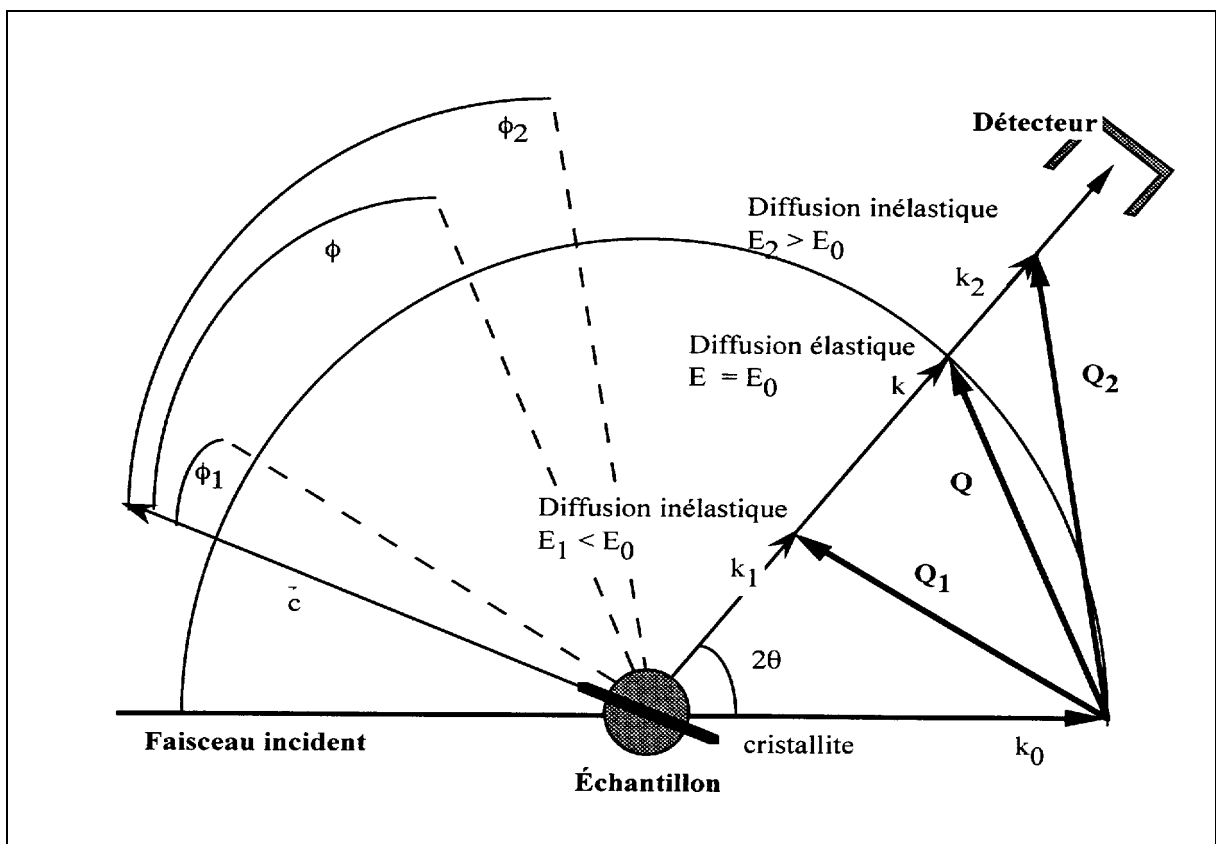


Figure III.1 : Schéma de diffusion, E_0 , \vec{k}_0 énergie et vecteur d'onde des neutrons incidents; E_1 , E , E_2 , \vec{k}_1 , \vec{k} , \vec{k}_2 , énergies et vecteurs d'onde des neutrons diffusés; $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ vecteurs de diffusion; 2θ angle de diffusion; ϕ angle entre \vec{Q} et \vec{c} (axe cristallographique d'un cristallite de MgO). Pour les expériences de diffusion en temps de vol, les détecteurs différencient les énergies E_1 , E , E_2 , des neutrons comptés pour chaque vecteur de diffusion, alors que pour les expériences de diffraction les détecteurs comptent la totalité des neutrons diffusés dans la direction 2θ quelle que soit leur énergie.

Le processus de diffusion d'un faisceau de neutrons collimaté et monochromatique de flux Φ_0 (neutrons/cm²/s) est caractérisé par le nombre I de neutrons diffusés par seconde

$$I = \Phi_0 \iint \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} d\Omega dE \quad (9)$$

où $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E}$ est la section efficace différentielle de diffusion, elle correspond à la probabilité pour qu'un neutron quitte l'échantillon dans un angle solide $d\Omega$, centré autour de la position Ω , avec un énergie comprise entre E et $E+dE$. Cette expression peut s'écrire en fréquence ω et en vecteur de diffusion \vec{Q} (au lieu de E et Ω). On distingue deux composantes de la section efficace différentielle, les sections cohérente (σ_{coh}) et incohérente (σ_{incoh}).

Pour un isotope, $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial \omega}$ est proportionnel à $[\sigma_{coh} S_{coh}(Q, \omega) + \sigma_{incoh} S_{incoh}(Q, \omega)]$.

Les fonctions $S(Q, \omega)$ sont appelées lois de diffusion. Ce sont les transformées de Fourier dans le temps des fonctions intermédiaires $I(Q, t)$:

$$S_{coh}(Q, \omega) = \int I_{coh}(Q, t) e^{-i\omega t} dt \quad (10)$$

$$S_{incoh}(Q, \omega) = \int I_{incoh}(Q, t) e^{-i\omega t} dt \quad (11)$$

$I_{coh}(Q, t)$: fonction de corrélation de paires, elle reflète les mouvements collectifs des atomes, c'est la transformée de Fourier dans l'espace de la fonction $P_1(r, t)$.

$I_{incoh}(Q, t)$: fonction d'auto-corrélation, elle reflète les mouvements individuels des atomes, c'est la transformée de Fourier dans l'espace de la fonction $P_2(r, t)$.

$$I_{coh}(Q, t) = \int P_1(r, t) e^{-iQr} dr \quad (12)$$

$$I_{incoh}(Q, t) = \int P_2(r, t) e^{-iQr} dr \quad (13)$$

$P_1(r, t)$ est la loi de probabilité de trouver un noyau i à la position $r = R_i$ au temps t si on avait un autre atome j en position $r = R_j$ à $t = 0$.

$P_2(r,t)$ est la loi de probabilité de trouver un noyau à la position $r = R$ au temps t si ce même noyau était en $r = 0$ à $t = 0$.

En résumé, la loi de diffusion cohérente $S_{coh}(Q,\omega)$ est la transformée spatio-temporelle de la fonction de probabilité $P_1(r,t)$, elle reflète les mouvements collectifs d'atomes tels que les phonons (ou les mouvements individuels quand $i = j$). Si on n'analyse

pas le signal diffusé en énergie, alors $\int_{-\infty}^{+\infty} S_{coh}(Q,\omega) d\omega$ permet de déterminer les

positions d'équilibre et l'organisation des atomes dans l'espace (étude par diffraction par exemple).

La loi de diffusion incohérente $S_{incoh}(Q,\omega)$ est la transformée spatio-temporelle de la fonction de probabilité $P_2(r,t)$, elle reflète les mouvements individuels d'atomes. Elle est prépondérante dans les études dynamiques que nous avons menées par diffusion quasiélastique de neutrons.

III.1.3 La diffraction de neutrons

III.1.3.1 Généralités

L'intensité diffractée par un réseau rigide d'atomes dans un domaine angulaire 2θ est l'intensité diffusée de façon cohérente intégrée sur tous les transferts d'énergie ω . Elle est calculée par l'intermédiaire de la section efficace de diffusion cohérente $\left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{coh}$ [3]

La section de diffusion efficace incohérente n'est pas développée ici car elle est indépendante des directions de l'espace et d'intensité faible; elle entraîne un bruit de fond sur les diffractogrammes mesurés. Enfin, admettons pour simplifier que le cristal ne contienne que 2 types d'éléments atomiques α et β :

$$\left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{coh} = e^{-Q^2\langle\bar{U}_G^2\rangle} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j}^N b_{coh}^\alpha b_{coh}^\beta e^{i\bar{Q}\bar{R}_i} e^{-i\bar{Q}\bar{R}_j} \quad (14)$$

- N : nombre de mailles élémentaires du cristal
- b_{coh}^α : longueur de diffusion cohérente de l'atome α
- $\bar{R}_i = \bar{\mathfrak{R}}_i + \bar{r}_{i\alpha}$: vecteur de position de l'atome α avec
 - $\bar{\mathfrak{R}}_i$: vecteur de position de la maille i
 - $\bar{r}_{i\alpha}$: vecteur de position de la position moyenne de l'atome α dans la maille i
 - $e^{-Q^2\langle\bar{U}_G^2\rangle}$: facteur de Debye-Waller qui traduit l'agitation thermique dans lequel $\langle\bar{U}_G^2\rangle$ est l'écart quadratique moyen du centre de gravité de l'atome à la position moyenne.

En admettant que la position de l'atome d'une maille est indépendante de la maille considérée, cette relation devient :

$$\left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{coh} = e^{-Q^2\langle\bar{U}_G^2\rangle} \left[\sum_{\alpha,\beta} b_{coh}^\alpha b_{coh}^\beta e^{i\bar{Q}(\bar{r}_\alpha - \bar{r}_\beta)} \right] \left[\sum_{i,j}^N e^{i\bar{Q}(\bar{\mathfrak{R}}_i - \bar{\mathfrak{R}}_j)} \right] \quad (15)$$

$$\boxed{\left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{coh} = e^{-Q^2\langle\bar{U}_G^2\rangle} |F_S(\bar{Q})|^2 N^2 \sum_{\Gamma} \delta(\bar{Q} - \bar{\Gamma})} \quad (16)$$

La position des pics de diffraction est déterminée par les vecteurs de diffusion, $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, égaux à ceux du réseau réciproque Γ . L'intensité des pics de Bragg est modulée par le carré du facteur de structure $F_S(\bar{Q})$:

$$F_S(\bar{Q}) = \sum_{\alpha} b_{\alpha} e^{i\bar{Q}\bar{r}_{\alpha}} \quad (17)$$

Ce facteur traduit la position de chaque atome du motif pondéré par son amplitude de diffusion.

III.1.3.2 Milieu bidimensionnel

Puisque les neutrons interagissent faiblement avec la matière il est nécessaire d'avoir une grande quantité de matière adsorbée pour obtenir un signal exploitable. Ceci est possible avec des substrats de grande surface spécifique comme les poudres. Toutefois comme elles sont constituées de cristallites orientées aléatoirement dans l'espace, le profil des raies de diffraction 2D sera différent du profil classique 3D.

Les conditions de Laue pour un cristallite 2D imposent que le vecteur de diffusion \vec{Q} coïncide avec une tige du réseau réciproque. Chaque tige est définie, par sa projection sur la surface du cristallite autour du vecteur \vec{g}_{hk} du réseau réciproque, par sa section efficace S_{hk} (Gaussienne, Lorentzienne, ...) et par sa modulation le long de la tige F_{hk} (facteur de structure). L'intensité diffusée peut s'écrire comme une fonction de $\vec{Q}_{//}$ et \vec{Q}_{\perp} , composantes de \vec{Q} parallèle et normale au plan du cristallite :

$$I(\vec{Q}) = S_{hk}(\vec{Q}_{//} - \vec{g}_{hk})F_{hk}(\vec{Q}_{\perp}) \quad (18)$$

Dans une poudre, l'orientation d'un cristallite donné se fait grâce aux angles d'Euler habituels ω , χ et ϕ relatifs à un repère $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ choisi tel que $\vec{Q} = Q\vec{e}_2$. χ et ω sont les angles polaires et azimutaux définissant la direction de l'axe \vec{c} du cristallite (perpendiculaire à la couche), ϕ caractérise l'orientation du cristallite autour de son axe \vec{c} . L'intensité moyenne $I_P(\vec{Q})$ diffusée par une poudre est obtenue en intégrant sur ω , χ et ϕ . Si on considère une fonction de probabilité $P(\chi)$ de la distribution des orientations dans la poudre, on a d'après Stephens *et al.* [4] :

$$I_P(Q) = \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\chi \int_0^{2\pi} d\phi P(\chi) I(Q^2 \cos^2 \psi + g_{hk}^2 - 2Qg_{hk} \cos \psi \cos \phi) F(Q \sin \psi) \quad (19)$$

où $\sin \psi = \sin \omega \cdot \sin \chi$

La conséquence la plus visible de la distribution de l'orientation des éléments diffuseurs 2D est un profil de raie asymétrique en « dents de scie ». L'origine de ce profil caractéristique est décrit schématiquement sur la figure III.2. Cet effet fut démontré pour la première fois par Warren [5] en 1941 pour des poudres de cristallites 2D orientées aléatoirement.

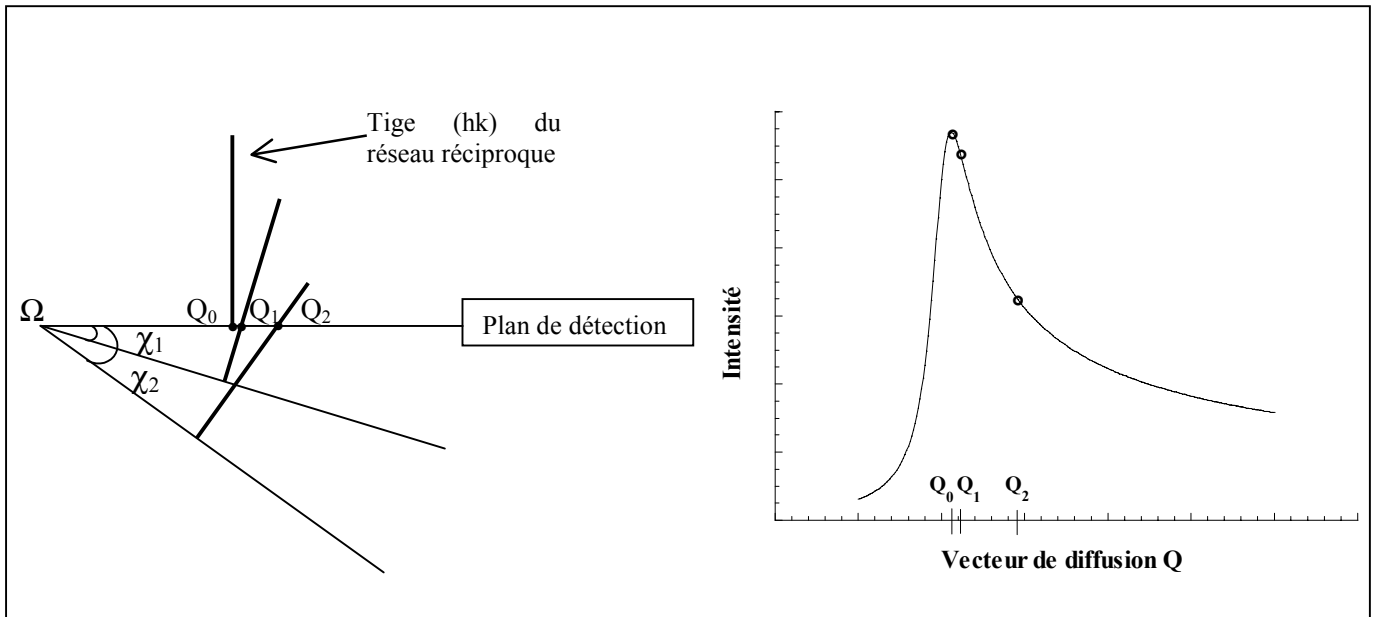


Figure III.2 : Profil de raie de diffraction d'un poudre constituée de cristallites 2D désorientées. Le faisceau diffracté est mesuré dans un plan fixe du diffractomètre. Dans l'espace réciproque (origine Ω), on montre les tiges du réseau de trois cristallites faisant respectivement un angle (polaire) de 0 , χ_1 et χ_2 degrés par rapport au plan du diffractomètre. Dans ce plan les conditions de Laue pour la diffraction impliquent que le vecteur de diffusion soit respectivement \mathbf{Q}_0 , \mathbf{Q}_1 et \mathbf{Q}_2 pour les trois cristallites représentées. Pour une distribution aléatoire de cristallites 2D la diffraction pour une tige donnée est observée sur un domaine en Q continue commençant à \mathbf{Q}_0 . La diminution de l'intensité avec Q est due à la réduction de l'intersection de la tige avec la sphère d'Ewald pour les tiges tiltées.

Dans certaines poudres, en présence d'une texture, le profil des raies dépend de l'orientation préférentielle des cristallites 2D. Des calculs plus détaillés de profils de diffraction peuvent être trouvés dans la littérature [6, 9].

Le calcul d'un diffractogramme pour un film bidimensionnel est basé sur les équations (19) et (20) dans lesquelles le facteur de structure $F_{hk}(\vec{Q}_\perp)$ peut s'écrire :

$$F_{hk}(Q_\perp) = \left| \sum_{j=1}^n b_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j)} e^{iQ_\perp z_j} \right|^2 \quad (20)$$

La somme est calculée sur les n atomes de la maille de surface, b_j représente la longueur de diffusion cohérente de l'atome j , x_j , y_j et z_j sont ses coordonnées. Le terme en $e^{iQ_\perp z_j}$ traduit le fait que le film n'est pas strictement 2D (épaisseur non nulle).

III.1.4 La diffusion quasiélastique de neutrons

III.1.4.1 Généralités

De par la nature incohérente de la diffusion, on analyse les déplacements individuels des atomes. Ces derniers se déplacent sous l'influence :

- Des vibrations intramoléculaires de déformation de la molécule à laquelle ils appartiennent
- Des déplacements de son centre de gravité
- Des réorientations de cette molécule autour de son centre de gravité.

Pour un solide, la position instantanée d'un atome au temps t s'écrit :

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{u}(t) + \mathbf{R}(\Omega, t) \quad (21)$$

$\mathbf{v}(t)$: déplacement de l'atome sous l'effet des vibrations intramoléculaires

- $\mathbf{u}(t)$ déplacement du centre de gravité de la molécule de sa position d'équilibre sous l'effet des vibrations de réseau
- $\mathbf{R}(\Omega, t)$: vecteur qui repère la position d'équilibre de l'atome par rapport au centre de gravité quand la molécule est dans l'orientation Ω (Ω désigne les angles d'Euler habituels).

Pour un liquide, cette expression prend la forme :

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{s}(t) + \mathbf{R}(\Omega, t) \quad (22)$$

où $\mathbf{s}(t)$ repère la position instantanée du centre de gravité de la molécule dans son mouvement de diffusion à longue distance.

Un calcul exact de la fonction de diffusion intermédiaire $I_{incoh}(Q, t)$ (ou fonction d'auto-corrélation) qui tienne compte de tous les mouvements possibles est très difficile. $I_{incoh}(Q, t)$ est usuellement séparée en facteurs correspondant aux différents mouvements. Les vibrations internes des molécules sont très rapides ($10^{-14} - 10^{-15}$ s), tout comme les vibrations de réseau (10^{-13} s), à l'exception des modes acoustiques de très basse fréquence. Par contre dans le cas de matériaux désordonnés, les réorientations des groupements chimiques moléculaires ou des molécules elles-mêmes se produisent sur une échelle de temps de $10^{-10} - 10^{-12}$ s. Quand aux mouvements de translation à longue distance, ils sont en général plus lents (10^{-10} s). Il est communément admis [10], en l'absence de tout couplage entre les divers types de mouvements, d'écrire :

$$I_{incoh}(Q, t) = \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{v}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{v}(t)} \rangle \quad (23)$$

$$\langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}(t)} \rangle$$

$$\langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(\Omega, 0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(\Omega, t)} \rangle$$

et pour un liquide

$$I_{incoh}(Q, t) = \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{v}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{v}(t)} \rangle \quad (24)$$

$$\langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{s}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{s}(t)} \rangle$$

$$\langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(\Omega, 0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(\Omega, t)} \rangle$$

La transformation de Fourier de ces expressions conduit aux fonctions de diffusion correspondantes qui apparaissent comme les produits de convolution

$$S_{incoh}(Q, \omega) = S_v(Q, \omega) \otimes S_u(Q, \omega) \otimes S_R(Q, \omega) \quad (25)$$

$$S_{incoh}(Q, \omega) = S_v(Q, \omega) \otimes S_s(Q, \omega) \otimes S_R(Q, \omega) \quad (26)$$

des fonctions de diffusion associées à chaque type de mouvement. $S_s(Q, \omega)$ et $S_R(Q, \omega)$ s'évaluent par la mécanique classique. Les calculs des termes $S_v(Q, \omega)$ et $S_u(Q, \omega)$ font intervenir la mécanique quantique [11,12]. $S_v(Q, \omega)$ apparaît composé d'une série de raies caractéristiques de modes normaux de vibrations de la molécule. $S_u(Q, \omega)$ est lié à la densité des états de vibration du réseau et contribue à l'intensité diffusée jusqu'à des transferts d'énergie d'environ 20 meV. Il présente des maxima pour des fréquences optiques et acoustiques en limite de zone. Ce terme est en général peu important pour des faibles transferts d'énergie, il en résulte que l'on peut écrire pour un solide [13] :

$$S_{incoh}(Q, \omega) = e^{-2W} (S_R(Q, \omega) + S^{inél}(Q, \omega)) \quad (27)$$

et pour un liquide :

$$S_{incoh}(Q, \omega) = e^{-2W} (S_s(Q, \omega) \otimes S_R(Q, \omega) + S^{inél}(Q, \omega)) \quad (28)$$

Le terme de Debye-Waller e^{-2W} tient compte des vibrations intramoléculaires et des vibrations de réseau, le terme inélastique $S^{inél}(Q, \omega)$ est lié à la densité d'états de vibrations. Sa contribution dans la région des basses fréquences est faible et presque indépendante du transfert d'énergie. Les termes $S_s(Q, \omega)$ et $S_R(Q, \omega)$ sont les termes quasiélastiques, dont l'analyse renseigne sur les mouvements diffusifs, translationnels ou réorientationnels des atomes de l'échantillon. Ces mouvements se manifestent sur le signal mesuré par un élargissement du pic élastique que l'on appelle signal quasiélastique.

III.1.4.2 Description des modèles de translation et de rotation, application au milieu 2D

a) Mouvements de translation

L'analyse des résultats de diffusion quasiélastique consiste à déterminer une loi de diffusion de translation $S_s(Q, \omega)$, à l'aide d'un modèle probable pour le système expérimental. Si cette loi permet d'interpréter correctement les résultats obtenus on associe alors le coefficient de mobilité de translation, D_t , estimé par approximation analytique, à une propriété dynamique de la phase adsorbée.

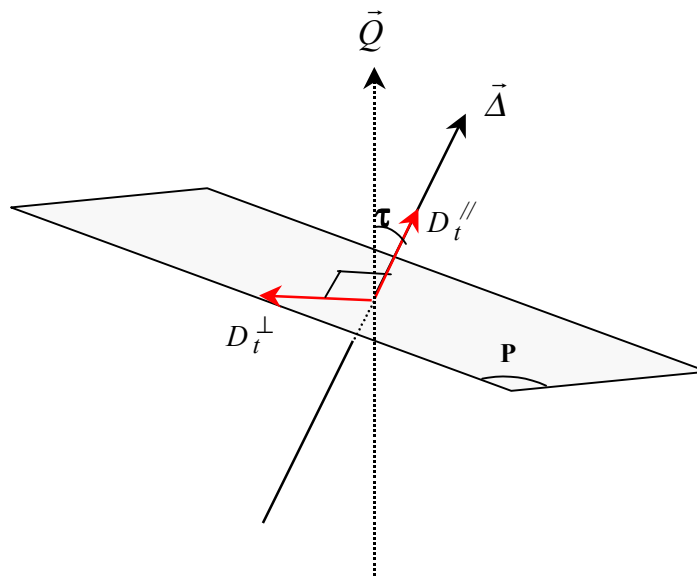
La loi de Fick [13] correspond à l'échelle microscopique au mouvement Brownien de particules en translation. Elle conduit à une loi de diffusion 3D particulièrement simple :

$$S_s(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_t Q^2}{\omega^2 + (D_t Q^2)^2} \quad (29)$$

Cette loi est une fonction de forme Lorentzienne ayant pour largeur totale à mi-hauteur $2D_t Q^2$. En réalité cette loi n'est valable que pour de faibles concentrations et de faibles déplacements. Elle est vérifiée jusqu'à des transferts de vecteurs d'onde atteignant $Q = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$, elle correspond à des mouvements de diffusion à longue distance.

Loi de diffusion bidimensionnelle

Dans le cas où les déplacements des atomes sont anisotropes, tels que D_t^{\parallel} et D_t^{\perp} soient les composantes parallèles et perpendiculaires du coefficient de diffusion de translation par rapport à une direction Δ , la fonction de diffusion $S_s(Q, \omega)$ dépend de l'angle τ entre la direction Δ et le vecteur de diffusion Q [14] :



On a alors :

$$S_s(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{(D_t^{\parallel} \cos^2 \tau + D_t^{\perp} \sin^2 \tau) \cdot Q^2}{\omega^2 + (D_t^{\parallel} \cos^2 \tau + D_t^{\perp} \sin^2 \tau)^2 \cdot Q^4} \quad (30)$$

Pour la diffusion 2D on a $D_{\parallel} = 0$ et $D_{\perp} \neq 0$, les déplacements atomiques sont limités au plan P perpendiculaire à la direction Δ . Dès lors on obtient :

$$S_s^{2d}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_t^{\perp} Q^2 \sin^2 \tau}{\omega^2 + (D_t^{\perp} Q^2 \sin^2 \tau)^2} \quad (31)$$

Nos échantillons de MgO présentant une distribution aléatoire des surfaces adsorbantes, la loi de diffusion résultante est la somme de Lorentziennes de diverses largeurs (comprises entre $D_t^{\perp} Q^2$ et 0) :

$$\langle S_s^{2d}(Q, \omega) \rangle_{poudre} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} S_s^{2d}(Q, \omega) \sin \beta \, d\beta \, d\alpha \quad (32)$$

α et β définissent la direction Δ d'une famille quelconque de cristallites (de surfaces adsorbantes parallèles au plan P).

Enfin on doit convoluer cette fonction de diffusion avec la fonction représentant la résolution expérimentale $R(\omega)$, elle a été choisie de forme triangulaire avec une largeur à mi-hauteur de $\Delta E = 39,4 \mu eV$.

b) Mouvement de rotation

Les mouvements de rotation sont des mouvements confinés dans l'espace, la limite au temps infini de la fonction de diffusion intermédiaire $I(Q, t)$ ne s'annule pas :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} I(Q, t) = I(Q, \infty) \neq 0 \quad (33)$$

Si on fait apparaître cette limite dans l'expression de $I(Q, t)$:

$$I(Q, t) = I(Q, \infty) + I'(Q, t) \quad (34)$$

la transformée de Fourier conduit à une fonction de diffusion $S(Q, \omega)$ qui est la somme d'un pic de Dirac et d'un terme quasiélastique $S^{quasi}(Q, \omega)$

$$S_R(Q, \omega) = A_0(Q)\delta(\omega) + S^{quasi}(Q, \omega) \quad (35)$$

$A_0(Q) = I(Q, \infty)$ est appelé facteur de structure élastique incohérent (Elastic Incoherent Structure Factor, EISF). Il est directement lié à la moyenne temporelle des déplacements de la particule diffusante et rend compte de la géométrie des mouvements. En revanche, la forme et la largeur du terme quasiélastique relèvent de l'aspect dynamique du mouvement.

Modèle de diffusion rotatoire isotrope

Dans ce modèle on considère que la molécule tourne autour d'un axe quelconque qui change aléatoirement au cours du temps.

$$S_R(Q, \omega) = j_0^2(Q\rho)\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)j_l^2(Q\rho) \frac{l(l+1)D_r}{[l(l+1)D_r]^2 + \omega^2} \quad (36)$$

- D_r : coefficient de diffusion rotatoire (s^{-1})
- $j_l(x)$: fonction de Bessel sphérique d'ordre l ($j_0(x) = \sin(x)/x$)
- ρ : rayon de giration de la molécule

Ainsi on distingue un terme élastique modulé par la fonction $j_0^2(Q\rho)$, qui après la convolution avec la fonction de résolution $R(\omega)$ est maximum pour les faibles valeurs de Q et minimum quand $Q = 2\pi / \rho$. Le second terme tend vers zéro quand Q tend vers zéro,

c'est une somme de Lorentziennes de largeurs constantes et proportionnelle au coefficient D_r .

Ce mouvement étant isotrope, il n'est pas nécessaire d'appliquer ici une moyenne de poudre à la loi de diffusion.

c) Convolution de la rotation et de la translation

L'équation (28) montre que les mouvements de rotation et de translation sont découplés ; la loi de diffusion est le résultat de la convolution entre $S_s(Q, \omega)$ et $S_R(Q, \omega)$:

$$S_s(Q, \omega) \otimes S_R(Q, \omega) = j_0^2(Q\rho) \times S_s(Q, \omega) + \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) j_l^2(Q\rho) \frac{l(l+1)D_r}{[l(l+1)D_r]^2 + \omega^2} \otimes S_s(Q, \omega) \quad (37)$$

Le premier terme correspond à une loi de diffusion de translation modulée par la fonction $j_0^2(Q\rho)$. Le second correspond à la convolution de deux Lorentziennes de largeurs respectives à mi-hauteur $D_{\perp} Q^2 \sin^2 \tau$ et $l(l+1)D_r$. La Lorentzienne résultante présente une largeur à mi hauteur qui est la somme des deux largeurs précédentes.

Dans la pratique D_t^{\perp} se mesure à faibles Q tels que $D_t^{\perp} Q^2 \ll D_r$. En effet dans ces conditions seul le mouvement de translation est mesuré et la contribution de rotation dans l'élargissement du pic quasiélastique est fondue dans le bruit de fond. D'autre part D_r se mesure aux grandes valeurs de Q .

III.2 Analyse dynamique des intensités LEED

Les effets dynamiques n'affectent pas la position, la présence ou l'absence des pics de diffraction mais modifient leurs intensités et les énergies auxquelles ils apparaissent. En plus de ces effets, des spots supplémentaires dus à la multidiffraction peuvent apparaître

sur le diagramme LEED. Ces derniers contiennent plus d'informations structurales que les pics de Bragg et doivent être pris en compte dans une analyse $I(V)$. Au cours de la dernière décennie, de nombreux programmes ont été développés dans le but d'analyser les courbes $I(V)$. Ils diffèrent par les méthodes théoriques qu'ils utilisent, les effets qu'ils prennent en compte et la complexité des structures qu'ils peuvent traiter. Nous invitons le lecteur souhaitant une description de ces programmes et un exposé complet des différentes techniques mathématiques qu'ils utilisent à se reporter à la référence [15].

III.2.1 Obtention des informations structurales à partir des intensités LEED:

Le formalisme de la multidiffusion est trop complexe pour permettre une détermination directe de la structure recherchée. Il est en réalité inévitable d'utiliser une approche par tâtonnements définie dans le cadre d'une stratégie de recherche. Cela signifie en pratique qu'il faut calculer les spectres $I(V)$ de différentes structures plausibles et espérer que celui qui présente le meilleur accord avec le spectre expérimental conduit à la géométrie correcte. Dans ces conditions, les informations cristallographiques vont fortement dépendre de l'optimisation des critères définissant l'accord entre les spectres calculés et expérimentaux. Il est donc fondamental pour l'interprétation des résultats que cet accord soit évalué de manière à la fois objective et quantitative. Différentes quantifications, connues sous le nom de facteur de confiance R , ont donc été proposées dans le but d'établir une base à la stratégie de recherche d'une structure.

De façon idéale, le facteur de confiance doit être sensible aux positions atomiques à la surface, insensible aux propriétés non-structurales et doit être un critère objectif de comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales. Dans le sens où il traite de façon égale toutes les courbes, un facteur R est plus objectif que des comparaisons visuelles. Cependant, comme il n'existe pas de consensus concernant l'importance relative de la position des pics, du poids relatif de chaque pic ou encore de la hauteur des pics dans les courbes $I(V)$, il n'est pas possible de définir un facteur de confiance unique. Ainsi, il existe de nombreux types de facteur de confiance qui se distinguent les uns des autres par leur sensibilité à différentes caractéristiques.

Nous avons utilisé dans notre travail le facteur R_p de Pendry [16] et celui de Zanazzi-Jona R_{ZJ} [17].

