



HAL
open science

Processus induits par les électrons de basse énergie (0-20 eV) dans les systèmes condensés

Mathieu Bertin

► **To cite this version:**

Mathieu Bertin. Processus induits par les électrons de basse énergie (0-20 eV) dans les systèmes condensés. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT: . tel-00280603

HAL Id: tel-00280603

<https://theses.hal.science/tel-00280603>

Submitted on 19 May 2008

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.

Orsay,

N° d'ordre : 8683

Université Paris-Sud 11
Centre scientifique d'Orsay

Thèse

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur en sciences
de l'université Paris-Sud 11, Orsay

Discipline : Physico-Chimie Moléculaire

par

Mathieu BERTIN

Sujet :

*« Processus induits par les électrons de basse énergie
(0-20 eV) dans les systèmes condensés »*

Soutenue le 29 juin 2007 devant la commission d'examen composée de :

<i>M.</i>	<i>Roger</i>	<i>Azria</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>M.</i>	<i>Jean-Pierre</i>	<i>Mahy</i>	<i>Président</i>
<i>M.</i>	<i>Nigel</i>	<i>Mason</i>	
<i>Mme</i>	<i>Cécile</i>	<i>Reynaud</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme</i>	<i>Pascale</i>	<i>Roubin</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M.</i>	<i>Daniel</i>	<i>Simon</i>	

Remerciements

Tout d'abord, j'aimerais remercier Mmes Cécile Reynaud et Pascale Roubin pour avoir examiné et jugé mon travail de thèse en qualité de rapporteurs. Je tiens également à remercier les membres du jury, à savoir M. Nigel Mason et Daniel Simon, ainsi que son président, M. Jean-Pierre Mahy.

Je remercie M. Victor Sidis, directeur du *Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires*, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et permis d'y effectuer ma thèse pendant ces trois années.

J'ai eu la chance de travailler pendant ces années de thèse et également pendant mon stage de DEA dans l'équipe « électrons-solides » du *LCAM*. Ce sont vers les membres de cette équipe, c'est-à-dire Roger Azria, mon directeur de thèse, et Anne Lafosse, que vont mes plus profonds remerciements. Anne Lafosse, tout d'abord, qui m'a apporté sa rigueur scientifique, sa disponibilité, ses encouragements et son attention permanents, et qui m'a appris en troisième année de thèse à enfin faire une soudure correcte. Sa présence et son encadrement ont pour moi été véritablement précieux. Roger Azria, ensuite, qui a été un directeur de thèse à la fois attentif et exigeant, rigoureux et compréhensif, qui m'a appris tant de choses, tant sur le niveau scientifique que sur le plan humain, et qui, surtout, m'a fait confiance. Merci à vous deux, Anne et Roger, pour ces années si importantes passées en votre compagnie.

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements à Robert Abouaf, pour les discussions (très) fructueuses sur la diffusion d'électrons de basse énergie par les acides carboxyliques et les acides aminés, ainsi que pour le spectre de perte d'énergie de la glycine en phase gaz. Je le remercie également pour ses nombreux encouragements, et aussi pour son humour. Qu'il sache tout de même que, s'il n'en reste pas moins professeur, je le préfère tout de même sans cravate.

J'ai eu l'opportunité, pendant cette thèse, d'aller travailler dans le laboratoire de M. Alon Hoffman, du Technion, à Haïfa en Israël, pendant deux mois au cours desquels j'ai travaillé sur le diamant hydrogéné. Ce stage m'a apporté une grande ouverture humaine et scientifique. Qu'il trouve ici mes plus sincères remerciements pour son accueil, mais

également pour l'attention et la disponibilité dont il a fait preuve pendant cette période troublée. Je pense également à Shaul Michaelson et Orna Terniak, qui m'ont énormément aidé à m'intégrer le mieux possible dans cette nouvelle équipe de recherche.

J'ai évolué pendant ma thèse dans le cadre de nombreuses collaborations, qui m'ont apporté la chance de travailler en compagnie d'autres étudiants thésards ou post doc étrangers. Je pense à Michael Davis, de l'Open University à Milton Keynes, à Alicja Domaracka de l'université de Gdansk ou encore à Damian Pliszka. Je tiens à remercier tout particulièrement Daniel Cáceres, qui m'a beaucoup aidé pendant mon stage de DEA, et qui m'a permis de me familiariser rapidement avec le dispositif expérimental, et Claudia Jäggle, de l'université de Brême, avec qui j'ai partagé des moments parfois difficiles, et qui, avec Daniel, m'a toujours apporté son soutien. Enfin, je pense à Isabel Martin, de la Freie Universität de Berlin, qui a également assisté à ma soutenance, et m'a supporté autant qu'elle a pu les jours lui précédant, sans se déparer de sa bonne humeur et de sa gentillesse.

J'ai également une pensée vers Jean-Pierre Guillotin pour son impressionnant spectre de connaissances instrumentales, dont j'ai pu profiter et apprendre durant les deux premières années de ma thèse.

J'aimerais adresser toute ma gratitude à l'ensemble du personnel du *LCAM*, qui a su rendre cette thèse agréable, notamment grâce à leur accueil et à l'ambiance régnant dans les couloirs du laboratoire. Je pense en particulier aux secrétaires, Mmes Bernadette Rome, Catherine Chambord et Mireille Geurts, ainsi qu'à M. Franck Blais et Frédéric Pascal. Je n'oublie pas mes compagnons de bureau, et thésards plus généralement, qui m'ont supporté avec patience pendant ces trois années, et avec qui j'ai passé tant de bons moments. Je pense chronologiquement à Sabine, Codruta, Jelena, Patrick, Valéria, Caroline, Adnan, Hicham, Sergio, Céline, Pierre et Camille. Un merci tout particulier à Damien Bachellerie, pour sa gentillesse, mais surtout pour la patience et la grande endurance qu'il a montré face à mes assauts d'humeur lors de la rédaction de ce mémoire.

J'aimerais remercier très chaleureusement M. Daniel Douguet, Mme Nicole Cocquerez et Mylène Maurin pour la re-lecture de ce manuscrit, et leur assiduité à me trouver des fautes d'orthographe. Un grand merci enfin à mes Amis, pour leur soutien et leur confiance indéfectible : Ben, le Neb, Jean S, Marie, Vieux Joe, DR, Mylène, Nan', la Den, Ludo, Anne So, ainsi qu'à ma sœur, mon oncle, ma grand-mère et mes parents, qui ont toujours cru en moi.

Lexique des acronymes utilisés

AED :	Attachement électronique dissociatif
AES :	Spectroscopie d'électrons Auger
CFC :	Chlorofluorocarbones
EELS :	Spectroscopie de perte d'énergie d'électrons
ESD :	Désorption stimulée par impact électronique
HREELS :	Spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution
IR :	Infrarouge
LEED :	Diffraction d'électrons de basse énergie
MIS :	Milieu interstellaire
PDI :	Interactions post dissociation
PDR :	Région de photodissociation
SERF :	Spectre de rendement d'ions à énergie résiduelle fixe
SFG :	Spectroscopie de génération de la fréquence somme
TPD :	Désorption programmée en température
UV :	Ultraviolet
XPS :	Spectroscopie de photoélectrons par absorption de rayons X

Notation des modes de vibration

δ :	Déformation
ν :	Elongation
ρ :	Basculement (« rocking »)
τ/τw :	Torsion (« twist »)
ω :	Tangage (« wagging »)
γ :	Déformation hors du plan
s :	Symétrique
as :	Antisymétrique / Asymétrique

Table des matières

<u><i>Introduction</i></u>	7
<u><i>Chapitre I : Interaction électrons – molécules et réactivité induite dans les systèmes condensés</i></u>	
I- Interaction électrons – systèmes moléculaires condensés : processus de fragmentation.....	19
<i>I.1 Processus de dissociation induits dans la phase gaz</i>	20
a) L'attachement électronique dissociatif	20
b) Processus non-résonants : dissociation en neutres et dipolaire	27
<i>I.2 Le cas des systèmes moléculaires condensés</i>	30
a) Interaction molécules – surface et molécules – molécules au sein du film condensé	31
b) Interaction électrons incidents – systèmes condensés : effet sur l'énergie et les durées de vie des résonances.....	32
c) Interaction fragments ioniques– systèmes condensés : conditions de désorption	37
II- Réactivité induite par électrons dans les systèmes condensés	42
<i>II.1 Réactions dans les films moléculaires : synthèse de nouvelles espèces</i>	42
a) Mise en évidence des collisions post dissociation réactives	43
b) Réactions de synthèse de nouvelles espèces stables induites par les électrons de basse énergie	46
<i>II.2 Réaction molécules – surface induite par électrons : fonctionnalisation des substrats</i>	51
a) Rôle des électrons primaires et secondaires dans la fonctionnalisation induite des surfaces	52
b) Fonctionnalisation induite par les électrons de basse énergie : mise en évidence du rôle de l'attachement électronique dissociatif.....	53
Références	57

Chapitre II : Dispositif expérimental et méthodes d'analyse

I- Présentation générale du dispositif expérimental	64
I.1 Le système de pompage.....	66
I.2 La chambre de préparation : nettoyage, caractérisation et passivation des substrats ..	67
I.3 L'étage ESD : dépôt des films moléculaires et irradiation électronique	70
a) Le système porte-échantillon - cryostat	71
b) Le dépôt des films moléculaires.....	72
c) L'irradiation électronique à forte dose	73
II- La désorption stimulée par impact électronique ESD	75
II.1 Le dispositif ESD	75
a) Le canon à électrons	76
b) Le spectromètre de masse quadripolaire	77
c) L'analyseur en énergie cinétique et en masse.....	79
II.2 Modes de fonctionnement du spectromètre ESD.....	80
a) Spectres de rendement total d'ions du spectromètre de masse HIDEN.....	80
b) Modes de fonctionnement de l'analyseur en énergie et en masse	81
c) Calibration de l'énergie.....	84
III- La spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution HREELS.....	86
III.1 Principe de la spectroscopie HREEL	86
a) Modes de diffusion des électrons sur une surface - Mécanismes d'excitation vibrationnelle	89
b) Résolution des spectres et effet des porteurs de charge	90
c) Intensité des pics de perte d'énergie.....	91
III.2 Le spectromètre HREEL	91
III.3 Modes de fonctionnement du spectromètre HREEL	93
Références	97

Chapitre III : La surface de diamant hydrogéné : caractérisation et fonctionnalisation induite

I- Fonctionnalisation de la surface de diamant polycristallin : propriétés et applications	101
I.1 Fonctionnalisation des surfaces de semi-conducteurs.....	101
I.2 La fonctionnalisation de la surface de diamant	102
a) Affinité électronique de la surface de diamant hydrogéné	102
b) La surface de diamant hydrogéné fonctionnalisée comme senseur biologique.....	103
II- Caractérisation de la surface de diamant polycristallin hydrogéné..	107
II.1 Etude par spectroscopie HREEL.....	108
a) Fonctions d'excitation et sélection surface - volume et diamant - amorphe des modes de vibration de la surface de diamant hydrogéné polycristallin.....	109
b) Induction de défauts dans la surface de diamant hydrogéné polycristallin.....	109
II.2 Etude par ESD	110
III- Fonctionnalisation induite du diamant hydrogéné par impact d'électrons de basse énergie	114
III.1 Protocole expérimental de la fonctionnalisation des surfaces de semi-conducteurs induite par électrons de basse énergie.....	114
III.2 Fonctionnalisation du diamant hydrogéné par irradiation d'acétonitrile CH ₃ CN condensé.....	117
a) CH ₃ CN condensé : mécanismes de dissociation en phases gaz et condensée	117
b) Spectre de perte d'énergie de CH ₃ CN condensé	119
c) Modification de la surface de diamant induite par électrons de 2 eV	121
d) Modification induite de la surface de diamant par électrons de plus haute énergie	124
e) Conclusion et perspectives.....	126
Références	127

Chapitre IV : Chimie induite par les électrons de basse énergie dans les glaces moléculaires

I- Réactivité induite dans les acides carboxyliques condensés 134

I.1 Processus de dissociation induits par électrons de basse énergie dans les acides carboxyliques condensés 135

a) Résultats précédemment obtenus 135

b) La désorption d'ions négatifs stimulée par impact électronique dans CH₃COOH et CF₃COOH condensés 139

I.2 Réactivité induite dans les acides carboxyliques condensés 146

a) Protocole expérimental d'étude de la synthèse induite dans les glaces moléculaires condensées pures 147

b) Spectres de perte d'énergie de HCOOH, CH₃COOH et CF₃COOH 148

c) Réactivité induite dans le domaine non-résonant 151

d) Réactivité induite à basse énergie : domaine des résonances d'attachement électronique dissociatif 157

e) Conclusions 160

II- Réactivité induite dans les glaces mixtes : synthèse de molécules d'intérêt astrobiologique 162

II.1 Synthèse induite des acides aminés dans les glaces d'intérêt astrophysique 163

a) Les acides aminés dans le milieu interstellaire 163

b) Simulation en laboratoire des glaces interstellaires 164

II.2 Synthèse de la glycine induite par les électrons de basse énergie dans les glaces mixtes CH₃COOH:NH₃ 165

a) La glace mixte de CH₃COOH:NH₃ 165

b) Réactivité dans les glaces mixtes CH₃COOH:NH₃ : synthèse induite de la glycine 170

c) Mécanisme de synthèse de la glycine 175

II.3 Réactivité induite par les électrons de basse énergie dans les films mixtes CO₂:NH₃ 180

a) Précédentes études de la réactivité des mélange CO₂:NH₃ 181

b) Le film mixte CO₂:NH₃ 182

c) Réactivité induite par les électrons dans le mélange CO₂:NH₃ 188

c) Mécanisme de synthèse de l'acide carbamique.....	195
d) Conclusion et conséquences sur la réactivité des mélanges acide carboxylique: NH_3 condensés.....	197
Références	202

Conclusion **209**

Introduction

La réactivité induite consiste en la modification chimique d'un système moléculaire sous l'action d'un agent extérieur. Cet agent peut être une surface, sur laquelle se dissocient et se recombinent des espèces moléculaires pour former de nouveaux produits. Ce processus, la catalyse hétérogène, est depuis le début du siècle dernier employé à l'échelle industrielle dans la synthèse de l'ammoniac NH_3 à partir de la coadsorption de H_2 et de N_2 sur des surfaces de fer ou de métaux de transition de la même colonne du tableau périodique [1]. La réactivité peut également être induite dans les systèmes moléculaires sous l'action d'un rayonnement, pouvant être de différent type. La photochimie est l'étude de la réactivité induite sous l'action de photons, souvent UV, X ou gamma, et intervient dans de nombreux domaines, de la photosynthèse naturelle dans les organismes vivants à l'initiation des réactions de polymérisation dans l'industrie. Les protons ($\sim \text{MeV}$) et les électrons de haute ($\sim \text{keV}$) et basse ($\sim \text{eV}$) énergie sont également utilisés pour induire la modification chimique des systèmes.

De nombreux systèmes moléculaires sont soumis à des radiations de haute énergie. Les molécules présentes dans le milieu interstellaire ou dans la haute atmosphère subissent l'irradiation constante de photons UV ou X ainsi que des rayonnements cosmiques (protons et électrons de haute énergie, photons gamma). De même, l'interaction des radiations énergétiques avec les systèmes biologiques est étudiée (i) afin de comprendre les dommages induits par ces rayonnements dans l'organisme, et en particulier sur le matériel génétique, qui peuvent être à l'origine de cancers, et (ii) utiliser ces effets destructifs à des fins thérapeutiques. Ces particules de haute énergie, qui sont des rayonnements ionisants, peuvent interagir avec le système pour initier de façon directe des modifications chimiques, mais engendrent également la formation d'une quantité importante d'électrons secondaires. Ces électrons, dont la distribution d'énergie est large et est en moyenne inférieure à 20 eV [2-5], sont présents dans tout système soumis à des radiations de haute énergie, et peuvent jouer un rôle important dans la réactivité induite en tant que particules secondaires.

Les électrons de basse énergie possèdent une importante particularité par rapport aux autres types de rayonnements : il y a une indiscernabilité entre un électron projectile et ceux du cortège électronique d'une molécule cible. Cette non différenciation et le fait que ces électrons aient une énergie comparable à celle d'un électron impliqué dans une orbitale moléculaire

permet des processus d'échange et d'attachement propre à ce type d'irradiation. Cette particularité a motivé un grand nombre d'études portant sur l'interaction entre les électrons de basse énergie et les systèmes atomiques et moléculaires. La mise en évidence de l'attachement résonant d'électrons d'énergie inférieure à 20 eV aux atomes [6] et molécules diatomiques simples [7] a été réalisée expérimentalement au cours des années 1970. L'attachement résulte en la formation d'un ion négatif transitoire, qui, dans le cas des molécules, peut évoluer soit vers l'autodétachement de l'électron, laissant la molécule dans un état vibrationnel plus ou moins excité suivant la durée de vie de l'état résonant, soit vers la dissociation en un fragment neutre et un fragment anionique. Ce dernier processus, l'attachement électronique dissociatif AED, est la seule voie de dissociation accessible aux électrons pour des énergies inférieures à l'excitation électronique ou l'ionisation de la molécule. De plus, les études réalisées sur l'irradiation d'électrons de basse énergie dans les molécules polyatomiques ont montré que ce processus est sélectif, c'est-à-dire qu'à chaque résonance ion négatif transitoire correspond la rupture d'une liaison chimique particulière.

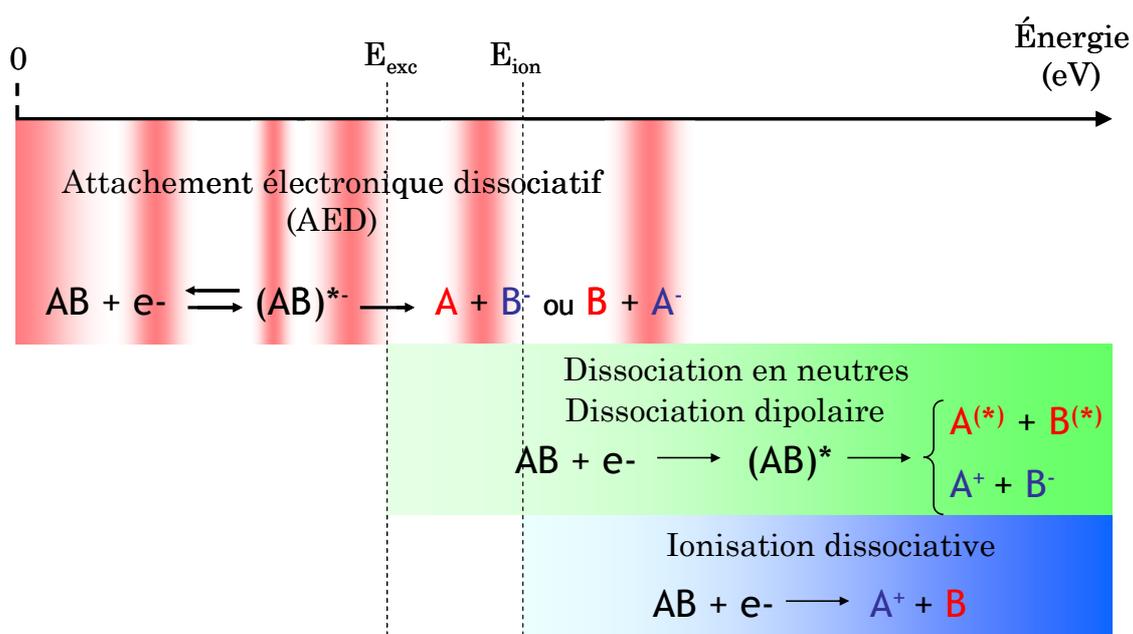


Figure 1 : Schéma des processus de dissociation induits par les électrons dans une molécule AB en fonction de leur énergie

Ainsi, dans le domaine de l'attachement électronique dissociatif, on peut connaître avec précision les fragments de dissociation formés en fonction de l'énergie employée. Pour des énergies supérieures aux seuils d'excitation électronique ou d'ionisation, d'autres processus de dissociation, non résonants, sont également accessibles par les électrons (dissociation en neutres ou dipolaire, ionisation dissociative). Cependant, contrairement à l'AED, plusieurs

voies dissociatives sont en compétition dans ce domaine d'énergie, et la nature de tous les fragments formés ne peut pas être déterminée avec précision.

L'interaction des électrons de basse énergie sur les molécules isolées en phase gaz, et en particulier l'excitation vibrationnelle et la dissociation induite suite à l'attachement électronique à basse énergie, est toujours un sujet actif de recherche [8]. Cependant au cours du temps, l'intérêt s'est porté sur des systèmes de complexité croissante. Les interactions entre les électrons de basse énergie et des dimères de molécules M_2 (dimères de HCOOH [9]), des agrégats purs M_n ou hétérogènes He_nM_m , $(Ar)_nM_m$ [10-12], ont été étudiées dans cette optique. L'étude de la phase condensée amorphe, *i. e.* les solides moléculaires déposés à basse température, a quant à elle suscité de l'intérêt à partir des années 1980. Les premières études de l'interaction électrons de basse énergie – solides moléculaires condensés ont porté sur les processus de résonance d'attachement électronique, et plus généralement sur les mécanismes primaires d'interaction [13,14]. Les électrons ont par la suite montré leur capacité à induire des modifications chimiques importantes dans les systèmes condensés, menant dans certains cas à la synthèse de nouvelles espèces. Par exemple, l'irradiation par des électrons de basse énergie mène à la formation d'ozone O_3 à partir de O_2 condensé [15], de monoxyde de carbone CO à partir de l'acétone CH_3COCH_3 condensé [16] et de dichlore Cl_2 à partir de chlorofluorocarbones (CFC) condensés [17,18]. Enfin, il est à noter que l'action des électrons sur les systèmes condensés organisés, *i. e.* les phases cristallines, est très utilisée comme méthode expérimentale de caractérisation de cette phase. De nombreuses techniques d'analyse des matériaux et des surfaces utilisent comme particule – sonde les électrons de haute énergie (Spectroscopie Auger AES, microscopie électronique en transmission TEM, diffraction d'électron de haute énergie RHEED...) et de basse énergie (Diffraction d'électrons de basse énergie LEED, spectroscopie de perte d'énergie d'électron EELS et HREELS...).

L'étude de la réactivité induite par les électrons dans la phase condensée peut s'appliquer à de nombreux systèmes. Dans les milieux extrêmes comme les nuages stratosphériques ou le milieu interstellaire, les molécules sont présentes principalement en phase condensée, et constituent des glaces de très basses températures déposées sur des grains de poussière et soumis à des rayonnements ionisants [19]. Les électrons secondaires issus de ces radiations peuvent ainsi participer à la physicochimie de ces milieux [20,21]. D'une façon plus générale, elle intervient dans tout système condensé où sont présents des électrons de basse énergie en tant que particules primaires ou secondaires (vieillessement des câbles à haute tension, caractérisation des surfaces et adsorbats par LEED, HREELS, STM ou rayons X, nanolithographie des surfaces par électrons ou LASER, fonctionnalisation des surfaces par des atomes ou groupements chimiques induite par photons UV, X ou par électrons...).

Dans ce contexte, le sujet de cette thèse s'articule autour de l'étude de la chimie dans les glaces moléculaires et la fonctionnalisation des substrats induite par l'impact d'électrons de basse énergie. Ces deux thèmes a priori différents sont en réalité très voisins puisqu'ils font intervenir : (i) le même protocole expérimental, (ii) des processus physicochimiques identiques et (iii) les mêmes techniques de sonde.

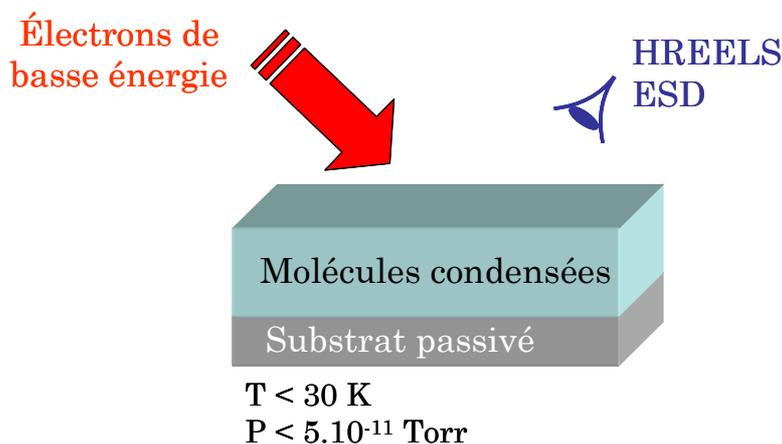


Figure 2 : Principe de l'étude de la réactivité induite par les électrons de basse énergie dans les systèmes condensés

Dans les deux cas, un film de molécules à étudier est déposé à basse température ($T \sim 30 \text{ K}$) et dans des conditions d'ultravide ($P < 5.10^{-11} \text{ Torr}$) sur un substrat passivé, puis irradié avec des électrons de basse énergie ($0 < E < 20 \text{ eV}$). Ces électrons induisent dans le solide moléculaire la rupture de liaisons et la formation d'espèces très réactives (radicaux ou ions). Certaines de ces espèces acquièrent suffisamment d'énergie cinétique lors de la fragmentation pour désorber, et peuvent être détectées en énergie et en masse. Cette technique, qui nous informe sur les processus de dissociation dans le film, est la spectroscopie de désorption d'ions stimulée par impact électronique ESD. D'autres fragments restent dans le film après leur formation. De part leur nature réactive, ils peuvent se recombiner entre eux ou avec une autre molécule pour former une nouvelle espèce chimique : il s'agit dans ce cas de la chimie induite par impact d'électrons. Les fragments peuvent également réagir avec le substrat pour se greffer de façon covalente avec lui : c'est la fonctionnalisation des surfaces induite par impact d'électrons. Dans un cas comme dans l'autre, le résultat de la modification chimique du système est sondée *in situ* par spectroscopie de perte d'énergie d'électron à haute résolution HREELS, qui nous informe sur la nature des espèces dans le film ou à la surface du substrat par leur signature vibrationnelle. L'usage combiné de l'ESD et du HREELS, qui sont deux techniques mettant en jeu des électrons de basse énergie comme particule – sonde, nous donne une méthode de caractérisation complète, c'est-à-dire à la fois les processus de

dissociations primaires ainsi que les modifications chimiques induites dans le système, des processus d'interaction menant à la réactivité.

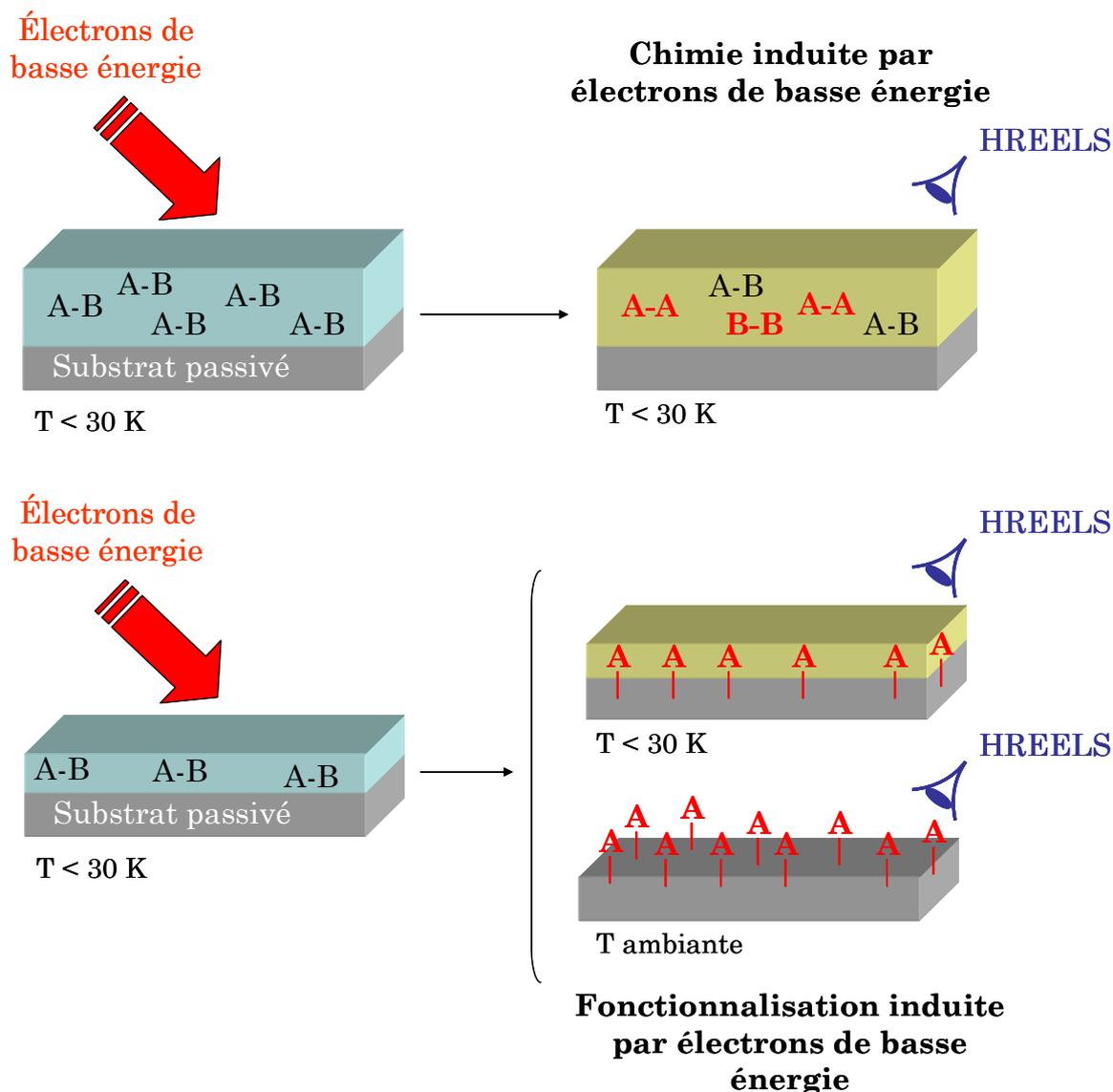


Figure 3 : Chimie et fonctionnalisation induite par impact d'électrons de basse énergie dans une molécule AB condensé

La fonctionnalisation des substrats consiste en le greffage contrôlé d'atomes ou de groupements chimiques fonctionnels susceptibles d'apporter à la surface des nouvelles propriétés physicochimiques. En particulier, la fonctionnalisation des surfaces de semi-conducteurs par des groupements chimiques organiques particuliers ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) présente des propriétés très intéressantes : les jonctions minéral – organique sont un support d'étude de l'électronique couplée à l'immobilisation de biomolécules (enzymes, ADN) conservant leurs fonctionnalités. La réalisation contrôlée de ces interfaces ouvre ainsi la voie vers la réalisation de senseurs chimiques ou biologiques [22-25]. Dans notre cas, les électrons de basse énergie, de part le processus d'AED résonant et sélectif, peuvent permettre de

contrôler l'espèce chimique que l'on souhaite greffer à la surface. De plus, l'action de ces électrons en tant que particules secondaires a été montrée comme intervenant dans de nombreuses réactions de fonctionnalisation initiée par les photons UV [26] ou X [27].

La chimie induite par les électrons de basse énergie dans les glaces moléculaires condensées permet quant à elle de comprendre le rôle joué par ces électrons présents en tant que particules secondaires dans tout système condensé soumis à des rayonnements ionisants. C'est en particulier le cas des molécules condensées à la surface de grains du milieu interstellaire ou d'objets extraterrestres (météorites, comètes), où il a été détecté la présence d'acides aminés [28-31], qui sont les blocs élémentaires des protéines et qui peuvent être à l'origine de l'apparition de la vie sur Terre. Les réactions de synthèse initiées par les électrons dans les molécules condensées à basse température et basse pression peuvent participer à la formation de ces molécules au sein du milieu interstellaire.

Des études existent déjà sur les réactions de synthèse ou de fonctionnalisation induite par les électrons. Dans le cas de la fonctionnalisation induite, la fluorination et l'oxydation de la surface de silicium ont été réalisées par des électrons de basse énergie [32,33]. Le processus d'attachement dissociatif a de plus été montré comme intervenant dans ces processus de greffage. Cependant, ces études ne consistent qu'en le greffage d'atomes (F et O) ou de groupements $-CF_3$. Lors de cette thèse, nous nous sommes intéressés à montrer la capacité des électrons de basse énergie à initier une réaction de fonctionnalisation d'un substrat de semi-conducteur à large bande interdite (le diamant hydrogéné polycristallin) par un groupement organique présentant une fonction chimique nitrile $-C\equiv N$, et ainsi à réaliser une jonction minéral-organique de façon contrôlée. Concernant la chimie induite, plusieurs études ont déjà montré que les électrons de basse énergie peuvent initier la synthèse de nouvelles espèces dans des glaces moléculaires [15-18]. Si des réactions entre deux espèces de natures différentes ont été mises en évidence en phase condensée [34-37], l'identification *in situ* d'un produit de synthèse stable dans le film moléculaire après irradiation électronique n'a jusqu'à présent été réalisée que dans le cas de glaces homogènes, *i. e.* composées d'un unique constituant. Nous nous sommes ainsi employés dans un premier temps à l'étude des réactions induites par électrons dans les acides carboxyliques purs, qui sont des molécules intéressantes (i) dans l'optique de la fonctionnalisation induite des substrats par le groupement $-COOH$ et (ii) car pouvant intervenir pour les plus simples d'entre eux dans certains processus physicochimiques du milieu interstellaire [38,39]. Dans un deuxième temps, nous avons étudié les réactions de synthèse dans des mélanges de molécules condensées, avec le double but de (i) identifier *in situ* la formation de nouvelles espèces stables induite par impact électronique dans des glaces composées de plusieurs constituants et (ii) appliquer cette réactivité par électrons à la synthèse d'acides aminés, montrant la capacité des électrons de

basse énergie à initier des réactions de synthèse complexes pouvant avoir une influence sur la formation de molécules d'intérêt astrobiologique.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente en détail les interactions entre les électrons de basse énergie et les systèmes moléculaires condensés. Plus particulièrement, les processus dissociatifs primaires puis les réactions des fragments de dissociation menant à la fonctionnalisation des surfaces et à la synthèse de nouvelles molécules seront présentées. Le deuxième chapitre décrit le dispositif expérimental, son mode de fonctionnement ainsi que celui des différentes méthodes spectroscopiques d'analyse. Enfin, les résultats obtenus dans l'étude de la fonctionnalisation induite et de la chimie induite dans les glaces pures et mixtes par les électrons de basse énergie feront l'objet des chapitres trois et quatre.

- [1] Bozso F., Ertl G., Grunze M., et Weiss M., *Interaction of nitrogen with iron surfaces : I. Fe(100) and Fe(111)*, Journal of Catalysis (1977). **49**, 18-41
- [2] Kim Y.K., *Energy Distribution of Secondary Electrons*, Radiation Research (1975). **64**, 96-105
- [3] Dalgarno A. et McCray R.A., *Heating and Ionization of HI regions*, Annual Review of Astronomy and Astrophysics (1976). **10**, 375-426
- [4] Draine B.T., *Photoelectric heating of interstellar gas*, Astrophysical Journal Supplement Series (1978). **36**, 595-619
- [5] Cobut V., Frongillo Y., Patau J.P., Goulet T., Fraser M.-J., et Jay-Gerin J.-P., *Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water -- I. physical and physicochemical aspects*, Radiation Physics and Chemistry (1998). **51**, 229-243
- [6] Schulz G.J., *Resonances in Electron Impact on Atoms*, Reviews of Modern Physics (1973). **45**, 378-422
- [7] Schulz G.J., *Resonances in Electron Impact on Diatomic Molecules*, Reviews of Modern Physics (1973). **45**, 423-486
- [8] Hotop H., Ruf M.W., Allan M., et Fabrikant, II, *Resonance and threshold phenomena in low-energy electron collisions with molecules and clusters*, Advances in Atomic Molecular, and Optical Physics (2003). **49**, 85-216
- [9] Allan M., *Study of resonances in formic acid by means of vibrational excitation by slow electrons*, Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics (2006). **39**, 2939-2947
- [10] Martin I., Skalicky T., Langer J., Abdoul-Carime H., Karwasz G., Illenberger E., Stano M., et Matejcek S., *Low energy electron driven reactions in single formic acid molecules (HCOOH) and their homogeneous clusters*, Physical Chemistry Chemical Physics (2005). **7**, 2212-2216
- [11] Langer J., Martin I., Karwasz G., et Illenberger E., *Chemical reactions in clusters of trifluoroacetic acid (CF₃COOH) triggered by electrons at sub-excitation energy (< 2 eV)*, International Journal of Mass Spectrometry (2006). **249**, 477-483
- [12] Denifl S., Zappa F., Mahr I., Lecointre J., Probst M., Mark T.D., et Scheier P., *Mass spectrometric investigation of anions formed upon free electron attachment to nucleobase molecules and clusters embedded in superfluid helium droplets*, Physical Review Letters (2006). **97**
- [13] Sanche L. et Michaud M., *Resonance-Enhanced Vibrational Excitation in Electron Scattering from O₂ Multilayer Films*, Physical Review Letters (1981). **47**, 1008-1011
- [14] Sanche L., *Low-Energy Electron-Scattering from Molecules on Surfaces*, Journal of Physics B (1990). **23**, 1597-1624

- [15] Lacombe S., Jacobi K., Hedhili M.N., Coat Y.L., Azria R., et Tronc M., *Electron-Induced Synthesis of Ozone in a Dioxygen matrix*, Physical Review Letters (1997). **79**, 1146
- [16] Lepage M., Michaud M., et Sanche L., *Low-energy electron scattering cross section for the production of CO within condensed acetone*, Journal of Chemical Physics (2000). **113**, 3602-3608
- [17] Hedhili M.N., Lachgar M., Coat Y.L., Azria R., Tronc M., Lu Q.B., et Madey T.E., *Low-energy electron-induced processes in condensed CF₂Cl₂ films*, Journal of Chemical Physics (2001). **114**, 1844-1850
- [18] Balog R. et Illenberger E., *Complete chemical transformation of a molecular film by subexcitation electrons (< 3 eV)*, Physical Review Letters (2003). **91**, 213201
- [19] Lequeux J., *Le milieu interstellaire*, CNRS ed. (EDP Sciences, Paris, 2002).
- [20] Baragiola R.A., *Energetic electronic processes on extraterrestrial surfaces*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (2005). **232**, 98-107
- [21] Lu Q.-B. et Sanche L., *Effects of Cosmic Rays on Atmospheric Chlorofluorocarbon Dissociation and Ozone Depletion*, Physical Review Letters (2001). **87**, 078501
- [22] Ushizawa K., Sato Y., Mitsumori T., Machinami T., Ueda T., et Ando T., *Covalent immobilization of DNA on diamond and its verification by diffuse reflectance infrared spectroscopy*, Chemical Physics letters (2002). **351**, 105-108
- [23] Wenmackers S., Haenen K., Nesladek N., Wagner P., Michiels L., van de Ven L., et Ameloot M., *Covalent immobilization of DNA on CVD diamond films*, Physics Stat. Sol. (2003). **199**, 44-48
- [24] Knickerbocker T., Strother T., Schwartz M.P., Russell J.N., Butler J., Smith L.M., et Hamers R.J., *DNA-modified diamond surfaces*, Langmuir (2003). **19**, 1938-1942
- [25] Hartl A., Schmich E., Garrido J.A., Hernando J., Catharino S.C.R., Walter S., Feulner P., Kromka A., Steinmuller D., et Stutzmann M., *Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications*, Nature Materials (2004). **3**, 736-742
- [26] Zhou X.-L., Zhu X.-Y., et White J.M., *Photochemistry at adsorbate/metal interfaces*, Surface Science Reports (1991). **13**, 73-220
- [27] Seo J.M., Harvey S.E., Chen Y., et Weaver J.H., *Initial stages of oxidation of Si(111) with condensed O₂ and N₂O at 20 K*, Physical Review B (1991). **43**, 11893-11902
- [28] Kvenvolden K., Lawless J., Pering K., Peterson E., Flores J., Ponnampereuma C., Kaplan I.R., et Moore C., *Evidence for Extraterrestrial Amino-acids and Hydrocarbons in the Murchinson Meteorite*, Nature (1970). **228**, 923-926

- [29] Engel M.H. et Macko S.A., *The stereochemistry of amino acids in the Murchison meteorite*, *Precambrian Research* (2001). **106**, 35-45
- [30] Kuan Y.J., Charnley S.B., Huang H.C., Tseng W.L., et Kisiel Z., *Interstellar glycine*, *Astrophysical Journal* (2003). **593**, 848-867
- [31] Field D., *Astronomy and astrobiology*, *Europhysics news* (2005), 51-55
- [32] Di W., Rowntree P., et Sanche L., *Energy-selective reaction of the hydrogen-passivated Si surface with carbon tetrafluoride via dissociative electron attachment*, *Physical Review B* (1995). **52**, 16618-16622
- [33] Klyachko D.V., Rowntree P., et Sanche L., *Dynamics of surface reactions induced by low-energy electrons - Oxidation of hydrogen-passivated Si by H₂O*, *Surface Science* (1997). **389**, 29-47
- [34] Sanche L. et Parenteau L., *Ion-Molecule Surface-Reactions Induced by Slow (5-20 eV) Electrons*, *Physical Review Letters* (1987). **59**, 136-139
- [35] Azria R., Parenteau L., et Sanche L., *Postdissociation Interactions in ESD - the ¹⁸O-¹⁶O Surface-Reactions Induced by 4 -10 eV Electrons*, *Chemical Physics letters* (1990). **171**, 229-238
- [36] Imhoff M., Parenteau L., Sanche L., et Huels M.A., *Low energy electron and O⁻ reactions in films of O₂ coadsorbed with benzene or toluene*, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2005). **7**, 3359-3367
- [37] Ipolyi I., Michaelis W., et Swiderek P., *Electron induced reactions in condensed films of acetonitrile and ethane*, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2007). **9**, 180-191
- [38] Remijan A., Snyder L.E., Liu S.Y., Mehringer D., et Kuan Y.J., *Acetic acid in the hot cores of Sagittarius B2(N) and W51*, *Astrophysical Journal* (2002). **576**, 264-273
- [39] Woon D.E., *Ab initio quantum chemical studies of reactions in astrophysical ices. 4. Reactions in ices involving HCOOH, CH₂NH, HCN, HNC, NH₃, and H₂O*, *International Journal of Quantum Chemistry* (2002). **88**, 226-235

Chapitre I

**Interactions électrons – molécules et
réactivité induite dans les systèmes
condensés**

I- Interaction électrons – systèmes moléculaires condensés : processus de fragmentation.....	19
<i>I.1 Processus de dissociation induits dans la phase gaz</i>	<i>20</i>
a) L’attachement électronique dissociatif	20
b) Processus non-résonants : dissociation en neutres et dipolaire	27
<i>I.2 Le cas des systèmes moléculaires condensés.....</i>	<i>30</i>
a) Interaction molécules – surface et molécules – molécules au sein du film condensé	31
b) Interaction électrons incidents – systèmes condensés : effet sur l’énergie et les durées de vie des résonances.....	32
c) Interaction fragments ioniques– systèmes condensés : conditions de désorption	37
II- Réactivité induite par électrons dans les systèmes condensés	42
<i>II.1 Réaction dans les films moléculaires : synthèse de nouvelles espèces.....</i>	<i>42</i>
a) Mise en évidence des collisions post dissociation réactives	43
b) Réaction de synthèse de nouvelles espèces stables induites par les électrons de basse énergie	46
<i>II.1 Réaction molécules – surface induite par électrons : fonctionnalisation des substrats</i>	<i>51</i>
a) Le rôle des électrons dans la fonctionnalisation induite des surfaces.....	52
b) Fonctionnalisation induite par les électrons de basse énergie : mise en évidence du rôle de l’attachement électronique dissociatif.....	53
Références	57



On parle de réactivité induite dans un système condensé (solide moléculaire ou surface) lorsqu'il y a modification chimique du système contrôlée par l'action d'un agent extérieur. Les modifications sont initiées par des ruptures de liaisons chimiques, c'est-à-dire par des processus de dissociation, suivis par des recombinaisons des fragments entre eux, avec d'autres molécules ou avec la surface. La connaissance des différents processus de dissociation accessibles au système ouvre la voie (i) à la compréhension des mécanismes impliqués dans les modifications chimiques du système en identifiant les précurseurs, mais également au contrôle (ii) à l'orientation de ces modifications.

I- Interaction électrons – systèmes moléculaires condensés : processus de fragmentation

Les électrons, en tant que particules primaires d'irradiation, peuvent induire dans les molécules différents processus dissociations. A des énergies supérieures aux seuils d'ionisation ou d'excitation électronique, ils peuvent provoquer, par transfert d'énergie entre l'électron projectile et la molécule cible, des ruptures de liaisons chimiques *via* les mécanismes non – résonants que sont les dissociations dipolaires ou en neutre et l'ionisation dissociative. De plus, l'électron en tant que projectile est indiscernable des électrons du cortège électronique de la cible. De ce fait, (i) certaines transitions interdites de spin par photons deviennent permises par un processus d'échange, et (ii) l'électron de basse énergie (typiquement inférieure à 20 eV) peut être capturé par la cible pour former un ion négatif transitoire. Dans certains cas, cette capture mène à la dissociation de la molécule cible : c'est l'attachement électronique dissociatif (AED). Ce dernier processus, qui est la seule voie de dissociation ouverte pour des énergies inférieures aux énergies d'excitation et d'ionisation, est un processus résonant, sélectif et spécifique aux électrons de basse énergie [1]. Ainsi, dans le domaine de l'AED, les fragments issus de la dissociation peuvent être connus précisément en fonction de l'énergie des électrons incidents, nous permettant d'identifier les précurseurs à toute modification chimique.

Les processus de dissociation accessibles par irradiation électronique sont présentés dans la suite, d'abord dans la phase gaz (§ I.1), puis, pour des systèmes condensés (§ I.2).

I.1 Processus de dissociation induits dans la phase gaz

Les transitions électroniques induites par l'impact d'électrons dans les systèmes moléculaires seront traitées dans l'approximation de Born-Oppenheimer. L'énergie de la transition sera ainsi comprise entre E_1 et E_2 , correspondant à la largeur de la zone de Franck-Condon associée à l'état vibronique fondamental considéré.

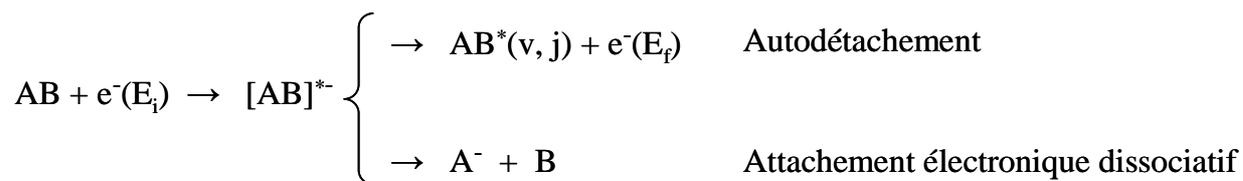
a) L'attachement électronique dissociatif

Présentation du processus

L'attachement électronique dissociatif est un processus résonant qui conduit à la formation d'un ion négatif stable par la rupture sélective d'une liaison chimique AB. Cette réaction est initiée par l'attachement temporaire d'un électron à la molécule résultant en la formation d'un ion négatif transitoire. On considère l'attachement comme résonant si la durée de vie de l'espèce transitoire excède le temps de rotation d'un électron sur une orbite classique, soit environ 10^{-16} s. L'ion transitoire peut ensuite relaxer suivant plusieurs voies :

- L'électron est dans un cas éjecté de la molécule, la laissant dans son état fondamental ou excité électroniquement ou rovibrationnellement. On parle alors d'autodétachement.

- Dans un autre cas, la relaxation passe par la rupture de la liaison chimique pour former un ion négatif stable et un fragment neutre : c'est l'attachement électronique dissociatif (AED).



Ces deux processus sont deux voies de relaxation en compétition après attachement de l'électron sur la molécule comme présenté dans la suite.

On peut schématiser le processus en utilisant une représentation des courbes de potentiel des espèces mises en jeu, neutres ou anioniques, dans le cas simple d'une molécule diatomique (figure I.1 et I.2).

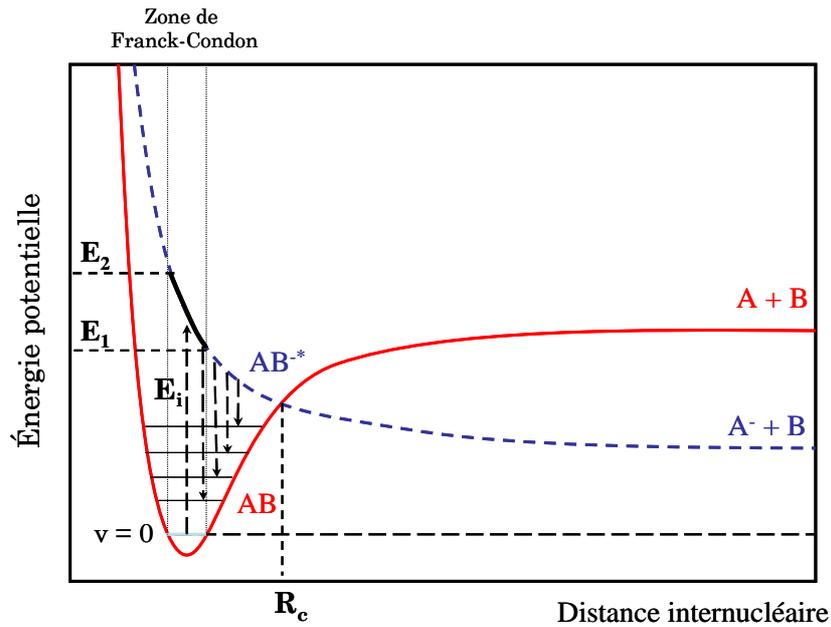


Figure I.1 : Schéma de l'attachement électronique. Cas d'un état résonant dissociatif.

Dans le cas où le potentiel de l'état résonant est dissociatif (fig I.1), le système évolue après attachement le long de la courbe en gagnant de l'énergie cinétique pendant un temps τ . Pour des distances internucléaires inférieures à R_c , le système peut relaxer par autodétachement vers l'état neutre AB, plus ou moins excité vibrationnellement suivant la distance parcourue sur le potentiel. Pour les distances supérieures à R_c , aucune voie de relaxation n'est ouverte et le système évolue asymptotiquement vers l'état dissocié $A^- + B$. L'efficacité du processus de dissociation est alors fonction du rapport entre la durée de vie τ de l'état résonant vis à vis de l'autodétachement et le temps nécessaire pour que le système atteigne la distance R_c .

Dans le cas où le potentiel de l'état résonant est associatif (fig. I.2), on peut distinguer deux cas. Dans le cas a), le système évolue pendant un temps τ sur un état lié excité vibrationnellement de l'ion négatif transitoire, et ne peut relaxer que par autodétachement vers une série d'état v de la molécule neutre. Dans le cas où la durée de vie τ de la résonance est très inférieure à la période de vibration T_{vib} de l'état résonant, la molécule AB se retrouve après autodétachement dans un état vibrationnel peu ou pas excité ($\Delta v \sim 0$). Dans le cas contraire, où $\tau > T_{vib}$, le système a le temps d'évoluer sur le niveau vibrationnel de l'état résonant avant autodétachement. Le départ de l'électron peut laisser ainsi la molécule cible dans différents états vibrationnellement excités. Dans le cas où $\tau \gg T_{vib}$, tous les niveaux vibrationnels accessibles sont peuplés.

Dans le cas b), une partie de la zone de transition Franck-Condon mène à un continuum d'états au dessus de l'énergie de dissociation de l'ion négatif transitoire AB^- . Ces états

peuvent mener à la dissociation de la molécule vers les fragments $A^- + B$. D'autre part, comme dans le cas a), l'excitation vibrationnelle de la molécule cible par autodétachement est un processus actif dans la totalité de la zone Franck-Condon de l'état neutre AB.

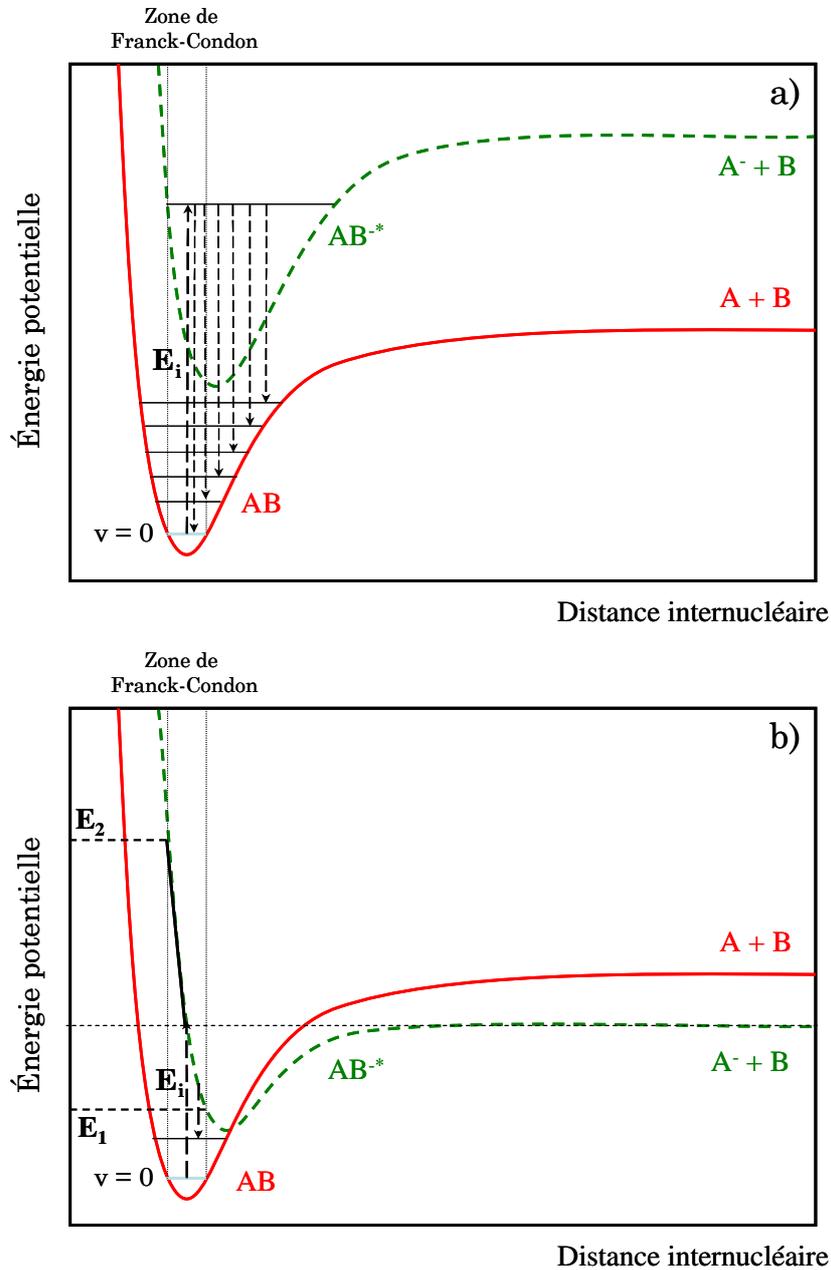


Figure I.2 : Schéma de l'attachement électronique. Cas d'un état résonant associatif dans les cas où (a) $E(A^- + B) > E(A + B)$ et (b) où $E(A^- + B) < E(A + B)$.

Nature des résonances

Les résonances d'attachement électronique sont principalement de deux types : les résonances dites de forme et les résonances à cœur excité [1]. Les premières sont dues à la

forme du potentiel effectif d'interaction électron - molécule. Ce potentiel peut s'écrire en fonction de la distance électron - molécule r comme suit :

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{\alpha e^2}{4r^4} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} \quad (1)$$

l est le moment cinétique du système électron – molécule, α la polarisabilité de la molécule et μ la masse réduite. Le premier terme, attractif, représente le potentiel de polarisation et le second terme décrit le potentiel répulsif dû au moment cinétique angulaire l du système. Dans le cas où $l > 0$, ce potentiel répulsif a pour effet d'induire une barrière dans le potentiel $V(r)$, qui admet ainsi des états quasi-liés du fait de sa forme (fig I.3). Un électron peut alors se lier à la molécule cible en peuplant ces états par effet tunnel.

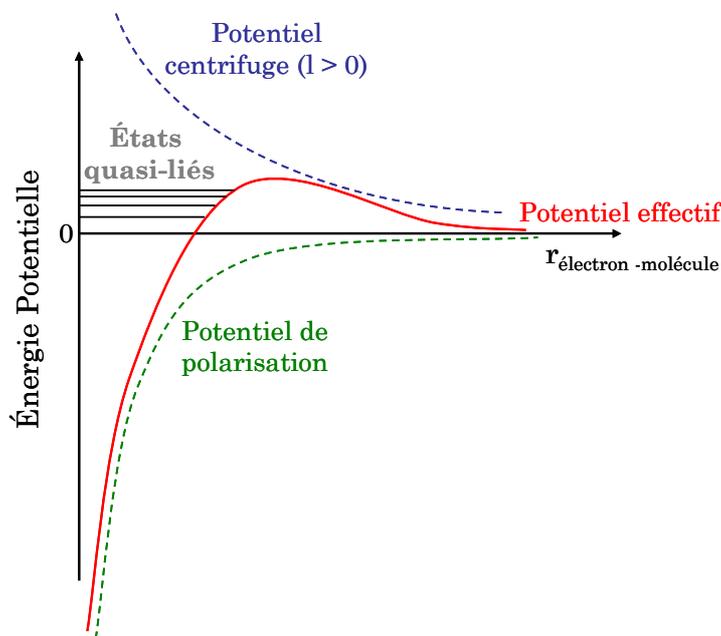


Figure I.3 : Potentiel effectif électron – molécule. Effet du potentiel centrifuge sur l'apparition d'états quasi-liés.

L'autre type de résonance accessible dans le cas de l'attachement électronique est un processus à cœur excité. Ces résonances, dites de Feshbach, sont associées à un état électronique excité de la molécule, appelé état « parent ». L'état ion négatif résonant est un état de plus basse énergie que l'état parent (fig. I.4), dans lequel l'électron est attaché à la molécule dans son état excité. L'excitation électronique de la molécule cible et l'attachement de l'électron incident se font simultanément. Ce type de résonance ne se fait ainsi que pour des électrons ayant une énergie légèrement inférieure (0,5 à 1 eV) à une excitation électronique de la molécule cible.

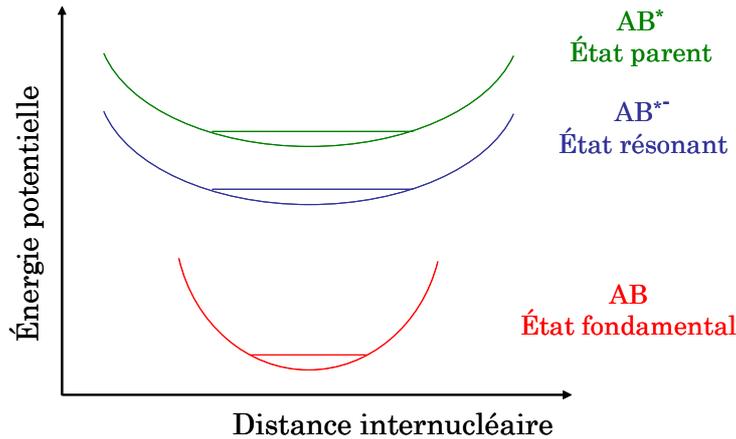


Figure I.4 : Représentation de la résonance de Feshbach.

Règles de sélection de l'attachement électronique résonant

L'attachement d'un électron à une molécule AB isolée résulte du couplage entre d'une part le produit antisymétrisé de la fonction d'onde de l'état AB et de celle de l'électron incident et d'autre part la fonction d'onde de l'état résonant AB^* . La probabilité d'attachement de l'électron est alors donnée par :

$$\left\langle A\psi(1,\dots,N)\varphi(N+1)|H|\psi^{(-)}(1,\dots,N+1) \right\rangle^2, \quad (2)$$

avec $\psi(1,\dots,N)$ la fonction d'onde de la molécule cible où N est le nombre d'électron, $\varphi(N+1)$ la fonction d'onde de l'électron incident, H l'hamiltonien d'interaction, A le facteur d'antisymétrisation et $\psi^{(-)}(1,\dots,N+1)$ la fonction d'onde de l'état ion négatif résonant.

De cette expression, il vient les règles de sélections suivantes :

- Le spin total de l'état résonant doit être égal à $S \pm 1/2$, où S est le spin total de la molécule cible.
- Les transitions de type $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^+$ sont interdites.

Ce dernier point vient du fait que la fonction d'onde $\varphi(N+1)$ associée à l'électron incident est nécessairement de symétrie σ^+ [2] et que l'hamiltonien H est totalement symétrique. La probabilité d'attachement est non nulle seulement si le produit des représentations de φ et de ψ est compatible avec la symétrie de $\psi^{(-)}$. Il vient de ce constat que les états ψ et $\psi^{(-)}$ ayant la symétrie Σ doivent avoir le même caractère Σ^- ou Σ^+ pour que la transition aie lieu.

Expression de la section efficace d'attachement dissociatif

Bardsley a mis au point une théorie pour l'attachement électronique dissociatif, également applicable dans le cas de l'excitation vibrationnelle par autodétachement, en considérant le problème non-perturbé dans l'approximation monoélectronique, c'est-à-dire sans interaction de configurations [3]. La perturbation est alors la corrélation électronique.

T.F. O'Malley [4] a généralisé la théorie de l'attachement dissociatif pour les molécules diatomiques isolées dans l'approximation de Born-Oppenheimer et dans le formalisme de Feshbach. L'expression générale de la section efficace d'attachement électronique dissociatif déterminée par cette méthode est la suivante :

$$\sigma(E) = \sigma_{capture}(E) e^{-\rho(E)}. \quad (3)$$

Le terme $\sigma_{capture}(E)$ est la section efficace d'attachement de l'électron pour former l'ion transitoire et peut s'exprimer dans la théorie de O'Malley comme :

$$\sigma_{capture}(E) = \lambda_e^2 \bar{g} \frac{\Gamma_a^-}{\Gamma_d} |\tilde{\chi}_v(x_E - ig)|^2 \quad (4)$$

où \bar{g} est un facteur statistique,

$\tilde{\chi}_v$ est la fonction d'onde vibrationnelle initiale de la molécule,

Γ_a^- est la largeur d'autoionisation dans la voie d'entrée,

$g = \frac{\Gamma_a}{\Gamma_d}$ avec Γ_a la largeur totale d'autoionisation (dans le cas où un seul canal

d'autoionisation est accessible, $\Gamma_a = \Gamma_a^-$) et Γ_d la largeur partielle de dissociation,

λ_e est la longueur d'onde de de Broglie associée à l'électron incident,

$x_E = \alpha R_E$ avec α une constante caractéristique de l'oscillateur harmonique et R_E est le point tournant du déplacement le long de la courbe de potentiel de l'état résonant AB^* (figure I.5).

Le second terme de la section efficace $e^{-\rho(E)}$ traduit la probabilité de survie de l'ion négatif transitoire AB^* , résultant de la probabilité qu'à cet état de revenir vers l'état AB par autodétachement. Ce terme peut être exprimé dans la théorie de Bardsley comme :

$$\rho(E) = \int_{R_0}^{R_c} \frac{\Gamma_a}{\hbar v(R)} dR, \quad (5)$$

où R_0 est la distance internucléaire d'équilibre de l'état AB, R_c la distance internucléaire à partir de laquelle le retour à l'état AB par autodétachement est impossible (figure I.5) et $v(R)$ la vitesse relative des deux fragments

Bilan énergétique du processus : énergie cinétique des fragments

La figure I.5 représente les courbes de potentiel dans le cas de l'attachement électronique dissociatif. L'énergie minimale à apporter au système pour fragmenter la molécule (énergie de seuil) est donnée par $D_0 - AE(A)$ avec D_0 l'énergie de dissociation et

$AE(A)$ l'affinité électronique du fragment A. L'énergie en excès, donnée par $E_i - [D_0 - AE(A)]$ est distribuée aux fragments sous forme d'énergie cinétique ou d'énergie interne E^* . La conservation de la quantité de mouvement amène à la relation suivante :

$$E_c = (1 - \beta)[E_i - E^* - [D_0 - AE(A)]] \quad (6)$$

Où E_c est l'énergie cinétique du fragment considéré, et β est sa masse réduite, donnée par :

$$\beta = \frac{m_A}{m_{AB}} \text{ dans le cas où l'on considère le fragment A.}$$

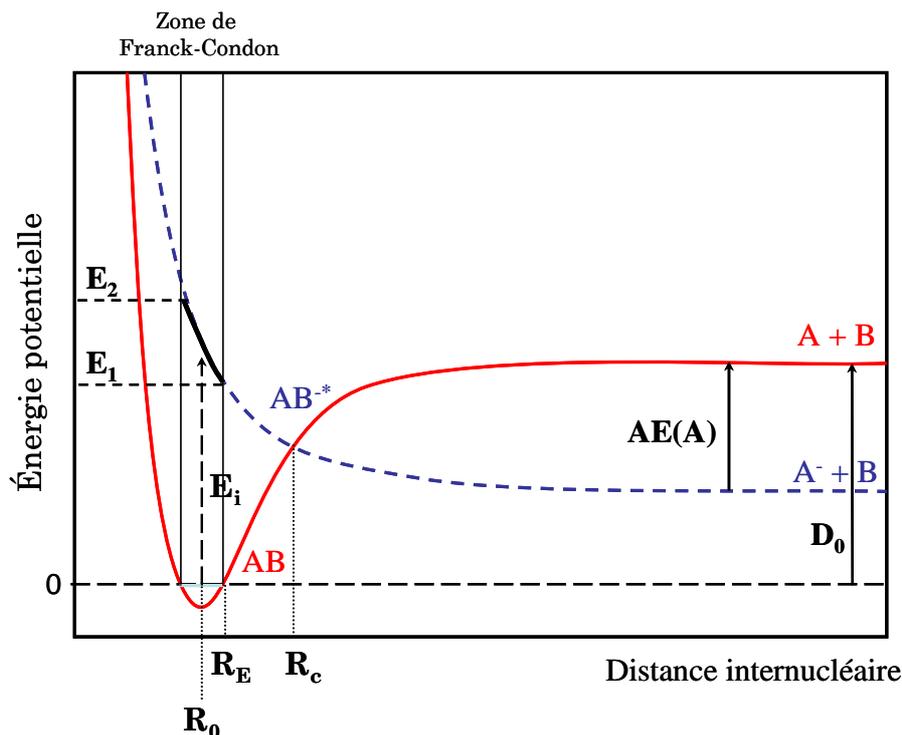


Figure 1.5 : Courbes de potentiel pour l'attachement électronique dissociatif avec $AE(A) > 0$

Dans le cas d'une molécule diatomique, l'énergie interne cédée au fragment ne peut être qu'électronique, et ne dépend pas de l'énergie incidente E_i . L'énergie cinétique du fragment varie donc de façon linéaire avec l'énergie incidente. Au contraire, dans le cas des molécules polyatomiques, la dissociation se fait sur une surface de potentiel, ce qui rend la description plus complexe. Cependant, dans certains cas ne faisant intervenir la rupture d'une seule liaison, la dissociation peut être raisonnablement approximée à une dissociation diatomique. L'énergie en excès peut être redistribuée sous forme d'énergie de translation et d'excitation (rovibrationnelle ou électronique) des fragments.

Dans le cas de molécules diatomiques, la largeur à mi-hauteur ($W_{1/2}(E_i)$) de la distribution d'énergie cinétique observée des fragments dépend (i) de la résolution instrumentale de l'appareil d'analyse (W_{inst}) et (ii) d'un terme d'élargissement dû à l'agitation thermique (W_{th}). :

$$W_{1/2}(E_i) = \sqrt{W_{inst}^2 + W_{th}^2}, \quad (7)$$

avec $W_{th} = \sqrt{11\beta k_B T E_c}$ où T est la température du gaz et k_B la constante de Boltzmann [5].