R_p essaie de traiter tous les pics (et les minima) en leur accordant le même poids. Il est basé

sur la dérivée logarithmique $L = \frac{I'}{I} = \frac{1}{I} \frac{dI}{dV}$ des courbes $I(V)$ qui est modifiée pour éviter

les singularités lorsque $I = 0$. On définit une fonction $Y = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2}$ où $2V_{0i}$ est la largeur

moyenne d'un pic. Le facteur de confiance est alors défini par la relation :

$$R_{Pendry} = \frac{\int (Y_{exp} - Y_{th})^2 dE}{\int (Y_{exp}^2 + Y_{th}^2) dE} \quad (38)$$

où les indices *exp.* et *th.* signifient respectivement expérimental et théorique. Précisons que le facteur de Pendry R_p est sensible à la **position en énergie** des pics de diffraction mais pas à leur intensité.

Egalement beaucoup utilisé pour l'analyse dynamique le facteur de Zanazzi-Jona est basé sur la dérivée seconde. En fait, il combine la dérivée première et seconde pour obtenir l'avantage des deux :

$$R_{ZJ} = A_{ZJ} \int \frac{|I''_{exp} - cI''_{th}| |I'_{exp} - cI'_{th}|}{|I'_{exp}| + \max|cI'_{th}|} dE \quad (39)$$

avec $A_{ZJ} = \frac{1}{\int |I''_{exp}| dE}$ facteur de normalisation qui permet de rendre ce facteur sans

dimension. La constante c est introduite pour tenir compte de l'intensité relative des échelles entre l'expérience et la théorie. Elle permet de normaliser les courbes entre elles :

$$c = \frac{\int I_{exp} dE}{\int I_{th} dE} \quad (40)$$

Il n'existe *a priori* pas de méthode permettant d'établir quelle est l'exactitude et la précision des résultats obtenus lors de la détermination d'une structure car les incertitudes de mesure et de calcul sont très difficiles à estimer. Cependant, selon Pendry, la barre d'erreur correspondant à une certaine coordonnée est donnée par:

$$\sigma^2 = \frac{\varepsilon R_0}{\sqrt{\frac{N}{8}}} \quad (41)$$

où $1/\varepsilon$ est la courbure du facteur R fonction de cette coordonnée à la valeur minimum R_0 et N le nombre de pics (incluant les effets de multidiffusion).

III.2.2 Le programme "Automated Tensor LEED":

Pour exploiter nos données expérimentales nous avons utilisé le programme "Automated Tensor LEED", basé sur la méthode des tenseurs LEED [18, 19], qui a été développé par Van Hove et ses collaborateurs [20]. Afin d'éviter une description du contenu de ce programme qui serait trop longue, nous nous limiterons ici à commenter un schéma de son principe de fonctionnement (cf. Fig. III.3) définissant les étapes essentielles dans les calculs.

Le programme "Automated Tensor LEED" utilise une approche semi-perturbative du calcul des intensités LEED. Les calculs étant longs et compliqués, le point de départ consiste à définir une structure de référence qui doit être, autant que possible, proche de la structure optimisée. A partir de cette structure, un ensemble de structures de référence est généré en déplaçant des atomes dans de nouvelles positions. Les spectres $I(V)$ correspondant à ces structures sont ensuite calculés à partir des tenseurs LEED définis lors

de l'étape précédente. Le stade suivant consiste à choisir une des structure de référence et à établir la comparaison entre le spectre $I(V)$ calculé et le spectre expérimental par la détermination du facteur de confiance. Ce processus, répété pour d'autres structures de référence, génère à chaque comparaison une valeur du facteur R qui est optimisé afin de déterminer la valeur vers laquelle il converge. La partie d'optimisation de R est cruciale dans la détermination du résultat final car elle doit éviter le piègeage dans un minimum local et conduire à la structure présentant le meilleur accord théorie-expérience.

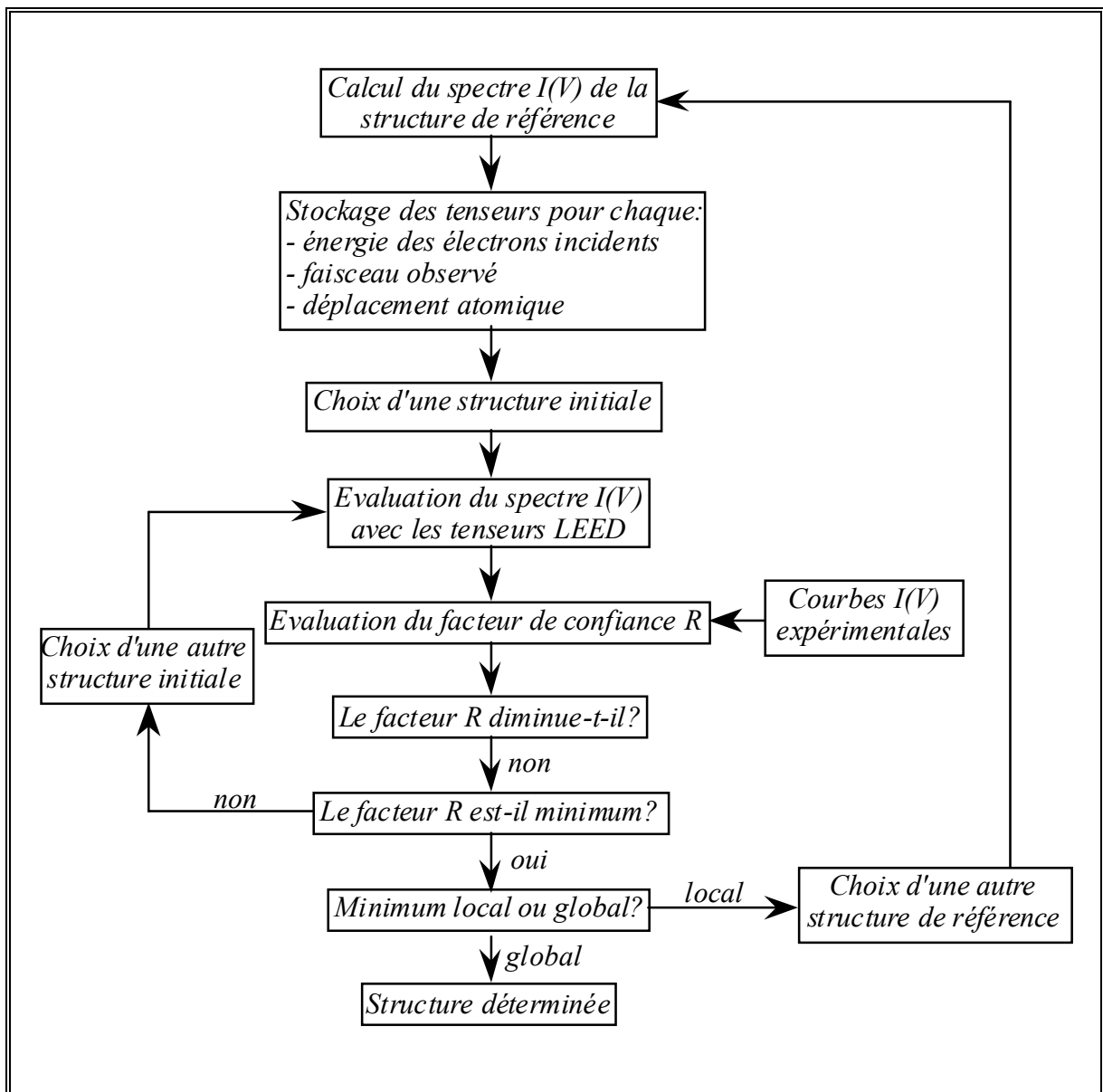


Figure III.3 : Schéma de principe du fonctionnement du programme "Automated Tensor LEED".

-
- [1] B. Hennion, *Introduction générale, Cours donné à l'école de Printemps*, Laboratoire Léon Brillouin, CEN-Saclay, 1996
- [2] <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>
- [3] J.P. Cotton. *Introduction à la spectrométrie neutronique, Cours donnés au CEN-Saclay, première partie, chapitre II : Interaction neutrons-matière*, page 23, Laboratoire Léon Brillouin, CEN-Saclay, 1974.
- [4] P.W. Stephens, P.A. Heyney, R.J. Birgeneau, P.M. Horn, D.E. Moncton and G.S. Brown, Phys. Rev. B 29 (1984) 3512
- [5] B.E. Warren, Phys. Rev., 59 (1941) 693
- [6] J.K. Kjems, L. Passell, H. Taub, J.G. Dash and A.D. Novaco, Phys. Rev. B, 13 (1976) 1446
- [7] W. Ruland, Acta. Cryst., 22 (1967) 615
- [8] W. Ruland and H. Tompa, Acta. Cryst. A, 24 (1968) 93
- [9] J.Z. Larese, Q.M. Zhang, L. Passell, J.M. Hastings, J.R. Dennison and H. Taub, Phys. Rev. B, 40 (1989) 4271
- [10] R. Kahn. *Introduction à la spectrométrie neutronique, Cours donnés au CEN-Saclay, deuxième partie, chapitre II & III : Fonction d'auto-corrélation dans les liquides et diffusion inélastique de neutrons & Appareillage : Spectromètre à temps de vol*, page 50-76, Laboratoire Léon Brillouin, CEN-Saclay, 1974.
- [11] S.W. Lovesey. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*. Clarendon Press ; Oxford, 1984
- [12] I.I. Gurevich and L.V. Tarasov. *Low-Energy Neutron Physics*. North-Holland ; Amsterdam, 1968
- [13] M. Bée. *Quasielastic Neutron Scattering*. Adam Hilger, Bristol, 1988
- [14] A.J. Dianoux, F. Volino and H. Hervet, Mol. Phys., 30 (1970) 1101
- [15] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg and C.M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer Series in Surface Sciences Vol. 6 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986)
- [16] J.B. Pendry, J. Phys. C, 13 (1980) 937
- [17] E. Zanassi and F. Jona, Surf. Sci., 62 (1977) 61
- [18] P.J. Rous, J.B. Pendry, D.K. Saldin, K. Heinz, K. Müller and N. Bickel, Phys. Rev. Lett., 57 (1986) 2951
- [19] P.J. Rous and J.B. Pendry, Surf. Sci., 219 (1989) 355, 373

- [20] M.A. Van Hove, W. Moritz, H. Over, P.J. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke and G.A. Somorjai, Surf. Sci. Rep., 19 (1993) 191

CHAPITRE IV :
FORMATION DE FILMS DE GLACE

CHAPITRE IV

FORMATION DE FILMS DE GLACE

Si l'on veut progresser dans la compréhension des mécanismes d'interaction des molécules avec la surface de la glace il est nécessaire de réaliser une étude sur une surface de glace bien caractérisée dans des conditions physico-chimiques bien maîtrisées. Pour cela nous avons choisi de faire croître la glace sur des substrats cristallins afin d'obtenir des films bien cristallisés présentant le minimum de défauts.

Ce chapitre présente l'étude de la croissance de films de glace sur MgO (001) et BaF₂ (111). L'oxyde de magnésium présente l'avantage d'exister sous forme de monocristal et de poudre de très grande qualité. Il permet ainsi de faire des études sous ultravide et d'utiliser la diffusion neutronique sur les grands instruments. Le fluorure de baryum a été choisi comme substrat car il présente un bon accord paramétrique avec celui de la glace I_h, il permet la croissance de films épitaxiés.

Concernant l'adsorption de l'eau sur MgO (001) une partie est consacrée à l'étude structurale de la monocouche par diffraction d'électrons lents sur monocristal puis de films minces (1 à 5 monocouches) adsorbés sur des poudres de MgO par diffraction de neutrons. L'autre partie traite de la dynamique de ces films de glace par diffusion quasiélastique de neutrons.

Le second point de ce chapitre concerne la croissance de films de glace sur BaF₂ (111). Cette étude est réalisée sur monocristal par diffraction d'électrons lents et spectroscopie d'électrons Auger.

A) ADSORPTION DE L'EAU SUR MgO (001)

IV.1 Etude structurale : analyse dynamique des intensités LEED et diffraction de neutrons

IV.1.1 Connaissances sur le système H₂O / MgO (001)

L'adsorption de l'eau sur MgO (001) a été le sujet de nombreux travaux théoriques [1-10] et expérimentaux [11-17]. La plupart des modèles théoriques indiquent que l'eau s'adsorbe à l'état moléculaire sur une surface parfaite (001) et que la dissociation ne peut avoir lieu que sur des défauts comme les marches, les coins ou les lacunes [5-7]. Plus récemment des calculs *ab initio* [9,10] ont montré qu'une dissociation partielle de quelques molécules d'eau pouvait avoir lieu même sur des surfaces (001) de MgO sans défauts.

L'adsorption de l'eau sur des monocristaux de MgO a été étudiée par de nombreuses techniques : analyse du profil de raie de diffraction d'électrons lents (SPA-LEED) [13], diffraction d'électrons lents (LEED) [15-17], diffusion d'atomes d'hélium (HAS) [15,16], spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [13] et désorption programmée en température (TPD) [14]. Ces expériences ont montré l'existence, dans le domaine de la monocouche, de deux phases solides ordonnées en fonction de la température et du degré de recouvrement. En dessous de 185 K une phase dense a été trouvée par HAS et SPA-LEED (interprétée comme une structure $c(4 \times 2)$) et par LEED (interprétée comme une structure (1×1)). Une transition de phase intervient autour de 185 K, elle s'accompagne d'une désorption partielle de molécules d'eau qui conduit à une phase très stable de symétrie $p(3 \times 2)$ avec une densité de 1,0 molécule d'eau par atome de Mg [14,17].

Des calculs de dynamique moléculaire (MD) ont été entrepris sur la structure et la croissance de l'eau sur MgO de 150 K à 300 K [8]. Ces calculs montrent que l'eau forme sur MgO (001) une monocouche plane très stable en température dans laquelle il existe de faibles liaisons hydrogène entre les molécules. La géométrie $p(3 \times 2)$ trouvée dans les calculs est cohérente avec la symétrie observée expérimentalement. En augmentant le nombre de molécules d'eau la monocouche reste stable entre 150 K et 300 K, le reste des molécules tend à former des bicouches de glace I_h au dessus de la structure $p(3 \times 2)$ à 150 K. De plus cette structure disparaît et il se forme des agrégats d'eau liquide 3D à 300 K.

IV.1.2 Analyse dynamique des intensités LEED

IV.1.2.1 Structure de la monocouche p(3x2) obtenue en LEED, mesure des courbes I(V)

Le monocristal de MgO est clivé à température ambiante sous ultravide ($P \sim 10^{-10}$ Torr), la monocouche d'eau est condensée à $T = 200$ K en introduisant pendant 30 mn de la vapeur d'eau sous une pression de 4.10^{-9} Torr. Le cliché LEED montre clairement les tâches de diffraction de la structure p(3x2) observée au cours des expériences précédentes [15,17].

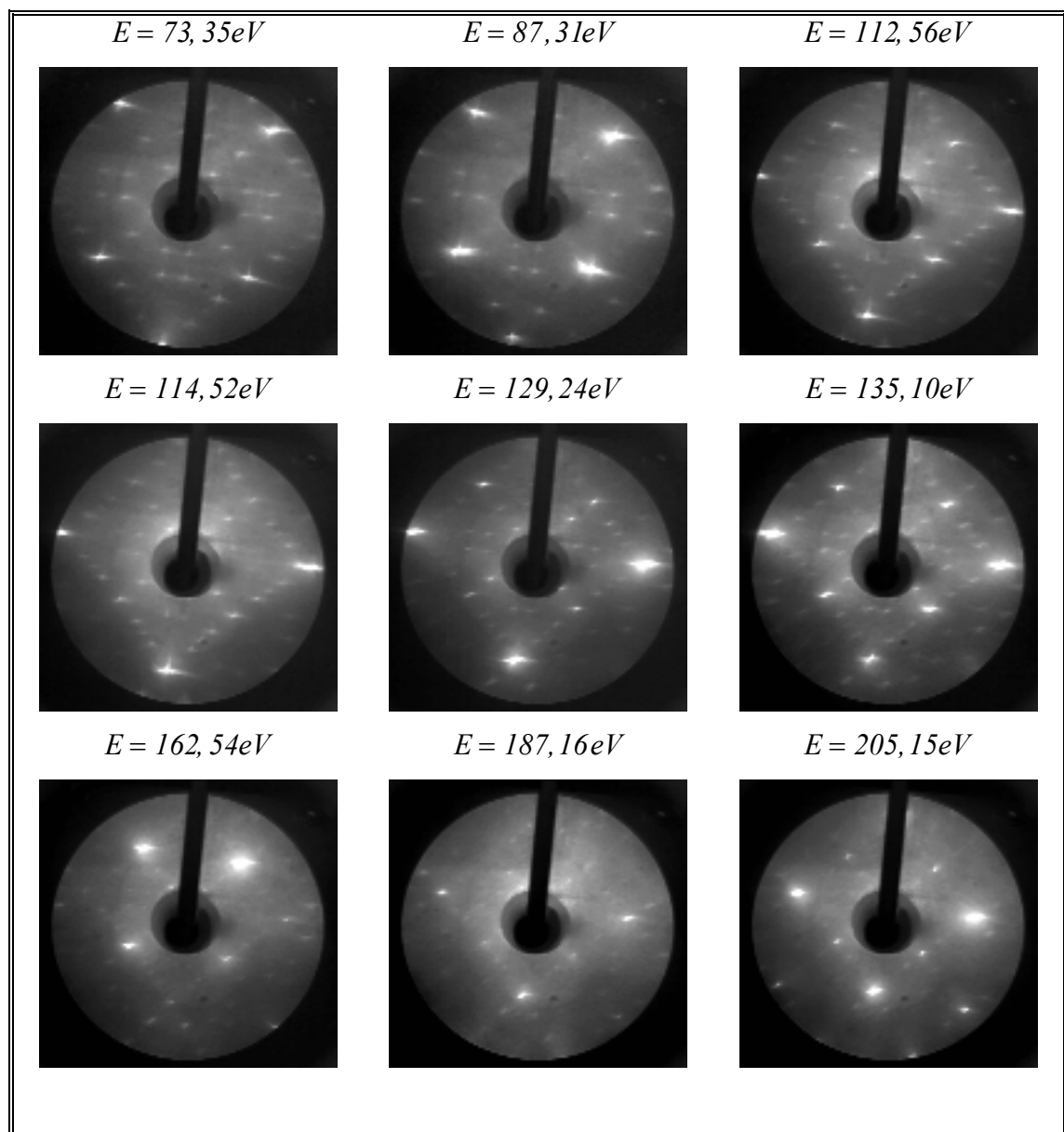


Figure IV.1 : Diagrammes de diffraction correspondant à l'adsorption de H_2O/MgO (001) enregistrés à $T = 200$ K et $p = 4.10^{-9}$ Torr, pour différentes énergies des électrons lents.

Nous montrons sur la figure IV.1 le diagramme de diffraction caractéristique de cette phase à $T = 200$ K et pour différentes énergies. Ces clichés permettent de déterminer la symétrie $p(3 \times 2)$ de cette structure et de remarquer l'extinction systématique des faisceaux diffractés $(0\ k)$, où k est impair, qui indique l'existence d'un plan de glissement dans la maille élémentaire. Cet élément de symétrie apparaît sur la figure IV.2. D'autre part, les figures LEED observées nous permettent de mettre en évidence la présence sur la surface de deux domaines équivalents liés à la symétrie du substrat et qui sont orthogonaux entre eux.

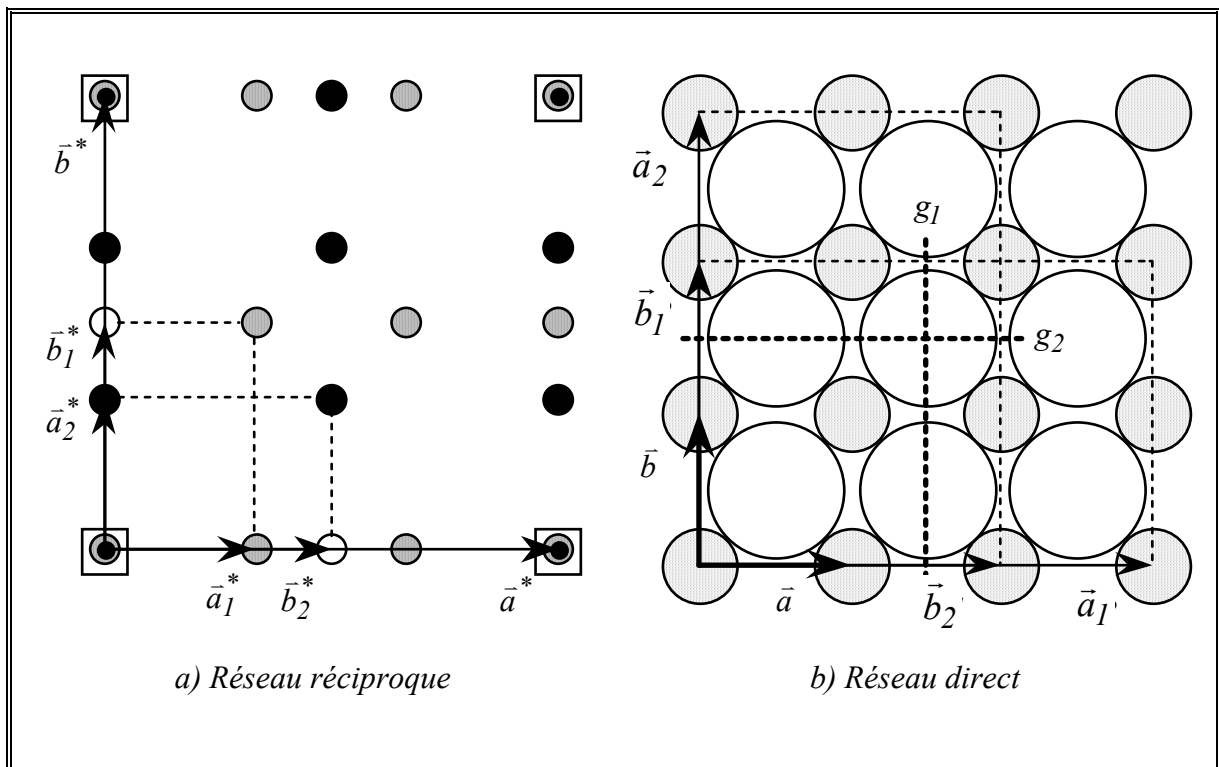


Figure IV.2 : Représentation de la maille $p(3 \times 2)$ dans:

a) le réseau réciproque. Les vecteurs $(\vec{a}_i^*, \vec{b}_i^*)$ et $(\vec{a}_i^*, \vec{b}_i^*)$, avec $i = 1, 2$, sont respectivement les vecteurs primitifs de la maille de surface de MgO et de la maille $p(3 \times 2)$ pour chaque domaine i . Les taches de diffraction correspondant aux deux domaines équivalents sont représentées par des cercles pleins de couleurs différentes. Les cercles vides indiquent la position des extinctions systématiques, observées sur les diagrammes LEED (cf. Fig. IV.1), qui impliquent l'existence d'un plan de glissement dans la maille élémentaire. Les carrés représentent le réseau réciproque de la surface du substrat.

b) le réseau direct. les vecteurs (\vec{a}, \vec{b}) et (\vec{a}_i, \vec{b}_i) , avec $i = 1, 2$, sont les vecteurs primitifs de la maille de surface du substrat et de la maille $p(3 \times 2)$ pour chaque domaine i . Le plan de glissement g_i ($i = 1, 2$) dans la maille élémentaire de chaque domaine est indiqué par une

ligne pointillée.

Les courbes $I(V)$ des faisceaux diffractés $(2/3\ 0)$, $(2/3\ 1)$, $(4/3\ 0)$, $(1\ 0)$, $(1\ 1)$ et $(2\ 0)$ ont été réalisées en incidence normale et pour des énergies comprises entre 70 et 350 eV par pas de 2 eV.

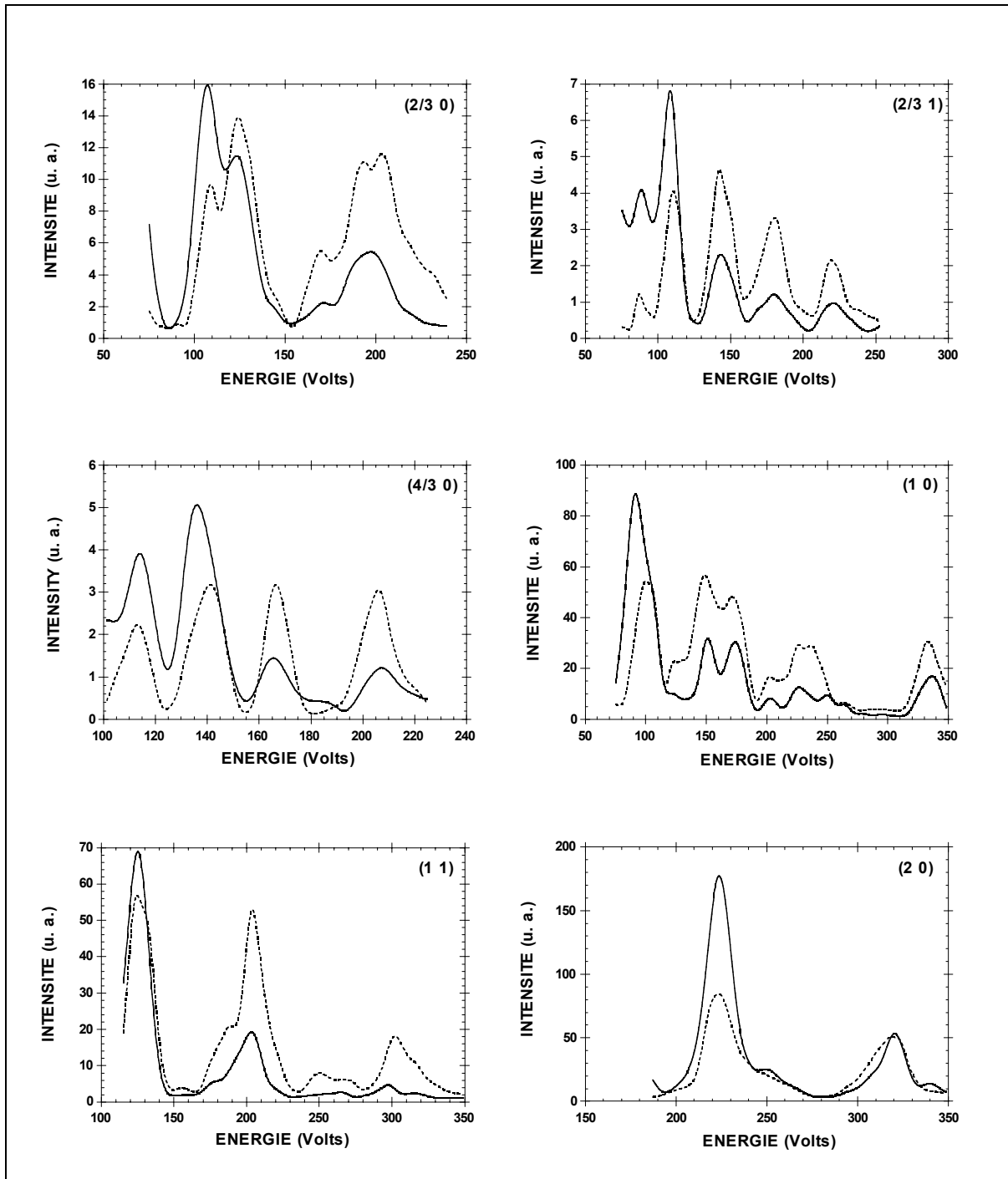


Figure IV.3 : courbes $I(V)$ obtenues pour la monocouche d'eau sur MgO (001) pour les réflexions $(2/3\ 0)$, $(2/3\ 1)$, $(4/3\ 0)$, $(1\ 0)$, $(1\ 1)$ et $(2\ 0)$. Les courbes expérimentales sont en traits pointillés, les ajustements obtenus avec « Automated Tensor LEED » sont en trait

plein. Ces ajustements correspondent à une valeur du facteur de Pendry $R_p = 0,2075$, la structure de départ provient des calculs de potentiels semi-empiriques à 0 K (cf IV.1.2.2).
Indexation fractionnaire dans le réseau de surface du substrat.

L'intervalle d'énergie exploré dépend du faisceau considéré puisque certains d'entre eux, provenant de la surstructure (les tâches d'indices fractionnaires), sont à peine visibles à des énergies supérieures à 200 eV. De plus quelques tâches telles que la (2 0) apparaissent à l'écran seulement à des énergies supérieures à 180 eV. Dans tous les cas nous nous sommes limités à cet intervalle d'énergie pour gagner du temps de calcul et comme il y a très peu de maxima des pics de diffraction au delà de 350 eV, nous ne perdons pas beaucoup d'information. L'intervalle total en énergie est de 1138 eV. Les courbes expérimentales sont montrées sur la figure IV.3 ainsi que les courbes déterminées à partir de l'analyse dynamique des intensités LEED.

L'analyse des courbes $I(V)$ est effectuée à l'aide du programme « Automated Tensor LEED » qui inclut tous les processus de multidiffusion de manière convergente. Dans l'analyse dynamique de la structure $p(3 \times 2)$ nous n'avons considéré aucun élément de symétrie particulier dans la maille de surstructure. Les coordonnées des atomes de la couche de surface du MgO ainsi que celles des atomes de la monocouche d'eau sont optimisées en recherchant le meilleur accord possible entre les courbes théoriques et expérimentales à l'aide du facteur R de confiance. Nous laissons ainsi relaxer les deux premières couches atomiques avec toutefois une limite supérieure de 0,4 Å dans l'amplitude des déplacements atomiques (limite d'exploration du programme). L'hydrogène n'est pas pris en compte dans cette étude car il diffuse faiblement les électrons, c'est d'ailleurs la règle générale en LEED pour les molécules hydrogénées [49]. Les potentiels de diffusion des atomes de magnésium et d'oxygène ont été déterminés à partir de potentiels de muffin-tin calculés pour qu'il y ait une continuité des potentiels de sphères externes du magnésium et de l'oxygène [18]. Les vibrations d'origine thermique sont représentées par une température de Debye de 800 K pour les atomes du substrat et de 700 K pour les atomes d'oxygène de la couche d'eau.

IV.1.2.2 Description des structures issues de calculs théoriques

a) Calculs semi-empiriques

Des calculs ont été effectués par l'équipe de Physique Moléculaire de Besançon en modélisant l'adsorption par des potentiels semi-empiriques (SE). Ces calculs utilisent une procédure numérique basée sur une minimisation d'énergie à 0 K qui donne les positions (Tableau IV.1) et l'orientation des molécules dans la monocouche $p(3 \times 2)$ [17]. Ils ont trouvé une structure qui se présente sous forme d'une monocouche solide ordonnée avec 6 molécules par maille de symétrie pg . Les molécules sont physisorbées, orientées à plat sur la surface au-dessus d'un cation Mg ($d_{\text{Mg-Mg}} = 2.98 \text{ \AA}$), leur dipôle pointant vers un anion O (figure IV.4). Les liaisons H sont très «faibles» et l'énergie d'adsorption trouvée est de 88,18 kJ/mol. La distance moyenne molécule-surface est $\langle z \rangle = 2.11 \text{ \AA}$.