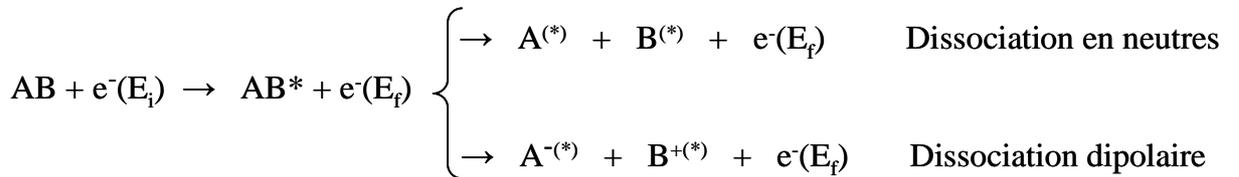
Dans le cas où la masse réduite et l'énergie cinétique du fragment sont importantes, la largeur de la distribution d'énergie cinétique est dominée par l'élargissement thermique. C'est par exemple le cas pour les ions O^- issus de l'attachement électronique dissociatif sur O_2 , où $\beta = 1/2$ et E_c est comprise entre 0,5 et 2,5 eV.

b) Processus non-résonants : dissociation en neutres et dipolaire

D'autres voies de dissociation des systèmes moléculaires sont accessibles par impact électronique. De tels processus, non-résonants, mettent alors en jeu un état excité (AB^*) ou ionisé (AB^{*+}) de la molécule cible, et se passent donc à plus haute énergie que l'attachement électronique dissociatif. Parmi ces processus, on peut noter la dissociation dipolaire et la dissociation en neutre.

Présentation des processus

Ces dissociations consistent en la fragmentation d'une molécule, soit en paire d'ions, un négatif et un positif (dissociation dipolaire), soit en deux fragments neutres (dissociation en neutres). Ces processus peuvent se schématiser comme suit :



La dissociation passe nécessairement par l'excitation électronique de la molécule AB vers un état excité corrélé aux ions $A^- + B^+$ ou aux fragments neutres $A + B$. L'énergie de l'électron en voie de sortie vaut alors $E_f = E_i - E_{exc}$ où E_{exc} est l'énergie d'excitation transmise à la molécule AB .

D'un point de vue énergétique, l'énergie minimum nécessaire pour dissocier la molécule est dans le cas de la dissociation dipolaire $A^- + B^+$:

$$E_{seuil} = D_0 - (AE(A) - EI(B)), \quad (8)$$

et dans le cas de la dissociation en neutre $A + B$:

$$E_{seuil} = D_0, \quad (9)$$

avec D_0 l'énergie de dissociation de AB , $AE(A)$ l'affinité électronique du fragment A et $EI(B)$ l'énergie d'ionisation du fragment B .

Energie cinétique des fragments

On peut distinguer deux cas dans la dissociation dipolaire, représentés respectivement dans les figures I.6 a) et b). Dans le cas a), comme au seuil d'apparition des ions, l'énergie en excès est nulle, les ions sont formés avec une énergie cinétique nulle. Au delà du seuil, l'énergie en excès est redistribuée aux ions sous forme d'énergie cinétique. Dans le cas b), l'énergie en excès est non nulle au seuil de d'apparition des ions (E_1). Les ions sont à ce seuil formés avec de l'énergie cinétique.

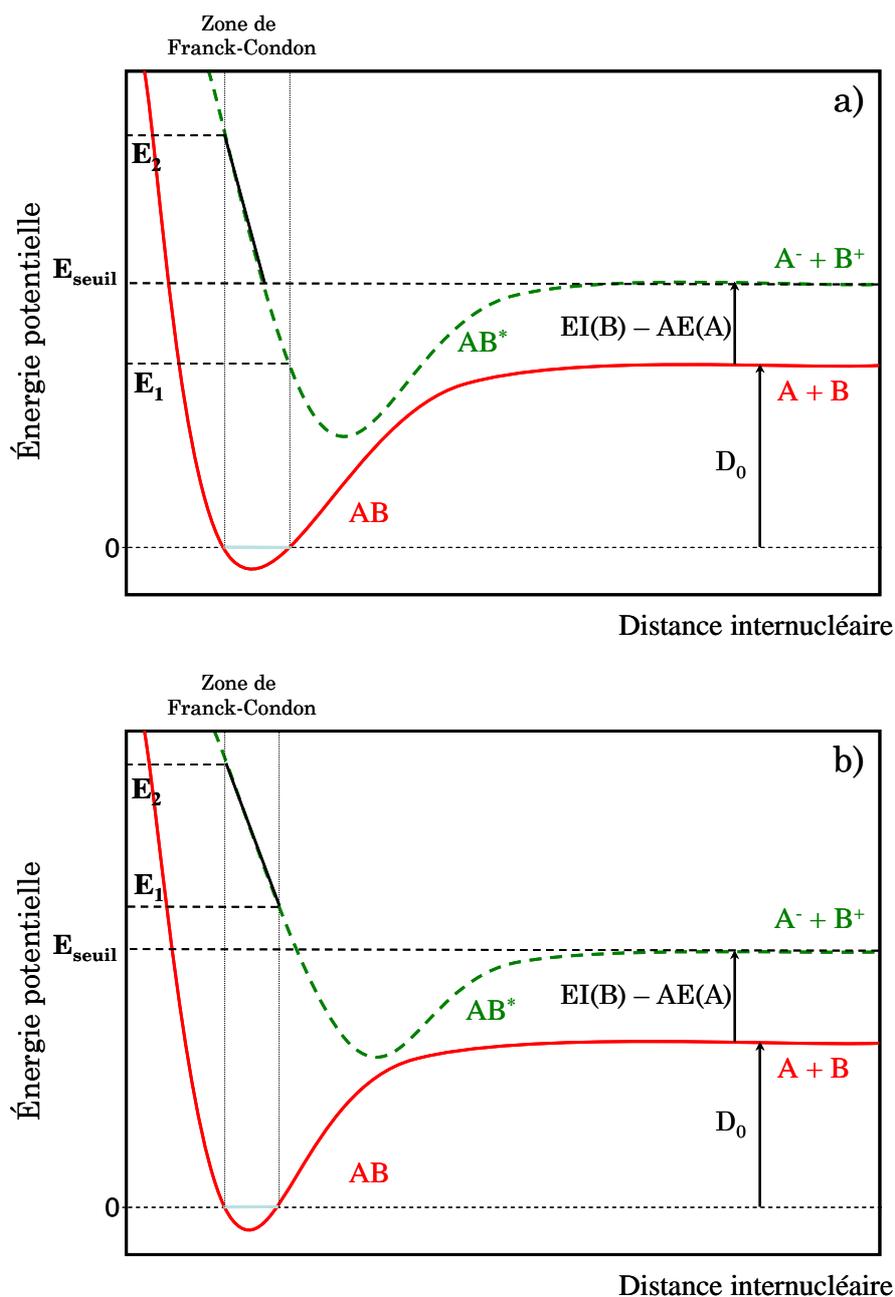


Figure I.6 : Courbes de potentiel pour la dissociation dipolaire.

Les mêmes cas de figures se présentent pour la dissociation en neutres. La figure I.7 illustre les deux cas. Dans le cas a), il n'y a pas d'énergie en excès au seuil de dissociation, ce qui entraîne une énergie cinétique nulle des fragments neutres. De même, au delà du seuil, les fragments sont formés avec de l'énergie cinétique. Dans le cas b), l'énergie en excès est non nulle au seuil d'observation de la dissociation et les fragments sont formés avec de l'énergie cinétique.

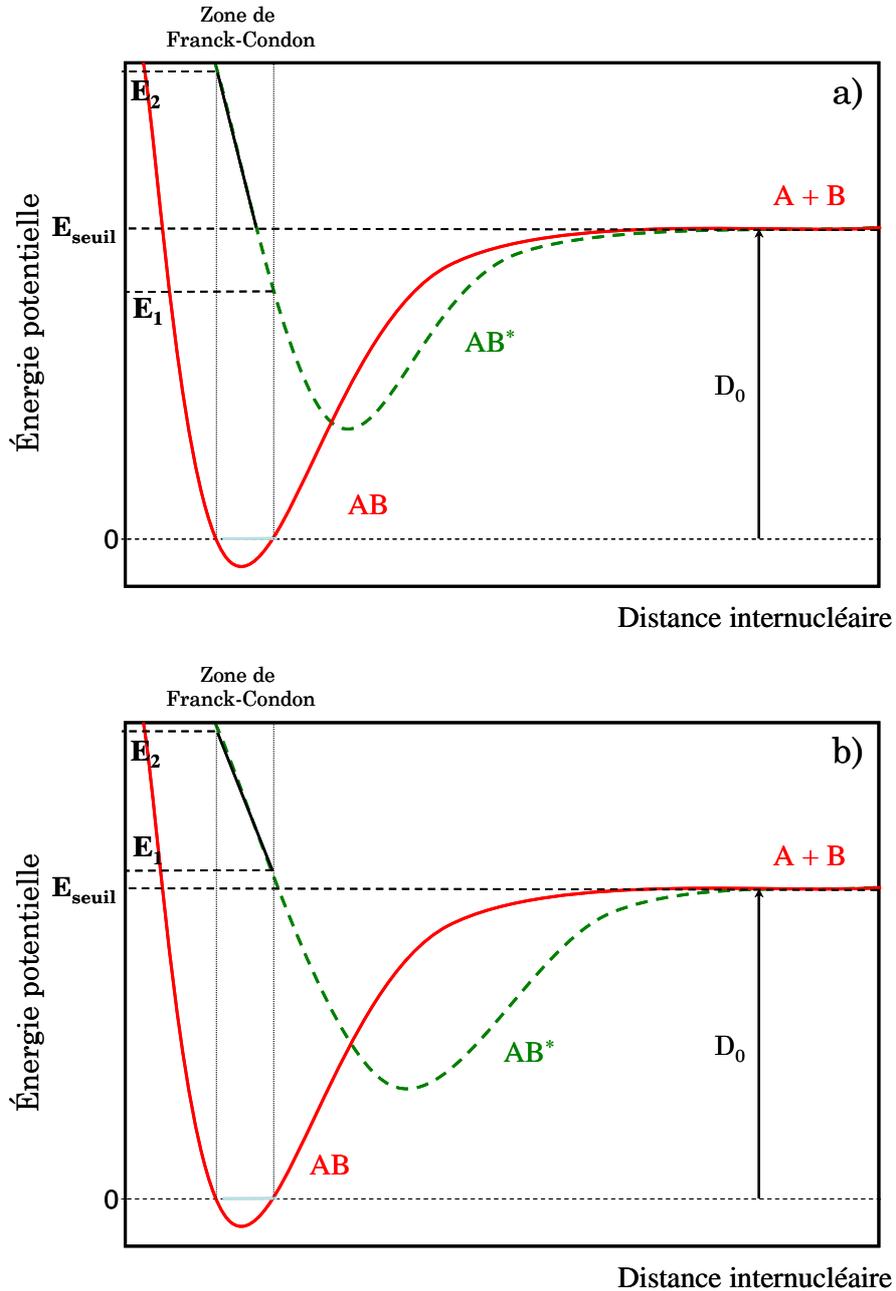


Figure I.7 : Courbes de potentiel pour la dissociation en neutres.

En règle générale, l'énergie cinétique maximale accessible aux fragments de dissociation dans ces deux processus est donnée par :

$$E_{c\max} = (1 - \beta)[E_{exc} - E_{seuil}], \quad (10)$$

l'électron emportant le reste de l'énergie. Dans cette équation, l'énergie E_{exc} correspond à l'énergie cédée par l'électron incident pour induire la transition électronique dans la région de Franck-Condon. Elle doit être supérieure au seuil thermodynamique de formation des fragments :

$$\max(E_1, E_{seuil}) \leq E_{exc} \leq E_2 \quad (11)$$

I.2 Le cas des systèmes moléculaires condensés

Les processus de dissociation présentés précédemment ont été discutés dans le cas de la molécule isolée, c'est-à-dire dans la phase gaz. Ces voies de dissociation sont également ouvertes dans le cas des systèmes condensés, où les molécules sont déposées en multicouches sur un substrat à basse température. Les principales différences résident (i) dans la densité de molécules dans ces solides moléculaires (environ $5 \cdot 10^{22}$ molécules/cm³ dans le volume et 10^{15} molécules/cm² en surface) largement supérieure à celle de la phase gaz, et (ii) dans la présence du substrat. Il en résulte plusieurs effets sur les processus de dissociation [6].

- La plus grande densité de molécules en phase condensée conduit à la diminution notable du libre parcours moyen des électrons incidents et des fragments formés. Ainsi, les électrons en voie d'entrée peuvent perdre de l'énergie par collisions multiples avec le milieu environnant avant d'interagir de façon dissociative avec la molécule cible. De même, en voie de sortie, les fragments formés interagissent avec le milieu en perdant de l'énergie cinétique, ce qui impose des conditions sur leur désorption dans le vide. De plus, certaines de ces collisions peuvent donner lieu à des réactions chimiques.

- Les molécules condensées en film forment du fait de leur densité un milieu polarisable. Les particules chargées (électrons incidents et ions formés) subissent alors l'influence d'un potentiel qui modifie leur énergie et induit des effets (i) sur l'énergie apparente des résonances et (ii) sur les distributions d'énergie cinétique des fragments formés.

- Le substrat sur lequel sont déposées les molécules entre également en interaction sur les électrons incidents et les ions formés. En particulier, dans le cas où ce substrat est métallique, les particules chargées induisent à la surface un potentiel charge – image attractif.

Les différents effets dus à la phase condensée sont présentés dans la suite de ce chapitre.

a) Interaction molécules – surface et molécules – molécules au sein du film condensé

Les systèmes moléculaires condensés sont en pratique déposés sur une surface froide ($T < 100$ K) en l'exposant sous vide à une certaine pression partielle de molécules en phase gaz. Les interactions attractives entre le substrat et les molécules sont alors de trois types : physisorption, chimisorption et chimisorption dissociative. Ces trois interactions sont représentées dans la figure I.8 dans le cas de l'interaction de la molécule de O_2 avec une surface de platine [7].

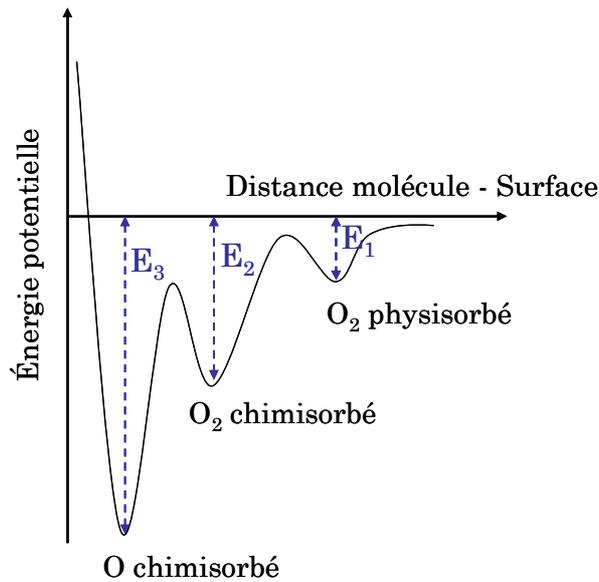


Figure I.8 : Potentiel d'interaction molécule – surface dans le cas de O_2 .

A très basse température ($T < 30$ K), la molécule de O_2 se trouve piégée dans un puits de potentiel à faible énergie de liaison ($E_1 \sim 0,12$ eV) et à grande distance de la surface. Cet état est dit de physisorption : le potentiel attractif résulte des interactions de Van der Waals. Une très basse température est requise pour maintenir la molécule dans un état physisorbé : dans le cas contraire, l'agitation thermique devient supérieure à l'énergie de liaison et la molécule est libre de désorber ou de se placer dans un deuxième puits de potentiel plus profond.

En effet, pour des températures supérieures à 35 K, la molécule de O_2 peut soit désorber, soit être amenée dans un état plus proche de la surface et de plus forte énergie de liaison. La molécule est alors dans un état de chimisorption. Dans ce cas, l'interaction attractive surface - adsorbat résulte du recouvrement entre les orbitales de la molécule et les états électroniques du substrat. La molécule est alors liée par liaison chimique au substrat. L'état chimisorbé est plus stable en température que la physisorption, et est dans certains cas stable jusqu'à température ambiante. Enfin, dans certains cas, l'interaction molécule - surface

induit la dissociation de la molécule adsorbée. Ce processus représenté par l'énergie de liaison E_3 dans la figure I.8 est la chimisorption dissociative. Dans le cas de O_2 , ce processus est effectif pour des températures supérieures à 150 K.

Ces différents types d'interaction ne sont valables que pour des épaisseurs d'une monocouche ou sub-monocouche. Dans le cas de films épais (multicouches), les molécules des couches supérieures ne ressentent plus le potentiel d'interaction avec le substrat. Les interactions attractives entre les molécules sont de type Van der Waals ou liaison hydrogène suivant la nature des molécules déposées.

b) Interaction électrons incidents – systèmes condensés : effet sur l'énergie et les durées de vie des résonances

En phase condensée, l'électron incident ne voit plus une molécule isolée mais un ensemble de molécules en interaction entre elles et avec le substrat par des liaisons de type Van der Waals. Les interactions de ce milieu dense avec l'électron incident ou l'état résonant d'AED vont induire différents effets qui sont présentés dans la suite.

Abaissement de la résonance et section efficace

L'un des effets notables de la phase condensée sur le processus d'AED est dû au potentiel de polarisation formé par (i) le potentiel charge – image induit par l'approche de l'électron vers un substrat métallique et (ii) la polarisation induite par l'ion négatif transitoire dans le film moléculaire. Ce potentiel a pour résultat l'accélération de l'électron incident, soit un abaissement virtuel de l'énergie de l'état résonant.

En effet si on considère un électron à la distance z d'une surface métallique, il induit dans le substrat la présence d'une charge – image de signe opposé et à la même distance z de la surface. L'électron subit alors un potentiel attractif donné par :

$$V_{charge-image}(z) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4z} \quad (12)$$

Si on considère maintenant que l'électron s'attache de façon résonante à une molécule condensée à la surface du substrat, il verra pendant la durée de vie de la résonance le potentiel charge – image pour une distance moyenne Z qui est la distance molécule – surface. Soit :

$$V_{charge-image} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4Z} \quad (13)$$

Dans le cas de films moléculaires épais (multicouches), l'électron incident subit également un potentiel de polarisation attractif dans les molécules environnantes. Ce potentiel

résulte de l'interaction électrostatique entre le champ de l'électron et les dipôles induits dans les molécules du solide. Ce potentiel peut s'exprimer comme :

$$V_{polarisation} = \frac{1}{2} \sum_j \vec{p}_j \cdot \vec{E}, \quad (14)$$

Avec \vec{E} le champ électrique de l'électron et \vec{p}_j le moment dipolaire induit dans la molécule j par le champ \vec{E} . Ce potentiel peut-être réécrit sous la forme :

$$V_{polarisation} = -\frac{eV_c}{4\pi} (1 - \epsilon^{-1}) \sum_j \frac{1}{r_j^4} \quad (15)$$

Où r_j est la distance entre l'électron et une cellule j de molécules voisines, V_c le volume de cette cellule et ϵ la constante diélectrique du milieu.

Ainsi, l'électron incident subit un potentiel de polarisation attractif E_p à l'approche du système moléculaire condensé qui résulte de la somme des potentiels charge – image et de polarisation des molécules environnantes. Ce potentiel accélère l'électron au voisinage du solide. L'électron initialement d'énergie E_i arrive dans le film avec une énergie $E_i + E_p$, ce qui revient à dire que pour une énergie E_i , l'énergie d'un état résonant sondée en phase condensé est virtuellement abaissée par rapport à la phase gaz par le potentiel de polarisation. Soit E^f l'énergie d'un état résonant, on a la relation suivante :

$$E_{cond}^r = E_{isolé}^r - E_p, \quad (16)$$

avec E_p l'énergie de polarisation que l'on exprime comme :

$$E_p = e(V_{charge-image} + V_{polarisation}) = -\frac{e^2}{4\pi} \left[\frac{1}{4\epsilon_0 Z} + V_c (1 - \epsilon^{-1}) \sum_j \frac{1}{r_j^4} \right]. \quad (17)$$

Cette énergie a été estimée, dans le cas de O_2 déposé en surface d'un film d'argon condensé sur du platine à 17 K, à environ 1 eV [8].

L'effet du potentiel de polarisation, qui n'agit pas sur l'énergie de l'état fondamental neutre de la molécule AB, est schématisé dans la figure I.9. On voit dans cette figure que l'abaissement de l'état résonant s'accompagne d'une diminution de la distance R_c par rapport à la phase gaz, distance à partir de laquelle l'état résonant ne peut plus relaxer vers l'état neutre par autodétachement. Or, si on rappelle l'expression de la section efficace donnée dans l'équation (5) pour l'attachement dissociatif, on voit que :

$$\sigma \propto e^{-\rho} \text{ avec } \rho = \int_{R_0}^{R_c} \frac{\Gamma_a}{\hbar v(R)} dR. \quad (18)$$

De ce fait, une diminution de R_c provoquée par l'abaissement de la résonance en phase condensée conduit à une augmentation de la section efficace d'attachement électronique dissociatif.

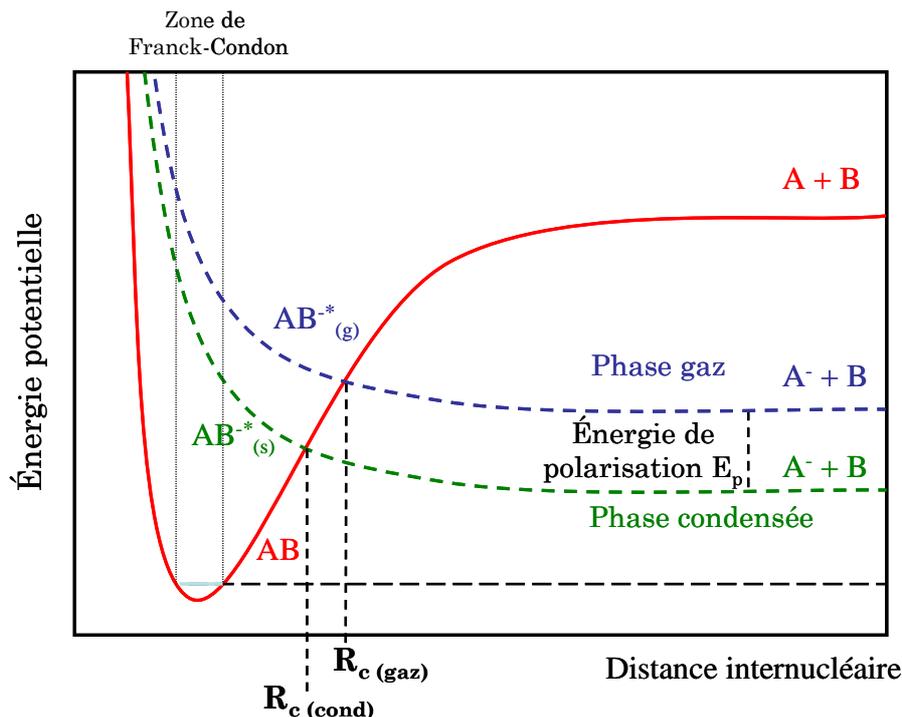


Figure 1.9 : Représentation de l'abaissement virtuel de l'état résonant en phase condensée

Cependant, l'augmentation de la section efficace d'attachement dissociatif en phase condensée n'est pas observée dans la majorité des systèmes moléculaires. Par exemple, Sanche a montré que la section efficace d'AED menant à la formation des ions C^- et O^- à partir de CO ou O^- à partir de O_2 condensés sur du platine se trouve fortement réduite en phase condensée [9]. D'autres processus d'interaction peuvent être invoqués pour expliquer ce phénomène. En particulier, la section efficace d'attachement dissociatif est fortement dépendante de la durée de vie de l'état résonant donnée par \hbar/Γ_a , qui se trouve être sous certaines conditions fortement modifiée par rapport à la phase gaz par des couplages entre l'ion négatif transitoire et le milieu environnant.

Désactivation des résonances

L'attachement électronique peut conduire soit à la dissociation, soit à l'excitation rovibrationnelle de la molécule par autodétachement. L'excitation vibrationnelle par impact électronique des molécules condensées a été étudiée par Sanche et collaborateur dans le cas de N_2 [10] et de O_2 [11] condensés. Les auteurs ont montré que l'attachement électronique conduit à l'apparition de résonances dans l'excitation vibrationnelle de ces molécules, et, dans le cas de N_2 , la durée de vie de l'état résonant N_2^* a été observée inférieure à celle mesurée dans la phase gaz. L'explication avancée de l'abaissement de la durée de vie vient des perturbations par les molécules avoisinantes ou par le substrat sur le potentiel d'interaction

électron – molécule. En particulier, ces perturbations peuvent dans le cas de la résonance de forme abaisser la barrière centrifuge et ainsi favoriser l'autodétachement de l'électron. D'autre part, les interactions induites par les molécules environnantes peuvent abaisser la symétrie de l'état résonant.

La désactivation de la résonance peut également être due au couplage entre l'état résonant et des modes de vibration intermoléculaires dans le film moléculaire (fig. I.10). Il a en effet été montré dans H₂O condensé que l'attachement résonant d'un électron d'environ 7 eV induit l'excitation résonante des modes de vibration intramoléculaires ($\nu_{1,3}$) mais également intermoléculaires ν_L et ν_T , respectivement les modes de rotation et de translation frustrées [12]. L'état résonant concerné de symétrie 2B_1 et de type résonance de Feshbach (à cœur excité) est un état répulsif qui relaxe préférentiellement vers la dissociation en phase gaz. En phase condensée, cet état est couplé par une interaction dipolaire à longue portée aux modes de vibration intermoléculaires. Ces derniers modes de vibration sont spécifiques à la phase condensée et offrent ainsi au système une voie de relaxation supplémentaire autre que la voie dissociative. Cette nouvelle voie de relaxation entre alors en compétition avec la voie dissociative et contribue à diminuer la durée de vie de l'état résonant.

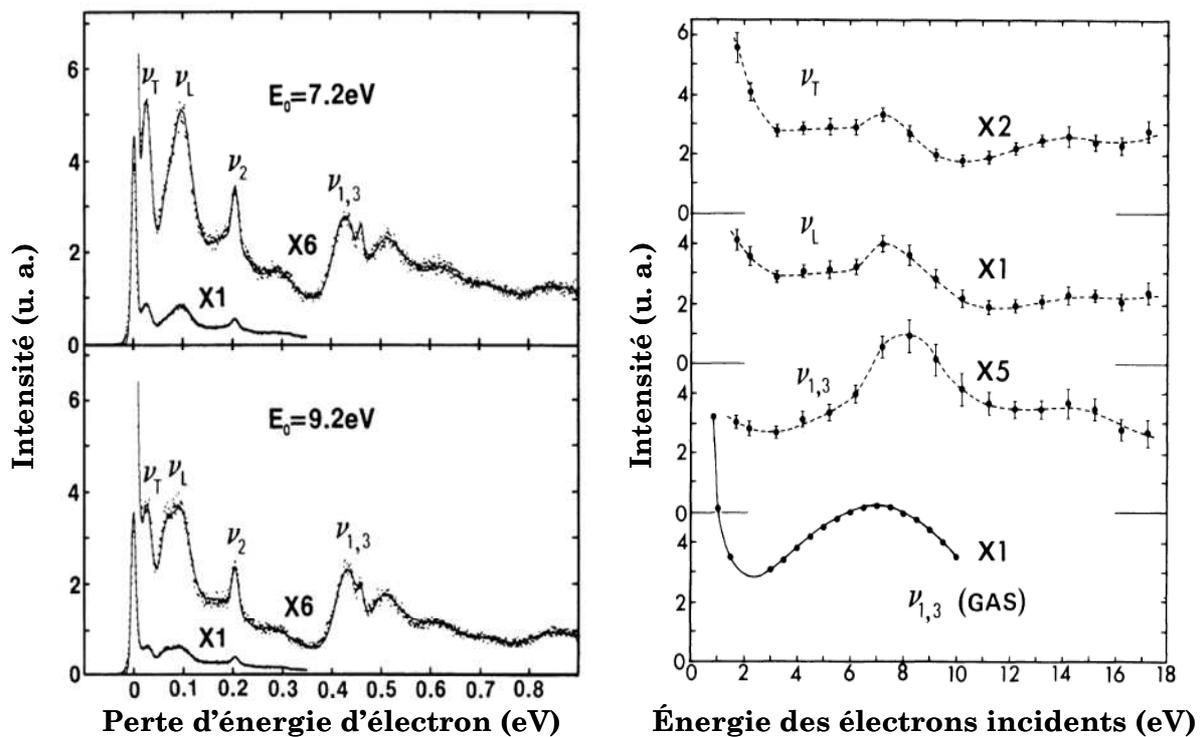
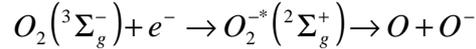


Figure I.10 : Spectres de perte d'énergie à haute résolution (HREEL) d'un film de H₂O condensé (gauche). Fonctions d'excitation des modes de vibration de H₂O condensé en fonction de l'énergie incidente des électrons [12].

Apparition de nouvelles résonances

En phase condensée, la présence de molécules environnantes peut abaisser la symétrie des ions négatifs transitoires, et en particulier dans le cas de molécules diatomiques la symétrie de réflexion +/- . Ainsi, on observe une levée de l'interdiction pour les transitions $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ et l'apparition de nouvelles résonances n'existant pas en phase gaz. La violation de cette règle de sélection a été observée pour la première fois dans le cas de O_2 condensé [13], où la dissociation suivante a été montrée comme participant à la formation des ions O^- par attachement dissociatif :

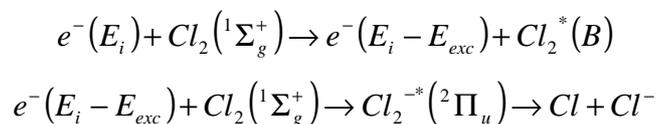


La levée de l'interdiction $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ en phase condensée a été observée par la suite dans l'attachement électronique dissociatif sur différentes molécules diatomiques comme CO [14].

Perte d'énergie des électrons par collisions multiples : AED indirect

Du fait de la grande densité de molécules dans la phase condensée, le libre parcours moyen des électrons dans les solides moléculaires est fortement réduit. L'électron incident peut soit s'attacher directement à une molécule si son énergie est égale à l'énergie de transition vers un état résonant, soit induire des excitations vibrationnelles ou électronique non-résonantes suivant son domaine d'énergie. Dans le dernier cas, l'électron est alors diffusé inélastiquement dans le film avec une énergie $E_f = E_i - E_{exc}$ où E_i est l'énergie incidente de l'électron et E_{exc} la perte d'énergie subie lors de l'excitation. Cet électron peut ensuite s'attacher à une molécule et en induire la dissociation si E_f correspond à l'énergie de la résonance, ou subir une nouvelle perte d'énergie par collisions avec une autre molécule.

L'attachement dissociatif d'électrons ayant préalablement subit des pertes énergétiques par diffusion inélastique a été observé dans le cas de Cl_2 condensé [15]. Azria et collaborateurs ont mesuré le rendement d'ions Cl^- produits par AED dans Cl_2 condensé dans des films de plusieurs épaisseurs sur un substrat de platine (figure I.11). Aux alentours de 5 eV, les auteurs observent la formation de Cl^- par le biais de la résonance à cœur excité $^2\Pi_u$ de Cl_2^{*-} observée également en phase gaz. Pour des épaisseurs de trois monocouches (3 ML), une nouvelle structure apparaît à 11,5 eV. La distribution d'énergie cinétique des ions Cl^- à 11,5 eV étant très proche de celle obtenue à 5 eV, cette structure ne peut être attribuée à un processus d'attachement direct de l'électron qui conduirait à la désorption d'ions plus énergétiques. La structure observée à 11,5 eV est donc attribuée à l'attachement dissociatif indirect d'électrons ayant préalablement induit une excitation dans le film de Cl_2 :



L'électron induit en un premier temps l'excitation électronique d'une molécule de Cl_2 et est diffusé avec une énergie $E_i - E_{\text{exc}}$. L'électron s'attache ensuite à la molécule de Cl_2 pour former l'état résonant $^2\Pi_u$ qui se dissocie en $\text{Cl} + \text{Cl}^-$.

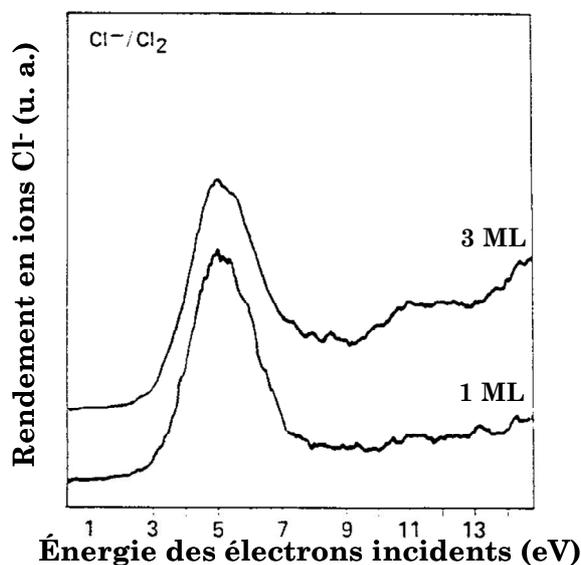


Figure I.11 : rendement d'ions Cl^- en fonction de l'énergie incidente des électrons à partir d'un film de Cl_2 de 1 et 3 monocouches [15].

Les effets montrés dans cette partie concernent principalement la « voie d'entrée » du processus d'attachement électronique dissociatif, c'est-à-dire les interactions électrons – systèmes moléculaires condensés et les interactions ions négatifs transitoires – systèmes moléculaires condensés. Or, les fragments de dissociation formés au sein du film interagissent également avec les molécules environnantes du fait de la densité élevée du milieu. Ces effets concernant la « voie de sortie » des processus de dissociation, appelés interactions post-dissociation (PDI), jouent également un rôle important. Leurs conséquences sur l'aspect dynamique de la dissociation est présenté dans la suite.

c) Interaction fragments ioniques– systèmes condensés : conditions de désorption

Cas de l'attachement électronique dissociatif

Les fragments de dissociation interagissent après leur formation avec le milieu environnant. Ces espèces, suivant leur énergie cinétique, peuvent rester à l'intérieur du film moléculaire ou désorber dans le vide. En particulier, les fragments chargés (ions) subissent à l'instar des électrons incidents un potentiel de polarisation attractif avec le substrat ou les molécules avoisinantes. Cette énergie de polarisation E_p qui amène à l'abaissement virtuel des

résonances en voie d'entrée conduit à la diminution de l'énergie cinétique des fragments chargés en voie de sortie de la valeur E_p . Ainsi, seules les espèces ayant une énergie cinétique supérieure à E_p peuvent quitter le film et désorber dans le vide avec une énergie cinétique E_c .

De plus, les ions ou neutres formés par dissociation peuvent interagir par collisions multiples avec le milieu condensé et perdre leur énergie cinétique. Il s'ensuit que la distribution d'énergie cinétique des fragments s'élargit vers les basses énergies.

Enfin, l'interaction entre l'ion négatif transitoire ou le fragment ionique et le milieu environnant induit pour une large part l'élargissement de la distribution d'énergie cinétique, s'étendant jusqu'au zéro d'énergie. En effet, Michaud et collaborateurs [16] ont observé dans les spectres de perte d'énergie d'électrons diffusés par un film d'argon condensé une structure à 750 meV apparaissant pour des électrons incidents d'énergie 11,5 eV (figure I.12).

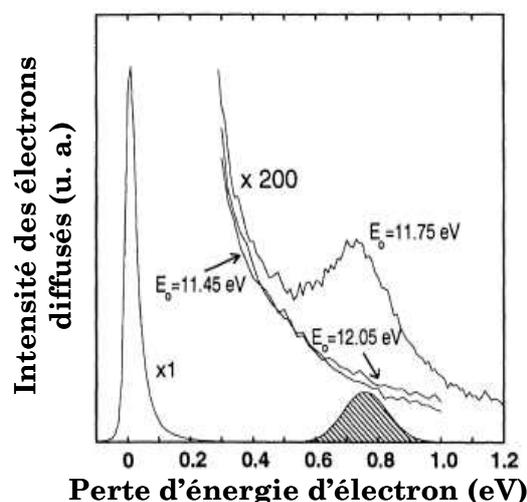


Figure I.12 : Spectre de perte d'énergie d'électrons obtenus sur un film d'Ar de 12 ML condensé sur un substrat de platine [16]. La partie grisée correspond à un résultat de simulation.

Les auteurs ont interprété cette structure comme étant due à l'excitation multiphononique du solide d'argon du fait de la présence d'une charge dans le solide. La charge correspondante correspond à la formation à 11,5 eV de la résonance à cœur excitée Ar^{-*} .

Mills [17] a montré que l'effet d'un ion négatif transitoire sur les molécules voisines peut être considéré comme l'interaction dépendante du temps entre une charge localisée sur un site du réseau et les phonons acoustiques. Les calculs montrent que la structure de perte d'énergie en multiphonons dépend du temps de résidence de la charge dans le solide et de la constante diélectrique du milieu. Dans le cas d'une résonance ion négatif transitoire, le temps de résidence de la charge négative est beaucoup plus grand que dans le cas de la rétrodiffusion d'un électron, et l'excitation multiphononique est d'autant plus importante.

Dans le cas de l'attachement dissociatif, la résonance ion négatif transitoire ainsi que le fragment ionique formés dans le solide moléculaire perdent de l'énergie par excitation multiple de phonons dans le milieu condensé. Il en résulte sur la distribution d'énergie cinétique des fragments un fort élargissement vers les basses énergies.

La contribution de ces différents effets sur la distribution d'énergie cinétique des ions en phase condensée est résumée schématiquement dans la figure I.13.

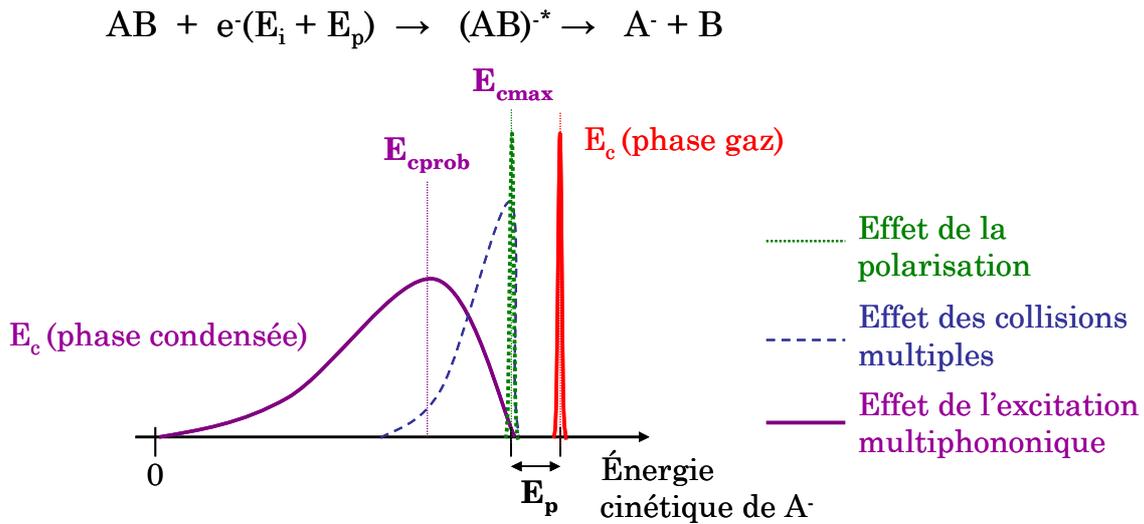


Figure I.13 : Elargissement de la distribution d'énergie cinétique des ions désorbés en phase condensée.

L'énergie cinétique maximale des fragments ioniques correspond au cas où l'électron ne subit aucune perte d'énergie en voie d'entrée (attachement dissociatif direct) et où l'ion formé ne rentre pas en collision inélastique avec le milieu avant de désorber. Elle s'exprime comme :

$$E_{c_{max}} = (1 - \beta)[E_i + E_p - (D_0 - AE) - E^*] - E_p, \quad (19)$$

avec β la masse réduite du fragment considéré, AE l'affinité électronique du fragment ionique, E_i l'énergie incidente des électrons, E^* l'énergie d'excitation du fragment neutre, E_p l'énergie de polarisation et D_0 l'énergie de dissociation de la molécule. Dans ce cas, l'énergie cinétique maximale varie linéairement avec l'énergie incidente avec un facteur $(1 - \beta)$.

Si l'on considère l'expression de l'énergie cinétique du fragment ionique dans la phase gaz (équation (6)), on obtient l'expression suivante :

$$E_{c_{max}}(condensé) = E_c(gaz) - \beta E_p \quad (20)$$

Du fait de l'excitation multiphononique induite par la présence de longue durée d'une charge dans le film, l'énergie cinétique la plus probable E_{cprob} (correspondant au maximum de la distribution d'énergie cinétique) est inférieure à l'énergie cinétique maximale. Cette énergie dépend en particulier du temps de résidence de la charge dans le film, *i. e.* (i) de la durée de vie de la résonance, et (ii) du temps de présence du fragment ionique dans le film avant désorption, c'est-à-dire de sa vitesse et de la profondeur de formation moyenne de l'ion. Ainsi, cette énergie dépend *a priori* très peu de l'énergie incidente.

Ainsi, en phase condensée, on n'observera pas en pratique tous les fragments de dissociation formés par AED étant donné que seuls les ions les plus légers (correspondant à $(1 - \beta)$ important) auront une énergie cinétique suffisante pour franchir la barrière de polarisation et être émis dans le vide, où ils peuvent être détectés. Les ions observés auront une large distribution d'énergie cinétique, s'étendant jusqu'à zéro, et dont l'énergie maximale varie linéairement avec l'énergie incidente.

Cas de la dissociation dipolaire

Dans le cas de la dissociation dipolaire menant à la formation de la paire d'ions $A^- + B^+$, les deux fragments de dissociation vont être sensibles au potentiel de polarisation. Le seuil de formation de ces espèces devient alors en phase condensée :

$$E_{seuil} = D_0 - (AE(A) + E_p) + (EI(B) - E_p) \quad \text{soit} \quad E_{seuil} = D_0 - AE(A) + EI(B) - 2E_p \quad (21)$$

Dans le cas où l'électron incident est émis dans le vide après dissociation avec l'énergie E_f , il est accéléré en voie d'entrée et gagne l'énergie de polarisation E_p , puis est freiné en voie de sortie et perd la même énergie E_p . L'énergie disponible pour les fragments de dissociation vaut alors $[E_i + E_p - (E_f + E_p)] - E_{seuil} = E_{exc} - E_{seuil}$, où E_i et E_f sont les énergies initiale et finale de l'électron dans le vide et E_{exc} l'énergie de la transition induite par l'électron définie dans l'équation (11). Dans ce cas, l'énergie cinétique maximale des fragments vaut :

$$E_{cmax} = (1 - \beta) [E_{exc} - [D_0 - AE(A) + EI(B) - 2E_p]] - E_p, \quad (22)$$

que l'on peut exprimer en considérant l'équation (10) sous la forme :

$$E_{cmax} (condensé) = E_{cmax} (gaz) + (1 - 2\beta)E_p. \quad (23)$$

Dans le cas où l'électron incident reste dans le film après dissociation, l'énergie de polarisation gagnée en voie d'entrée est conservée par le système. L'électron en voie de sortie

a une énergie finale inférieure à E_p . L'énergie en excès disponible aux fragments est donc donnée par $(E_{exc} + E_p) - E_{seuil}$ et leur énergie cinétique maximale s'exprime comme :

$$E_{c\max} = (1 - \beta) [E_{exc} + E_p - [D_0 - AE(A) + EI(B) - 2E_p]] - E_p, \quad (24)$$

soit, de la même manière que précédemment :

$$E_{c\max}(\text{condensé}) = E_{c\max}(\text{gaz}) + (2 - 3\beta)E_p. \quad (25)$$

Les électrons de basse énergie induisent ainsi dans les systèmes moléculaires condensés la formation de fragments (radicaux neutres et ions) qui, contrairement à la phase gaz, interagissent avec le milieu environnant par les interactions post dissociation (PDI). Dans cette partie ont été présentés les processus de perte d'énergie de ces fragments par collisions multiples et excitation multiphononique dans le film après leur formation. Ces collisions ont été supposées non - réactives. Or, les espèces formées (radicaux ou ions) sont très réactives, et peuvent après leur formation initier des réactions chimiques entre elles, avec les molécules avoisinantes ou avec le substrat lui-même. Cette réactivité induite par les électrons de basse énergie est présentée dans la suite de ce chapitre.

II- Réactivité induite par électrons dans les systèmes condensés

Les fragments formés par dissociation dans les films moléculaires peuvent, dans le cas où leur énergie cinétique est suffisante, être émis dans le vide et être éventuellement détectés afin d'étudier les processus impliqués dans leur formation. Les produits de dissociation, du fait de leur caractère très réactif, peuvent également être les précurseurs de modifications chimiques dans le système condensé. On distingue alors deux cas.

- Les fragments réactifs peuvent se combiner entre eux ou avec des molécules environnantes et former de nouvelles espèces chimiques au sein du film. On parle dans ce cas de synthèse induite par électrons de basse énergie.

- Les fragments peuvent également réagir avec le substrat sur lequel le film moléculaire a été déposé, ce qui peut résulter en la chimisorption de groupements chimiques en surface, susceptibles de modifier ses propriétés physico-chimiques. On parle alors de fonctionnalisation des surfaces induite par impact d'électrons.

Dans cette partie, des résultats marquants sélectionnés dans la littérature concernant ces deux processus de réactivité induite par les électrons de basse énergie seront présentés.

II.1 Réactions dans les films moléculaires : synthèse de nouvelles espèces

Les fragments neutres ou ioniques formés après dissociation au sein du film de molécules subissent des collisions avec les molécules environnantes. Il a été montré dans le paragraphe I.2c que les collisions inélastiques (PDI) contribuent à l'élargissement de la distribution d'énergie cinétique des fragments qui désorbent. Dans certains cas, les collisions post dissociations peuvent être de nature réactive, c'est-à-dire qu'elles impliquent la rupture et la formation de nouvelles liaisons et l'apparition de nouvelles espèces chimiques dans le solide moléculaire. Dans le cas où ces espèces sont stables, on parle de synthèse induite par les électrons de basse énergie dans les films moléculaires.

L'observation de nouvelles espèces stables après l'irradiation de solides moléculaires par les électrons de basse énergie peut ainsi provenir de deux processus.

- La formation de la nouvelle espèce peut être initiée directement par le processus de dissociation de la molécule mère, suivi de la recombinaison des produits de dissociation issus

du même événement pour former la nouvelle molécule stable. Les molécules environnantes ne participent pas dans ce cas à la réactivité.

- La synthèse peut faire intervenir la recombinaison entre un produit de dissociation et (i) une molécule du film ou (ii) un fragment issu d'une autre dissociation. Ce dernier mécanisme s'applique en particulier aux réactions de synthèse de molécules complexes faisant intervenir deux molécules de nature différente.

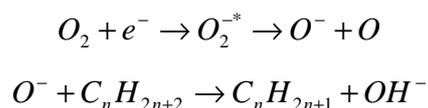
Quelques résultats significatifs portant d'une part sur les collisions post dissociation réactives et d'autre part sur la synthèse induite par les électrons de basse énergie sont présentés et discutés dans la suite de cette partie.

a) Mise en évidence des collisions post dissociation réactives

Les fragments ioniques issus de la dissociation d'une espèce moléculaire, en particulier par attachement électronique dissociatif, peuvent rentrer en collisions réactive avec d'autres molécules environnantes. Ces réactions ion – molécules peuvent engendrer la formation d'espèces instables, qui restent dans le film ou désorbent dans le vide où elles peuvent être détectées.

Réaction ions – molécules dans les alcanes condensés sur un substrat de dioxygène

La première mise en évidence de collisions réactives entre les fragments de dissociation et les molécules environnantes a été réalisée par Sanche et collaborateurs [18]. Les auteurs ont mesuré les rendements d'ions H^- , O^- et OH^- formés par impact électronique sur un film d'alcane C_nH_{2n+2} condensé sur un substrat d'oxygène moléculaire. Les auteurs ont observé la désorption d'ions OH^- , maximale pour des électrons incidents d'énergie 8 et 13 eV (figure II.1). L'apparition de cet ion ne peut être expliquée que par une réaction post dissociative, soit entre les ions O^- issus de O_2 et les alcanes, soit entre les ions H^- issus des alcanes et O_2 . Le rendement des ions OH^- ayant une dépendance en énergie différente de celle du rendement des H^- issus des alcanes et identique à celle du rendement des ions O^- de O_2 , le mécanisme proposé par les auteurs est le suivant :



Le mécanisme fait tout d'abord intervenir la formation par AED de O^- , qui réagit ensuite par réaction ion – molécule avec les molécules d'alcanes, résultant en la formation de l'ion OH^- par abstraction d'un hydrogène.

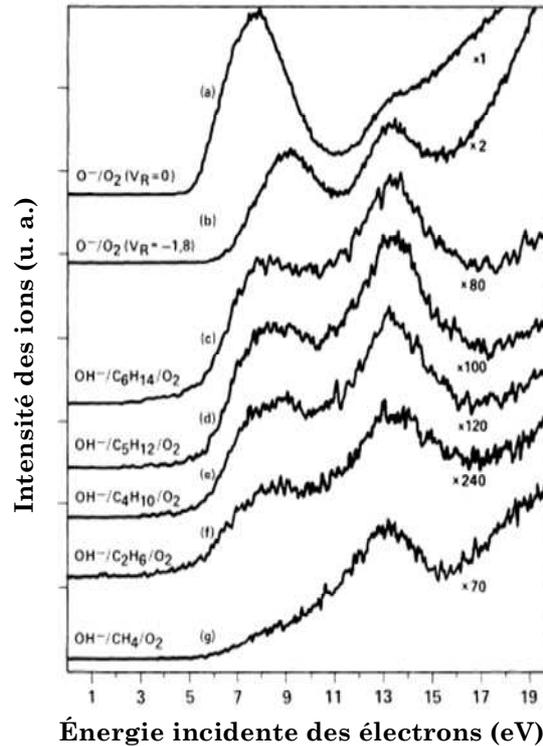
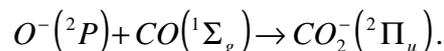


Figure II.1 : Rendements d'ions O^- et OH^- issus de films de O_2 purs et recouverts par différents alcanes [18].

Réaction ions – molécules dans un film pur de CO condensé

Ce type de réaction ion – molécule post dissociative a été également observé par Azria et collaborateurs dans le cas de la formation d'ions O^- dans un film de monoxyde de carbone CO condensé [14]. Dans cette étude, les auteurs ont mesuré les rendements d'ions O^- formés par AED à partir de CO condensé ainsi que leur distribution d'énergie cinétique pour différentes énergies incidentes $E_i = 11-18$ eV. Les distributions d'énergie cinétique présentent deux structures : une composante à basse énergie où les ions O^- ont une énergie cinétique quasi-nulle indépendamment de l'énergie incidente et une composante à plus haute énergie dont la position varie linéairement avec l'énergie incidente (figure II.2). Cette deuxième contribution est associée aux ions O^- formés directement par AED, dont l'énergie cinétique maximale doit varier linéairement avec l'énergie incidente d'un facteur $\beta = 16/28$ (cf équation (19)). La composante à basse énergie est quant à elle associée à un autre processus de post dissociation entre les ions O^- et les molécules de CO avoisinantes. Les ions O^- peuvent réagir de façon efficace avec les molécules de CO suivant :



L'ion CO_2^- peut ensuite relaxer par autodétachement ou par voie dissociative :



Le processus de dissociation conduit lui aussi à la formation de l'ion O^- , ainsi qu'à l'excitation vibrationnelle de CO. L'énergie correspondant à l'excitation vibrationnelle du fragment neutre CO diminue d'autant l'énergie disponible pour l'émission de O^- , le laissant avec moins d'énergie cinétique.

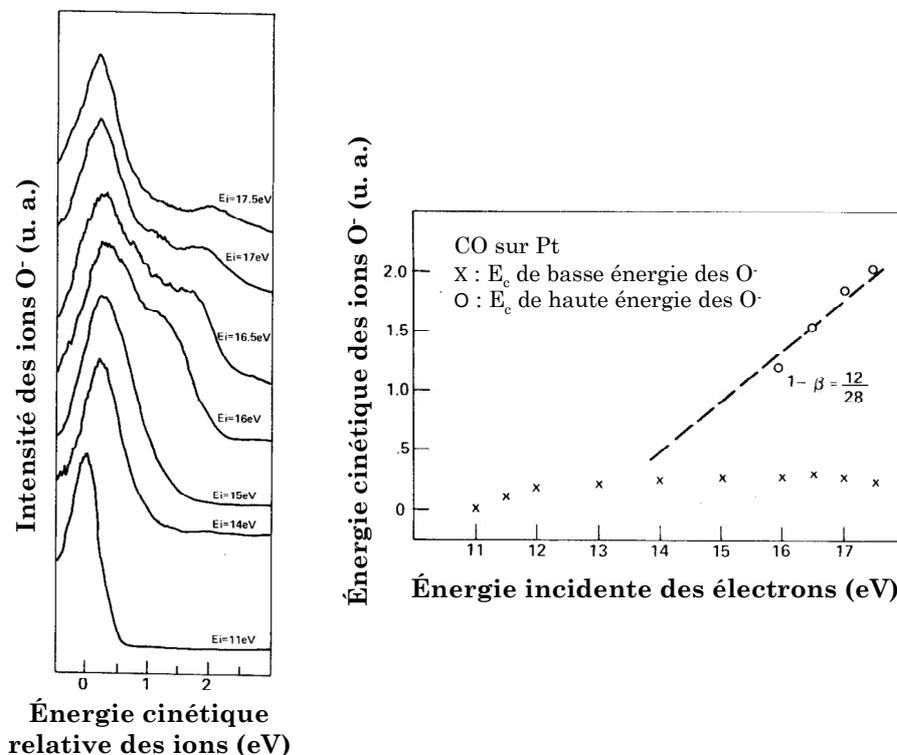
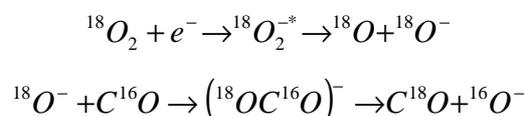


Figure II.2 : Distributions d'énergie cinétique des ions O^- de CO à différentes énergies incidentes (gauche). Evolution de l'énergie cinétique des ions en fonction de l'énergie incidente (droite) [14].

Dans cette réaction, les électrons peuvent induire la synthèse de CO_2^- par réaction ion – molécule entre les O^- et CO. Cette réaction a plus tard été mise clairement en évidence par les auteurs en étudiant le mélange $^{18}O_2$ et $C^{16}O$ condensé sur un substrat de platine [19]. L'étude a été menée en irradiant ce système par des électrons d'énergie comprise entre 4 et 10 eV. A ces énergies, les O^- formés par attachement électronique dissociatif ne peuvent pas provenir de $C^{16}O$, mais ne sont issus que des molécules de $^{18}O_2$ par le biais des résonances $^2\Pi_u$ et $^2\Sigma^+$ respectivement à 6 et 9 eV. Or, en plus des ions $^{18}O^-$, les auteurs observent la formation d'ions $^{16}O^-$ pour les énergies correspondant aux résonances $^{18}O_2^{-*}$. Ce résultat montre la réaction d'échange isotopique entre les oxygènes par la réaction ion – molécule suivante :



Cette réaction post dissociation montre bien la formation de CO_2^- .

Les interactions post dissociation réactives du type ion – molécule ont ensuite été observées dans d'autres systèmes condensés. Récemment, une réaction analogue au premier cas présenté a été observée dans le cas de O₂ condensé en surface d'un film épais de benzène ou de toluène [20]. Les auteurs ont observé, comme dans la référence [18], la désorption d'ions OH⁻ induits par irradiation électronique. La formation de cet ion est également interprétée en terme de réaction de O⁻ issu de O₂ avec les molécules de benzène et toluène.

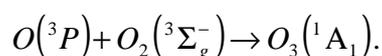
b) Réactions de synthèse de nouvelles espèces stables induites par les électrons de basse énergie

Dans certains cas, les collisions réactives post dissociation induisent la formation de nouvelles espèces stables dans le solide moléculaire. Ces espèces qui modifient la composition des films peuvent être caractérisées notamment par ESD, EELS ou HREELS.

Synthèse de l'ozone dans un film de dioxygène condensé

Une des premières réactions de synthèse d'espèce stable induite par les électrons de basse énergie a été observée par Lacombe et collaborateurs dans le cas de O₂ condensé [21]. Les auteurs ont étudié par HREELS (spectroscopie de perte d'énergie d'électrons) et ESD (désorption stimulée par impact électronique) les effets de l'irradiation par des électrons de basse énergie d'un film épais de O₂ condensé à la surface d'un substrat d'Ag(111). Pour des énergies d'irradiation de 7 et 9 eV, les auteurs ont constaté l'apparition de nouveaux modes de vibration dans le spectre HREELS, notés ν_2 et ν_3 dans la figure II.3. Ces modes de vibration sont caractéristiques de la présence d'ozone O₃ dans le film moléculaire. La présence d'O₃ après irradiation a été confirmée par l'ESD des ions O⁻. Une nouvelle résonance à 3,2 eV correspond aux ions O⁻ formés par attachement dissociatif sur O₃.

Le processus a été sondé à la fois par HREELS et ESD, et présente un seuil à 3,5 eV correspondant au seuil de la réaction d'AED conduisant à la formation de O + O⁻ dans le film initial d'oxygène. L'efficacité du processus augmente ensuite continûment avec l'énergie incidente des électrons. Le mécanisme de synthèse de l'ozone invoqué par les auteurs est un processus en deux étapes. Dans un premier temps, le dioxygène est dissocié, soit par AED à 3,5 eV, soit à plus haute énergie par dissociation en neutres via la formation des états excités O₂^{*} ¹Σ_u⁻, ³Δ_u, ³Σ_u⁺ ou ³Σ_u⁻. Dans un deuxième temps, les atomes neutres issus de ces dissociations réagit avec une molécule environnante de O₂ pour former l'ozone suivant la réaction :



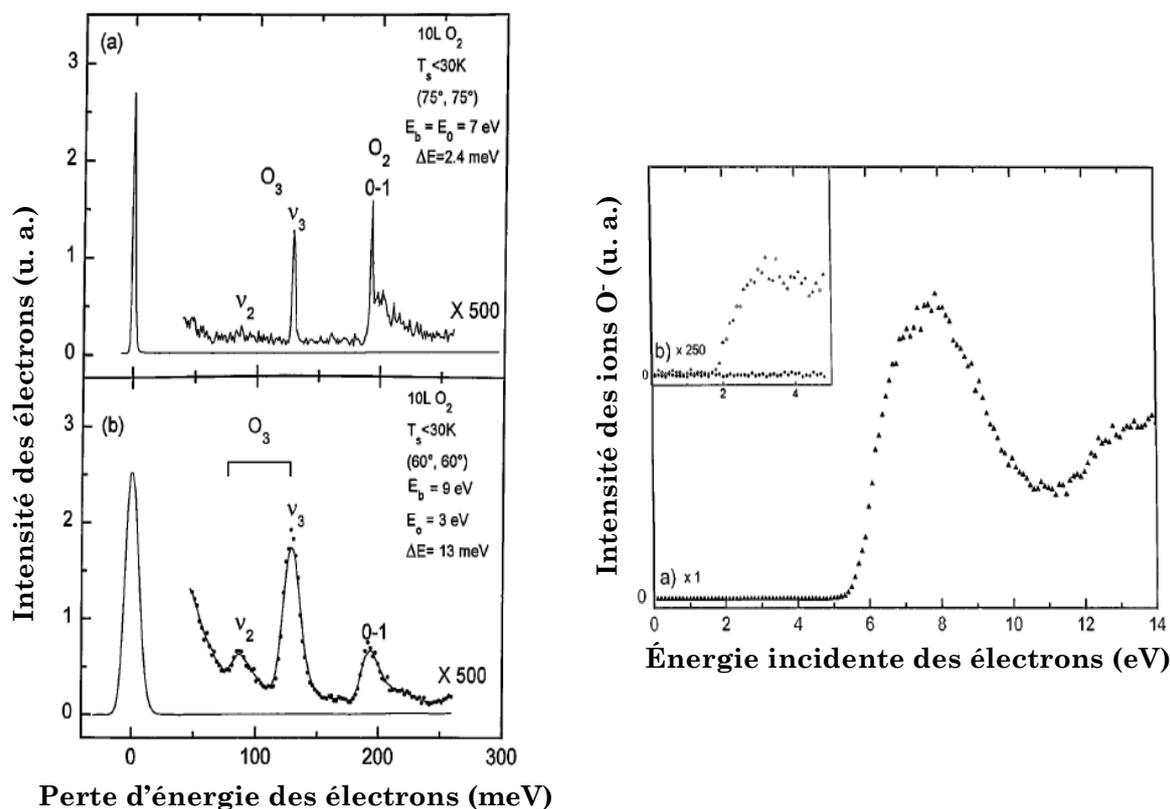


Figure II.3 : Spectre HREELS (gauche) après irradiation d'un film épais de O₂ à 7 eV (a) et à 9 eV (b). Spectre de rendement d'ions O⁻ (droite) avant (a) et après (b) irradiation d'un film épais de O₂ à 10 eV [21].

La réaction de synthèse de l'ozone montre que les électrons de basse énergie peuvent induire des modifications chimiques importantes dans les films moléculaires condensés, initiées par les processus primaires de dissociation des constituants. Cette étude montre également que les réactions fragments neutres – molécules jouent également un rôle dans les collisions post dissociation menant à la formation d'une nouvelle espèce. De plus, la réaction de synthèse de l'ozone induite par électrons dans O₂ condensé est susceptible d'intervenir dans la chimie sous rayonnement des glaces interstellaires.

Formation de CO par irradiation d'acétone CH₃COCH₃ condensé

Lepage et collaborateurs ont étudié l'effet de l'irradiation par électrons de basse énergie de molécules d'acétone condensées à la surface d'un solide d'argon [22]. La fragmentation de cette molécule CH₃—CO—CH₃ a été intensivement étudiée dans la phase gaz comme un cas prototype de dissociation à trois corps à partir de deux liaisons équivalentes, et comme un modèle pour des cétones plus complexes. L'étude de la fragmentation en phase condensée présente un intérêt particulier en radiobiologie, le groupement cétone étant présent dans trois des quatre bases de l'ADN.

Les auteurs ont sondé in situ les modifications apportées au film d'acétone après irradiation par des électrons d'énergie inférieure à 25 eV par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) à 14 eV d'énergie incidente. Cette technique permet l'observation directe des états vibroniques excités du milieu. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure II.4.

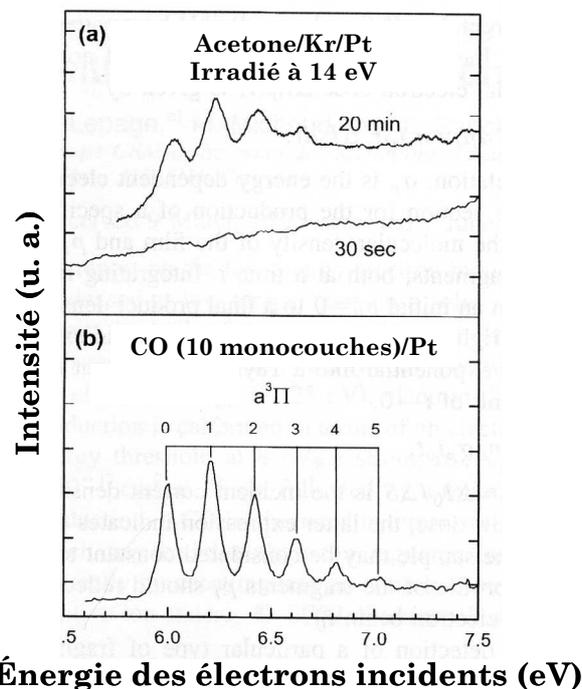


Figure II.4 : Spectre de perte d'énergie d'électrons (EEL) dans (a) un film d'acétone avant et après irradiation à 14 eV et (b) un film épais de CO fraîchement condensé [22].

Après l'irradiation pendant 20 min du film d'acétone avec des électrons de 14 eV, des structures équidistantes apparaissent dans le spectre de perte d'énergie (figure II.4a). Ces structures correspondent, à un déplacement de 10 meV près, aux différentes excitations vibrationnelles de CO en phase gaz dans son premier état excité $a^3\Pi$. L'accord devient meilleur avec le spectre de perte d'énergie de CO condensé sur du platine (figure II.4b). La formation de CO dans le film sous irradiation électronique a ainsi été mise en évidence. L'étude en fonction de l'énergie des électrons montre que cette réaction est caractérisée par un seuil à 8 eV, une brusque augmentation à 14 eV et un large maximum à 16 eV. Plusieurs mécanismes distincts mènent à la formation du CO dans un film d'acétone. En particulier la dépendance en énergie du processus est expliquée par la contribution d'états résonants à coeur excité à 10, 14 et 16 eV. Ces états résonants peuvent soit se dissocier (AED à 14 eV), soit relaxer par autodétachement vers des états excités ou ionisés dissociatifs.

La synthèse induite de monoxyde de carbone CO par impact d'électrons de basse énergie a également été mise en évidence dans des films purs de méthanol CH_3OH [23], de dioxyde de carbone CO_2 [24] et d'acétaldéhyde CH_3CHO [25]. Dans ce dernier cas, la synthèse du

méthane CH_4 ainsi que d'un aldéhyde de chaîne principale plus longue, le propanal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, accompagne la formation de CO comme il a été identifié par HREELS et TPD.

Synthèse de Cl_2 induite par irradiation de chlorofluorocarbones (CFC)

Les réactions de synthèse induites par les électrons de basse énergie ont également été étudiées dans le cas de chlorofluorocarbones (CFC), molécules reconnues comme ayant un fort pouvoir destructif sur la couche d'ozone en haute atmosphère. Les processus de dissociation induits par électrons de basse énergie ont en particulier été étudiés dans le cas de la molécule de dichlorodifluorométhane CF_2Cl_2 condensée sur un substrat de platine à 20 K [26]. Les auteurs ont étudié les rendements d'ions négatifs F^- et Cl^- lorsque les films sont irradiés par des électrons d'énergie comprise entre 0 et 15 eV. Dans le cas de la désorption stimulée par électrons (ESD) des ions Cl^- , les auteurs ont identifié un processus d'attachement dissociatif à 7,5 eV et ont mesuré la distribution d'énergie cinétique des ions. Après un certain temps d'irradiation, une nouvelle structure apparaît à 5 eV dans le spectre de rendement d'ions Cl^- (figure II.5), et les distributions d'énergie cinétique sont également modifiées, indiquant l'intervention d'une nouvelle résonance dans la formation des ions Cl^- .

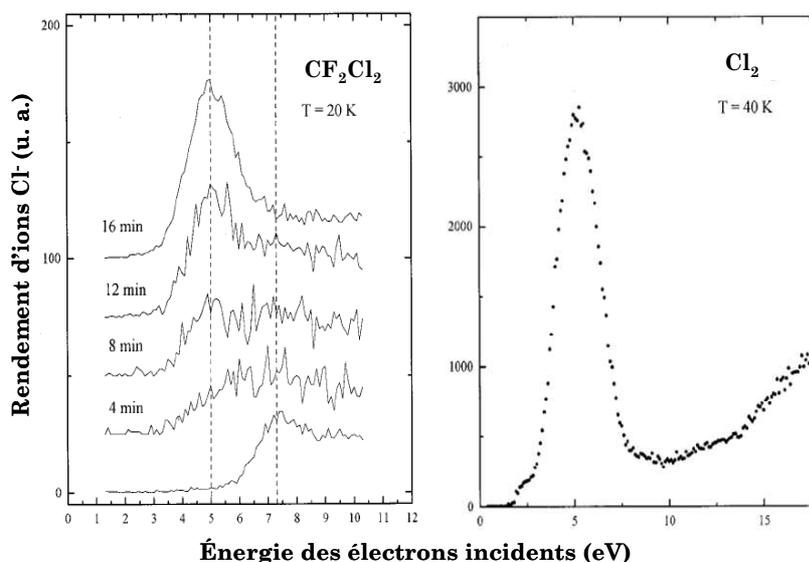
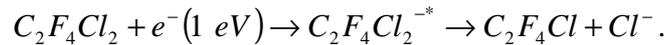


Figure II.5 : Spectres de rendement d'ions Cl^- à différents temps d'irradiation d'un film de CF_2Cl_2 (gauche). Rendement d'ions Cl^- issus d'un film pur de Cl_2 (droite) [26].