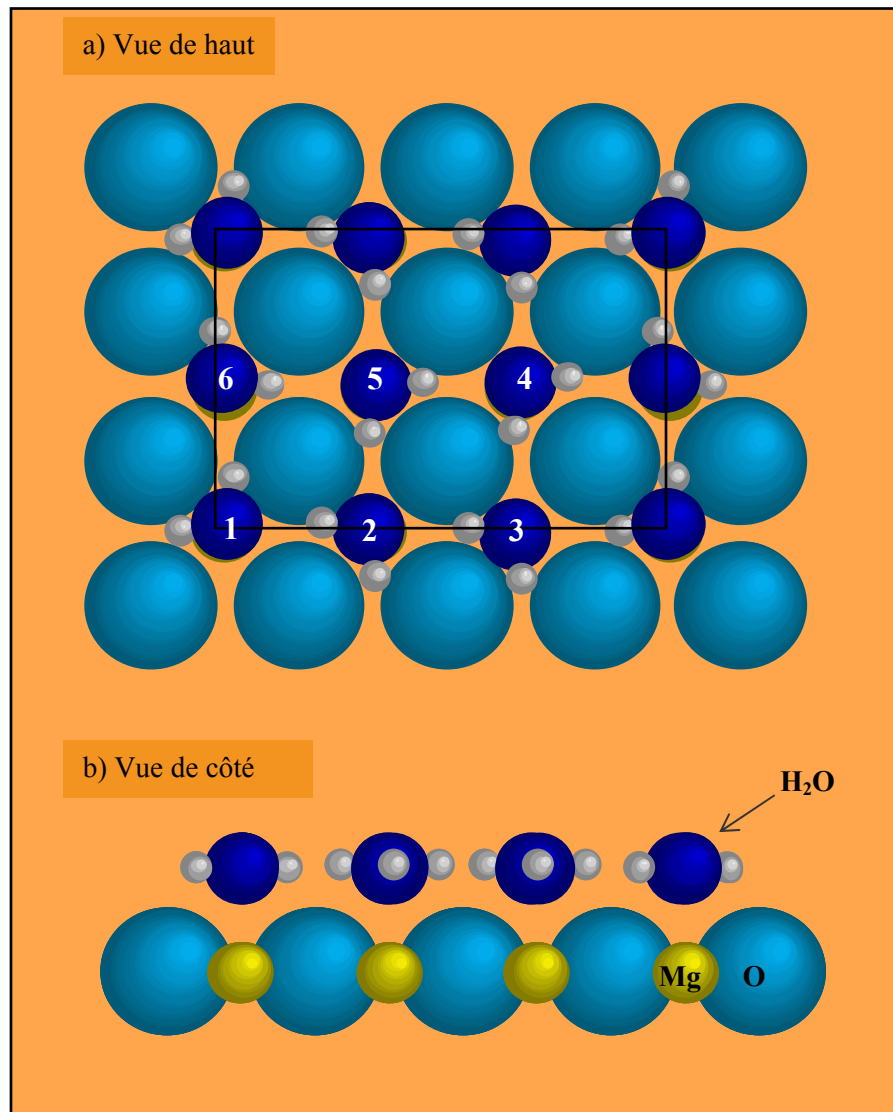


Figure IV.4 : Structure (3×2) issue du modèle semi empirique à $T = 0 \text{ K}$. La numérotation des atomes d'oxygène sur la figure a) permet de les repérer dans le tableau IV.1

Il faut noter que dans ces calculs la relaxation ou reconstruction de la couche de surface du MgO n'est pas permise. On suppose en effet que le substrat est rigide et indéformable.

La stabilité en température de la monocouche $p(3 \times 2)$ a été étudiée en Dynamique Moléculaire [8]. La boîte de simulation utilisée est de taille $12a_s \times 12a_s$ ($a_s = d_{\text{Mg-Mg}} = 2,98 \text{ \AA}$, paramètre de surface du MgO), elle contient une molécule d'eau par cation Mg, soit 144 molécules en tout. Ce travail montre la grande stabilité de cette phase, en effet, une forte augmentation de température ne modifie pas l'orientation et les positions des molécules d'eau dans la couche. Ainsi à $T = 200 \text{ K}$ la structure $p(3 \times 2)$ est la plus stable, elle présente un minimum d'énergie d'adsorption (81.73 kJ/mol). La distance moyenne molécule-surface est de $\langle z \rangle = 2.12 \text{ \AA}$.

b) Calculs *ab-initio*

Il s'agit de calculs *ab initio* basés sur la fonctionnelle de la densité locale utilisant une méthode de pseudopotentiels avec correction de gradients (L.D.A - G.C.). Ces calculs utilisent comme structure de départ celle issue du calcul SE (cf IV.1.2.2 a)), ils montrent également que l'eau s'adsorbe à 0 K en monocouche $p(3 \times 2)$ avec la même structure, densité et symétrie [9]. Cependant de fortes interactions entre les molécules d'eau de la couche provoquent une dissociation partielle de 2 molécules sur les 6 de la maille élémentaire. Ce modèle montre en effet que certaines molécules ont tendance à se dimériser (molécules I et II sur la figure IV.5), favorisant ainsi la formation d'une liaison hydrogène avec l'oxygène du substrat. Tout se passe comme si l'hydrogène, dénoté α sur la figure IV.5, se déplaçait le long de cette liaison hydrogène sans être complètement dissocié. Il reste toutefois deux molécules (indexées III sur la figure IV.5) qui ne participent pas à la dimérisation, elles forment des liaisons hydrogène avec l'oxygène du substrat. L'énergie d'adsorption trouvée est de 58 kJ/mol , la distance moyenne molécule-surface est de $\langle z \rangle = 2.08 \text{ \AA}$. Les coordonnées atomiques de cette structure sont reportées dans le tableau IV.2.

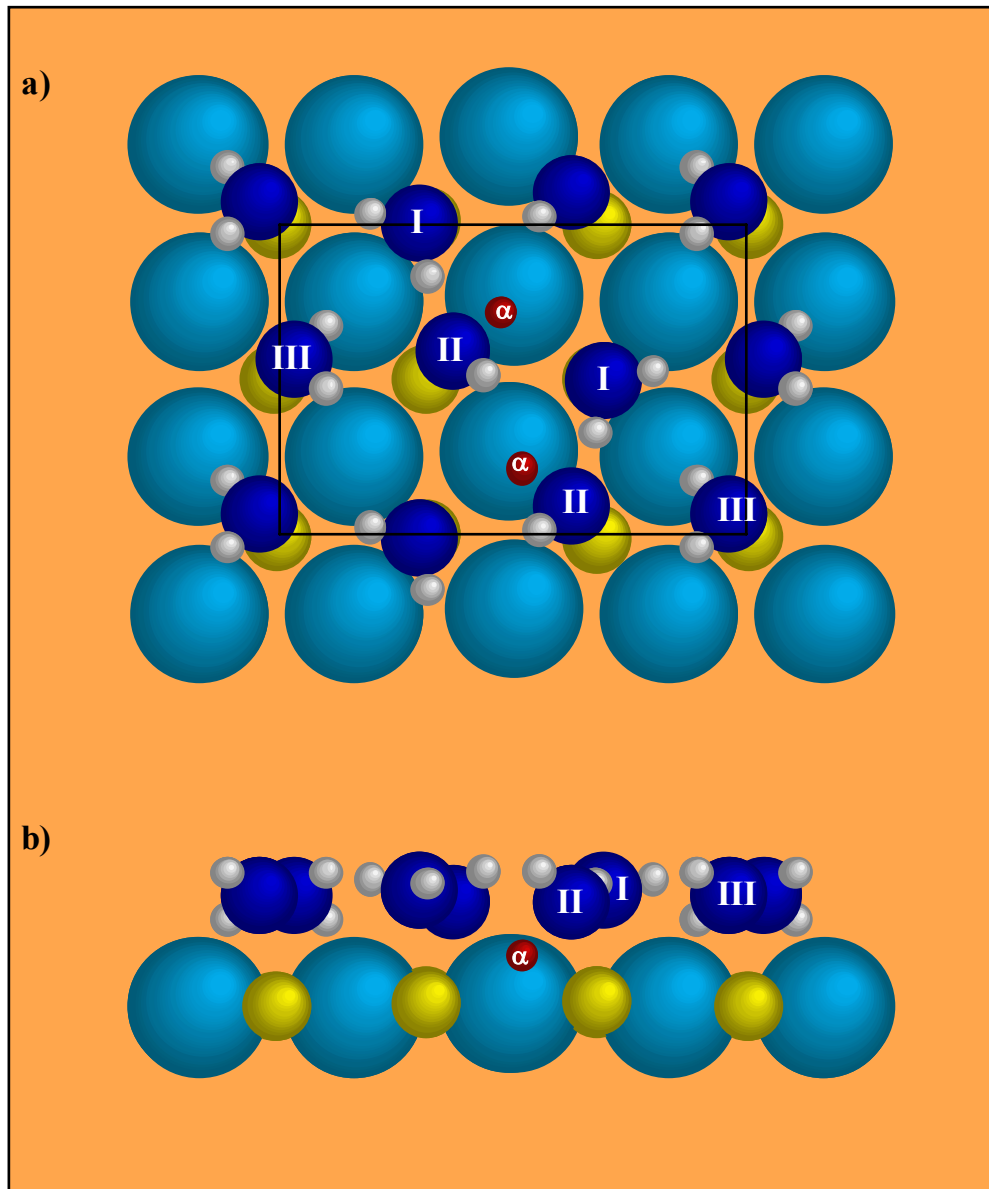


Figure IV.5 : Structure $p(3 \times 2)$ issue du modèle *ab initio* à $T = 0$ K. Les molécules d'eau sont repérées par les chiffres romains, la numérotation des atomes d'oxygène n'est pas indiquée, elle est identique à celle de la figure IV.4. a) vue de dessus, b) vue de côté.

Les calculs *ab initio* en Dynamique Moléculaire sont plus difficiles à mettre en oeuvre (temps de calculs très longs). Cependant les théoriciens de notre laboratoire ont regardé l'effet de la température en "chauffant" la structure obtenue à $T = 0$ K jusqu'aux environs de 200 K où l'équilibre du système est atteint [10]. Ils ont montré que le proton (dénote α sur la figure IV.5) partiellement dissocié à 0 K venait se chimisorber sur l'oxygène de surface (formation d'une liaison -OH), on observe ainsi une rangée de protons dissociés au milieu de la maille (3×2) (H_α de couleur foncé sur la figure IV.6). De plus, les liaisons hydrogène entre les molécules de type III et l'oxygène du substrat sont rompues et

de nouvelles liaisons se forment entre les molécules d'eau de la monocouche (molécules de type II et III). Ainsi les molécules ont tendance à former des trimères, il en résulte que cette structure est beaucoup plus plane que celle trouvée à 0 K.

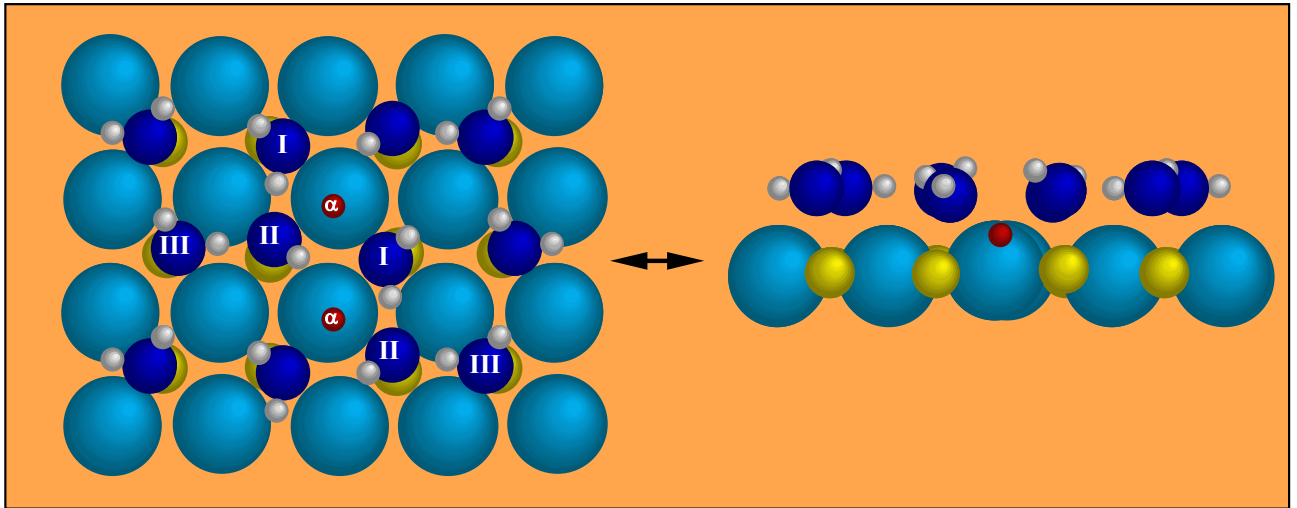


Figure IV.6 : Structure $p(3 \times 2)$ issue du modèle *ab initio* à $T \approx 200$ K. Les molécules d'eau sont repérées par les chiffres romains, la numérotation des atomes d'oxygène n'est pas indiquée, elle est identique à celle de la figure IV.4.

IV.1.2.3 Résultats de l'analyse dynamique (TENSOR LEED)

a) Optimisation à partir de la structure issue des calculs semi-empiriques

Les courbes $I(V)$ obtenues expérimentalement et calculées à partir des positions atomiques de la structure issue des calculs de potentiels semi-empiriques (à $T = 0$ K) sont montrées sur la figure IV.3. Le facteur de Pendry correspondant est de 0,2075, cela correspond à un accord satisfaisant expérience-théorie selon M.A. Van-Hove [19]. Les barres d'erreur (*cf.* III.2.1) sont estimées à $\pm 0,15$ Å pour les distances x , y dans le plan et $\pm 0,05$ Å pour les distances surface-atomes z .

atomes	x (Å)	Δx (Å)	y (Å)	Δy (Å)	z (Å)	Δz (Å)
O ₁	0.046	0.142	-0.163	-0.034	2.117	0.106
O ₂	2.937	-0.054	-0.046	-0.188	2.110	-0.058
O ₃	5.887	0.006	0.014	0.010	2.110	-0.011
O ₄	6.003	-0.191	2.934	0.178	2.110	0.003
O ₅	3.053	-0.156	2.994	0.121	2.110	0.033
O ₆	-0.046	0.104	2.817	-0.140	2.117	-0.050

Tableau IV.1 : positions atomiques des oxygènes des molécules d'eau de la structure $p(3 \times 2)$ de départ issue des calculs de potentiels semi-empiriques à 0 K, déplacements engendrés par le programme TENSOR LEED, le facteur de Pendry associé est $R_p = 0,2075$.

La nouvelle structure générée par le programme diffère peu de la structure de départ, (voir figure IV.7) les atomes d'oxygènes sont légèrement décalés des sites Mg de surface, les déplacements atomiques sont tous inférieurs à 0,4 Å.

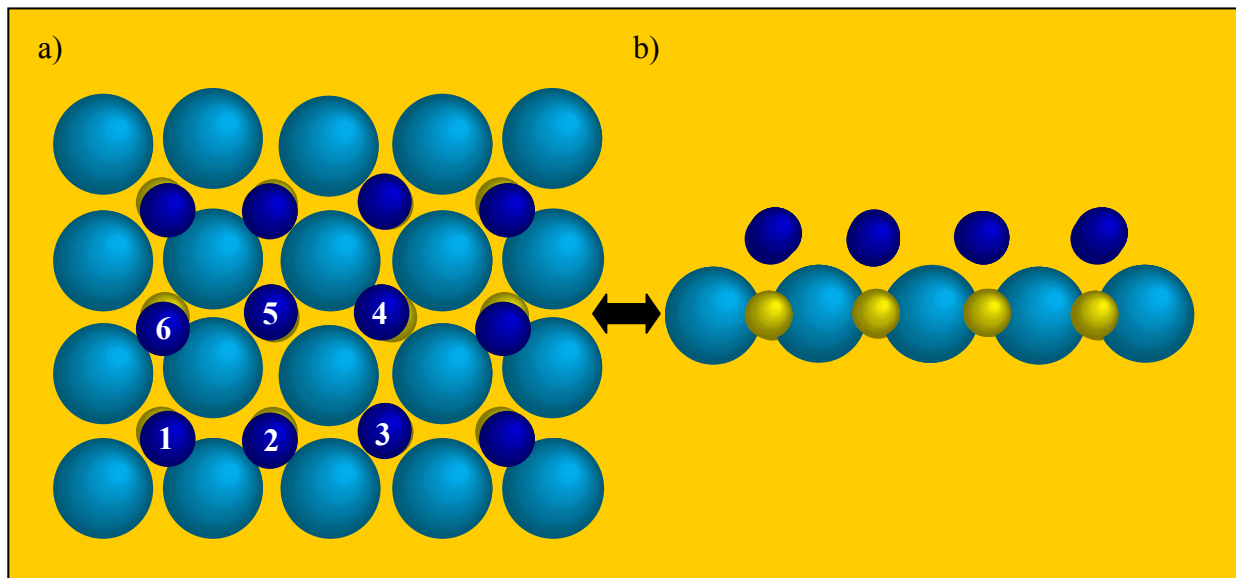


Figure IV.7 : Nouvelle structure générée par le programme TENSOR LEED, la structure de départ est issue des calculs de potentiels semi-empiriques à 0 K. a) vue de dessus, b) vue de côté.

Comme la structure trouvée en DM est similaire à celle trouvée par minimisation d'énergie à 0 K (cf § IV.1.2.2 a)), nous n'avons pas refait l'analyse dynamique à partir de cette structure.

b) Optimisation à partir de la structure issue des calculs ab-initio

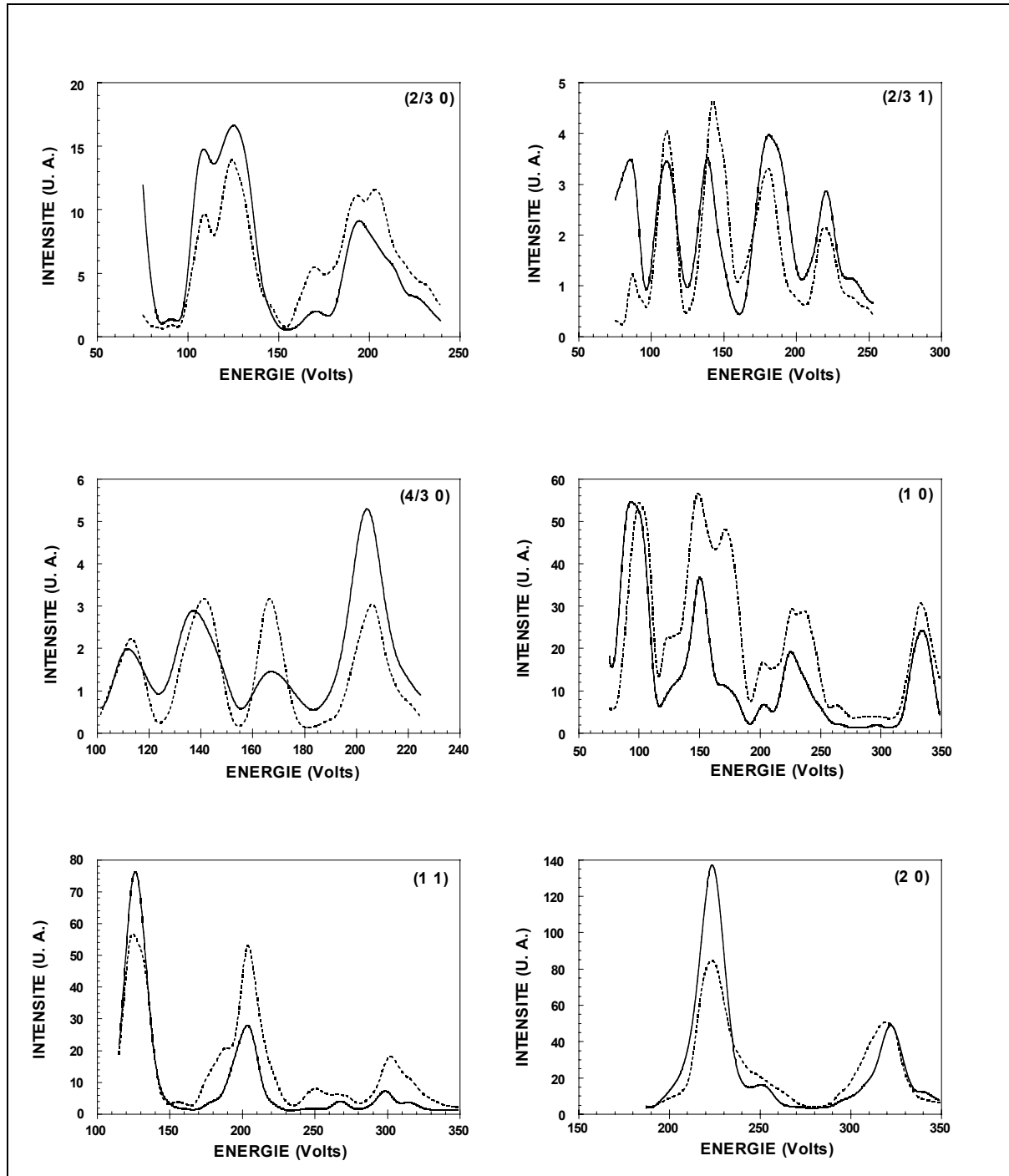


Figure IV.8 : courbes $I(V)$ obtenues pour la monocouche d'eau sur MgO (001) pour les réflexions (2/3 0), (2/3 1), (4/3 0), (1 0), (1 1) et (2 0). Les courbes expérimentales sont en traits pointillés, les ajustements obtenus avec « Automated Tensor LEED » sont en trait

plein. Ces ajustements correspondent à une valeur du facteur de Pendry $R_p = 0,1392$, la structure de départ provient des calculs *ab-initio* à 0 K (cf IV.1.2.2).

Les courbes I(V) calculées et expérimentales sont montrées sur la figure IV.8. L'accord est excellent puisque le facteur de Pendry correspondant est de 0,1392. Le tableau IV.2 montre les déplacements effectués par le programme, on constate qu'ils sont en moyenne supérieurs à ceux du tableau IV.1 mais respectent tous la limite d'exploration du programme de 0,4 Å (déplacement $\Delta x_{\max} = 0,411$ Å pour l'oxygène O₃).

atomes	x (Å)	Δx (Å)	y (Å)	Δy (Å)	z (Å)	Δz (Å)
O ₁	-0.332	0.040	0.411	0.052	2.099	-0.135
O ₂	2.711	-0.356	-0.029	0.187	2.172	-0.362
O ₃	5.591	0.411	0.568	0.148	1.948	0.078
O ₄	6.230	-0.099	2.975	0.180	2.173	-0.048
O ₅	3.350	-0.132	3.524	0.030	1.949	0.074
O ₆	0.331	-0.083	3.365	-0.159	2.098	0.035

Tableau IV.2 : positions atomiques des oxygènes des molécules d'eau de la structure $p(3 \times 2)$ de départ issue des calculs *ab-initio* à 0 K, déplacements engendrés par le programme *Tensor LEED*, le facteur de Pendry associé est $R_p = 0,1392$.

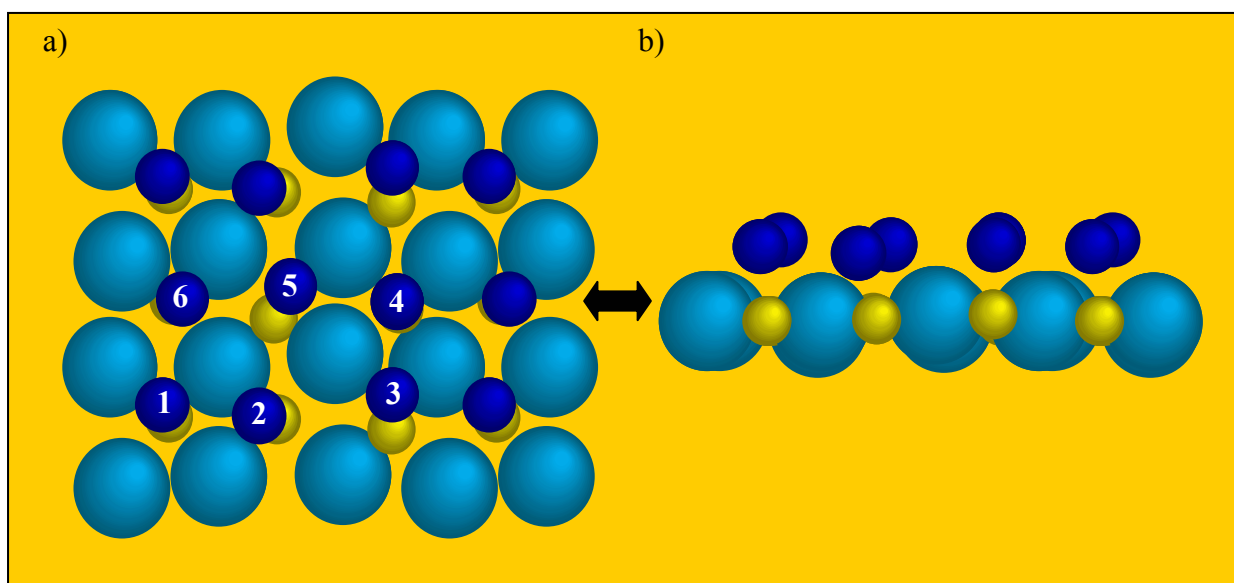


Figure IV.9 : Nouvelle structure générée par le programme *Tensor LEED*, la structure de départ est issue des calculs *ab-initio* à 0 K. a) vue de dessus, b) vue de côté.

En comparant les figures IV.5 et IV.9 (structures avant et après l'analyse dynamique) il ressort que les atomes d'oxygène qui étaient hors des sites Mg sur la figure IV.5 (oxygènes des molécules II et III) le sont davantage dans la nouvelle structure optimisée par « TENSOR LEED ». Cette « délocalisation » des atomes d'oxygène par rapport aux sites Mg permet ainsi d'améliorer sensiblement le facteur de confiance R_p .

Pour terminer cette étude nous avons effectué une analyse dynamique à partir de la structure trouvée par la méthode *ab initio* à température finie (cf description au § IV.1.2.2 b)).

atomes	x (Å)	Δx (Å)	y (Å)	Δy (Å)	z (Å)	Δz (Å)
O ₁	-0.389	-0.219	0.180	0.046	2.237	-0.081
O ₂	3.131	0.043	-0.036	-0.021	2.067	0.016
O ₃	6.065	0.026	0.427	0.010	2.175	0.015
O ₄	5.883	-0.033	2.959	-0.036	2.073	0.039
O ₅	2.946	-0.037	3.463	-0.122	2.179	0.091
O ₆	0.386	0.036	3.229	-0.099	2.255	-0.011

Tableau IV.3 : positions atomiques des oxygènes des molécules d'eau de la structure $p(3 \times 2)$ de départ issue des calculs *ab-initio* à $T \approx 200$ K, déplacements engendrés par le programme TENSOR LEED, le facteur de Pendry associé est $R_p = 0,1908$

Le facteur de Pendry correspondant est de 0,1908 proche de celui obtenu à partir de la structure issue des calculs semi-empiriques. Le tableau IV.3 montre que les déplacements effectués par le programme sont très faibles ($\leq 0,1$ Å), sauf pour l'oxygène O₁, (déplacement $|\Delta x| = 0,219$ Å). La structure de départ utilisée ressemble à celle obtenue à partir des potentiels semi-empiriques (cf § IV.1.2.2 a)), en effet, les atomes d'oxygène sont en moyenne proches des sites Mg de surface.

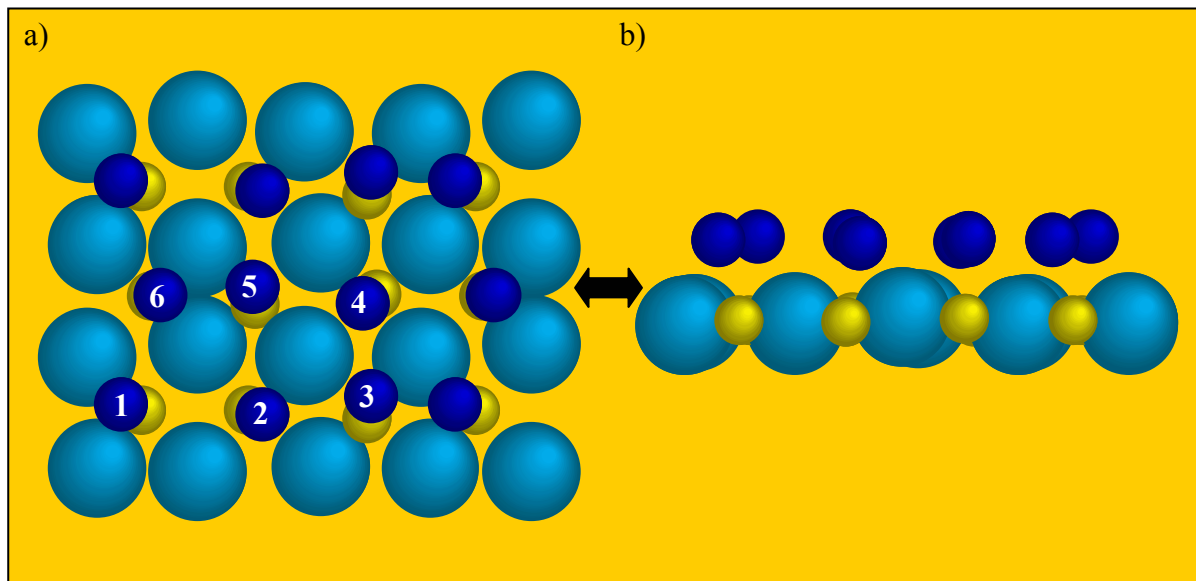


Figure IV.10 : Nouvelle structure générée par le programme TENSOR LEED, la structure de départ est issue des calculs *ab-initio* à $T \approx 200$ K. a) vue de dessus, b) vue de côté.

Ainsi il ressort de cette étude que les structures de départ dans lesquelles les oxygènes sont hors des sites Mg donnent les meilleurs accords théorie-expérience, de plus le programme a tendance à les déplacer des sites encore plus. Pour confirmer cette idée nous avons effectué d'autres tests avec des structures tirés de la littérature et présentant les mêmes caractéristiques. Nous sommes partis de structures issues de calculs *ab-initio* effectués par le groupe du professeur R.M. Lynden-Bell [20]. Ces calculs à 0 K et en Dynamique Moléculaire aboutissent également à une structure $p(3 \times 2)$ dans laquelle les atomes d'oxygène sont assez déplacés des sites Mg. L'analyse dynamique [21] a permis d'obtenir des facteurs de confiance R_p satisfaisants ($R_p = 0,18$ à $T = 0$ K et $0,13$ à $T = 300$ K). Nous avons également constaté que le programme a tendance à délocaliser encore plus ces atomes d'oxygène pour optimiser la structure.

Comme les hydrogènes diffusent faiblement les électrons, le LEED ne permet pas d'obtenir de renseignements sur leur organisation structurale. Pour obtenir de telles informations la diffusion élastique de neutrons s'avère être la bonne technique dès lors que l'on utilise des adsorbats deutérés (forte section efficace cohérente). Nous présentons dans ce qui suit l'étude structurale par diffraction de neutrons d'une monocouche d'eau D_2O adsorbée sur des poudres de MgO très homogènes.

IV.1.3 Diffraction de neutrons

IV.1.3.1 Synthèse et calibration de l'échantillon

Synthèse de l'échantillon

La combustion du magnésium dans l'air produit un aérosol composé de micro-particules cubiques bien cristallisées ne présentant qu'une seule face cristallographique (001). La surface spécifique de la poudre collectée après dépôt est d'environ 10 m²/g [22].

Nous avons préparé nos échantillons de poudre de MgO par combustion de tresses de rubans de magnésium (pureté 99,8 %) sous hygrométrie réduite. Nous évitons ainsi une trop grande détérioration de l'homogénéité globale de la surface due à l'adsorption de molécules d'eau. L'aérosol est ensuite collecté, puis transféré dans une cellule porte-échantillon de quartz et mis le plus rapidement possible sous vide. Il subit ensuite un traitement thermique consistant en un dégazage sous vide secondaire à une température de 950 °C pendant une vingtaine d'heures. Ce traitement permet de passiver la surface du MgO en éliminant les groupes hydroxyles qui y sont chimisorbés. L'échantillon est enfin transféré (sous atmosphère sèche) puis retraité thermiquement dans la cellule inox qui sera exposé au faisceau de neutrons.

Calibration de l'échantillon par volumétrie d'adsorption

La mesure d'une isotherme d'adsorption nous permet d'apprécier l'homogénéité de surface de l'échantillon, d'estimer sa surface spécifique et enfin de déterminer le cas échéant le mode de croissance de l'adsorbat (couche par couche, îlots 3D, ...).

Nous avons choisi d'adsorber sur MgO le méthane car il ne réagit pas avec l'échantillon, de plus il permet une étude par volumétrie d'adsorption car les pressions d'équilibre P_e de l'adsorbat sont aisément mesurables ($P_e > 10^{-3}$ Torr) à la température de l'azote liquide ($T = 77,35$ K). Madih *et al.* ont montré que pour le système CH₄ / MgO (100) nous obtenons des isothermes de type VI dites "à marches" [23]. Les marches sont caractéristiques de transitions de phase du premier ordre gaz 2D ↔ solide 2D, le mode de

condensation est du type couche par couche. La verticalité des marches nous renseigne quant à l'homogénéité de surface de la poudre.

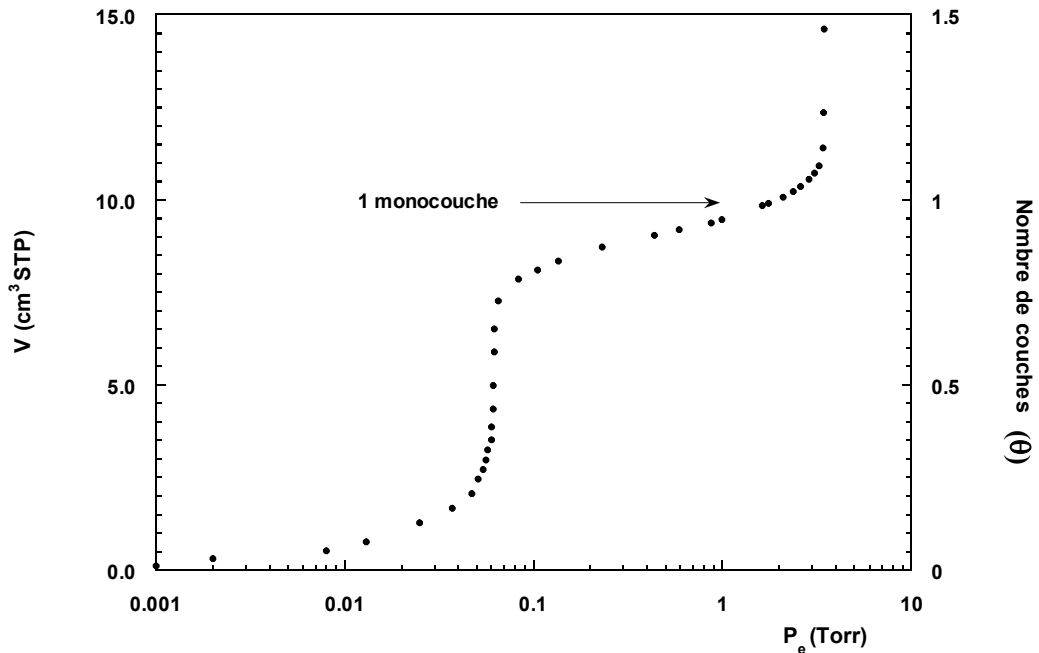


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption de $\text{CH}_4/\text{MgO}(001)$ à $T = 77,35 \text{ K}$.

L'adsorption d'une monocouche de méthane permet d'estimer le volume d'eau que l'on doit introduire pour obtenir l'équivalent d'une monocouche d'eau en surface. D'après la courbe le premier plateau, correspondant à la formation d'une monocouche de méthane ($\theta = 1$), est atteint pour une quantité adsorbée d'environ $9,9 \text{ cm}^3$ (conditions STP). Sachant que le méthane forme une monocouche de structure commensurable $p(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ avec une molécule par maille (ou $c(2 \times 2)$ avec 2 molécules / maille) [23], de plus faisant l'hypothèse qu'il y a une molécule d'eau adsorbée par site de magnésium pour la phase $p(3 \times 2)$ on en déduit qu'il faut introduire deux fois plus de molécules pour former une monocouche d'eau ($\theta_{D_2O} = 1$) sur MgO soit $19,8 \text{ cm}^3$.

IV.1.3.2 Etude de la monocouche

Dans l'exploitation d'un spectre de diffraction, il convient d'extraire la contribution de l'adsorbat du spectre brut adsorbat+substrat. Un comptage du bruit de fond (substrat

seul) est alors nécessaire, celui ci se fera dans des conditions (température, durée de comptage) assez proches de celles utilisées pour le système D₂O/MgO. Dans notre cas un comptage d'une durée de 20 h à une température $T = 190$ K a été réalisé.

Notre première expérience a consisté à introduire dans la cellule porte-échantillon l'équivalent d'une monocouche d'eau ($\theta_{D_2O} = 1 \pm 0,1$ MC). Notons que cette introduction se fait à $T = 270$ K car à cette température les pressions d'équilibre de la vapeur d'eau sont mesurables. Après avoir refroidi lentement l'échantillon à $T = 200$ K nous avons fait un comptage du signal pendant 20 h.

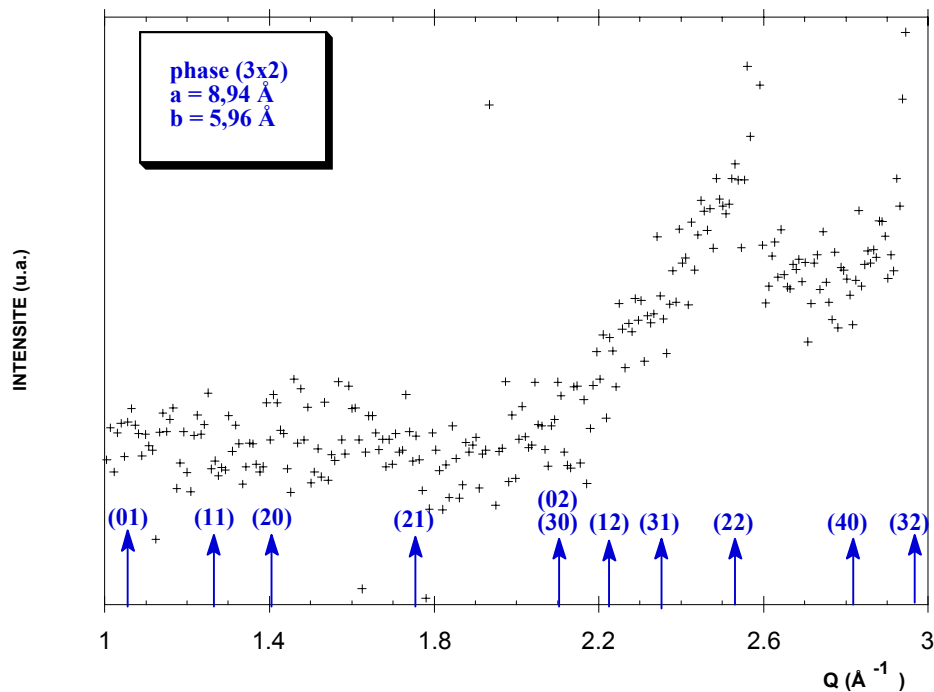


Figure IV.12 : Diagramme de diffraction pour une monocouche d'eau sur MgO (001) à $T = 200$ K. Le diffractogramme a été enregistré à l'ILL sur D1B, la contribution de la cellule porte-échantillon et du substrat est soustraite. Les positions des pics de diffraction de la structure $p(3 \times 2)$ sont montrés par des flèches.

Ce spectre différence (fig. IV.12) présente une large bosse située autour de $Q = 2,5$ Å⁻¹ et un fond continu pratiquement plat ailleurs.

D'un point de vue expérimental plusieurs techniques (cf § IV.1.1) ont montré que la phase stable à cette température a une structure $p(3 \times 2)$. Nous avons calculé les positions des pics de diffraction pour une maille de surstructure (3×2) , elles figurent sur le spectre

présenté ci-dessus. Nous constatons que de nombreux pics sont éteints et que les quatre raies situées entre $Q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ pourraient s'identifier au signal obtenu. Les raies (4 0) et (3 2) se situent en effet près du pic 3D (002) du substrat MgO ($Q = 2,98 \text{ \AA}^{-1}$), la soustraction du substrat n'étant pas parfaite nous nous abstenons de discuter sur ces raies. De même une mauvaise soustraction du pic (111) du MgO à $Q = 2,58 \text{ \AA}^{-1}$ pourrait expliquer l'existence du pic étroit. Enfin il faut noter l'extinction du faisceau (0 1) en accord avec l'existence d'un plan de glissement dans la maille élémentaire qui éteint les faisceaux (0 k) avec k impair.

Pour aller plus loin dans l'interprétation de nos résultats, nous avons simulé chacun des diffractogrammes correspondants aux différentes structures issues des calculs théoriques (cf IV.1.2.2). Pour cela nous avons mis au point au laboratoire un programme qui calcule le spectre de diffraction de phases bidimensionnelles adsorbées sur des poudres en utilisant le formalisme mis au point par Stephens *et al.* [24]. Chacune de ces simulations de spectres est comparée aux diffractogrammes obtenus expérimentalement.

Pour la structure issue des potentiels semi-empiriques nous avons calculé deux spectres de poudre pour des longueurs de cohérence L de 30 et 100 \AA (figure IV.13). En augmentant L nous réussissons à déconvoluer les pics de diffraction et ainsi voir le poids relatif de chacun d'entre eux. L'accord expérience-théorie n'est pas très bon car la réflexion (30) ou (02) à $Q = 2,1 \text{ \AA}^{-1}$ est intense. Un tel vecteur d'onde correspond à une distance de 2,98 \AA dans le réseau direct, ce qui s'identifie bien au modèle semi-empirique où les molécules d'eau sont adsorbées quasiment en sites Mg distants eux aussi de 2,98 \AA .

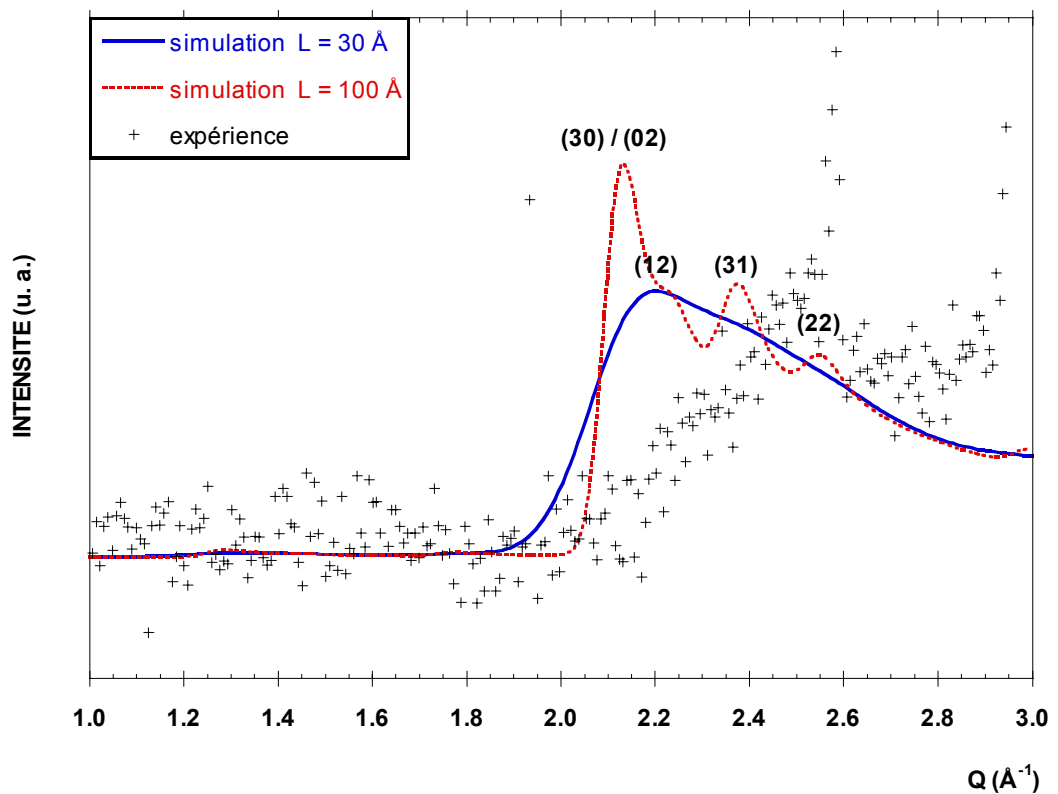


Figure IV.13 : Simulations de spectres de poudre pour la phase $p(3 \times 2)$, la structure est issue des calculs de potentiels semi-empiriques à $T = 0$ K, influence de la longueur de cohérence L ($L = 30$ Å et $L = 100$ Å)

Remarques :

- . ce modèle permet d'éteindre l'ensemble des réflexions situées à $Q \leq 1,9$ Å⁻¹
- . le calcul séparé des raies (02) et (30) montre qu'elles sont quasiment équivalentes

Comme nous l'avons indiqué au § IV.1.2.2 le calcul en D.M. (potentiels semi-empiriques) montre que la structure $p(3 \times 2)$ est la plus stable à $T = 200$ K [8]. Le calcul du spectre de poudre à partir de cette structure a été entrepris, nous avons considéré pour cela la "super maille" (12x12) avec les 144 molécules.

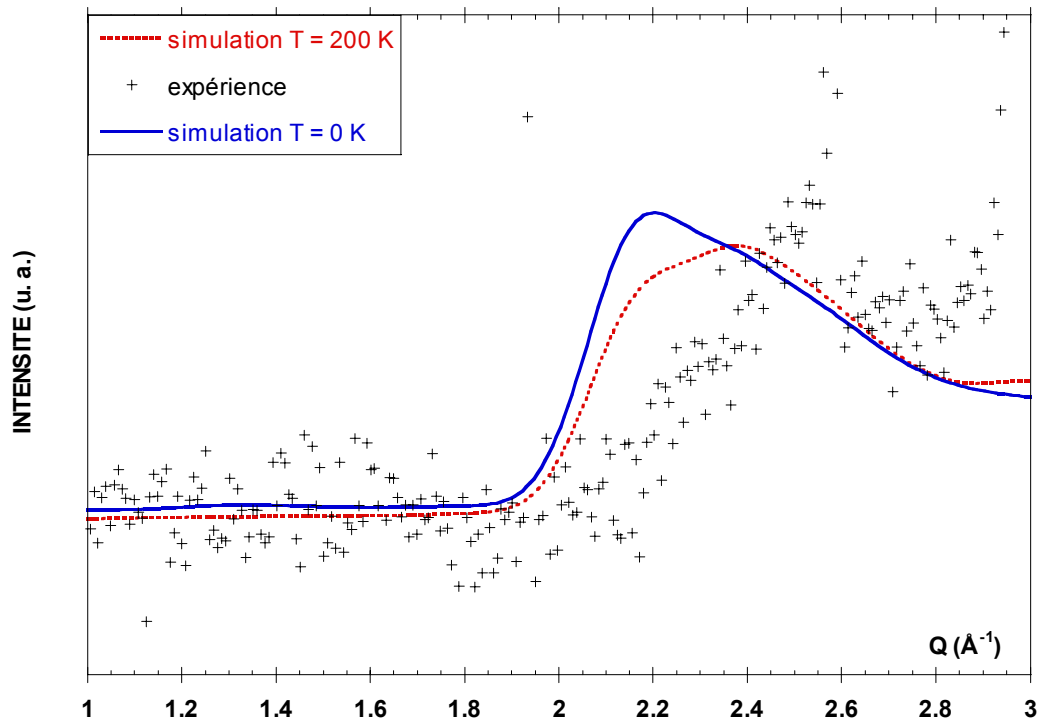


Figure IV.14 : Simulations de spectres de poudre pour la phase $p(3 \times 2)$ issue des calculs de potentiels semi-empiriques pour $L = 30 \text{ \AA}$, influence de la température

La figure IV.14 confirme que les deux structures issues des calculs semi-empiriques ne sont pas très différentes, en effet les deux simulations de spectres de poudre à $T = 0 \text{ K}$ et $T = 200 \text{ K}$ sont quasiment superposables.

En revanche le modèle issu des calculs *ab initio* conduit à un diffractogramme qui s'ajuste mieux à notre spectre expérimental (figure IV.15). Pour essayer de comprendre pourquoi ce modèle a donné de meilleurs résultats nous avons comparé les diffractogrammes calculés pour $L = 30 \text{ \AA}$ et $L = 100 \text{ \AA}$, ils permettent en effet de voir quelles sont les raies les plus intenses. D'après la figure IV.15 il ressort clairement que c'est la raie (31) qui est prépondérante pour ce modèle. La raie (30) ou (02) a disparu par rapport au modèle précédent (figure IV.13). Là encore si on regarde de près la représentation moléculaire décrite au § IV.1.2.2 b) il paraît clair que les molécules sont en moyenne délocalisées des sites Mg. Autrement dit la périodicité $2,98 \text{ \AA}$ entre les molécules d'eau n'est plus respectée; la réflexion correspondante à $Q = 2,1 \text{ \AA}^{-1}$ est atténuée.

Le diffractogramme de la figure IV.16 est calculé à partir de la structure issue des calculs *ab-initio* à $T \approx 200 \text{ K}$ dans laquelle les molécules d'eau s'adsorbent quasiment en sites Mg (cf IV.1.2.2 b).

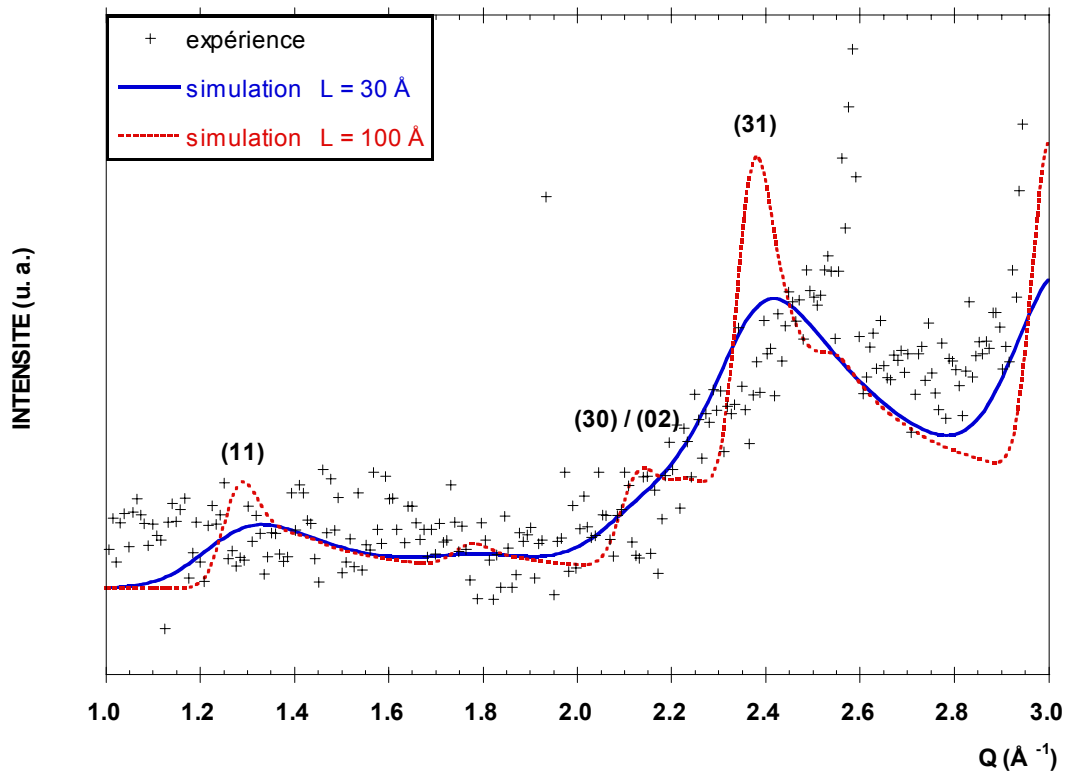


Figure IV.15 : Simulation du spectre de poudre pour la phase $p(3 \times 2)$ issue des calculs *ab initio* à $T = 0 \text{ K}$, influence de la longueur de cohérence L ($L = 30 \text{ \AA}$ et $L = 100 \text{ \AA}$)

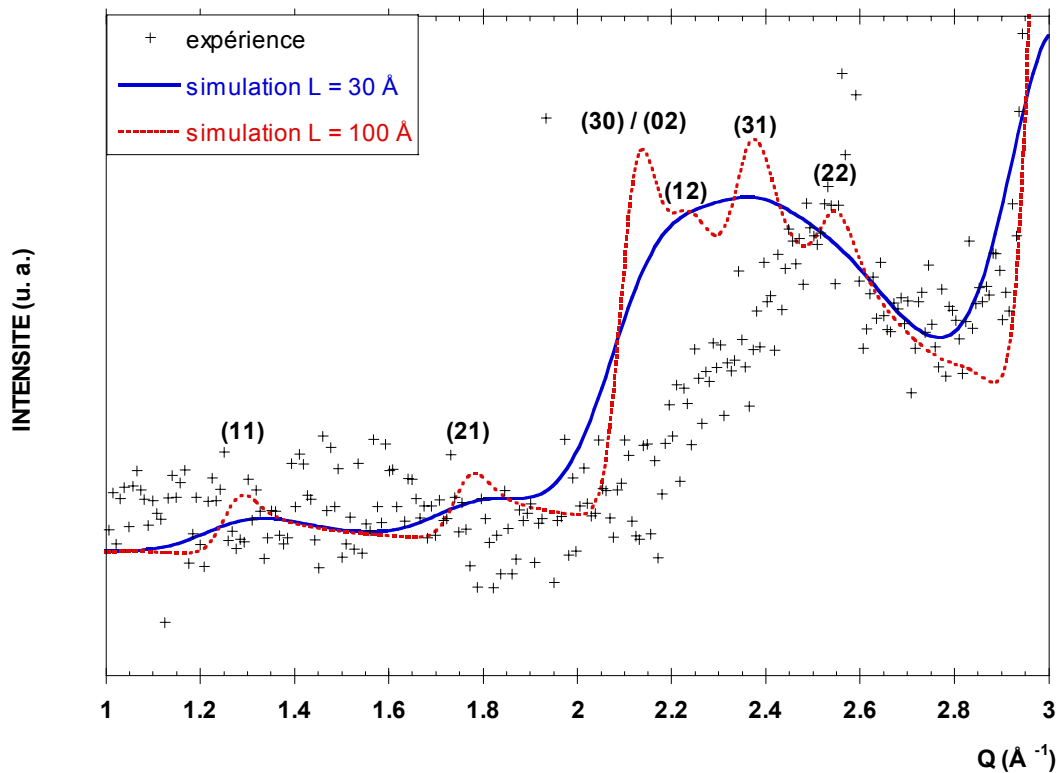


Figure IV.16 : Simulations de spectres de poudre pour la phase $p(3 \times 2)$ issue des calculs *ab initio* en Dynamique Moléculaire, influence de la longueur de cohérence L ($L = 30 \text{ \AA}$ et $L = 100 \text{ \AA}$)

Nous avons représenté sur la figure IV.16 deux simulations qui correspondent à des longueurs de cohérence L de 30 et 100 Å. Le pic (02) ou (30) est intense, il traduit une fois de plus que les molécules d'eau sont dans cette structure peu déplacées par rapport aux sites Mg de surface.

L'ensemble des résultats obtenus en diffraction de neutrons vient renforcer l'hypothèse déjà formulée au paragraphe précédent. Nous avons montré en effet que les structures en monocouches dans lesquelles les **atomes d'oxygène** étaient déplacés des sites Mg donnaient les meilleurs accords expérience-théorie avec le programme TENSOR LEED. La diffraction de neutrons vient confirmer et compléter cette idée. Elle montre aussi que les diffractogrammes simulés à partir de structures dans lesquelles les **molécules d'eau** sont déplacées des sites Mg s'ajustent bien avec les diagrammes de diffraction obtenus expérimentalement.

Remarque :

La faible longueur de cohérence trouvée dans cette analyse peut paraître surprenante pour une phase commensurable ordonnée. Nous écartons a priori l'idée d'une faible longueur de cohérence due à un effet de taille des microcubes de MgO. En effet, des expériences de diffraction de neutrons sur des monocouches adsorbées sur les mêmes poudres de MgO ont montré l'apparition de phases bidimensionnelles ordonnées avec une longueur de cohérence de 200-300 Å [25, 26]. Nous pensons plutôt que cela peut être dû à la réactivité de l'eau avec la surface (001) du MgO qui est plus importante à température ambiante. Nous rappelons que durant l'introduction de l'eau, nous devons augmenter la température de l'échantillon à $T = 270$ K pour mesurer précisément la pression de vapeur de D_2O dans notre système volumétrique d'adsorption. Il a été suggéré dans un travail récent de FTIR que l'eau peut être à la fois physisorbée et chimisorbée à cette température, même sur des poudres de MgO très homogènes [27]. Ces résultats sont confirmés par la forme des isothermes volumétriques d'adsorption/désorption mesurées à $T = 270$ K sur des poudres de MgO (001) [28]. Ce travail montre que l'adsorption de l'eau est irréversible puisque les branches d'adsorption et de désorption forment une large boucle d'hystérèse. Cela signifie que des espèces (groupes $-OH$?) sont chimisorbées sur la surface (001) du MgO durant l'adsorption de l'eau. D'autres études expérimentales plus récentes effectuées à température ambiante par XPS [29, 30], HREELS [30], et PES [31] sur des monocristaux de MgO clivés sous ultraviolet ont montré que l'eau ne réagit pas seulement avec les défauts

de surface mais aussi avec les terrasses (001) conduisant à une dissociation des molécules H₂O et à l'apparition de groupes hydroxyles OH chimisorbés en surface. De plus des calculs *ab initio* menés à T = 0 K et à température finie montrent également une dissociation de quelques molécules d'eau (dans la monocouche p(3x2)) adsorbées sur une surface de MgO sans défaut avec une formation de groupes OH. En prenant en compte tous ces travaux, la faible longueur de cohérence peut être expliquée par la réduction de la taille des domaines uniformes sur lesquels la monocouche peut se former.

Après avoir identifié le diffractogramme expérimental obtenu à T = 200 K comme la signature d'une monocouche ordonnée de symétrie p(3x2) nous avons étudié l'effet de la température sur cette structure. Malgré un rapport signal/bruit plus faible (temps de comptage inférieur) la figure IV.17 a) montre que le signal de la monocouche reste identique à T = 273 K. Ce résultat est tout à fait conforme aux prévisions de Marmier *et al.*[8] montrant que la phase p(3x2) reste stable même jusqu'à température ambiante.

L'étape suivante de ce travail était de voir si la poudre de MgO permettait de faire croître des films de glace plus épais et d'en déterminer ensuite la structure par diffraction de neutrons.

IV.1.3.3 Formation d'un film épais [32]

L'expérience consiste à augmenter progressivement le degré de recouvrement θ_{D_2O} et à contrôler la structure du film en mesurant des diffractogrammes à différentes températures.

La figure IV.17 b) montre un diffractogramme enregistré à T= 273 K pour un degré de recouvrement $\theta_{D_2O} = 4 \pm 0,2 MC$. Le spectre est interprété comme la somme de deux larges pics situés à $Q = 1,85 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q = 2,56 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Le premier pic correspond à l'eau liquide 3D ($Q = 1,95 \text{ \AA}^{-1}$ at T = 273 K [33]), il est légèrement décalé vers les faibles valeurs de Q. Le second est dû à la monocouche p(3x2) étudiée au paragraphe précédent.

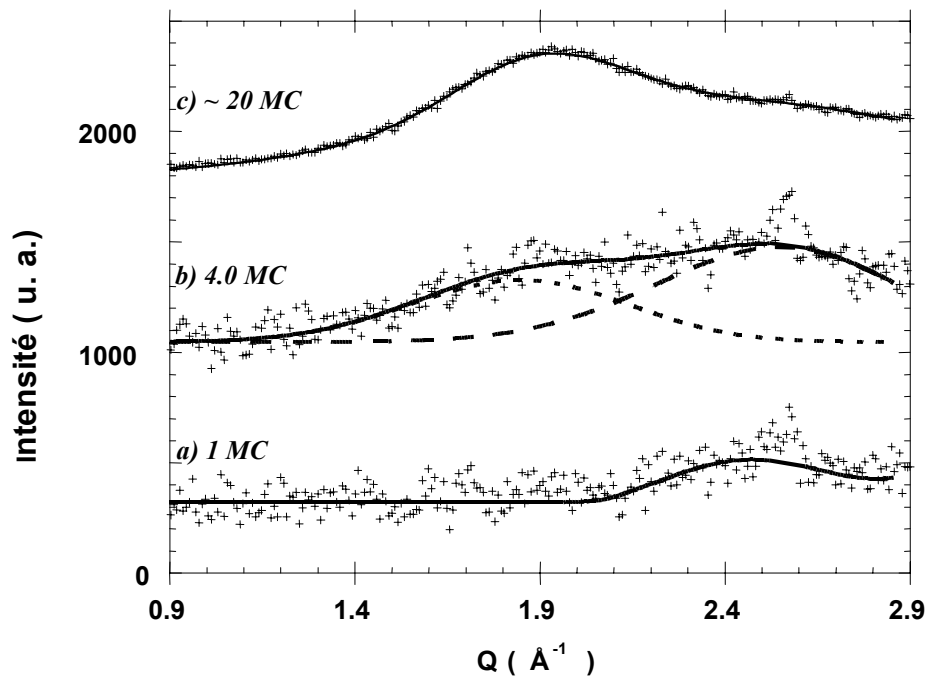


Figure IV.17 : Diffractogrammes enregistrés à l'ILL sur D1B. La mesure est effectuée à $T = 273$ K pour un film de θ_{D_2O} monocouches (MC) de D_2O adsorbées sur MgO (001). (a) $\theta_{D_2O} = 1 \pm 0,1$ MC, (b) $\theta_{D_2O} = 4 \pm 0,2$ MC, la ligne pleine correspond à la superposition d'un pic large centré à $Q = 2,56 \text{ \AA}^{-1}$ (ligne en pointillés longs) due à la phase solide $p(3 \times 2)$ et un autre pic large centré à $Q = 1,85 \text{ \AA}^{-1}$ (ligne en pointillés courts) due à la phase liquide, (c) $\theta_{D_2O} \approx 20$ MC, le pic large à $Q = 1,91 \text{ \AA}^{-1}$ est la signature de l'eau liquide 3D.

Ce résultat est en accord avec les travaux de A. Marmier *et al.* [8] qui montrent qu'à $T = 300$ K, et pour des degrés de recouvrement $\theta_{H_2O} \geq 1$, le système $H_2O / MgO (001)$ est constitué d'une monocouche ordonnée de symétrie $p(3 \times 2)$ recouverte d'un film de structure de type liquide. A plus basse température (150 K) ce film s'arrange, au dessus de la phase (3×2) , en bicouches de glace qui ont une structure de type glace hexagonale I_h . Ces prévisions sont confirmées par une étude expérimentale menée récemment sur G-61 (LLB, Saclay) qui montre qu'à $T = 190$ K et pour $\theta_{D_2O} = 4 \pm 0,2$ MC la monocouche $p(3 \times 2)$ coexiste avec la glace hexagonale (figure IV.18).

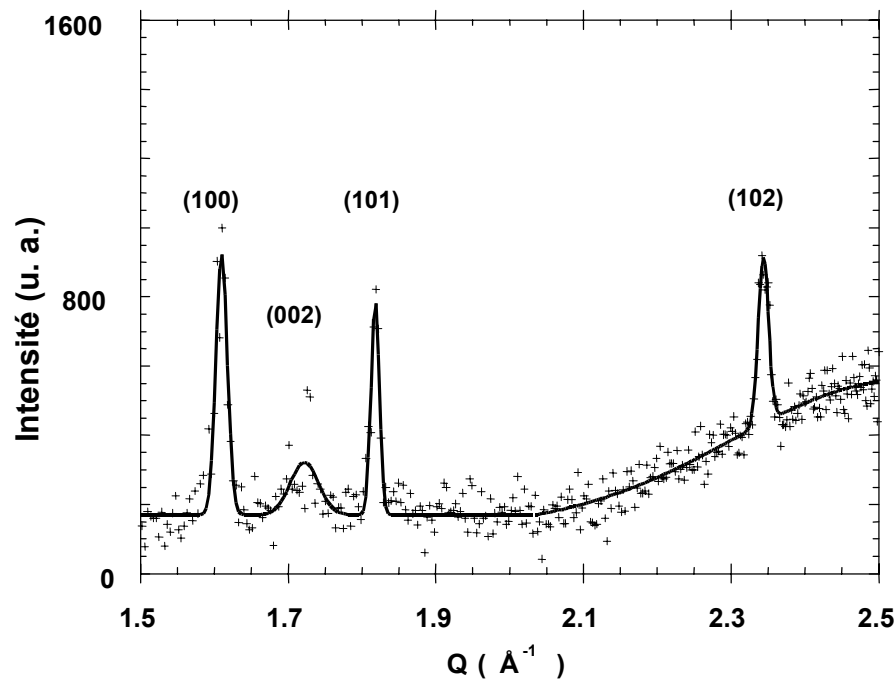


Figure IV.18 : Diffractogrammes enregistrés au LLB sur G-61. La mesure est effectuée à $T = 190 \text{ K}$ pour un film de $\theta_{D_2O} = 4 \pm 0,2 \text{ MC}$ adsorbées sur $\text{MgO} (001)$. Les pics étroits correspondent à ceux de la glace I_h , la bosse centrée à $Q = 2,5 \text{ Å}^{-1}$ provient de la monocouche $p(3 \times 2)$.