La comparaison avec les spectres obtenus pour des films de dichlore purs montre que cette résonance correspond à la résonance à cœur excité $^2\Pi_u$ menant à la formation des Cl^- par AED sur des molécules de Cl_2 . Les modifications observées sont donc caractéristiques de la formation de Cl_2 dans le film de CFC lors de l'irradiation électronique de celui-ci. L'efficacité de la production de Cl_2 est maximale pour des électrons d'énergie comprise entre 10 et 20 eV. Les mécanismes invoqués font intervenir soit la formation directe de Cl_2 déjà observée dans le

cas de réactions photoinduites, soit des réactions de recombinaison entre les fragments issus de dissociations multiples de la molécule de CF_2Cl_2 . Par exemple la réaction suivante fait intervenir une étape de réaction post dissociation entre les deux fragments Cl formés : $CF_2Cl_2 + e^- \rightarrow CF_2 + Cl + Cl + e^- \rightarrow Cl_2 + CF_2 + e^-$.

La formation de Cl_2 a également été observée par Balog et collaborateurs après l'irradiation de films de dichlorotétrafluoroéthane 1,2- $C_2F_4Cl_2$ condensés [27,28]. Par comparaison des rendements d'ions Cl^- issus du film non-irradié et irradié à différentes doses, la résonance caractéristique de la formation de Cl_2 apparaît à une énergie de 5 eV (figure II.6). Contrairement au système précédent, les irradiations ont ici été menées pour des énergies inférieures au seuil d'excitation des molécules. Les auteurs montrent que des électrons d'énergie aussi basse que 1 eV induisent la transformation totale du film de CFC après une certaine dose (19 h d'irradiation), la résonance des Cl^- de $C_2F_4Cl_2$ n'étant plus observable. Pour des énergies d'irradiation inférieures à l'énergie d'excitation ou d'ionisation, la réaction de synthèse ne peut être initiée que par l'attachement électronique dissociatif. A 1 eV, le seul processus de dissociation est :



Les ions Cl^- réagissent alors avec une autre molécule pour former le Cl_2 . Les auteurs postulent par un argument de thermodynamique la possible recombinaison des fragments neutres en un polymère fluoré qui n'a pas été identifié directement.

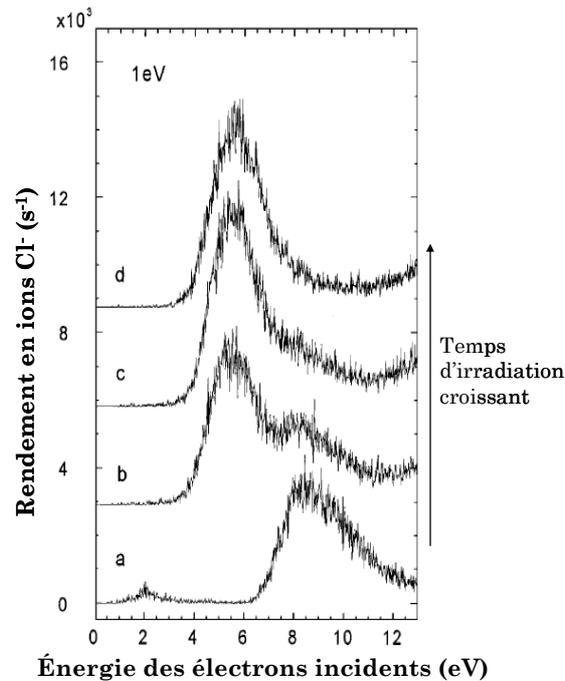


Figure II.6 : Spectres de rendement d'ions Cl^- à différentes doses d'irradiation d'un film de 1,2- $C_2F_4Cl_2$ à 1 eV [27].

Cette dernière expérience illustre la capacité des électrons de très faible énergie à induire des modifications chimiques importantes au sein d'un film moléculaire par le biais du processus d'AED menant à la dissociation sélective d'une des liaisons des molécules constitutives. La synthèse d'une nouvelle espèce procède ensuite par collisions post dissociation réactives (réactions ions – molécules, recombinaison de fragments...). Les électrons de basse énergie sont ainsi des vecteurs efficaces de réactivité dans les systèmes moléculaires condensés. L'étude de cette chimie sous irradiation, c'est-à-dire l'identification des nouvelles espèces formées et l'établissement du mécanisme de réaction en fonction de l'énergie des électrons, a été développée lors de cette thèse dans des films moléculaires purs, mais également dans des films composés de plusieurs espèces différentes (*cf* chapitre IV). En effet, si la synthèse de nouvelles espèces a été directement observée dans les films purs, l'identification *in situ* du ou des produits synthétisés dans le cas des mélanges condensés n'a encore jamais été reportée. Dans ce dernier cas, l'éventail de réactions de synthèse induite par les électrons de basse énergie devient beaucoup plus étendu, et la réactivité induite par ces électrons, présents dans un grand nombre de systèmes en tant qu'électrons secondaires, doit être prise en compte lors de l'étude et pour la compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu dans les solides moléculaires complexes, tels que les glaces interstellaires. D'autre part, dans le cas de mécanismes de réaction faisant intervenir l'attachement électronique dissociatif, la sélectivité du processus dans la formation des précurseurs permet un contrôle des réactions de synthèse par l'énergie des électrons incidents.

II.2 Réaction molécules – surface induite par électrons : fonctionnalisation des substrats

La fonctionnalisation des surfaces consiste en la chimisorption contrôlée d'un atome ou d'un groupement chimique particulier afin d'introduire des propriétés physico-chimiques particulières au substrat. La réaction de chimisorption, initiée par des ruptures de liaisons chimiques, peut entre autres être induite par des photons ou des électrons.

Les électrons peuvent être employés en tant que particules primaires (faisceau) pour induire des réactions de chimisorption de molécules sur les surfaces. Ils peuvent également intervenir en tant que particules secondaires résultant de l'irradiation par des photons UV ou X des surfaces à fonctionnaliser. Ces photoélectrons de basse énergie jouent un rôle important *via* le mécanisme d'attachement électronique dissociatif. Des études ultérieures mettant en œuvre des faisceaux d'électrons de basse énergie soulignent le rôle et l'efficacité de l'AED comme processus menant à la formation de fragments réactifs, qui se chimisorbent sur le

substrat. Le caractère sélectif et résonant du processus d'AED ouvre ainsi la voie à la fonctionnalisation contrôlée des substrats par électrons lents comme il sera développé au chapitre III.

a) Rôle des électrons primaires et secondaires dans la fonctionnalisation induite des surfaces

Fonctionnalisation induite par faisceau d'électrons : exemple de la chimisorption induite de l'éthylène sur un substrat d'argent

La modification chimique des surfaces par l'emploi de faisceaux d'électrons a été en particulier mise en évidence par Zhou et collaborateurs. Les auteurs ont montré que l'irradiation par des électrons de 50 eV d'un film d'éthylène $H_2C=CH_2$ déposé sur une surface d'Ag(111), « nue » ou saturée par des atomes de deutérium ou de chlore, conduisait à la chimisorption de groupements vinyle ($H_2C=CH-$) par liaison covalente $Ag-C$ [29]. La réaction de chimisorption a été mise en évidence par analyse de désorption programmée en température les molécules (TPD). Dans le cas de faibles doses d'irradiation, les résultats obtenus sont résumés dans la figure II.7.

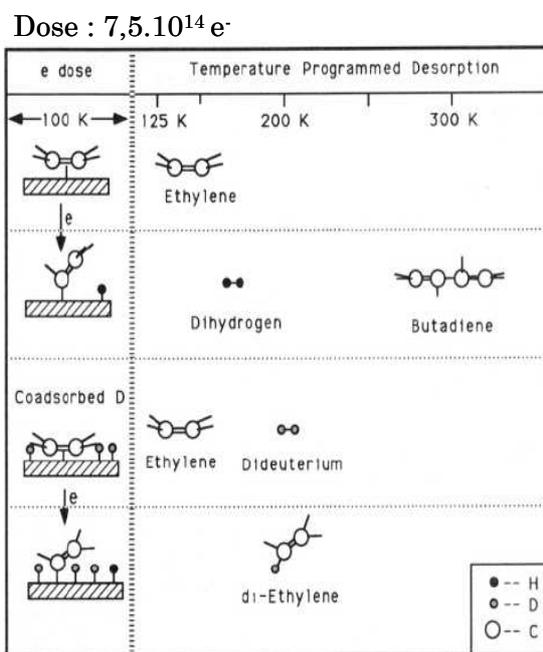


Figure II.7 : Schéma récapitulatif de l'effet de l'irradiation par des électrons de 50 eV d'un film d'éthylène déposé sur Ag(111) [29].

Avant irradiation, l'éthylène est adsorbé moléculairement sur la surface d'argent par liaison π et désorbe moléculairement aux alentours de 128 K. L'irradiation par des électrons de 50 eV

induit la formation du groupement vinyle lié à la surface par liaison C—Ag. L'activation de l'éthylène par les électrons passe donc par la cassure d'une liaison C—H de la molécule à 50 eV. Cette rupture est initiée par l'ionisation dissociative de la molécule d'éthylène C₂H₄, menant à la formation du groupement vinyle C₂H₃ qui se chimisorbe sur la surface d'argent pendant l'irradiation.

Rôle des électrons secondaires dans les processus induits par photons

Seo et collaborateurs ont montré que l'irradiation avec des photons X mous de 130 eV de films de protoxyde d'azote N₂O et de dioxygène O₂ condensés à 20 K sur un substrat de Si(111) induisait l'oxydation de la surface [30]. Les auteurs ont pu estimer l'épaisseur d'oxyde obtenu en fonction de la dose d'irradiation employée, et ont constaté dans le cas de O₂ la formation d'une couche d'oxyde de 2,5 Å pour une dose d'irradiation de 4,3.10¹³ photons/cm². L'efficacité élevée du processus pour une faible dose d'irradiation ne peut pas être expliquée par une réaction directement induite par la photofragmentation de O₂ ou N₂O. Le mécanisme invoqué fait alors intervenir la formation d'électrons secondaires lors de l'irradiation du substrat de silicium par les photons, qui activent les molécules déposées en surface par attachement électronique dissociatif. La différence d'efficacité d'oxydation entre O₂ et N₂O a été montrée comme étant du même ordre que la différence dans les sections efficaces d'AED dans ces deux molécules.

Le rôle des électrons secondaires, formés par l'irradiation de photons UV sur des surfaces métalliques, a également été constaté dans de nombreux autres systèmes [31].

b) Fonctionnalisation induite par les électrons de basse énergie : mise en évidence du rôle de l'attachement électronique dissociatif

Fluorination du silicium induite par électrons de basse énergie

Dans le paragraphe précédent a), le rôle des électrons en tant que vecteurs de chimisorption induite a été montré. Dans les cas où les expériences ont été conduites par irradiation de photons UV ou X, les réactions surface – adsorbat sont interprétées comme résultant de l'attachement dissociatif des électrons secondaires aux molécules cibles déposées en surface. Néanmoins, l'intervention d'un processus d'attachement résonant a été démontrée pour la première fois dans le cas de la fluorination induite par électrons d'un substrat de silicium (111) hydrogéné, *i. e.* dont les liaisons pendantes sont saturées par des atomes d'hydrogène [32].

Di et collaborateurs ont étudié les effets de l'irradiation électronique d'un film d'épaisseur légèrement supérieure à une monocouche de tétrafluorométhane (CF_4) déposé sur un substrat de silicium hydrogéné à 35 K. Le comportement du système sous irradiation d'électrons de 5 eV a été sondé par spectroscopie de photoélectrons (XPS). En particulier, les auteurs observent un déplacement vers les basses énergies de l'énergie de liaison des électrons 1s du fluor quand la dose d'irradiation augmente (figure II.8). L'énergie de liaison des électrons 1s observée à 686,5 eV (indiquée par une flèche) pour une dose de $1,2 \cdot 10^{16}$ électrons/ mm^2 est caractéristique de la présence de liaisons Si—F, et est détectée même après l'évaporation à 300 K des molécules physisorbées. Les résultats XPS pour les électrons 1s du carbone suggèrent de la même façon l'apparition de groupements $-\text{CF}_x$ ($x = 1-3$) liés de façon covalente au silicium. Ces résultats montrent que des électrons de 5 eV amorcent une réaction menant à la chimisorption d'atomes F et de groupements $-\text{CF}_x$ ($x = 1-3$) stables vis-à-vis du retour à température ambiante.

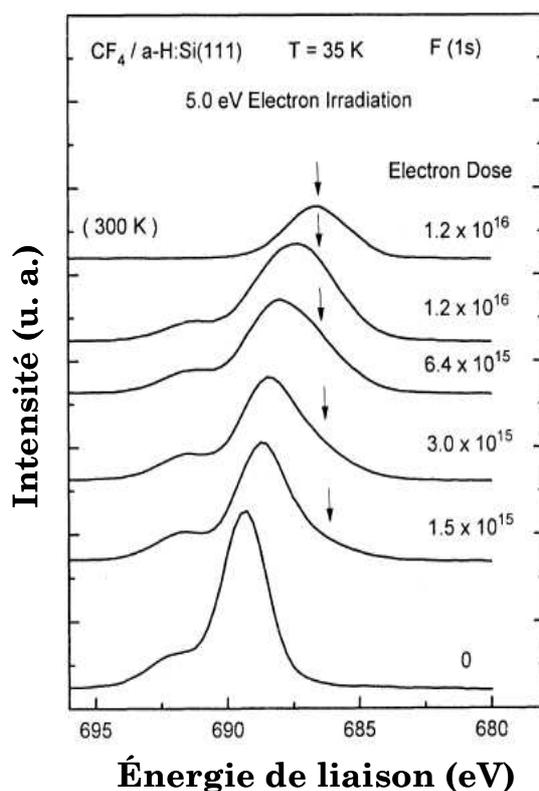
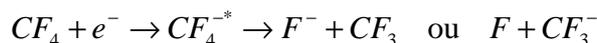


Figure II.8 : Spectres de photoélectrons 1s du fluor en fonction de la dose d'irradiation à 5 eV d'un film de CF_4 déposé en surface d'un substrat de Si(111) [32].

A partir d'une déconvolution de l'aire des pics du spectre de photoélectrons, les auteurs ont pu mesurer la section efficace du processus en fonction de l'énergie des électrons incidents et l'ont comparée avec la section efficace de l'attachement électronique dissociatif dans CF_4 condensé sur du krypton obtenue par Bass et collaborateurs [33]. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II.9. La similarité entre les deux courbes montre que la réaction de

chimisorption induite observée est initiée par l'attachement électronique dissociatif à 5 eV sur la molécule de CF_4 selon les réactions suivantes :



Les fragments de dissociation formés réagissent ensuite avec la surface de silicium hydrogénée pour s'y lier de façon covalente.

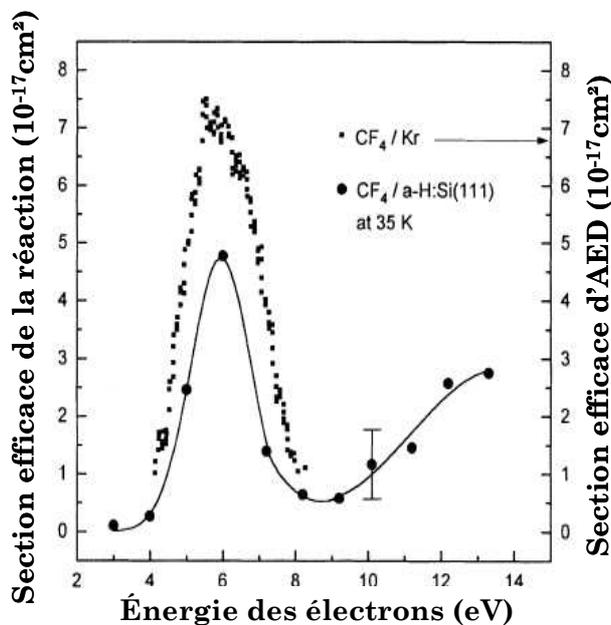
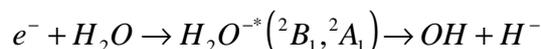


Figure II.9 : Comparaison entre l'efficacité du processus de chimisorption de F ou CF_x sur le silicium et la section efficace d'AED de CF_4 condensé sur un film de Kr [32].

Oxydation induite du silicium par électrons de basse énergie

La chimisorption induite par les électrons de basse énergie, et faisant intervenir un processus d'attachement dissociatif a également été étudiée dans le cas de H_2O condensé sur un substrat de silicium (111) hydrogéné à 120 K [34]. Klyachko et collaborateurs ont constaté l'oxydation de la surface, i.e. la chimisorption d'atomes d'oxygène, après l'irradiation du système par des électrons de basse énergie. Le seuil de réaction situé à 5,2 eV correspond au processus d'AED observé dans le cas d'un film épais de H_2O :



La réaction est également observée pour des énergies supérieures à 5,2 eV et sa section efficace maximale à 11 eV. Des états électroniquement excités de H_2O conduisant à la dissociation en neutres $OH + H$, interviennent donc également. Ce processus n'étant pas résonant, l'observation d'un maximum à 11 eV est expliquée par un échange de charge résonant entre le substrat de silicium et les molécules adsorbées. Cet échange de charge mène préférentiellement à la désactivation des états ionisés et hautement excités des molécules de H_2O . La chimisorption d'oxygène sur la surface de silicium est alors expliquée en termes

d'attaque par les radicaux OH des terminaisons Si—H de la surface, ce qui résulte en la fonctionnalisation du substrat par des groupements hydroxyle Si—OH.

Les électrons de basse énergie induisent des réactions efficaces substrat – atomes ou substrat – groupements chimiques. Ils peuvent intervenir en tant que particules primaires ou en tant que particules secondaires dans certaines réactions de fonctionnalisation menées par photons UV ou X. A basse énergie, l'efficacité du processus d'attachement électronique dissociatif a été démontrée pour la formation de fragments réactifs susceptibles de se greffer de façon covalente sur le substrat. Le caractère résonant et sélectif du processus d'AED rend possible le contrôle de la formation des espèces réactives, et donc le contrôle de la fonctionnalisation des surfaces. De plus, le faible taux de pénétration des électrons dans le domaine d'énergie de l'AED implique une localisation spatiale du processus de quelques angströms [32], et ouvre alors la voie à une modification à l'échelle nanométrique des surfaces sous STM.

Références

- [1] Schulz G.J., *Resonances in Electron Impact on Diatomic Molecules*, Reviews of Modern Physics (1973). **45**, 423-486
- [2] Sambe H. et Ramaker D.E., *The σ -selection rule in electron attachment and autoionization of diatomic molecules*, Chemical Physics letters (1987). **139**, 386-388
- [3] Bardlsey J.N., Herzenberg A., et Mandl F., *Vibrational excitation and dissociative attachment in the scattering of electrons by hydrogen molecule*, Proceedings of the Royal Society of London (1966). **89**, 321
- [4] O'Malley T.F., *Theory of Dissociative Attachment*, Physical Review (1966). **150**, 14-29
- [5] Chantry P.J. et Schulz G.J., *Kinetic-Energy Distribution of Negative Ions Formed by Dissociative Attachment and the Measurement of the Electron Affinity of Oxygen*, Physical Review (1967). **156**, 134-141
- [6] Sanche L., *Low-Energy Electron-Scattering from Molecules on Surfaces*, Journal of Physics B (1990). **23**, 1597-1624
- [7] Derry G.N. et Ross P.N., *A Work Function Change Study of Oxygen-Adsorption on Pt(111) and Pt(100)*, Journal of Chemical Physics (1985). **82**, 2772-2778
- [8] Sambe H., Ramaker D.E., Parenteau L., et Sanche L., *Electron-Stimulated Desorption Enhanced by Coherent Scattering*, Physical Review Letters (1987). **59**, 505-508
- [9] Sanche L., *Dissociative Attachment in Electron-Scattering from Condensed O₂ and CO*, Physical Review Letters (1984). **53**, 1638-1641
- [10] Sanche L. et Michaud M., *Vibrational Structure in the N₂-(² Π_g) Electron Resonance of N₂ Films*, Physical Review B (1983). **27**, 3856-3858
- [11] Sanche L. et Michaud M., *Resonance-Enhanced Vibrational Excitation in Electron Scattering from O₂ Multilayer Films*, Physical Review Letters (1981). **47**, 1008-1011
- [12] Michaud M. et Sanche L., *Opening of new decay channels for core-excited resonances*, Physical Review Letters (1987). **59**, 645-648
- [13] Azria R., Parenteau L., et Sanche L., *Dissociative Attachment from Condensed O₂ - Violation of the Selection Rule Σ^+ - Σ* , Physical Review Letters (1987). **59**, 638-640
- [14] Azria R., Parenteau L., et Sanche L., *Mechanisms for O⁻ Electron-Stimulated Desorption Via Dissociative Attachment in Condensed CO*, Journal of Chemical Physics (1988). **88**, 5166-5170

- [15] Azria R., Parenteau L., et Sanche L., *Dynamics of Dissociative Attachment Reactions in Electron-Stimulated Desorption: Cl from Condensed Cl₂*, Journal of Chemical Physics (1987). **87**, 2292-2296
- [16] Michaud M., Cloutier P., et Sanche L., *Direct observation of a Feshbach-type electron resonance in solid argon*, Physical Review B (1993). **47**, 4131-4134
- [17] Mills D.L., *Resonant scattering of slow electrons in molecular solids: Suppression of the elastic beam*, Physical Review B (1992). **45**, 36-42
- [18] Sanche L. et Parenteau L., *Ion-Molecule Surface-Reactions Induced by Slow (5-20 eV) Electrons*, Physical Review Letters (1987). **59**, 136-139
- [19] Azria R., Parenteau L., et Sanche L., *Postdissociation Interactions in ESD - the ¹⁸O-¹⁶O Surface-Reactions Induced by 4 -10 eV Electrons*, Chemical Physics letters (1990). **171**, 229-238
- [20] Imhoff M., Parenteau L., Sanche L., et Huels M.A., *Low energy electron and O⁻ reactions in films of O₂ coadsorbed with benzene or toluene*, Physical Chemistry Chemical Physics (2005). **7**, 3359-3367
- [21] Lacombe S., Jacobi K., Hedhili M.N., Coat Y.L., Azria R., et Tronc M., *Electron-Induced Synthesis of Ozone in a Dioxygen matrix*, Physical Review Letters (1997). **79**, 1146
- [22] Lepage M., Michaud M., et Sanche L., *Low-energy electron scattering cross section for the production of CO within condensed acetone*, Journal of Chemical Physics (2000). **113**, 3602-3608
- [23] Lepage M., Michaud M., et Sanche L., *Low energy electron total scattering cross section for the production of CO within condensed methanol*, Journal of Chemical Physics (1997). **107**, 3478-3484
- [24] Deschamps M.C., Michaud M., et Sanche L., *Low-energy electron scattering cross section for the production of CO within solid films of carbon dioxide*, Journal of Chemical Physics (2004). **121**, 4284-4291
- [25] Jaggle C., Swiderek P., Breton S.P., Michaud M., et Sanche L., *Products and reaction sequences in tetrahydrofuran exposed to low-energy electrons*, Journal of Physical Chemistry B (2006). **110**, 12512-12522
- [26] Hedhili M.N., Lachgar M., Coat Y.L., Azria R., Tronc M., Lu Q.B., et Madey T.E., *Low-energy electron-induced processes in condensed CF₂Cl₂ films*, Journal of Chemical Physics (2001). **114**, 1844-1850
- [27] Balog R. et Illenberger E., *Complete chemical transformation of a molecular film by subexcitation electrons (< 3 eV)*, Physical Review Letters (2003). **91**, 213201

- [28] Balog R., Hedhili M.N., Bournel F., Penno M., Tronc M., Azria R., et Illenberger E., *Synthesis of Cl₂ induced by low energy (0-18 eV) electron impact to condensed 1,2-C₂F₄Cl₂ molecules*, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2002). **4**, 3350-3355
- [29] Zhou X.L. et White J.M., *Low-Energy Electron-Induced Chemistry of Ethylene on Clean and Cl-Covered Ag(111)*, *Journal of Physical Chemistry* (1992). **96**, 7703-7708
- [30] Seo J.M., Harvey S.E., Chen Y., et Weaver J.H., *Initial stages of oxidation of Si(111) with condensed O₂ and N₂O at 20 K*, *Physical Review B* (1991). **43**, 11893-11902
- [31] Zhou X.-L., Zhu X.-Y., et White J.M., *Photochemistry at adsorbate/metal interfaces*, *Surface Science Reports* (1991). **13**, 73-220
- [32] Di W., Rowntree P., et Sanche L., *Energy-selective reaction of the hydrogen-passivated Si surface with carbon tetrafluoride via dissociative electron attachment*, *Physical Review B* (1995). **52**, 16618-16622
- [33] Bass A.D., Gamache J., Parenteau L., et Sanche L., *Absolute Cross-Section for Dissociative Electron-Attachment to CF₄ Condensed onto Multilayer Krypton*, *Journal of Physical Chemistry* (1995). **99**, 6123-6127
- [34] Klyachko D.V., Rowntree P., et Sanche L., *Dynamics of surface reactions induced by low-energy electrons - Oxidation of hydrogen-passivated Si by H₂O*, *Surface Science* (1997). **389**, 29-47

Chapitre II

Dispositif expérimental et méthodes
d'analyse

I- Présentation générale du dispositif expérimental	64
I.1 Le système de pompage.....	66
I.2 La chambre de préparation : nettoyage, caractérisation et passivation des substrats ..	67
I.3 L'étage ESD : dépôt des films moléculaires et irradiation électronique	70
a) Le système porte-échantillon – cryostat	71
b) Le dépôt des films moléculaires.....	72
c) L'irradiation électronique à forte dose	73
II- La désorption stimulée par impact électronique ESD	75
II.1 Le dispositif ESD	75
a) Le canon à électrons	76
b) Le spectromètre de masse quadripolaire	77
c) L'analyseur en énergie cinétique et en masse.....	79
II.2 Modes de fonctionnement du spectromètre ESD.....	80
a) Spectres de rendement total d'ions du spectromètre de masse HIDEN.....	80
b) Modes de fonctionnement de l'analyseur en énergie et en masse	81
c) Calibration de l'énergie.....	84
III- La spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution HREELS.....	86
III.1 Principe de la spectroscopie HREEL	86
a) Modes de diffusion des électrons sur une surface – Mécanismes d'excitation vibrationnelle	89
b) Résolution des spectres et effet des porteurs de charge	90
c) Intensité des pics de perte d'énergie.....	91
III.2 Le spectromètre HREELS	91
III.3 Modes de fonctionnement du spectromètre HREEL	93
Références	97

$P \sim 5.10^{-11}$ Torr

$B \sim 2$ mG

$T \sim 25$ K

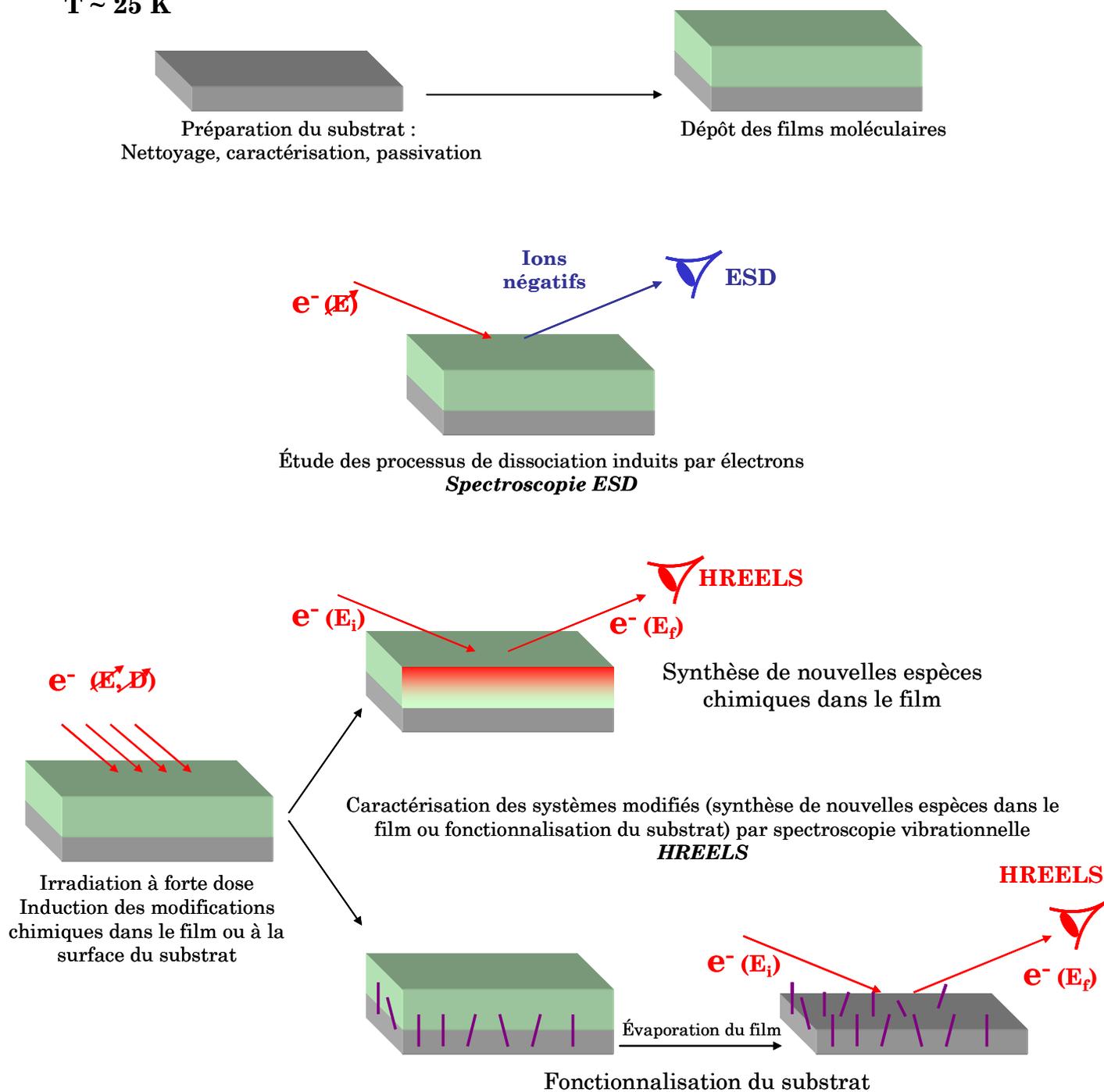


Figure I.1 : Etude de la réactivité induite par électrons dans les systèmes condensés et de la fonctionnalisation du substrat : protocole et méthodes expérimentales

I- Présentation générale du dispositif expérimental

L'ensemble de l'étude portant sur la chimie induite par électrons de basse énergie dans les systèmes condensés a été réalisé avec l'appareil « électrons-solide » du laboratoire des collisions atomiques et moléculaires (LCAM) à Orsay (Université Paris-Sud), et dont le schéma synoptique est présenté dans la figure I.1. Le système se compose de trois chambres sous vide en communication. Le transfert de l'échantillon d'une enceinte à l'autre est assuré par une canne de transfert et un cryostat monté sur un manipulateur XYZ. A chacune des positions présentées dans la figure I.2 correspond une ou plusieurs fonctions de l'appareil.

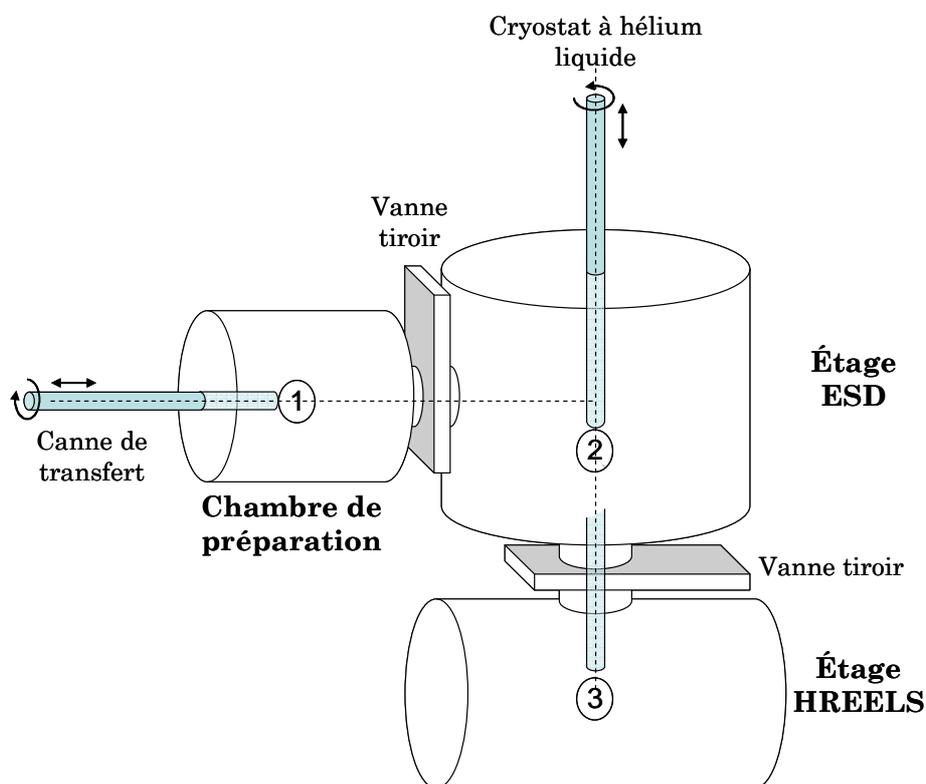


Figure I.2 : Présentation générale du dispositif expérimental

Les expériences portant sur la réactivité induite (synthèse ou fonctionnalisation) par les électrons en phase condensée doivent obéir à plusieurs critères (figure I.1):

- Les systèmes étudiés (surfaces, adsorbats et films moléculaires déposés) doivent pouvoir être caractérisés en s'affranchissant au mieux de toute pollution par les molécules des gaz environnants. Le dispositif doit ainsi correspondre au critère d'ultravide (pression de base

$\sim 5.10^{-11}$ Torr), qui fournit le temps nécessaire à l'étude des surfaces et de leurs adsorbats en limitant le dépôt des molécules du gaz résiduel sur le système.

- Les électrons de basse énergie sont utilisés comme agents de la réaction, mais également comme particules sondes de l'échantillon. Le contrôle des faisceaux d'électrons nécessite un environnement sans champ magnétique parasite susceptible de les dévier. Les enceintes du dispositif sont isolées des champs magnétiques externes (principalement le champ magnétique terrestre) par des doubles enceintes de mu - métal. Les différents éléments à l'intérieur des enceintes sont quant à eux constitués de matériaux amagnétiques. Le champ magnétique résiduel mesuré dans les enceintes est de ~ 2 mG.

- Les substrats de semi-conducteurs sur lesquels sont déposés les films moléculaires et sont étudiées les réactions de fonctionnalisation induites doivent être nettoyés, caractérisés et passivés pour s'affranchir de toute réaction catalytique. La préparation des surfaces est effectuée dans la chambre de préparation (position 1 de la figure I.2). Pour des surfaces monocristallines comme le silicium (111), le nettoyage est assuré par des cycles d'irradiation d'ions Ar^+ énergétiques et de recuits. La composition et la qualité cristalline du substrat sont sondées par spectroscopie Auger (AES) et par diffraction d'électrons lents (LEED). Dans le cas de substrat de diamant polycristallin, le nettoyage n'est réalisé que par chauffage à haute température de l'échantillon. La passivation des surfaces y est enfin effectuée par exposition des échantillons à une source d'hydrogène atomique.

- Une fois le substrat préparé, il doit pouvoir être porté à une très basse température afin de déposer les films de molécules à étudier. La surface doit également pouvoir être chauffée pour évaporer les films, et être mise à un certain potentiel pour effectuer les irradiations par électrons lents. Le système de porte-échantillon est donc situé à l'extrémité froide d'un cryostat à circulation d'hélium liquide (position 2 de la figure I.2) où sa température peut être abaissée à 20 K ou montée à 1300 K par chauffage résistif. Dans cette position, les films sont déposés sur le substrat froid. Ils peuvent ensuite être irradiés par des électrons de basse énergie grâce à un canon à électrons délivrant un fort courant incident et une large surface d'irradiation.

- Les mécanismes primaires de dissociation induits par impact électronique dans les films de molécules ou sur le substrat lui-même doivent être identifiés afin de connaître avec précision les fragments réactifs précurseurs aux réactions chimiques que l'on peut former par irradiation électronique. Ces processus peuvent être identiques à ceux observés en phase gaz mais également spécifiques à la phase condensée (chapitre I.1). L'étude des mécanismes de dissociation est effectuée dans ce dispositif en position 2 par la méthode de désorption stimulée d'ions négatifs induite par électrons (ESD) (présentée au § II).

- Enfin, les surfaces et films moléculaires doivent pouvoir être sondés après préparation et après l'irradiation d'électrons afin d'observer les modifications chimiques éventuelles. Les systèmes sont étudiés par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution (HREELS), qui permet d'en identifier les constituants par leur signature vibrationnelle (position 3) (cf § III).

Les différents éléments du dispositifs expérimental seront présentés dans la suite. Les instruments de caractérisation ESD et HREELS feront chacun l'objet d'une partie de ce chapitre.

I.1 Le système de pompage

La condition d'ultravide (pression de base inférieure à 1.10^{-10} Torr) s'impose dans l'étude physico-chimique des surfaces afin de prévenir l'adsorption de polluants. La théorie cinétique des gaz montre en effet que le taux de collisions τ de particules de gaz par unité de surface et de temps s'écrit :

$$\tau = \frac{P}{\sqrt{2\pi mk_B T}}, \quad (1)$$

avec P la pression environnante, m la masse d'une particule de gaz, k_B la constante de Boltzmann et T la température du gaz. Le temps nécessaire pour déposer une monocouche de N particules par unité de surface vaut $\Delta t = N/\tau$, et est cent fois plus long à 1.10^{-10} Torr qu'à 1.10^{-8} Torr (où Δt est de l'ordre de la dizaine de minutes à 300 K), si on considère un coefficient de collage égal à 1. Les très basses pressions permettent alors de disposer d'un temps d'étude de la surface suffisamment long pendant lequel la pollution par les gaz résiduels reste négligeable.

Dans notre cas, une pression de base de 5.10^{-11} Torr dans les trois enceintes est maintenue par le système de pompage présenté dans la figure I.3. Chacune des chambres de l'expérience possède son propre système de pompage primaire et secondaire, et peut ainsi être utilisée indépendamment en l'isolant par des vannes tiroirs. Le système de pompage secondaire est assuré par des pompes turbomoléculaires et ioniques, qui ionisent par décharge les molécules gazeuses et les piègent dans un champ électrostatique. Les puits à sublimation de titane pompent par piégeage du gaz résiduel lors de la recondensation de la vapeur de titane sur les parois froides du puits. Contrairement aux pompes secondaires qui fonctionnent en permanence afin de maintenir les basses pressions, les puits ne sont utilisés que pour des pressions inférieures à 1.10^{-8} Torr, et généralement à la suite d'un étuvage de l'expérience,

afin d'atteindre le vide limite de 5.10^{-11} Torr. La lecture de la pression dans chaque enceinte est assurée par une jauge à ionisation, qui mesure le courant entre un filament chaud de tungstène émettant des électrons et une grille les recueillant. Ce courant est fonction de la densité de particules dans le gaz résiduel, et est calibré en pression.

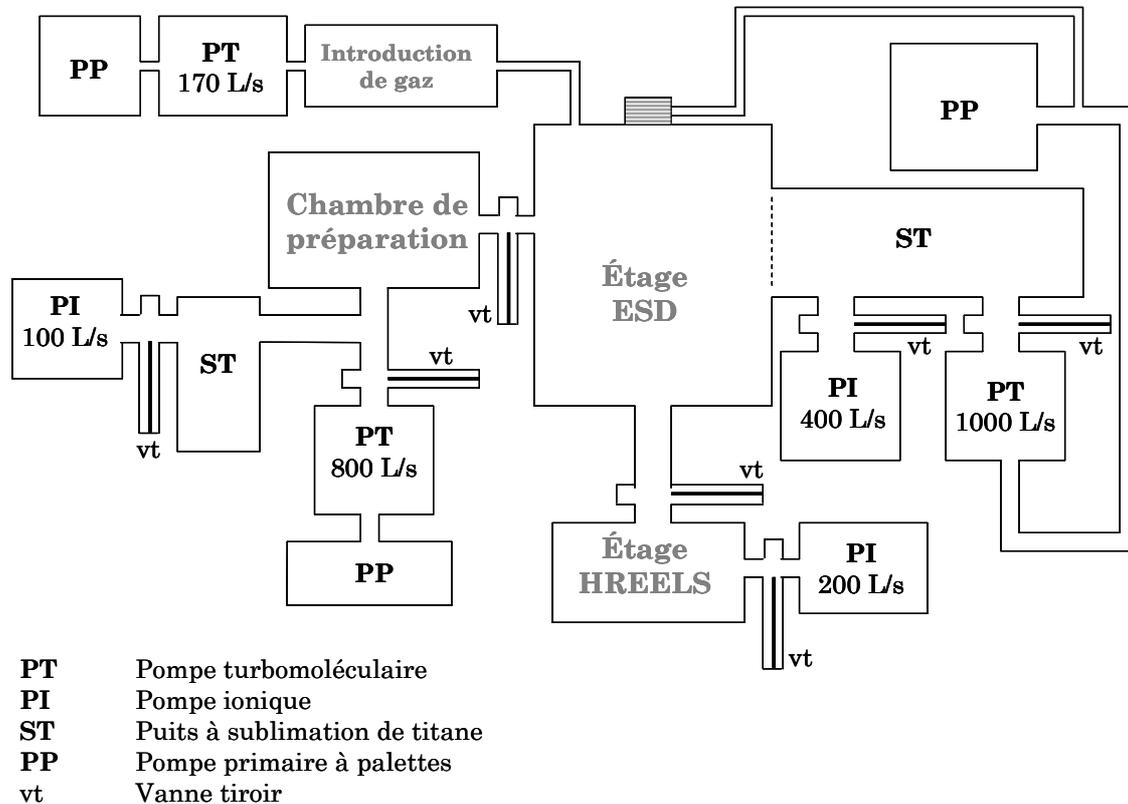


Figure I.3 : Schéma du système de pompage

I.2 La chambre de préparation : nettoyage, caractérisation et passivation des substrats

Dans l'étude de la fonctionnalisation induite des surfaces par les électrons lents, le substrat sur lequel on cherche à greffer des groupements chimiques doit être préalablement préparé et caractérisé avec précision si l'on souhaite effectuer le processus de manière contrôlée. En particulier, la surface doit (i) avoir une composition connue, c'est-à-dire être débarrassée des polluants fortement liés comme le carbone ou l'oxygène, (ii) dans le cas d'un monocristal, avoir une structure cristalline contrôlée, et (iii) être inerte vis-à-vis de l'adsorption, c'est-à-dire qu'elle ne doit pas donner lieu à des réactions de chimisorption spontanées avec les molécules condensées (catalyse). L'ensemble de la préparation est effectué dans une enceinte comprenant divers instruments pour le nettoyage, la passivation et la caractérisation du substrat (figure I.4).

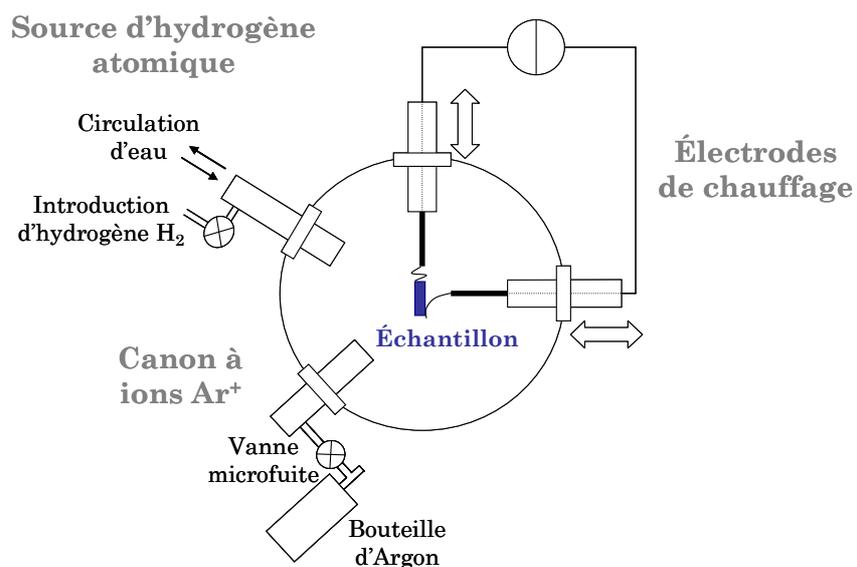
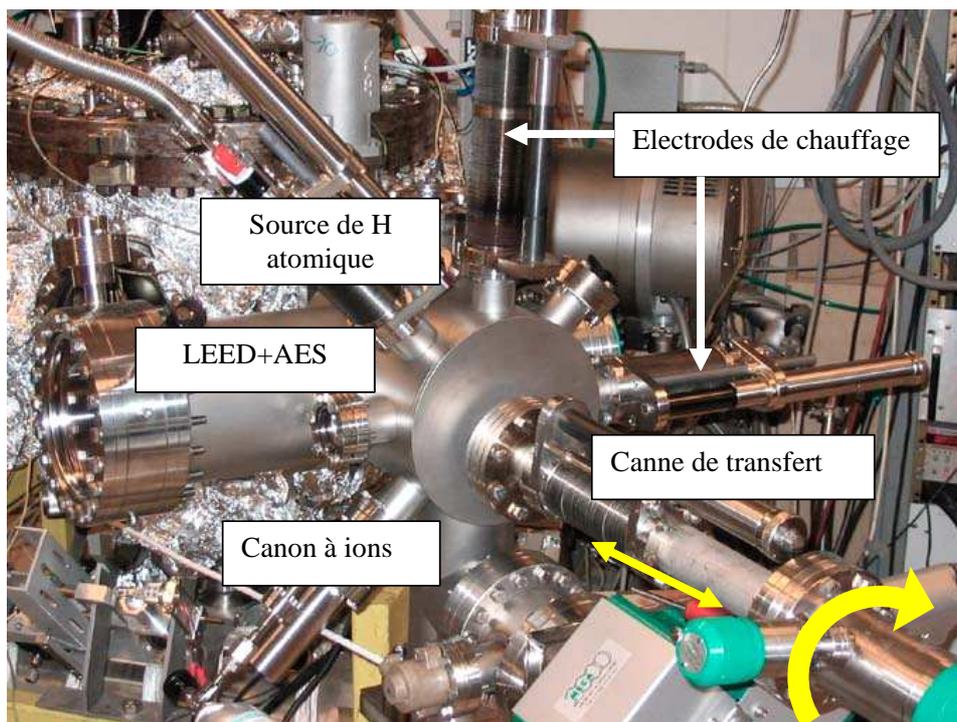


Figure I.4 : Photographie et schéma de la chambre de préparation

L'élimination des polluants est effectuée lors de cycles d'irradiations par des ions Ar^+ d'environ 1 keV suivis de recuits par chauffage résistif grâce à des électrodes translatables. Le recuit permet d'une part d'éliminer les atomes d'argon insérés dans la surface lors de l'irradiation et d'autre part de restaurer la structure cristalline (reconstruction) des premières couches atomiques dégradées par le bombardement. La composition de la surface et la quantité de polluants présents est évaluée par spectroscopie d'électrons Auger (AES). La qualité cristalline après recuit est quant à elle sondée par diffraction d'électrons de basse

énergie (LEED) qui permet d'obtenir une image du réseau réciproque des premières rangées atomiques du substrat. Le résultat du protocole de nettoyage pour une surface de silicium (111) est illustré dans la figure I.5.

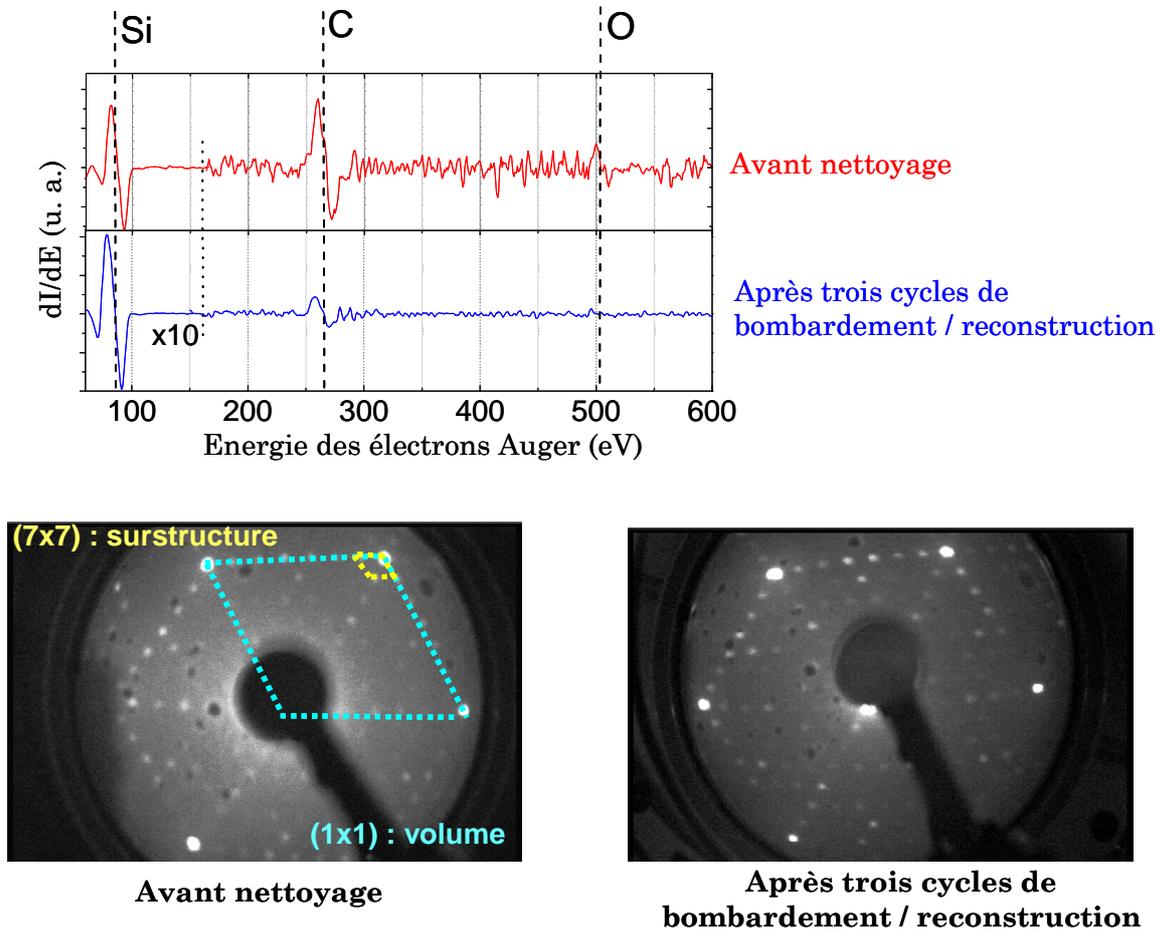


Figure I.5 : Spectres d'électrons Auger et clichés LEED à 37 eV de la surface de silicium (111) reconstruite 7×7 avant et après trois cycles de nettoyage

Cette figure présente l'évolution des spectres d'électrons Auger (présentés en intensité dérivée par rapport à l'énergie afin d'isoler les pics avec plus de précision) et des clichés LEED du silicium (111) avant et après seulement trois cycles de nettoyage. Les quantités relatives de carbone et d'oxygène (accessibles par AES comme le rapport entre l'intensité du pic correspondant à l'élément et celui du silicium), décroissent fortement au bout de trois cycles d'irradiation suivie de recuit. Les taux relatifs au silicium de C et de O sont alors respectivement de 2,5 % et $< 0,2$ % contre 11 % et 1 % initialement. La qualité cristalline de la surface, obtenue dans les clichés LEED, est restaurée après ces cycles. Une amélioration du contraste indique même une meilleure organisation des atomes de surface.

Une fois la surface nettoyée et la cristallinité restaurée, le substrat est exposé pendant environ une demi-heure à une pression partielle d'hydrogène atomique produit en introduisant

2.10^{-6} Torr d'hydrogène moléculaire H_2 à travers une source d'hydrogène atomique. Les atomes H saturent alors les liaisons pendantes du substrat, le rendant inerte vis-à-vis de la chimisorption : la surface est dite passivée.

I.3 L'étage ESD : dépôt des films moléculaires et irradiation électronique

Une fois que le substrat est nettoyé et passivé, il est introduit dans l'étage ESD (position 2 de la figure I.2) où il est fixé à l'extrémité froide d'un cryostat à hélium liquide. Cette chambre, représentée en détails dans la figure I.6, joue principalement trois rôles au sein du dispositif expérimental. Il s'agit de l'enceinte dans laquelle les films moléculaires sont déposés. L'irradiation électronique à forte dose, utilisée pour la chimie induite dans les films ou à la surface du substrat, y est également effectuée par le biais d'un canon à électrons. Enfin, dans cette chambre sont réalisées les expériences de désorption stimulée par impact électronique, dont le système sera présenté en deuxième partie de ce chapitre (§ II).

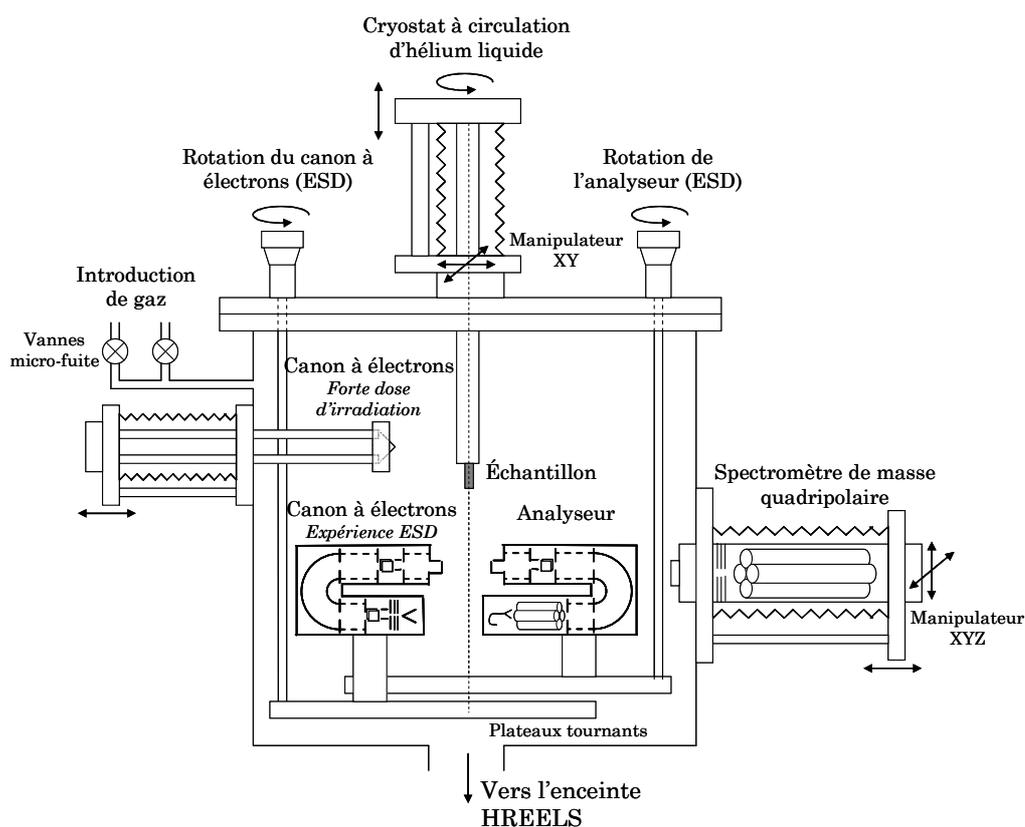


Figure I.6 : Schéma de l'enceinte ESD

a) Le système porte-échantillon – cryostat

Le dépôt d'un film moléculaire sous une pression de quelques 10^{-10} Torr nécessite l'emploi de très basses températures. En effet, dans des conditions d'ultravide, la température de condensation des molécules est généralement très faible : dans le cas du CO_2 , elle vaut 68 K à 10^{-10} Torr contre 216 K sous pression atmosphérique. Afin d'atteindre des températures assez basses pour pouvoir condenser une grande variété de molécules sur nos substrats, on utilise l'hélium liquide comme agent cryogénique ($T = 4,2$ K).

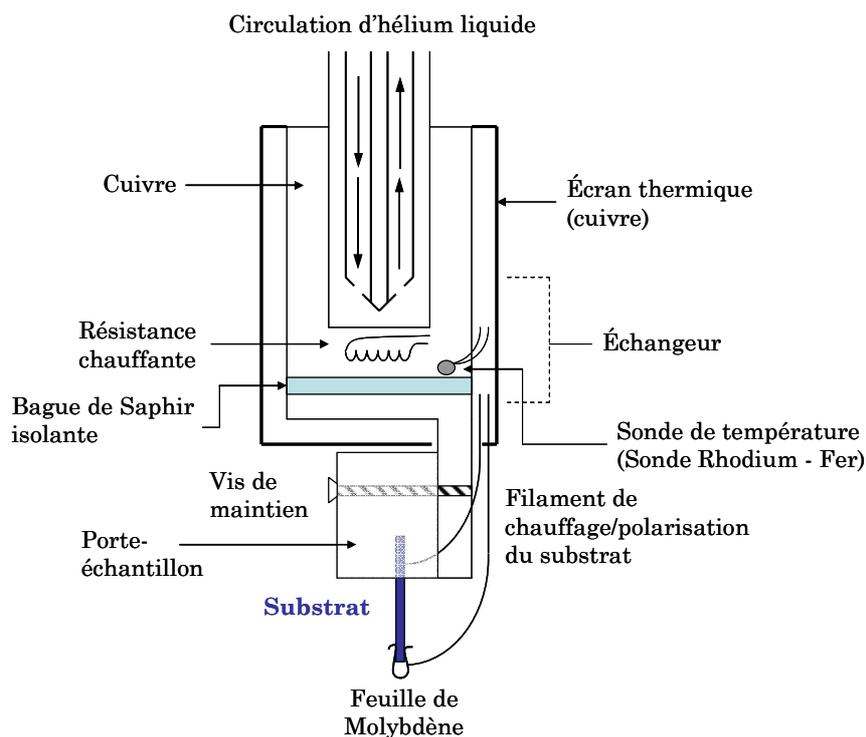


Figure I.7 : Schéma du système porte-échantillon – cryostat

Après la préparation du substrat, le porte-échantillon lui-même est introduit dans l'enceinte ESD où il est fixé à l'extrémité d'un cryostat à circulation d'hélium liquide (figure I.7). La fixation se fait à l'aide d'une vis de maintien et peut-être effectuée *in situ* à l'aide de la canne de transfert (figures I.2 et I.4). Le cryostat est constitué d'un cylindre creux de 4 cm de diamètre, fait de cuivre (bon conducteur thermique) et entouré d'un écran thermique limitant les échanges radiatifs avec l'extérieur. L'hélium liquide est introduit par une canne de transfert et sa circulation est maintenue par une pompe sèche indépendante. Le porte-échantillon est isolé électriquement du cryostat par une bague de saphir (bon conducteur thermique).

Le débit d'hélium liquide et la température sont réglés à l'aide d'un régulateur de température qui comporte une sonde de température (rodhium - fer) couplée à une résistance chauffante

qui permet de modifier et de stabiliser la température à la valeur souhaitée. La température réelle de la surface a été mesurée à l'aide d'une sonde de silicium positionnée directement contre le substrat, puis enlevée par la suite. La température du substrat a été évaluée à 10 K supérieure à celle mesurée au niveau de l'échangeur. En pratique, la gamme de température accessible à l'échantillon s'étend de 20 K au minimum jusqu'à 1300 K par chauffage résistif. Chaque extrémité du substrat est reliée à deux fils électriques, ce qui permet soit de le chauffer directement par effet joule en faisant passer un courant électrique d'intensité réglable, soit de le porter à un potentiel électrique défini, soit de mesurer l'intensité d'un courant d'électrons incidents à l'aide d'un microampèremètre monté en série.

b) Le dépôt des films moléculaires

Les molécules que l'on souhaite condenser sur le substrat sont introduites sous forme gazeuse dans l'enceinte ESD par le biais du système d'introduction (figure I.6). Dans le cas où le produit est un gaz, on peut l'introduire directement dans l'enceinte ESD en réglant la pression choisie (typiquement 1.10^{-8} Torr) en ajustant le débit délivré par les vannes microfuites du système d'introduction. Dans le cas où il s'agit d'un liquide, il doit être purifié avant d'être introduit dans le système, c'est-à-dire que les gaz dissous dans le liquide doivent être éliminés. Pour ce faire, le produit est gelé en trempant la fiole de verre le recueillant dans de l'azote liquide. Les polluants plus volatiles restant sous phase gazeuse sont alors pompés par la pompe turbomoléculaire du système d'introduction. Afin d'optimiser la purification, le protocole de gel et de pompage peut être répété plusieurs fois. Une fois les gaz occlus éliminés, le produit liquide est introduit en phase gaz dans l'enceinte en pompant directement dessus à l'aide des pompes de l'étage ESD. La pression résultante est ici aussi contrôlée par les vannes microfuites du système.

Le dépôt des films se fait typiquement pour des températures du substrat de 20 à 40 K par exposition à une pression résiduelle contrôlée du composé étudié pendant un temps donné. L'épaisseur de nos films est alors approximée à l'exposition de gaz en langmuir. Si on suppose le coefficient de collage très proche de 1 dans ce domaine de température, un langmuir d'exposition (L) correspond à une épaisseur d'une monocouche (ML) de molécules condensée sur le substrat. L'épaisseur est ainsi déterminée par la pression du gaz introduit dans l'enceinte, réglable par la vanne microfuite séparant le produit de l'enceinte, et par le temps d'exposition, sachant que 1 L (soit 1 ML) correspond à une pression de 1.10^{-8} Torr pendant 100 s. L'incertitude de l'épaisseur obtenue par le dosage volumétrique a été estimée à 50 %.

Le système d'introduction de gaz est conçu de manière à pouvoir effectuer une rentrée d'un mélange de deux gaz dans la chambre ESD, ce qui permet de déposer des films binaires (composés de deux espèces). Un premier gaz est introduit et stabilisé à une pression voulue, puis, on introduit la deuxième espèce pour atteindre la pression totale choisie. L'épaisseur du film mixte obtenu est alors déterminée par la pression totale de gaz rentré et par le temps d'introduction simultanée des deux espèces. La composition est quant à elle déterminée par la fraction des pressions partielles des deux constituants, en prenant en compte le facteur de sensibilité de la jauge à ionisation pour chacun des produits.

c) L'irradiation électronique à forte dose

L'étude de la chimie induite par impact d'électrons nécessite (i) l'emploi de fortes doses d'irradiation électronique et (ii) l'irradiation d'une surface de l'échantillon suffisamment grande pour pouvoir la sonder aisément par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution HREELS. Dans ce but, un canon à électrons a été mis au point dans l'équipe (figure I.8).

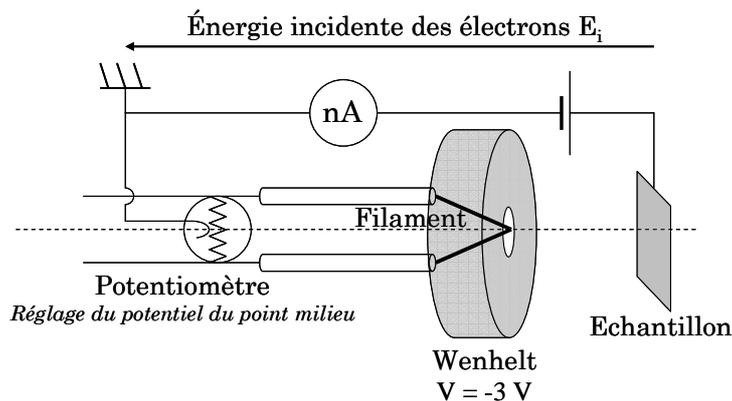


Figure I.8 : Schéma du canon à électrons

Les électrons sont émis par le point milieu d'un filament de tungstène thorié, chauffé par un courant d'environ 2,10 A, dont on impose le potentiel à l'aide d'un potentiomètre. L'énergie des électrons est réglable et donnée par la différence de potentiel entre le point milieu du filament (mis à la masse) et l'échantillon (porté au potentiel positif de notre choix). On peut ainsi réaliser l'irradiation électronique pour des énergies E_i allant de 0,5 à 40 eV, avec une résolution estimée à $\Delta E = 500$ meV. Le faisceau émis est focalisé par l'emploi d'un wehnelt, qui assure la convergence du faisceau d'électrons. Le potentiel appliqué au wehnelt est optimisé pour obtenir le maximum de courant incident sur la surface, mesuré à l'aide d'un nanoampèremètre. Il vaut typiquement -3 V pour une énergie incidente de 20 eV. En pratique,

l'échantillon est placé à 2 cm du canon pendant l'irradiation. Pour une énergie incidente de 20 eV, le courant vaut environ 40 μA . Pour une énergie de 1 eV, il vaut environ 2 μA

II- La désorption stimulée par impact électronique ESD

La compréhension et le contrôle des processus de réactivité induite par les électrons de basse énergie dans les systèmes condensés impose de connaître les processus primaires d'interaction entre les électrons et le système. En particulier, les modifications chimiques induites dans les films moléculaires ou à la surface du substrat résultent dans un premier temps des processus de rupture de liaisons chimiques. Les fragments de dissociation réagissent ensuite par recombinaison ou réaction avec les molécules intactes environnantes pour synthétiser une nouvelle espèce ou fonctionnaliser le substrat. Ces processus primaires sont déterminés à partir des études menées en phase gaz, mais peuvent être spécifiques à la phase condensée.

Dans le dispositif expérimental, les processus de dissociation en phase condensée sont étudiés par la spectroscopie de désorption stimulée d'ions négatifs par impact électronique (ESD). Cette technique consiste en l'analyse en masse des fragments ioniques qui désorbent dans le vide après leur formation par impact électronique en fonction de l'énergie incidente des électrons. La nature et l'énergétique des processus de dissociation mis en jeu sont alors accessibles. D'autre part, notre dispositif permet également de mesurer l'énergie cinétique des ions issus de la fragmentation, et ainsi d'étudier la dynamique de dissociation des espèces concernées. Le dispositif instrumental ainsi que les modes de fonctionnement de l'appareil sont présentés dans la suite de cette partie.

II.1 Le dispositif ESD

Le spectromètre ESD dont nous disposons est composé de trois entités distinctes (figure II.1). Un canon à électrons délivre un faisceau parallèle et monocinétique afin d'induire les dissociations dans le film moléculaire ou à la surface du substrat. Un spectromètre de masse quadripolaire commercial (HIDEN) fixe permet de détecter les fragments ioniques qui désorbent indépendamment de leur énergie cinétique. Un analyseur plus sophistiqué permet soit d'analyser les électrons rétrodiffusés en énergie (spectroscopie de perte d'énergie d'électrons EELS), soit d'analyser les ions qui désorbent en énergie puis en masse. Le canon et l'analyseur peuvent être tournés autour de l'axe formé par le cryostat (figure I.6).