La coexistence de la phase monocouche et de la glace volumique a été observée également sur le même instrument à d'autres températures ($T = 220 \text{ K}$ et $T = 250 \text{ K}$). Néanmoins il est important de remarquer que les intensités et les largeurs relatives de ces pics de diffraction sont différentes de celles trouvées pour la glace I_h volumique [34]. Nous pensons que cela provient d'une anisotropie du mode de croissance de la glace due à des contraintes induites par le substrat MgO . Cette hypothèse est confirmée par l'élargissement du pic (002) par rapport aux autres pics. Ainsi nous pensons avoir des cristallites de glace assez minces suivant la direction $[001]$ ($L \approx 200 \text{ Å}$) ayant un plan basal (0001) plus étendu ($L \approx 400 \text{ Å}$). Nous écartons un effet de texture qui donnerait le même élargissement pour tous les pics, de plus un tel effet paraît improbable vu la forme cubique des cristallites de MgO .

Enfin, nous présentons sur la figure IV.17 (c) un diffractogramme enregistré à $T = 273 \text{ K}$ pour 20 couches d'eau adsorbées sur $\text{MgO} (001)$. Ce diagramme présente un large

pic centré à $Q = 1,91 \pm 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à l'eau liquide 3D [33] avec une longueur de cohérence de 18 \AA . Après avoir refroidit l'échantillon à $T = 200 \text{ K}$ nous enregistrons le diffractogramme de la figure IV.19. Les positions des pics de diffraction correspondent à ceux de la glace I_h [34] avec une longueur de cohérence d'environ 400 \AA .

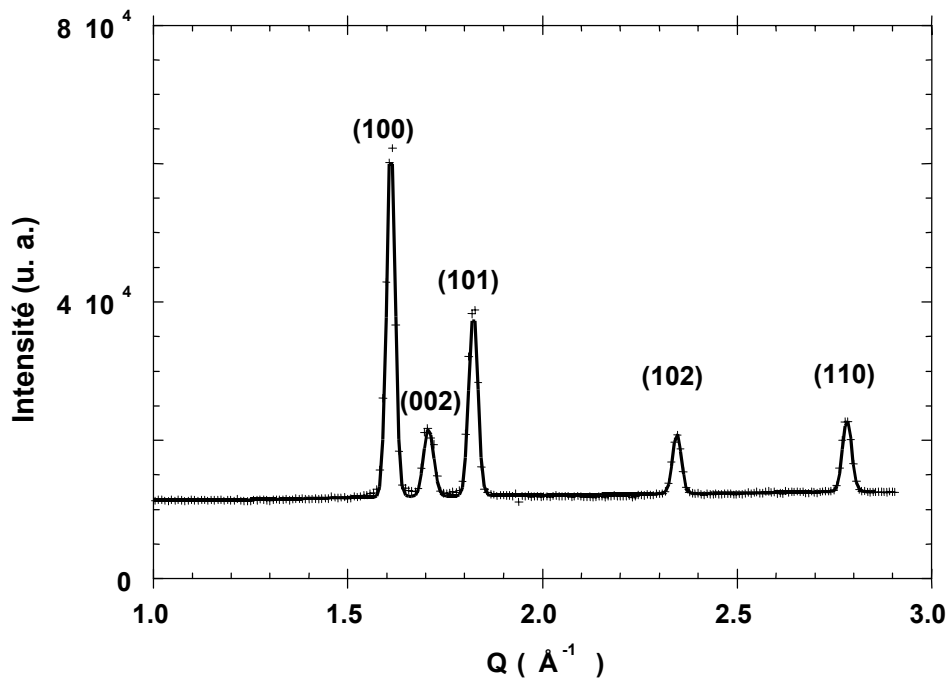


Figure IV.19 : Diffractogrammes enregistrés à l'ILL sur D1B. La mesure est effectuée à $T = 200 \text{ K}$ pour un film de $\theta_{D_2O} \approx 20 \text{ MC}$ adsorbées sur $\text{MgO} (001)$. Les pics correspondent à ceux de la glace I_h [33].

IV.2 Etude dynamique par diffusion quasiélastique de neutrons

IV.2.1 Introduction

La dynamique de la glace est un sujet particulièrement intéressant non seulement d'un point de vue fondamental mais aussi de part les nombreuses implications de la glace sur notre environnement. Depuis les 10 dernières années il est apparu clairement que la glace jouait un rôle important dans la chimie de l'atmosphère [35, 37]. De nombreuses interactions gaz/glace sont catalysées par la surface de la glace, l'exemple le plus connu est l'activation des composés chlorés qui mène à la destruction de l'ozone stratosphérique polaire [38]. La préfusion de surface de la glace facilite l'incorporation de ces gaz traces dans le volume de la glace [37].

Bien que le débat sur la température de fusion de la surface de la glace ne soit pas nouveau, il est toujours controversé, à la fois d'un point de vue expérimental et théorique. Dans un article de revue, Dash *et al.* [39] décrit les mécanismes régissant cette préfusion de surface et fait le point sur les nombreux travaux expérimentaux réalisés (rayons X, RMN, ellipsométrie,...). Il montre qu'une phase liquide existe à la surface de la glace, cependant de larges écarts de température sont observés suivant la sonde utilisée et les conditions expérimentales. Récemment, de nombreux travaux théoriques (dynamique moléculaire) ont porté sur le processus de fusion de la glace [40, 45]. Les même incertitudes apparaissent quant à la température de formation et à l'épaisseur d'une phase quasi-liquide à la surface de la glace.

Pour contribuer à ce débat nous avons entrepris des expériences de diffusion quasiélastique de neutrons sur les films de glace I_h décrits d'un point de vue structural au paragraphe précédent. Une étude dynamique sur des films minces est intéressante non seulement d'un point de vue fondamental mais parce qu'elle permet aussi de comparer nos résultats à ceux issus de calculs en dynamique moléculaire sur des systèmes de taille équivalente, encore raisonnable pour la simulation [46].

IV.2.2 Etude dynamique

Nous avons mesuré des spectres de diffusion quasiélastique à différentes températures : $T = 190, 250, 265$ et 270 K, intéressantes pour la chimie atmosphérique.

A $T = 190$ K la figure IV.20 montre qu'il n'y a pas de mobilité de translation dans le film de glace de 5 couches déposé sur MgO. En effet, aux faibles valeurs de Q , aucun élargissement du pic élastique en fonction du vecteur de diffusion n'est observé. Nous avons vu au chapitre III que dans ces conditions seul le mouvement de translation est mesuré et la contribution de rotation dans l'élargissement du pic quasiélastique est fondue dans le bruit de fond. Néanmoins s'il existe un mouvement de translation des molécules de notre échantillon, l'élargissement quasiélastique qu'il engendre est inférieur à la résolution instrumentale et le coefficient de diffusion associé est inférieur à $1.10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

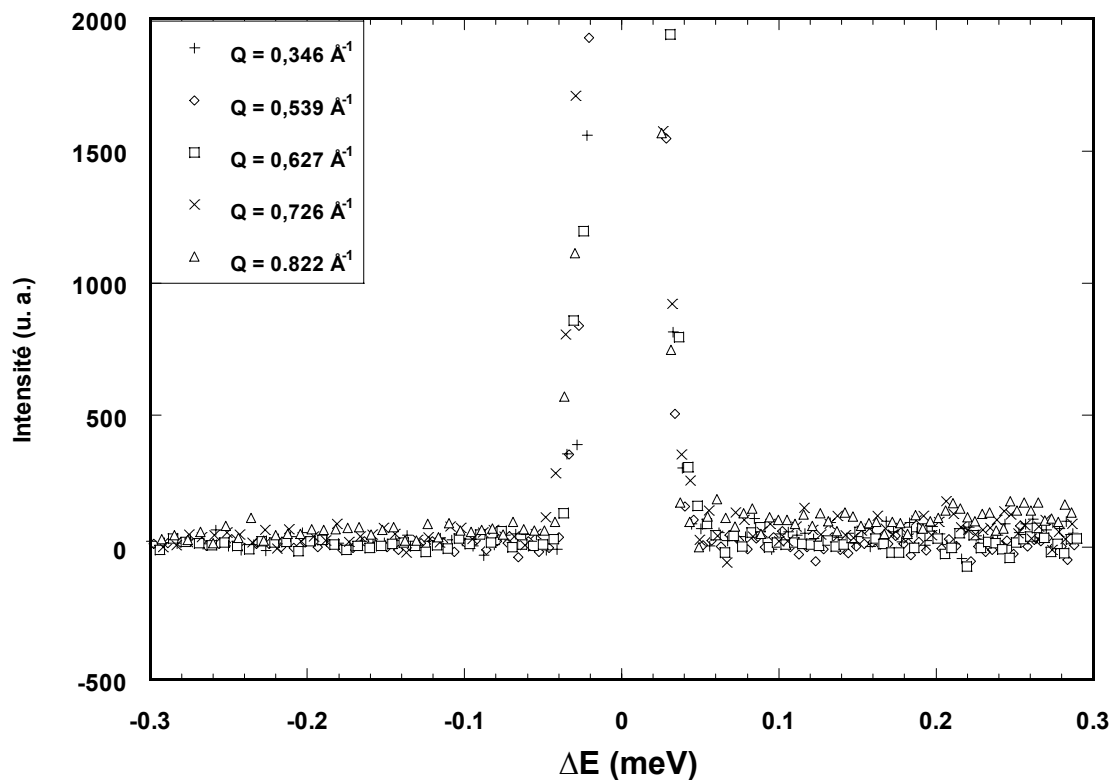


Figure IV.20 : Evolution de l'élargissement quasiélastique aux faibles valeurs de Q . Le signal provient d'un film de glace de 5 monocouches d'eau adsorbé sur MgO (001). La mesure est effectuée à $T = 190$ K.

Ainsi nous pensons que le film de glace déposé sur MgO (001) est solide à $T = 190$ K, l'élargissement quasiélastique enregistré aux grandes valeurs de Q peut s'expliquer par un mouvement de rotation isotrope avec un faible coefficient de diffusion de $D_r = 4 (\pm 0,5)$

10^9 s^{-1} . A $T = 250 \text{ K}$ aucune mobilité de translation n'est mesurée. La figure IV.21 présente l'évolution du signal quasiélastique en fonction du vecteur de diffusion. Aucun élargissement n'est mesuré à cette température, les faibles ailes observées au pied du pic élastique aux plus grandes valeurs de Q (voir figure IV.23 b)) sont interprétées comme un mouvement de rotation isotrope des molécules avec un coefficient de diffusion de $D_r = 4 (\pm 0,5) 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Nous n'avons mesuré une mobilité qu'à partir de $T \geq 265 \text{ K}$. La figure IV.22 montre l'évolution du signal QENS en fonction du vecteur de diffusion à $T = 270 \text{ K}$. L'élargissement du pic élastique à cette température et à $T = 265 \text{ K}$ correspond à un coefficient de diffusion de translation D_t de $1,5 (\pm 0,5) 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La proportion de liquide trouvée à $T = 265 \text{ K}$ est d'environ $25 (\pm 5) \%$, et environ $35 (\pm 5) \%$ à $T = 270 \text{ K}$. Le coefficient de diffusion rotatoire D_r augmente avec la température puisque le meilleur ajustement à $T = 265 \text{ K}$ est obtenu avec $D_r = 6,5 (\pm 1) 10^9 \text{ s}^{-1}$ et $D_r = 1,2 (\pm 0,2) 10^{10} \text{ s}^{-1}$ à $T = 270 \text{ K}$.

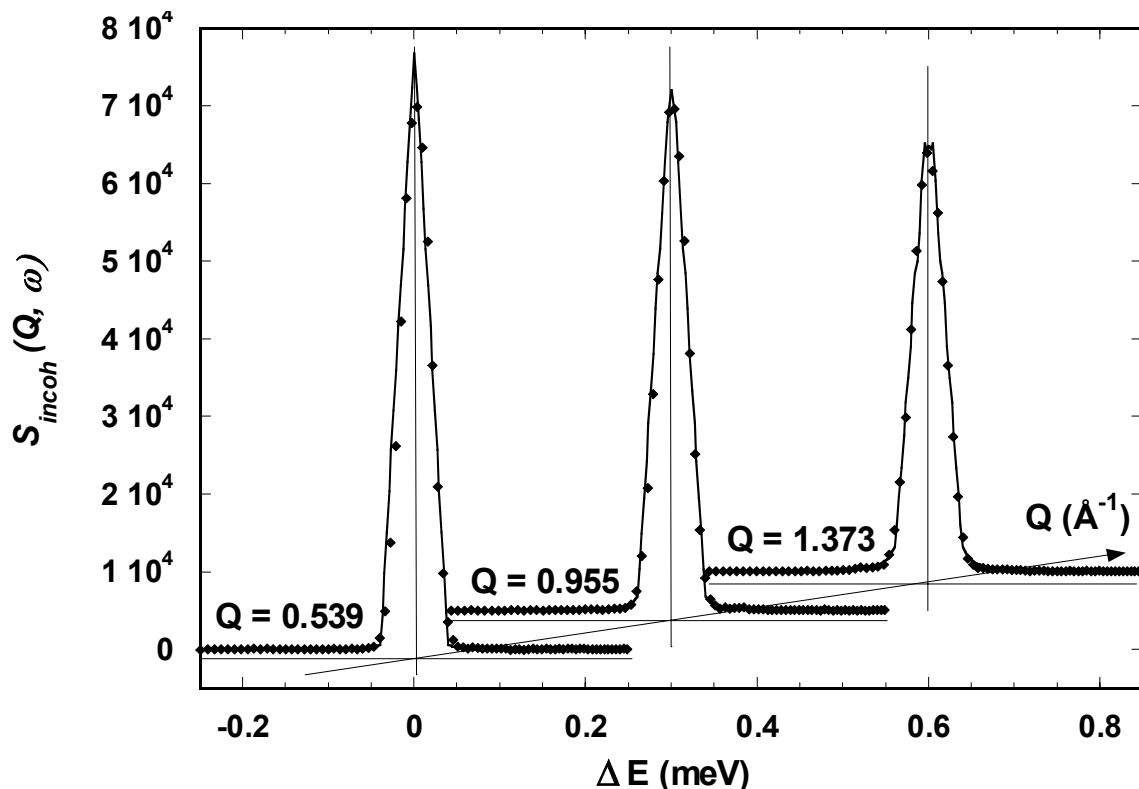


Figure IV.21 : Evolution du signal quasiélastique en fonction de Q . La mesure est effectuée à $T = 250 \text{ K}$ pour un film de glace de 5 monocouches d'eau déposé sur MgO (001). Les résultats expérimentaux sont représentés par des points, l'ajustement est calculé à partir d'un modèle convoluant la translation et la rotation.

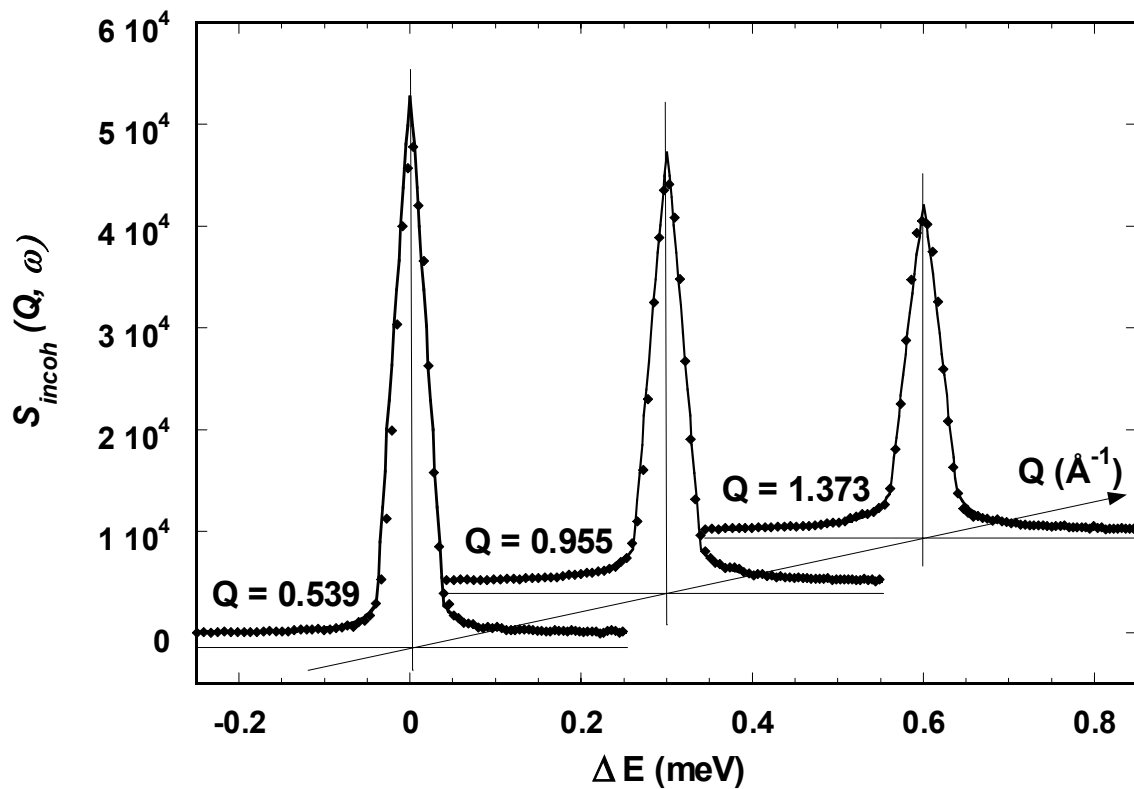


Figure IV.22 : Evolution du signal quasiélastique en fonction de Q . La mesure est effectuée à $T = 270 \text{ K}$ pour un film de glace de 5 monocouches d'eau déposé sur MgO (001). Les résultats expérimentaux sont représentés par des points, l'ajustement est calculé à partir d'un modèle convoluant la translation et la rotation.

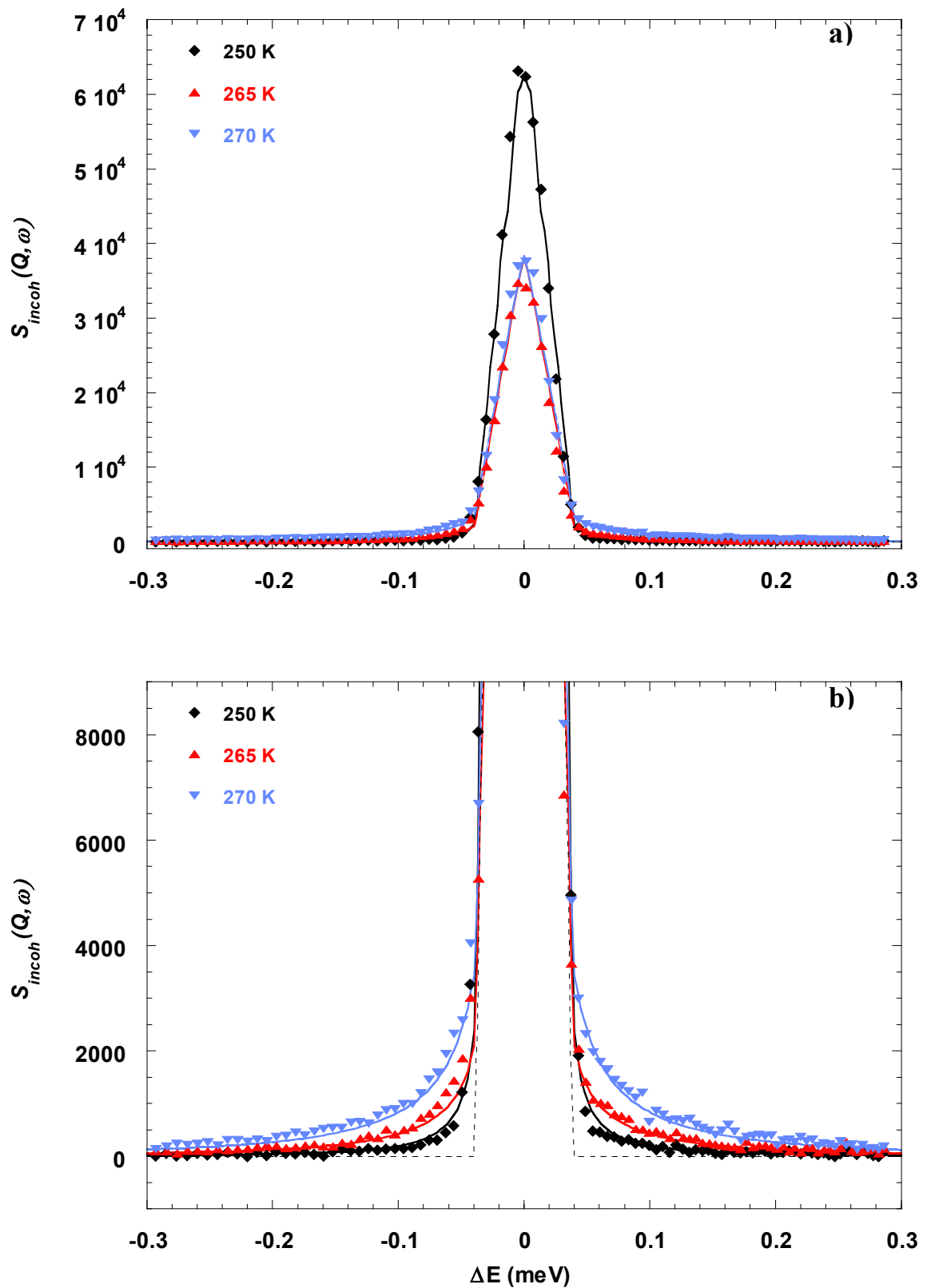


Figure IV.23 : Evolution de l'élargissement quasiélastique pour $Q = 1,110 \text{ \AA}^{-1}$. La mesure est effectuée à $T = 250 \text{ K}$, 265 K et 270 K sur un film de glace de 5 couches déposé sur MgO (001). La ligne en pointillé représente la résolution expérimentale. Les résultats expérimentaux sont représentés par des points, l'ajustement est calculé à partir d'un

modèle convoluant la translation et la rotation. La figure b) représente un zoom de la figure a), elle permet d'observer l'élargissement quasiélastique en fonction de la température. La ligne en pointillé correspond à la résolution instrumentale.

Pour comparer nos résultats aux coefficients de diffusion trouvés dans la littérature nous avons comparé dans le tableau IV.4 les valeurs mesurées par Chen *et al.* pour l'eau liquide surfondue [47] à nos données expérimentales. Nous reportons également les valeurs calculées par C. Toubin *et al.* [46] pour un film de glace de 5 couches d'eau adsorbées sur MgO (001).

D_t ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) D_r (10^{11} s^{-1})	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$ nos valeurs	< 0,1 (190K)	< 0,1 (250K)	1,5 (265K)	1,5 (270K)
		0,04 (190K)	0,04 (250K)	0,065 (265K)	0,12 (270 K)
D_t ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) D_r (10^{11} s^{-1})	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$ Chen <i>et al.</i>	-	0,42 (253K)	0,70 (263K)	1,25 (278K)
		0,26 (190K)	0,83 (250K)	1,03 (265K)	1,10 (270K)
D_t ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) D_r (10^{11} s^{-1})	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$ Toubin <i>et al.</i>	< 0,1 (190K)	< 0,1 (220K)	1,0 (250 K)	2,0 (270K)
		0,007 (190K)	0,08 (220K)	0,5 (250K)	-

Tableau IV.4 : comparaison des valeurs des coefficients de diffusion translationnels et orientationnels trouvées par DQEN à des valeurs tirées de la littérature [47] et d'autres calculées en dynamique moléculaire [46].

Les coefficients de translation mesurés par Chen *et al.* [47] pour l'eau liquide surfondue sont de l'ordre de grandeur de ceux que nous avons trouvés à $T \geq 265 \text{ K}$. Expérimentalement la partie mobile trouvée dans notre échantillon est de 25 % à $T = 265 \text{ K}$ et 35 % à $T = 270 \text{ K}$, comme le film de glace est constitué de 5 couches cela correspond à environ 1 voire 2 couches ayant une mobilité proche de l'eau liquide. Les simulations en

dynamique moléculaire [46] montrent également qu'une transition solide/liquide apparaît dès 230 K pour un film de glace de 5 couches supporté sur MgO (001). En réalité, en surface, une couche quasi-liquide apparaît à plus basse température (220 K). Si on considère un décalage en température d'environ 30 à 40 K nos résultats sont comparables aux calculs en DM, il en est de même pour les valeurs des coefficients de diffusion rotatoire D_r . Ce décalage peut s'expliquer par le choix du type de potentiel utilisé pour décrire les interactions entre les molécules d'eau. Le modèle TIP4P choisi semble le plus adéquat pour décrire la glace et l'eau liquide [43] mais conduit généralement à un décalage de la température de fusion de la glace d'environ +30 à +40 K.

B) CROISSANCE DE FILMS DE GLACE SUR BaF₂ (111)

La partie A) montre que les poudres de MgO sont de bons substrats pour la croissance de films de glace et que la diffusion neutronique est bien appropriée pour l'étude des substrats finement divisés.

Nous disposons au laboratoire de techniques complémentaires fonctionnant sous ultraviolet (chapitre II), qui nécessitent de travailler à faible pression et sur monocristal. Pour obtenir une croissance épitaxiale de films de glace il est préférable de choisir une surface qui présente une symétrie hexagonale et un faible désaccord paramétrique avec la paramètre de maille de la glace I_h . BaF₂ (111) présente un désaccord de 3 %, il a été choisi comme substrat pour entreprendre des études préliminaires d'adsorption de films de glace sur monocristal. De plus étant transparent en infrarouge il permet de réaliser des études complémentaires en FTIR par transmission.

IV.1 Caractérisation de la surface du BaF₂ (111)

IV.1.1 Diffraction d'électrons lents (LEED)

Le clivage du monocristal de BaF₂ (111) s'effectue sous U.H.V. (1.10^{-9} Torr), on le transfère ensuite dans l'enceinte ultravide ($P = 2.10^{-10}$ Torr) puis on le place face au LEED. La figure IV.1 montre un cliché LEED pour une énergie des électrons $E = 149,83$ eV. Ce diagramme est de bonne qualité, les taches sont ponctuelles et montrent clairement à cette énergie une symétrie hexagonale, le fond continu est très faible. La symétrie de rotation de la figure de diffraction varie lorsqu'on change l'énergie des électrons incidents. Les six taches de l'hexagone central entourant la tache spéculaire (0 0) n'ont pas toujours la même intensité. Parfois l'un des triangles ayant pour sommet la tache (1 0) (schématisé en trait plein sur la figure IV.1) est plus lumineux sur l'écran que celui dont un des sommets est la tache (0 1) (schématisé en trait pointillé). Ainsi il existe des domaines d'énergie où l'un des triangles est plus intense que l'autre. La figure IV.2 représente la variation de l'intensité de chacun de ces triangles en fonction de l'énergie des électrons incidents.

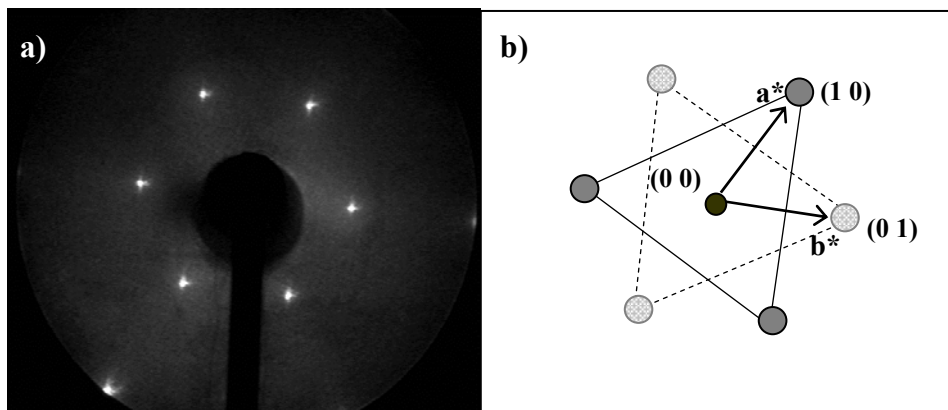


Figure IV.1 : a) diagramme de diffraction de la surface (111) du BaF₂ après clivage sous ultravide, cliché obtenu pour $E = 149,83$ eV. b) \mathbf{a}^* et \mathbf{b}^* désignent les vecteurs du réseau réciproque, les deux symétries ternaires sont matérialisées par des triangles en trait plein et pointillé.

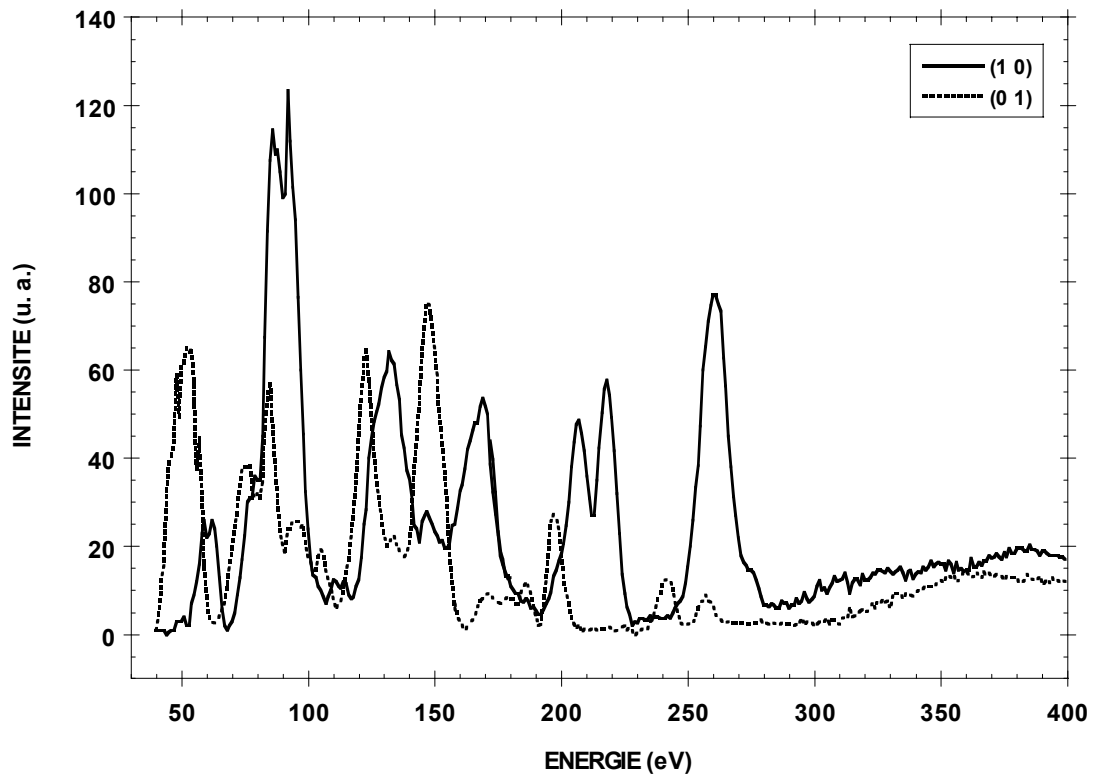


Figure IV.2 : courbes $I(V)$ des deux symétries ternaires, $(1\ 0)$ désigne l'intensité moyenne des 3 taches du triangle schématisé en trait plein sur la figure IV.1, $(0\ 1)$ désigne l'intensité moyenne des 3 taches du triangle schématisé en trait pointillé.

Ces courbes $I(V)$ ont été obtenues à température ambiante sur un cristal fraîchement clivé, le domaine en énergie exploré va de 40 à 400 eV par pas de 1 eV. On note à énergie croissante l'existence de domaines où l'intensité de l'un des triangles domine (symétrie ternaire), puis des plages d'énergie où les triangles ont la même intensité (intersection des courbes I_{10} et I_{01} , symétrie hexagonale), puis des régions où l'intensité de l'autre triangle est la plus intense (symétrie ternaire).