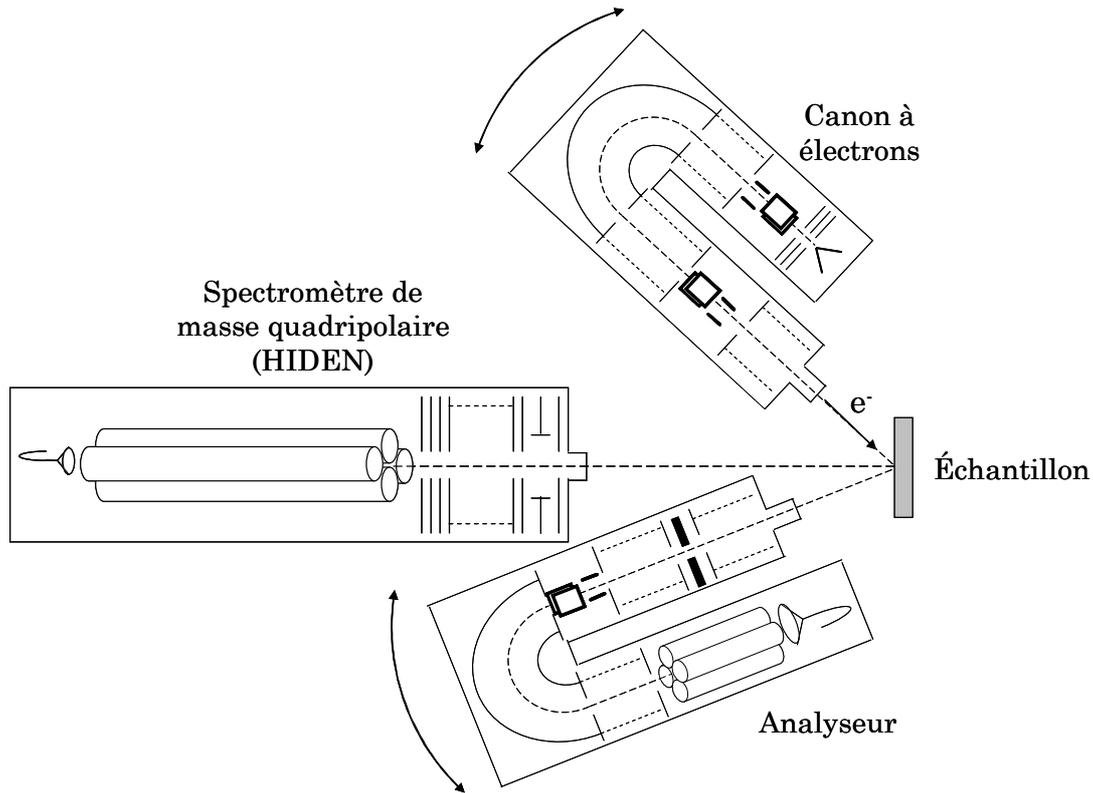


Figure II.1 : Schéma du dispositif de désorption stimulée par impact électronique

a) Le canon à électrons

Le canon à électrons du dispositif ESD permet la production, l'accélération et la focalisation des électrons incidents avec un courant incident de 0,1 à 20 nA. Les électrons sont émis par un filament chaud (environ 1600°C) de tungstène thorié et extraits par plusieurs lentilles électrostatiques. Le faisceau est aligné par deux paires de déflecteurs perpendiculaires puis accéléré par des optiques vers le diaphragme d'entrée d'un monochromateur hémisphérique.

Ce dernier se compose de deux demi-sphères concentriques de rayons respectifs R_{int} et R_{ext} , en métal amagnétique (molybdène), et portées chacune à un potentiel défini. Le potentiel régnant entre ces deux hémisphères est donné par :

$$V(r) = 2E_{accord} \left(\frac{R_0}{r} - \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

où r est le rayon d'une trajectoire comprise entre R_{int} et R_{ext} , $R_0 = \frac{1}{2}(R_{int} + R_{ext})$ est le rayon de l'espace interhémisphérique et E_{accord} l'énergie sélectionnée par le monochromateur. Seuls les électrons d'énergie E_{accord} peuvent alors passer le champs électrique issu de ce potentiel, et être acheminés vers le système d'optiques de sortie. Le faisceau y est alors accéléré, réaligné

et focalisé sur la surface de l'échantillon par un bloc d'optiques programmables, de façon à pouvoir balayer continûment l'énergie incidente tout en demeurant focalisé sur l'échantillon.

Le domaine d'énergie d'électrons accessible à ce canon varie de 0 à 45 eV. La résolution énergétique obtenue est donnée par celle du sélecteur hémisphérique, qui vaut en première approximation : $\Delta E = \frac{WE_{accord}}{2R_0}$, avec W le diamètre de sortie du sélecteur. Elle s'étend en pratique de 50 meV à 150 meV suivant l'énergie incidente sélectionnée.

b) Le spectromètre de masse quadripolaire

Fonctionnement d'un filtre de masse quadripolaire

Un filtre de masse quadripolaire se compose de quatre barreaux métalliques (figure II.2), les barreaux opposés étant connectés électriquement deux à deux. Chaque paire est portée à un potentiel électrique $U_0 + V_\omega$ ou $-(U_0 + V_\omega)$. U_0 est une tension continue et $V_\omega = V_0 \cos(\omega t)$ une tension sinusoïdale d'amplitude V_0 dont la pulsation ω se situe dans le domaine des radiofréquences [1].

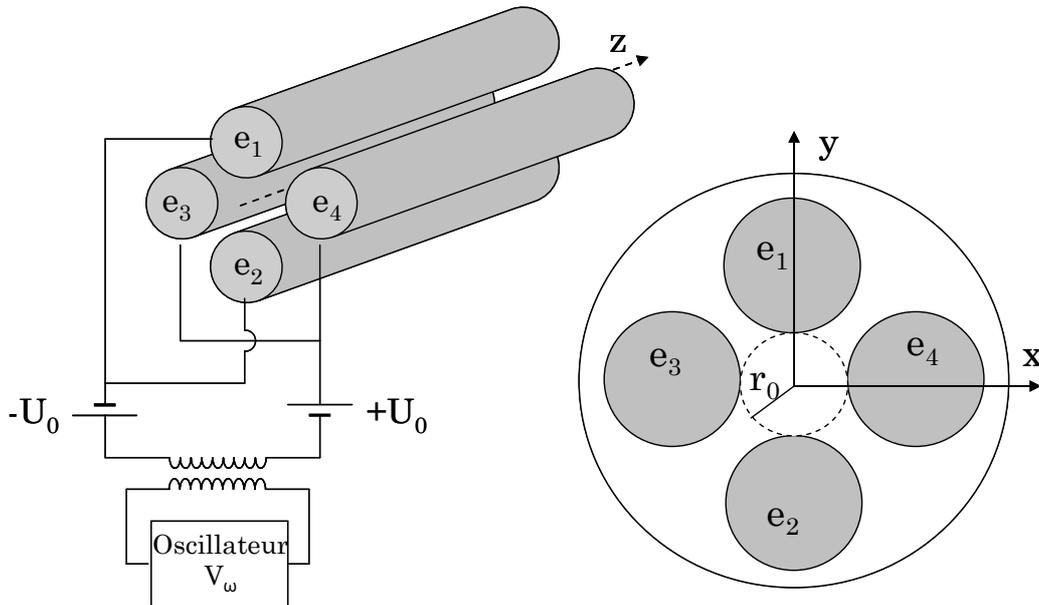


Figure II.2 : Schéma du filtre de masse quadripolaire

Le potentiel Φ régnant entre les électrodes vaut alors :

$$\Phi = \frac{(U_0 + V_0 \cos \omega t)(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (3)$$

avec $2 r_0$ la distance entre deux électrodes opposées (figure II.2).

En introduisant les paramètres sans dimension suivants :

$$A = \frac{8qU_0}{mr_0^2\omega^2}, \quad Q = \frac{4qV_0}{mr_0^2\omega^2} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{\omega t}{2}, \quad (4)$$

on peut écrire les équations du mouvement d'une particule chargée de masse m et de charge q , évoluant dans le potentiel créé entre les quatre électrodes suivant la direction z , de la façon suivante :

$$\begin{cases} \frac{d^2x}{d\xi^2} + (A + 2Q \cos 2\xi)x = 0 \\ \frac{d^2y}{d\xi^2} - (A + 2Q \cos 2\xi)y = 0 \\ \frac{d^2z}{d\xi^2} = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Les solutions de ces équations, appelées équations de Mathieu, décrivent des oscillations de la particule chargée dans les directions x et y . Le mouvement suivant z est quant à lui uniforme. Ces oscillations sont stables, *i. e.* leur amplitude reste constante quel que soit t , uniquement pour certaines valeurs des paramètres A et Q . Dans le cas contraire, les amplitudes d'oscillation augmentent exponentiellement vers l'infini, les particules étant alors déviées sur les barreaux. Le passage des particules à travers le filtre se fait donc à la condition d'avoir des oscillations stables suivant les deux directions transversales, c'est-à-dire que les solutions des équations de Mathieu doivent être stables simultanément suivant x et y . Cette condition, portant à la fois sur les valeurs de A et Q , est représentée dans la figure II.3 par une zone de stabilité.

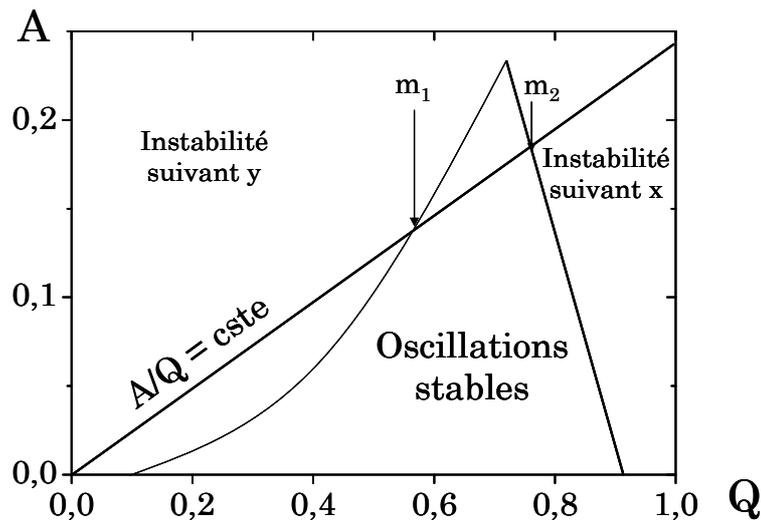


Figure II.3 : Diagramme de stabilité du filtre de masse quadripolaire

Si le rapport $A/Q = 2U_0/V_0$ est maintenu constant, les différents points représentatifs de la particule chargée vont se situer sur une droite passant par l'origine du diagramme. Seules les

particules (ions) de masse comprise entre m_1 et m_2 vont traverser le filtre quadripolaire en suivant une trajectoire oscillante stable. La résolution en masse du filtre dépend alors de la largeur de la zone de stabilité traversée par la droite $A/Q = \text{cste} = 2U_0/V_0$. Elle peut ainsi être optimisée en faisant varier le rapport des tensions appliquées aux barreaux du quadripôle, jusqu'à être en théorie infinie pour $A = 0,237$ et $Q = 0,702$. Ce cas de figure est idéal et suppose que les particules entrant dans le filtre possèdent une faible vitesse radiale. En pratique, la résolution en masse dépend plus de la capacité de l'ion à traverser le filtre sans heurter une électrode qu'à la seule stabilité des oscillations de sa trajectoire dans le champ. La résolution en masse est dépendante de la position d'entrée de la particule dans le quadripôle ainsi que de sa vitesse radiale. C'est pourquoi le faisceau de particules entrantes dans le filtre est souvent limité en dispersion angulaire par un diaphragme circulaire.

Le spectromètre de masse quadripolaire commercial HIDEN

Le spectromètre de masse quadripolaire commercial HIDEN (modèle HAL 4) nous permet de réaliser des spectres de rendement d'ions sans effectuer de sélection préalable en énergie. Le spectromètre se compose d'un bloc d'optiques en entrée qui focalise le faisceau d'ions incidents sur le diaphragme d'entrée d'un filtre de masse quadripolaire. Les ions sélectionnés en masse sont ensuite collectés par un multiplicateur Channeltron. Outre la fonction de focalisation, le bloc d'optiques d'entrée permet également de freiner les ions trop énergétiques, comme cela est souvent le cas des ions légers comme H^- et D^- . En effet, si les ions possèdent une trop grande vitesse, le temps effectif pendant lequel ils subissent le champ électrique du quadripôle est souvent trop court pour parvenir à les dévier sur le multiplicateur. L'intégralité des optiques du spectromètre est pilotée par ordinateur, qui permet également l'acquisition des spectres de masse.

Le spectromètre comporte également une chambre d'ionisation située entre les électrodes d'extraction et de focalisation, qui n'est utilisée que pour analyser le gaz résiduel dans l'enceinte. Les molécules constituant le gaz résiduel sont ionisées dans la chambre à l'aide d'un filament chaud (émetteur d'électrons de 70 eV), et les ions positifs résultants sont collectés et analysés en masse.

c) L'analyseur en énergie cinétique et en masse

Pendant l'irradiation, les ions négatifs ou positifs qui désorbent du film ainsi que les électrons rétrodiffusés sont détectés et analysés en énergie par un unique système. Le faisceau de particules est réaligné et focalisé par un système de lentilles électrostatiques sur le diaphragme d'entrée d'un sélecteur hémisphérique, qui ne laisse passer que les particules

d'énergie cinétique E_c telle que $E_c = E_{\text{accord}} - E_{\text{elec}}$, avec E_{accord} l'énergie d'accord du sélecteur et E_{elec} l'énergie fournie aux particules par les optiques d'entrée. Ces particules monoénergétiques sélectionnées sont alors refocalisées à l'entrée d'un filtre de masse quadripolaire, dont le principe de fonctionnement a été détaillé dans le paragraphe 1b. La résolution globale en énergie de l'analyseur est de l'ordre de 80 à 100 meV.

Les espèces sélectionnées en énergie puis en masse sont enfin collectées à l'entrée d'un multiplicateur d'électrons tubulaire (Channeltron), dont le cône d'entrée est porté à un potentiel compris entre 0 et 500 V et l'extrémité à environ 3 kV. L'impact des particules sur le cône d'entrée induit l'émission d'électrons secondaires qui sont accélérés dans le tube en colimaçon par la différence de potentiel appliquée entre les deux parties. Les collisions de ces électrons dans le tube créent une cascade d'électrons secondaires, résultant en l'amplification du signal par un facteur d'environ 10^8 . Le signal généré est alors amplifié, mis en forme et stocké par un ordinateur.

II.2 Modes de fonctionnement du spectromètre ESD

a) Spectres de rendement total d'ions du spectromètre de masse HIDDEN

Le spectromètre de masse permet de détecter les ions négatifs ou positifs issus des processus de fragmentation induits dans les films moléculaires ou à la surface des substrats, en fonction de l'énergie incidente des électrons fournis par le canon. Les ions collectés ne subissent dans ce cas aucune sélection en énergie et ne sont sélectionnés qu'en masse. L'ouverture angulaire du spectromètre (environ 50°) permet d'intégrer le signal des ions résolus en masse sur une large gamme de vitesses à composante radiale. Ainsi, l'appareil mesure les rendements totaux de formation des ions, c'est-à-dire indépendants de leurs énergies cinétiques et de leurs vecteurs vitesse d'entrée dans le spectromètre. La figure II.4 représente des spectres de rendement d'ions F^- et Cl^- formés par impact électronique sur un film condensé de CF_2Cl_2 obtenu à l'aide du spectromètre de masse [2]. Les spectres de rendement d'ions permettent d'identifier les processus de dissociation mis en jeu en fonction du domaine d'énergie des électrons incidents. Dans le cas illustré dans la figure II.4, les ions F^- sont formés par deux processus, un résonant à 4 eV d'attachement électronique dissociatif, et un non-résonant effectif à partir de 8,5 eV (dissociation dipolaire).

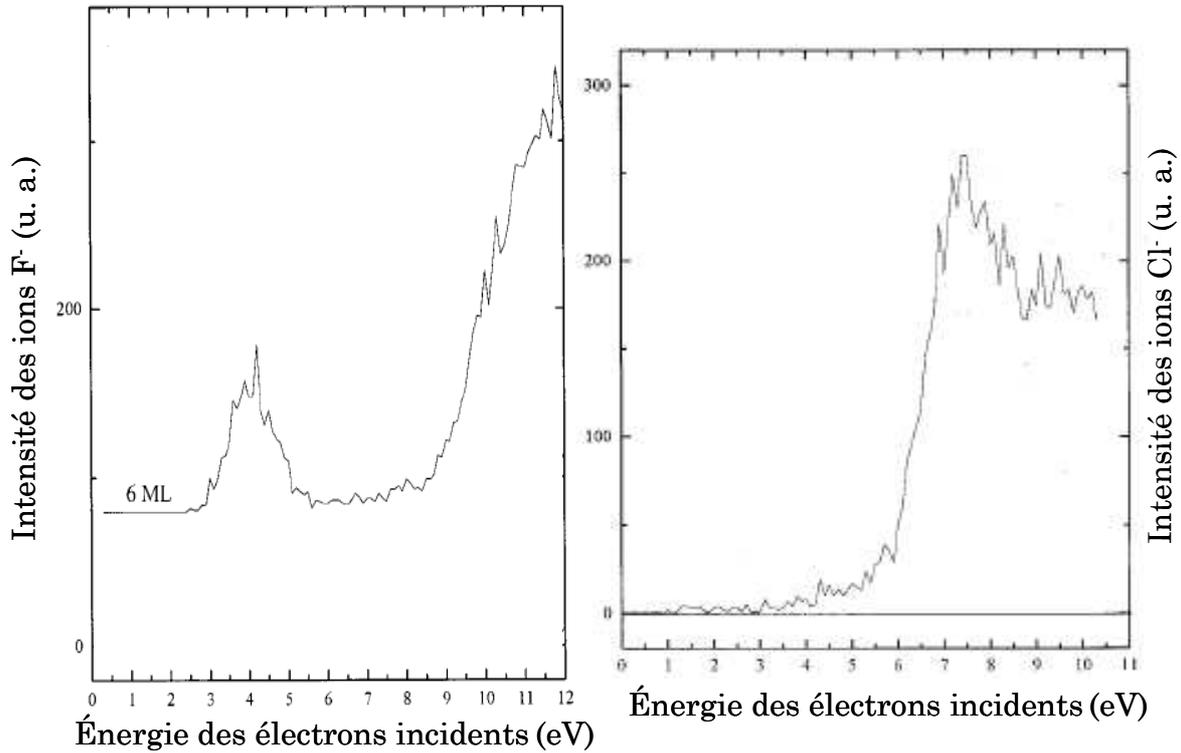


Figure II.4 : Spectre de rendement d'ions F^- et Cl^- issus de l'impact électronique sur un film de 6 ML de CF_2Cl_2 condensé à 20 K sur un substrat de platine [2].

b) Modes de fonctionnement de l'analyseur en énergie et en masse

L'analyseur permet de détecter les ions négatifs ou positifs et les électrons rétrodiffusés par la surface et de les sélectionner en énergie, puis en masse. L'analyseur peut être utilisé de trois façons différentes :

- L'énergie incidente des électrons est maintenue constante, et l'énergie d'analyse pour une masse donnée est variable. Les particules sont analysées en fonction de leur énergie cinétique : on obtient alors soit les distributions d'énergie cinétique des ions formés, soit le spectre de perte d'énergie des électrons rétrodiffusés (EELS).

- L'énergie incidente des électrons est variable et l'énergie d'analyse est fixe. Ce mode permet d'obtenir des spectres de rendement d'ions à énergie résiduelle fixe (SERF).

- L'énergie incidente et l'énergie d'analyse sont variées simultanément de façon à suivre le déplacement énergétique d'une composante de la distribution cinétique des ions en fonction de l'énergie incidente. Ce mode de fonctionnement permet d'obtenir les rendements différentiels d'ions.

Distributions d'énergie cinétique et perte d'énergie d'électrons

En fixant l'énergie incidente des électrons E_i et en faisant varier l'énergie d'analyse E_c , on obtient les distributions d'énergie cinétique des ions désorbés ou des électrons diffusés.

Dans le cas où on ne fait aucune sélection en masse (on coupe la tension radiofréquence appliquée aux barreaux du filtre quadripolaire), l'analyseur détecte simultanément toutes les particules ayant la même énergie. Cependant, le signal dû aux électrons étant largement supérieur à celui des ions, le spectre d'énergie cinétique obtenu correspond aux électrons diffusés. A une énergie incidente donnée E_i , ce mode de fonctionnement permet de mesurer les pertes d'énergie subies par les électrons durant la diffusion (EELS). Elles sont dues principalement aux excitations vibrationnelles et électronique des espèces sondées. Ce mode permet également de calibrer l'énergie incidente des électrons comme il en sera discuté dans le paragraphe c.

Dans le cas où on effectue une sélection en masse des particules, il devient possible de séparer les différents ions formés lors de l'irradiation. Les distributions d'énergie cinétique pour un ion donné permettent entre autre d'évaluer la limite de dissociation de la résonance ainsi que d'identifier les différents processus susceptibles de modifier l'énergie de l'électron incident et/ou de l'ion fragment (interactions post-dissociation). La figure II.5 présente les distributions d'énergie cinétique des ions Cl^- issus de Cl_2 condensé enregistrées pour des énergies incidentes de 5, 6,5 et 7 eV [2].

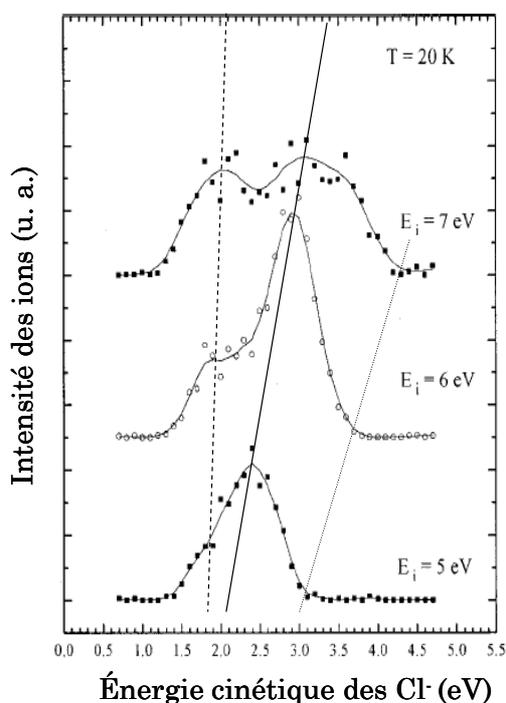


Figure II.5 : Distributions d'énergie cinétique des ions Cl^- formés par attachement électronique dissociatif sur un film de Cl_2 condensé à 20 K sur un substrat de platine pour trois énergies incidentes ($E_i = 5, 6$ et 7 eV) [2].

La composante de la distribution à haute énergie (dont le maximum est marquée par un trait plein) correspond à un processus d'attachement électronique direct, et la seconde à plus basse énergie (tirets) est attribuée à un attachement d'électrons ayant perdu de l'énergie par excitation vibrationnelle de Cl₂.

Spectres de rendement d'ions à énergie résiduelle fixe (SERF)

Les SERF sont obtenus en variant l'énergie incidente des électrons et en maintenant l'énergie d'analyse E_c fixe, et nous donne la probabilité de former un ion d'énergie cinétique E_c en fonction de l'énergie incidente. Ce mode permet de distinguer les différents processus et les différents états résonants menant à la production d'ions négatifs, ou encore les seuils de processus tels que la dissociation dipolaire en détectant les ions d'énergie résiduelle proche de zéro. En effet, en faisant varier l'énergie incidente des électrons, on peut graduellement différents états résonants contribuant à la formation des ions considérés.

Spectres de rendement d'ions différentiel

En faisant varier simultanément l'énergie incidente E_i et l'énergie d'analyse E_c, on obtient les spectres de rendement différentiel d'ions. L'énergie cinétique des ions négatifs formés par attachement électronique dissociatif varie en effet avec l'énergie incidente. En particulier, l'énergie cinétique maximale des ions varie linéairement avec l'énergie incidente d'un coefficient (1 - β) suivant l'équation :

$$E_{c\max} = (1 - \beta) [E_i + E_p - (D_0 - AE) - E^*] - E_p, \quad (6)$$

avec β la masse réduite de l'ion, E_i l'énergie incidente, E_p l'énergie de polarisation exercée par le milieu extérieur, D₀ l'énergie de la dissociation de la liaison, AE l'affinité électronique du fragment détecté et E* l'énergie interne du fragment neutre (*cf.* chapitre I, § I.2c).

Ce mode de fonctionnement permet donc de suivre une composante de la distribution d'énergie cinétique en fonction de l'énergie incidente. En pratique, l'énergie d'analyse E_c et l'énergie incidente E_i sont variées simultanément suivant la relation : $E_c = p.E_i + E_{c0}$ avec p la pente de balayage déterminée à partir des distributions d'énergie cinétique enregistrées à plusieurs énergies incidentes (figure II.5) et E_{c0} la valeur de E_c à énergie incidente nulle (constante fixée initialement).

Dans le cas où les distributions d'énergie cinétique présentent un unique maximum, ce mode permet de connaître pour quelle énergie E_i les ions sont formés avec l'énergie la plus probable E_{cprob} et/ou maximale E_{cmax}. Dans le cas où les distributions présentent plusieurs maxima qui correspondent à plusieurs limites de dissociation, on peut déterminer les énergies des résonances associées à chaque contribution à la formation de l'ion négatif étudié.

L'intensité des pics dans ce type de spectre n'indique pas l'efficacité du processus de formation des ions, étant donné que les ions détectés sont ceux formés avec une composante de la distribution d'énergie cinétique choisie. La contribution des autres ions formés avec une énergie différente dans la distribution n'est donc pas prise en compte dans ce mode de fonctionnement.

c) Calibration de l'énergie

Afin de déterminer l'énergie incidente des électrons référencée par rapport au niveau du vide du substrat $E_{i \text{ vide}}$, on mesure à l'aide de l'analyseur le spectre de perte d'énergie des électrons diffusés par la surface pour une énergie incidente nominale $E_{i \text{ mes}}$. On détermine ensuite la séparation énergétique entre le pic de diffusion élastique (perte d'énergie nulle) et la coupure du signal des électrons (correspondant à des électrons d'énergie nulle soit une perte d'énergie valant $E_{i \text{ vide}}$) (figure II.6). Cette séparation correspond alors directement à l'énergie $E_{i \text{ vide}}$ référencée par rapport au niveau du vide du substrat.

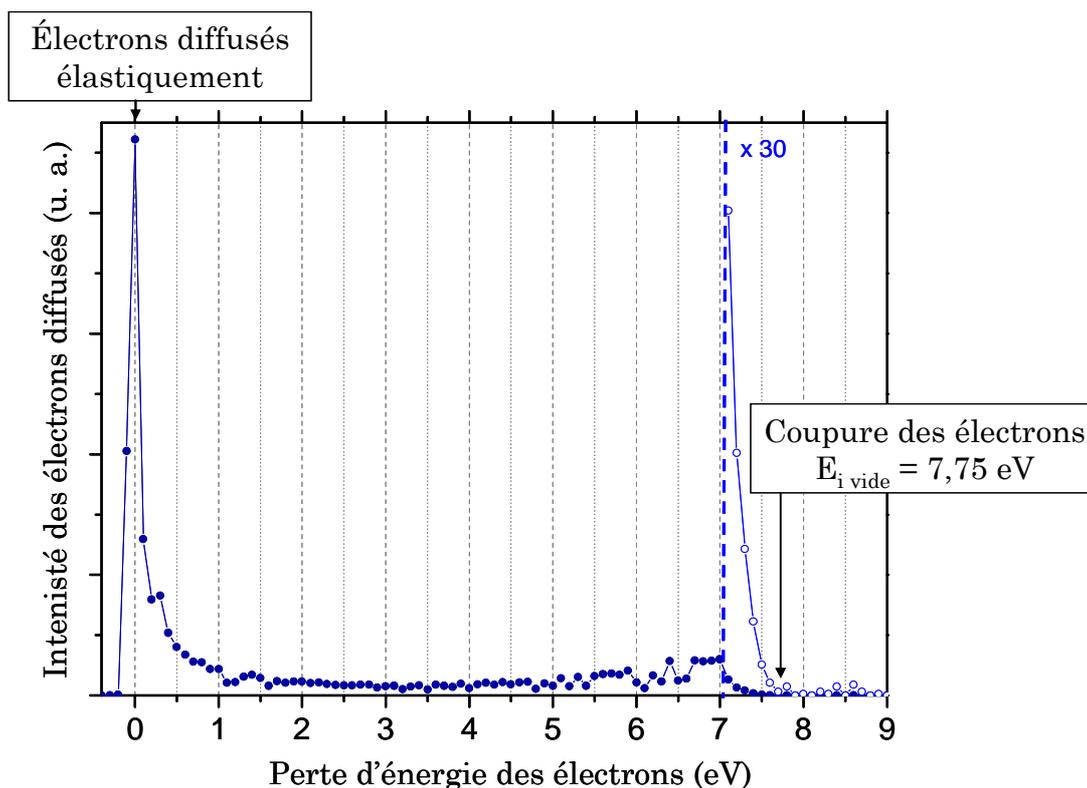


Figure II.6 : Spectre de perte d'énergie des électrons obtenu avec l'analyseur sur un film de 8 ML de CF_3COOD condensé sur du diamant polycristallin hydrogéné. L'énergie incidente nominale est de $E_{i \text{ mes}} = 8,5 \text{ eV}$. L'énergie incidente référencée par rapport au niveau du vide est $E_{i \text{ vide}} = 7,75 \text{ eV}$.

En introduisant Φ_a , Φ_f et Φ_s respectivement les travaux de sortie de l'analyseur, du filament et du substrat + film condensé, on peut représenter les niveaux énergétiques de ces trois systèmes. Ces trois parties étant connectées électriquement, leur énergie de Fermi sera identique (figure II.7). On peut ainsi exprimer l'énergie incidente des électrons $E_{i\ vide}$ référencée par rapport au niveau du vide du substrat par rapport à l'énergie incidente nominale $E_{i\ mes}$ par la relation suivante : $E_{i\ vide} = E_{i\ mes} + \Phi_f - \Phi_s$.

Le zéro d'énergie des particules dans le vide $E_{c\ vide}$ est quant à lui donné directement par l'énergie cinétique mesurée E_{c0mes} du pic de coupure des électrons. Les énergies des particules vaut alors : $E_{c\ vide} = E_{cmes} + \Phi_a - \Phi_s = E_{cmes} - E_{c0mes}$.

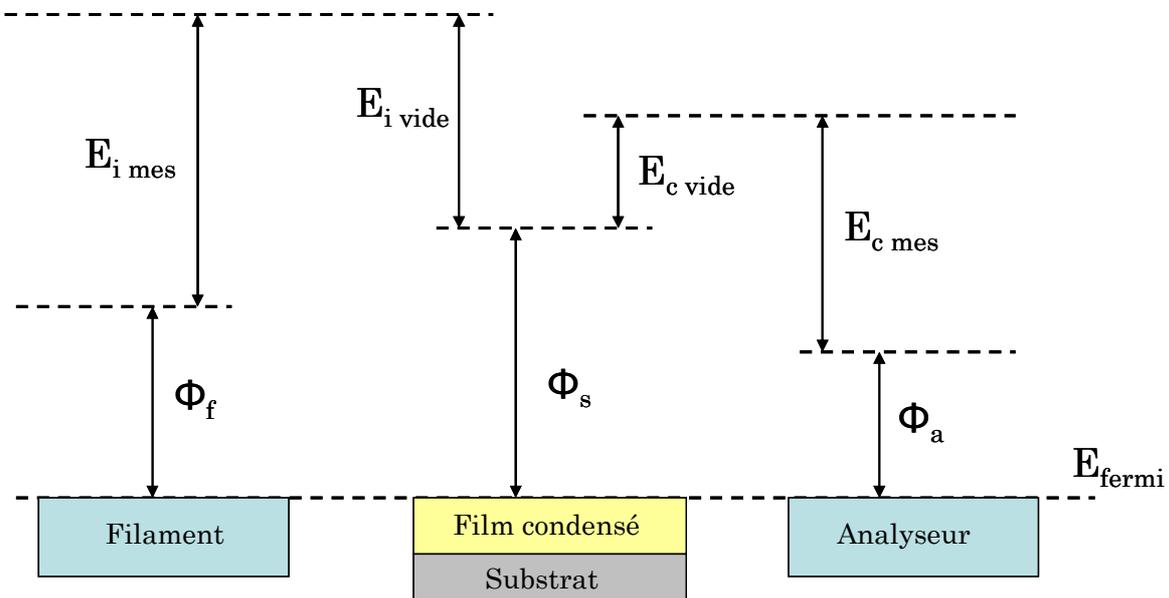


Figure II.7 : Schéma des niveaux énergétiques du filament, de l'analyseur et du système substrat – film condensé.

Lors de l'acquisition des différents spectres sur un même film, la charge induite par la formation des ions dans le milieu a entre autre pour effet de modifier son travail de sortie. La calibration de l'énergie des électrons et des ions doit ainsi être effectuée avant chaque acquisition. L'évolution du potentiel Φ_s permet également d'évaluer qualitativement l'état de charge de la surface étudiée.

III- La spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution HREELS

L'étude des modifications chimiques induites par électrons nécessite une méthode de caractérisation des substrats et des films condensés, après préparation, et après irradiation électronique. La méthode de sonde employée doit dans ce cas être :

- non destructive, afin de pouvoir travailler sur un système préalablement caractérisé sans avoir été altéré par la sonde,
- très sensible afin de permettre une identification des espèces même si elles sont présentes en petite quantité, comme c'est souvent le cas des produits de réactions,
- compatible avec la condition d'ultravide nécessaire aux expériences.

Dans le dispositif expérimental du LCAM, la méthode de caractérisation des systèmes que nous employons est la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution (HREELS). Cette technique de spectroscopie vibrationnelle permet d'identifier les espèces présentes à la surface des films moléculaires et des substrats par l'observation de leurs modes de vibration caractéristiques bien que la résolution énergétique reste modeste par rapport aux spectroscopies optiques (IR, raman...). La technique HREELS présente les avantages suivants la rendant particulièrement adaptée à l'analyse de nos systèmes :

- Elle est très sensible à la surface des films ou des substrats.
- En opposition à des techniques mettant en jeu des photons comme particule sonde, tous les modes de vibrations peuvent être observés indépendamment des règles de sélections dipolaires.
- Le HREELS permet de sonder une plage d'énergie de vibration de 1 eV, même aux énergies basses, en une seule accumulation, ce qui permet une identification complète de la structure vibrationnelle du système.

Le principe de la spectroscopie HREEL, le spectromètre utilisé ainsi que ses différents modes de fonctionnement sont présentés dans la suite de cette partie.

III.1 Principe de la spectroscopie HREEL

Un faisceau d'électrons hautement monocinétiques, d'énergie E_i typiquement comprise entre 1 et 15 eV, est focalisé sur la surface de l'échantillon étudié. Les électrons rétrodiffusés sont collectés et analysés en énergie E_f . Le nombre d'électrons est alors mesuré

en fonction de la perte d'énergie qu'ils ont subie lors de la diffusion sur la surface, donnée par $E_p = E_i - E_f$ (figure III.1).

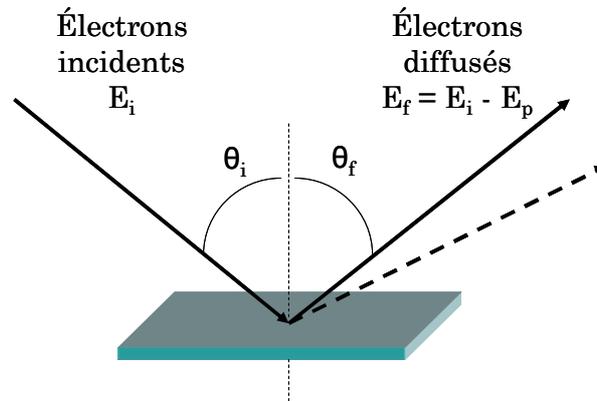


Figure III.1 : Principe de la spectroscopie HREEL

Dans le cas d'une diffusion élastique, c'est-à-dire pendant laquelle l'électron n'échange pas d'énergie avec le système, la perte d'énergie E_p est nulle. Cela va se traduire sur les spectres $I = f(E_p)$ par la présence d'un pic très intense à 0 meV dit pic élastique. Dans le cas d'une diffusion inélastique, la perte d'énergie subie par l'électron correspond à l'excitation que celui-ci a engendrée dans le système étudié. Dans le domaine d'énergie incidente employée (de 1 à 15 eV) et d'énergie sondée (de 0 à environ 600 meV) en HREELS, cela correspond typiquement à l'excitation vibrationnelle du substrat lui-même ou des molécules déposées en surface. Ainsi, sur les spectres, un pic caractéristique d'un mode de vibration du système étudié correspond à chaque valeur de perte d'énergie. La figure III.2 présente le spectre de perte d'énergie obtenu par notre spectromètre HREEL sur un système condensé (film épais de CO_2) et un système chimisorbé (surface de diamant nanocristallin hydrogéné).

Dans le cas d'un film de CO_2 condensé (figure III.2a), chaque pic de perte d'énergie supérieure à zéro est attribué soit à l'excitation d'un mode de vibration propre aux molécules de CO_2 , soit à l'excitation successive de plusieurs modes de vibration par diffusion multiple de l'électron incident dans le film. Dans le cas du diamant hydrogéné (figure III.2b), les pertes d'énergie non nulles sont caractéristiques de l'excitation d'un mode vibrationnel des terminaisons C—H et/ou du réseau C—C (phonon) de surface.

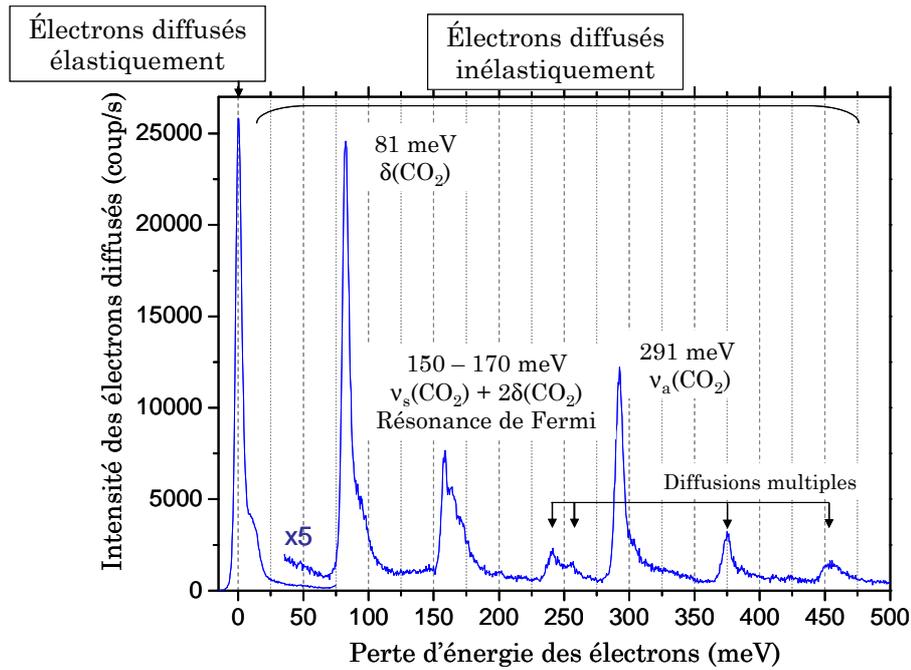


Figure III.2a : Spectre de perte d'énergie d'électrons à haute résolution obtenu sur un film de 8 ML de CO_2 déposé sur un substrat de diamant hydrogéné à 25 K. Le spectre a été obtenu pour des électrons incidents de 5 eV et dans la géométrie spéculaire.

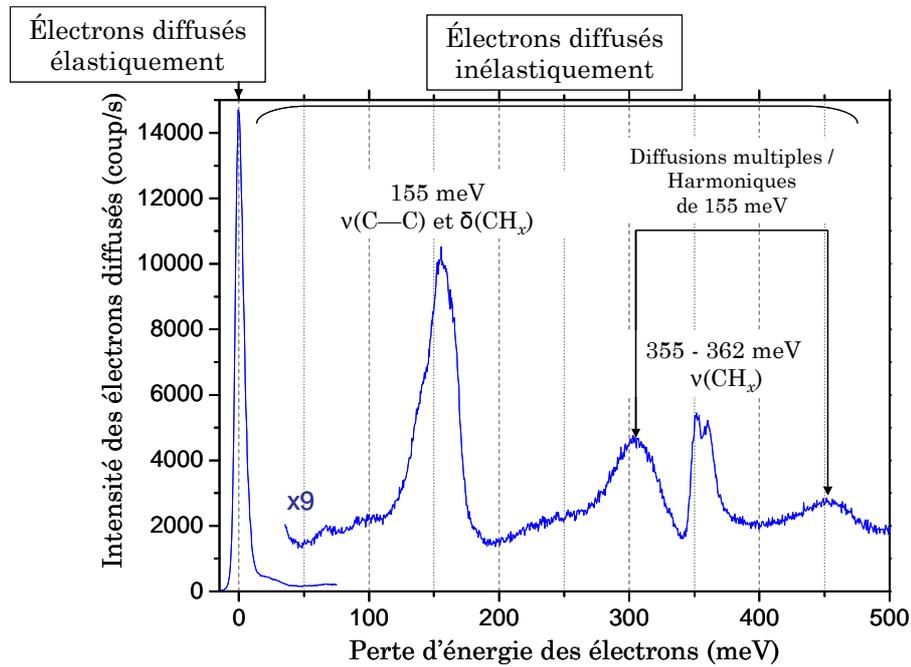


Figure III.2b : Spectre de perte d'énergie obtenu sur une surface de diamant nanocristallin hydrogéné (i. e. les liaisons pendantes de la surface sont saturées par des atomes d'hydrogène) à 25 K. Le spectre a été obtenu pour des électrons incidents de 4 eV et dans la géométrie spéculaire.

a) Modes de diffusion des électrons sur une surface – Mécanismes d'excitation vibrationnelle

Trois modes d'interaction électrons - surface existent en HREELS : l'interaction dipolaire, d'impact et résonante. Chacun de ces modes de diffusion possède ses propres règles de sélection et sa propre distribution angulaire des électrons diffusés.

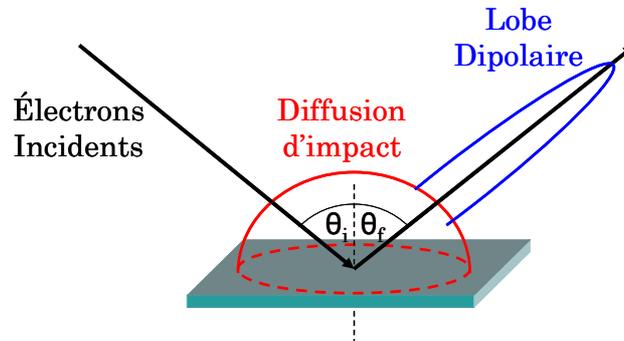


Figure III.3 : Modes de diffusion des électrons sur une surface

L'interaction dipolaire

L'interaction dipolaire électrique, comme dans le cas du photon, consiste en l'interaction entre le champ électrique associé à l'onde incidente (ici l'électron) et le moment dipolaire des excitations élémentaires de la surface (plasmons, phonons ou modes de vibration des adsorbats). Les caractéristiques de ce mode d'interaction sont les suivantes [3,4] :

- l'interaction dipolaire se fait à longue portée (environ 100 Å) et s'accompagne d'une faible modification du moment cinétique de l'électron $Q_{//}$ parallèle à la surface,
- les transitions d'excitation sont dans ce cas gouvernées par les règles de sélection dipolaires électriques, ce qui a pour conséquence que seuls les modes actifs en infrarouge sont observés. Dans le cas d'un substrat métallique, seules les vibrations ayant une composante du moment dipolaire dynamique perpendiculaire à la surface seront observées par interaction dipolaire,
- la distribution angulaire des électrons diffusés décrit un lobe piqué au voisinage de la direction spéculaire, où l'angle d'analyse θ_f est égal à l'angle d'incidence θ_i (figure III.1 et III.3). L'ouverture angulaire de ce lobe augmente quand l'énergie incidente décroît.

La diffusion d'impact

Au contraire des spectroscopies vibrationnelles optiques, les électrons peuvent interagir avec la surface par un processus multipolaire où l'électron incident est diffusé par le potentiel électrique de la surface à courte distance (de 1 à 10 Å) [3]. Dans le cas de la diffusion d'impact, la distribution angulaire des électrons diffusés est très ouverte (figure III.3). L'acquisition des spectres suivant la direction spéculaire résulte de la superposition des

deux modes de diffusion, et permet ainsi d'observer des excitations vibrationnelles interdites par les règles de sélection dipolaires. D'autre part, pour un angle d'analyse autre que le spéculaire, le seul mode de diffusion est la diffusion d'impact. La comparaison entre les spectres de perte d'énergie mesurés dans les directions spéculaire et non-spéculaire permet de différencier les deux contributions. Cela permet dans certains cas de remonter à l'orientation des adsorbats de surface.

La diffusion résonante

La diffusion résonante est un cas particulier de la diffusion d'impact, pour lequel l'électron s'attache, directement ou après une perte d'énergie, à une molécule ou à un groupement chimisorbé pour former un état ion négatif résonant. L'électron est ensuite diffusé par autodétachement, laissant la molécule ou le groupement chimique dans un état excité vibrationnellement. Si la durée de vie de la résonance est importante, un plus grand nombre d'états excités $v > 0$ sera peuplé (*cf.* chapitre I, § I.1a). Chaque électron diffusé correspondant à l'excitation d'un niveau vibrationnel excité v donnera lieu à l'observation d'une harmonique du mode concerné.

b) Résolution des spectres et effet des porteurs de charge

La résolution d'un spectre HREEL est donnée par la largeur à mi-hauteur du pic élastique (FWHM). En pratique, elle varie suivant les spectromètres et les systèmes étudiés de 2 à 15 meV. Cette résolution dépend de plusieurs facteurs :

- la résolution instrumentale proprement dite, à laquelle on peut avoir accès en mesurant la largeur énergétique du faisceau direct.

- les caractéristiques du substrat, à savoir la rugosité de surface, l'ordre à longue distance, la densité et la mobilité des porteurs de charges... En particulier, dans le cas d'une surface de semi-conducteur, la densité de porteurs de charges libres influe sur la largeur du pic élastique des spectres de perte d'énergie. En effet, Ibach et Mills [3] ont montré l'élargissement du pic élastique dû à la diffusion inélastique des électrons par les porteurs de charge (excitation de plasmons à très basse énergie) dans le cas d'une surface de silicium. D'une façon générale pour les surfaces de semi-conducteurs, la résolution se détériore si (i) la concentration de porteurs de charge libres (dopants) augmente et (ii) la mobilité des porteurs, dépendante de la température de la surface, est réduite. Tautz et Schaeffer sont parvenus à obtenir une résolution de 1,5 meV sur une surface de silicium hydrogénée très peu dopée ($5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$), limitant ainsi l'élargissement du pic élastique par la contribution des plasmons

[5]. Un effet similaire est observé dans le cas de surfaces d'isolants, où l'élargissement du pic élastique est cette fois dû à l'excitation de phonons optiques de très basse énergie.

c) Intensité des pics de perte d'énergie

En spectroscopie de perte d'énergie d'électrons, l'intensité des pics de vibration dépend entre autre du mode de diffusion des électrons. Dans le cas de la diffusion élastique, l'intensité du pic dépend principalement de la réflectivité de la surface et de la fonction d'appareil à l'énergie incidente correspondante. Dans le cas de la diffusion dipolaire, l'intensité des pics de perte d'énergie varie linéairement avec l'intensité du pic élastique, c'est-à-dire avec la réflectivité. Dans le cas de la diffusion d'impact, ce constat n'est plus vérifié. Dans la géométrie spéculaire, les électrons détectés étant issus de la superposition de ces deux modes de diffusion, l'intensité absolue des pics de perte d'énergie n'est pas une information quantitative. En effet, la différence d'intensité peut dépendre du nombre de diffusants, mais également du ou des modes de diffusion impliqués dans chacune des vibrations. Ainsi, dans les études de films moléculaires amorphes ou d'un substrat polycristallin, les variations d'intensité des pics dues à des modifications de la composition du système ne seront discutées qu'en termes d'apparition/disparition de pics, ou de variations sensibles dans l'intensité relative d'un pic de vibration.

III.2 Le spectromètre HREEL

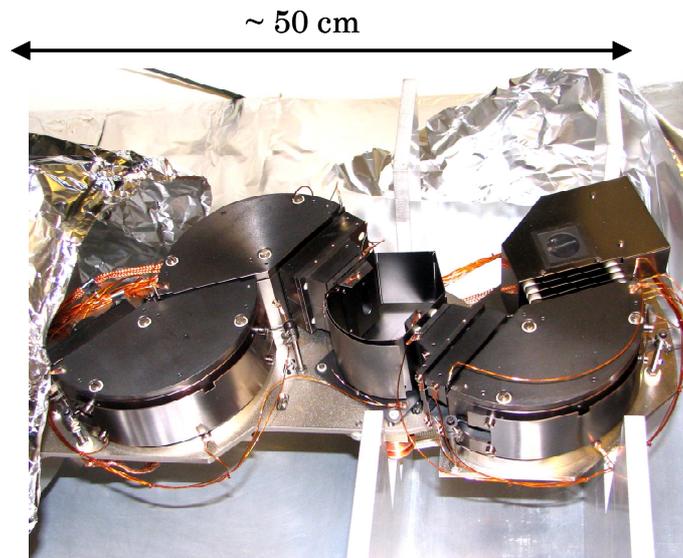


Figure III.4 : Photographie du spectromètre HREEL IB500

Le spectromètre HREEL (figure III.4) dont nous disposons est un modèle commercial IB500 construit par Omicron. La figure III.5 est une représentation schématique du

spectromètre. Les électrons sont émis par un filament de LaB_6 qui a la particularité d'émettre à relativement basse température. Ils sont ensuite accélérés et focalisés par le biais d'un système de lentilles électrostatiques sur la fente d'entrée d'un système composé de deux sélecteurs cylindriques en série, nommés prémonochromateur et monochromateur dans la figure III.5. Chacun de ces sélecteurs est constitué de deux cylindres à 127° concentriques. Cet angle est fixé par la condition de focalisation du faisceau d'électrons au premier ordre à la sortie du déflecteur.

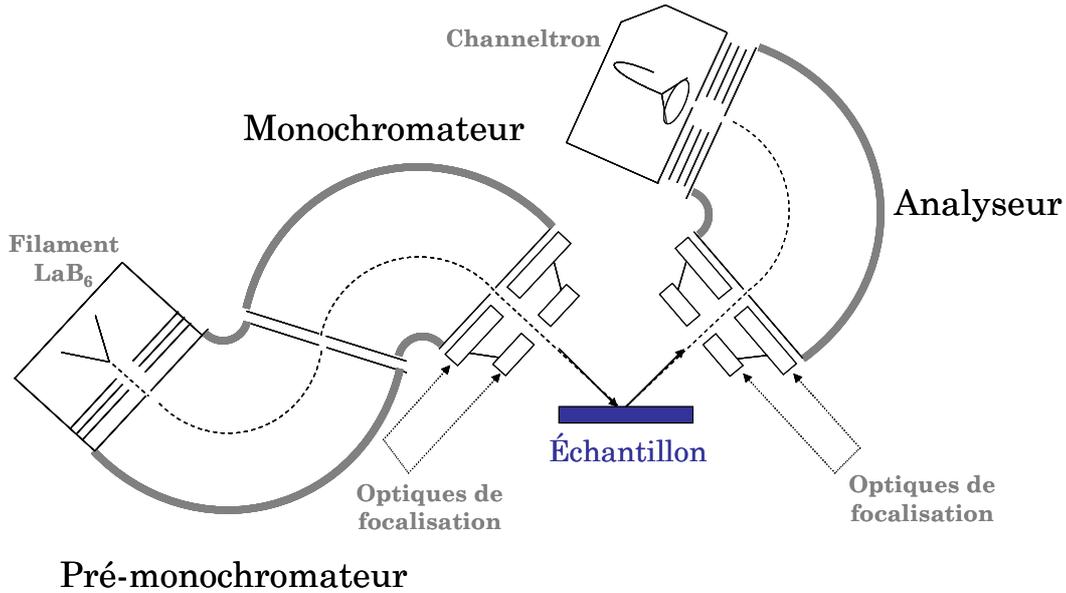


Figure III.5 : Schéma du spectromètre HREEL

L'énergie de passage E_{accord} des électrons dans les déflecteurs est fixée par la différence de potentiel ΔV appliqué entre les cylindres intérieur et extérieur, respectivement de rayon R_{int} et R_{ext} . Elle est donnée par :

$$E_{accord} = \frac{1}{2} e \frac{\Delta V}{\ln(R_{ext} / R_{int})}. \quad (7)$$

La dispersion en énergie des électrons transmis par le déflecteur ΔE_{accord} , qui est la résolution de base du déflecteur, est donnée par la relation suivante [6] :

$$\Delta E_{accord} = E_{accord} \left[\frac{2S}{R} + \frac{4}{3} \alpha + \beta^2 \right], \quad (8)$$

avec S la largeur des fentes d'entrée et de sortie du déflecteur, R le rayon de la trajectoire centrale du déflecteur $R = \frac{1}{2}(R_{int} + R_{ext})$, et α et β les divergences angulaires respectivement dans le plan et perpendiculaire au plan de la déviation.

Les électrons ainsi sélectionnés en énergie sont focalisés sur l'échantillon par un double système de lentilles électrostatiques. Un système identique permet de re-focaliser les

électrons diffusés vers l'entrée d'un autre sélecteur cylindrique (analyseur), qui balaye l'énergie de passage des électrons et les sépare ainsi en énergie cinétique. Le signal correspondant est détecté et amplifié par un channeltron. L'ensemble des optiques et potentiels du spectromètre est piloté par ordinateur *via* l'interface du logiciel d'acquisition.

Le bloc comprenant l'analyseur peut être tourné dans le plan perpendiculaire à l'échantillon, nous permettant de faire les mesures de perte d'énergie à différents angles. L'ensemble du spectromètre est protégé des champs magnétiques parasites, des perturbations électrostatiques mais également des rayons X mous générés par la pompe ionique qui peuvent induire la formation de photoélectrons. Un revêtement protecteur est déposé sur chaque partie du spectromètre, et la zone de collision est entourée d'un écran électrostatique permettant de limiter au maximum les éventuelles pollutions électromagnétiques (figure III.4).

III.3 Modes de fonctionnement du spectromètre HREEL

Le spectromètre HREEL utilisé lors des études sur la réactivité induite dans les systèmes condensés possède deux modes de fonctionnement.

- L'énergie incidente des électrons-sondes est maintenue constante et le spectre d'énergie des électrons diffusés est mesuré. Ce mode de fonctionnement permet d'obtenir les spectres de perte d'énergie des électrons diffusés typiquement entre 0 et 600 meV (*cf.* § III.1).

- L'énergie incidente des électrons varie entre 0 et 25 eV et l'énergie d'analyse est adaptée de manière à suivre l'évolution d'une perte d'énergie particulière. Ce dernier mode permet d'avoir accès aux fonctions d'excitation d'un mode de vibration donné correspondant à un pic observé dans le spectre de perte d'énergie.

Réglage de l'appareil en mode « fonction d'excitation »

Pour obtenir les fonctions d'excitation à une énergie de perte choisie, on procède comme suit :

- Le signal élastique ($E_p = 0$) est optimisé à la fois en intensité et en résolution en réglant (i) la position de l'échantillon dans la zone de collision et (ii) la totalité des optiques du spectromètre pour une énergie incidente donnée.

- Une fois le réglage optimisé pour une énergie donnée, on fait varier l'énergie incidente. Le signal est ré-optimisé en intensité et en résolution uniquement en variant les potentiels des optiques de focalisation pour différentes valeurs de l'énergie incidente prises dans la plage d'énergie que l'on veut sonder. On en déduit alors une loi de variation des

optiques de focalisation avec l'énergie incidente des électrons. En pratique, pour une zone d'énergie comprise d'une quinzaine d'électronvolts, cette variation est linéaire.

- L'énergie d'analyse est balayée avec l'énergie incidente afin de suivre une énergie de perte fixe sur une plage d'énergie incidente voulue. Les optiques de focalisation sont alors automatiquement modifiées suivant la loi de variation déterminée dans l'étape précédente. Le spectre obtenu donne alors la variation du nombre d'électrons diffusés ayant effectué l'excitation sélectionnée en fonction de l'énergie des électrons incidents

Information accessible par les fonctions d'excitation vibrationnelles

L'information accessible par cette méthode est de deux types. Si on sonde la variation d'intensité des électrons diffusés élastiquement par la surface en fonction de l'énergie incidente, le spectre obtenu dépend directement de la réflectivité de la surface modulée par la fonction d'appareil, c'est-à-dire de la probabilité de rétrodiffusion élastique des électrons en fonction de leur énergie. Cette probabilité étant fonction du nombre d'états électroniques vides de la surface accessibles aux électrons d'énergie incidente donnée, la réflectivité nous donne la densité d'états électroniques inoccupés de l'échantillon sondé.

Dans le cas où les électrons détectés ont perdu de l'énergie par interaction inélastique, la fonction d'excitation dépend de la probabilité d'excitation du mode concerné en fonction de l'énergie. L'existence de résonances, ainsi que le rôle de la réflectivité de la surface dans la probabilité d'excitation d'un mode, peuvent ainsi être mis en évidence.

La figure III.6 représente les fonctions d'excitation pour les électrons diffusés élastiquement (a) et pour les électrons ayant induit l'excitation d'une vibration d'élongation C—H (b) sur une surface de diamant nanocristallin hydrogéné (*cf.* spectre de perte d'énergie du diamant nanocristallin hydrogéné figure III.2b). On observe dans la fonction d'excitation élastique deux structures de la réflectivité à 7,5 et 13 eV. Cette hausse de la réflectivité correspond aux structures de la densité d'état inoccupés de la surface de diamant hydrogéné, et, en particulier, le pic intense centré à 13 eV correspond à la seconde bande interdite absolue du diamant. A cette énergie, il n'existe aucun état électronique dans le diamant ; la probabilité de rétrodiffusion des électrons est donc plus importante à cette énergie puisque aucun état ne leur est accessible [7].

Dans la fonction d'excitation de la vibration d'élongation C—H du diamant hydrogéné une augmentation importante à environ 7-8 eV ainsi qu'une épaule à 13 eV sont observés. Ces structures résultent directement de l'augmentation de la réflectivité locale, due à la structure de la densité d'état inoccupés, qui augmente la probabilité des électrons de ces énergies ou

proches d'être rétrodiffusés dans le vide [8]. Par contre, la forte augmentation à 7-8 eV traduit également un processus résonant d'excitation vibrationnelle du mode sélectionné, qui constitue une des voies de désexcitation de l'attachement électronique (cf. Chapitre I § I.1) également observée en ESD [9].

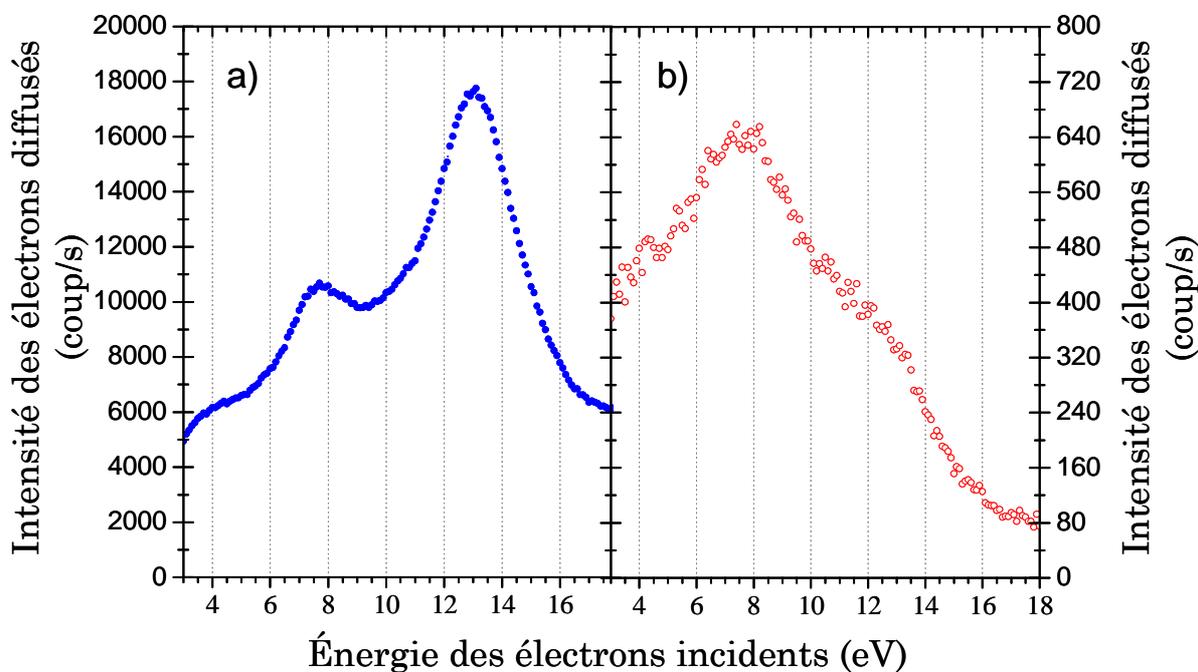


Figure III.6 : Fonctions d'excitation élastique (a) et d'une vibration d'élongation C-H à 362 meV (b) obtenues sur une surface de diamant nanocristallin hydrogéné à 300 K .

En pratique, les spectres de perte d'énergie ainsi que les fonctions d'excitation présentés dans la suite de la thèse ont été enregistrés en géométrie spéculaire, avec un angle d'incidence de 55° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. La résolution des spectres de perte d'énergie varie de 4 à 7 meV suivant la température, la morphologie et l'état de charge de la surface sondée.

Le dispositif expérimental dans lequel ont été effectuées les études sur la réactivité induite par électrons de basse énergie dans les systèmes condensés permet (i) la préparation contrôlée des substrats et des films moléculaires étudiés, dans des conditions d'ultravide et à basse température, (ii) l'étude des interactions primaires de dissociation entre les électrons de basse énergie et les systèmes sondés par spectroscopie ESD et ainsi la connaissance de la formation et la dynamique des précurseurs des réactions dans les films et (iii) l'observation et

la caractérisation vibrationnelle des systèmes condensés, après leur préparation, et après l'irradiation par des électrons de basse énergie afin d'identifier les modifications chimiques et les produits de réaction.

Références

- [1] McDowell C.A., *Mass Spectrometry*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc. ed. (New-York, 1963).
- [2] Hedhili M.N., Lachgar M., Coat Y.L., Azria R., Tronc M., Lu Q.B., et Madey T.E., *Low-energy electron-induced processes in condensed CF₂Cl₂ films*, Journal of Chemical Physics (2001). **114**, 1844-1850
- [3] Ibach H. et Mills D.L., *Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations*, Academic Press ed. (London, 1982).
- [4] Gadzuk J.W., in *Vibrational spectroscopy of molecules on surfaces*, Plenum ed., edited by J.T. Yates et T.E. Madey (New York, 1987), p. 49.
- [5] Tautz F.S. et Schaefer J.A., *Ultimate resolution electron energy loss spectroscopy at H/Si(100) surfaces*, Journal of Applied Physics (1998). **84**, 6636-6643
- [6] Avery N.R., in *Vibrational spectroscopy of molecules on surfaces*, Plenum ed., edited by J.T. Yates et T.E. Madey (New York, 1987), p. 223.
- [7] Lafosse A., Caceres D., Bertin M., Hoffman A., et Azria R., *Role of electronic band structure and resonances on electron-scattering. The case of hydrogenated polycrystalline diamond*, Surface Science (2005). **587**, 134-141
- [8] Lafosse A., Hoffman A., Bertin M., Teillet Billy D., et Azria R., *Density-of-states effect on surface and lattice vibrational modes in hydrogenated polycrystalline diamond*, Physical Review B (2006). **73**, 195308
- [9] Hoffman A., Laikhtman A., Ustaze S., Hamou M.H., Hedhili M.N., Guillotin J.-P., Le Coat Y., Billy D.T., Azria R., et Tronc M., *Dissociative electron attachment and dipolar dissociation of H electron stimulated desorption from hydrogenated diamond films*, Physical Review B (2001). **63**, 045401

Chapitre III

**La surface de diamant hydrogéné :
caractérisation et fonctionnalisation
induite**

I- Fonctionnalisation de la surface de diamant polycristallin : propriétés et applications	101
I.1 Fonctionnalisation des surfaces de semi-conducteurs.....	101
I.2 La fonctionnalisation de la surface de diamant	102
a) Affinité électronique de la surface de diamant hydrogéné	102
b) La surface de diamant hydrogéné fonctionnalisée comme senseur biologique.....	103
II- Caractérisation de la surface de diamant polycristallin hydrogéné..	107
II.1 Etude par spectroscopie HREEL.....	108
a) Fonctions d'excitation et sélection surface - volume et diamant - amorphe des modes de vibration de la surface de diamant hydrogéné polycristallin.....	109
b) Induction de défauts dans la surface de diamant hydrogéné polycristallin.....	109
II.2 Etude par ESD	110
III- Fonctionnalisation induite du diamant hydrogéné par impact d'électrons de basse énergie	114
III.1 Protocole expérimental de la fonctionnalisation des surfaces de semi-conducteurs induite par électrons de basse énergie.....	114
III.2 Fonctionnalisation du diamant hydrogéné par irradiation d'acétonitrile CH ₃ CN condensé.....	117
a) CH ₃ CN condensé : mécanismes de dissociation en phases gaz et condensée	117
b) Spectre de perte d'énergie de CH ₃ CN condensé	119
c) Modification de la surface de diamant induite par électrons de 2 eV	121
d) Modification induite de la surface de diamant par électrons de plus haute énergie	124
e) Conclusion et perspectives.....	126
Références	127

I- Fonctionnalisation de la surface de diamant polycristallin : propriétés et applications

I.1 Fonctionnalisation des surfaces de semi-conducteurs

Les semi-conducteurs, principalement de type IV comme le silicium, sont massivement utilisés dans l'industrie de la microélectronique pour l'élaboration de microcircuits intégrés. L'évolution technologique actuelle tend à en diminuer de plus en plus la taille pour atteindre à présent des dimensions de quelques centaines de nanomètres. Les matériaux dans de tels composants ne sont épais que de quelques couches atomiques, ce qui implique que leur fonctionnalité dépend principalement des propriétés physiques ou physico-chimiques des surfaces et interfaces plutôt que des processus de volume, et fait que la chimie des surfaces de semi-conducteurs est devenue un sujet très actif de recherche. Dans ce contexte, la fonctionnalisation de ces surfaces, qui consiste à y greffer des atomes ou molécules organiques, apparaît comme une technique intéressante pour induire des propriétés particulières au matériau. En effet, le greffage de molécules organiques sur un substrat de semi-conducteur permet de combiner les propriétés chimiques d'une espèce particulière aux propriétés électroniques du matériau [1]. Du fait du large éventail de propriétés des molécules organiques, dépendantes des fonctions chimiques qu'elles portent, l'avantage de cette jonction minéral - organique est l'important nombre de possibilités et d'applications offertes au niveau des propriétés optiques, électroniques, chimiques ou même biologiques.

Le diamant, au même titre que le silicium ou le germanium, est également un semi-conducteur de type IV. De plus, ce matériau possède un grand nombre de propriétés : il est d'une grande dureté, stable à des températures très élevées et ainsi résistant aux conditions extrêmes de température et de pression. Il peut ainsi être utilisé dans des milieux extrêmes tels que les milieux de haute atmosphère. De même, la surface de diamant est peu réactive et compatible avec les systèmes biologiques, c'est-à-dire que les interactions avec ces types de systèmes sont non-destructives et non-pathogènes *in vivo*. Ces différentes propriétés en font un candidat de choix pour son utilisation en tant que support de senseurs chimiques et biologiques [2,3]. La fonctionnalisation de la surface de diamant peut ainsi permettre d'apporter au substrat, par le biais du greffage d'atomes ou de groupements organiques, la capacité à interagir avec les systèmes biologiques et à utiliser les propriétés inhérentes à ces systèmes dans la réalisation d'interfaces minérales – biologiques.

I.2 La fonctionnalisation de la surface de diamant

La fonctionnalisation de la surface de diamant consiste en la chimisorption contrôlée, soit d'atomes, soit de groupements chimiques fonctionnels.

Dans le cas du greffage d'atomes, la surface acquiert de nouvelles propriétés. La surface de diamant recouverte d'hydrogène est en effet inerte chimiquement, et conserve l'organisation cristalline « diamant » de ses atomes jusqu'à la surface. Il en résulte que la densité d'état électronique de la surface de diamant hydrogéné est la même que celle du volume [4,5]. De plus, l'adsorption d'atomes peut modifier l'affinité électronique de la surface. Dans le cas d'hydrogène, la surface présente une affinité électronique négative, ce qui en fait un bon candidat dans l'élaboration de fenêtre de détection de rayonnements de basse énergie. Dans le cas de l'adsorption d'oxygène, au contraire, la surface présente une affinité électronique positive [6].

Dans le cas où la fonctionnalisation consiste en la chimisorption de groupements chimiques, les adsorbats font office d'ancres pour l'immobilisation de molécules particulières, qui peuvent être dans certains cas des molécules biologiques complexes telles l'ADN ou des protéines. Le substrat peut d'une part servir de support à l'étude de ces molécules. D'autre part, si la molécule immobilisée conserve ses propriétés, en particulier électrochimiques, la surface fonctionnalisée peut être utilisée comme un capteur chimique ou biologique.

a) Affinité électronique de la surface de diamant hydrogéné

Le diamant fait partie de la famille des semi-conducteurs dits à large bande interdite. Dans de tels matériaux, un électron promu de la bande de valence à la bande de conduction n'est en règle générale pas libre de quitter l'échantillon du fait d'une barrière de potentiel, de $\sim 0,4$ eV pour le diamant (figure I.1), due à l'affinité électronique χ positive de la surface. Dans le cas de la surface de diamant recouverte d'atomes d'hydrogène, les électrons de la bande de conduction sont libres de quitter le matériau et donc d'être émis dans le vide à cause de l'abaissement virtuel de l'énergie du vide par rapport au minimum de la bande de conduction. L'affinité électronique de la surface est dans ce cas négative. Cui et collaborateurs [7] ont mesuré l'affinité électronique de la surface de diamant (111), « nue » et recouverte d'hydrogène, en combinant les techniques de photoémission et de spectroscopie de photoélectrons XPS. La figure I.1 représente les niveaux d'énergie des états électroniques du diamant, « nu » et hydrogéné, ainsi que l'affinité électronique dans les deux cas.

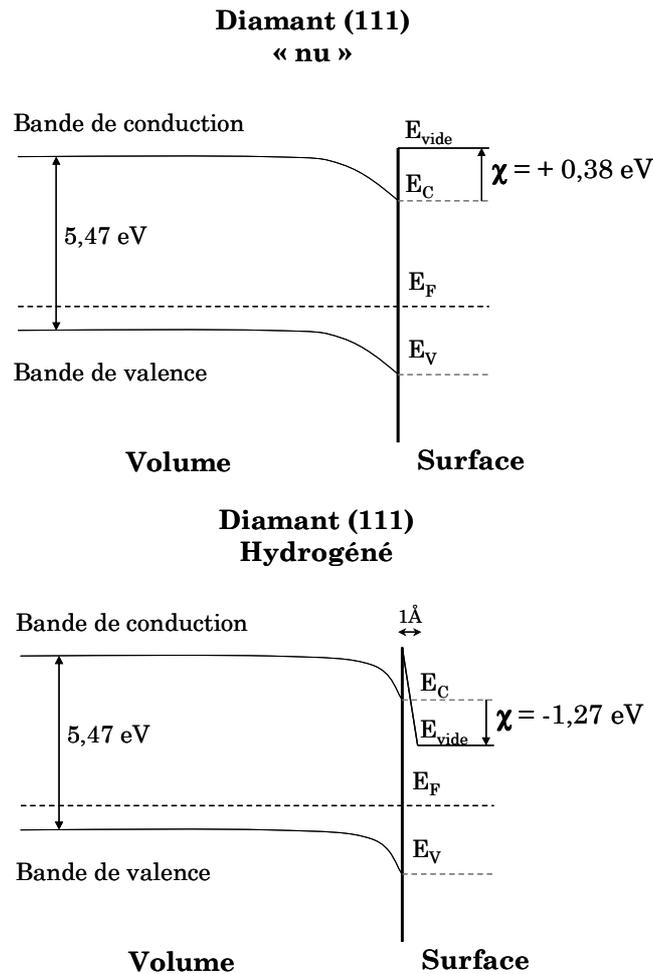


Figure I.1 : Energie des états électroniques de la surface de diamant (111), « nue » et hydrogénée [7].

L'abaissement de l'affinité électronique est due à la formation à la surface d'une couche de dipôles associée à la polarité des liaisons C—H. Cette propriété permet d'obtenir des taux d'électrons photoémis supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux des surfaces présentant une affinité électronique positive. L'efficacité d'émission d'électrons secondaires après l'impact d'un rayonnement fait de la surface de diamant hydrogéné un candidat de choix dans l'élaboration de multiplicateurs ou de fenêtres de détection, par exemple dans les photocathodes des panneaux solaires.

b) La surface de diamant hydrogéné fonctionnalisée comme senseur biologique

Le diamant hydrogéné est un matériau biocompatible présentant à la fois une large fenêtre de potentiel électrochimique et une grande neutralité chimique. Une fois la surface fonctionnalisée avec les ancrés chimiques adéquates (comme $-\text{NH}_2$ ou $-\text{COOH}$), elle peut

être utilisée comme support non-destructif dans l'étude électrochimique de systèmes biologiques. La surface fait ainsi office de détecteur chimique ou biologique. L'emploi de substrats de diamant hydrogéné dans l'immobilisation de molécules biologiques a été réalisé dans le cas d'ADN [2,8-10] et de protéines [3]. Ces études font intervenir le greffage d'une fonction amine $-NH_2$ sur la surface de diamant, qui est par la suite traitée chimiquement afin de lui conférer les propriétés immobilisatrices. Pour illustration, l'étude réalisée par Härtl et collaborateurs sur la réalisation d'un senseur biologique à partir de la fonctionnalisation assistée par photons UV de la surface de diamant hydrogéné nanocristallin par une amine [3] est présentée dans la suite (figure I.2). Le mécanisme fait d'abord intervenir le greffage covalent photoinduit d'une amine protégée par le groupement CF_3CO afin d'empêcher la liaison $C_{diam}-N$ pendant l'irradiation (b). Cette protection est ensuite levée (c), et l'amine acylée (d) sous l'action d'anhydride succinique. Un dernier traitement chimique permet alors de greffer une protéine par liaison peptidique sur le groupement carboxylique (e).

Les auteurs ont montré que la réaction de greffage ne se faisait pas sur la surface de diamant oxygénée, *i. e.* recouverte d'atomes oxygènes. En alternant des zones hydrogénées et oxygénées sur la surface de diamant, ils ont pu mettre au point (figure I.3) une électrode permettant de mesurer l'activité électrochimique des protéines greffées : une fois l'électrode « dessinée », la zone hydrogénée (zone active) est fonctionnalisée suivant le processus décrit dans la figure I.2 de manière à y immobiliser une protéine particulière. La réaction de fonctionnalisation ne se faisant pas sur la zone oxygénée, les protéines sont greffées localement sur la zone active. L'activité électrochimique de la protéine peut ensuite être étudiée par voltamétrie grâce aux contacts Ti/Au situés de part et d'autre de la zone active. L'étude, portant sur l'action de l'enzyme catalase dans la réduction de H_2O_2 en H_2O et O_2 a montré que la protéine immobilisée sur le substrat de diamant nanocristallin conservait toute son activité enzymatique. Dans cette étude, la protéine est greffée par liaison $C_{diam}-C$ à la surface, qui, contrairement à une liaison Métal—C, est très stable. De plus, sous l'action d'un courant électrique, le diamant s'avère beaucoup plus stable chimiquement que les substrats d'or fonctionnalisés.

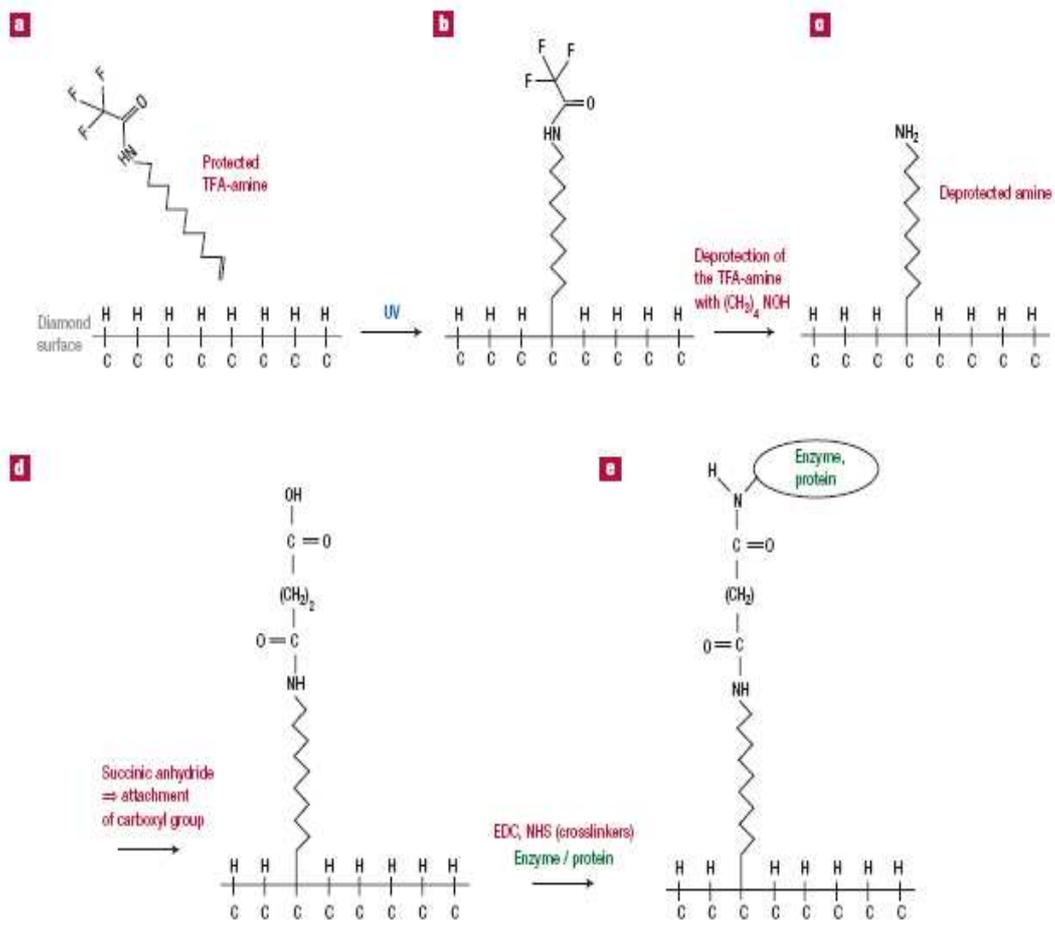


Figure I.2 : Fonctionnalisation du diamant hydrogéné polycristallin : immobilisation covalente des protéines [3].

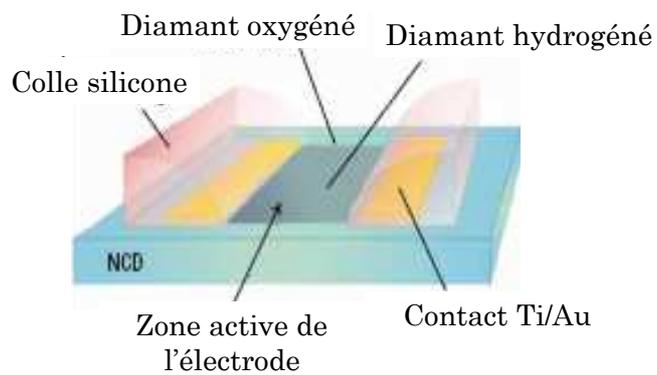


Figure I.3 : Schéma d'une électrode employant le diamant hydrogéné comme zone active [3].

Le diamant, une fois hydrogéné, présente une affinité électronique négative qui en fait un matériau intéressant dans la réalisation de multiplicateurs ou de fenêtres de détection. La surface de diamant hydrogéné peut être fonctionnalisée par des groupements chimiques particuliers jouant le rôle d'ancres chimiques pour l'immobilisation de molécules aussi complexes que des protéines ou des brins d'ADN. Une telle surface permet d'une part d'isoler ces molécules et d'autre part d'utiliser les fonctionnalités de ces espèces (fonctions oxydo-réductrices des enzymes...) à des fins de détection.

Lors de cette thèse, la fonctionnalisation de la surface de diamant hydrogéné induite par les électrons de basse énergie a été étudiée. Les propriétés résonantes et sélectives des processus de dissociation induits par les électrons de basse énergie ont été utilisées dans le but de contrôler la formation des espèces réactives et ainsi les réactions de chimisorption induites. L'étude se déroule en plusieurs étapes :

- La surface à fonctionnaliser doit être caractérisée (partie II). Cela consiste en l'étude (i) des espèces hydrogénées (hydrides) de différents états d'hybridation $sp^m - CH_x$ ($m = 1 - 3$, $x = 1 - 3$), présentes à la surface et résultant du processus d'hydrogénation du diamant, et (ii) des processus de dissociation de liaisons chimiques induits par les électrons de basse énergie sur la surface hydrogénée.

- La surface caractérisée est ensuite refroidie et recouverte d'un film condensé de molécules contenant le groupement chimique que l'on souhaite greffer, et dont on connaît les processus de dissociation accessibles par électrons de basse énergie (études ESD en phases gaz et condensée). L'irradiation par les électrons de basse énergie du système conduit ensuite à la dissociation de liaisons chimiques, soit dans le film (formation d'ions et de radicaux réactifs), soit à la surface du substrat (formation de liaisons pendantes). Les réactions chimiques initiées par ces espèces réactives conduisent enfin à la chimisorption des groupements chimiques voulus. La surface fonctionnalisée est alors caractérisée par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution HREELS. La fonctionnalisation de la surface de diamant hydrogéné par irradiation d'un film d'acétonitrile $CH_3-C\equiv N$ sera présentée dans la troisième partie du chapitre.

II- Caractérisation de la surface de diamant polycristallin hydrogéné

L'étude de la fonctionnalisation induite de la surface de diamant hydrogéné nécessite dans un premier temps sa caractérisation. Dans le dispositif expérimental dont nous disposons, les systèmes étudiés sont sondés par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution (HREELS). Il est important de connaître avec précision les signatures vibrationnelles caractéristiques du diamant polycristallin hydrogéné, de manière (i) à pouvoir contrôler la qualité de la surface initiale et en identifier les éventuels polluants, et (ii) à pouvoir par la suite identifier les modifications chimiques apportées à la surface par la fonctionnalisation. L'étude HREELS de la surface de diamant polycristallin hydrogéné est présentée au paragraphe II.1. De plus, le substrat étant un des « réactifs » impliqués dans le procédé de chimisorption induite par électrons, il convient de connaître les processus de dissociation induits par les électrons de basse énergie à la surface, au même titre que dans les espèces moléculaires condensées. L'étude ESD du diamant polycristallin hydrogéné fera l'objet du paragraphe II.2.

Les études présentées dans la suite de cette partie ont été réalisées en collaboration avec le professeur Alon Hoffman du Technion (Haïfa, Israël), dont le laboratoire a fourni les échantillons de diamant hydrogéné polycristallin déposés sur un substrat de silicium dopé par la méthode de CVD (Chemical Vapor Deposition).

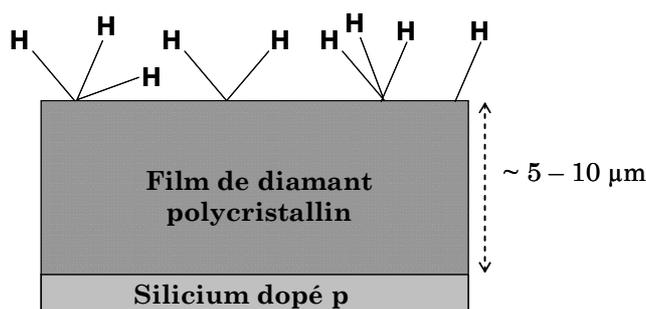


Figure II.1 : Schéma d'un film de diamant hydrogéné polycristallin déposé par CVD sur un substrat de silicium.

Le film de diamant polycristallin résultant est épais d'environ 5 – 10 μm et consiste en un empilement de cristallites de diamant dont la taille varie de 3 μm à 5 nm, en fonction des conditions de dépôt (température, temps d'exposition...) [III]. Ces cristallites sont environnées d'une phase de carbone amorphe (joint de grain). Dans le cas particulier où les

crystallites sont de taille de l'ordre du nanomètre, on parle de diamant hydrogéné nanocristallin. La surface du diamant hydrogéné polycristallin est recouverte d'espèces hydrides CH_x ($x = 1 - 3$) d'états d'hybridation sp^m ($m = 1 - 3$) différents (figure II.1). L'emploi du diamant polycristallin se justifie par sa relative facilité à se le procurer vis-à-vis du diamant monocristallin et à sa robustesse.

II.1 Etude par spectroscopie HREEL

Les surfaces de diamant hydrogéné, du fait de leurs propriétés particulières et de leurs nombreuses applications potentielles, ont été très étudiées cette dernière décennie. En particulier, les résultats des différents procédés d'hydrogénation de la surface, c'est-à-dire la nature et le caractère surface ou volume des espèces hydrogénées CH_x ($x = 1 - 3$) présentes ainsi que les défauts introduits par l'hydrogénation, ont été étudiés par spectroscopie vibrationnelle : spectroscopie Raman et infrarouge, spectroscopie de génération de la fréquence somme (SFG) et spectroscopie HREEL [12-16]. Ces études ont été menées sur des surfaces de diamant monocristallin et polycristallin, et reposaient sur l'identification des modes de vibration des espèces CH_x issues de l'hydrogénation et des phonons CC de la surface de diamant.

Dans le cas de la surface de diamant polycristallin hydrogéné, l'attribution des différents modes de vibration est difficile du fait (i) d'un important couplage entre les modes de vibration des terminaisons CH de surface et des vibrations du réseau CC et (ii) de la présence de carbone amorphe hydrogéné en tant que défaut ou joint de grain et inhérent à la méthode de croissance et d'hydrogénation des substrats de diamant. La séparation des différentes contributions au spectre vibrationnel du diamant hydrogéné polycristallin est nécessaire si l'on souhaite caractériser le caractère « diamant » de la surface avec précision. Pour ce faire, deux méthodes expérimentales ont été utilisées.

- Chaque contribution au spectre de perte d'énergie possède son propre comportement vis-à-vis de la diffusion des électrons. Ce comportement peut être dans notre cas identifié en réalisant les fonctions d'excitation des différents modes vibrationnels (chapitre II, § III.3). En particulier, l'observation des processus d'excitation vibrationnelle résonants ainsi que l'effet de l'environnement local de la vibration sur la fonction d'excitation nous permet de déterminer pour les espèces CH_x concernées leur localisation (caractère « surface » ou « volume ») et leur environnement (caractère « diamant » ou « amorphe ») dans le matériau.

- La nature des défauts hydrogénés peut être identifiée en induisant artificiellement à la surface du diamant et en étudiant la stabilité thermique. Ces défauts peuvent être

introduis (i) en irradiant la surface par des ions de relativement faible énergie (~ 1 keV), et (ii) par différentes méthodes d'hydrogénation.

a) Fonctions d'excitation et sélection surface – volume et diamant – amorphe des modes de vibration de la surface de diamant hydrogéné polycristallin

L'article figurant en annexe I présente les études réalisées sur les fonctions d'excitation vibrationnelles des modes de vibration du diamant hydrogéné polycristallin, dont les principaux résultats sont résumés dans la suite. Le but de cette étude est de déterminer (i) le caractère « diamant » ou « amorphe » des hydrides CH_x dont les vibrations sont observées dans le spectre de perte d'énergie et (ii) le caractère surfacique ou volumique des modes de vibration. Les résultats montrent que l'excitation des vibrations de tous les groupements CH_x est gouvernée, en plus des mécanismes de diffusion dipolaire et d'impact, par un mécanisme résonant à 8 eV, correspondant à l'attachement de l'électron incident, et caractérisé par un maximum local dans les fonctions d'excitation. De plus, la fonction d'excitation élastique, *i. e.* dépendante de la réflectivité et de la densité d'état de la surface (*cf.* chapitre II, § III.3), présente un maximum à 13 eV correspondant à la seconde bande interdite du diamant hydrogéné. L'observation de cette structure dans les fonctions d'excitation des vibrations renseigne sur l'environnement local du groupement CH_x associé (une groupement en environnement « amorphe » ne sera pas sensible à la bande interdite du diamant et ne donnera pas lieu à un maximum à 13 eV) ainsi que sur son caractère surfacique ou volumique (une vibration de caractère « volume » prononcé, typiquement une vibration de réseau, sera peu sensible à la densité électronique de la surface, et la structure à 13 eV dans la fonction d'excitation correspondante sera peu marquée).

Chaque structure dans le spectre de perte d'énergie du diamant hydrogéné polycristallin a ainsi été attribuée à des modes de vibration du réseau $\text{C}_{\text{diam}}-\text{C}_{\text{diam}}$, aux terminaisons $\text{C}_{\text{diam}}-\text{H}$ ainsi qu'à des espèces CH_x amorphes présentes dans les défauts ou les joints de grain de la surface.

b) Induction de défauts dans la surface de diamant hydrogéné polycristallin

L'article figurant en annexe II présente les résultats expérimentaux portant sur l'induction et l'indentification des défauts à la surface du diamant hydrogéné polycristallin. Cette étude permet de savoir quelle structure du spectre de perte d'énergie est caractéristique

des facettes hydrogénées du diamant ou des autres espèces hydrides CH_x présentes aux joints de grains et dans aux défauts de surface (autres phases, reconstruction...) ayant un caractère amorphe. Dans cette étude menée par HREELS, les défauts ont été introduits de deux manières différentes :

- Deux méthodes d'hydrogénation différentes ont été comparées. La méthode *ex situ* repose sur le traitement de la surface par un plasma micro-onde d'hydrogène atomique. La méthode *in situ* est réalisée à l'intérieur de l'expérience ultravide par exposition à une pression partielle d'hydrogène activé en faisant couler du dihydrogène H_2 sur un filament de tungstène chaud. La première méthode résulte en une hydrogénation totale de la surface de diamant, ainsi qu'en l'élimination des phases de carbone amorphe entre les cristallites de diamant par l'hydrogène atomique corrosif. Toutes les espèces sont alors hybridées sp^3 . La seconde méthode, quant à elle, induit une hydrogénation moins importante de la surface, qui présente quelques centres carbone hybridés sp^2 , caractéristiques de la reconstruction de la surface ou de la présence de défauts amorphes en surface. De plus, elle résulte en l'adsorption de groupements aliphatiques sp^3 $-\text{CH}_x$ ($x = 1 - 3$) sur la surface de diamant. Ces espèces hydrogénées ne présentent pas la même stabilité thermique que les liaisons $\text{C}_{\text{diam}}-\text{H}$ (stables jusqu'à 900°C) et se muent en phase carbonée sp^2 amorphe pour des températures supérieures à 600°C .

- La surface a été irradiée par des ions Ar^+ de 1 keV afin d'induire des défauts importants dans l'organisation atomique. Les dommages induits consistent principalement en la désorption de l'hydrogène des phases diamant, ainsi qu'en la formation de phases amorphes présentant un fort caractère sp^2 et sp . La surface résultante est stable jusqu'à 600°C , et s'amorphise totalement pour des températures supérieures alors que le diamant est stable jusqu'à 900°C . L'organisation atomique du diamant ne peut ensuite plus être restaurée par chauffage et hydrogénation.

II.2 Etude par ESD

De la même façon que dans le cas des molécules, les électrons de basse énergie (0-40 eV) peuvent induire la dissociation de liaisons surface – adsorbats et la désorption d'ions négatifs. La rupture de ces liaisons induit la formation locale de liaisons pendantes très réactives à la surface, qui peuvent intervenir dans les réactions de chimisorption menées par électrons. Les processus de dissociation sont les mêmes que dans les systèmes moléculaires. Dans le cas des expériences d'ESD, les ions négatifs détectés sont formés soit par attachement électronique dissociatif, soit par dissociation dipolaire à plus haute énergie. L'étude ESD de la surface de diamant hydrogéné permet ainsi de connaître les dissociations induites par

électrons et d'identifier des processus pouvant intervenir dans les réactions de fonctionnalisation.

Les expériences de désorption stimulée sur le diamant hydrogéné ont été réalisées avec l'appareil « électron-solide » du laboratoire (enceinte ESD décrite dans le chapitre II, §II) antérieurement à cette thèse [17]. Dans ces expériences, la formation d'ions H⁻ induite par les électrons de 0 à 45 eV a été étudiée. Les rendements totaux d'ions désorbés, leurs distributions d'énergie cinétique ainsi que les spectres à énergie résiduelle fixe (SERF) ont été obtenus, permettant de connaître avec précision les mécanismes de dissociation impliqués en fonction de l'énergie incidente des électrons. Les distributions d'énergie cinétique des ions H⁻ pour plusieurs énergies incidentes sont présentées dans la figure II.2.

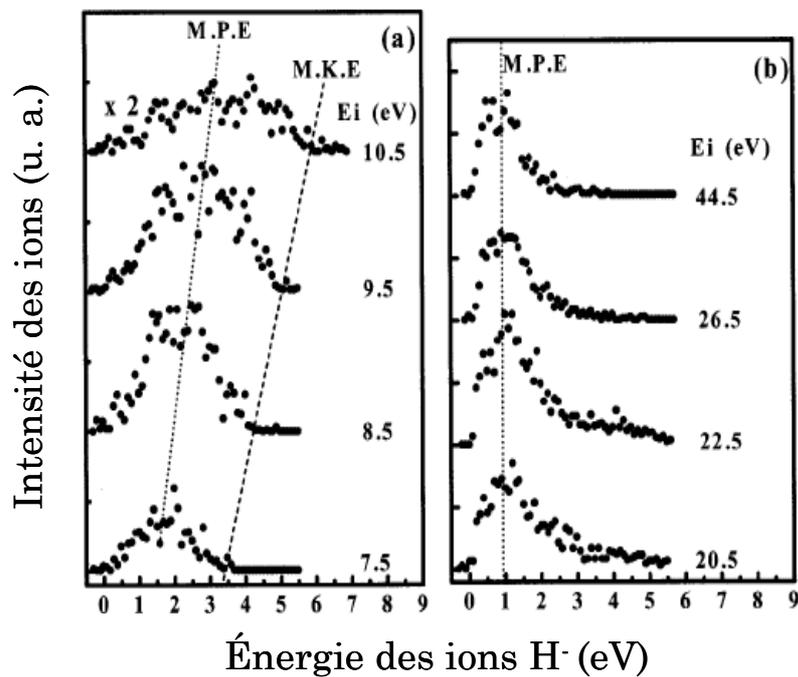


Figure II.2 : Distribution d'énergie cinétique des ions H⁻ formés par impact électronique par ESD de la surface de diamant hydrogéné à différentes valeurs d'énergie incidente E_i [17].

Deux régimes de dynamique de désorption des ions H⁻ ont été observés dans deux domaines distincts d'énergie incidente d'électrons : à $7,5 \text{ eV} < E_i < 10,5 \text{ eV}$ (a) et à $E_i > 20 \text{ eV}$ (b). Dans le cas (a), les distributions sont larges et les énergies cinétiques maximale et plus probable (respectivement MKE et MPE sur la figure) varient linéairement avec l'énergie incidente. Dans le cas (b), les distributions sont dominées par un pic centré à $\sim 1 \text{ eV}$, dont le maximum et la largeur varient peu avec l'énergie incidente. Une contribution de faible intensité est également observée à plus haute énergie ($\sim 4 \text{ eV}$) des ions, principalement autour de 22 eV d'énergie incidente. Afin d'obtenir le rendement d'ions H⁻ formés par impact électronique, le signal des ions a été intégré sur un domaine donné d'énergie cinétique en fonction de l'énergie des électrons incidents (figure II.3). La grandeur

ainsi obtenue est proportionnelle à la section efficace de formation des ions dans la géométrie d'étude. Trois processus différents interviennent dans la production d'ions H⁻ : deux processus résonants centrés respectivement à 8-9 eV et 22 eV et un non-résonant à partir de 14 eV. La première résonance à ~ 9 eV est attribuée à un processus d'AED direct où l'état transitoire est un état résonant à cœur excité. La formation des ions H⁻ par AED autour de 10 eV est souvent observée pour des chaînes hydrocarbonées saturées condensées de différentes longueurs. L'analogie avec le diamant suggère que les liaisons C_{diam}—H impliquées ont la même configuration que les liaisons C—H *sp*³ des hydrocarbures saturés. Ceci est effectivement confirmé par l'observation de la signature vibrationnelle de CH_x *sp*³ dans les spectres de perte d'énergie présentés dans le paragraphe II.1 de ce chapitre.

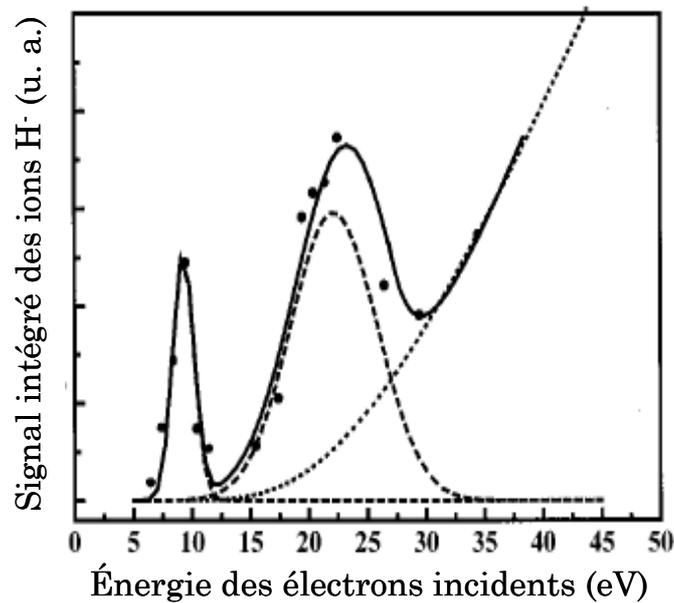


Figure II.3 : Signal intégré des ions H⁻ en fonction de l'énergie incidente des électrons. Les lignes hachurées sont les déconvolutions des structures observées et sont présentées pour guider la lecture du graphique [17].

Le processus non-résonant observé à partir de 14 eV est quant à lui attribué à la dissociation dipolaire. Enfin, le processus à 22 eV est attribué à l'attachement indirect des électrons à la résonance située à 9 eV après qu'ils aient perdu une énergie de 13 eV. Cette énergie correspond à une transition électronique interbande entre la bande de valence et une bande de conduction à haute énergie.

La signature vibrationnelle de la surface de diamant hydrogéné polycristallin est connue. Chaque contribution dans le spectre de perte d'énergie a pu être identifiée et attribuée, soit à des vibrations de surface impliquant les terminaisons $C_{\text{diam}}\text{—H}$, soit à des vibrations du réseau des atomes de carbone, ayant un caractère « volume » prononcé. Les configurations des espèces CH_x appartenant aux défauts de la surface (phases non-diamant) ont été identifiées et, si la nature exacte de ces défauts reste à déterminer, on connaît leur contribution aux spectres de perte d'énergie. Les électrons de basse énergie peuvent induire la dissociation des liaisons C—H de surface pour mener à la formation d'ions H^+ par le biais d'un processus AED direct à 8 – 9 eV et indirect à 22 eV, ainsi que par le processus non-résonant de dissociation dipolaire à partir de 14 eV. La formation de ces ions induit l'apparition à la surface de liaisons pendantes très réactives pouvant intervenir dans les mécanismes de fonctionnalisation induite par électrons.

III- Fonctionnalisation induite du diamant hydrogéné par impact d'électrons de basse énergie

Les électrons de basse énergie peuvent être employés pour réaliser des réactions surface – adsorbat et conduire à la fonctionnalisation des surfaces par des atomes ou groupements chimiques. Les réactions induites par photons X ou UV a en effet montré que les électrons jouaient un rôle important en tant qu'électrons secondaires [18,19], en particulier en activant les espèces adsorbées par le biais de l'attachement électronique dissociatif. La fonctionnalisation de la surface de silicium hydrogéné a également été réalisée par irradiation d'électrons de basse énergie dans des films de CF₄ et de H₂O condensés en surface de silicium hydrogéné [20,21]. Le rôle de l'attachement électronique dissociatif dans la fluorination et l'oxydation du silicium a été mis en évidence. Le caractère résonant et sélectif de ce processus de dissociation permet ainsi de ne former dans le film moléculaire déposé en surface que des espèces actives données pour une valeur de l'énergie incidente, et ouvre ainsi la voie à la fonctionnalisation contrôlée des surfaces de semi-conducteurs. Les expériences de fonctionnalisation menées jusqu'à maintenant ne consistaient qu'en le greffage d'atomes ou de groupements –CF₃ en surface. L'étude présentée dans cette partie porte sur la fonctionnalisation induite de la surface de diamant hydrogéné polycristallin par des groupements organiques. Le greffage de fonctions organiques en surface permet par la suite de réaliser des traitements chimiques du substrat fonctionnalisé pour obtenir des ancrés chimiques complexes adaptées à l'utilisation souhaitée de la surface modifiée.

III.1 Protocole expérimental de la fonctionnalisation des surfaces de semi-conducteurs induite par électrons de basse énergie

La fonctionnalisation des substrats de semi-conducteurs par des groupements chimiques est réalisée suivant le principe schématisé dans la figure III.1 :

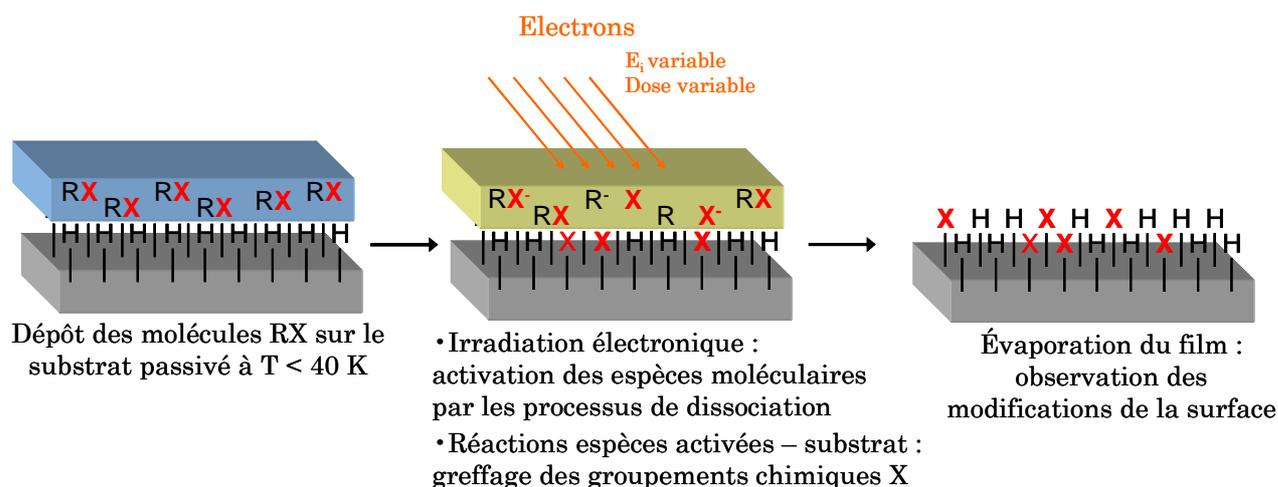


Figure III.1 : Principe de la fonctionnalisation des surfaces induite par électrons de basse énergie

Les molécules contenant le groupement chimique à greffer X sont déposées sur le substrat passivé (hydrogéné dans notre cas) à basse température ($T < 40$ K) suivant le protocole de dépôt décrit dans le chapitre II. Le système est ensuite soumis à une irradiation électronique d'énergie et de dose définies afin de former les espèces réactives susceptibles de réagir avec la surface en formant une liaison covalente surface—X. Les liaisons ainsi formées doivent être stables à température ambiante (chimisorption). L'évaporation du film moléculaire est réalisée par une augmentation brusque de la température (« flash » de température), permettant l'étude de la surface modifiée. Les modifications chimiques induites en surfaces sont sondées par spectroscopie HREEL afin de mettre en évidence les modes de vibration caractéristiques des groupements X chimisorbés.

En pratique, l'étude de la fonctionnalisation se fait en plusieurs étapes (figure III.2) :

- L'état de la surface doit être connu avant le dépôt du film moléculaire et sa modification chimique. Avant chaque étude, la surface est nettoyée et passivée par hydrogénation. La qualité de l'hydrogénation est vérifiée par spectroscopie HREEL, et le spectre de référence caractéristique de la surface avant fonctionnalisation est obtenu en vue de sa modification chimique.

- Une fois le dépôt de molécules réalisé, un spectre de perte d'énergie est enregistré de façon à vérifier la nature des molécules (identification vibrationnelle des molécules présentes) et la pureté du film déposé.

- Avant de procéder à l'irradiation par les électrons, le film de molécule est évaporé puis on vérifie par HREELS que le spectre de la surface obtenu est identique au spectre de la surface avant le dépôt. En effet, une fois la surface préparée, le dépôt des molécules ne doit

pas donner lieu à une quelconque réaction de chimisorption spontanée car on ne veut induire la réaction que par l'irradiation électronique et non par processus catalytique.

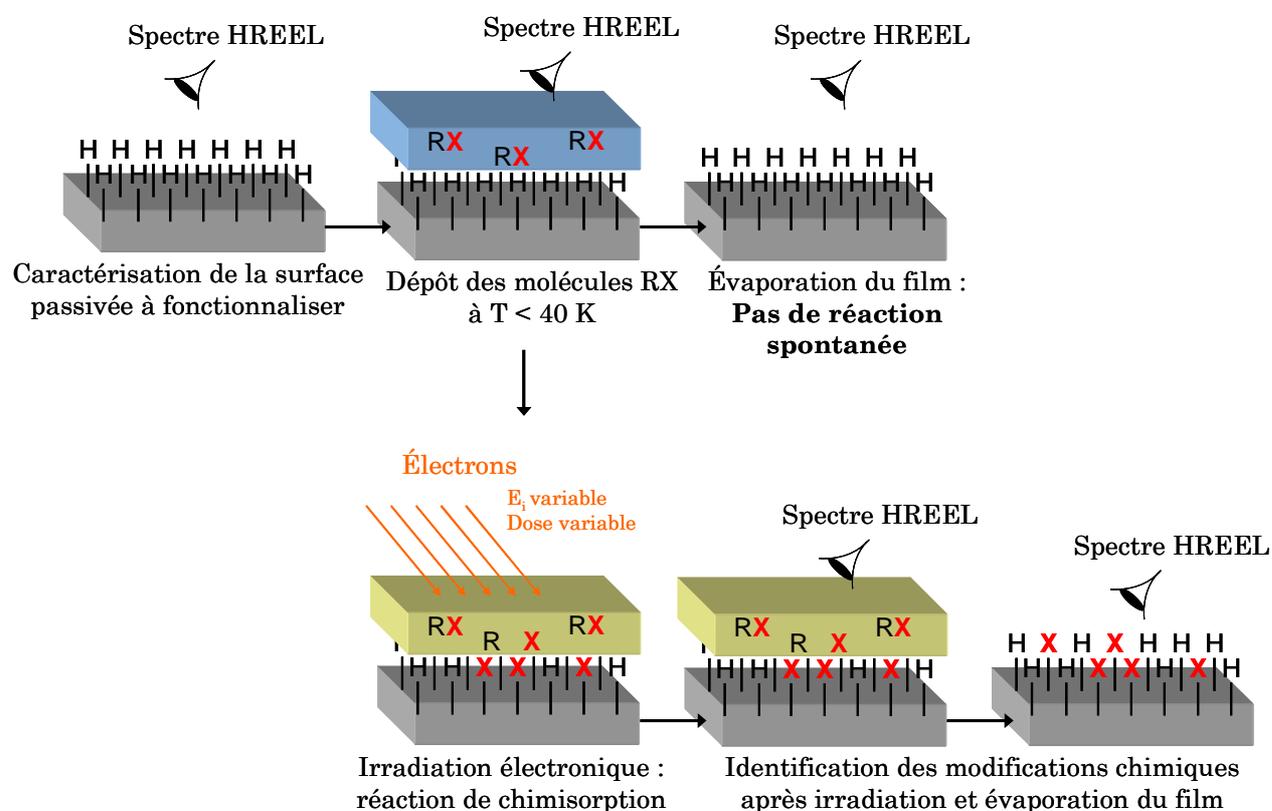


Figure III.2 : Protocole expérimental d'étude de la fonctionnalisation induite

- On procède à l'irradiation par les électrons de basse énergie du film de molécule à énergie et dose choisies. L'énergie de l'irradiation est choisie en fonction des processus de dissociation existant dans les molécules ainsi qu'à la surface du substrat. Ces processus de dissociation doivent ainsi être connus. Dans le cas où ceux-ci n'auraient pas été observés, on utilise le spectromètre ESD afin d'étudier la formation d'ions induits par dissociation dans les films ou à la surface.

- Enfin, une fois l'irradiation effectuée et le film évaporé, la surface est sondée par HREELS. Le spectre obtenu est comparé avec le spectre de la surface obtenu juste après préparation afin d'identifier les modifications chimiques induites par l'irradiation. La nature des modifications est ensuite analysée d'après leurs signatures vibrationnelles. Les mécanismes de réaction sont étudiés en considérant les espèces formées lors de l'irradiation, l'effet de la dose...

III.2 Fonctionnalisation du diamant hydrogéné par irradiation d'acétonitrile CH₃CN condensé

Lors de cette thèse, la fonctionnalisation de la surface de diamant hydrogéné par des groupements organiques induite par les électrons de basse énergie a été étudiée. Nous nous sommes en particulier intéressés à la chimisorption contrôlée de groupements chimiques organiques, le but étant d'explorer la possibilité de greffer une fonction nitrile C≡N. Cette fonction chimique, une fois greffée au substrat, peut en effet être aisément convertie en fonction acide carboxylique –COOH par hydrolyse en milieu acide ou basique, ou en fonction amine –NH₂ par action d'un réducteur hydrogéné comme LiAlH₄ [22].

Pour ce faire, un film d'acétonitrile CH₃—C≡N a été déposé sur la surface de diamant hydrogéné polycristallin, puis irradié de façon à former des espèces réactives à proximité de la surface susceptibles de se lier de façon covalente avec le substrat. Le protocole d'étude précédemment décrit a été employé afin d'étudier les modifications chimiques de la surface induites par les électrons. Les processus de dissociation induits par impact d'électrons de la molécule étant connus en phases gaz et condensée, nous avons pu proposer un mécanisme de réaction à partir de la connaissance des fragments formés en fonction de l'énergie des électrons. Dans un premier temps, ces processus de dissociation induite ainsi que le spectre vibrationnel du film d'acétonitrile seront présentés, puis, les résultats obtenus concernant la fonctionnalisation de la surface ainsi que les mécanismes impliqués seront montrés et discutés.

a) CH₃CN condensé : mécanismes de dissociation en phases gaz et condensée

Les mécanismes de dissociation de la molécule de CH₃CN induits par les électrons de faible énergie ont été étudiés en phase gaz par Heni et Illenberger [23] puis plus récemment par Sailer et collaborateurs [24]. Ces derniers auteurs ont étudié la formation des fragments anioniques formés par impact d'électrons de 0 à 10 eV sur les molécules de CH₃CN en phase gaz sous une pression de $\sim 1.10^{-6}$ Torr. Dans cette expérience, les électrons incidents sont produits par un monochromateur trochoïdal et les ions sont détectés par un spectromètre de masse quadripolaire. Les ions formés ayant une faible énergie cinétique, ils ont pu être détectés sans utiliser un fort champ d'extraction. Les sections efficaces de formation des ces ions négatifs ont ainsi pu être obtenus en comparant l'intensité du signal de chaque ion formé avec celui des ions Cl⁻ issus de CCl₄ obtenu dans les mêmes conditions expérimentales et dont la section efficace de formation est connue. Les résultats de l'étude sont représentés dans la figure III.3.

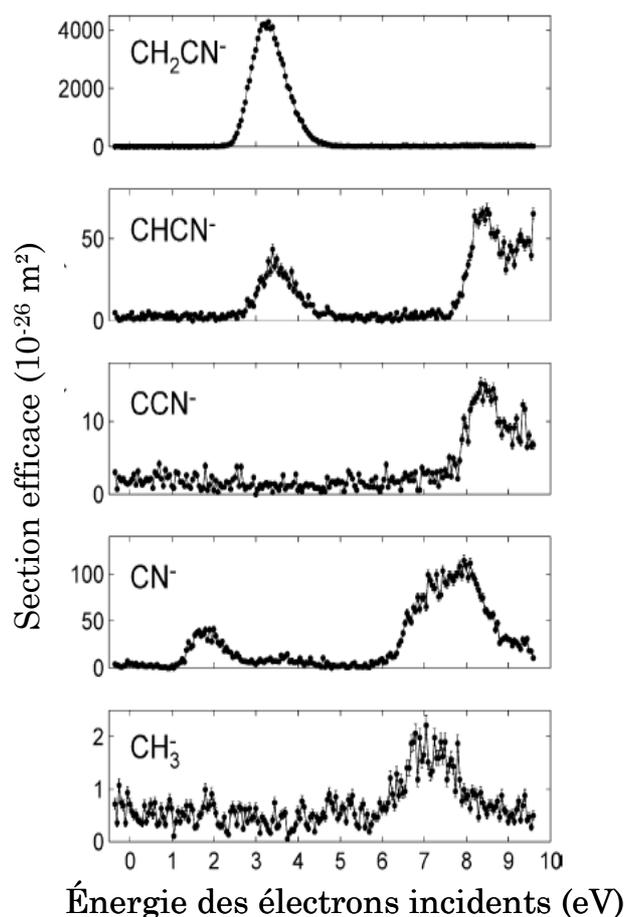


Figure III.3 : Sections efficaces de formation des ions négatifs induite par impact électronique sur CH_3CN en phase gaz [24].

D'après les valeurs des sections efficaces de formation des ions négatifs déterminées par les auteurs, le processus de dissociation le plus efficace dans la gamme d'énergie 0 – 10 eV mène la formation de l'ion $[\text{CH}_2\text{CN}]^-$. La section efficace de ce processus résonant aux alentours de 3,2 eV est en effet plus importante d'au moins un ordre de grandeur que celles des autres voies dissociatives. Il est à noter que ces processus de dissociation, étudiés en phase gaz, sont également actifs en phase condensée. Néanmoins, les résonances seront abaissées d'environ 1 eV sous l'influence du potentiel attractif de polarisation [25].

L'étude par ESD des ions négatifs formés par impact électronique sur un film de CD_3CN condensé a également été réalisée dans l'équipe [26]. Dans le cas de la phase condensée, les seuls ions détectés seront ceux formés avec assez d'énergie cinétique pour vaincre le potentiel de polarisation et être éjectés dans le vide. Dans le cas de l'attachement électronique dissociatif, l'énergie cinétique d'un fragment formé est proportionnelle au facteur $(1 - \beta)$,

avec $\beta = \frac{m_D}{m_{\text{CD}_3\text{CN}}}$ sa masse réduite (cf. chapitre I équation 19). Ainsi, même si les processus de dissociation observés en phase gaz sont actifs en phase condensée, seuls les ions

les plus légers seront détectés. Dans le cas d'un film de CD_3CN , seuls les ions D^- sont observés en ESD. Les résultats sont présentés dans la figure III.4.

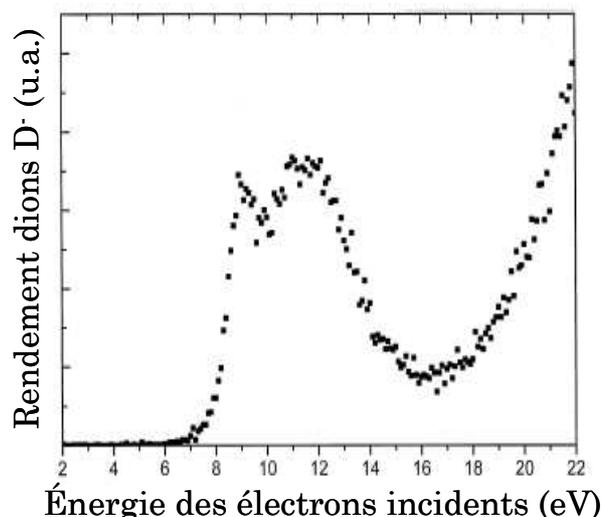


Figure III.4 : Spectre de rendement d'ions D^- issus de l'impact électronique sur un film de 8 ML de CD_3CN condensé sur un substrat de platine [26].

Les ions D^- sont formés par AED pour des énergies entre 7 et 14 eV puis par dissociation dipolaire pour des énergies supérieures. Les ions H^- n'ont pas été observés dans l'étude de CH_3CN en phase gaz car le spectromètre de masse quadripolaire ne permet pas de détecter les ions légers d'énergie cinétique importante.

Les voies de dissociation ouvertes par impact d'électrons de basse énergie dans CH_3CN sont connues ainsi que les fragments formés en fonction de l'énergie incidente des électrons. Pour des énergies incidentes inférieures à 7 eV, le mécanisme de dissociation principal conduit à la formation de l'ion $[\text{CH}_2\text{CN}]^-$ à environ 2 eV en phase condensée. La fonctionnalisation de la surface de diamant à cette énergie est donc corrélée à la formation de cet ion, ce qui permet d'établir un mécanisme de réaction.

b) Spectre de perte d'énergie de CH_3CN condensé

L'étude vibrationnelle par HREELS de la surface de diamant hydrogéné polycristallin (substrat support) a fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Il est également nécessaire d'obtenir et d'attribuer avec précision le spectre vibrationnel de perte d'énergie de CH_3CN condensé. La figure III.5 présente les spectres de perte d'énergie de la surface de diamant polycristallin hydrogéné *in situ* (a) avant et (b) après le dépôt de 2 ML de CH_3CN à 35 K.

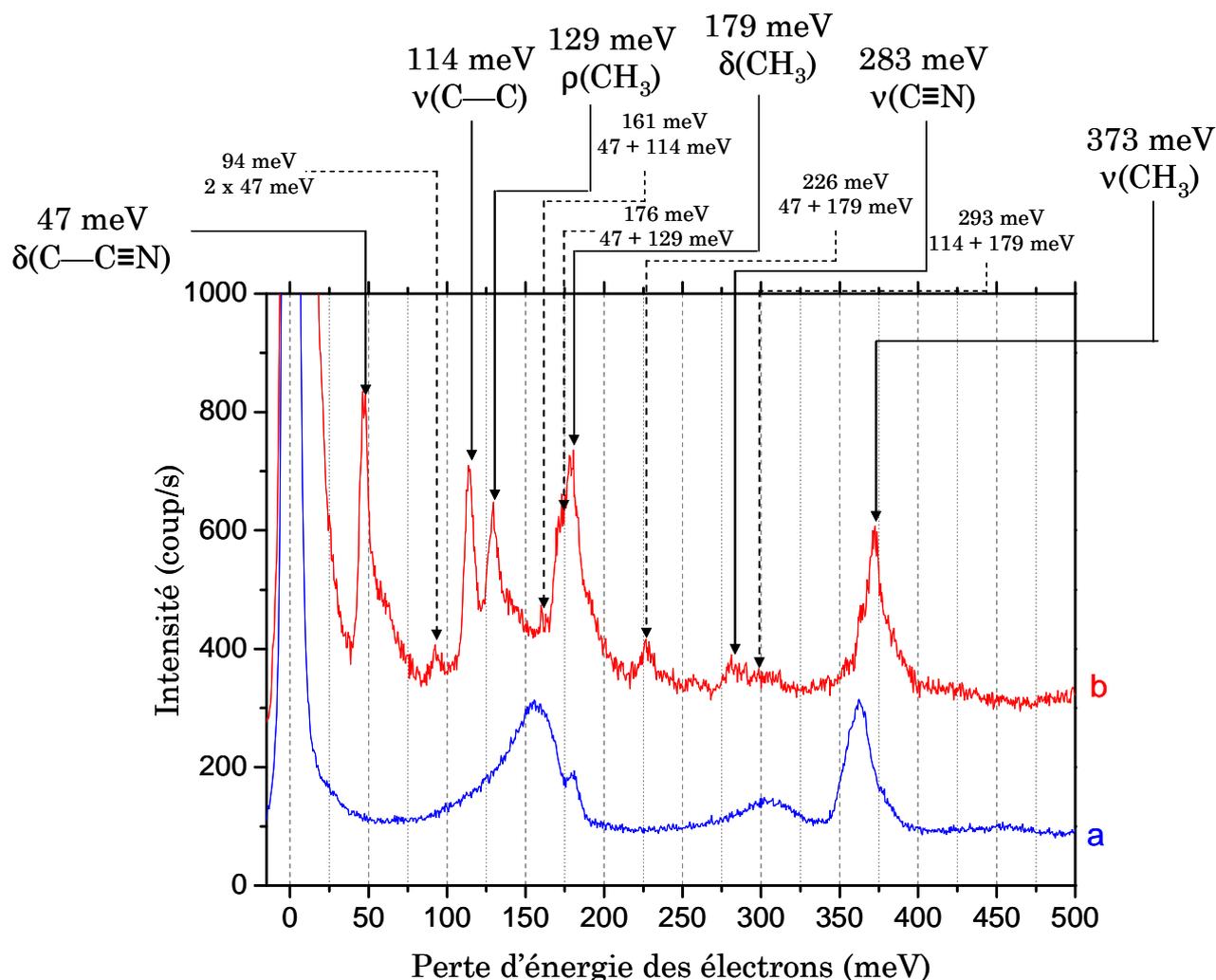


Figure III.5 : Spectres de perte d'énergie de (a) la surface de diamant polycristallin après hydrogénation *in situ* et (b) après le dépôt de 2 ML de CH_3CN à 35 K. Les spectres ont été enregistrés à 5 eV.

Le spectre (a) présente les pertes d'énergie caractéristiques de la surface de diamant polycristallin hydrogéné *in situ* très semblable au diamant nanocristallin (*cf.* chapitre II §III), à savoir une large structure centrée sur 155 meV et sa première harmonique à 300 meV, attribuées aux vibrations de déformation des groupements CH_x de surface ainsi qu'à la vibration de réseau C—C et la perte d'énergie centrée sur 362 meV associée aux vibrations d'élongation C—H des hydrides. Après le dépôt du film de 2 monocouches de CH_3CN , les pertes d'énergie du substrat de diamant ne sont plus observées, le HREELS étant très sensible à la surface des systèmes sondés. Le spectre vibrationnel obtenu (b) correspond uniquement au spectre de vibration de CH_3CN condensé. Plusieurs études vibrationnelles ont été réalisées en phase gaz par spectroscopie Raman [27] ainsi qu'en phase condensée (multicouches) par HREELS sur des substrats de platine [28] et de silicium [29,30]. Les modes de vibration observés dans le spectre (b) ont été attribués d'après ces études et sont présentés dans la figure

III.5 : le pic à 47 meV correspond à la vibration de déformation angulaire de la chaîne C—C≡N de la molécule et celui à 114 meV est associé à la vibration d'élongation C—C. On observe à 129, 179 et 373 meV les vibrations associées au groupement méthyle (—CH₃) de la molécule, respectivement les modes de basculement (« rocking »), de déformation angulaire et d'élongation. Ces deux derniers modes, $\delta(\text{CH}_3)$ et $\nu(\text{CH}_3)$, ont en réalité deux composantes, une symétrique et une asymétrique, qui ne peuvent être résolues en spectroscopie HREEL (résolution de ~ 6 meV) du fait du trop faible écart énergétique entre les deux. Enfin, on observe à 283 meV un pic large et peu intense attribué à la vibration d'élongation de la liaison C≡N. Les autres pics observés dans le spectre à 94, 161, 176, 226 et 293 meV correspondent quant à eux à des électrons ayant induit des excitations multiples, et sont repérés dans la figure III.5 par des pointillés.

c) Modification de la surface de diamant induite par électrons de 2 eV

La surface de diamant hydrogéné recouverte de 2 ML de CH₃CN a été irradiée avec des électrons de 2 eV. La figure III.6 représente (a) le spectre initial du diamant après hydrogénation, (b) après dépôt de 2 ML de CH₃CN, (c) après irradiation avec des électrons de 2 eV pour une dose de 10^{16} e⁻/mm² et (d) après un flash en température (400 K) de la surface irradiée afin d'évaporer le film de CH₃CN encore physisorbé. Les spectres (a) et (b) ont été discutés dans le paragraphe précédent.

Après irradiation par des électrons de 2 eV, le spectre (c) est assez peu modifié par rapport au spectre (b). Mis à part un changement d'intensité relative entre les différents pics, on n'observe ni apparition, ni disparition de modes de vibration. La surface est toujours recouverte du film de CH₃CN qui paraît peu modifié par l'irradiation électronique.

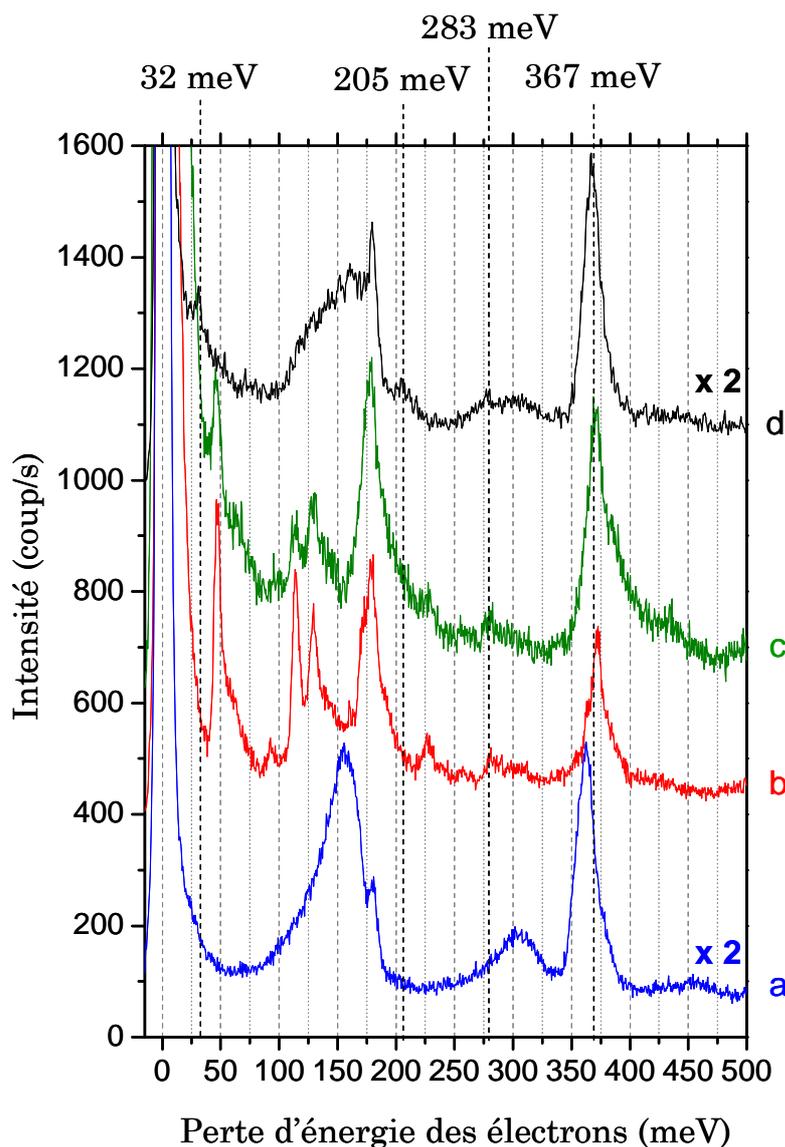


Figure III.6 : Spectre de perte d'énergie (a) de la surface initiale de diamant hydrogéné, du film de CH_3CN après dépôt (b) après irradiation à 2 eV avec une dose de $10^{16} \text{ e}^-/\text{mm}^2$ (c) et après un flash à 400 K (d). Les spectres (a) et (d) ont été multipliés par 2 pour faciliter l'observation des structures. Tous les spectres ont été obtenus à $E_0 = 5 \text{ eV}$

La montée brusque en température jusqu'à 400 K permet l'élimination des espèces physisorbées sur la surface. Le film irradié est évaporé et le spectre de perte d'énergie obtenu (d) correspond aux espèces chimisorbées sur le substrat de diamant. Ce spectre présente des différences significatives par rapport au spectre du diamant obtenu après hydrogénation (a) ainsi qu'à celui de CH_3CN condensé (b). Les pertes à 47, 114 et 129 meV de CH_3CN condensé ne sont plus observées, alors que la vibration à 283 meV relative à l'élongation $\text{C}\equiv\text{N}$ est toujours visible. De même, on observe par rapport au spectre du diamant hydrogéné un déplacement du pic relatif aux élongations $\text{C}-\text{H}$, centré à 362 meV dans le cas du diamant et à 367 meV dans le cas de la surface modifiée. De plus, le pic à 180 meV est plus prononcé et

domine à présent la structure centrée à 150 meV. Enfin, deux nouveaux modes de vibrations apparaissent à 32 et à 205 meV qui n'existent ni dans le spectre de CH₃CN, ni dans celui du diamant hydrogéné. Ce dernier mode est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons C=C ou C=N [29-32].

L'observation de ces structures dans le spectre de perte d'énergie de la surface, après irradiation à 2 eV et évaporation du film irradié, suggère que des espèces possédant des liaisons C=C ou C=N et C≡N sont chimisorbées sur le substrat de diamant hydrogéné. D'après les études ESD effectuées sur la surface de diamant hydrogéné (figure II.2), seuls des électrons d'énergie supérieure à 4,5 eV peuvent induire des dissociations en surface et induire la désorption d'ions H⁻. De plus, la condensation et l'évaporation dans les mêmes conditions, sans irradiation préalable, d'un film de CH₃CN de 2 ML déposé sur le diamant hydrogéné ne conduit à aucune modification du spectre de perte d'énergie du substrat. Les modifications observées dans le spectre (d) de la figure III.6 doivent ainsi être associées à une réaction de chimisorption entre une espèce formée par impact électronique dans le film de CH₃CN à 2 eV et les terminaisons C—H du diamant hydrogéné.

A 2 eV d'énergie incidente, il a précédemment été montré que, en phase condensée, la principale réaction induite par les électrons dans le film de CH₃CN est le processus d'attachement électronique dissociatif menant à la formation de l'ion moléculaire [CH₂CN]⁻ et d'un radical H. Le mécanisme proposé de la réaction de fonctionnalisation observé prend ainsi en compte l'interaction entre cet anion et le radical H avec la surface de diamant hydrogéné. La figure III.7 représente de façon schématique ce mécanisme. Le radical H formé par le processus d'AED réagit avec les terminaisons C—H du diamant pour former du H₂, laissant à la surface une liaison pendante très réactive. Ce processus d'abstraction de l'hydrogène résultant en la formation de H₂ est un phénomène connu et étudié dans le cas des surfaces de diamant [12] et de silicium [33] exposées à un plasma d'hydrogène atomique. Dans notre cas, la molécule de H₂ après formation est émise dans le vide, sa température de condensation étant trop basse (3,2 K à 10⁻¹⁰ Torr) pour que l'on puisse le piéger pendant l'irradiation. L'ion moléculaire [CH₂CN]⁻ peut quant à lui être décrit par deux formes mésomères, montrant que la charge négative portée par l'ion est délocalisée sur les atomes C et N terminaux de l'anion. Il peut ainsi réagir par recombinaison associative avec la liaison pendante de la surface pour former une liaison covalente, soit avec le C, soit avec le N. L'électron est, dans ce cas, évacué dans la surface ou émis dans le vide. Les pics du spectre de perte d'énergie de la surface modifiée (figure III.6d) observés à 32, 180, 200 et 283 meV correspondent alors respectivement à l'élongation C_{diam}—(CH₂CN), à la déformation angulaire δ(CH₂) (vibration en ciseaux), aux élongations ν(C=C) et ν(C=N) et enfin à l'élongation ν(C≡N).

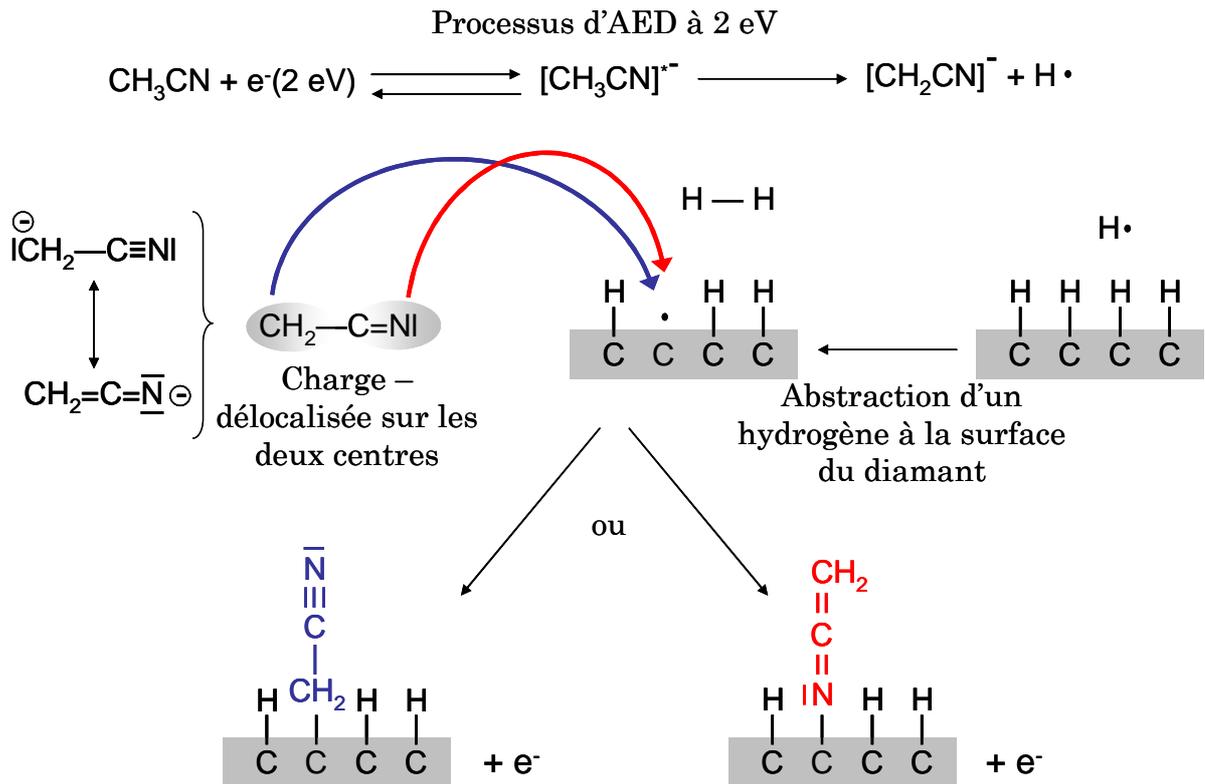


Figure III.7 : Schéma du mécanisme proposé pour la fonctionnalisation du diamant hydrogéné induit par les électrons de 2 eV

En considérant les valeurs suivantes pour les énergies de dissociations $D(\text{C}_{\text{diam}}-\text{H}) = 4,3 \text{ eV}$ [17], $D(\text{C}-\text{C}) = 3,2 \text{ eV}$, $D(\text{C}-\text{N}) = 2,9 \text{ eV}$ et $D(\text{H}-\text{H}) = 4,4 \text{ eV}$ [34] et l'affinité électronique $\text{AE}(\text{CH}_2\text{CN}) = 1,5 \text{ eV}$ [24], le mécanisme proposé est exothermique de 1,5 eV et 1,8 eV respectivement dans les cas d'une liaison par le C ou par le N terminal de CH_2CN à la surface de diamant.

d) Modification induite de la surface de diamant par électrons de plus haute énergie

La fonctionnalisation du diamant hydrogéné a également été étudiée pour des énergies supérieures à 2 eV, en utilisant le même protocole expérimental. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.8, où figurent en particulier les spectres obtenus après l'irradiation par des électrons de 8 et 13 eV d'un film de 2 ML de CH_3CN condensé sur le diamant hydrogéné suivi d'une évaporation du film à 400 K.

On remarque que l'irradiation à ces deux énergies conduit également à la chimisorption d'espèces sur le diamant hydrogéné caractérisées par les modes $\nu(\text{C}=\text{C})$ et $\nu(\text{C}=\text{N})$ à 205 meV, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ à 283 meV et le déplacement des vibrations d'élongation $\nu(\text{C}-$

H) vers 377 meV. Cependant, contrairement aux résultats obtenus après l'irradiation à 2 eV, les pertes d'énergie associées au diamant hydrogéné sont clairement observées. En particulier, à 13 eV (spectre (d)), on observe dans la zone des elongations C—H une contribution à 362 meV correspondant au $\nu(\text{C—H})$ du diamant hydrogéné *in situ* (spectre (a)). Nous pouvons déduire de ce constat que la fonctionnalisation de la surface de diamant à 8 et 13 eV est partielle, bien que la dose d'irradiation utilisée soit la même que dans le cas de l'irradiation à 2 eV.