IV.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Le cristal de BaF₂ est clivé à l'air puis examiné au microscope AFM en mode contact.

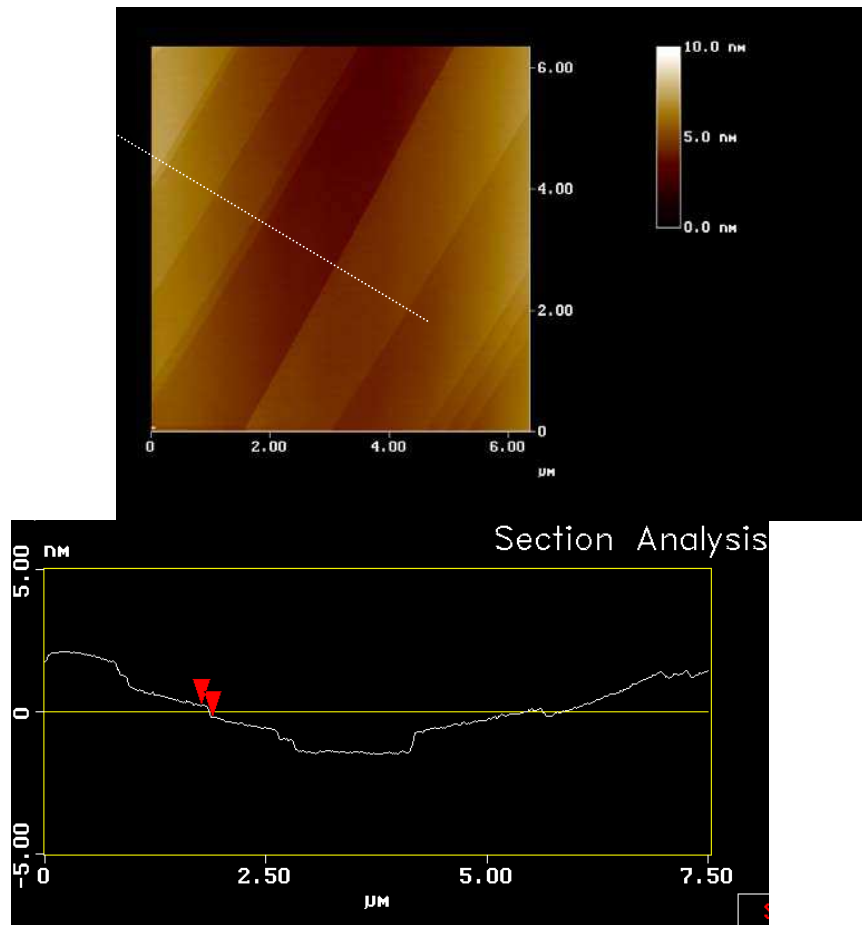


Figure IV.3 : a) Image AFM de la surface de $BaF_2(111)$ clivé à l'air. b) profil de surface

Il présente une surface très plane à l'échelle atomique puisque la hauteur de marche séparant les terrasses est d'environ 4 Å (hauteur entre les deux points sur le profil de la figure IV.3). De plus les terrasses sont très larges, elles mesurent en moyenne 1 μm.

IV.2 Adsorption de l'eau

Dans un premier temps nous avons choisi d'étudier, par diffraction d'électrons lents, la cinétique d'adsorption de films minces d'eau sur la surface (111) du BaF_2 . Nous avons vu en effet au chapitre II qu'il était possible de tracer une isotherme cinétique en mesurant l'atténuation des taches LEED du substrat au cours de l'adsorption. Comme la face (111) du fluorure de Baryum présente en LEED deux symétries ternaires nous avons suivi l'évolution de chacune d'entre elles au cours du temps (figure IV.4). L'isotherme est mesurée à $T = 160$ K et $P_{H_2O} = 5.10^{-9}$ Torr sur un cristal fraîchement clivé. Dans ces conditions la pression de vapeur d'eau est environ 100 fois inférieure à la pression de

vapeur saturante (P_0), on évite la formation de glace volumique. L'isotherme de la figure IV.4 a été obtenue pour une énergie du faisceau d'électrons de $E = 129,8$ eV.

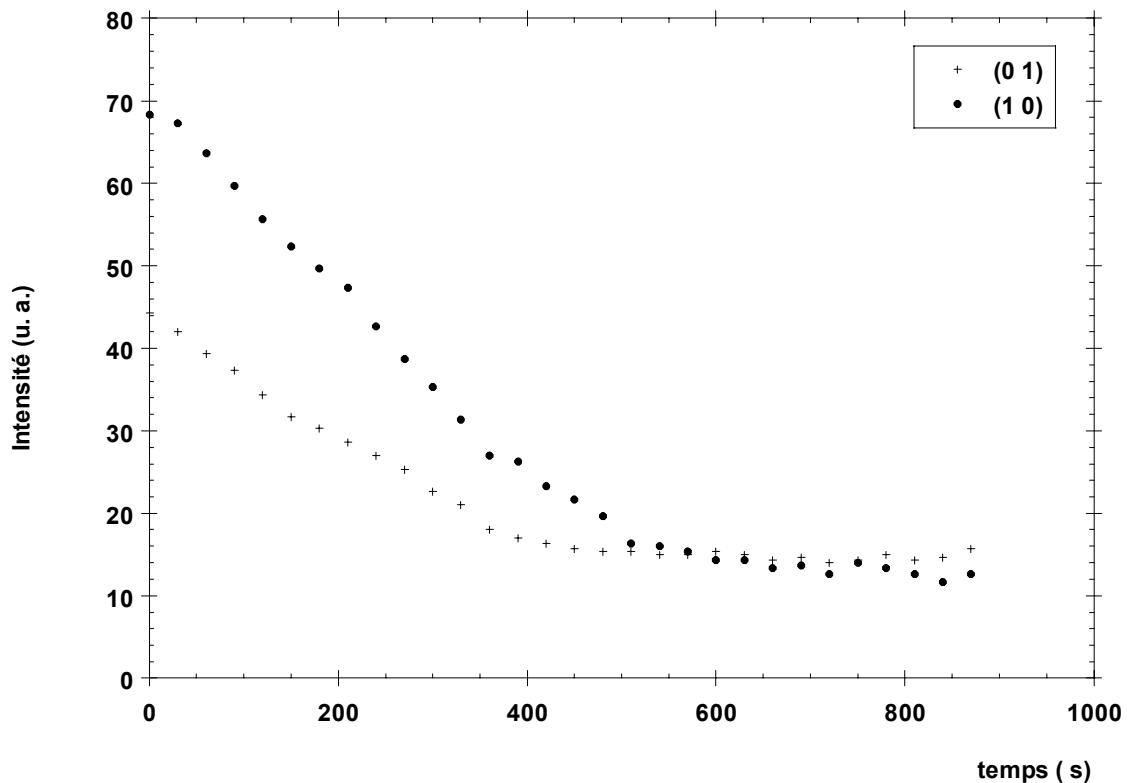


Figure IV.4 : Isotherme cinétique LEED de $H_2O / BaF_2 (111)$ mesurée à $T = 160$ K et $P_{H_2O} = 5.10^{-9}$ Torr. L'énergie des électrons incidents est de $E = 129,8$ eV.

L'atténuation de l'intensité des taches du substrat puis le plateau atteint au bout de $t \approx 500$ s montre qu'il y a adsorption d'un film de glace à la surface du cristal. Une fois cette « couche » adsorbée nous avons exploré un large domaine d'énergie E des électrons incidents puis défocalisé le faisceau pour éviter de perturber le film, aucune surstructure n'est apparue.

Après avoir désorbé le film à température ambiante nous effectuons une analyse chimique de la surface par spectroscopie Auger. Le spectre est enregistré pour une énergie des électrons primaires de $E_p = 3000$ eV et une modulation pic à pic $V_{pp} = 4$ V. Il montre la présence du baryum (raies NVV à $E = 52$ et 66 eV + raies MNN (Ba1) et (Ba2) respectivement à $E = 584$ et 600 eV) du fluor (raies KLL à $E = 625$ et 650 eV) et de l'oxygène (raie KLL à $E = 510$ eV). Or, une étude Auger de la surface réalisée avant adsorption n'indiquait aucune trace d'oxygène sur la surface. Il semblerait que le cristal se

contamine dès la première adsorption, nous supposons que l'eau réagit avec la surface du BaF_2 et oxyde les premières couches de surface. Ce résultat a déjà été observé sur des films épais ($\approx 1000 \text{ \AA}$) de BaF_2 épitaxiés [47], il a été montré en effet qu'après exposition à l'air ces films sont oxydés et il se forme en surface une couche de BaO .

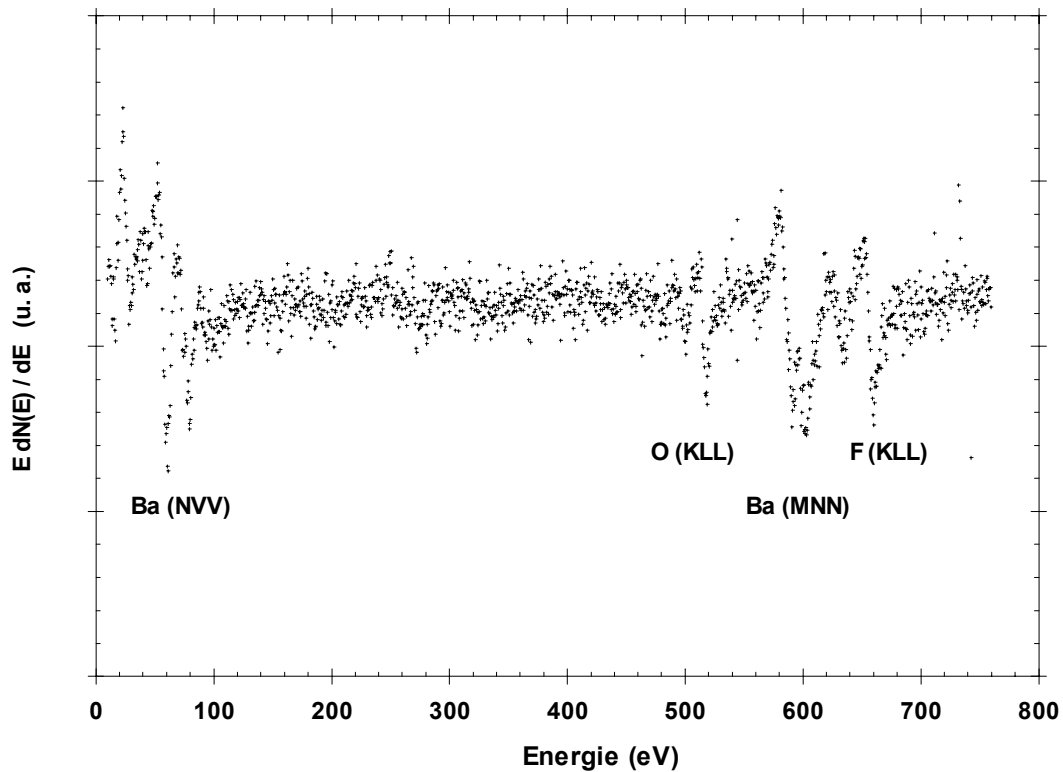


Figure IV.5 : Spectre d'électrons Auger de la surface du BaF_2 (111) mesuré à température ambiante après adsorption d'un film mince d'eau à $T = 160 \text{ K}$.

L'expérience suivante consiste à tracer une isotherme LEED à $T = 170 \text{ K}$ et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5.10^{-9} \text{ Torr}$. Dans ces conditions aucune diminution de l'intensité des taches n'est enregistrée. Soit la température est trop élevée pour condenser l'eau à la surface du BaF_2 , soit la surface oxydée empêche la croissance du film. Une mesure d'isotherme cinétique à $T = 160 \text{ K}$ (figure IV.6) confirme la seconde hypothèse. Nous n'observons en effet aucune atténuation des taches du substrat à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5.10^{-9} \text{ Torr}$ alors que lors de la première expérience d'adsorption une nette diminution était mise en évidence (figure IV.4). Partant de cette surface oxydée, nous voulions savoir si il était possible de former des films de glace plus épais (3D) en augmentant $P_{\text{H}_2\text{O}}$ et/ou en diminuant la température. Pour cela l'échantillon est refroidi à $T = 150 \text{ K}$ puis on augmente progressivement la pression partielle d'eau. La figure IV.6 montre que l'intensité des taches du substrat chute d'environ

50 % pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.10^{-8}$ Torr puis disparaît complètement à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.10^{-7}$ Torr (à cette température la pression du 3D est de $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4,2.10^{-8}$ Torr). Des lors aucune surstructure de la glace n'est observée en LEED, il est possible que dès le début de l'adsorption les molécules d'eau s'organisent en structure (1x1) comme l'indiquent les expériences d'A. Lehman *et al.* en diffraction d'atomes d'He [48] (misfit d'environ 3% favorise la croissance cristalline). De plus nous pensons que la température est trop élevée pour pouvoir observer le diagramme LEED de la glace I_h . Les travaux de N. Materer *et al.* [49] montrent en effet que le cliché LEED de la face (0001) de films épais de glace I_h ($e > 10$ Å) adsorbés sur du Pt (111) est à peine visible à $T = 90$ K. Ils utilisent pourtant un faisceau d'électrons de très faible intensité (picoamp.) pour éviter de perturber le film de glace. Ils pensent en fait que les molécules de la couche de surface de la glace sont très mobiles même à $T = 90$ K (amplitudes de vibration de l'ordre de 0,25 Å rms), elles sont ainsi « invisibles » en diffraction d'électrons lents.

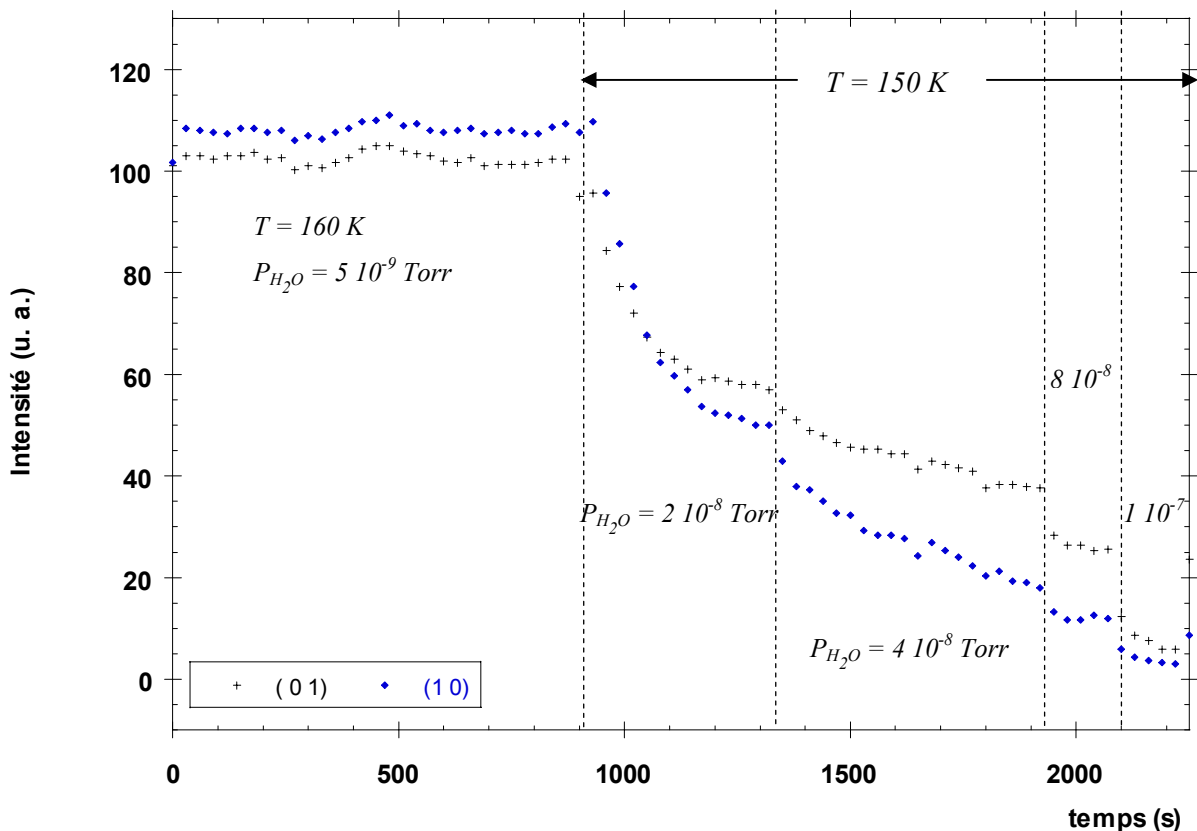


Figure IV.6 : Isotherme cinétique LEED de $\text{H}_2\text{O}/\text{BaF}_2$ (111) pour différentes températures et pressions de vapeur d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$. L'énergie des électrons incidents est de $E = 129,8$ eV

Une autre possibilité est que la température de l'échantillon soit trop basse pour condenser de la glace cristalline I_h . Jenniskens *et al.* [50] ont montré que la température à partir de laquelle on obtient de la glace I_h par condensation de vapeur d'eau est de 150 K. Il est possible que le film condensé sur BaF_2 (111) soit amorphe car les molécules d'eau n'ont pas l'énergie thermique nécessaire à $T = 150$ K pour s'arranger selon une structure cristalline.

Au cours de l'adsorption l'atténuation des taches LEED du substrat voire la disparition pour $P \geq P_0$ montre qu'un film de glace épais se forme sur la surface du cristal. Pour compléter ce travail il nous a paru intéressant de faire une étude de l'adsorption de l'eau par spectroscopie d'électrons Auger dans les mêmes conditions de température et de pression.

Nous avons entrepris la mesure d'isothermes d'adsorption à l'équilibre par spectroscopie Auger. L'expérience consiste à suivre la variation de l'intensité des pics Auger de l'oxygène, du baryum et du fluor (voir figure IV.5) en fonction de la pression d'équilibre P_{H_2O} . Afin de nous affranchir d'une fluctuation de certains paramètres (énergie primaire, ...) au cours de l'expérience, nous avons calculé la variation des rapports des intensités Auger.

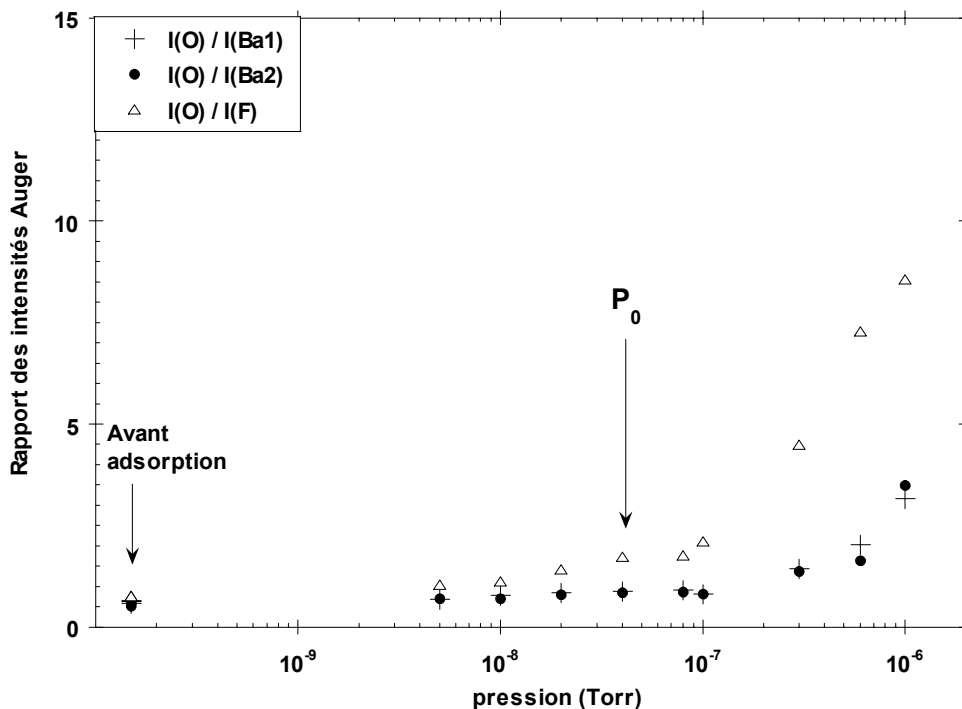


Figure IV.7 : Isotherme obtenue à partir de la mesure du rapport des intensités des pics Auger de l'oxygène, du baryum et du fluor. Pour chaque pression on attend l'équilibre

thermodynamique. P_0 indique la pression de vapeur saturante de l'eau à $T = 150\text{ K}$ ($P_0 = 4,2 \cdot 10^{-8}\text{ Torr}$).

Pour chaque élément chimique le spectre Auger est enregistré pour une énergie des électrons primaires de $E_p = 2700\text{ eV}$ et une modulation pic à pic $V_{pp} = 4\text{ V}$. On suppose l'équilibre thermodynamique atteint lors des différentes mesures de l'intensité des pics Auger. L'examen de la figure IV.7 permet de distinguer deux régimes de croissance. Le premier pour $P \leq 10^{-7}\text{ Torr}$, la quantité relative d'oxygène reste constante et égale à celle avant l'adsorption, le second pour $P \geq 10^{-7}\text{ Torr}$ où la croissance du film commence.

En augmentant la température de 3K on retrouve un mode de croissance identique. L'isotherme de la figure IV.8 est semblable à celle de la figure IV.7 bien que la pression de vapeur saturante soit de $9,6 \cdot 10^{-8}\text{ Torr}$ à $T = 153\text{ K}$. La aussi un changement net de régime de croissance intervient pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-7}\text{ Torr}$, pression à laquelle l'intensité LEED des taches du substrat disparaissent sur l'isotherme cinétique de la figure IV.6.

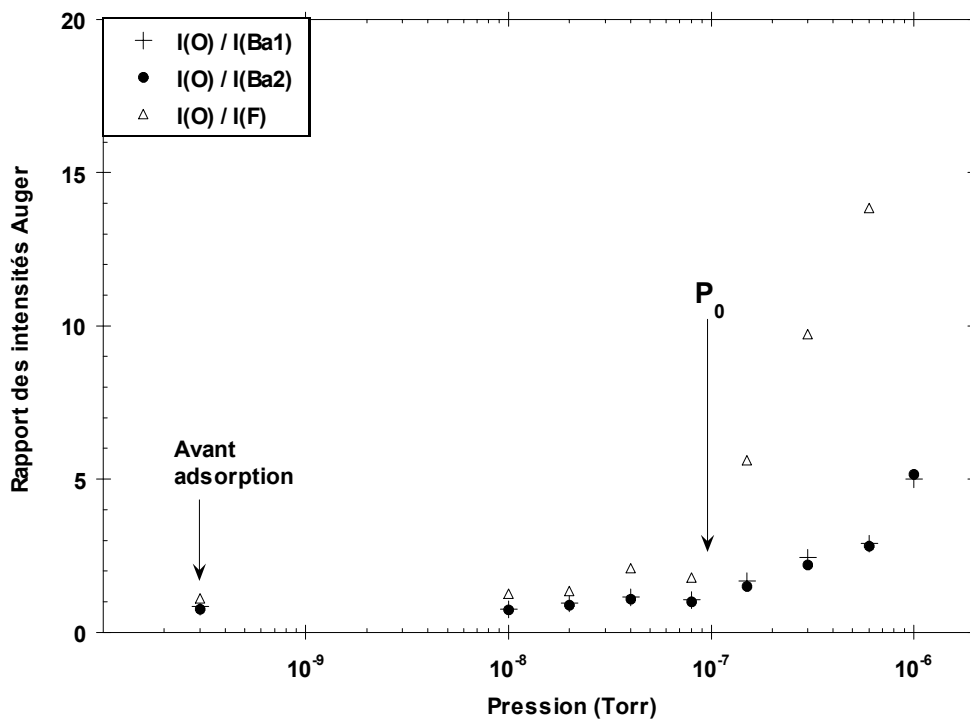


Figure IV.8 : Isotherme obtenue à partir de la mesure du rapport des intensités des pics Auger de l'oxygène, du baryum et du fluor. Pour chaque pression on attend l'équilibre thermodynamique. P_0 indique la pression de vapeur saturante de l'eau à $T = 153\text{ K}$ ($P_0 = 9,6 \cdot 10^{-8}\text{ Torr}$).

Les isothermes d'adsorption mesurées en diffraction d'électrons lents montrent que l'intensité des taches du substrat décroît au cours du temps voire s'annule pour $P_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-7}$ Torr. Par ailleurs nous avons constaté d'un point de vue quantitatif que l'intensité des taches réaugmente lorsqu'on diminue la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte ultravide. Par conséquent il nous a paru motivant d'étudier la réversibilité des isothermes d'adsorption Auger. Pour cela nous mesurons en spectroscopie d'électrons Auger la variation des pics du baryum et de l'oxygène au cours de l'adsorption et de la désorption.

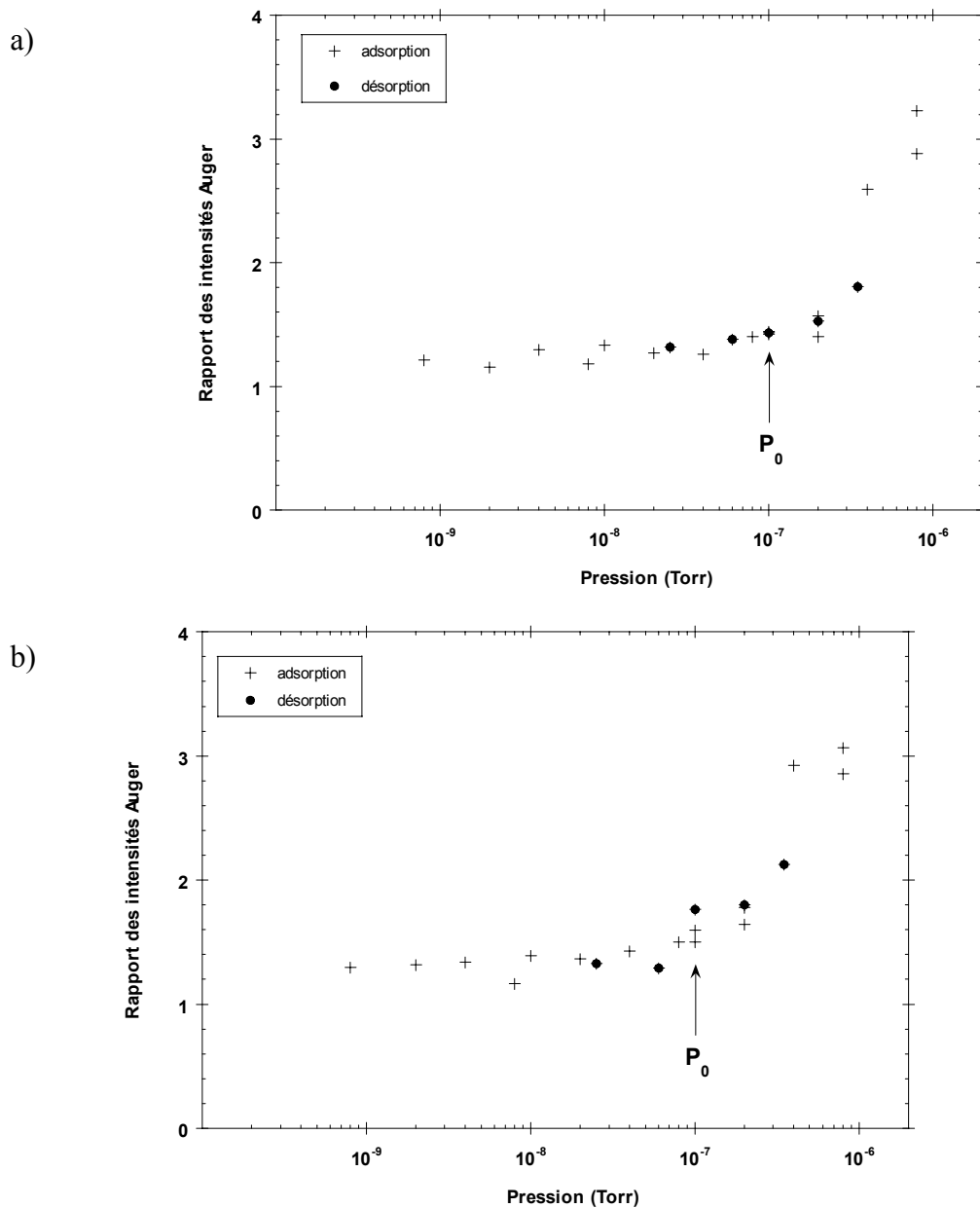


Figure IV.9 : Isotherme Auger à l'équilibre de H_2O / BaF_2 (111) enregistrée à $T = 153$ K
 a) représente le rapport des intensités Auger $I(0) / I(Ba1)$. b) représente le rapport $I(0) / I(Ba2)$

La réversibilité de ces isothermes montre que la cassure observée pour $P_{\text{H}_2\text{O}} \geq 10^{-7}$ Torr correspond à la physisorption du film de glace sur la surface (111) du BaF_2 . En revanche l'oxygène présent sur la surface avant adsorption provient de la réactivité de l'eau avec la surface (chimisorption). Il ne désorbe pas même à température ambiante.

Remarques :

- les points "doubles" pour une même pression lors de l'adsorption (pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.10^{-7}$ Torr et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8.10^{-7}$ Torr) correspondent à deux balayages successifs autour des pics oxygène et baryum. Ils montrent qu'à pression constante le film s'épaissit au cours du temps
- l'intensité Auger du fluor n'est pas représentée sur la courbe car elle est quasiment nulle avant l'adsorption. Cela confirme l'instabilité des fluorures tels que BaF_2 , CaF_2 sous l'effet du faisceau électronique. Certains auteurs [51] ont observé par spectroscopie Auger que la faisceau électronique fait évaporer le fluor de la surface.

IV.3 Conclusions et perspectives

Cette étude préliminaire montre que BaF_2 (111) est un bon substrat pour faire croître des films épais de glace. La suite de ce travail serait de voir, si en refroidissant le film de glace à $T \leq 100$ K (on minimise ainsi l'amplitude de vibration des molécules d'eau), on observe en LEED la structure de la phase hexagonale I_h (probablement (1x1) par rapport à la face (111) du BaF_2).

La spectroscopie d'électrons Auger permet de suivre la cinétique de condensation de ces films, elle pourrait, dans une prochaine étape, servir de sonde très puissante dans l'étude de l'interaction de molécules d'intérêt atmosphérique (HCl , HNO_3 , ...) avec la surface de la glace.

Enfin, l'analyse dynamique des courbes $I(V)$ du substrat nu à partir du programme « TENSOR LEED » est envisagée, elle sera très utile pour montrer si la surface (111) est reconstruite (reconstruction perpendiculaire, latérale) et pour déterminer comment cette surface se termine (atome de fluor ou de baryum).

-
- [1] S. Picaud, P.N.M. Hoang and C. Girardet, *Surface Science*, 278 (1992) 339.
- [2] S. Russo and C. Noguera, *Surface Science*, 262 (1992) 245; *ibid*, 262 (1992) 259.
- [3] J. Goniakowski, S. Russo and C. Noguera, *Surface Science*, 284 (1993) 315.
- [4] C.A. Scamehorn, A.C. Hess and M.I. McCarty, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 2786.
- [5] W. Langel and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 73 (1994) 504.
- [6] C.A. Scamehorn, N.M. Harrison and M.I. McCarty, *J. Chem. Phys.*, 101 (1994) 1547.
- [7] W. Langel and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 3240.
- [8] A. Marmier, P.N.M. Hoang, S. Picaud, C. Girardet and R.M. Lynden-Bell, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 179.
- [9] L. Giordano, J. Goniakowski and J. Suzanne, *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998) 1271.
- [10] L. Giordano, J. Goniakowski and J. Suzanne (to be published)
- [11] R. Echterhoff and E. Knözinger, *J. Mol. Struct.*, 174 (1988) 343.
- [12] E. Knözinger, K.-H. Jacob, S. Singh and P. Hofmann, *Surface Science*, 290 (1993) 388.
- [13] J. Heidberg, B. Redlich and D. Wetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1333.
- [14] M.J. Stirniman, C. Huang, R. Scott Smith, S.A. Joyce, B.D. Kay, *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 1295.
- [15] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies, and H. Weiss, *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 1697.
- [16] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J.P. Toennies, and H. Weiss, *Surface Science*, 377-379 (1997) 634 .
- [17] D. Ferry, C. Girardet, P.N.M. Hoang, S. Picaud, L. Giordano, B. Demirdjian and J. Suzanne, *Surface Science*, 409 (1998) 101.
- [18] A. Barbieri and M.A. Van Hove, Phase shift program package, available from M.A. Van Hove
- [19] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg and C.M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer Series in Surface Sciences Vol. 6 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986)
- [20] L. Delle Site, A. Alavi and R.M. Lynden-Bell (to be published)
- [21] B. Demirdjian, J.M. Gay, D. Ferry, J. Suzanne and J. Goniakowski (to be published).
- [22] J.P. Coulomb and O.E. Vilches, *J.Phys.* 45 (1984) 1381.