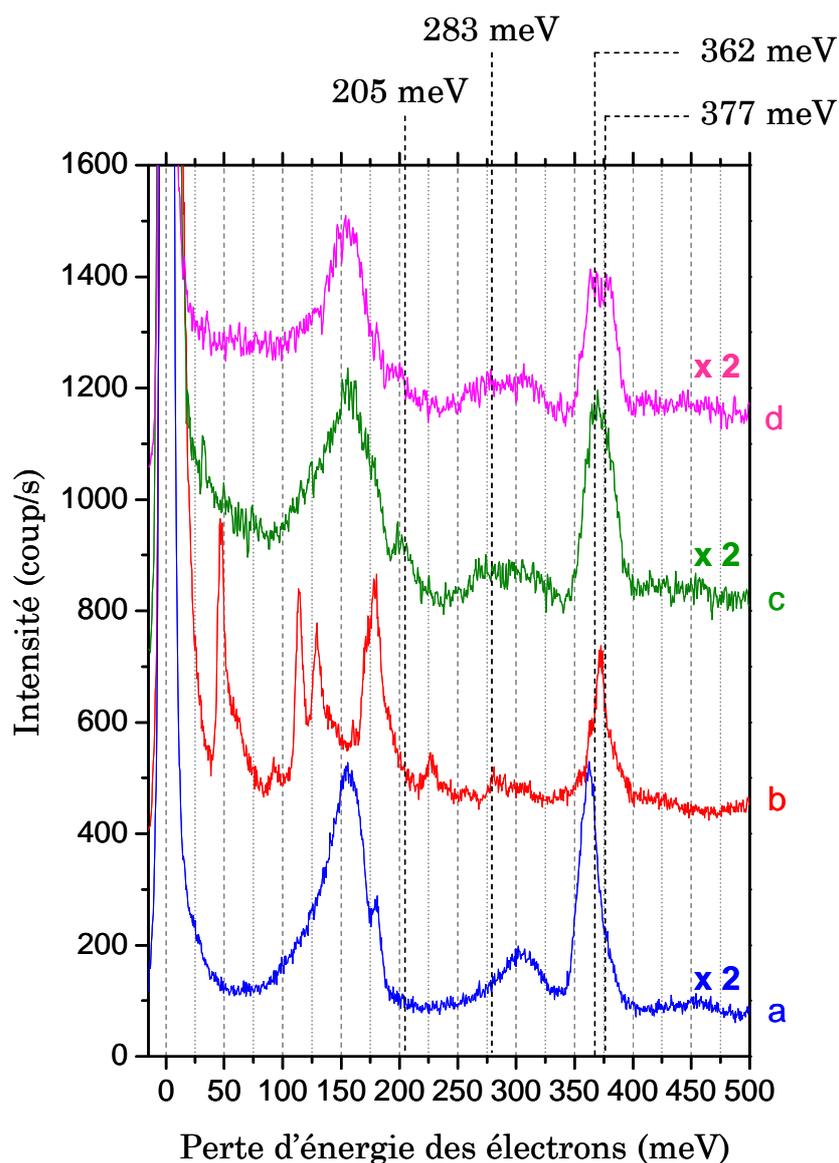


Figure III.8 : Spectres de perte d'énergie de la surface (a) après hydrogénation, (b) après le dépôt de 2 ML de CH_3CN à 35 K, après irradiation et évaporation du film à 400 K (c) à 8 eV et (d) à 13 eV. Les spectres (a), (c) et (d) ont été multipliés par deux pour améliorer leur lisibilité. L'ensemble des spectres a été obtenu avec 5 eV d'énergie incidente.

Pour les énergies 8 et 13 eV, plusieurs processus de dissociation sont accessibles, à la fois dans le film de CH₃CN (figures III.3 et III.4), mais également à la surface du diamant hydrogéné (figure II.2). L'établissement dans ces cas du mécanisme de réaction devient alors très difficile au vu du nombre de précurseurs possibles.

e) Conclusion et perspectives

En conclusion, nous avons montré que l'irradiation par des électrons de basse énergie d'un film de CH₃CN condensé sur un substrat de diamant hydrogéné peut induire la fonctionnalisation de la surface. En particulier, à 2 eV d'énergie incidente, le processus d'attachement électronique dissociatif permet la formation et l'attachement efficace de groupements (CH₂CN) à la surface par le carbone ou l'azote terminal. Le caractère résonant et sélectif du processus d'AED à 2 eV nous a permis, à partir de la connaissance des précurseurs à la réaction : [CH₂CN]⁻ et le radical H, de remonter au mécanisme de chimisorption induite. De façon plus générale, cette étude montre que les électrons de basse énergie peuvent être employés comme agent de la fonctionnalisation des surfaces de semi-conducteur par des groupements organiques. La nature sélective des processus de dissociation induits par ces électrons ouvre la voie vers le contrôle des réactions de fonctionnalisation.

Des perspective directes à ce travail seraient de reproduire ces réactions de fonctionnalisation des surfaces sur d'autres substrats de semi-conducteur, comme le silicium, ainsi que le greffage contrôlé d'autres groupements chimiques fonctionnels, tels que la fonction amine -NH₂ ou le groupement carboxyle -COOH. En effet, une étude récente menée par Ushizawa et collaborateurs [35] a montré que la surface de diamant fonctionnalisée par des fonctions acide carboxylique -COOH pouvait, après un traitement chimique, être utilisée comme support d'immobilisation covalente de doubles brins d'ADN. L'immobilisation de cette molécule complexe sur des solides peut d'une part mener à des applications biotechnologiques et d'autre part faciliter l'étude et la compréhension des processus biologiques impliquant l'ADN.

Références

- [1] Bent S.F., *Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces: principles, examples, applications and prospects*, Surface Science (2002). **500**, 879-903
- [2] Yang W.S., Auciello O., Butler J.E., Cai W., Carlisle J.A., Gerbi J., Gruen D.M., Knickerbocker T., Lasseter T.L., Russell J.N., Smith L.M., et Hamers R.J., *DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates*, Nature Materials (2002). **1**, 253-257
- [3] Hartl A., Schmich E., Garrido J.A., Hernando J., Catharino S.C.R., Walter S., Feulner P., Kromka A., Steinmuller D., et Stutzmann M., *Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications*, Nature Materials (2004). **3**, 736-742
- [4] Kern G. et Hafner J., *Ab initio calculations of the atomic and electronic structure of clean and hydrogenated diamond (110) surfaces*, Physical Review B (1997). **56**, 4203 - 4210
- [5] Hoffman A., Petravik M., Comtet G., Heurtel A., Hellner L., et Dujardin G., *Photon-stimulated desorption of H^+ and H ions from diamond surfaces: Evidence for direct and indirect processes*, Physical Review B (1999). **59**, 3203-3209
- [6] Yokoyama M. et Ito T., *Dependence of the electron affinity of homoepitaxially grown CVD diamond on the amount of surface oxygen*, Applied Surface Science (2000). **162-163**, 457-463
- [7] Cui J.B., Ristein J., et Ley L., *Electron affinity of the bare and hydrogen covered single crystal diamond (111) surface*, Physical Review Letters (1998). **81**, 429-432
- [8] Knickerbocker T., Strother T., Schwartz M.P., Russell J.N., Butler J., Smith L.M., et Hamers R.J., *DNA-modified diamond surfaces*, Langmuir (2003). **19**, 1938-1942
- [9] Hamers R.J., Butler J.E., Lasseter T., Nichols B.M., Russell J.N., Tse K.Y., et Yang W.S., *Molecular and biomolecular monolayers on diamond as an interface to biology*, Diamond and Related Materials (2005). **14**, 661-668
- [10] Yang W.S., Baker S.E., Butler J.E., Lee C.S., Russell J.N., Shang L., Sun B., et Hamers R.J., *Electrically addressable biomolecular functionalization of conductive nanocrystalline diamond thin films*, Chemistry of Materials (2005). **17**, 938-940
- [11] Akhvediani R., Lior I., Michaelson S., et Hoffman A., *Nanometer rough, sub-micrometer-thick and continuous diamond chemical vapor deposition film promoted by a synergetic ultrasonic effect*, Diamond and Related Materials (2002). **11**, 545-549
- [12] Chin R.P., Huang J.Y., Shen Y.R., Chuang T.J., et Seki H., *Interaction of Atomic-Hydrogen with the Diamond C(111) Surface Studied by Infrared-Visible Sum-Frequency-Generation Spectroscopy*, Physical Review B (1995). **52**, 5985-5995

- [13] Thoms B.D. et Butler J.E., *HREELS Scattering Mechanism from Diamond Surfaces*, Physical Review B (1994). **50**, 17450-17455
- [14] Aizawa T., Ando T., Kamo M., et Sato Y., *High-Resolution Electron-Energy-Loss Spectroscopic Study of Epitaxially Grown Diamond (111) and (100) Surfaces*, Physical Review B (1993). **48**, 18348-18351
- [15] Kinsky J., Graupner R., Stammler M., et Ley L., *Surface vibrations on clean, deuterated, and hydrogenated single crystal diamond(100) surfaces studied by high-resolution electron energy loss spectroscopy*, Diamond and Related Materials (2002). **11**, 365-370
- [16] Lee S.T. et Apai G., *Surface Phonons and CH Vibrational-Modes of Diamond (100) and (111) Surfaces*, Physical Review B (1993). **48**, 2684-2693
- [17] Hoffman A., Laikhtman A., Ustaze S., Hamou M.H., Hedhili M.N., Guillotin J.-P., Le Coat Y., Billy D.T., Azria R., et Tronc M., *Dissociative electron attachment and dipolar dissociation of H electron stimulated desorption from hydrogenated diamond films*, Physical Review B (2001). **63**, 045401
- [18] Seo J.M., Harvey S.E., Chen Y., et Weaver J.H., *Initial stages of oxidation of Si(111) with condensed O₂ and N₂O at 20 K*, Physical Review B (1991). **43**, 11893-11902
- [19] Zhou X.-L., Zhu X.-Y., et White J.M., *Photochemistry at adsorbate/metal interfaces*, Surface Science Reports (1991). **13**, 73-220
- [20] Di W., Rowntree P., et Sanche L., *Energy-selective reaction of the hydrogen-passivated Si surface with carbon tetrafluoride via dissociative electron attachment*, Physical Review B (1995). **52**, 16618-16622
- [21] Klyachko D.V., Rowntree P., et Sanche L., *Dynamics of surface reactions induced by low-energy electrons - Oxidation of hydrogen-passivated Si by H₂O*, Surface Science (1997). **389**, 29-47
- [22] Vollhardt K.P.C. et Schore N.E., *Organic chemistry*, 2e ed. (W.H. Freeman and Company, New-York, 1994).
- [23] Heni M. et Illenberger E., *Electron attachment by saturated nitriles, acrylonitrile (C₂H₃CN), and benzonitrile (C₆H₅CN)*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes (1986). **73**, 127-144
- [24] Sailer W., Pelc A., Limao-Vieira P., Mason N.J., Limtrakul J., Scheier P., Probst M., et Mark T.D., *Low energy electron attachment to CH₃CN*, Chemical Physics letters (2003). **381**, 216-222
- [25] Sambe H., Ramaker D.E., Parenteau L., et Sanche L., *Electron-Stimulated Desorption Enhanced by Coherent Scattering*, Physical Review Letters (1987). **59**, 505-508

- [26] Lachgar M., Le Coat Y., Azria R., Tronc M., et Illenberger E., *Electron-stimulated desorption of O⁻ from O₂ adsorbed on CD₃CN: Substrate-mediated low-energy reaction pathways*, Chemical Physics letters (1999). **305**, 408-412
- [27] Davies J.E.D., *The Raman spectra of the guest molecules formic acid, methanol, and acetonitrile in β -quinol clathrates*, Journal of Molecular Structure (1971). **9**, 483-485
- [28] Sexton B.A. et Avery N.R., *Coordination of Acetonitrile (CH₃CN) to Platinum (111) - Evidence for an η^2 (C,N) Species*, Surface Science (1983). **129**, 21-36
- [29] Tao F., Wang Z.H., Qiao M.H., Liu Q., Sim W.S., et Xu G.Q., *Covalent attachment of acetonitrile on Si(100) through Si-C and Si-N linkages*, Journal of Chemical Physics (2001). **115**, 8563-8569
- [30] Tao F., Chen X.F., Wang Z.H., et Xu G.Q., *Binding and Structure of Acetonitrile on Si(111)-7 x 7*, Journal of Physical Chemistry B (2002). **106**, 3890-3895
- [31] Miotto R., Oliveira M.C., Pinto M.M., de Leon-Perez F., et Ferraz A.C., *Acetonitrile adsorption on Si(001)*, Physical Review B (2004). **69**
- [32] NIST, *National Institute of Standards and Technologies - chemistry webbook database*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [33] Bakos T., Valipa M.S., et Maroudas D., *Thermally activated mechanisms of hydrogen abstraction by growth precursors during plasma deposition of silicon thin films*, The Journal of Chemical Physics (2005). **122**, 054703
- [34] Lide R.D., *Handbook of chemistry*, CRC Press ed. (New York, 1997).
- [35] Ushizawa K., Sato Y., Mitsumori T., Machinami T., Ueda T., et Ando T., *Covalent immobilization of DNA on diamond and its verification by diffuse reflectance infrared spectroscopy*, Chemical Physics letters (2002). **351**, 105-108

Chapitre IV

**Chimie induite par les électrons de
basse énergie dans les glaces
moléculaires**

I- Réactivité induite dans les acides carboxyliques condensés	134
<i>I.1 Processus de dissociation induits par électrons de basse énergie dans les acides carboxyliques condensés</i>	135
a) Résultats précédemment obtenus	135
b) La désorption d'ions négatifs stimulée par impact électronique dans CH ₃ COOH et CF ₃ COOH condensés	139
<i>I.2 Réactivité induite dans les acides carboxyliques condensés</i>	146
a) Protocole expérimental d'étude de la synthèse induite dans les glaces moléculaires condensées pures	147
b) Spectres de perte d'énergie de HCOOH, CH ₃ COOD et CF ₃ COOH.....	148
c) Réactivité induite dans le domaine non-résonant.....	151
d) Réactivité induite à basse énergie : domaine des résonances d'attachement électronique dissociatif	157
e) Conclusions	160
II- Réactivité induite dans les glaces mixtes : synthèse de molécules d'intérêt astrobiologique	162
<i>II.1 Synthèse induite des acides aminés dans les glaces d'intérêt astrophysique</i>	163
a) Les acides aminés dans le milieu interstellaire	163
b) Simulation en laboratoire des glaces interstellaires	164
<i>II.2 Synthèse de la glycine induite par les électrons de basse énergie dans les glaces mixtes CH₃COOD:NH₃</i>	165
a) La glace mixte de CH ₃ COOD:NH ₃	165
b) Réactivité dans les glaces mixtes CH ₃ COOD:NH ₃ : synthèse induite de la glycine	170
c) Mécanisme de synthèse de la glycine	175
<i>II.3 Réactivité induite par les électrons de basse énergie dans les films mixtes CO₂:NH₃</i>	180
a) Précédentes études de la réactivité des mélange CO ₂ :NH ₃	181
b) Le film mixte CO ₂ :NH ₃	182
c) Réactivité induite par les électrons dans le mélange CO ₂ :NH ₃	188

c) Mécanisme de synthèse de l'acide carbamique.....	195
d) Conclusion et conséquences sur la réactivité des mélanges acide carboxylique: NH_3 condensés.....	197
Références	202

I- Réactivité induite dans les acides carboxyliques condensés

Il a été évoqué dans le chapitre III que la fonction carboxyle $-\text{COOH}$ est un groupement particulièrement intéressant au même titre que le groupement amine $-\text{NH}_2$ dans la réalisation de « jonctions » minéral – biologique. Les surfaces de semi-conducteurs fonctionnalisées par ce groupe chimique possèdent en effet la particularité, à la suite d'un traitement chimique, d'immobiliser les molécules d'ADN par liaison covalente, ouvrant ainsi la voie d'une part à l'isolation de ces molécules sur un support facilitant leur étude et d'autre part à la réalisation de détecteurs biologiques [1]. L'utilisation des électrons lents est un vecteur possible de la fonctionnalisation des surfaces par les fonctions carboxyle. L'étude de l'interaction entre les électrons de basse énergie et les molécules possédant ce groupement, *i. e.* les acides carboxyliques $\text{R}-\text{COOH}$, est alors une étape nécessaire au contrôle de la chimisorption induite de $-\text{COOH}$.

Or, l'étude de la réactivité induite par les électrons de basse énergie dans les acides carboxyliques condensés présente également un grand intérêt fondamental. Les acides carboxyliques sont en effet des molécules présentes dans de nombreux milieux. Pour les plus simples d'entre eux (HCOOH , CH_3COOH), leur présence a été observée dans les régions de photodissociation (PDR) du milieu interstellaire [2,3], laissant supposer que ces molécules existent dans les glaces moléculaires à la surface de grains de poussière interstellaires. Ces molécules peuvent ainsi intervenir dans la formation de molécules plus complexes dans ces systèmes, et en particulier dans la synthèse des acides aminés, dont la présence dans le milieu interstellaire a été montrée par des observations [4] et détectée à la surface de météorites [5,6]. La fonction chimique $-\text{COOH}$ est également présente dans de nombreuses molécules biologiques (acides aminés, sucres, acides gras...) et intervient en particulier dans la liaison peptidique. L'étude de la réactivité induite des acides carboxyliques en phase condensée sous rayonnement présente ainsi un intérêt fondamental dans la compréhension de certains processus physico-chimiques ayant lieu dans les milieux interstellaires et biologiques. Il est ainsi intéressant de comprendre (i) les processus de dissociation induits par les électrons de basse énergie dans les acides carboxyliques condensés et (ii) les mécanismes de synthèse de nouvelles espèces chimiques stables pouvant être provoquée par l'impact d'électrons dans ces glaces.

Dans cette partie, les travaux sur les processus de dissociation induits dans les acides carboxyliques ainsi que les résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse sont présentés. Puis, l'étude portant sur la synthèse du dioxyde de carbone CO₂ induite par les électrons de basse énergie dans ces molécules est montrée et discutée.

I.1 Processus de dissociation induits par électrons de basse énergie dans les acides carboxyliques condensés

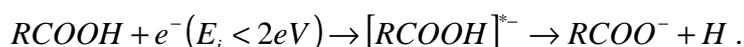
a) Résultats précédemment obtenus

L'interaction des électrons lents avec les acides carboxyliques a été très étudiée en phase gaz. Les processus de dissociation ayant lieu sont également actifs en phase condensée, mais, dans ce cas, les interactions intermoléculaires très importantes pour ces molécules (liaisons hydrogènes actives entre les groupements –COOH) peuvent modifier le comportement de certains des processus de dissociation.

Les acides carboxyliques en phase gaz

De nombreuses études ont été menées sur les processus de fragmentation par impact électronique sur les acides carboxyliques en phase gaz, et en particulier sur la formation d'ions négatifs par attachement électronique dissociatif. Les expériences conduites sur les acides formique (HCOOH) [7,8], acétique (CH₃COOH) [9] et propanoïque (CH₃CH₂COOH) [10] ont permis d'identifier les principales voies de dissociation. Les principaux résultats obtenus sont représentés dans la figure I.1 dans le cas des acides formique et acétique.

Dans les deux cas, les processus majeurs de fragmentation ont lieu au dessous de 2 eV et mènent à la formation de CH₃COO⁻ et (CH₂CO₂)⁻ dans le cas de CH₃COOH, et de HCOO⁻ dans le cas de HCOOH. De la même façon que dans le cas de ces deux acides, l'impact d'électrons de basse énergie dans l'acide propanoïque mène principalement à la formation de l'ion CH₃CH₂COO⁻ aux alentours de 1,5 eV. Ainsi, les acides carboxyliques simples RCOOH sont caractérisées par une résonance (RCOOH)^{-*} à très basse énergie (< 2 eV) menant à la rupture efficace de la liaison O—H du groupement acide –COOH et à la formation du carboxylate RCOO⁻ suivant la réaction :



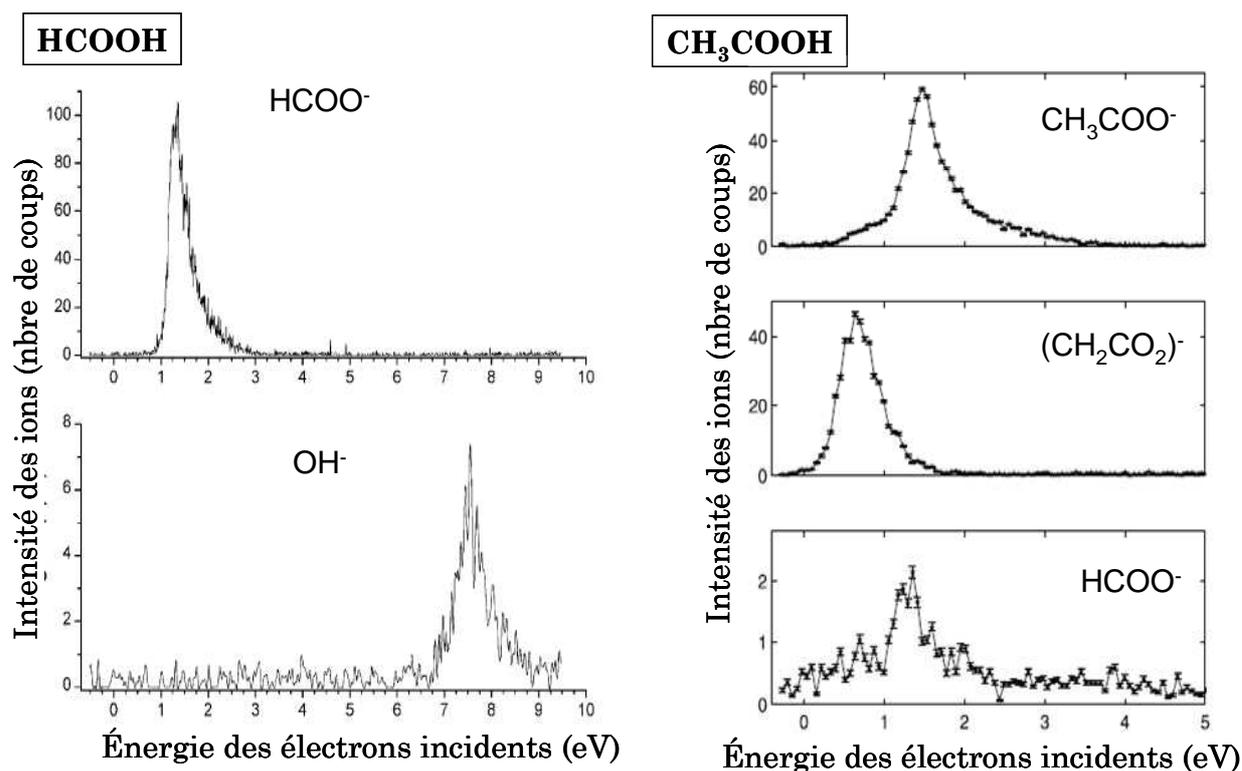


Figure I.1 : Principaux processus de formation d'ions négatifs par impact d'électrons de basse énergie dans HCOOH [7] (gauche) et CH_3COOH [9] (droite) en phase gaz.

D'autres voies de dissociation menant à la formation d'autres ions négatifs, moins efficaces, ont été observées dans ces systèmes. Cependant, la formation des ions H^- n'a pas été observée lors de ces dernières études du fait de la grande énergie cinétique emportée par l'ion durant la fragmentation qui le rend difficile à détecter. En utilisant un spectromètre de masse à temps de vol couplé à un champ d'extraction suffisamment important, Prabhudesai et collaborateurs ont pu détecter ces ions et ainsi observer les processus de formation des ions H^- issus de différents acides carboxyliques [11,12]. La formation de ces ions à partir des acides formique et acétique s'avère être un processus efficace. Les spectres de rendement d'ion H^- dans ces molécules (figure I.2) montrent que plusieurs processus distincts interviennent à des énergies différentes dans leur formation. En particulier, les auteurs ont montré que chacun de ces processus correspond à la production de l'ion H^- à partir de différents sites de la molécule. Par exemple, dans le cas de CH_3COOH , les résonances à 6,7 et 7,7 eV correspondent à la formation des H^- issus du groupement $-\text{COOH}$ et la résonance à 9,1 eV correspond aux H^- issus du groupement $-\text{CH}_3$.

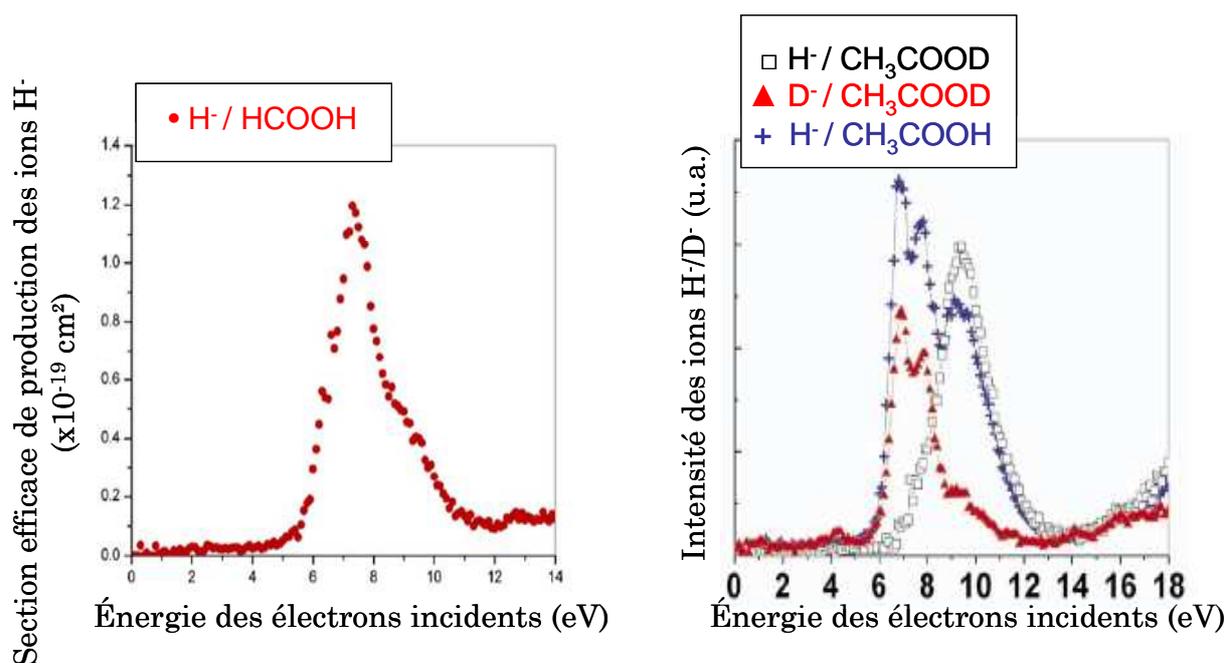


Figure I.2 : Spectre de rendement d'ions H⁻ de HCOOH en phase gaz [12] (gauche). Spectres de rendements des ions H⁻ et D⁻ à partir de CH₃COOH et CH₃COOD en phase gaz [11] (droite).

Le cas de HCOOH condensé

L'étude des processus de dissociation dans l'acide formique en phase condensée a été récemment réalisée par Sedlacko et collaborateurs [13]. Les auteurs ont investigué la désorption d'ions négatifs formés par impact électronique sur un film de 5 ML de HCOOH condensé à 40 K sur un substrat d'or. Par opposition à la phase gaz où les ions négatifs majoritairement formés sont les ions HCOO⁻, les seuls ions négatifs formés et détectés dans la phase condensée sont les ions H⁻ et OH⁻. En effet, dans la phase condensée, seuls les ions de masse réduite la plus faible auront assez d'énergie cinétique pour passer la barrière de polarisation et être émis dans le vide où ils peuvent être détectés. Les spectres de rendement des ions H⁻ et OH⁻ sont présentés dans la figure I.3. Les ions formés principalement par impact électronique dans HCOOH condensé sont les ions H⁻, produits par un unique processus d'AED à 9 eV suivant la réactions :



Les ions H⁻ peuvent dans ce cas provenir de deux sites de la molécule, à partir de C—H ou de O—H, laissant comme fragment neutre le radical COOH ou HCOO. La question de la sélectivité du site d'origine des ions se pose alors.

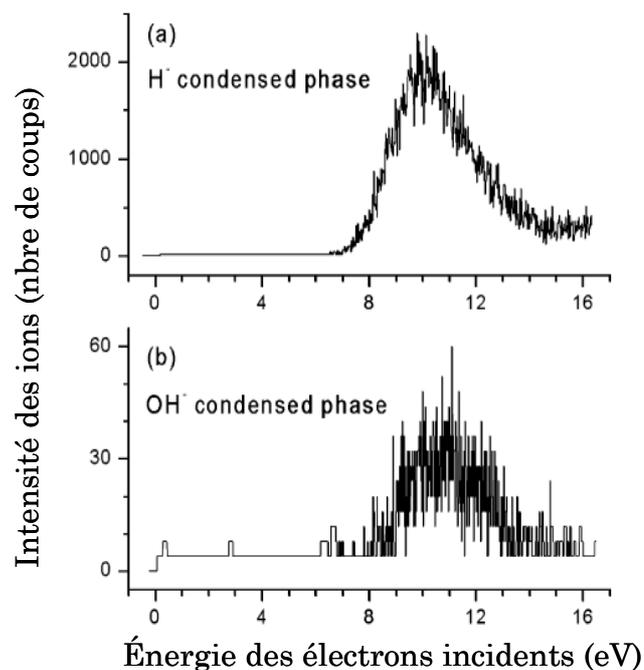


Figure I.3 : Spectres de rendement des ions H^- et OH^- formés par impact électronique dans 5 ML de HCOOH condensé à 40 K sur Au(111) [13].

Des études menées en phase gaz sur différentes espèces partiellement deutérées de l'acide formique HCOOD et DCOOH montrent que les neutres H ou D sont préférentiellement formés à la suite de la rupture de la liaison O—H ou O—D [8]. Les auteurs ont étudié en phase condensé l'existence d'une sélectivité de site comparable à celle de la phase gaz en étudiant la désorption stimulée des ions H^- et D^- de films de DCOOH et HCOOD (figure I.4). Les spectres de rendements d'ions H^- et D^- obtenus à partir de HCOOD condensé présentent le même seuil d'apparition, et le même maximum à ~ 9 eV. Un comportement similaire a été rapporté par les auteurs dans le cas de DCOOH. Ces résultats montrent une absence de sélectivité dans les processus de formation de H^- à partir de C—H ou de O—H, et sont ainsi différents des résultats obtenus en phase gaz. Les auteurs interprètent ces résultats comme étant dus à l'échange d'hydrogène (« hydrogen scrambling ») entre le carbone et l'oxygène de la molécule lors de la formation de la résonance à 9 eV qui deviendrait probable en phase condensée.

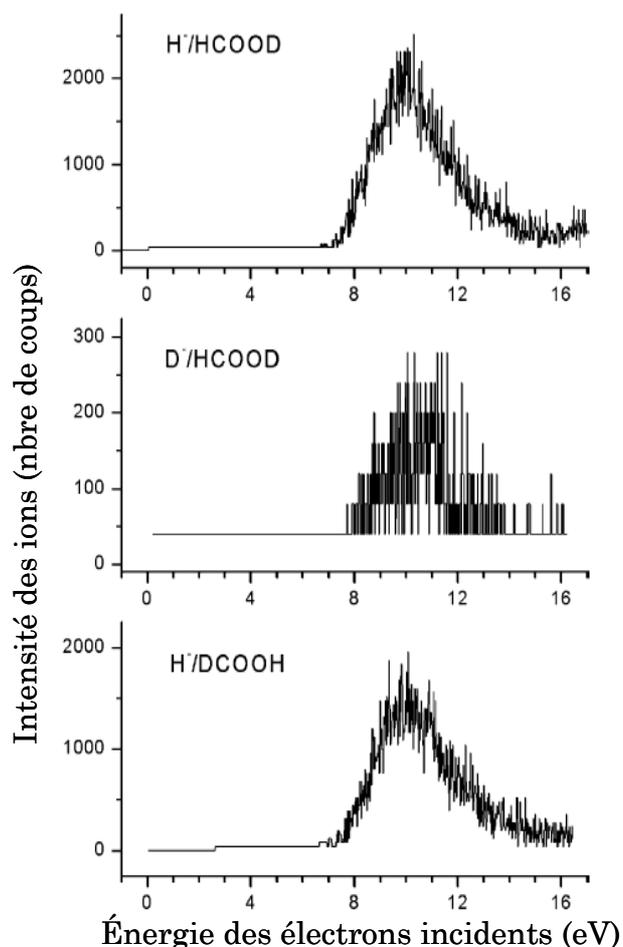


Figure I.4 : Spectres de rendements d'ions H^- et D^- formés par impact électronique dans des films de 5 ML de HCOOD et DCOOH condensés [13].

Ainsi, cette étude montre que la grande densité de molécules en phase condensée induit des changements importants dans les processus de dissociation du fait des interactions intermoléculaires particulières des acides carboxyliques. Dans le cas de HCOOH condensé, la formation des ions H^- par AED est observée *via* un unique processus à 9 eV, alors que ces ions sont produits par deux résonances à 7,5 et 9 eV (figure I.2) en phase gaz [12]. De plus, la sélectivité du site de production des H^- n'est plus observée. Ce phénomène est interprété dans ce cas par l'efficacité en phase condensée de l'échange d'hydrogène entre le carbone et l'oxygène de HCOOH.

b) La désorption d'ions négatifs stimulée par impact électronique dans CH_3COOH et CF_3COOH condensés

Nous nous sommes intéressé aux processus de fragmentations induits par les électrons de basse énergie dans l'acide acétique CH_3COOH et trifluoroacétique CF_3COOH . L'étude des

réactions induites par les électrons dans ces systèmes nécessite en effet la connaissance des processus de dissociation primaires. L'étude en phase gaz de ces molécules a été présentée dans la partie I.a). Dans le cas de l'acide acétique, de nombreuses études menées en phase gaz montrent que les électrons induisent principalement la formation des ions CH_3COO^- et $(\text{CH}_2\text{O}_2)^-$ pour des énergies inférieures à 4 eV [9]. La formation des ions H^- suivant le groupement méthyle $-\text{CH}_3$ et acide $-\text{COOH}$ de la molécule intervient suivant deux processus distincts (figure I.2), à 6,5 et 7,7 eV dans un cas et à 9 eV dans l'autre [11]. Comme il a été observé dans HCOOH , certaines résonances peuvent être modifiées en phase condensée, menant à une disparition de la sélectivité des sites de la molécule dans la production des ions H^- . L'étude de la fragmentation induite des acides carboxyliques CH_3COOH et CF_3COOH a ainsi été menée par ESD tout en se posant la question de sélectivité de site dans la production des ions. En particulier, nous avons effectué les spectres de rendement d'ions ainsi que les distributions d'énergie cinétique des ions :

- H^- et D^- de différentes formes deutérées de CH_3COOH
- F^- et D^- de CF_3COOH

L'étude des spectres de rendements d'ions ainsi que des distributions d'énergie cinétique nous permet d'obtenir l'énergétique et la dynamique de dissociation dans ces différents systèmes.

ESD de CH_3COOH condensé : effet de site et sélectivité dans la production d'ions H^-

La figure I.5 montre les spectres de rendement d'ions H^- et D^- obtenus par ESD sur des films épais (10 ML) de CD_3COOH (a) et CH_3COOD (b) condensés sur un substrat de platine à 40 K. On remarque que dans le cas de CD_3COOH et CH_3COOD , les signaux des ions H^- et D^- présentent le même seuil à 7 eV, sont maximum à 9,75 eV et les courbes représentatives sont superposables. Les trois résonances observées en phase gaz à 6,5, 7,7 et 9 eV ne sont plus présentes en phase condensée de façon similaire à HCOOH , et la production des ions H^- suivant la partie méthyle $-\text{CH}_3$ et acide $-\text{COOH}$ de la molécule semble provenir d'un même processus résonant à 9,75 eV. A cette énergie, la nature des résonances impliquées dans ce cas est probablement de type Feshbach, impliquant une excitation de Rydberg [14].

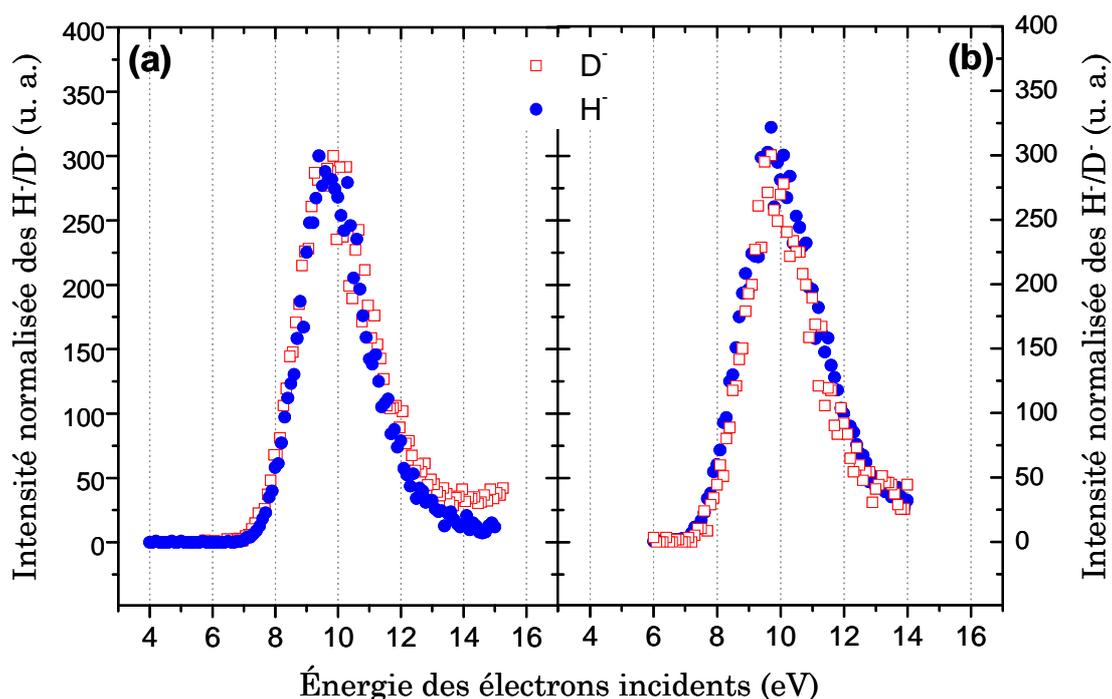


Figure I.5 : Spectres de rendement d'ion H^- et D^- obtenus par impact électronique sur CD_3COOH (a) et CH_3COOD (b) condensés à 40 K sur du platine. Les intensités ont été normalisées arbitrairement à 300 u. a. au maximum du signal des ions.

Davantage d'information sur la dynamique de dissociation des états résonants impliqués peut être déduite à partir des distributions d'énergie cinétique des ions formés par impact électronique. Nous avons obtenu les distributions d'énergie cinétique des ions H^- et D^- issus de différentes formes deutérées de CH_3COOH (figure I.6) pour plusieurs énergies incidentes des électrons autour des résonances. Les intensités ont été normalisées au maximum du signal des ions. Les distributions d'énergie cinétique des ions H^- et D^- de CD_3COOH , CH_3COOD et CD_3COOD ne présentent pas de structure et sont essentiellement identiques. Au maximum de la résonance (à 9,75 eV), la distribution s'étend de 0 à 4 eV, avec pour énergie cinétique la plus probable 1,2 eV. L'énergie cinétique maximale correspond à l'énergie des ions pour laquelle la distribution devient nulle vers les hautes énergies (flèches noires sur la figure). Celle-ci est estimée sur les graphiques avec une imprécision de 0,1 eV. Si l'on considère le cas de CD_3COOH , l'énergie cinétique maximale $E_{c\max}$ est donnée par la relation suivante (cf. chapitre I, § I.2):

$$E_{c\max} = (1 - \beta) \left[E_i + E_p - (D - AE) - E^* \right] - E_p, \quad (1)$$

avec β la masse réduite de H^- ou D^- , E_i l'énergie des électrons incidents, D l'énergie de dissociation de la liaison concernée, AE l'affinité électronique de H ou D , E_p l'énergie de

polarisation et E^* l'énergie interne du fragment neutre. On peut alors déterminer cette énergie maximale dans le cas où le fragment neutre est formé sans énergie interne.

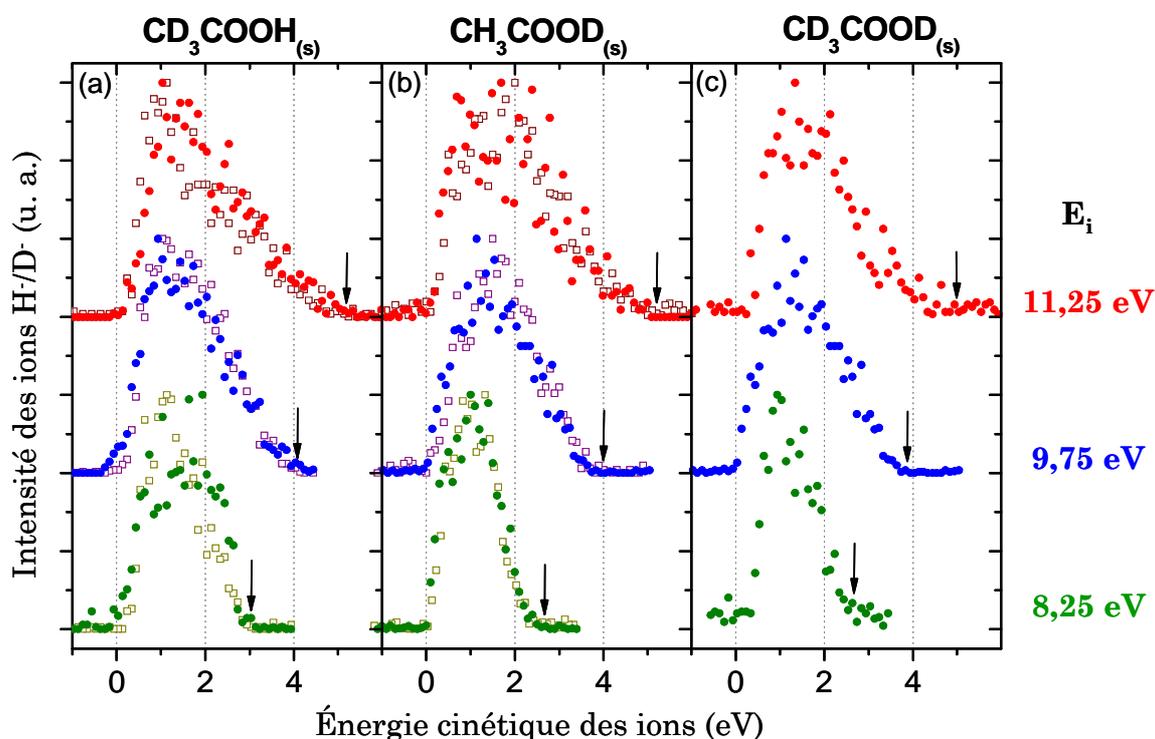


Figure I.6 : Distributions d'énergie cinétique des ions H^- (\square) et D^- (\bullet) mesurées pour trois énergies incidentes dans le cas de CD_3COOH (a), CH_3COOD (b) et CD_3COOD (c). Une flèche noire indique dans chaque distribution l'énergie cinétique maximale des ions E_{cmax}

Si on considère les valeurs suivantes pour les énergies de dissociation et les affinités électroniques $D(C-D) = 4,13$ eV, $D(O-H) = 4,86$ eV, $AE(H) = AE(D) = 0,75$ eV [15], E_{cmax} vaut environ 6,2 eV et 5,3 eV respectivement dans le cas de la désorption de D^- et de H^- . La mesure de E_{cmax} à partir des distributions d'énergie cinétique des ions donne $E_{cmax} = 4,1 \pm 0,1$ eV. Ce résultat suggère que le fragment CD_3COO est formé avec beaucoup d'énergie interne. Ce résultat, transposable aux autres formes deutérées de l'acide acétique, est confirmé par l'évolution des distributions d'énergie cinétique avec l'énergie incidente. L'énergie cinétique la plus probable des ions, *i.e.* le maximum du signal, est quasiment inchangée alors que l'énergie cinétique maximale varie linéairement avec l'énergie incidente. Le coefficient de cette variation a été évalué dans le cas de CD_3COOH à $0,7 \pm 0,1$ par régression linéaire des points $E_{cmax} = f(E_i)$. Les pentes de variation pour CH_3COOD et CD_3COOD sont quasiment identiques, mise à part une légère erreur attribuable aux différentes trajectoires dissociatives sur la surface de potentiel de l'anion transitoire

$[\text{CH}(\text{D})_3\text{COOH}(\text{D})]^{-*}$. Les valeurs théoriques de l'énergie cinétique maximale ainsi que la valeur des pentes de variation de E_{cmax} sont présentées dans la table I.1.

	CD_3COOH		CH_3COOD		CD_3COOD
	H	D	H	D	D
E_{cmax} théorique (eV)	5,30	6,16	6,26	5,45	6,17 / 5,46
E_{cmax} observée (eV)	4,1 ± 0,1		4,0 ± 0,1		4,0 ± 0,1
Pente de $E_{\text{cmax}} = f(E_i)$	0,7 ± 0,1		0,6 ± 0,1		0,6 ± 0,1

Table I.1 : Energies cinétiques maximales théoriques et mesurées des ions H^- / D^- formés par impact d'électrons de 9,75 eV dans trois formes deutérées de l'acide acétique condensées, et pentes de la variation de l'énergie cinétique maximale avec l'énergie incidente des électrons.

Les résultats obtenus sur l'acide acétique montrent que, contrairement à la phase gaz où deux processus bien distincts interviennent dans la désorption des ions H^- du groupement méthyle ou acide, la formation des H^- en phase condensée semble ne faire intervenir qu'un processus de dissociation indépendamment du site d'origine dans la molécule.

Au regard des spectres de rendement et des distributions d'énergie cinétique des ions H^- et D^- issus des différentes formes deutérées de l'acide acétique condensées, il apparaît que les résonances observées en phase gaz par Prabhudesai et collaborateurs (figure I.2) ont peu de corrélation avec les résultats présents. Cette différence peut provenir de l'organisation en polymères des molécules de CH_3COOH en phase condensée où les molécules sont liées entre elles par liaisons hydrogènes, alors que celles-ci existent principalement à l'état de molécules isolées (monomères) en phase gaz [16]. Dans ce cas, l'hydrogène acide d'une molécule forme une liaison hydrogène avec le carbonyle $\text{C}=\text{O}$ de la fonction $-\text{COOH}$ d'une molécule voisine (figure I.7).

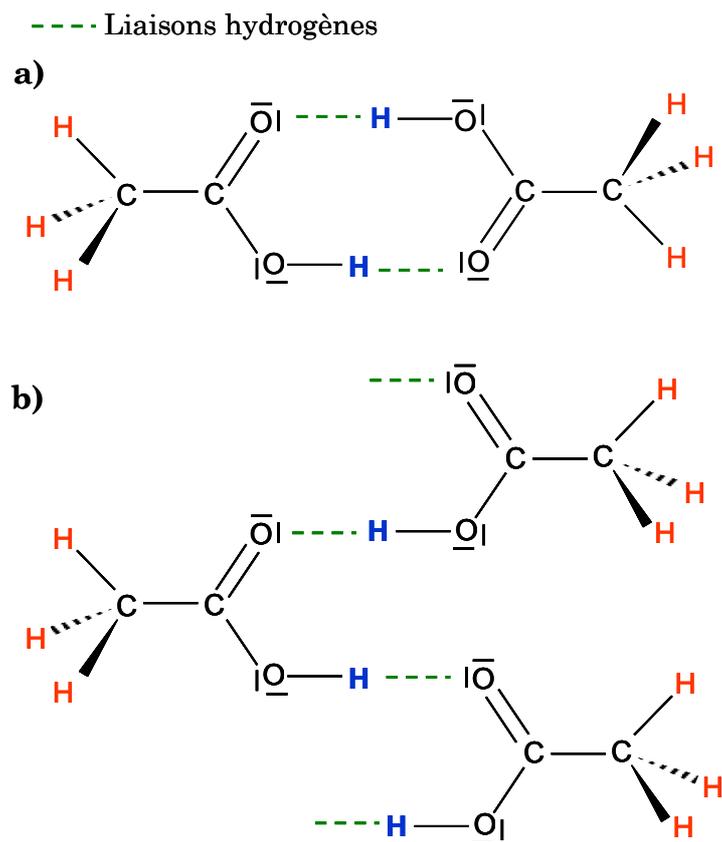


Figure I.7 : Organisation en polymère de liaisons hydrogène des molécules d'acide acétique CH_3COOH condensées : organisation en dimère cyclique (a) et en catémère (b).

Dans ce type d'organisation, les liaisons C—H(D), peu polarisées, sont peu impliquées dans les liaisons hydrogènes. Il s'en suit que la résonance conduisant à la formation des ions $\text{H}^-(\text{D}^-)$ du groupement $-\text{CH}(\text{D})_3$ ne devrait être que légèrement modifiée par rapport à la phase gaz, ce qui est effectivement observé. Au contraire, l'énergétique des liaisons O—H(D) doit se trouver modifiée par l'existence des liaisons hydrogènes. Les résonances associées à la formation des $\text{H}^-(\text{D}^-)$ issus du groupement $-\text{COOH}$ peuvent être déplacées en énergie par rapport à la phase gaz et ainsi se trouver quasi-dégénérées par rapport à la résonance conduisant à la formation des ions $\text{H}^-(\text{D}^-)$ à partir du groupement méthyle. Cependant, en mesurant les spectres de rendement d'ions H^- et D^- en intensité absolue dans le cas de CD_3COOH et CH_3COOD (figure I.8), on observe que le rapport d'intensité entre les ions provenant de la fonction acide et les ions provenant du méthyle est dans les deux cas d'environ 1,6. Ces résultats suggèrent une sélectivité dans la production d'ions H^- , qui semble plus probable à partir de la fonction acide que du groupement méthyle de la molécule.

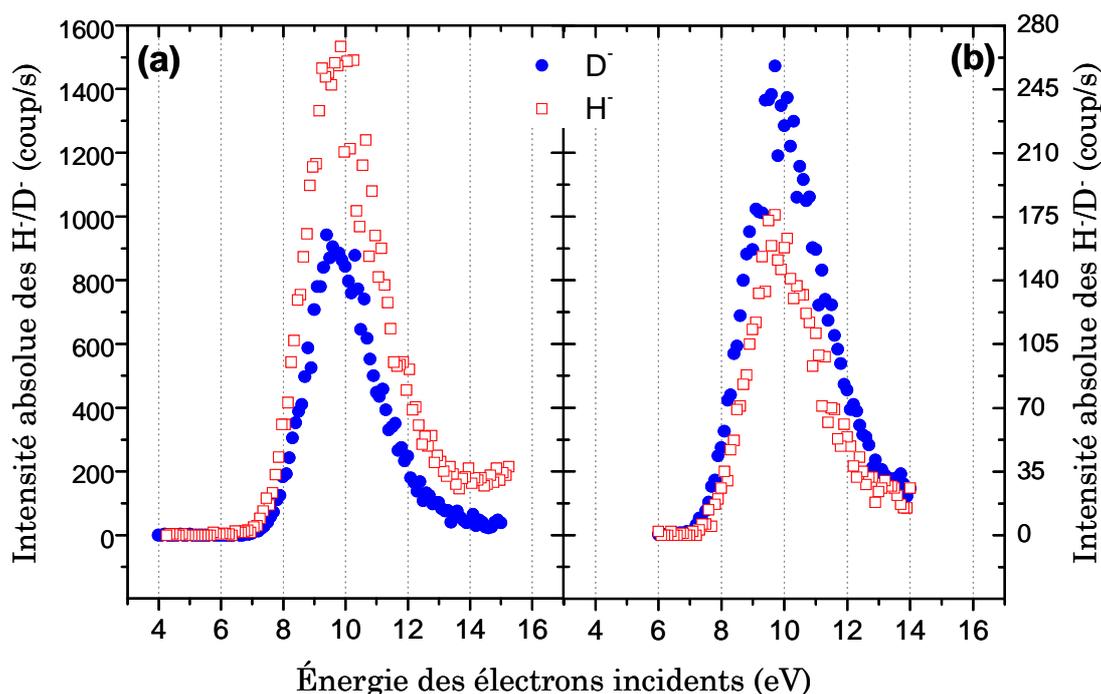


Figure 1.8 : Spectres de rendement d'ion H^- et D^- obtenus par impact électronique sur CD_3COOH (a) et CH_3COOD (b) condensés à 40 K sur du platine.

ESD de CF_3COOD condensé : désorption induite des ions F^- et D^-

La figure I.9 présente les spectres de rendement d'ions D^- et F^- obtenus à partir de films de 10 ML de CF_3COOD condensé à 40 K sur un substrat de diamant hydrogéné polycristallin. Par opposition au cas de l'acide acétique, la production des ions D^- et F^- fait intervenir deux processus bien distincts, respectivement à 6,9 et 10,8 eV. Dans la phase gaz, la production des ions F^- se fait via deux processus résonants, à 1,5 et 7,5 eV [17]. Nous n'observons pas en phase condensée l'existence d'une résonance à basse énergie dans la production de F^- . Ceci peut s'expliquer par la faible énergie cinétique des ions F^- produits à basse énergie. En effet, l'énergie cinétique maximale des ions F^- formés par AED dans le film à basse énergie doit excéder l'énergie de polarisation pour désorber dans le vide. Le seuil thermodynamique de formation de l'ion F^- valant :

$$E_{seuil} = D(C-F) - AE(F) \approx 1,6 \text{ eV} \quad (2)$$

en prenant l'énergie de dissociation de la liaison $C-F \approx 5 \text{ eV}$ et l'affinité électronique de F $AE(F) = 3,4 \text{ eV}$.

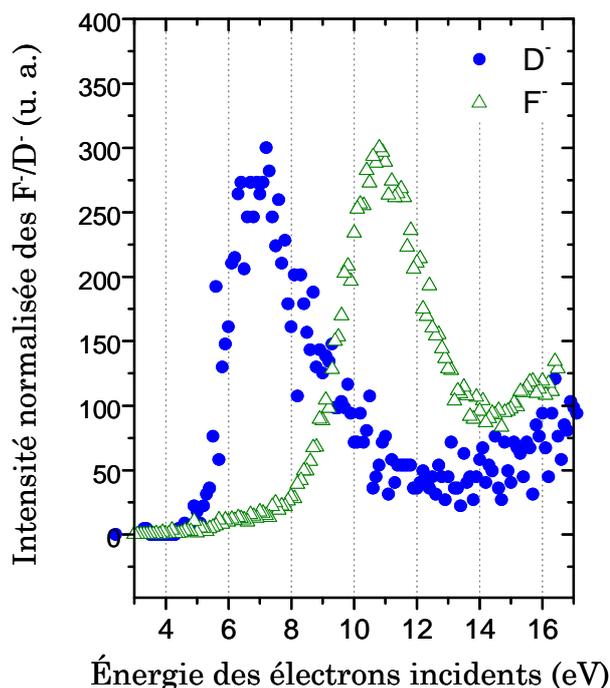


Figure 1.9 : Spectres de rendement d'ions F^- et D^- obtenus par impact électronique sur CF_3COOD condensé à 40 K sur du diamant hydrogéné. Les intensités ont été normalisées arbitrairement à 300 u. a. au maximum de l'intensité du signal des ions

L'énergie en excès, donnée par $E_i - E_{seuil}$, pouvant être transférée à l'ion F^- , est donc nulle à 1,5 eV d'énergie incidente et quasi-nulle dans la partie supérieure de la résonance. Les ions sont ainsi formés avec une énergie quasi-nulle et ne peuvent pas passer le potentiel de polarisation d'environ 1 eV pour être détectés dans le vide. Les ions D^- issus de CF_3COOD , quant à eux, n'ont pas été observés en phase gaz principalement du fait de la difficulté expérimentale à détecter ces ions légers et rapides.

I.2 Réactivité induite dans les acides carboxyliques condensés

Les électrons de basse énergie peuvent induire un grand nombre de fragmentation dans les acides carboxyliques, soit par un processus résonant d'attachement électronique dissociatif, soit à plus haute énergie par des processus non-résonants que sont la dissociation dipolaire et la dissociation en neutres. Dans les acides carboxyliques condensés, les fragments de dissociation peuvent soit désorber s'ils acquièrent suffisamment d'énergie cinétique lors de

leur formation, soit rester dans le film si leur énergie est inférieure au potentiel de polarisation. Les études ESD menées sur les acides HCOOH, CH₃COOH et CF₃COOH montrent que seuls les ions les plus légers (H⁺, F⁻, OH⁻) sont formés avec suffisamment d'énergie pour désorber. Il en résulte que la majorité des fragments restent piégés dans le film après dissociation. Du fait de la grande densité de molécules en phase condensée et du caractère réactif des produits de dissociation (ions, radicaux), les espèces présentes peuvent se recombiner au sein du film pour mener dans certains cas à la synthèse de nouvelles espèces chimiques stables. Cette partie traite de l'étude menée sur cette synthèse induite par électrons de basse énergie dans les acides carboxyliques condensés. Les résultats ont été obtenus en collaboration avec le groupe du professeur Eugen Illenberger de la Freie Universität à Berlin [18]. Le protocole expérimental utilisé, ainsi que les résultats obtenus seront présentés et discutés.

a) Protocole expérimental d'étude de la synthèse induite dans les glaces moléculaires condensées pures

L'étude de la chimie induite sous irradiation d'électrons de basse énergie dans les glaces pures, *i. e.* composées d'un unique constituant, est menée suivant le schéma en figure I.10. Les molécules sont déposées sur le substrat à basse température ($T < 40$ K) suivant le procédé décrit dans le chapitre II. Contrairement à l'étude portant sur la fonctionnalisation des surfaces, l'épaisseur du film est importante afin de s'affranchir au maximum de la présence du substrat. Elle est typiquement d'environ 8 – 10 ML dans le cas des études présentées dans cette thèse. Dans le cas des acides carboxyliques condensés, le substrat utilisé est le diamant hydrogéné polycristallin.

Après dépôt, le film est sondé par spectroscopie HREEL afin d'en obtenir la signature vibrationnelle, et d'identifier les espèces présentes. Cette étape permet d'une part de vérifier la pureté du film déposé en identifiant les éventuels polluants comme H₂O, et d'autre part de pouvoir associer les différentes pertes d'énergies observées aux vibrations de la molécule sondée.

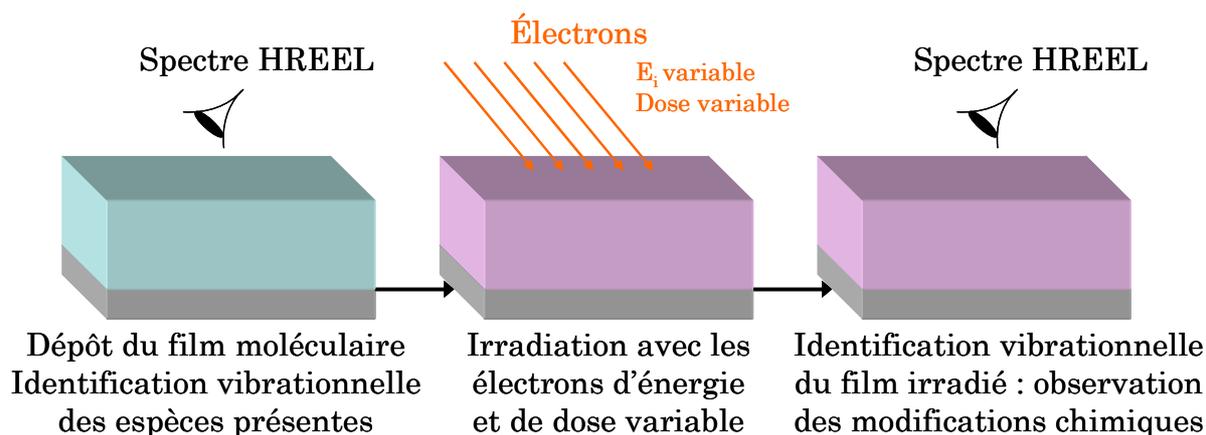


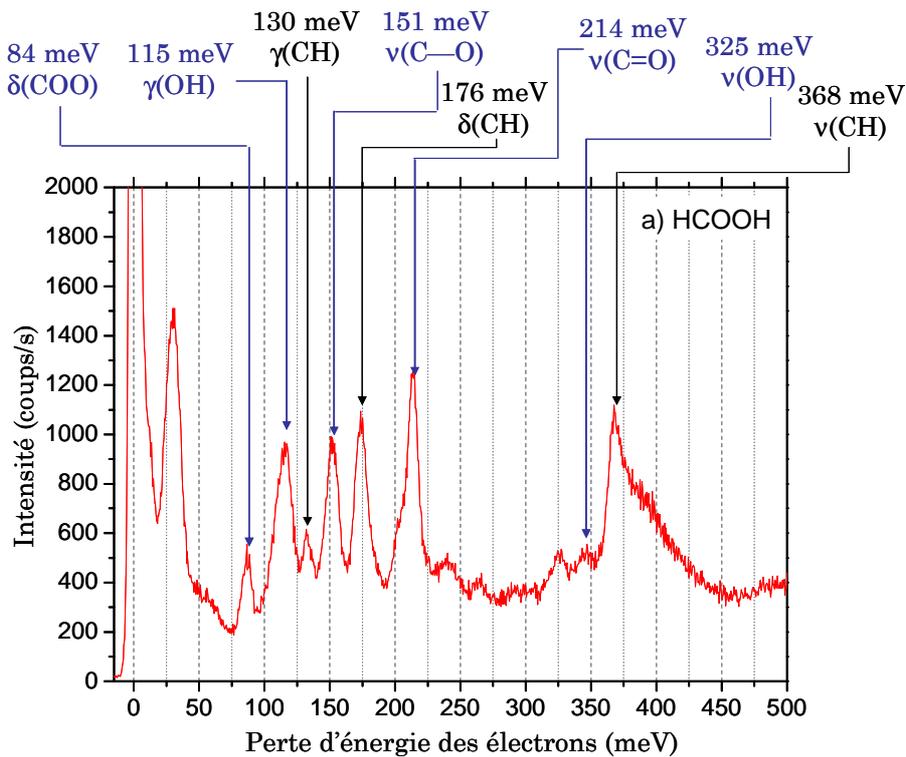
Figure I.10 : Protocole expérimental d'étude de la chimie induite par électrons de basse énergie dans les glaces moléculaires

Le film moléculaire est ensuite irradié par les électrons à énergie et dose choisies. L'irradiation résulte en la formation de fragments réactifs dans le film moléculaire, qui peuvent se recombinaison entre eux ou avec une molécule non-altérée du film pour former une ou plusieurs nouvelles espèces chimiques. Le film irradié est alors sondé par HREELS. Le spectre vibrationnel obtenu est comparé au spectre acquis avant l'irradiation, de manière à observer ou non les modifications chimiques induites par les électrons. La nature des modifications chimiques peut ensuite être déterminée par l'énergie des vibrations caractéristiques de la nouvelle molécule formée.

b) Spectres de perte d'énergie de HCOOH, CH₃COOD et CF₃COOH

La figure I.11 présente les spectres de perte d'énergie obtenus sur les acides formique (a), acétique (b) et trifluoroacétique (c) condensés à 30 K sur un substrat de diamant hydrogéné. Des études par spectroscopie vibrationnelle (HREELS, IR...) existent dans la littérature pour HCOOH [19], CH₃COOD [20,21] et CF₃COOH [22,23] sous phase condensée. Les attributions figurant dans la figure I.11 ont été établies à partir de ces études. En phase condensée, les acides carboxyliques s'organisent en polymères de liaisons hydrogène plus ou moins complexes suivant la nature du substituant [16]. La présence de ces liaisons hydrogènes peut être mise en évidence par spectroscopie vibrationnelle. L'une des conséquences majeures de l'organisation en polymères de liaisons hydrogène des molécules d'acide carboxylique est le décalage vers les basses énergies ainsi que l'élargissement important de la vibration d'élongation $\nu(\text{O—H})$. Par exemple, dans le cas de CH₃COOH, celle-ci est observée à 444 meV en phase gaz où les molécules sont principalement en monomère, contre 393 meV en phase liquide et 356 meV en phase cristalline où les molécules sont organisées en polymères plus ou moins complexes (dimères ou catémères) comme il est

représenté dans la figure I.7. [16,21]. Le déplacement et l'élargissement de l'élongation O—H en font un mode difficile à observer et à attribuer sur les spectres de perte d'énergie. En particulier, ce mode se retrouve souvent superposé avec les vibrations d'élongation C—H, souvent plus intenses. Un autre mode de vibration est caractéristique de la présence de liaisons hydrogène dans les films d'acides carboxyliques. La vibration dénotée $\gamma(\text{O—H})$ ou $\gamma(\text{O—D})$ est un mode de déformation angulaire hors du plan formé par le groupement COO de l'acide. En l'absence de liaison hydrogène intermoléculaire (monomère), ce mode peut s'apparenter à une rotation autour de la liaison C—O frustrée par l'interaction entre l'hydrogène et le C=O du groupement carboxyle [24]. Dans ce cas, l'énergie de la vibration vaut environ 140 meV pour CH_3COOH . Dans le cas où les molécules se lient par liaison hydrogène, la vibration $\gamma(\text{O—H})$ (ou $\gamma(\text{O—D})$) est déplacée vers les basses énergies. L'observation de cette vibration à 115 meV pour $\gamma(\text{O—H})$ ou 105 meV pour $\gamma(\text{O—D})$ est une signature de l'organisation en polymères des molécules d'acide carboxylique [16,20,24]. Dans la figure I.11, l'observation de ce mode dans les spectres des trois acides montre que les molécules sont organisées en polymères de liaison hydrogène dans les films condensés.



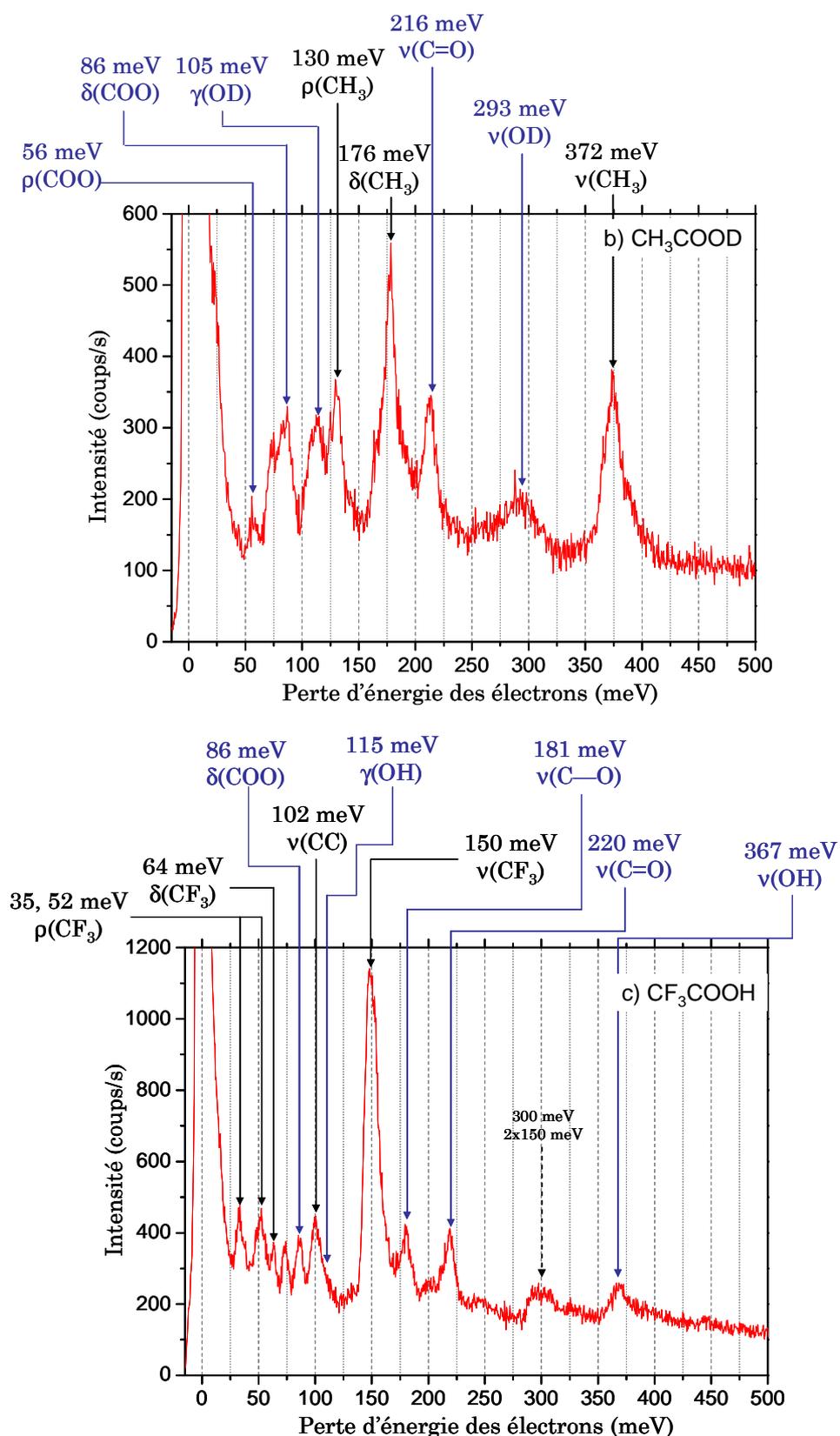


Figure I.11 : Spectres HREEL obtenus sur des films de 8 ML de HCOOH (a), 8 ML de CH_3COOD (b) et 4 ML de CF_3COOH (c) condensés à 30 – 40 K sur un substrat de diamant hydrogéné. Les modes de vibration en bleu sont associés aux groupements carboxyles. Les spectres ont été acquis avec 5 eV d'énergie incidente.

c) Réactivité induite dans le domaine non-résonant

Nous avons dans un premier temps irradié les films d'acide carboxylique condensés avec des électrons d'énergie se situant dans le domaine des processus de dissociation non-résonants. Le résultat de l'irradiation avec des électrons de 20 eV de films de CH₃COOD et CF₃COOH condensés est présenté dans les figures I.12 et I.13.

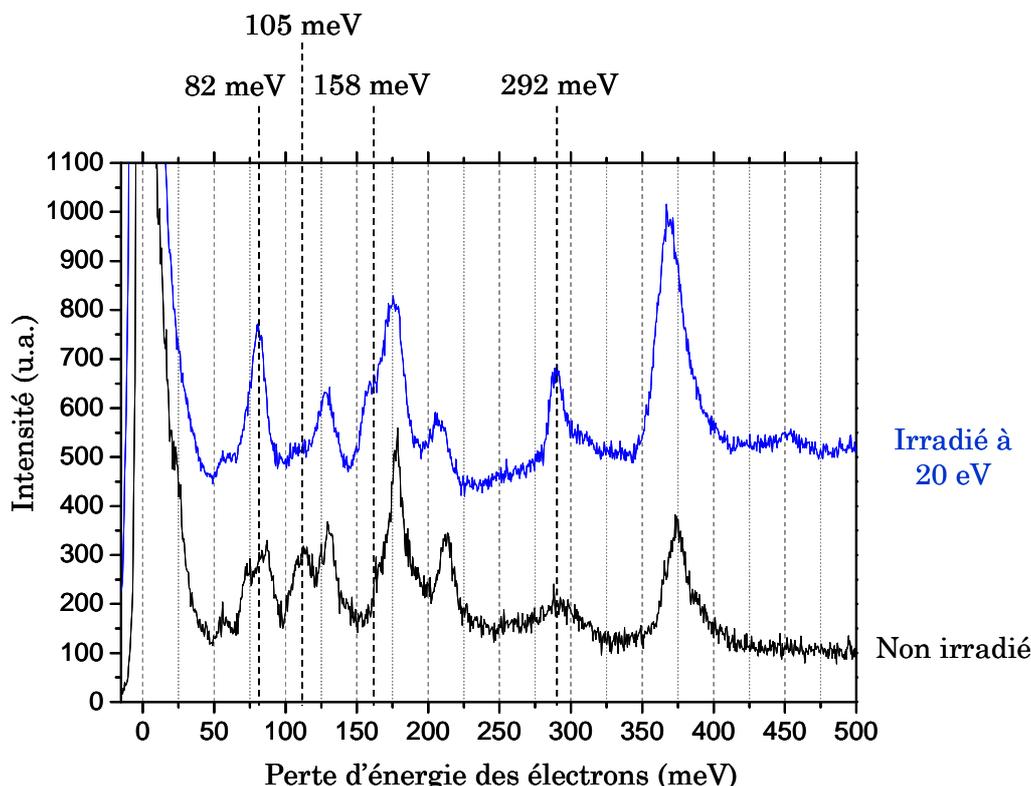


Figure I.12 : Spectres HREELS de CH₃COOD condensé, avant et après irradiation par des électrons de 20 eV (dose : $1 \cdot 10^{15}$ e⁻/mm²).

Après l'irradiation à 20 eV, le spectre de perte d'énergie du film d'acide acétique (figure I.12) et trifluoroacétique (figure I.13) présente deux nouveaux pics à 82 et à 292 meV. Dans le cas de CH₃COOD, une épaule est également observée aux alentours de 158 meV, ainsi que la disparition du mode à 105 meV relatif à la vibration de déformation hors du plan $\gamma(\text{O—D})$. Pour CF₃COOH, le mode $\gamma(\text{O—H})$ n'est déjà pas observé dans le film non-irradié, et la présence du pic large à 150 meV relatif aux élongations C—F empêche l'observation du mode à 158 meV. Les modifications du spectre vibrationnel après l'irradiation par des électrons de 20 eV doivent être associées à des ruptures et formations de liaisons chimiques, c'est-à-dire à la formation dans les films d'une nouvelle espèce chimique, dont les vibrations caractéristiques se situent à 82 et 292 meV.

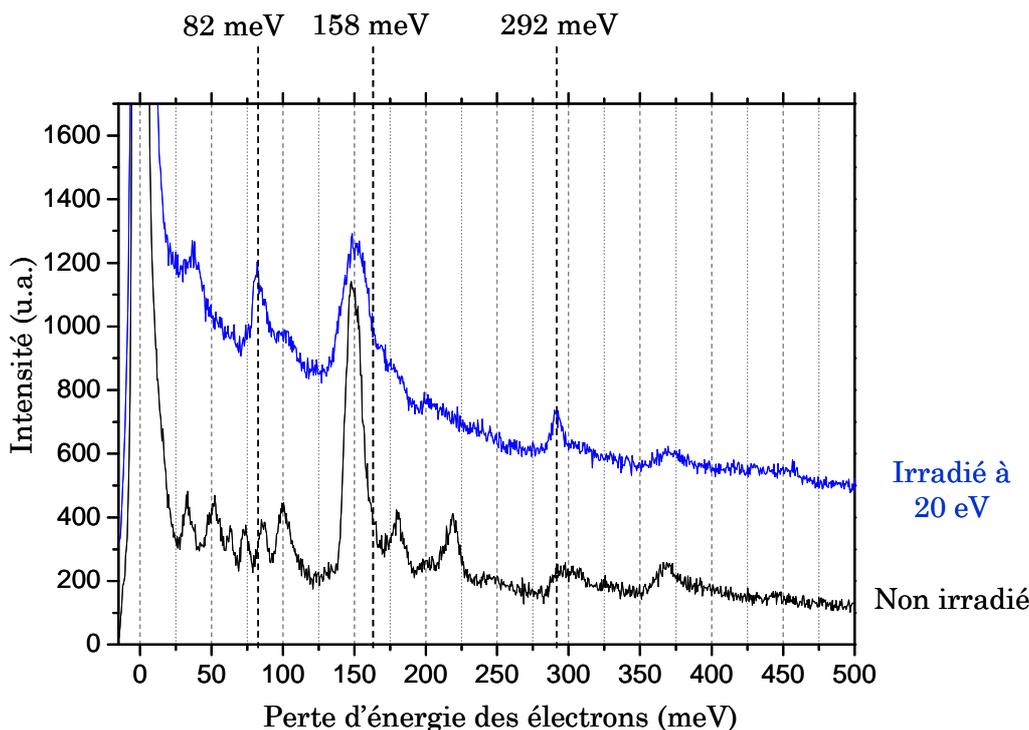


Figure I.13 : Spectres HREELS de CF_3COOH condensé, avant et après irradiation par des électrons de 20 eV (dose : $2,5 \cdot 10^{16} \text{ e}^-/\text{mm}^2$).

Le dioxyde de carbone CO_2 condensé possède trois modes de vibrations [25] : la déformation angulaire $\delta(\text{CO}_2)$ à 82 meV, l'élongation antisymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, ainsi que l'élongation symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ qui forme avec la première harmonique de $\delta(\text{CO}_2)$ une résonance de Fermi dont la composante la plus intense se situe à 158 meV. Les modifications observées après l'irradiation semblent correspondre à la synthèse induite de CO_2 à 20 eV dans le film. Pour le vérifier, nous avons réalisé le spectre de perte d'énergie d'un film de 8 ML de CO_2 condensé à 30 K que nous avons comparé aux spectres de CH_3COOD et CF_3COOH irradiés à 20 eV (figure I.14). Une plus grande discussion du spectre de perte d'énergie de CO_2 condensé sera faite dans la partie II.3 de ce chapitre. La comparaison montre que les pics apparaissant à 82 et à 292 meV ainsi que l'épaule à 158 meV sont associés à la présence de CO_2 dans le film, synthétisé par l'irradiation à 20 eV.

Dans le cas de CH_3COOD , la formation de CO_2 s'accompagne de la disparition de la vibration $\gamma(\text{O}-\text{D})$ à 105 meV ainsi que du déplacement du pic à 216 meV ($\nu(\text{C}=\text{O})$) vers les basses énergies. Ces deux vibrations sont caractéristiques du groupement $-\text{COOD}$ de la molécule. La formation de CO_2 à partir de CH_3COOD doit effectivement s'accompagner de la dégradation de la molécule mère et particulièrement du signal relatif au groupement carboxyle de l'acide. La réaction de synthèse de CO_2 doit également donner lieu à la formation d'un ou

plusieurs coproduits. Or, après irradiation, on n'identifie pas d'autres nouveaux pics que ceux associés au CO_2 , ce qui implique que soit les modes de vibrations caractéristiques du coproduit sont superposés avec ceux de l'acide acétique, rendant sa détermination impossible, soit le coproduit désorbe du film pendant la formation. Dans le dernier cas, une réaction probable serait :



Le méthane deutéré CH_3D ainsi formé ne serait pas piégé dans le film car sa température de condensation à 1.10^{-10} Torr (28 K) est inférieure à la température du film pendant l'irradiation.

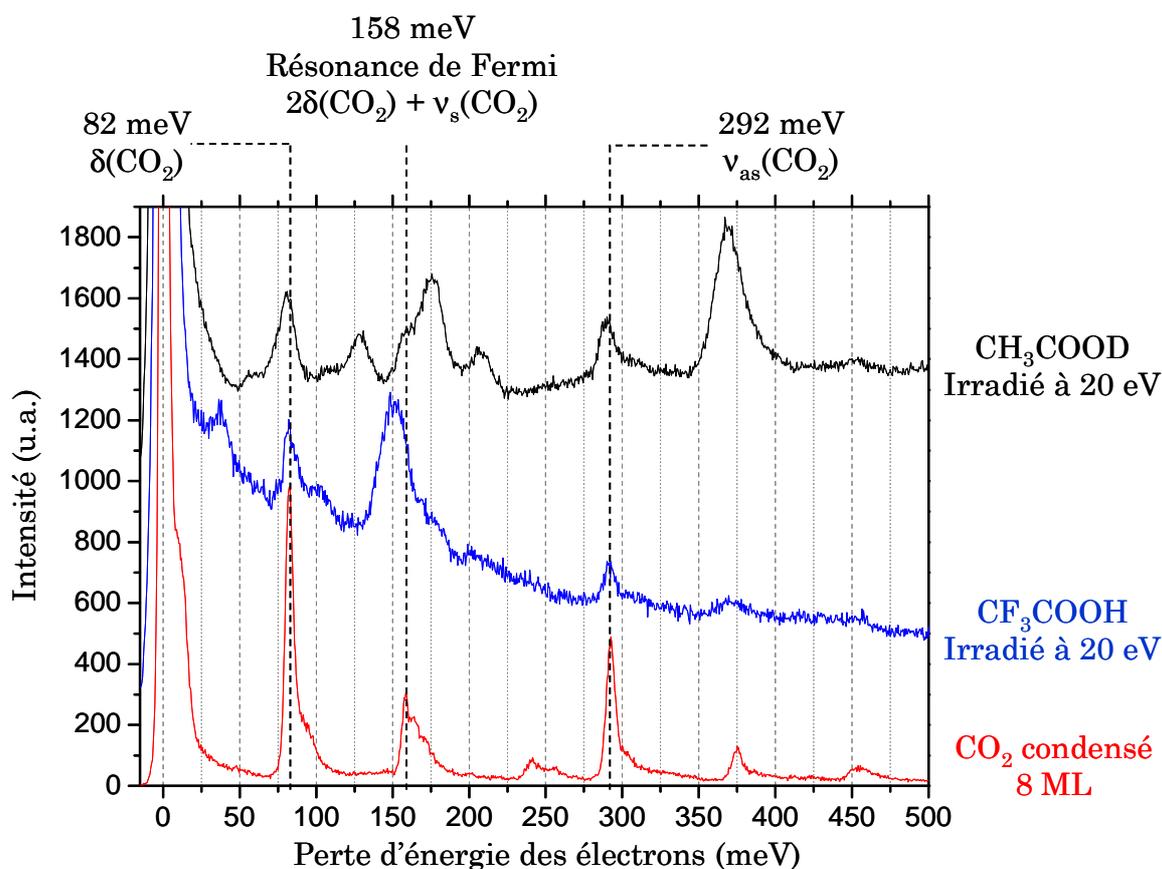


Figure I.14 : Comparaison entre les spectres HREEL de CH_3COOD et CF_3COOH après irradiation à 20 eV et d'un film de 8 ML de CO_2 condensé.

Le spectre obtenu après irradiation de CF_3COOH présente d'autres modifications en plus de la formation de CO_2 (figure I.13). On observe la disparition du pic à 220 meV relatif à $\nu(\text{C}=\text{O})$, ainsi qu'un élargissement du pic à 150 meV associé aux elongations C—F. Les pics à basse énergie ne sont plus résolus tandis que deux autres nouveaux modes de vibration apparaissent respectivement à 37 et à 200 meV. Enfin, on remarque la présence d'une structure large à environ 100 meV. La disparition de $\nu(\text{C}=\text{O})$ est associée, comme dans le cas

de CH_3COOD , à la destruction du groupement carboxyle de l'acide lors de la synthèse de CO_2 . Les autres modifications peuvent être associées à la présence de H_2O dans le film après irradiation. La comparaison avec le spectre d'un film de 8 ML de H_2O (figure I.15) montre en effet que les structures à 100 et 200 meV, ainsi qu'à 455 meV, peuvent être des modes de vibration caractéristiques de l'eau condensée. Le spectre du film épais de H_2O présente en effet cinq structures principales, que l'on a attribuées à partir d'études par spectroscopie infrarouge et HREELS de l'eau condensée à basse température [26,27]. Les pics de plus basse énergie (27 et 100 meV) correspondent à des vibrations de translations et rotations frustrées de la molécule de H_2O dans le réseau. La déformation angulaire $\delta(\text{H}_2\text{O})$ est observée à 204 meV, et les élongations symétriques et asymétriques $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ et $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ correspondent aux pics à 424 et 455 meV. Enfin, la structure large vers 300 meV correspond à une combinaison entre le mode de rotations frustrées et $\delta(\text{H}_2\text{O})$.

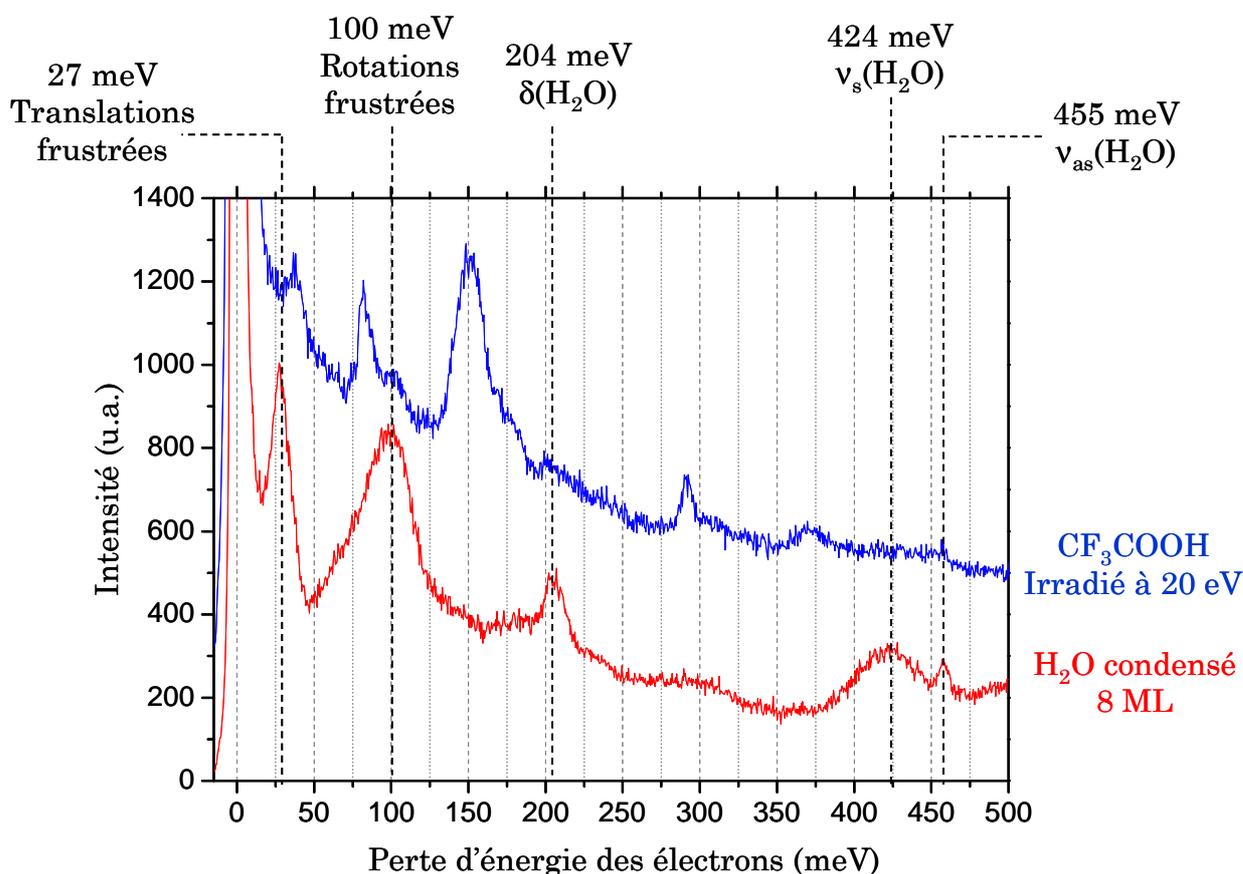


Figure I.15 : Comparaison entre les spectres HREEL de CF_3COOH après irradiation à 20 eV et H_2O condensé.

Comme dans le cas de CH_3COOD , la réaction de formation de CO_2 et probablement de H_2O doit s'accompagner de la formation d'un coproduit fluoré. Le pic associé à l'élongation de l'espèce CF_3 à 150 meV étant toujours présent mais de forme modifiée après irradiation, on

peut supposer que le coproduit de formation est une espèce CF_3X . Le produit CF_3H donnerait en effet lieu à un mode de vibration autour de 170 meV [28] qui pourrait expliquer l'épaule observée sur le spectre de perte d'énergie. Cependant, la plupart des vibrations de cette espèce se superposant avec des vibrations de CF_3COOH non irradié, on ne peut pas conclure quant à la nature exacte du coproduit fluoré.

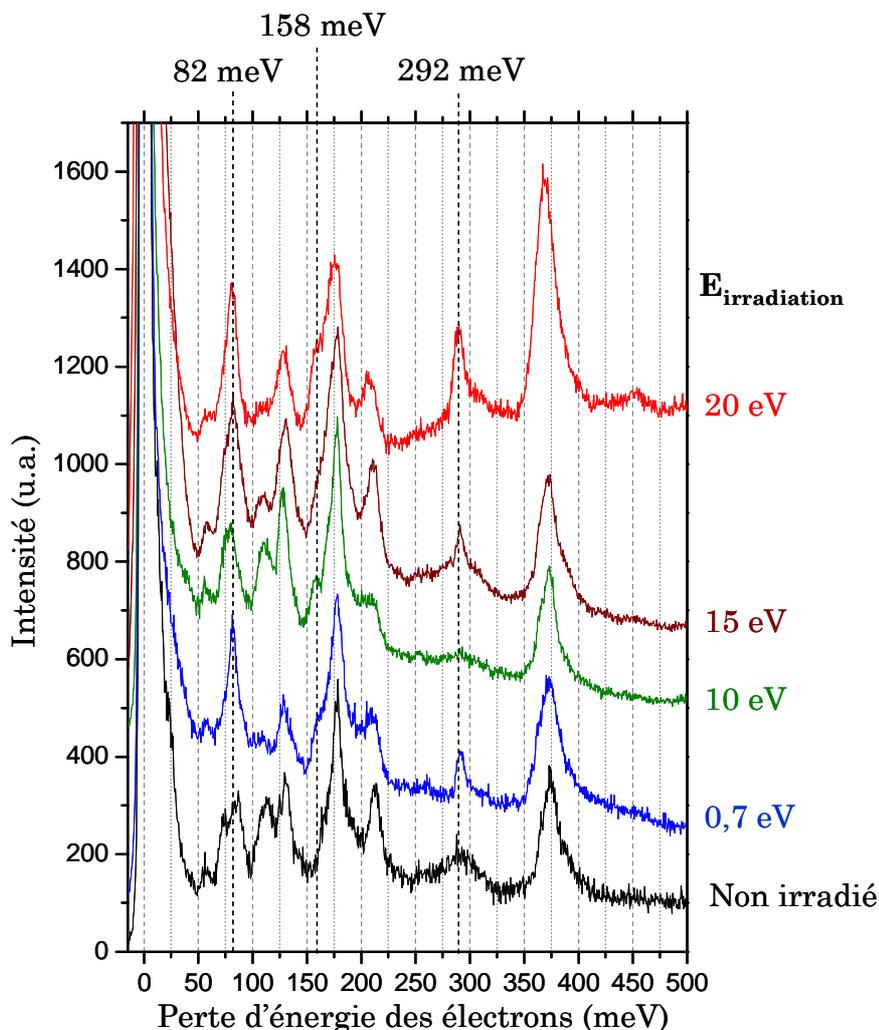


Figure I.16 : Spectres de perte d'énergie de CH_3COOD condensé (8 ML) irradié par des électrons de différentes énergies (dose : $1 \cdot 10^{15} \text{ e}^-/\text{mm}^2$).

Plus d'information sur le mécanisme de production de CO_2 dans les acides carboxyliques peut être obtenue en étudiant l'influence de l'énergie incidente sur la réaction de synthèse. Les figures I.16 et I.17 montrent les spectres HREEL de CH_3COOD et CF_3COOH condensés et irradiés à différentes énergies incidentes.

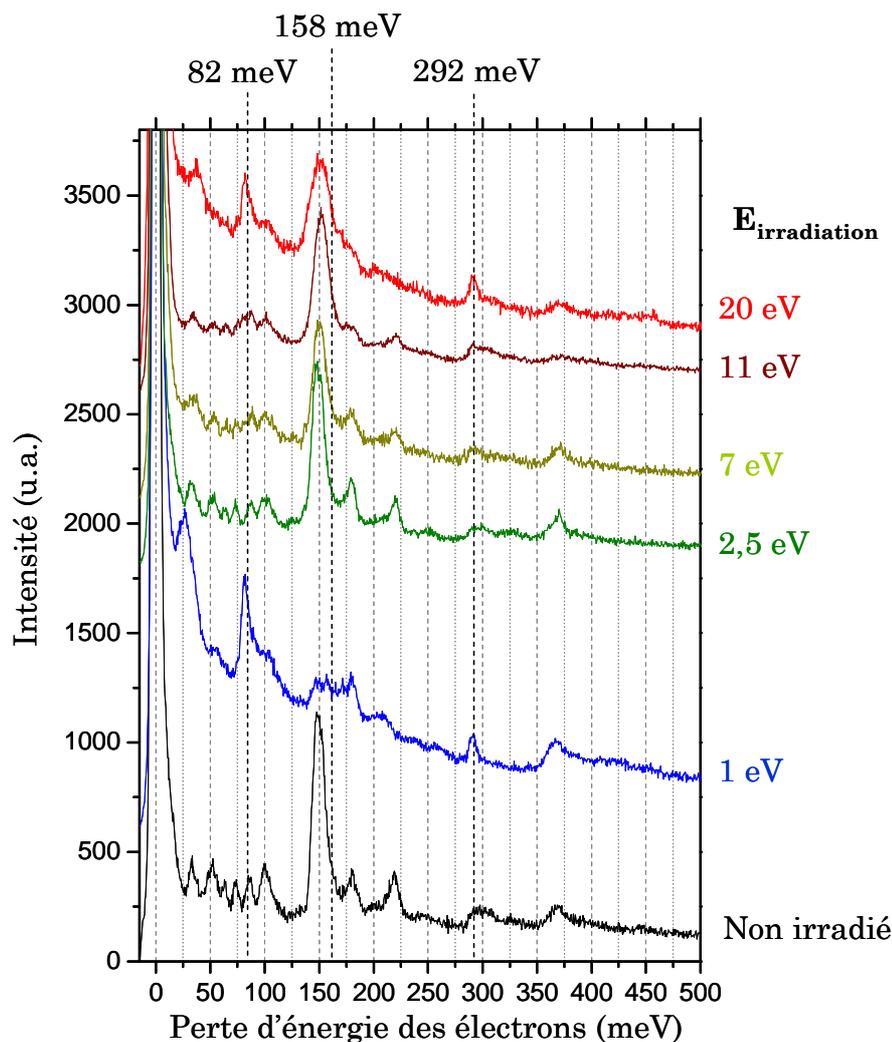


Figure I.17 : Spectres de perte d'énergie de CF_3COOH condensé (4 ML) irradié par des électrons de différentes énergies (dose : $2,5 \cdot 10^{16} e^-/mm^2$).

La production de CO_2 , traduite par l'apparition des pics à 82 et 292 meV, se fait dans les deux cas par un processus non-résonant à partir de 10 – 11 eV. Cependant, à 0,7 eV dans le cas de CH_3COOD et 1 eV dans le cas de CF_3COOH , les pics relatifs à la présence de CO_2 sont de nouveau observés. A cette énergie, la seule voie de dissociation accessible est l'AED conduisant à la formation du carboxylate $RCOO^-$ et du radical H ou D. Ce processus, qui est le plus efficace en phase gaz et qui est observé dans tous les acides carboxyliques, semble initier la synthèse du CO_2 . Le fait que le dioxyde de carbone soit produit à 1 eV et qu'aucune modification du film ne soit observée à 2,5 eV et 7 eV dans CF_3COOH condensé montre en effet que la synthèse à basse énergie est un processus résonant. Le mécanisme réactionnel de la formation de CO_2 dans le domaine des résonances de basse énergie est discuté dans la suite de cette partie.

d) Réactivité induite à basse énergie : domaine des résonances d'attachement électronique dissociatif

Les résultats de l'irradiation des films de CH_3COOD et CF_3COOH par des électrons de respectivement 0,7 et 1 eV sont présentés dans les figures I.18 et I.19.

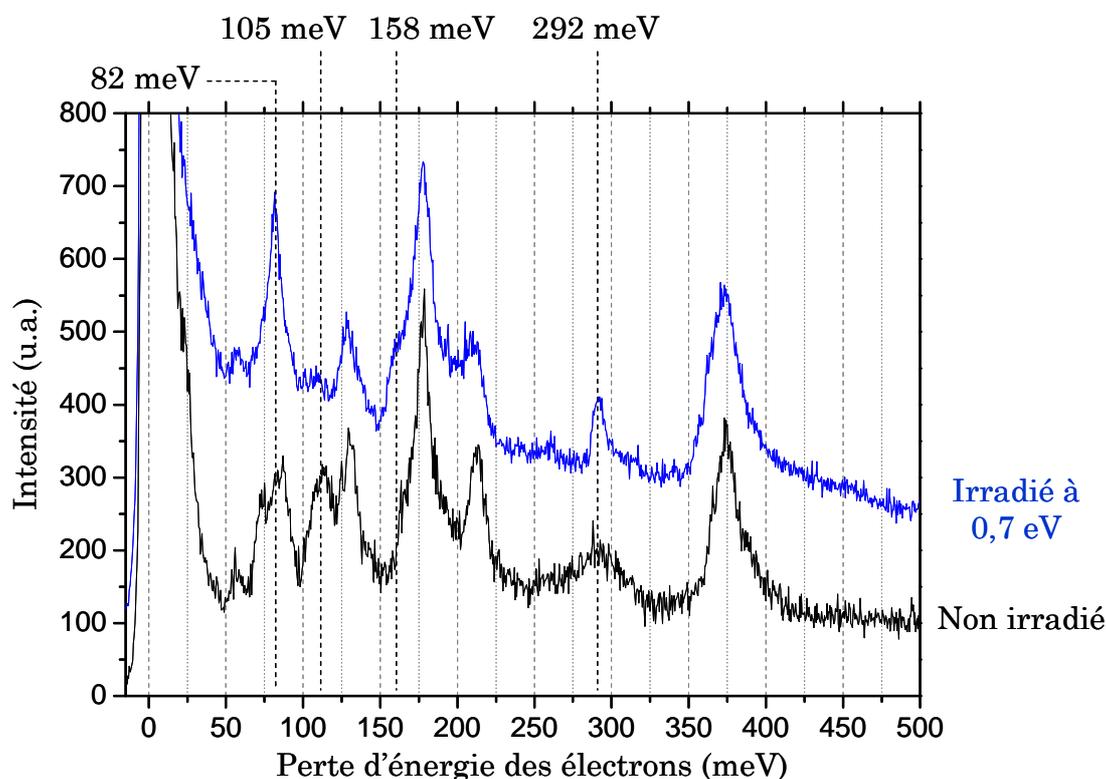


Figure I.18 : Spectres HREEL d'un film de 8 ML de CH_3COOD condensé après dépôt et après irradiation par des électrons de 0,7 eV (dose : $1 \cdot 10^{15} \text{ e}^-/\text{mm}^2$).

L'irradiation du film de CH_3COOD par des électrons de 0,7 eV (figure I.18) mène à la formation de CO_2 comme l'atteste l'apparition des pics à 82 et 292 meV ainsi que l'épaule à 158 meV. De façon similaire à la réactivité à 20 eV, la synthèse du dioxyde de carbone est accompagnée par la disparition du pic à 105 meV relatif à la vibration $\gamma(\text{O}-\text{D})$ du polymère d'acide acétique et par un déplacement vers les basses énergies et une modification de la forme du pic à 216 meV associé à $\nu(\text{C}=\text{O})$. De plus, la structure large centrée sur 293 meV et attribuée à la vibration d'élongation de la liaison $\text{O}-\text{D}$ n'est plus distinguée dans le spectre du film irradié. La disparition des modes relatifs à la liaison $\text{O}-\text{D}$ ainsi que la modification de la vibration $\text{C}=\text{O}$ est une indication de la destruction de la fonction acide $-\text{COOD}$. En effet, à 0,7 eV, les électrons induisent la dissociation résonante de la molécule pour former l'acétate suivant la réaction :



Les effets du processus de dissociation à 0,7 eV dans le film sont observés par la disparition des modes relatifs à la liaison O—D. La présence d'un coproduit à la réaction de synthèse de CO₂ dans le film n'est cependant pas identifiée, et peut provenir, comme dans le cas de la réaction à 20 eV, de (i) la superposition des modes de vibration du coproduit avec ceux de l'acide acétique restant ou (ii) la trop faible température de condensation du coproduit qui désorberait après sa formation.

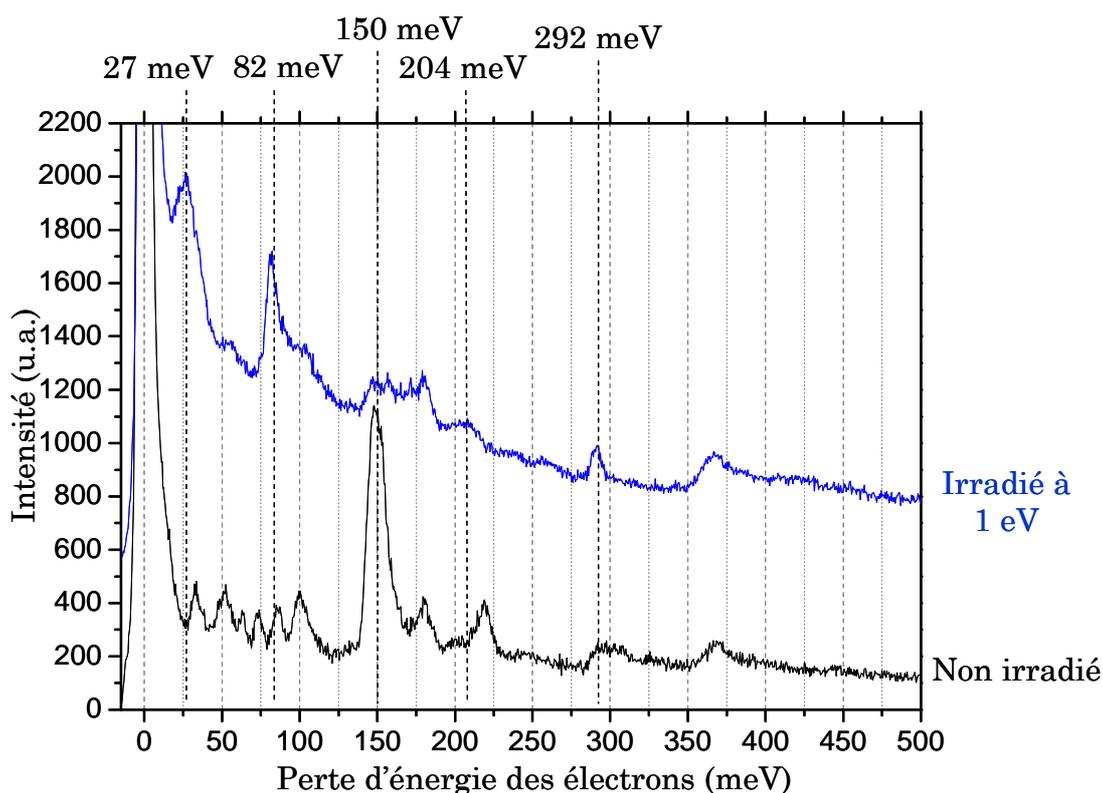


Figure I.19 : Spectres HREEL d'un film de 8 ML de CF₃COOH condensé après dépôt et après irradiation par des électrons de 1 eV (dose : $2,5 \cdot 10^{16} \text{ e}^-/\text{mm}^2$).

Dans le cas de CF₃COOH, l'irradiation à 1 eV conduit également à la synthèse de CO₂ (figure I.19). De plus, deux pics à 27 et à 204 meV apparaissent dans le spectre de perte d'énergie après l'irradiation ainsi qu'une large structure centrée sur 100 meV. Enfin, Le pic à 150 meV, qui domine le spectre du film non irradié, est réduit de façon très importante après l'irradiation par les électrons de 1 eV. Si l'on compare le spectre du film irradié avec le spectre de 8 ML de H₂O condensé (figure I.20), on remarque que les pics à 27, 100 et 204 meV traduisent la présence de H₂O dans le film. Enfin, nous n'observons pas après irradiation la formation d'un coproduit fluoré dans le film. Cependant, la forte diminution du

pic à 150 meV, relatif à l'élongation $\nu(\text{CF}_3)$, montre que ce coproduit (i) est de type AF (probablement HF) qui désorbe après sa formation ou (ii) CF_x avec $x \neq 3$ et dont les modes de vibration se superposent avec ceux de CO_2 ou de H_2O .

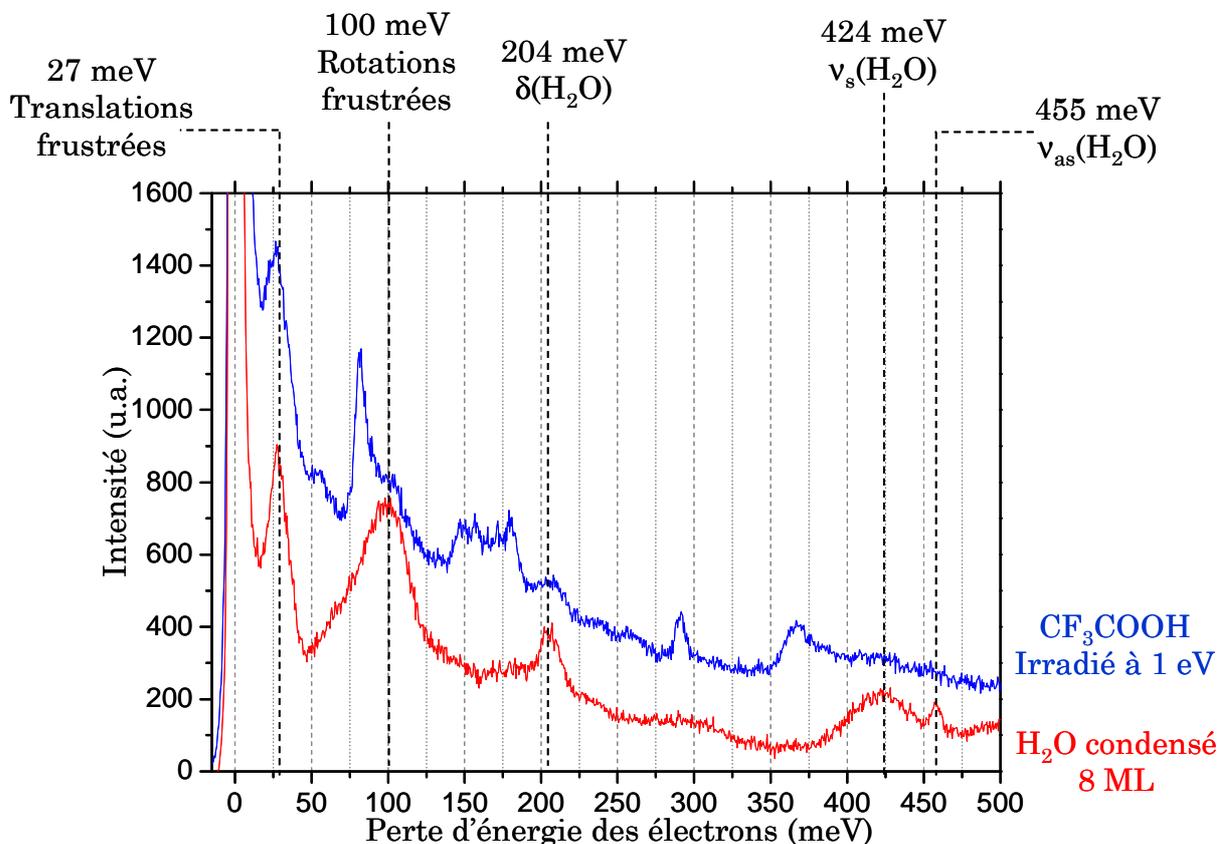


Figure I.20 : Comparaison entre les spectres HREEL de CF_3COOH après irradiation à 1 eV et H_2O condensé.

Le mécanisme de production de CO_2 pour des électrons d'énergie de 0,7 ou 1 eV reste à établir. A cette énergie, le seul processus accessible à l'électron est l'attachement à la molécule d'acide pour former l'état résonant $[\text{RCOOH}]^*$. La synthèse du CO_2 doit donc résulter de l'attachement électronique. Deux cas de figure s'envisagent alors :

- Le processus est monoélectronique, c'est à dire que la résonance évolue spontanément vers la formation de CO_2 par un mécanisme concerté. Un seul électron est nécessaire dans ce cas à la synthèse.
- Le processus fait intervenir plusieurs électrons. La résonance d'attachement électronique évolue vers la dissociation. La production de CO_2 se ferait alors par l'interaction d'autres électrons avec les fragments résultant de l'AED.

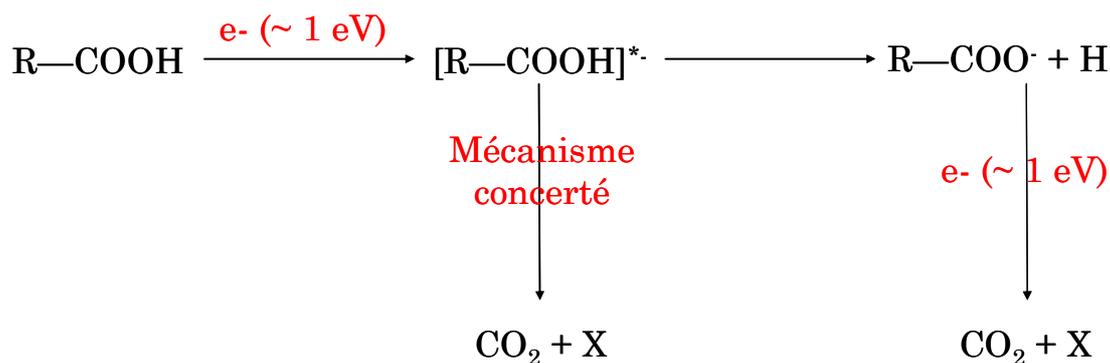
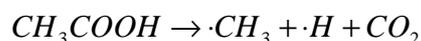


Figure I.21 : Différents chemins réactionnels conduisant à la synthèse de CO_2 par irradiation de films d'acide carboxylique condensé par des électrons de basse énergie

D'un point de vue thermodynamique, la réaction de formation de CO_2 dans l'acide acétique fait intervenir la rupture des liaisons $\text{CH}_3\text{—COOH}$ et $\text{CH}_3\text{COO—H}$ de la molécule suivant :



Dans l'hypothèse de la recombinaison des radicaux H et CH_3 en CH_4 , l'enthalpie de la réaction peut s'exprimer comme :

$$\Delta_r H = \Delta_f H(\text{CO}_2) + \Delta_f H(\text{CH}_4) - \Delta_f H(\text{CH}_3\text{COOH})$$

En considérant les enthalpies standard de formation suivantes, $\Delta_f H(\text{CO}_2) = -4,08 \text{ eV}$, $\Delta_f H(\text{CH}_4) = -0,78 \text{ eV}$ et $\Delta_f H(\text{CH}_3\text{COOH}) = -5,01 \text{ eV}$ [28], la réaction est endothermique de $0,15 \text{ eV}$. Dans le cas d'un mécanisme concerté (monoélectronique), un seul électron de $0,7 \text{ eV}$ permet donc de réaliser la réaction, à condition toutefois de former le méthane CH_4 .

Les deux processus ne faisant pas intervenir le même nombre d'électrons, le comportement de la réaction en fonction de la dose d'irradiation appliquée à basse énergie sera différent suivant l'un ou l'autre des mécanismes. On attend en effet une augmentation linéaire de la production de CO_2 avec la dose dans le cas d'un processus monoélectronique, et un comportement quadratique dans le cas d'un mécanisme faisant intervenir deux électrons. L'étude en fonction de la dose d'irradiation nécessite cependant une méthode d'étude de la formation de CO_2 quantitative, ce qui n'est pas le cas du HREELS. Un système de désorption programmée en température (TPD), récemment installé sur le système « électron – solide », permettra d'obtenir des informations quantitatives sur l'efficacité de la réaction, et ainsi de procéder à l'étude du comportement en fonction de la dose d'irradiation.

e) Conclusions

L'irradiation par les électrons de basse énergie des acides acétique et trifluoroacétique en phase condensée conduit à la formation de CO_2 . La réaction de synthèse du dioxyde de

carbone se fait suivant deux processus : un processus résonant vers 1 eV et un non-résonant présentant un seuil pour des électrons de 10 – 11 eV. Dans le cas de l'acide trifluoroacétique CF_3COOH , la synthèse de CO_2 s'accompagne de la formation de H_2O dans le film, ainsi que d'un coproduit fluoré non identifié dans notre étude vibrationnelle. Enfin, une étude menée lors de cette thèse sur l'acide propanoïque $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ a montré que la production de CO_2 , même si moins évidente, était tout de même constatée de façon résonante à 1 eV et non-résonante à plus haute énergie.

Le mécanisme de production du CO_2 à basse énergie (~ 1 eV) est nécessairement amorcé par la formation de la résonance $[\text{RCOOH}]^-$. La synthèse du dioxyde de carbone peut alors se faire par un mécanisme concerté ou par l'action d'un deuxième électron sur les fragments de dissociation. Une étude en fonction de la dose d'irradiation permettrait de pouvoir déterminer quel type de mécanisme est impliqué. Pour des énergies supérieures à 10 – 11 eV, un grand nombre de voies de dissociation sont ouvertes, ne permettant pas de relier la production de CO_2 à la formation d'une résonance ou d'un précurseur particulier.

L'étude par désorption programmée en température (TPD) de la formation de CO_2 par irradiation de HCOOH condensé a également été rapportée dans la littérature [13]. Les auteurs n'avaient identifié dans ce cas qu'un seul processus non-résonant impliqué dans la réaction et présentant un seuil à 8 eV. L'acide formique ne présentant pas de substituant sur le carbone portant la fonction acide, il doit être considéré comme un cas particulier, et les conclusions de l'étude présentée dans cette partie sur les acides carboxyliques condensés ne devrait être étendue qu'avec beaucoup de prudence à HCOOH . Dans le cas de CH_3COOH et CF_3COOH condensés, des études menées par TPD dans le cadre de la collaboration avec le professeur Eugen Illenberger de la Freie Universität de Berlin [17] confirment la formation de CO_2 induite par l'irradiation de ces acides par les électrons de basse énergie.

II- Réactivité induite dans les glaces mixtes : synthèse de molécules d'intérêt astrobiologique

La synthèse induite par les électrons de basse énergie dans les glaces pures, *i. e.* composées d'un unique constituant, a été étudiée pour un certain nombre de systèmes. Par exemple, la formation de dichlore, de monoxyde de carbone et d'ozone a été observée après l'irradiation par les électrons lents de films purs de chlorofluorocarbones (CFC) [29,30], d'acétone [31] et de dioxygène [32]. A ces expériences se rajoute la synthèse induite de dioxyde de carbone à partir de l'irradiation d'acides carboxyliques présentée dans la partie précédente de ce chapitre. En 1987, Sanche et Parenteau ont montré que l'irradiation par des électrons de basse énergie de glaces de dioxygène recouvertes d'alcane provoquait une réaction entre les ions O^- issus de l'AED sur O_2 et les molécules C_nH_{2n+2} [33]. Les auteurs ont dans ce cas observé la formation d'ions OH^- , et ont supposé que l'abstraction d'hydrogène conduisait à la production d'alcènes dans le film. Des études portant sur la réactivité induite dans les films mixtes ont depuis été réalisées dans différents systèmes [34-36], mais l'observation et l'identification *in situ* de la synthèse d'une nouvelle molécule dans les glaces n'a pas jusqu'à présent été réalisée.

La capacité des électrons de basse énergie à induire des réactions dans les films moléculaires mixtes présente cependant l'intérêt de (i) ouvrir un large éventail de réactions de synthèse plus complexes par réaction entre plusieurs molécules de natures chimiques différentes et (ii) pouvoir investiguer le rôle des électrons secondaires dans la chimie sous rayonnement de haute énergie des systèmes composites tels que les manteaux moléculaires des poussières interstellaires ou des glaces de la stratosphère. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au rôle joué par les électrons de basse énergie dans la synthèse d'espèces organiques à partir de l'irradiation de mélanges condensés de molécules plus simples. En particulier, nous avons investigué la synthèse induite par les électrons des acides aminés, qui sont les constituants primordiaux des protéines, à partir de glaces mixtes de molécules présentes dans le milieu interstellaire. Dans un premier temps, le but est ici l'observation et l'identification dans le film de la formation d'une nouvelle espèce chimique par réaction entre deux molécules différentes. Puis, dans un deuxième temps, le but est d'appliquer notre méthode d'étude de la réactivité induite à la chimie prébiotique du milieu interstellaire, initiée par l'impact d'électrons d'énergie comparable aux électrons secondaires issus des rayonnements cosmiques.

II.1 Synthèse induite des acides aminés dans les glaces d'intérêt astrophysique

a) Les acides aminés dans le milieu interstellaire

Les acides aminés, de formule générale $\text{NH}_2\text{—CHR—COOH}$ avec R un groupement définissant la nature de l'acide aminé, sont les composantes primaires d'un grand nombre de molécules du vivant. En effet, les acides aminés, qui ne sont pas synthétisés dans le corps mais assimilés par l'alimentation, se lient entre eux par liaison peptidique —CO—NH— afin de former les protéines lors de la traduction de l'ARN_m dans les cellules.

Il est communément admis que les acides aminés, à l'origine du développement des premières cellules, n'auraient pas été synthétisés sur terre mais apportés du milieu interstellaire *via* des objets extraterrestres telles les comètes ou météorites. En effet, des observations ont montré la présence de l'acide aminé glycine dans les régions de photodissociation [4,37], qui sont les régions frontières entre les nuages moléculaires interstellaires et une source de rayonnement ionisant intense (étoile) [38]. De plus, plusieurs études ont montré la présence d'un grand nombre d'acides aminés (70) à la surface de la météorite de Murchinson, tombée en Australie en 1969 [5,6].

La synthèse de ces acides aminés dans l'espace est encore aujourd'hui une question ouverte et un sujet de recherche actif en astrobiologie. Dans le milieu interstellaire (MIS), du fait des conditions physico - chimiques extrêmes, les molécules sont principalement présentes à l'état condensé sur des grains de poussières, composés de carbone ou de silicium. Ces glaces interstellaires sont majoritairement constituées de H_2 , H_2O , CO , CO_2 et NH_3 , ainsi que de quelques molécules plus complexes comme des nitriles X—CN , des aldéhydes et alcools simples comme le formaldéhyde CH_2O et le méthanol CH_3OH [38,39]. Enfin, des molécules de complexité croissante ont également été observées dans le MIS, comme par exemple des acides carboxyliques HCOOH et CH_3COOH , l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$ ou le méthanimine CH_2NH , mais en proportion très faible [2,3]. Les grains de poussière, recouverts de ces glaces mixtes, sont soumis à un grand nombre de radiations ionisantes (UV, X, gamma, électrons ou protons de haute énergie), qui peuvent provoquer directement des réactions de synthèse [2,40], mais induisent également la production d'une quantité importante d'électrons secondaires dans les films moléculaires. L'interaction des grains de poussière avec ces photoélectrons, dont la distribution d'énergie est large et centrée aux alentours de 10 eV [41] dans les glaces moléculaires, est invoquée dans les processus de chauffage des gaz moléculaires [42] et des grains [43] dans le MIS. Or, ces électrons peuvent également interagir avec les molécules

condensées par attachement dissociatif ou dissociation dipolaire et en neutres afin d'induire la synthèse de nouvelles espèces chimiques. L'étude du rôle de ces différents types de radiation dans la synthèse des acides aminés dans l'espace a motivé un grand nombre d'expériences en laboratoire visant à simuler les conditions extrêmes du MIS et à provoquer la synthèse de ces molécules à partir d'un type de rayonnement donné.

b) Simulation en laboratoire des glaces interstellaires

De nombreuses études visant à expliquer la formation des acides aminés dans les glaces condensées à la surface des grains interstellaires ont été menées, tant au niveau théorique [44] qu'expérimental [45-47]. Dans ces expériences, les auteurs ont utilisé des films moléculaires à basse température reproduisant la composition des glaces interstellaires, qu'ils ont déposé sous ultra - vide et irradié avec un type de rayonnement donné (photons, électrons...). Quelques unes des expériences récentes de synthèse induite des acides aminés sont présentées dans la suite.

Synthèse d'acides aminés photoinduite

Muñoz Caro et collaborateurs [46] ont étudié la formation de molécules induites par l'irradiation par des photons UV ($E_{\text{photon}} = 7,3 - 10,5 \text{ eV}$) d'un mélange de H_2O , CH_3OH , NH_3 , CO et CO_2 condensé à 12 K sur un substrat d'aluminium. Après irradiation à forte dose et retour à température ambiante, les auteurs ont identifié par chromatographie et spectroscopie de masse la présence de 16 acides aminés dans les résidus présents sur le substrat, dont 6 sont des constituants des protéines du vivant. L'acide aminé le plus simple, la glycine, s'est avéré être le plus abondant.

Synthèse d'acide aminé induite par les électrons de haute énergie

Holtom et collaborateurs ont quant à eux étudié la formation d'acide aminé induite par des électrons de 5 keV [47]. Les auteurs ont irradié avec ces électrons un film mixte de $\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CO}_2$ condensé à 10 K sur un monocristal d'argent. Le film résultant, et le résidu solide présent sur la surface après un réchauffement à température ambiante puis un retour à 10 K, sont analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres infrarouge obtenus après réchauffement de la surface à 300 K puis retour à 10 K montrent la présence de glycine sous sa forme zwitterionique ($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$) ainsi que de son isomère CH_3NHCOOH . Les auteurs ont en outre établi un mécanisme de formation de ces deux molécules faisant intervenir l'abstraction d'un hydrogène du carbone ou de l'azote de la méthylamine $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ induit par les électrons de 5 keV.

Dans ces études de réactivité induites, les glaces mixtes étaient irradiées à basse température mais les acides aminés n'ont été détectés qu'à température ambiante ou suite à un réchauffement à 300 K suivi d'un retour à 10 K. Ainsi, l'effet d'une activation thermique dans les réactions de synthèse observées ne peut être, dans ces cas, négligée.

II.2 Synthèse de la glycine induite par les électrons de basse énergie dans les glaces mixtes $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$

L'étude de la formation des acides aminés dans les glaces mixtes a pour but (i) de montrer la faisabilité et de mettre en avant une réaction de synthèse par les électrons de basse énergie dans les films mixtes et (ii) d'appliquer notre méthode d'étude de la réactivité induite au cas de la synthèse des acides aminés dans l'espace, et à montrer que les électrons de basse énergie, présents en grande quantité dans ces systèmes en tant que photoélectrons, doivent être pris en compte dans l'étude des processus physico-chimiques s'y déroulant. Nous avons investigué la synthèse induite de l'acide aminé le plus simple : la glycine $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$. Une façon simple d'aborder la synthèse de cette molécule est dans un premier temps de partir d'un mélange d'ammoniac NH_3 et d'acide acétique $\text{CH}_3\text{—COOH}$, et d'induire par les électrons de basse énergie la formation de la liaison C—N.

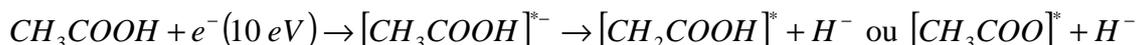
L'étude de cette réactivité nécessite plusieurs étapes. Tout d'abord, il s'agit de connaître les processus de dissociation induits par les électrons dans chacun des constituants purs. Ensuite, on étudie séparément chacun des constituants du mélange par spectroscopie HREEL, ainsi que les modifications chimiques induites par irradiation électronique pour plusieurs énergies incidentes dans les films purs suivant le protocole décrit dans le I.2. Le mélange est enfin réalisé. On vérifie alors par HREELS que la mise en contact des deux espèces ne donne pas lieu à une réaction spontanée, puis on étudie la réactivité du mélange induite par irradiation d'électrons.

a) La glace mixte de $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$

Processus de dissociation induits par les électrons dans NH_3 et CH_3COOH

Les processus induits par les électrons de basse énergie et menant à la dissociation de NH_3 et de CH_3COOH sont connus et publiés dans la littérature. L'étude de la rupture de la liaison C—H ou O—H dans l'acide acétique condensé a été réalisée lors de cette thèse et a fait l'objet de la partie I.1. On rappellera que pour environ 10 eV d'énergie des électrons

incidents, un processus résonant d'AED résulte en la rupture de la liaison C—H ou O—H suivant l'équation :



Les processus de dissociation dans NH_3 ont été étudiés en phase gaz [48] et condensé [49].

Les résultats de ces études sont brièvement présentés dans la figure II.1.

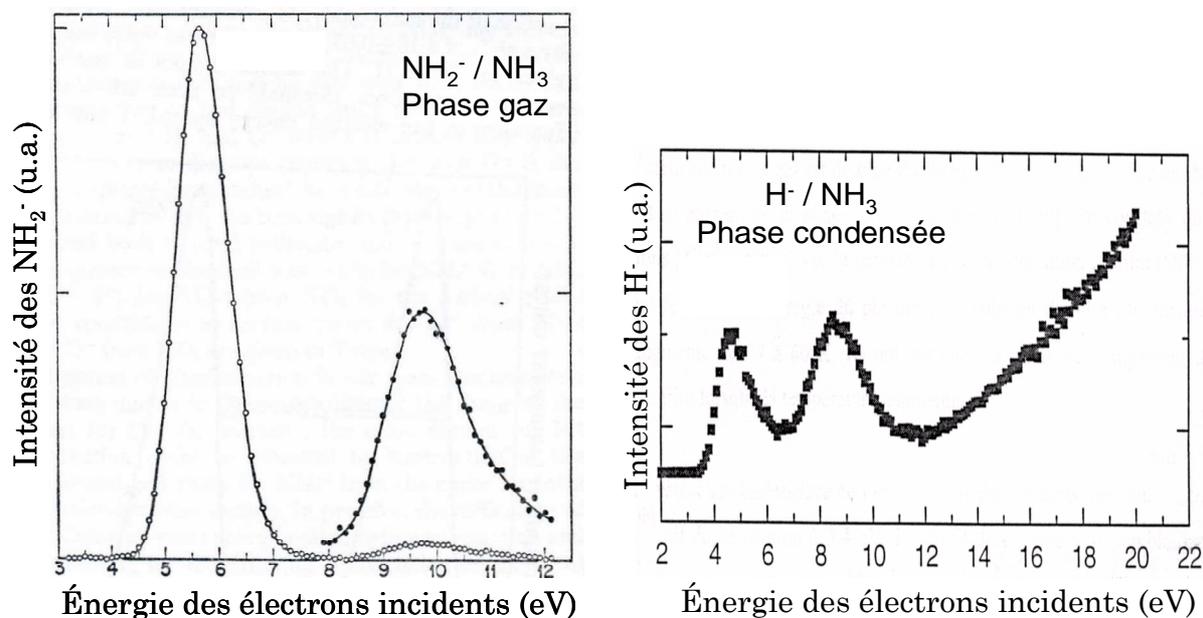
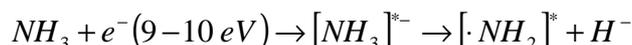


Figure II.1 : Processus de dissociation induits par les électrons de basse énergie dans NH_3 en phase gaz [48] (gauche) et condensée [49] (droite).

Pour des électrons d'énergie entre 9 et 10 eV, le processus majoritaire de dissociation dans le mélange $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ conduira *a priori* simultanément à la formation d'ions H^- désorbant du film, du radical NH_2 et des radicaux CH_3COO ou CH_2COOH , qui sont de masse réduite trop importante pour être émis dans le vide. On peut ainsi supposer qu'à cette énergie, on pourra former la glycine par le biais de la réaction suivante :



La réaction se ferait alors par la recombinaison entre les deux radicaux issus des processus d'attachement électronique dissociatif à cette énergie.

Réactivité induite dans les glaces pures de NH_3 et CH_3COOD

L'étude de la réactivité induite dans les constituants du mélange purs est une étape nécessaire à l'étude de la réactivité dans le mélange et à l'établissement d'un mécanisme réactionnel. Les éventuelles molécules formées dans les composés purs peuvent potentiellement intervenir dans la réactivité du mélange, et en particulier servir de réactif à la synthèse du produit observé.

La figure II.2 montre les spectres de perte d'énergie obtenus sur un film de NH_3 de 8 ML après dépôt à 30 K sur un substrat de diamant hydrogéné, et après irradiation par des électrons à différentes énergies incidentes.

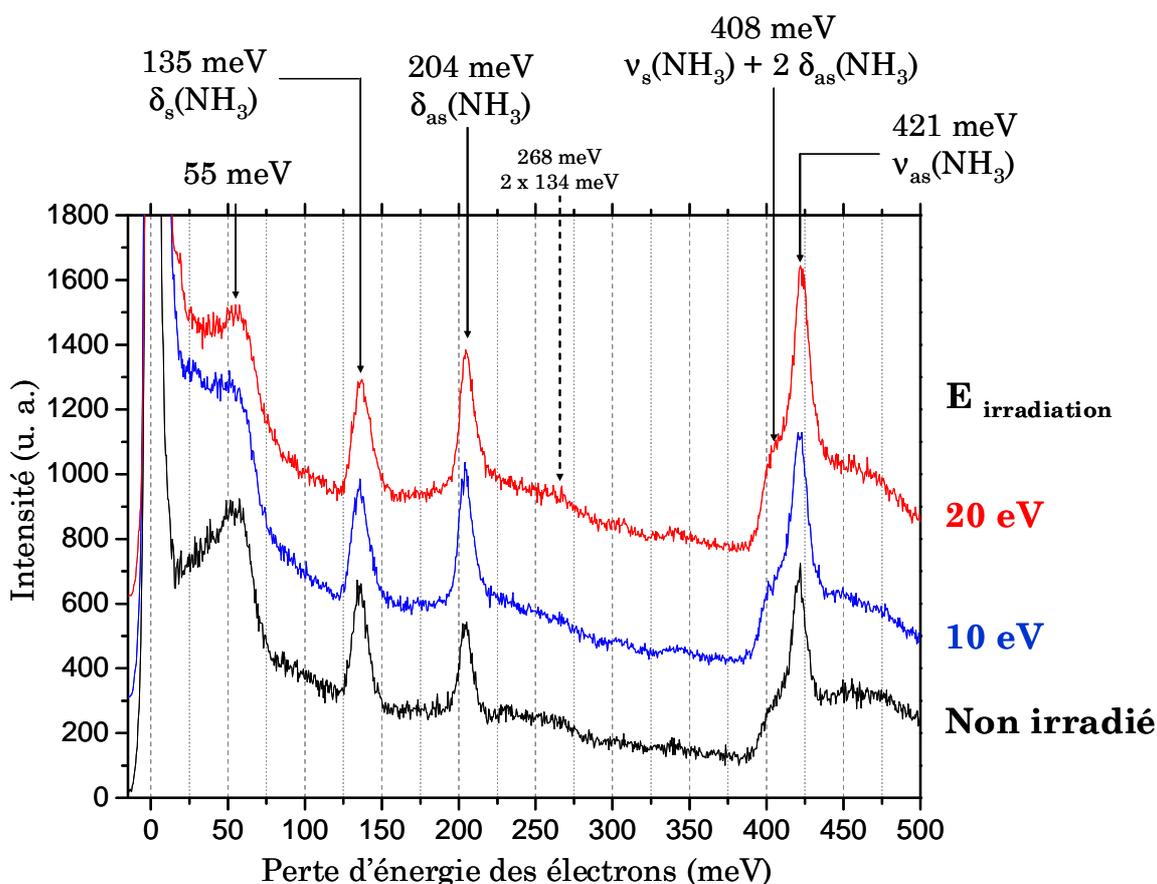


Figure II.2 : Spectres de perte d'énergie d'un film de NH_3 condensé (8 ML) sur du diamant hydrogéné à 30 K, après dépôt et après l'irradiation par des électrons de 10 et 20 eV. Les spectres ont été obtenus pour une énergie incidente de 5 eV.

Le spectre de perte d'énergie de NH_3 se compose de trois pics principaux correspondant aux valeurs des vibrations caractéristiques de NH_3 condensé [50,51] : la déformation angulaire symétrique $\delta_s(\text{NH}_3)$ à 135 meV et asymétrique $\delta_{as}(\text{NH}_3)$ à 204 meV, ainsi que la vibration d'élongation asymétrique $\nu_{as}(\text{NH}_3)$ à 421 meV. L'épaule à 408 meV correspond quant à elle à la vibration d'élongation symétrique $\nu_s(\text{NH}_3)$ ainsi qu'à l'excitation multiple $2\delta_{as}(\text{NH}_3)$ de la

molécule. Les vibrations asymétriques dans l'ammoniac sont doublement dégénérées. On attribue la structure large dans le spectre de perte d'énergie centrée sur 55 meV à des modes de vibration de réseau. En effet, ce pic évolue en forme et en énergie suivant l'épaisseur du film : il se décale vers les hautes énergies et son intensité relative augmente avec l'épaisseur du film. Des études par spectroscopie infrarouge des vibrations de NH₃ condensé montrent en effet la présence aux alentours de 195 meV d'un mode de combinaison entre $\delta_s(\text{NH}_3)$ et une vibration à 55 meV attribuée à une vibration du réseau [52]. La résolution du spectromètre HREELS ne permet pas de séparer cette contribution de $\delta_{as}(\text{NH}_3)$.

Après irradiation avec des électrons de 10 et 20 eV pour une dose de $\sim 5 \cdot 10^{16}$ e⁻/mm², on ne distingue pas de modification chimique significative dans les spectres de perte d'énergie : mise à part un léger changement d'intensité relative, on n'observe ni apparition, ni disparition de pic de vibration. A ces énergies, les électrons induisent dans le film de NH₃ des dissociations de liaisons, soit par AED à 10 eV, soit par dissociation dipolaire ou en neutre à 20 eV. Ces processus de fragmentation ne semblent pas donner lieu à la formation d'une nouvelle espèce dans le film, ou du moins pas en quantité suffisante pour pouvoir être détectée par HREELS. Ainsi, on supposera dans la suite que les modifications chimiques induites par les électrons dans NH₃ condensé sont négligeables.

La réactivité induite par les électrons dans CH₃COOD a fait l'objet de la partie précédente (§ I.2). On rappellera que les électrons induisent dans CH₃COOD condensé la formation de CO₂ et probablement d'un ou plusieurs coproduits de réaction que nous n'avons pas identifié par un processus résonant à 0,7 eV et non-résonant à partir de 10 eV.

Caractérisation vibrationnelle du film mixte CH₃COOD:NH₃

Les vibrations caractéristiques des deux constituants du film sont connues, ainsi que la réactivité induite par les électrons dans chacune de ces espèces condensées prise séparément. Le film mixte de NH₃ et de CH₃COOD peut être déposé et étudié par HREELS. La figure II.3 montre le spectre de perte d'énergie obtenu sur un mélange CH₃COOD:NH₃ en proportion 1:1, condensé sur un substrat de diamant hydrogéné à 30 K.

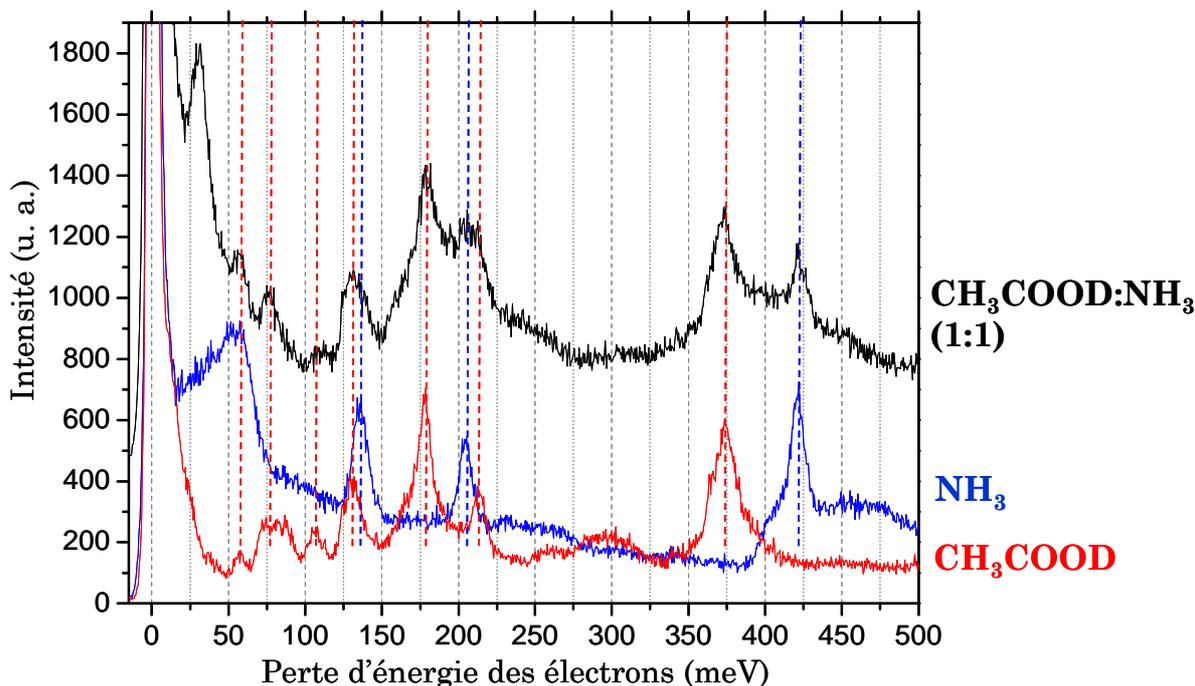
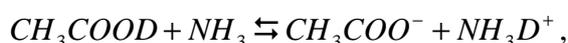


Figure II.3 : Spectre de perte d'énergie du mélange $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{COOD}$ (8 ML) en proportion 1:1, comparé aux spectres de NH_3 et de CH_3COOD purs.