- [23] K. Madih, B. Croset, J.P. Coulomb and H.J. Lauter, *Europhys. Lett.* **8** (1989) 459
- [24] P.W. Stephens, P.A. Heyney, R.J. Birgeneau, P.M. Horn, D.E. Moncton and G.S. Brown, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 3512
- [25] J.P. Coulomb, K. Madih and B. Croset, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1536.
- [26] J.P. Coulomb, Y. Lahrer, M. Trabelsi and I. Mirebeau, *Molecular Physics* **81** (1994) 1259.
- [27] M.H. Moulin, Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille II, Marseille, 1997.
- [28] M. Trabelsi, K. Madih-Ayadi, C. Martin and J.P. Coulomb (to be published in *Langmuir*).
- [29] D. Abriou and J. Jupille, *Surface Science* **430** (1999) L527.
- [30] V. Coustet and J. Jupille, *Il Nuovo Cimento* **19D** (1997) 1657.
- [31] P. Liu, T. Kendelewicz, G. E. Brown, Jr. and G.A. Parks, *Surface Science* **412/413** (1998) 287.
- [32] B. Demirdjian, J. Suzanne, D. Ferry, J.P. Coulomb and L. Giordano, *Surface Science* **462** (2000) L581
- [33] M.C. Bellissent-Funel, L. Bosio, J.C. Dore, J. Teixeira and P. Chieux, *Europhys. Lett.* **2** (1986) 241.
- [34] A.I. Kolesnikov, V.V. Sinitsyn, E.G. Ponyatovsky, I. Natkaniec, L.S. Smirnov and J.C. Li, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 6082.
- [35] S. Solomon, R.R. Garcia, F.S. Rowland and D.J. Wuebbles, *Nature* **321** (1986) 755
- [36] M.J. Molina, T.L. Tso, L.T. Molina and F.C.-Y. Wang, *Science* **238** (1987) 238
- [37] M.J. Molina, R. Zhang, P.J. Wooldridge, J.R. McMahon, J.E. Kim, H.J. Chang and K.D. Beyer, *Science* **261** (1993) 1418
- [38] T. Peter « Physico-Chemistry of Polar Stratospheric Clouds », in « Ice Physics and the Natural Environment » J.S. Wettlaufer, J.G. Dash and N. Untersteiner Edts, NATO ASI Series, I : Global Environment Change, Vol. 56 (Springer, Berlin, 1999) pp. 143-167
- [39] J.G. Dash, H. Fu, and J.S. Wettlaufer, *Rep. Progr. Phys.* **58** (1995) 115
- [40] G.J. Kroes, *Surface Science* **275** (1992) 365; *ib. Comments At. Mol. Phys.* **34** (1999) 259
- [41] C.J. Burnham, J.C. Li, and M. Leslie, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 6192
- [42] M.J. Vlot, J. Huinink, and J.P. van der Eerden, *J. Chem. Phys.* **110**(1999) 55
- [43] H. Nada and Y. Furukawa, *Surface Science* **446** (2000) 1
- [44] G.T. Gao, X.C. Zeng, and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 8534

- [45] K. Bolton and J.B.C. Petterson, *J. Chem. Phys. B* 104 (2000) 1590
- [46] C. Toubin, S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, B. Demirdjian, D. Ferry, and J. Suzanne (soumis à *J. Chem. Phys.*)
- [47] S.H. Chen and J. Teixeira, *Advances in chemical-physics* 64 (1986) 1
- [48] G.N. Kashin, V.I. Makhnjuk, S.M. Rumjantseva and Ju.M. Shekochihin, *Applied Surface Science* 70/71 (1993) 85
- [49] A. Lehman, G. Fashold, G. König, K.H. Rieder, *Surface Science* 369 (1996) 289
- [50] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, G.J. Kroes and C. Minot, *Surface Science* 381 (1997) 190
- [51] P. Jenniskens, D.F. Blake, and A. Kouchi, *Solar System Ices*, B. Schmitt et al. (eds.), Kluwer (1998) pp 139-155
- [52] S. Baunack and A. Zehe, *Surface Science* 225 (1990) 292

CHAPITRE V :
REACTIVITE DE HCl AVEC
LA SURFACE DE LA GLACE

CHAPITRE V

REACTIVITE DE HCl AVEC LA SURFACE DE LA GLACE

V.1 Introduction : motivation du sujet

L'impact des activités humaines qui perturbent la couche d'ozone est de plus en plus évident au regard des 20 dernières années, surtout depuis la première hypothèse de la communauté scientifique que le rejet des chloro-fluoro-carbures (CFC) dans l'atmosphère pourrait réduire la quantité d'ozone au-dessus de nos têtes.

La présence des produits (composés chlorés) résultant de la décomposition de ces gaz a été détectée dans la stratosphère. Après la découverte du trou d'ozone, le lien fut rapidement établi avec l'augmentation de ces composés chlorés. Cette perte d'ozone n'est pas uniquement restreinte au continent antarctique, à peu près à la même époque fut également démontré que l'ozone diminuait aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord (30-60°N), région à très forte densité de population. Mais, contrairement à la brusque et quasi-totale destruction de l'ozone à certaines altitudes en Antarctique, la perte d'ozone aux moyennes latitudes est beaucoup moins forte et plus lente, "seulement" moins de 1 % par an. Néanmoins, cette tendance est très préoccupante et fait actuellement l'objet de nombreuses et intenses recherches scientifiques.

Nous allons décrire maintenant les principaux facteurs agissant dans la destruction de la couche de l'ozone.

Les caractéristiques spéciales de la météorologie aux pôles

Durant la nuit polaire australe, la lumière solaire ne peut éclairer le pôle Sud. Un vent violent circumpolaire se développe alors dans la moyenne et basse stratosphère. Ce vent est connu sous le nom de "tourbillon polaire" ou encore de "vortex polaire". Il a pour effet d'isoler l'air situé aux latitudes polaires du reste de l'atmosphère terrestre. Tant que l'obscurité demeure, l'air à l'intérieur du tourbillon polaire peut y devenir très froid. Si froid que des nuages spéciaux peuvent alors se former si la température descend en-dessous d'environ -80° C. Ces nuages sont appelés nuages stratosphériques polaires (PSC)

pour Polar Stratospheric Clouds) mais ce ne sont pas des nuages comme on en voit communément dans le ciel, car ces derniers sont composés essentiellement de gouttes d'eau. Dans un premier temps, les PSC se forment d'abord avec des particules d'acide nitrique tri-hydratés (NAT). Mais si la température continue à décroître, peuvent alors se former de plus grosses particules de glace avec de l'acide nitrique dissous à l'intérieur de ces particules. Malgré tout, la composition exacte de ces particules est toujours l'objet d'intenses investigations scientifiques. La présence de ces PSC est cruciale pour qu'une destruction d'ozone puisse avoir lieu.

Les processus chimiques menant à la destruction de l'ozone au-dessus des pôles

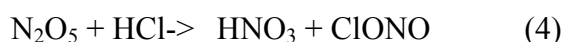
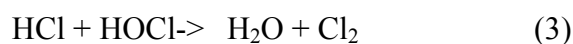
Il est maintenant reconnu que la présence de composés chlorés et bromés dans l'atmosphère est à l'origine de la destruction observée de l'ozone lors des phénomènes de trous d'ozone en Antarctique et au-dessus du pôle Nord. Néanmoins, l'importance relative des composés chlorés et bromés causant la destruction de l'ozone dans différentes régions de l'atmosphère n'a pas encore été clairement déterminée. La totalité des espèces chlorées et environ la moitié des espèces bromées proviennent des activités humaines.

Les principaux vecteurs pour les espèces inorganiques à longue durée de vie, appelées espèces réservoirs de chlore sont l'acide chlorhydrique (HCl) et le nitrate de chlore (ClONO₂). Ils se forment à partir des produits de décomposition des CFC. Le pentoxyde d'azote (N₂O₅) est une espèce réservoir des oxydes d'azote, mais joue également un rôle important dans la chimie stratosphérique. L'acide nitrique (HNO₃) est important car il maintient des niveaux élevés de composés chlorés actifs, comme nous le verrons par la suite.

La production des radicaux chlorés

Un des points les plus importants à propos de la chimie du trou d'ozone et dont il faut bien se rendre compte, est que les réactions chimiques clés sont inhabituelles. Elles ne peuvent pas se dérouler dans l'atmosphère en dehors de la présence de certaines conditions. Le point central de cette chimie inhabituelle est le fait que les réservoirs HCl et ClONO₂ (ainsi que leurs pendants parmi les espèces bromées) sont convertis sous des formes chlorées beaucoup plus réactives **à la surface des cristaux de glace des nuages**

stratosphériques polaires. Les réactions les plus importantes pour la destruction de l'ozone sont :



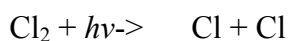
Il est important de noter que ces réactions **ne peuvent avoir lieu qu'à** la surface des cristaux de glace des nuages stratosphériques polaires, et qu'elles y sont très rapides. Ceci est la raison pour laquelle la découverte du trou d'ozone causa une telle surprise : les processus de chimie hétérogène (ceux qui se déroulent sur des surfaces solides) étaient négligés en chimie atmosphérique (du moins pour la stratosphère) avant la découverte du trou d'ozone. Ces réactions de chimie hétérogène permettent aux espèces réservoirs du chlore et du brome de se convertir très rapidement sous des formes beaucoup plus réactives [1].

L'acide nitrique (HNO_3) formé par les précédentes réactions demeure parmi les particules des PSC, donc les concentrations des oxydes d'azote en phase gazeuse s'en trouvent réduites. Cette réduction (**dénoxification**) est très importante car elle ralentit la disparition de ClO (dont la rôle est expliqué plus loin) qui autrement, aurait lieu au moyen de la réaction :



Dans un premier temps, seul le chlore moléculaire (Cl_2) a été formé à partir des réactions **(1)-(5)**. La destruction d'ozone requiert quant à elle l'existence de chlore atomique.

Lorsque le soleil éclaire à nouveau les régions polaires au printemps austral (soit l'automne au même moment dans l'hémisphère Nord), la molécule de chlore Cl_2 est rapidement photodissociée en atomes de chlore qui conduisent à la destruction rapide et soudaine de l'ozone (voir plus loin).



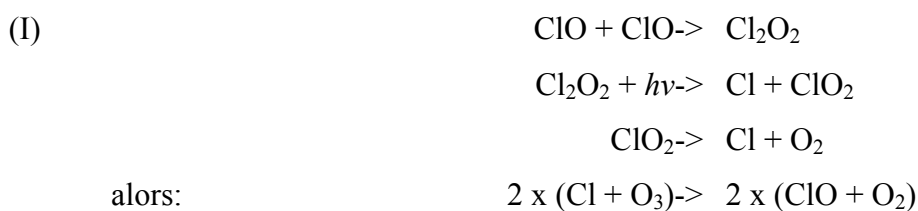
Cette succession de processus est confirmée par des mesures avant, pendant et après le trou d'ozone.

Cycle catalytique de destruction de l'ozone par le chlore atomique

Les observations des espèces chimiques effectuées au-dessus du pôle montrent des niveaux élevés des formes réactives du chlore pour les raisons que nous avons décrites ci-dessus. Néanmoins, il existe beaucoup plus de molécules d'ozone que de chlore actif. Comment est-il alors possible de détruire la quasi-totalité de l'ozone ?

La réponse à cette question réside dans ce qui est connu en chimie sous le terme de « *cycles catalytiques* ». Un cycle catalytique est tel qu'une seule molécule change significativement ou rend possible un cycle de réactions chimiques sans que cette molécule ne soit elle-même affectée par ce cycle.

La production des formes actives des espèces chlorées nécessite de la lumière. Donc, la présence de lumière solaire contrôle les cycles catalytiques suivants qui sont les cycles principaux incluant les espèces chlorées et bromées et détruisant l'ozone [2,3]:



et



La forme dimérique (Cl_2O_2) du monoxyde de chlore présente dans le cycle (I) est thermiquement instable et le cycle est d'autant plus efficace que la température est basse. Donc, une fois encore, les très basses températures à l'intérieur du tourbillon polaire pendant l'hiver sont importantes à la réalisation de ces cycles. On pense qu'ils sont

responsables à hauteur de 70 % de la destruction d'ozone en Antarctique [4]. En Arctique, moins froid que l'Antarctique, une partie plus importante de la destruction de l'ozone serait due au cycle (II).

A la suite de la découverte de ces réactions hétérogènes mises en jeu dans la destruction de l'ozone stratosphérique, beaucoup d'études de laboratoire concernant l'adsorption de HCl sur la glace ont été menées autour de 195 K [5, 11]. La plupart, réalisées dans des tubes à écoulement couplés de spectromètres de masse, ne permettent pas d'accéder à la **structure** et aux **propriétés de surface** de la glace qui influencent particulièrement les capacités d'adsorption. Ainsi il existe des disparités majeures entre les différentes études menées jusqu'à présent. Les travaux de Leu *et al.* [11] montrent que les quantités de HCl adsorbées sur la glace peuvent varier de manière très importante suivant le type de surface de glace considérée. De plus ces erreurs se répercutent sur d'autres paramètres essentiels dans l'étude des réactions hétérogènes : les constantes de vitesse et les probabilités de ces réactions [12]. Enfin, l'hypothèse de la présence d'une **couche quasi-liquide** à la surface de la glace permettant de solvater et d'incorporer HCl plus facilement. (Molina *et al.* [13]) fait toujours l'objet de débats controversés.

Pour essayer d'apporter de nouvelles idées à ce débat nous nous sommes employés à étudier l'effet de l'adsorption de HCl sur la **structure** et la **dynamique** de films de glace bien caractérisés (chapitre IV), dont les **propriétés de surface** sont connues (*cf.* V.3.1).

Ce chapitre est composé d'une première partie qui traite de l'interaction de HCl avec la monocouche d'eau p(3x2) adsorbée sur monocristal de MgO (001) à $T = 190$ K. Cette étude par diffraction d'électrons lents montre l'effet de HCl sur la structure du film de glace. La seconde partie traite de l'interaction de HCl sur des films de glace plus épais (5 couches), de structure hexagonale, plus proches des cristaux de glace rencontrés dans la stratosphère [14]. La structure et la dynamique du système HCl/glace est étudiée en fonction de la température et du degré de recouvrement par diffraction et diffusion quasiélastique de neutrons sur poudres de MgO (001).

V.2 Interaction de HCl avec la monocouche d'eau p(3x2) adsorbée sur MgO (001)

L'expérience consiste à adsorber une monocouche d'eau à la surface d'un monocristal de MgO fraîchement clivé (sous ultra-vide), dans les conditions de température et de pression de formation de la phase p(3x2) (ici $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.10^{-9}$ Torr, $T = 190$ K). La diffraction d'électrons lents permet de contrôler la cinétique d'adsorption de la couche, elle montre que la phase est ordonnée et a une symétrie p(3x2) [15] (figure V.1.a).

Une fois la monocouche formée on introduit dans l'enceinte une pression partielle de 1.10^{-8} Torr de HCl. Pour suivre la cinétique de la réaction HCl/glace on trace la variation au cours du temps de l'intensité des tâches de diffraction (1 0) du substrat et (2/3 0) de la couche d'eau (figure V.2).

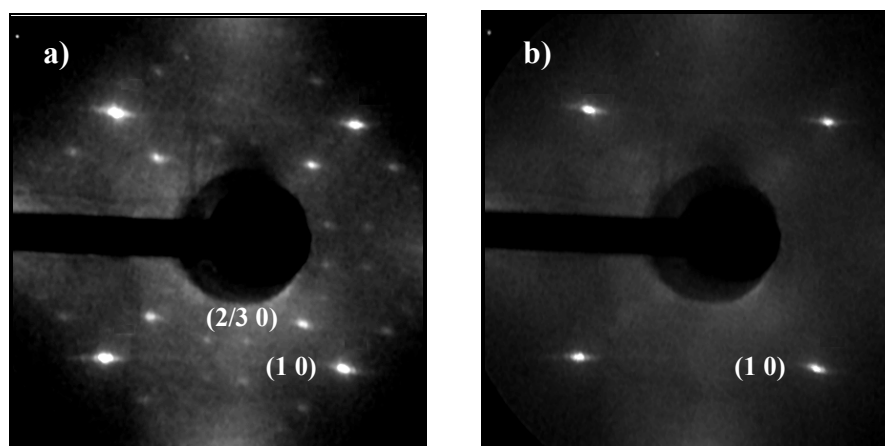


Figure V.1 : Diagrammes de diffraction obtenus à $T = 190$ K pour $E = 123,35$ eV. a) phase p(3x2) avant introduction de HCl, correspond au point $t = 0$ sur l'isotherme de la figure V.2. b) après exposition de HCl pendant 150 s à $P_{\text{HCl}} = 1 \cdot 10^{-8}$ Torr.

Après exposition de HCl pendant 150 s toutes les taches correspondant à la phase p(3x2) ont disparus (figure V.1.b)), il subsiste les taches (1 0) venant du substrat.

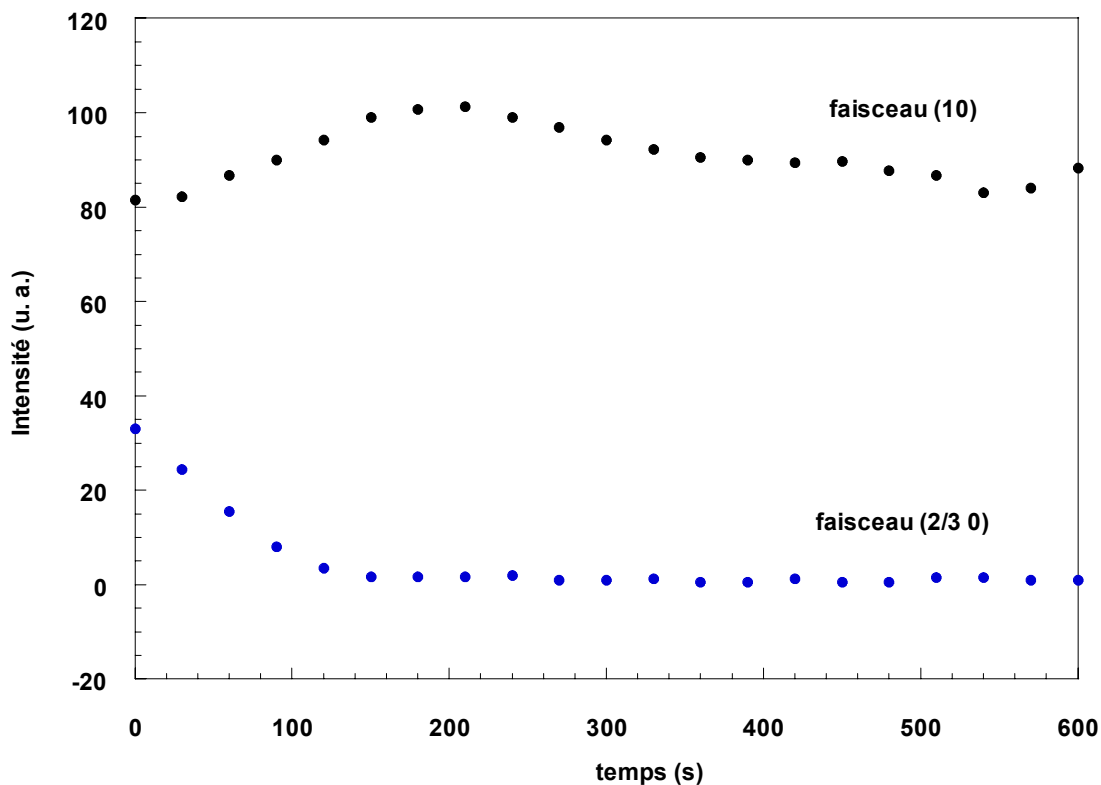


Figure V.2 : Isotherme cinétique LEED obtenue à partir de la mesure de la variation au cours du temps de l'intensité des taches (1 0) et (2/3 0). L'énergie des électrons est de 123,35 eV. $P_{HCl} = 1 \cdot 10^{-8}$ Torr et $T = 190$ K.

Cette isotherme cinétique montre une évolution assez bien corrélée dans le temps de l'augmentation de l'intensité du faisceau (1 0) et de la diminution du faisceau (2/3 0). HCl détruit ainsi assez rapidement (environ 200 s) la structure p(3x2) du film de glace. L'augmentation de l'intensité de la tache (1 0) signifie probablement qu'il y a désorption de molécules à la surface du MgO (001). Une étude par spectroscopie Auger montre qu'il n'y a pas de chlore ni d'autre contaminant adsorbé sur la surface après la première introduction de HCl à $T = 190$ K. Toutefois HCl perturbe fortement la surface du MgO puisque il nous est impossible de condenser à nouveau la monocouche p(3x2) lors des expériences suivantes. Les isothermes cinétiques montrent alors qu'une couche d'eau se forme sur MgO (001) mais qu'aucune surstructure n'est visible en diffraction d'électrons lents. Ainsi pour s'assurer de la reproductibilité de ces résultats nous avons refait cette expérience sur d'autres monocristaux fraîchement clivés. Nous retrouvons une cinétique de disparition de la phase ordonnée identique, *i.e.* une disparition des taches (2/3 0) au bout d'environ $t \approx 200$ s et une légère augmentation de l'intensité des taches du substrat.

L'interaction de HCl avec la phase p(3x2) adsorbée sur MgO (001) est très forte, le chlorure d'hydrogène détruit en effet la structure de la couche et perturbe de manière irréversible la surface de l'oxyde de magnésium.

Cette étude est très intéressante d'un point de vue fondamental, de plus le faible nombre de molécules impliquées dans ce système permet d'envisager une approche théorique. Toutefois ce film de glace d'une monocouche est trop mince pour pouvoir négliger l'influence du substrat sur l'adsorption de HCl. Ainsi nous avons entrepris une étude de l'interaction HCl/glace sur des films plus épais (≈ 5 MC) qui s'apparentent mieux aux cristaux de glace rencontrés dans les nuages stratosphériques polaires.

V.3 Interaction de HCl avec un film épais de glace

L'adsorption de HCl par la glace constitue une étape clé de la chimie hétérogène qui se déroule à la surface des particules de glace des PSCs, elle conduit à la destruction de l'ozone stratosphérique polaire (cf Introduction).

De nombreux travaux [16, 22] sur les interactions HCl/glace ont été effectués (spectroscopie IR, désorption thermique...). Voici les principales conclusions :

- HCl est totalement ionisé par la glace au dessus de 110 K [18,19]
- l'interaction est généralement confinée à la surface de la glace sous forme d'un solide $\text{HCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; elle s'étend au volume pour $T \geq 150$ K [18]
- la formation de l'hexahydrate a été observé dans des conditions de pression de HCl et de température correspondant à son domaine de phase [16]; pour les autres solides formés il est généralement difficile de conclure quant à la phase thermodynamique attendue dans les conditions de pression partielle de HCl et de température correspondant à l'expérience (les limites des domaines de phase des hydrates étant mal ou non connues dans ces conditions).
- en dessous de 150 K, tous les solides $\text{HCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ formés par exposition directe de HCl à la glace sont amorphes [18,19]
- enfin, on ne dispose pas de résultats dans les conditions stratosphériques (température $T \approx 190$ K et degré de recouvrement en HCl $0,1 < \theta_{\text{HCl}} < 3$ MC [6,7,9,20])

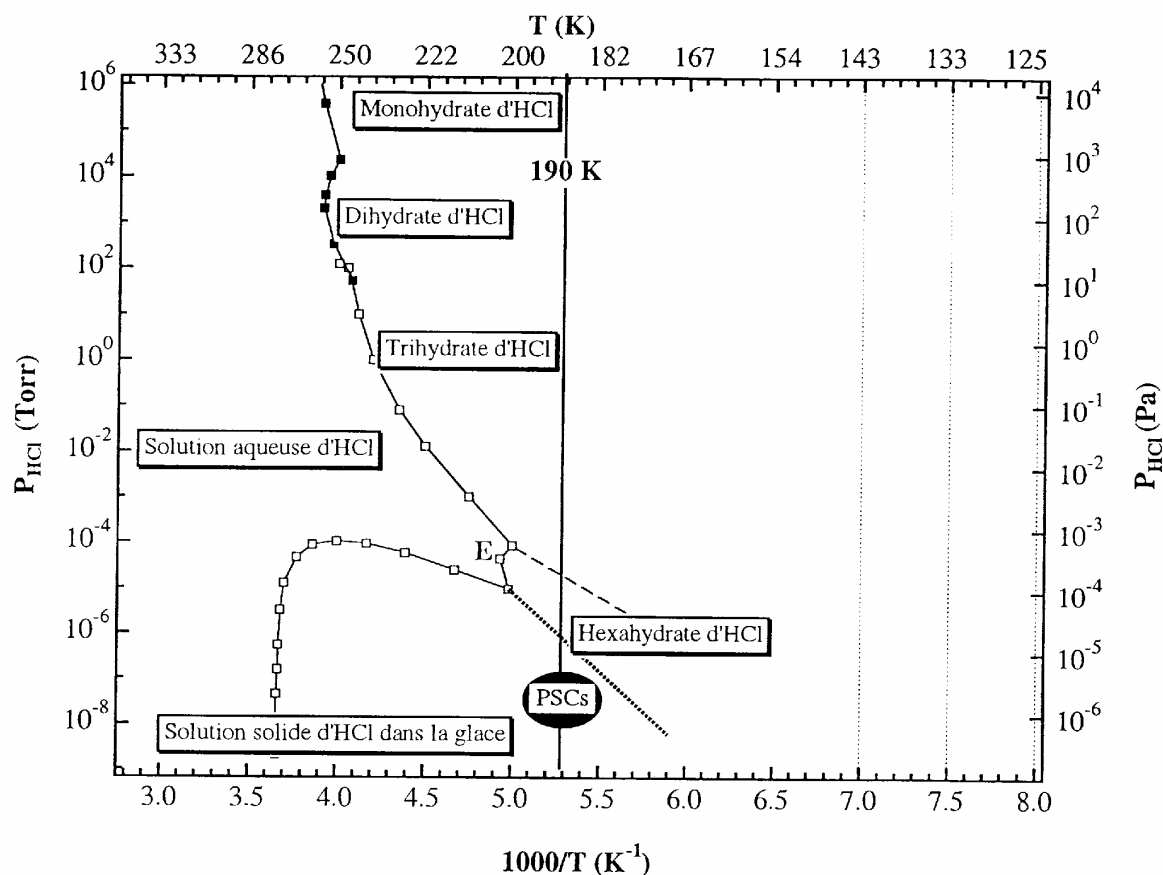


Figure V.3 : Diagramme de phases pression partielle de HCl/température du système HCl/H₂O en phase solide montrant le domaine d'existence des nuages stratosphériques polaires (PSCs). D'après la référence [23].

Les structures des différents hydrates de la figure V.3 ont été déterminées par divers auteurs (monohydrate [24], dihydrate [25], trihydrate [26], et hexahydrate [27]).

Dans ce travail notre démarche est de mesurer directement, par diffraction neutronique, l'évolution de la structure d'un film de **glace bien caractérisé** (voir chapitre IV) en fonction de la température et du degré de recouvrement en HCl. Cette étude est corrélée à une analyse dynamique réalisée par diffusion quasiélastique de neutrons.

V.3.1 Analyse structurale du système HCl /glace par diffraction de neutrons

Nous avons entrepris des expériences de diffraction de neutrons, le substrat choisi est le film de glace de 5 couches d'eau déjà décrit au § IV.1.3.3. La première étape consiste à étudier les propriétés de surface de l'échantillon par volumétrie isotherme d'adsorption.

Calibration de l'échantillon par volumétrie isotherme d'adsorption

Avant d'entreprendre ces expériences il nous a paru souhaitable de mesurer l'aire spécifique de notre échantillon de glace (*cf* introduction). Deux isothermes de calibration au méthane ont ainsi été mesurées à $T = 77,35$ K (figure V.4), la première sur un échantillon de MgO vierge, la seconde sur le même échantillon après adsorption de 5 couches d'eau à $T = 273$ K (température du mélange eau + glace).

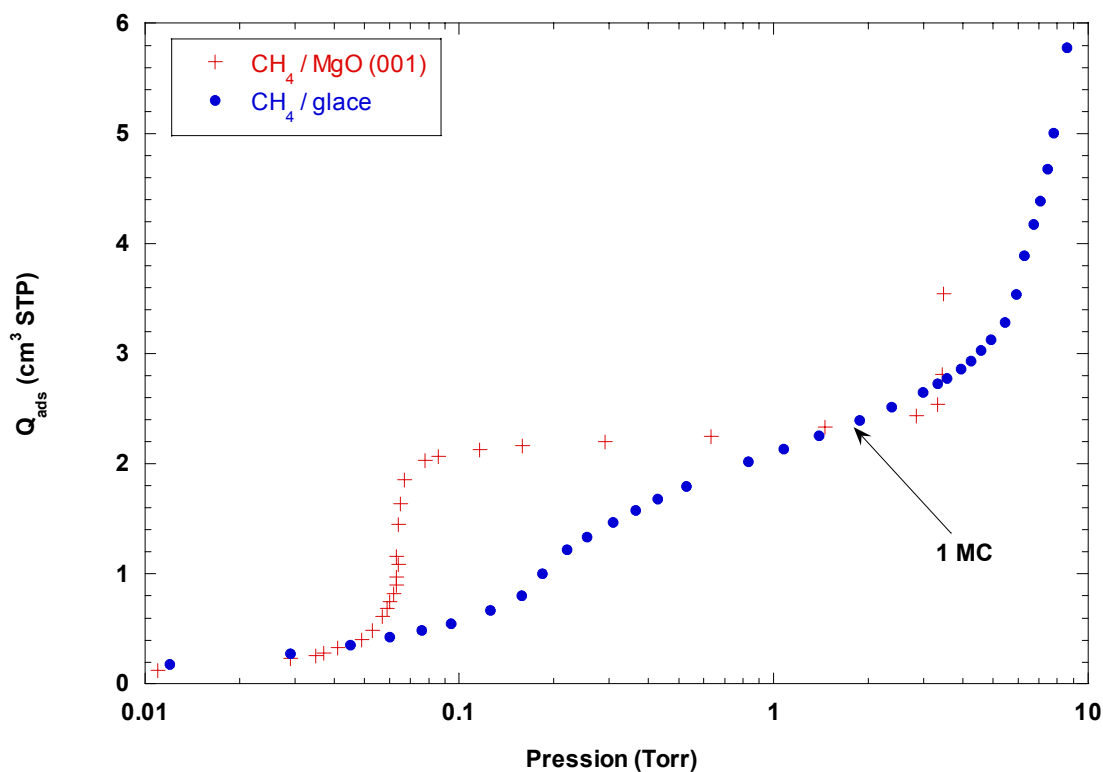


Figure V.4 : Isothermes d'adsorption de méthane sur un échantillon de MgO (001) avant et après adsorption du film de glace de 5 couches d'eau.

L'isotherme de CH_4 / MgO (001) (croix) de la figure V.4 montre que l'échantillon de MgO choisi est de bonne qualité (verticalité des marches, peu de sites actifs). Après adsorption du film de glace la forme de l'isotherme de méthane (points) est sensiblement modifiée, la première marche est toujours visible mais décalée et inclinée. Néanmoins le volume adsorbé correspondant à une monocouche (point d'inflexion indiqué par une flèche) de

méthane adsorbée sur le MgO nu ou sur le film de glace est quasiment identique (environ 2.35 cm^3 d'après la figure V.4). On en déduit que l'aire spécifique de notre échantillon de glace de 5 couches d'eau est très proche de celle du MgO ($\approx 10 \text{ m}^2 / \text{g}$). Ce résultat montre que l'on a formé probablement un film de glace uniforme sur le MgO plutôt que des cristallites 3D qui modifieraient la surface spécifique de l'échantillon. Cette étude montre donc que le film mouille la totalité de la surface du MgO.

Adsorption de HCl, étude structurale de l'interaction HCl - glace

Le degré de recouvrement en HCl (θ_{HCl}) est déterminé de la même façon que celui de l'eau, *i.e.* on suppose qu'une molécule de HCl est adsorbée par site de surface du MgO (Mg ou O). Le gaz est introduit dans la cellule porte-échantillon à $T = 190 \text{ K}$. Les températures et degrés de recouvrement étudiés lors de cette expérience intéressent directement les problèmes de la chimie atmosphérique puisque T est comprise entre 190 et 250 K et θ_{HCl} entre 0,3 et 1 MC.

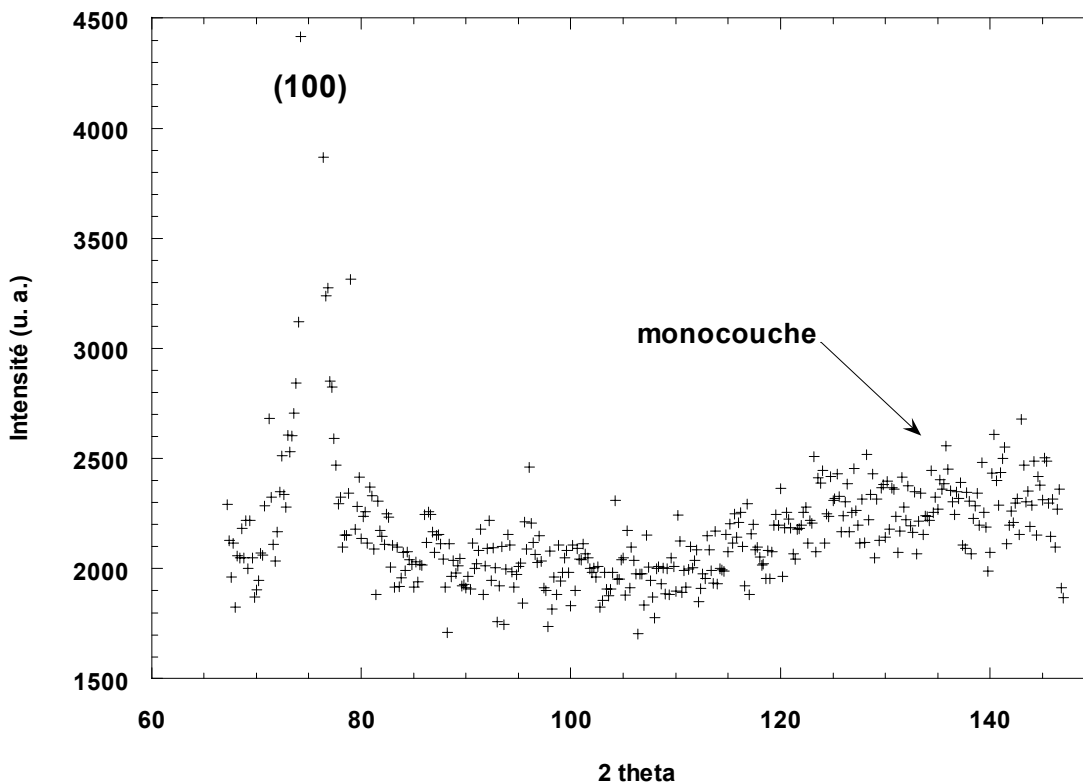


Figure V.5 : Diffractogramme mesuré à $T = 190 \text{ K}$, il correspond au film de glace constitué de 5 couches d'eau adsorbées sur la poudre de MgO (001).

Avant adsorption on enregistre à $T = 190$ K le diffractogramme du film de glace (figure V.5), il diffère sensiblement de celui montré sur la figure IV.18. Le pic (100) à $2\theta = 75,2^\circ$ ($Q = 1,618 \text{ \AA}^{-1}$) est en effet très intense, les pics (002), (101) et (102) sont inexistant (ou dans le bruit). En revanche, on note toujours la présence de la bosse large située à $2\theta \approx 135^\circ$ ($Q \approx 2,450 \text{ \AA}^{-1}$) qui correspond à la phase $p(3 \times 2)$ décrite au chapitre précédent. L'effet d'anisotropie de croissance déjà rencontré au chapitre précédent semble être accentué. Le pic (002) est probablement très large, sa contribution ne sort pas du bruit de fond. Nous pensons que les cristallites ont un plan basal (0001) fortement développé (par rapport aux faces prismatiques) et sont ultra minces dans la direction [001] (quelques \AA).

Pour pouvoir suivre l'évolution de l'interaction de HCl avec ce film de glace, nous avons tracé sur la figure V.6 l'évolution de l'aire intégrée du pic (100) en fonction de la température et du degré de recouvrement (θ_{HCl}).

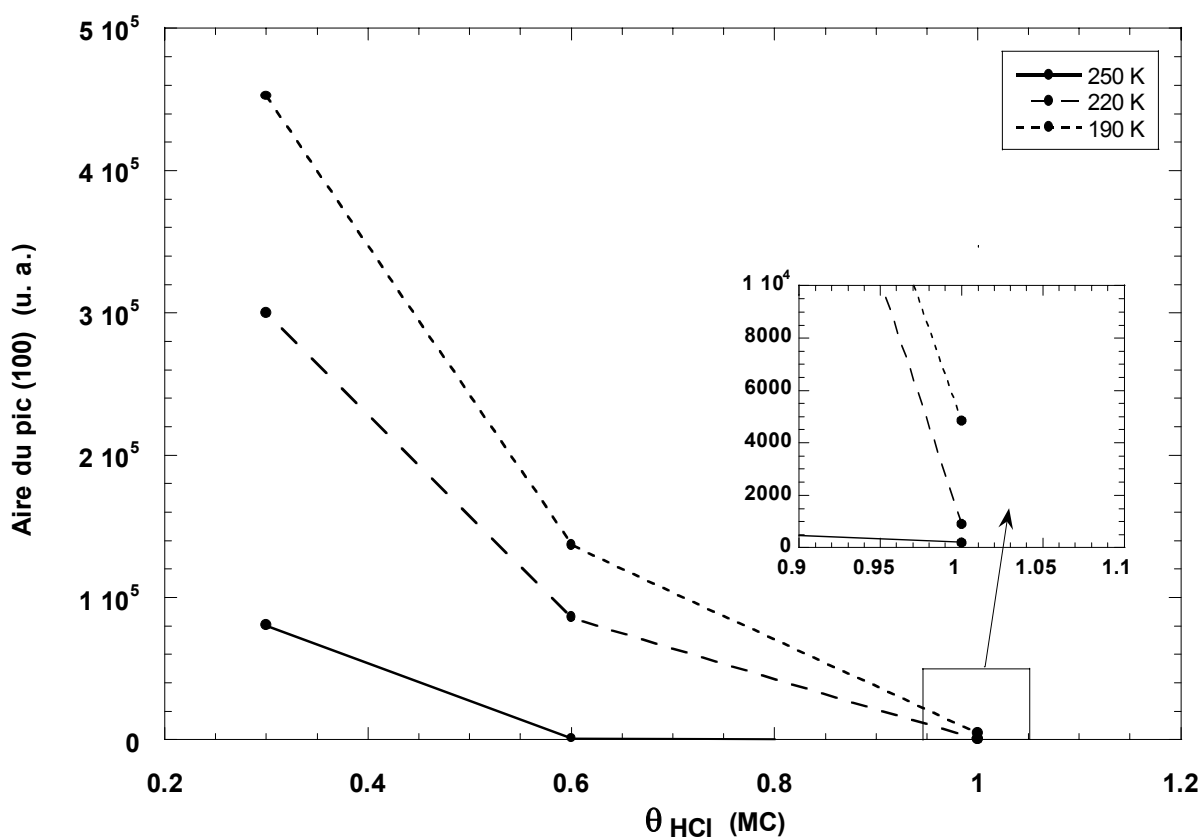


Figure V.6 : Evolution de l'aire intégrée du pic (100) de la glace I_h en fonction de la température et du degré de recouvrement θ_{HCl} .

L'aire du pic (100) diminue en fonction de la température et du degré de recouvrement, elle chute considérablement pour $\theta_{\text{HCl}} = 1$ MC où elle devient quasiment nulle à $T = 250$ K. Ce résultat montre que HCl amorphise peu à peu le film de glace. Nous présentons sur les figures V.7, V.8 et V.9 les diffractogrammes enregistrés à $T = 250$ K pour $\theta_{\text{HCl}} = 0,3$ MC, $\theta_{\text{HCl}} = 0,6$ MC et $\theta_{\text{HCl}} = 1$ MC respectivement. A cette température, pour $\theta_{\text{HCl}} = 0,3$ et $0,6$ MC une bosse large située vers $2\theta = 95^\circ$ ($Q = 1,955 \text{ \AA}^{-1}$) coexiste avec le pic (100) de la phase I_h . A fort taux de recouvrement en HCl (1 MC) une autre bosse apparaît vers $2\theta = 125^\circ$ ($Q \approx 2,352 \text{ \AA}^{-1}$) et le pic (100) disparaît complètement. On suppose alors qu'il n'y a plus de glace cristallisée dans notre échantillon. Rappelons que la bosse large dont le maximum se situe vers $2\theta = 135^\circ$ ($Q \approx 2,450 \text{ \AA}^{-1}$) est due à la monocouche $p(3 \times 2)$ déjà décrite au chapitre précédent.

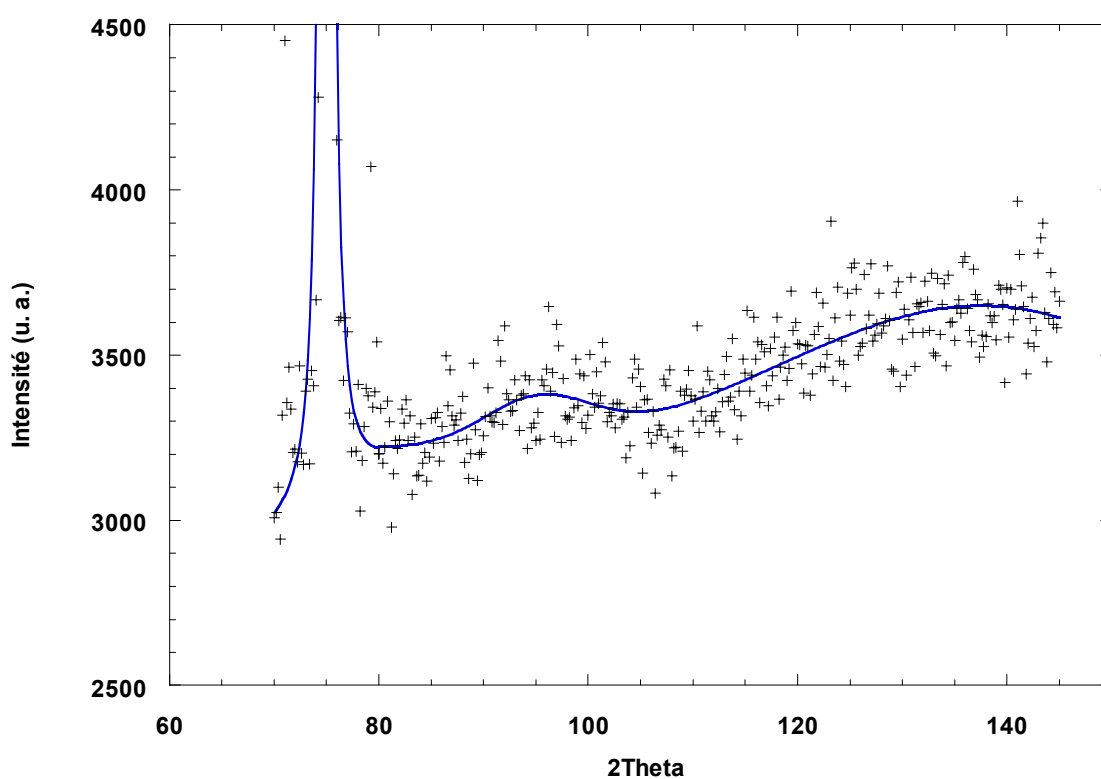


Figure V.7 : Diffractogramme mesuré à $T = 250$ K pour $\theta_{\text{HCl}} = 0,3$ MC adsorbée sur le film de glace de 5 MC. L'ajustement est réalisé à partir de fonctions gaussiennes.

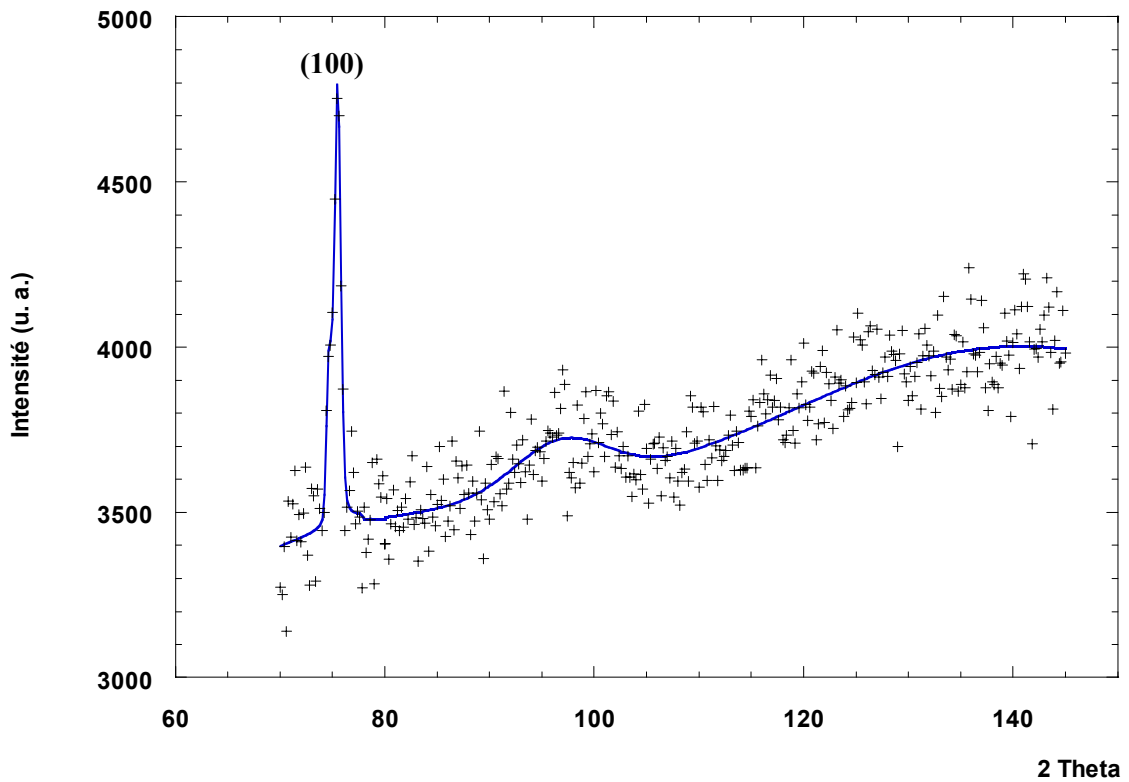


Figure V.8 : Diffractogramme mesuré à $T = 250$ K pour $\theta_{\text{HCl}} = 0,6$ MC adsorbée sur le film de glace de 5 MC. L'ajustement est réalisé à partir de fonctions gaussiennes.

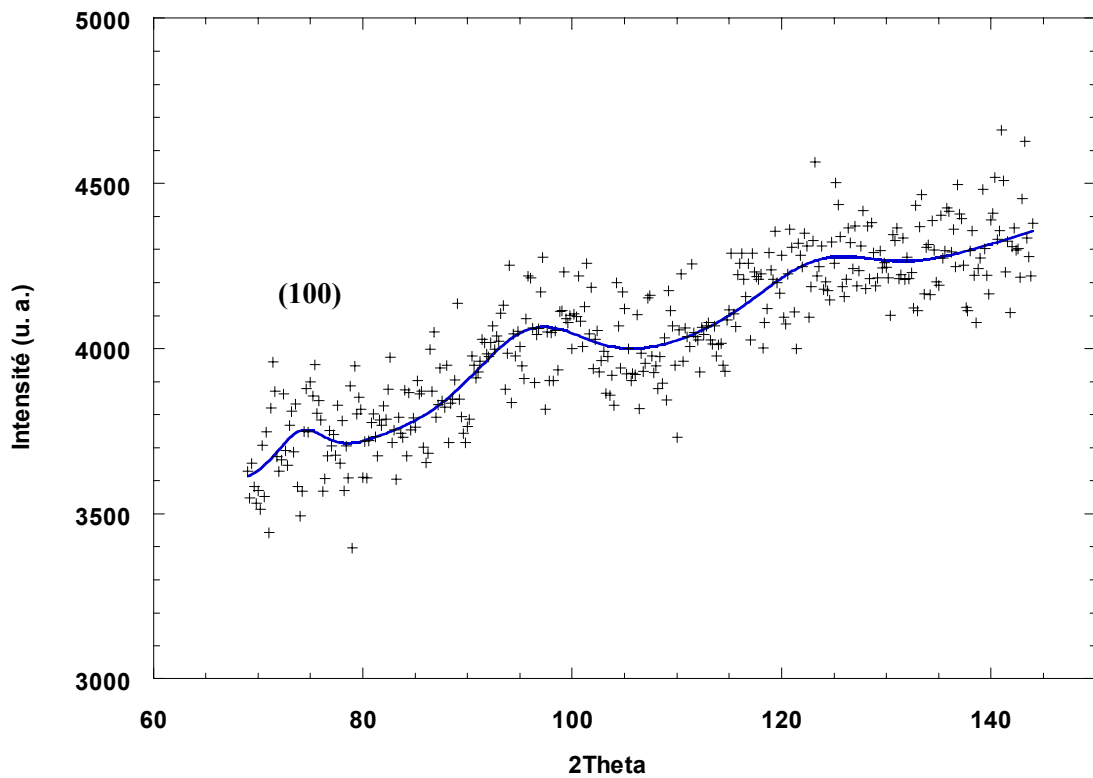


Figure V.9 : Diffractogramme mesuré à $T = 250$ K pour $\theta_{\text{HCl}} = 1$ MC adsorbée sur le film de glace de 5 MC. L'ajustement est réalisé à partir de fonctions gaussiennes.

Pour un degré de recouvrement en HCl donné nous mesurons des diffractogrammes à trois températures différentes (190, 220 et 250 K), puis refroidissons l'échantillon à $T = 190$ K pour introduire à nouveau du gaz HCl afin d'augmenter le degré de recouvrement θ_{HCl} . En réalité ce « recuit » joue sur la cristallinité de notre échantillon puisqu'avant d'introduire $\theta_{\text{HCl}} = 0,6$ MC un diffractogramme enregistré pendant une heure à $T = 195$ K et $\theta_{\text{HCl}} = 0,3$ MC montre que les pics (002), (101) et (102) de la glace I_h réapparaissent. Comme le montre la figure V.10 l'intensité de ces pics reste toutefois négligeable devant celle du (100).

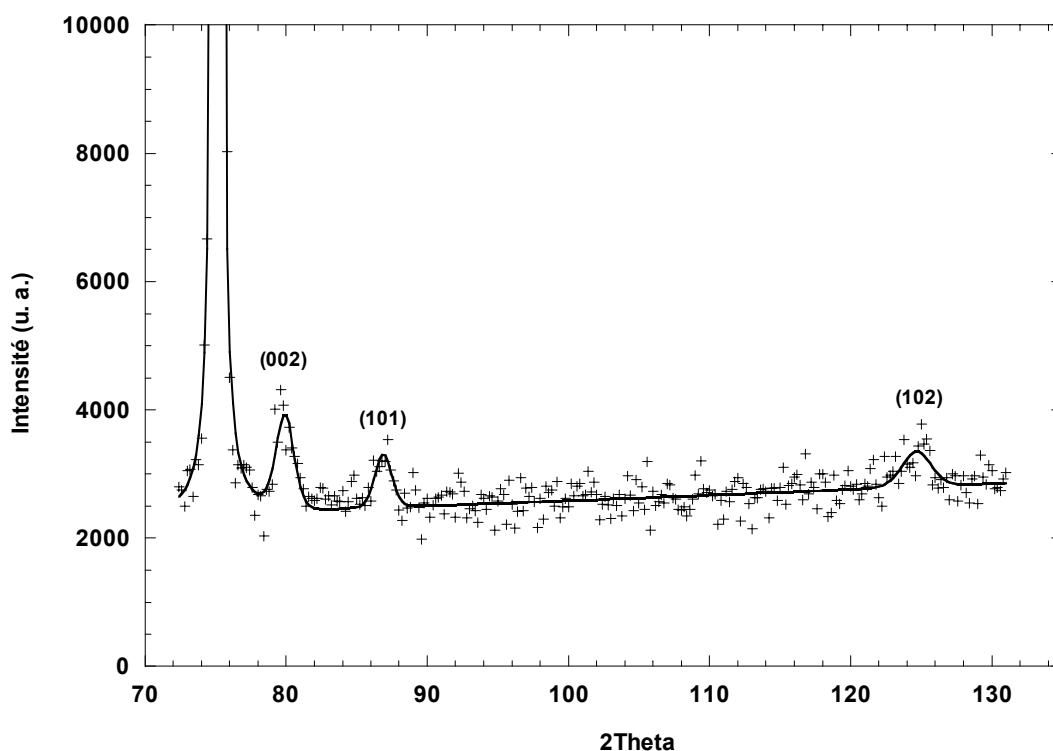


Figure V.10 : Diffractogramme mesuré à $T = 195$ K pour $\theta_{\text{HCl}} = 0,3$ MC adsorbée sur le film de glace de 5 MC. La mesure est effectuée après « recuit » de l'échantillon à $T = 250$ K. L'ajustement est réalisé à partir de fonctions gaussiennes.

C'est à fort taux de recouvrement en HCl ($\theta_{\text{HCl}} = 1$ MC) que l'évolution en température est la plus spectaculaire. A $T = 190$ K le diffractogramme de la figure V.11 s'identifie bien à celui de la glace hexagonale, un pic de faible intensité apparaît néanmoins vers $2\theta = 92^\circ$ ($Q = 1,908 \text{ \AA}^{-1}$). A $T = 220$ K de nouveaux pics apparaissent sur la figure V.12, certains correspondent à ceux d'une phase hydrate; le dihydrate de chlore [21]. Enfin à $T = 250$ K (figure V.9) tous les pics de diffraction disparaissent au profit de l'apparition de bosses larges (amorphe, liquide). Le film est alors complètement désordonné, le pic (100) disparaît complètement.

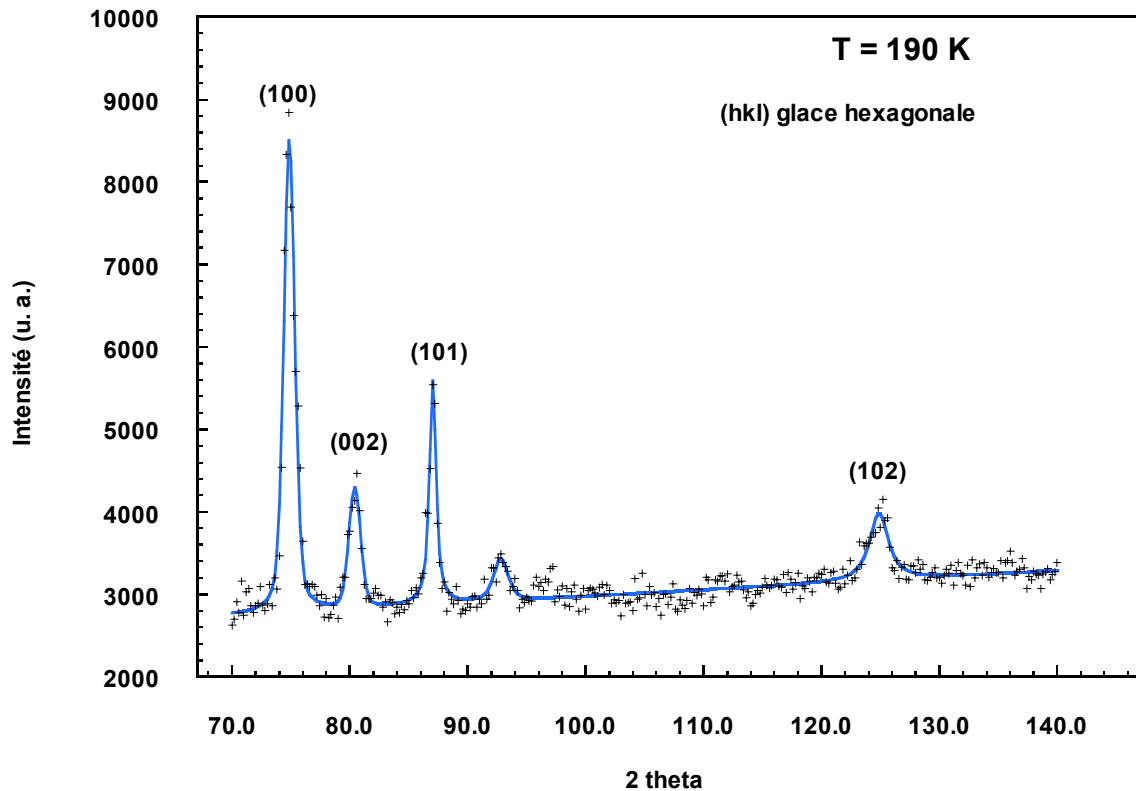


Figure V.11 : Diffractogramme mesuré à $T = 190$ K pour $\theta_{HCl} = 1$ MC adsorbée sur le film de glace de 5 MC. L'ajustement est réalisé à partir de fonctions gaussiennes.

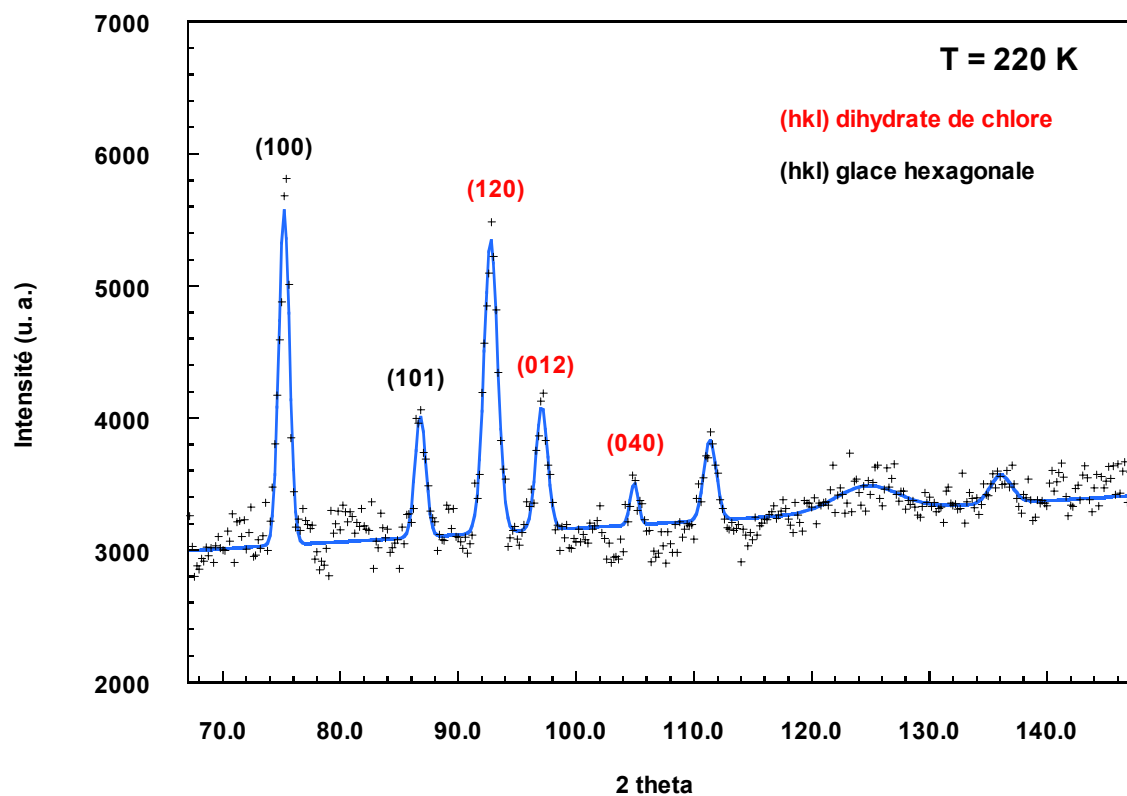


Figure V.12 : Diffractogramme mesuré à $T = 220$ K pour $\theta_{HCl} = 1$ MC adsorbée sur le film de glace de 5 MC. L'ajustement est réalisé à partir de fonctions gaussiennes.

V.3.2 Analyse dynamique du système HCl / glace par diffusion quasiélastique de neutrons

Adsorption de 0,3 couche de HCl

On effectue un comptage du signal correspondant à 0,3 MC de HCl adsorbée sur le film de glace de 5 MC pendant 16 heures à $T = 190$ K, on ne décèle alors aucune « aile quasiélastique » sur le pic élastique. En chauffant notre échantillon à $T = 220$ K toujours aucun changement n'est observé, par contre à $T = 250$ K les spectres de la figure V.13 montrent clairement l'apparition d'une mobilité.

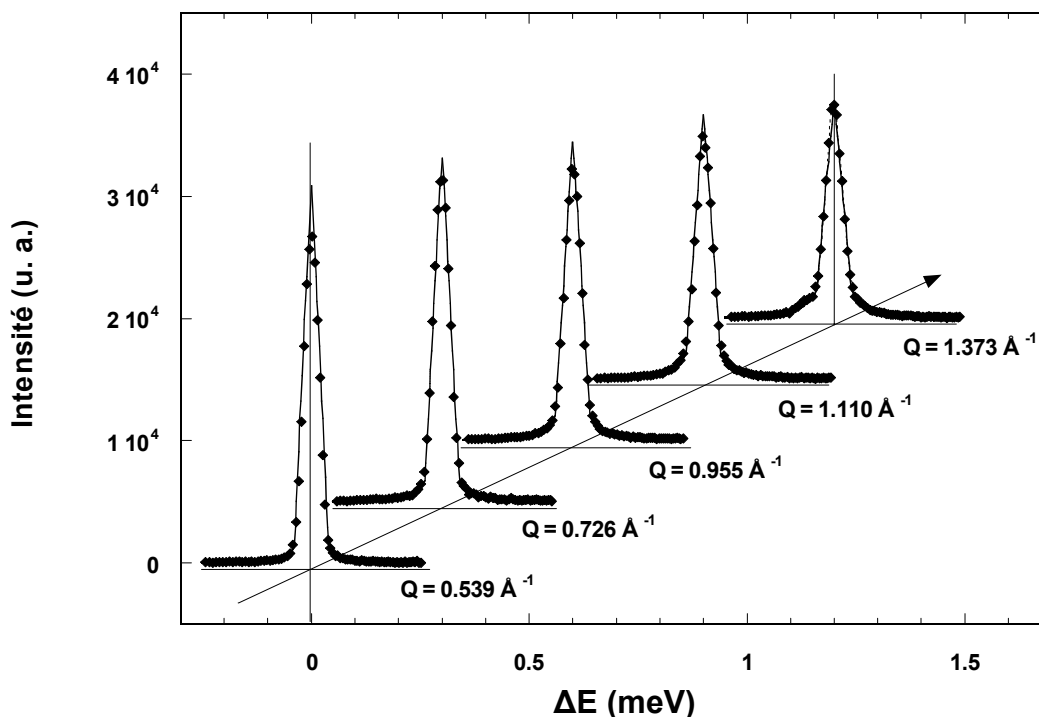


Figure V.13: Evolution du signal quasiélastique en fonction de Q . La mesure est effectuée à $T = 250$ K pour $\theta_{\text{HCl}} = 0,3$ MC adsorbée sur le film de glace de 5 monocouches d'eau. Les résultats expérimentaux sont représentés par des points, l'ajustement est calculé à partir d'un modèle convoluant la translation et la rotation

Ces courbes montrent un élargissement du pic élastique en fonction du vecteur de diffusion Q . La loi de diffusion choisie pour l'ajustement des courbes est donnée par l'équation (18) du chapitre III. Nous supposons des mouvements de translation de type Brownien et une diffusion rotatoire isotrope des molécules. La convolution avec la résolution expérimentale est réalisée.