Chaque pic du spectre de perte d'énergie du film mixte (en noir sur la figure) est attribué soit à une vibration de NH_3 (en bleu), soit à une vibration de CH_3COOD (en rouge). Le pic apparaissant à 30 meV est attribué à la vibration de réseau du mélange. Une telle vibration à basse énergie peut apparaître dans les spectres de vibration des films mixtes de deux espèces ne réagissant pas, même si elle était absente des spectres de vibration de chacun des constituants purs. On observe également à 105 meV la diminution nette dans le mélange du pic de vibration associé à la déformation hors du plan $\gamma(\text{O}-\text{D})$. Cette vibration étant associée à l'organisation en dimère cyclique de liaisons hydrogènes des molécules d'acide acétique (figure I.7), sa disparition peut s'interpréter de deux façons.

- La probabilité dans le mélange de trouver deux molécules voisines d'acide acétique se trouve diminuée par rapport au film pur de CH_3COOD . La signature vibrationnelle de la présence des dimères doit ainsi être moins marquée dans le film mixte.

- La mise en commun de CH_3COOD (acide faible) et de NH_3 (base faible), même à 30 K, peut conduire à la déprotonation de l'acide acétique pour former un sel d'acétate d'ammonium deutéré suivant l'équilibre :



et donc à la diminution dans le spectre de perte d'énergie du mélange de la vibration $\gamma(\text{O—D})$. Dans ce cas, l'acétate doit être caractérisé en terme de vibration par la disparition de l'élongation $\nu(\text{C=O})$ à 214 meV relatif au groupement $-\text{COOD}$ et par l'apparition des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique $\nu_s(\text{COO}^-)$ et $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ à 193 meV [20]. De même, la présence de NH_3D^+ dans le film mixte devrait être caractérisée en particulier par l'apparition d'une vibration d'élongation $\nu(\text{N—D})$ à 310 meV [28]. Des contributions dans le spectre de perte d'énergie de la figure II.3 à 193 et 310 meV ne pouvant être exclues, le dépôt du film mixte peut résulter en la formation d'acétate d'ammonium. Cependant, l'observation à 214 meV de la vibration $\nu(\text{C=O})$ dans le mélange montre que l'acide acétique existe préférentiellement sous sa forme protonée dans le film mixte.

b) Réactivité dans les glaces mixtes $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$: synthèse induite de la glycine

Le film mixte de $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ étant caractérisé, on peut procéder à l'étude de la réactivité induite par irradiation d'électrons de basse énergie dans le film, et investiguer la formation de la glycine à partir de ce mélange. La figure II.4 montre les spectres de perte d'énergie de la glace mixte de $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ condensé en proportion 1:1 avant et après l'irradiation par des électrons de 20 eV pour une dose de $\sim 5.10^{16} \text{ e}^-/\text{mm}^2$ à 30 K.

Après l'irradiation par des électrons de 20 eV, des changements sont clairement observés dans le spectre de perte d'énergie du film. Le spectre vibrationnel est à présent dominé par deux pics intenses à 62 et 142 meV qui n'existent pas dans le spectre du film après dépôt. De même, les pics à 131 et 214 meV, respectivement associés aux vibrations de déformation angulaire symétrique de l'ammoniac $\delta_s(\text{NH}_3)$ et de basculement du groupe méthyle de l'acide $\rho(\text{CH}_3)$ et à la vibration d'élongation $\nu(\text{C=O})$ de l'acide, ne sont plus distingués dans le spectre après irradiation. Enfin, on observe le déplacement de la vibration d'élongation $\nu(\text{CH}_3)$ de 372 meV à 368 meV.

L'observation de ces changements dans le spectre de perte d'énergie du film mixte après irradiation doit être associée à la modification de la composition chimique du système, c'est à dire à la formation d'une nouvelle espèce dans le milieu, induite par impact d'électrons de 20 eV dans $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$. La disparition et modification des modes de vibration relatifs à NH_3 et à CH_3COOD montrent que la nouvelle espèce résulte d'une réaction chimique consommant les deux constituants du mélange. Dans la suite, on montrera que les modifications observées sont fort probablement associées à la synthèse de la glycine dans le film.

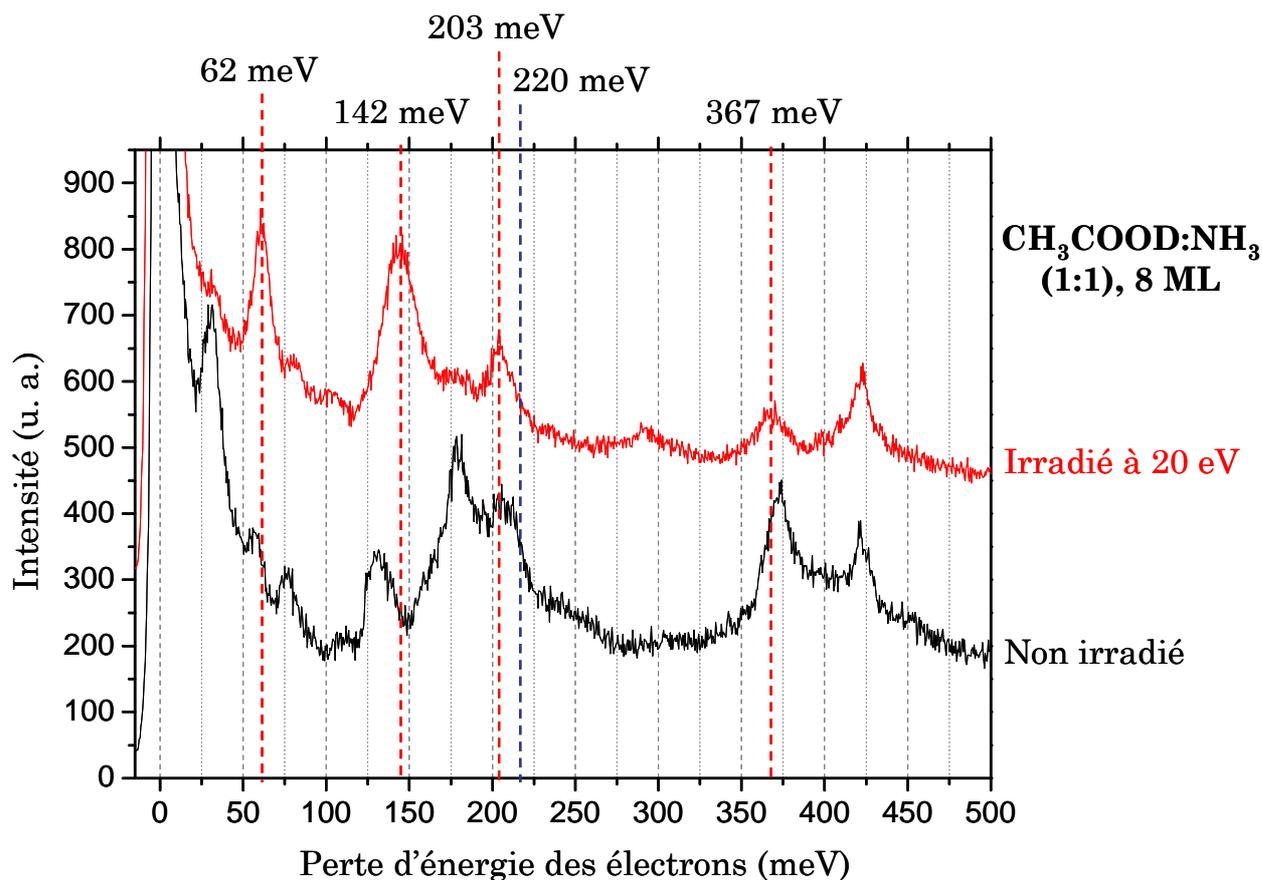


Figure II.4 : Spectres de perte d'énergie d'un film mixte de 8 ML de $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ condensé en proportion 1:1 sur du diamant hydrogéné à 30 K, après dépôt, et après irradiation avec des électrons de 20 eV.

Il n'existe pas dans la littérature de spectre HREEL de la glycine solide avec lequel comparer nos résultats. En effet, les essais d'acquérir des spectres de perte d'énergie d'électron sur un échantillon de glycine ont échoué du fait de l'importante charge de la surface, repoussant les électrons incidents du spectromètre [53]. Cependant, l'énergie des modes de vibration d'une espèce ne dépendant pas de la méthode spectroscopique employée, nous avons comparé nos résultats avec des expériences réalisées par spectroscopie optique (IR, Raman) et par des calculs *ab initio* des fréquences de vibration [54-58] de la glycine isolée en matrice ou cristalline. Les modes de diffusions en HREELS n'étant pas uniquement dipolaires mais ayant une composante multipolaire (diffusion d'impact et résonante), les intensités du signal des modes de vibration ne peuvent pas être comparées directement avec les spectroscopies optiques. La glycine existe principalement sous deux formes, neutre et zwitterionique, qui diffèrent par la migration du proton acide de la molécule sur le groupement amine (figure II.5).

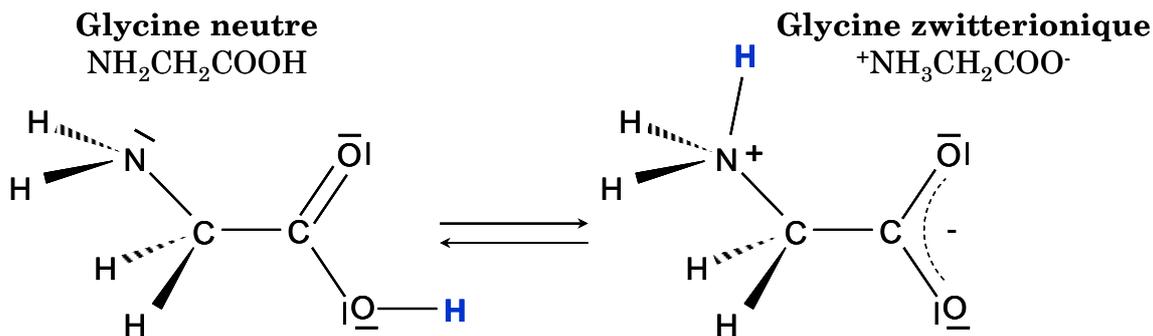


Figure II.5 : Les formes neutre et zwitterionique de la glycine

Chacune de ces formes possède ses propres fréquences de vibration. Les résultats des études vibrationnelles portant sur les différentes formes de la glycine sont présentés dans la table II.1. Dans le cas de la glycine zwitterionique, l'attribution des vibrations d'énergie inférieure à 200 meV varie dans la littérature. Ces modes, principalement de déformation angulaire, perdent en effet leur caractère localisé sur un groupement chimique donné et impliquent des vibrations de l'ensemble de la molécule. Leur séparation est donc difficile sur les spectres de vibration, et ils sont susceptibles d'apparaître sous la forme d'un pic large à plusieurs composantes.

Au regard de ces données, on peut attribuer le pic intense à 62 meV apparaissant après l'irradiation à la déformation angulaire $\delta(\text{CCO})$ ainsi qu'aux torsions $\tau(^+\text{NH}_3)$, $\tau(\text{C}-\text{N})$ et au basculement (« rocking ») $\rho(\text{COO}^-)$ de la forme zwitterionique et/ou à la déformation de tangage (« wagging ») $\omega(\text{COO})$ de la forme neutre. De plus, le pic intense à 142 meV peut être associé à l'élongation $\nu(\text{C}-\text{N})$ de la forme neutre et/ou au basculement $\rho(^+\text{NH}_3)$ du zwitterion.

La distinction spectroscopique entre les deux formes de la molécule peut être faite principalement à partir des vibrations relatives au carbonyle $\text{C}=\text{O}$ et au groupe amine NH_2 de la glycine neutre comparées aux vibrations des groupements COO^- et $^+\text{NH}_3$ de la forme zwitterionique. L'absence d'une vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ attendue à 220 meV pour la forme neutre (figure II.4) implique que la glycine formée est sous forme déprotonée, c'est-à-dire qu'elle contient la fonction carboxylate $-\text{COO}^-$. Les vibrations d'énergie inférieures à 200 meV sont quasiment dégénérées entre les groupements NH_2 et $^+\text{NH}_3$, rendant leur distinction impossible en HREELS. Cependant, les vibrations d'élongation sont elles différenciables, et sont aux alentours de 390 meV pour $^+\text{NH}_3$ et 420 meV pour NH_2 . Nous observons après irradiation le pic d'élongation des liaisons $\text{N}-\text{H}$ à 423 meV, qui correspondrait à la signature d'un groupement NH_2 . Cependant, le pic peut également être associé au reste de NH_3 n'ayant pas réagit lors de l'irradiation. De plus, la largeur du pic à 423 meV vers les basses énergies ne permet pas d'exclure la présence de vibrations peu intenses vers 400 meV, correspondant

ainsi au groupement $^+\text{NH}_3$. La glycine synthétisée lors de l'irradiation à 20 eV serait ainsi formée sous forme zwitterionique $^+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ ou déprotonée (glycinate) $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$.

Glycine neutre $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$				Glycine zwitterionique $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$			
Mode	E (meV) Ref 54	E (meV) Ref 55	E (meV) Ref 56	Mode	E (meV) Ref 54	E (meV) Ref 57	E (meV) Ref 58
$\nu(\text{OH})$	441	441-398					
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	422	423		$\nu_{\text{as}}(^+\text{NH}_3)$	394-377	391	390
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	397			$\nu_{\text{s}}(^+\text{NH}_3)$	359	379	
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	367	367		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	373	378	373
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	365			$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	368	368	
$\nu(\text{C}=\text{O})$	221	222-219	214	$\nu_{\text{a}}(\text{COO}^-)$	198	198	
$\delta(\text{NH}_2)$	202	201	204	$\delta_{\text{as}}(^+\text{NH}_3)$	200	202	
				$\delta_{\text{s}}(^+\text{NH}_3)$	189	190	
$\delta(\text{CH}_2)$	177	177	177	$\delta(\text{CH}_2)$	181	179	
				$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	175	176	
$\omega(\text{CH}_2)$	172			$\omega(\text{CH}_2)$	165	166	
$\text{tw}(\text{NH}_2)$	170						
$\delta(\text{COH})$	166	166	155				
$\nu(\text{C}-\text{O})$	136	150	155				
$\text{tw}(\text{CH}_2)$	142			$\text{tw}(\text{CH}_2)$	162	163	
				$\rho(^+\text{NH}_3)$	138-140	139-141	140
$\nu(\text{C}-\text{N})$	140	136-140	143	$\nu(\text{C}-\text{N})$	128	129	
$\omega(\text{NH}_2)$	109	116					
$\rho(\text{CH}_2)$	107			$\rho(\text{CH}_2)$	113	114	
$\nu(\text{C}-\text{C})$	99	99	107	$\nu(\text{C}-\text{C})$	111	111	
$\delta(\text{COO})$	79	57	83	$\delta(\text{COO}^-)$	87	86	
$\tau(\text{C}-\text{O})$	77	125					
$\omega(\text{COO})$	61			$\omega(\text{COO}^-)$	75	74	
				$\tau(\text{C}-\text{N})$	64		
				$\rho(\text{COO}^-)$		87	63
$\delta(\text{CCO})$	57	60		$\delta(\text{CCO})$	62		
				$\tau(^+\text{NH}_3)$		60	
				$\delta(\text{NCC})$	44	44	

Table II.1 : Energies des modes de vibration de la glycine sous forme neutre et zwitterionique.

La glycine en phase condensée existe préférentiellement dans sa forme zwitterionique, et son étude sous sa forme neutre nécessite son isolation dans une matrice de gaz rare [56]. Le glycinate, quant à lui, n'est observé que dans des cas d'adsorption de faible épaisseur (< 1 ML) sur des surfaces réactives [57,59]. Ainsi, on peut supposer que la synthèse induite de la glycine en phase condensée conduira préférentiellement à la formation du zwitterion. Le

spectre vibrationnel observé ne permet cependant pas d'exclure totalement l'une de ses deux formes.

Ainsi, nous pouvons attribuer à partir des données de la table II.1 toutes les structures du spectre de perte d'énergie après irradiation à une vibration caractéristique de la glycine zwitterionique ou du glycinate [57]. Le pic à 62 meV est attribué au mélange de $\delta(\text{CCO})$ et $\rho(\text{COO}^-)$, et également dans le cas du zwitterion à $\tau(^+\text{NH}_3)$, $\tau(\text{C—N})$. Le pic large à 142 meV peut être associé, dans le cas du zwitterion, à $\rho(^+\text{NH}_3)$ ainsi qu'à $\nu(\text{C—N})$ qui, plus bas en énergie, peut contribuer, du fait du mélange des vibrations de basse énergie, à la largeur du pic. Dans le cas du glycinate, le pic ne serait attribué qu'à la vibration $\nu(\text{C—N})$. La structure large à 175 meV est associée à $\nu_s(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{CH}_2)$ et $\omega(\text{CH}_2)$, le pic à 203 meV pouvant être associé à $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, à $\delta_{\text{as}}(^+\text{NH}_3)$ du zwitterion ou $\delta(\text{NH}_2)$ du glycinate, ainsi qu'à $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ de l'ammoniac résiduel. Nous observons également après irradiation le déplacement de l'élongation des C—H vers les basses énergies (367 meV). Cette énergie correspond soit à la vibration d'élongation antisymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ du glycinate, soit à l'élongation symétrique $\nu_s(\text{CH}_2)$ du zwitterion, une contribution au spectre de perte d'énergie à 373 meV correspondant à $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ne pouvant être exclue.

Le spectre après irradiation $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ (figure II.4) présente également deux structures peu intenses à 82 et 292 meV qui sont associées à la présence de CO_2 dans le film. Le dioxyde de carbone est en effet un produit de l'irradiation de l'acide acétique à 20 eV (§ I.2).

L'hypothèse de la synthèse de la glycine dans sa forme zwitterionique est confirmée par la comparaison entre le spectre du film $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ irradié à 20 eV et un spectre de perte d'énergie d'électron réalisé sur la glycine en phase gaz par Robert Abouaf du LCAM d'Orsay (figure II.6). On remarque un bon accord entre les deux spectres, principalement pour les pertes d'énergies à 62 et 142 meV qui sont les structures les plus marquantes de la réactivité dans le film mixte menant à la synthèse de la glycine. Les pertes d'énergie en phase gaz à 163, 216 et 436 meV correspondent aux vibrations de déformation $\delta(\text{O—H})$ et d'élongation $\nu(\text{C=O})$ et $\nu(\text{O—H})$ de la glycine dans sa forme neutre. Ces trois pics ne sont pas observés dans le spectre de $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ condensé et irradié à 20 eV, ce qui confirme le fait que la glycine est synthétisée avec une fonction carboxylate $-\text{COO}^-$. Le pic à 283 meV correspond quant à lui à la vibration d'élongation du diazote N_2 présent en tant que polluant dans l'expérience menée en phase gaz.

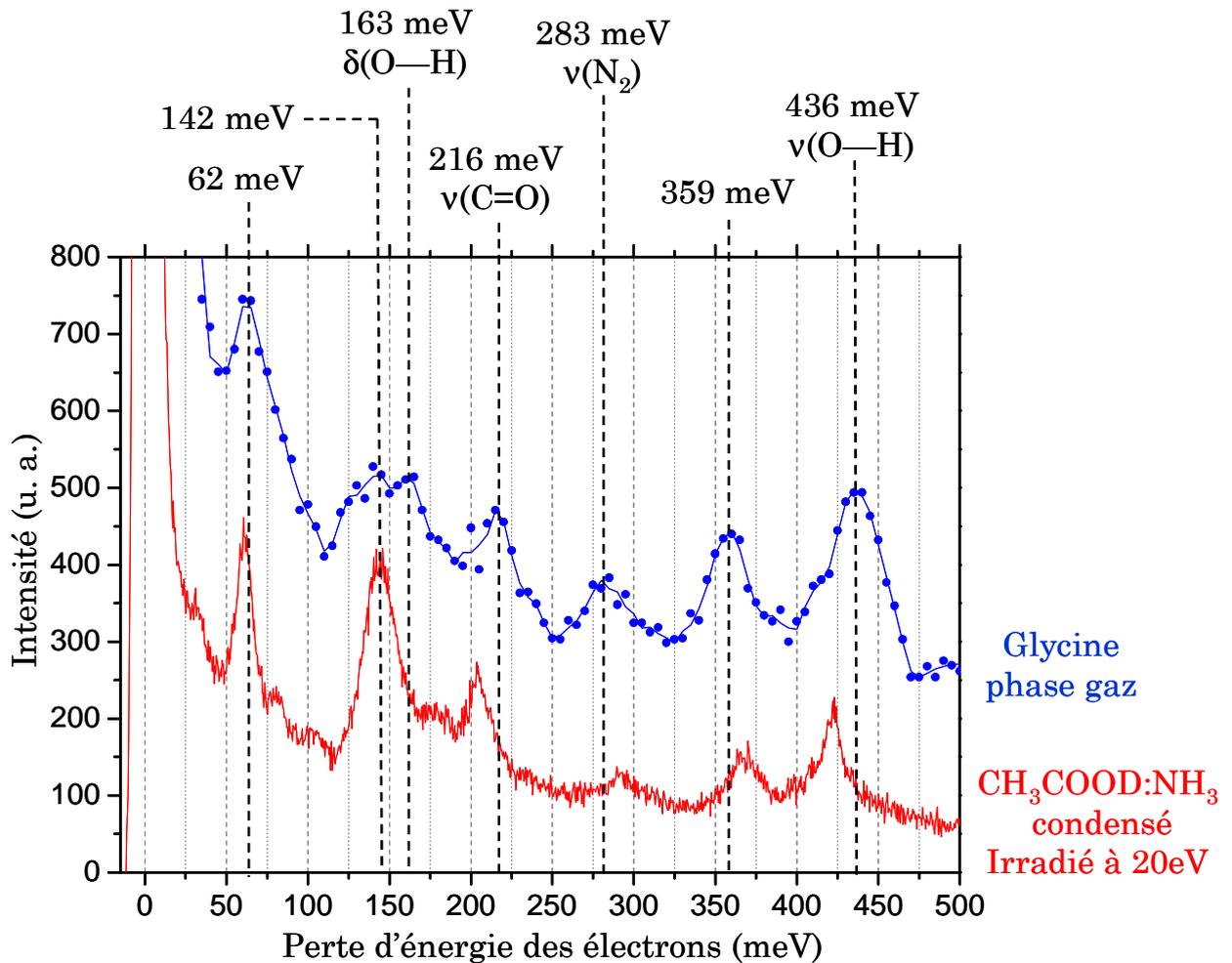


Figure II.6 : Spectre HREEL ($E_0 = 5 \text{ eV}$) du film mixte $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ irradié à 20 eV et spectre de perte d'énergie d'électrons ($E_0 = 1,9 \text{ eV}$) obtenu sur la glycine en phase gaz. Une ligne moyenne reliant les points expérimentaux de ce dernier spectre a été réalisée par la méthode de Savitzky – Golay afin d'en faciliter la lecture.

Ainsi, l'irradiation par des électrons de 20 eV sur une glace mixte de $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ conduit à la synthèse de la glycine, soit sous la forme déprotonée (glycinate), soit dans sa forme zwitterionique dans le film. La réaction dans ce cas n'est initiée que par l'irradiation et ne nécessite pas l'apport d'énergie thermique.

c) Mécanisme de synthèse de la glycine

Afin de clarifier le mécanisme de formation de la glycine dans le film mixte, nous avons procédé à l'étude de la réactivité de la glace $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ en fonction de (i) l'énergie des électrons d'irradiation afin de relier la synthèse aux processus primaires de

dissociation induits dans les molécules et (ii) la dose d'irradiation afin de déterminer l'efficacité du processus et l'intervention potentielle d'un intermédiaire réactionnel.

Etude en fonction de l'énergie d'irradiation

La figure II.7 présente les spectres de perte d'énergie du film $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ condensé en proportion 1:1 et irradié avec des électrons d'énergie différente pour une même dose ($\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ e}^-/\text{mm}^2$).

Le spectre HREEL caractéristique de la présence de la glycine n'est observé que pour une énergie supérieure à 15 eV. Pour 4 eV d'énergie incidente, le spectre vibrationnel est quasiment identique au spectre du film non irradié, montrant que l'on ne provoque pas de réaction par l'irradiation. Les spectres obtenus après irradiation à 9 eV et 10 eV présentent des modifications ne correspondant pas à la formation de la glycine (pas de pic à 62 et 142 meV). On observe comme dans le cas de l'acide acétique pur la formation de CO_2 caractérisée par l'apparition des pics à 82 et 292 meV. De plus, l'intensité relative des modes de vibration associées à l'acide acétique (180, 212 et 373 meV) diminuent par rapport aux pertes associées au NH_3 . Cette diminution peut s'interpréter comme étant due à la dégradation de l'acide acétique accompagnant la production de CO_2 . Aucune réaction induite n'ayant été observée dans l'ammoniac pur à 10 eV, l'intensité des pics de vibration relatifs à NH_3 ne doit effectivement être que faiblement modifiée après l'irradiation du film mixte. Ainsi, l'hypothèse selon laquelle les processus à 9 – 10 eV d'AED simultanés dans NH_3 et CH_3COOD pouvaient conduire à la formation de la glycine s'avère infirmée par l'expérience. La recombinaison des radicaux NH_2 et CH_2COOD , formés à cette énergie, n'est pas un mécanisme opératif dans la synthèse de la glycine. La réaction de synthèse semble non-résonante et présente un seuil entre 10 et 15 eV d'énergie incidente.

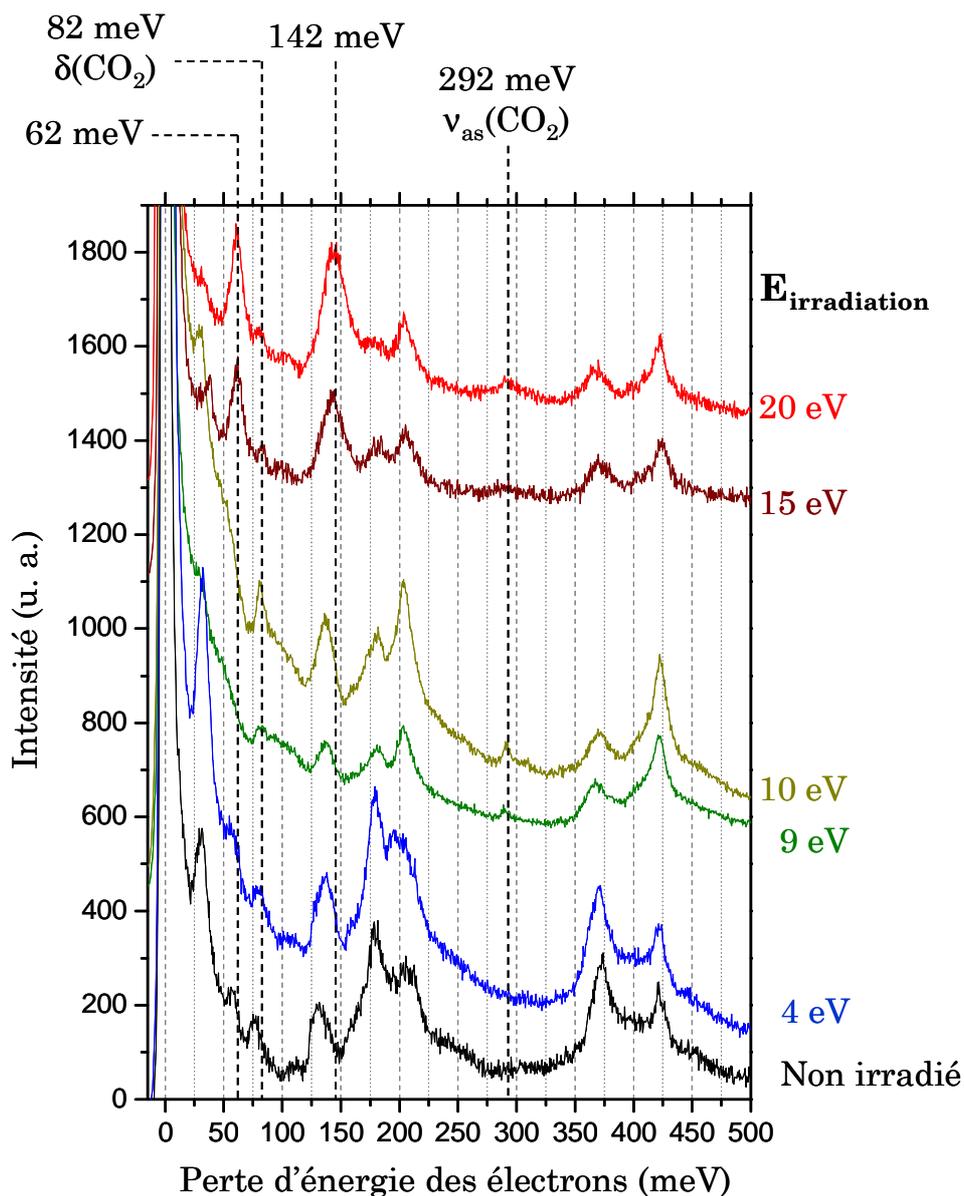


Figure II.7 : Spectres de perte d'énergie de $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ condensé, non irradié et irradié à différentes énergies, avec une dose de $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ e}^-/\text{mm}^2$.

Pour des énergies supérieures à 10 eV, plusieurs voies de dissociation sont ouvertes à la fois dans CH_3COOD et NH_3 , et en particulier les dissociations dipolaires et en neutre commencent à être des mécanismes de fragmentation efficaces. Blagojevic et collaborateurs [60] ont montré que les réactions de $^+\text{NH}_3$ avec CH_3COOH ou CH_2COOH^+ avec NH_3 ne conduisaient pas à la synthèse de la glycine. Il paraît alors raisonnable d'exclure l'intervention des ions positifs formés par dissociation dipolaire ou ionisation dans le mécanisme de réaction. Une autre voie de réaction possible peut provenir d'une réaction radicalaire amorcée par la formation du radical NH par dissociation en neutre de NH_3 . Le seuil de formation de ce radical par dissociation en neutre est de 9 eV, mais la section efficace de formation ne devient

importante qu'à partir d'environ 13 eV [61]. Le seuil de la réaction étant observé entre 10 et 15 eV, le radical NH peut jouer un rôle dans la synthèse induite de la glycine. Dans l'hypothèse d'une réaction directe entre NH₃ et l'acide acétique, nous avons ainsi pu proposer un mécanisme de réaction, initié par la formation du diradical NH à partir de la dissociation en neutres de NH₃. Ce mécanisme, présenté dans la figure II.8, fait intervenir l'addition radicalaire de NH sur une liaison C—H du groupement méthyle de l'acide acétique. La glycine neutre, résultant de cette addition, se trouve alors spontanément sous sa forme zwitterionique, stable en phase condensée, par migration du proton acide sur le groupement amine.

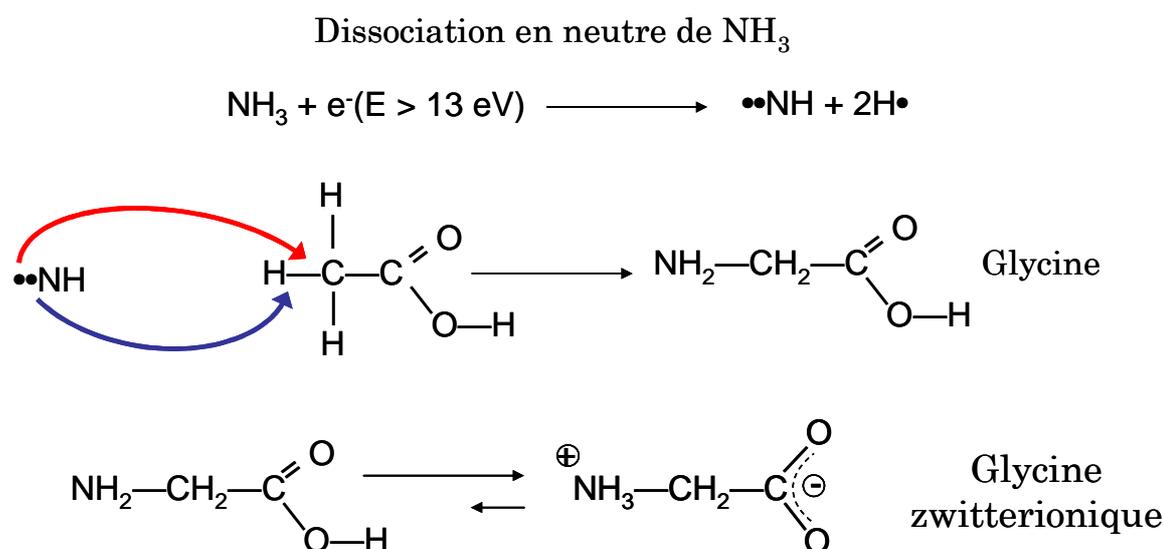


Figure II.8 : Mécanisme proposé de la formation de la glycine zwitterionique par action directe du diradical NH sur l'acide acétique.

Etude en fonction de la dose d'irradiation

La figure II.9 présente les spectres HREEL obtenus pour différentes doses d'irradiation à 20 eV d'un film de CH₃COOD:NH₃ condensé en proportion 1:1. On retrouve dans cette figure le spectre du film irradié avec une dose de 5,0.10¹⁶ e⁻/mm² conduisant à la synthèse de la glycine, caractérisée principalement par l'apparition des pics à 62 et 142 meV. Pour une dose d'irradiation inférieure de plus d'un ordre de grandeur (1,5.10¹⁵ e⁻/mm²), on n'observe pas la formation de la glycine. Par contre, deux pics intenses à 82 et 292 meV ainsi qu'une épaulement à 158 meV apparaissent après l'irradiation, et s'accompagnent de la diminution relative de l'intensité des pertes d'énergie associées à l'acide acétique par rapport à celles de NH₃.

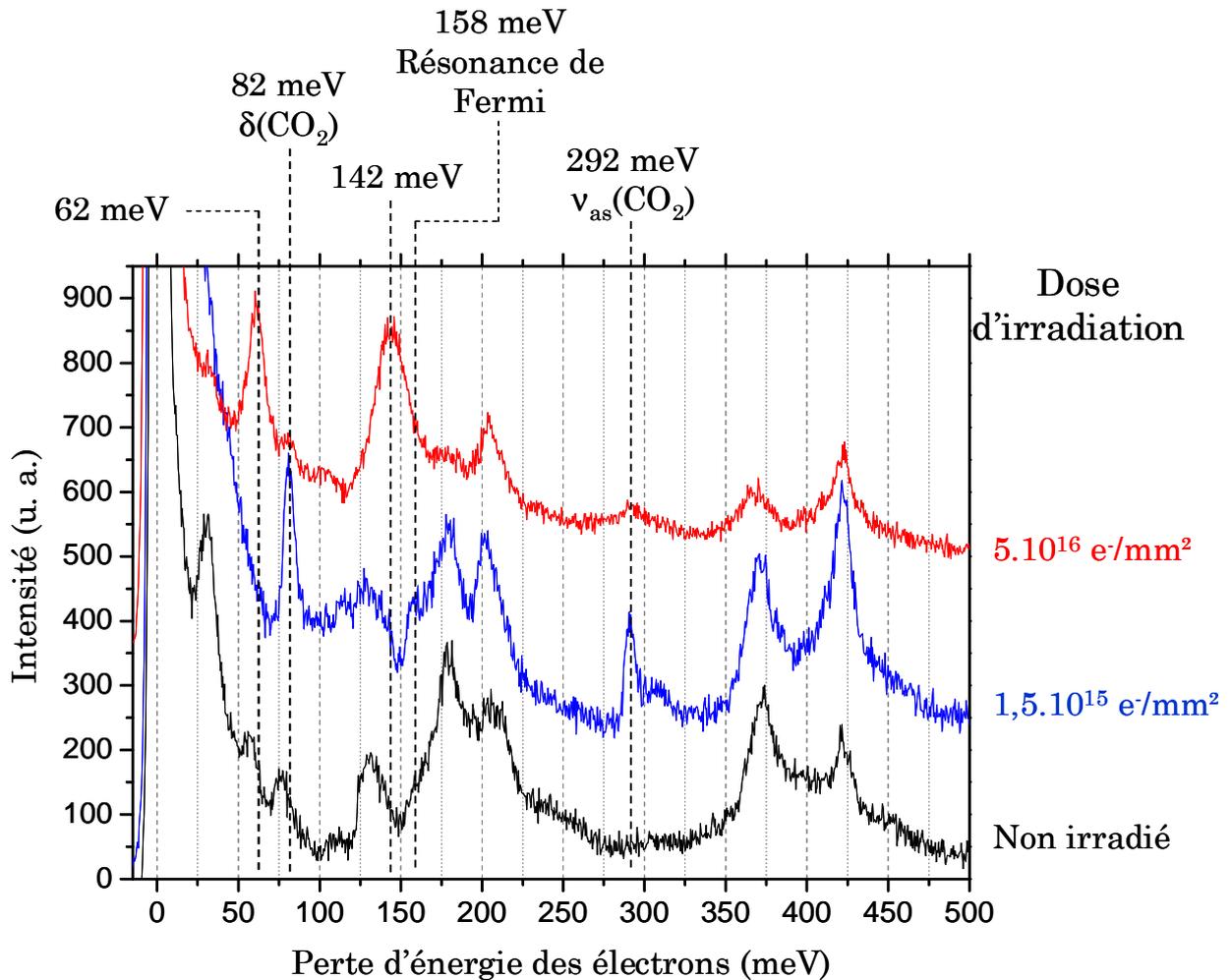


Figure II.9 : Spectres de perte d'énergie de $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ condensé non irradié et irradié à 20 eV pour différentes doses

Ce phénomène est caractéristique de la synthèse de CO_2 dans le film à partir de la dégradation de CH_3COOD à 20 eV (§I.2). Après l'irradiation à plus forte dose, on observe conjointement à la présence de la glycine la présence de CO_2 mais en quantité beaucoup moins importante que dans le cas d'une dose plus faible. La formation de CO_2 dans le film par dégradation de l'acide acétique peut être :

- Une étape du mécanisme réactionnel de la synthèse de la glycine, qui se formerait ainsi à partir de l'irradiation à 20 eV du mélange de CO_2 , éventuellement de son coproduit de formation, et de NH_3 . CO_2 serait dans ce cas un intermédiaire réactionnel.

- Une réaction en compétition avec la formation de la glycine qui suivrait le mécanisme présenté en figure II.8. Dans ce cas, CO_2 n'interviendrait pas dans la réaction de synthèse de la glycine.

Conclusion sur le mécanisme de synthèse de la glycine

La synthèse induite de la glycine par irradiation d'électrons de basse énergie dans les glaces mixtes $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ est un processus non-résonant. Les résonances d'attachement électronique dissociatif à 9 – 10 eV sont inopérantes, et le mécanisme de formation présente un seuil entre 10 et 15 eV.

L'étude de la réaction à 20 eV montre que, à plus faible dose, la glycine n'est pas formée, et on constate la synthèse efficace de CO_2 accompagnée de la dégradation de l'acide acétique du mélange. Le rôle du CO_2 dans le mécanisme réactionnel est un élément important de la compréhension de la réaction. Celui-ci peut effectivement réagir avec NH_3 sous irradiation à 20 eV après sa formation. Afin de clarifier le rôle joué par le dioxyde de carbone, nous avons étudié la réactivité induite par les électrons de basse énergie dans les films mixtes de $\text{CO}_2:\text{NH}_3$.

II.3 Réactivité induite par les électrons de basse énergie dans les films mixtes $\text{CO}_2:\text{NH}_3$

La réactivité induite par les électrons de basse énergie dans les mélanges de dioxyde de carbone et d'ammoniac nous permet d'élucider le rôle du CO_2 formé lors de l'irradiation du mélange $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ dans le mécanisme de synthèse de l'acide aminé glycine. D'autre part, si l'acide acétique est présent dans les glaces du milieu interstellaire, il existe en quantité très faible par rapport à d'autres molécules plus simples. La glace mixte $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ ne peut alors prétendre à être un système modèle des glaces interstellaires, et est étudiée dans notre cas comme un système simple visant à montrer l'efficacité des électrons de basse énergie à synthétiser des molécules d'intérêt astrobiologique dans les films moléculaires condensés. Le CO_2 , comme le NH_3 , est au contraire une molécule présente en quantité non négligeable dans le MIS. Ces deux espèces sont considérées, au même titre que H_2O et CO , comme étant des précurseurs probables à la formation des molécules plus complexes, comme les acides aminés, également observées dans ce milieu : elles sont alors considérées comme des molécules dites prébiotiques. De ce fait, les réactions induites dans les mélanges de $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ et menant à la formation d'espèces plus complexes ont été étudiées dans la littérature. Dans notre cas, nous avons étudié la réactivité induite par les électrons de basse énergie dans le mélange $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ et comparé nos résultats avec ceux observés dans le cas des glaces mixtes $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$.

a) Précédentes études de la réactivité des mélange CO₂:NH₃

Les réactions entre CO₂ et les bases azotées (ammoniac, amines primaires RNH₂ ou secondaires RR'NH) ont fait l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales [62]. Dans les mélanges où l'eau est utilisée comme solvant, la réaction entre NH₃ et CO₂ mène à la formation d'un sel de carbamate d'ammonium NH₄⁺ NH₂COO⁻ suivant le processus suivant :



La présence du solvant H₂O joue un rôle important dans ce type d'équilibre, puisqu'il peut parallèlement réagir avec l'ammoniac pour former l'acide carbonique H₂CO₃. Des études ont également été menées en milieu anhydre. La réaction d'un diamine NH₂(CH₂)_nNH₂ avec CO₂ dans l'éther mène dans ce cas à la formation d'un mélange du zwitterion de l'acide carbamique correspondant ⁺NH₃(CH₂)_nNHCOO⁻ et du sel de dicarbamate de diammonium ⁺NH₃(CH₂)_nNH₃⁺ ⁻OOCNH(CH₂)_nNHCOO⁻ [63]. La réaction de formation du carbamate d'ammonium a également été étudiée dans les solides de CO₂ et NH₃. Frasco a étudié par spectroscopie infrarouge les films mixtes de CO₂:NH₃ et CO₂:ND₃ condensés sur un cristal de KBr à différentes températures [64]. Pour des températures de condensation de 195 K et 248 K, l'auteur observe la formation spontanée de sel de carbamate d'ammonium NH₄⁺ NH₂COO⁻ et ND₄⁺ ND₂COO⁻ dans le film sans activation extérieure. Pour des températures inférieures à 83 K, cependant, aucune réactivité spontanée n'est observée, le film déposé n'étant composé que de CO₂ et de NH₃. La formation du carbamate ne se produit qu'après réchauffement du film mixte. Enfin, la coadsorption de NH₃ et de CO₂ sur des surfaces de Cu(100) et Zn(0001) à 80 K mène également à la formation du carbamate chimisorbé après une réchauffement à 298 K, qui est dans ce cas activé par un effet catalytique du substrat métallique. L'identification de cette réaction a été réalisée par Davies et Roberts par HREELS et XPS [65].

Plus récemment, Khanna et Moore ont étudié la réactivité induite par des protons de 1 MeV dans des films condensés de CO₂:NH₃ et CO₂:NH₃:H₂O à 15 K sur un substrat d'aluminium [66]. Les films ont été irradiés par les protons à 15 K, puis un spectre infrarouge du mélange a été obtenu après le réchauffement du film à 230 K. Dans le cas de CO₂:NH₃, le résidu présent sur le substrat après irradiation et réchauffement correspond au sel de carbamate d'ammonium NH₄⁺ NH₂COO⁻. Dans le cas du mélange CO₂:H₂O déposé sur une épaisseur de NH₃, les auteurs observent la formation de l'acide carbamique sous sa forme zwitterionique ⁺NH₃COO⁻. La différence de réactivité est interprétée dans ce cas par la formation de l'acide carbonique H₂CO₃ à partir de CO₂ et de H₂O qui réagirait ensuite avec le NH₃ du film pour former l'acide carbamique. Aucune synthèse n'a été observée dans les films chauffés sans

irradiation préalable, montrant que la réaction n'est pas uniquement activée thermiquement mais initiée par l'irradiation.

b) Le film mixte CO₂:NH₃

De la même façon que dans l'étude de la réactivité dans les films mixtes de CH₃COOD:NH₃, les dissociations ainsi que les modifications chimiques induites dans les constituants purs du mélange par les électrons de basse énergie doivent être connus. De plus, toute réaction spontanée découlant de la mise en commun des deux espèces lors du dépôt du film mixte doit être identifiée. L'étude des dissociations et de la réactivité induite dans NH₃ pur a été présentée dans le paragraphe II.2 de ce chapitre. Nous n'avons pas identifié par HREELS la modification des films de NH₃ condensés pour des électrons d'énergie allant jusqu'à 20 eV. Les processus de fragmentation induite dans CO₂ pur condensé ainsi que sa réactivité sera discuté dans cette partie. Puis, le spectre de perte d'énergie du mélange condensé CO₂:NH₃ est présenté.

Dissociation induite et réactivité dans CO₂ condensé

L'étude des dissociations initiées par les électrons de basse énergie dans CO₂ a été réalisée à la fois en phase gaz [67,68] et condensée [69]. La principale voie de dissociation mène à la formation de l'ion O⁻ et de CO par un mécanisme d'attachement électronique dissociatif. La figure II.10 montre les spectres de rendement des ions O⁻ formés par impact électronique sur CO₂. La formation des ions O⁻ passe en phase gaz par trois processus résonants à 4,5, 8 et 13 eV. En phase condensée, le processus à 4,5 eV n'est quasiment pas observé du fait de la faible énergie disponible au fragment O⁻ pour passer la barrière de potentiel de polarisation. Cependant, la formation de l'ion O⁻, et ainsi celle du monoxyde de carbone CO, est observée pour des énergies supérieures à 7 eV. Nous avons ainsi investigué la réactivité induite dans un film de CO₂ condensé dans les domaines d'énergie donnant lieu à des dissociations dans le dioxyde de carbone.

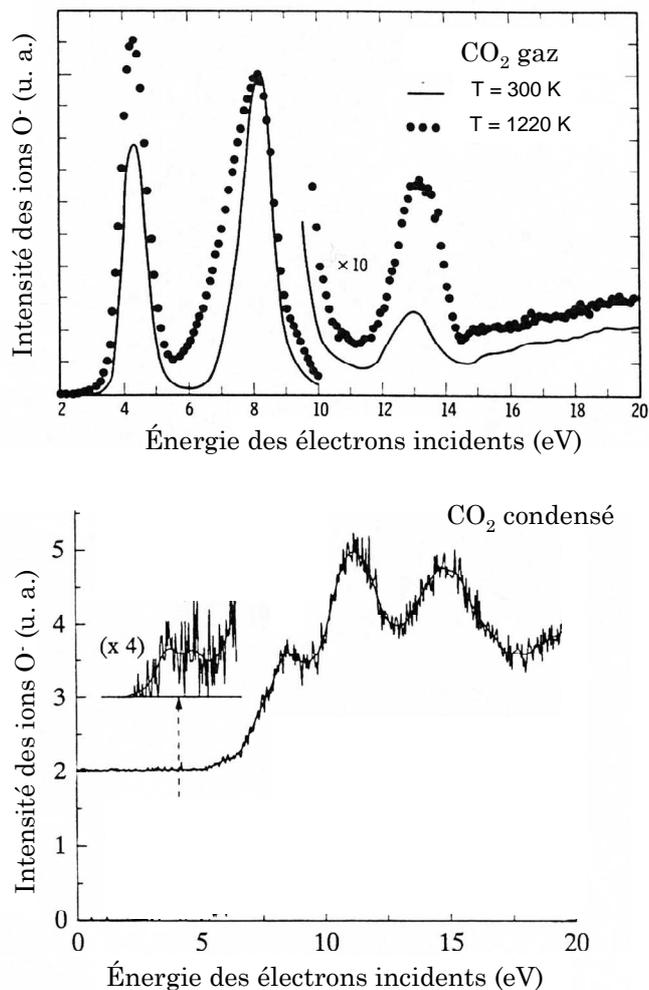


Figure II.10 : Spectres de rendement d'ion O^- formés par AED sur CO_2 en phase gaz [67] et condensée [69].

La figure II.11 montre les spectres de perte d'énergie d'un film de CO_2 de 8 ML condensé à 30 K sur un substrat de diamant hydrogéné, après dépôt et après l'irradiation à différentes énergies (dose de $\sim 2,5 \cdot 10^{16} e^-/mm^2$). La structure vibrationnelle du CO_2 a été très étudiée tant en phase gaz [28], condensée [25], en agrégats [70] et isolé en matrice de gaz neutres (Ar, N_2) [71]. Le spectre du film non irradié de CO_2 possède un pic d'énergie à 10 meV apparaissant comme une épaulement du pic élastique, et que nous attribuons de la même manière que le mode de basse énergie dans NH_3 condensé à un mode de vibration de réseau. Du fait de la diffusion multiple des électrons dans le film, chaque autre pic du spectre possède une composante associée à cette vibration de réseau, ce qui aura pour effet d'élargir vers les hautes énergies chaque structure vibrationnelle. Les pics observés à 82 et 292 meV correspondent respectivement à la vibration de déformation angulaire $\delta(CO_2)$ et à l'élongation antisymétrique $\nu_{as}(CO_2)$. La structure large maximale à 158 meV correspond à la résonance de Fermi entre l'élongation symétrique $\nu_s(CO_2)$ et la première harmonique de la déformation

angulaire $2\delta(\text{CO}_2)$ qui sont quasi -dégénérées en énergie. Cette structure possède principalement deux contributions si l'on excepte l'élargissement dû à la vibration de réseau : une à 158 meV qui correspond au maximum de la structure, et une autre à plus haute énergie qui n'est pas résolue dans le spectre. Enfin, les autres structures observées à 240, 373 et 451 meV sont associées à des pertes d'énergie multiples, donc à des électrons ayant excité plusieurs modes de vibration et dont les attributions sont présentées dans la figure II.11.

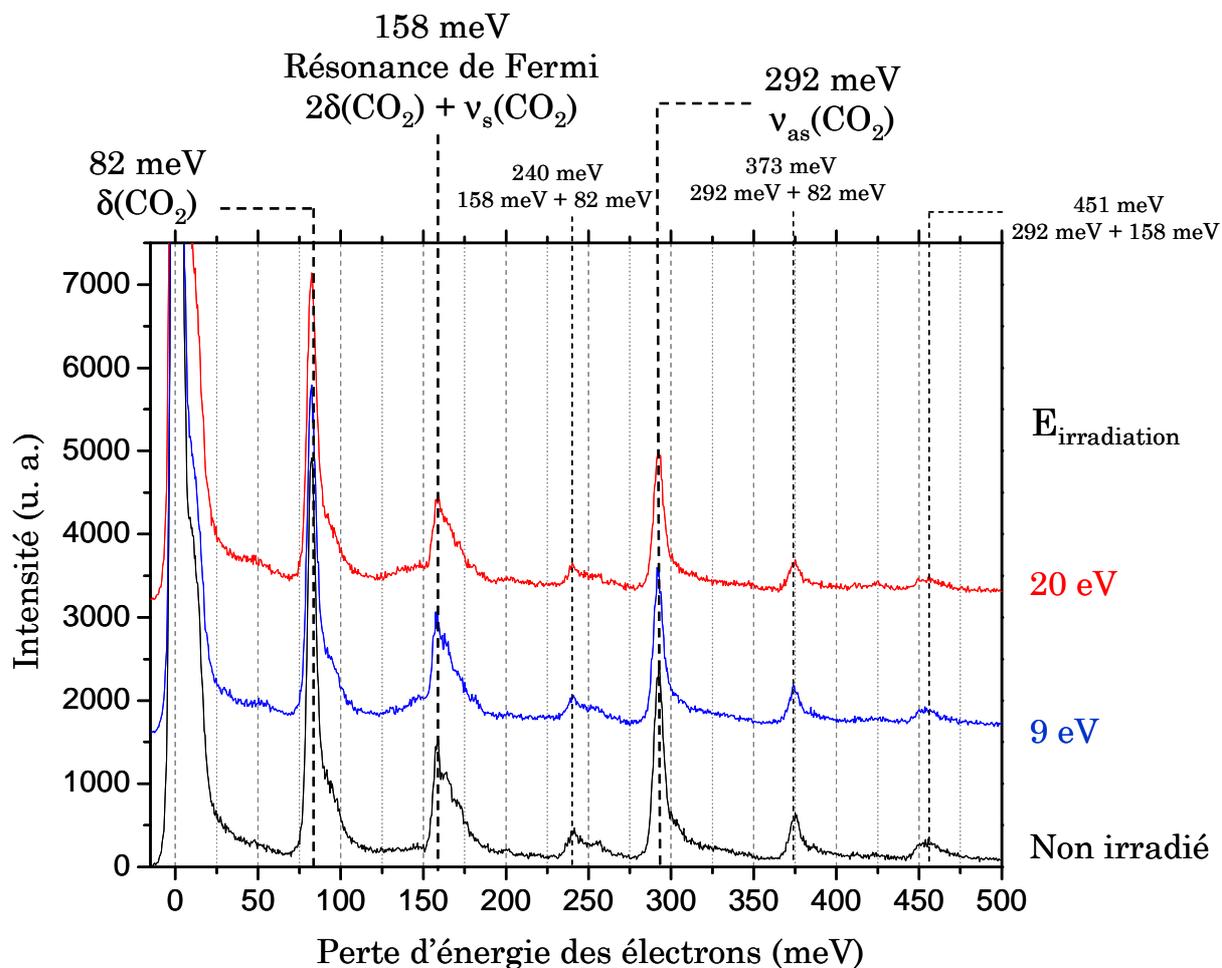


Figure II.11 : Spectres HREEL de 8 ML de CO_2 condensé à 30 K après dépôt et irradiation à 9 et 20 eV

Après les irradiations à 9 et à 20 eV, les spectres de perte d'énergie ne sont pas modifiés par rapport au film après dépôt. A ces deux énergies, les processus de dissociations montrés dans la figure II.10 indiquent que les électrons induisent dans le film la formation de O^- , soit par AED à 9 eV, soit par dissociation dipolaire à 20 eV. Dans le cas de l'AED, le coproduit de dissociation est le monoxyde de carbone CO, qui a été observé par EELS après l'irradiation d'un film de CO_2 sur une couche d'argon condensé sur un substrat de platine à 18 K par des électrons de 4 eV et d'énergie supérieure à 8 eV [72]. La présence de CO devrait se traduire après irradiation par l'apparition d'un pic de vibration aux alentours de 270 meV

correspondant au fondamental de l'élongation CO [28]. Ce pic n'est pas clairement observé dans les spectres du film irradié à 9 ou 20 eV. Cependant, la température de condensation du CO sous une pression de 1.10^{-10} Torr est de 24 K, soit inférieure à la température du film pendant l'irradiation (30 K). Le CO, probablement formé lors de l'irradiation, n'est pas piégé dans le film en quantité assez importante pour être détectée par HREELS.

Spectre de perte d'énergie et réaction spontanée dans le mélange $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ condensé

La figure II.12 présente le spectre de perte d'énergie d'un mélange $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ condensé en proportion 1:1. Le film, d'épaisseur de 8 ML, a été déposé sur le substrat de diamant hydrogéné polycristallin à 30 K. Chaque structure du spectre du film mixte correspond soit à une vibration de NH_3 condensé, soit à une vibration de CO_2 condensé. On observe une modification de la structure à 55 meV associée aux vibrations de réseau de NH_3 . Le pic présente dans le film mixte un maximum à 38 meV. Dans NH_3 pur, le maximum de ce mode dépend en particulier de l'épaisseur du film condensé. Le mélange avec CO_2 en proportion 1:1 doit modifier l'organisation des molécules par rapport à NH_3 pur, et ainsi résulter en la modification de l'énergie des vibrations du réseau des molécules condensées. La modification de ce pic de basse énergie ne peut être considérée seule comme la signature d'une réaction spontanée dans le mélange. Les autres structures étant toutes attribuées à une vibration particulière d'un des deux constituants, le mélange de NH_3 et de CO_2 à 30 K ne donne pas lieu, dans notre cas, à une modification chimique des espèces.

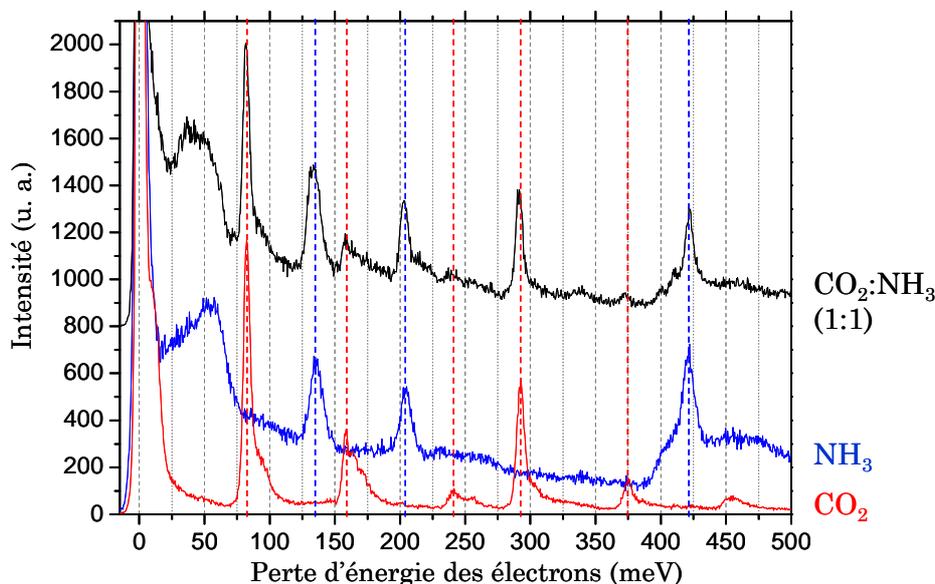


Figure II.12 : Comparaison entre le spectre HREEL d'un film mixte $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ condensé en proportion 1:1 et les spectres des constituants purs CO_2 et NH_3 .

L'étude de Frasco portant sur la réactivité de $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ en phase condensée montre que la formation de carbamate d'ammonium ne se produit pas pour une température de condensation inférieure à 83 K, mais peut être ensuite induite par activation thermique [64,65]. Nous avons ainsi obtenu les spectres HREEL de la surface avant le dépôt du film mixte, et après le dépôt suivi d'une brusque montée en température à environ 140 K. Les spectres sont présentés dans la figure II.13. Avant le dépôt du film, le spectre HREEL obtenu correspond à la surface de diamant hydrogéné nanocristallin (dont la taille des cristallites est de quelques nanomètres), caractérisée par les pics à 155, 300 et ~ 360 meV associés aux déformations C—H et élongations C—C et aux élongations C—H. L'observation d'un pic peu intense à 200 meV, associé aux vibrations C=C, ainsi qu'une composante intense dans le signal des élongations à 378 meV attribuée aux espèces CH_x ($x = 1$ ou 2) d'hybridation sp^2 suggère la présence de défauts amorphes hydrogénés sur la surface (*cf.* annexe 2). Après le dépôt du film suivi du réchauffement à ~ 140 K et du retour à 30 K, le spectre obtenu est identique à celui du substrat avant dépôt, mise à part l'apparition de deux pics à 204 et 423 meV ainsi qu'un élargissement vers les basses énergies de la structure à 155 meV. Les pertes à 204 et 423 meV correspondent aux vibrations $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ et $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ de l'ammoniac moléculaire. De même, l'élargissement du pic à 155 meV peut être associé à l'apparition d'une contribution à 135 meV associée à $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$. Ces modifications sont ainsi attribuées à l'adsorption du NH_3 résiduel sur la surface de diamant après la montée brusque en température. Les vibrations observées correspondant au NH_3 moléculaire, les molécules sont dans ce cas physisorbées à la surface. On n'observe pas de pic associé au CO_2 sur le spectre après réchauffement, ce qui indique que le dioxyde de carbone est totalement éliminé par la montée en température. En effet, le CO_2 ne possède pas de moment dipolaire contrairement au NH_3 et se condense à plus basse température. Il n'est alors pas étonnant d'observer des restes de NH_3 se redéposant sur la surface lors du retour à 30 K sans observer des restes de CO_2 .

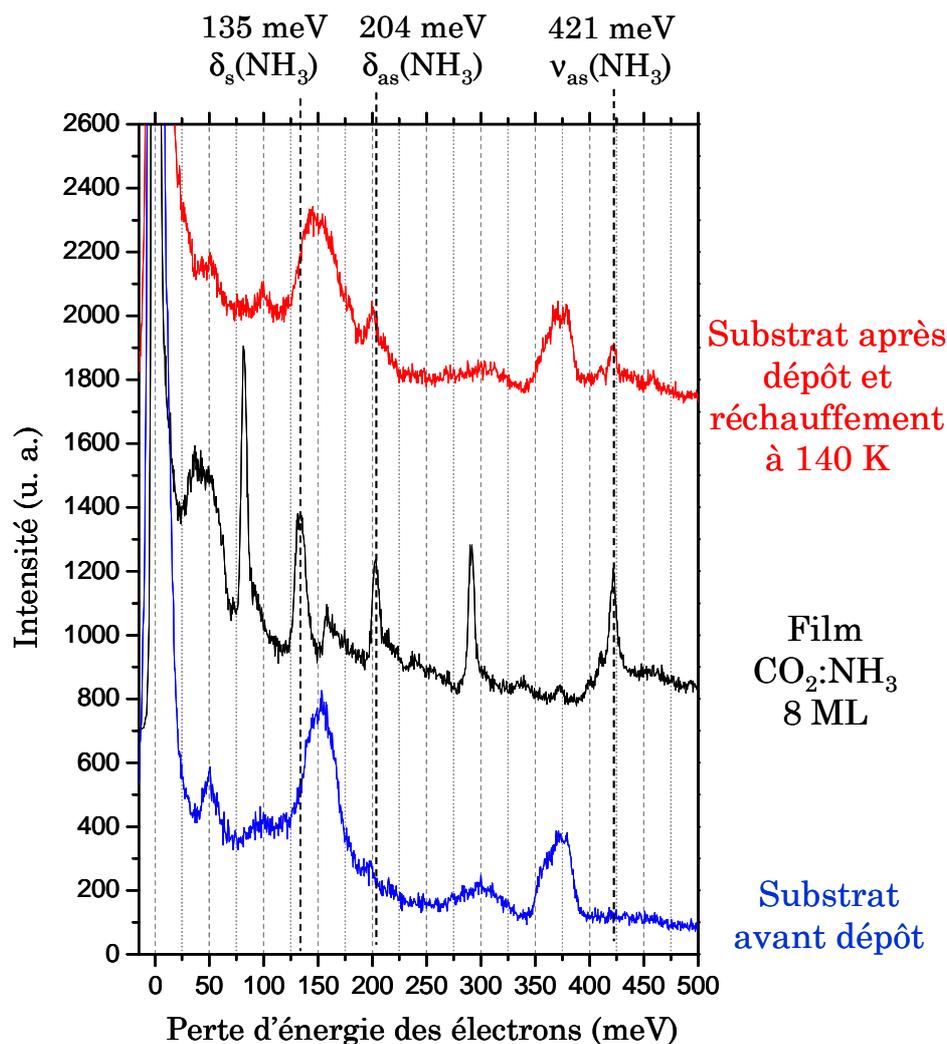


Figure II.13 : Spectre de perte d'énergie de la surface de diamant hydrogéné nanocristallin avant dépôt, après dépôt d'un film de 8 ML de $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ et après le réchauffement à 140 K. Les spectres ont été acquis à 30 K. Les intensités des spectres avant dépôt et après réchauffement ont été multipliées par 3 afin de faciliter la comparaison avec le spectre du film.

Dans notre cas, le réchauffement à 140 K ne semble pas activer une réaction entre les deux espèces, et conduit à l'évaporation complète du film suivie d'une redéposition du NH_3 résiduel. Frasco a observé la réaction de formation du carbamate à une température de 198 K [64]. Cependant, cette étude n'a pas été réalisée dans des conditions d'ultravide. Dans notre cas, le film est évaporé à 140 K sous une pression de 1.10^{-10} Torr avant de donner lieu à la formation du sel de carbamate d'ammonium, qui s'il était formé ne devrait être évaporé ou dégradé qu'au dessus de 298 K [65].

c) Réactivité induite par les électrons dans le mélange CO₂:NH₃

Modifications chimiques du film mixte induites par les électrons

Les films mixtes de CO₂:NH₃ condensé en proportion 1:1 ont été irradiés par des électrons de différentes énergies entre 2 et 20 eV à la même dose de $\sim 5.10^{16}$ e⁻/mm² employée dans le cas de la synthèse induite de la glycine dans CH₃COOD:NH₃. Les résultats de ces irradiations sont présentés dans la figure II.14. On constate trois régimes dans la réactivité induite par les électrons dans CO₂:NH₃. Les spectres de perte d'énergie du film ne sont pas modifiés par l'irradiation d'électrons de 2, 5 et 7 eV. Entre 9 eV et 15 eV d'énergie incidente, on observe l'apparition d'une structure peu intense à 182 meV ainsi qu'une modification importante du massif de basse énergie associée aux vibrations de réseau qui présente un fort maximum à 34 meV. Ces modifications sont également accompagnées de l'apparition d'une structure large peu résolue à ~ 104 meV ainsi qu'un élargissement et un déplacement vers les hautes énergies de la vibration $\delta_s(\text{NH}_3)$ à 135 meV. Enfin, pour une énergie d'irradiation de 20 eV, le pic de basse énergie à 34 meV, la structure à 104 meV ainsi que le pic à 182 meV deviennent plus clairement résolus. Ce dernier devient aussi intense dans le spectre que la perte à 204 meV associée à $\delta_{as}(\text{NH}_3)$. Un nouveau pic intense de vibration apparaît à 212 meV qui s'accompagne d'une très large structure s'étendant de 360 à 440 meV ainsi que d'un pic peu intense à 455 meV. Enfin, le pic à 135 meV relatif à la vibration $\delta_s(\text{NH}_3)$ n'est plus observé dans le spectre de perte d'énergie, ce qui indique que l'ammoniac est consommé lors de l'irradiation. L'observation de ces changements dans le spectre de perte d'énergie est associée à la modification chimique du film, induite uniquement par l'impact d'électron.

Khanna et Moore ont étudié la réactivité induite dans des mélanges CO₂:NH₃ condensés par des protons de 1 MeV en analysant par spectroscopie infrarouge le résidu présent sur le substrat après évaporation du film [66]. Nous observons dans notre cas une réactivité claire induite dans le film par des électrons de 20 eV. Afin d'identifier avec plus de précision les résultats de l'irradiation, chaque film irradié a ensuite été chauffé à ~ 140 K pendant 15 s puis refroidi à 30 K. Les spectres de perte d'énergie résultants (figure II.15) sont ensuite comparés au spectre du film non irradié puis évaporé à 140 K, déjà discuté dans la figure II.13. Le processus de chauffage conduit comme il a été observé dans le cas du film non irradié à l'évaporation du mélange CO₂:NH₃ condensé, mais apporte également de l'énergie thermique au système. Cette énergie peut influencer sur la réactivité du mélange irradié en activant des réactions de synthèse.

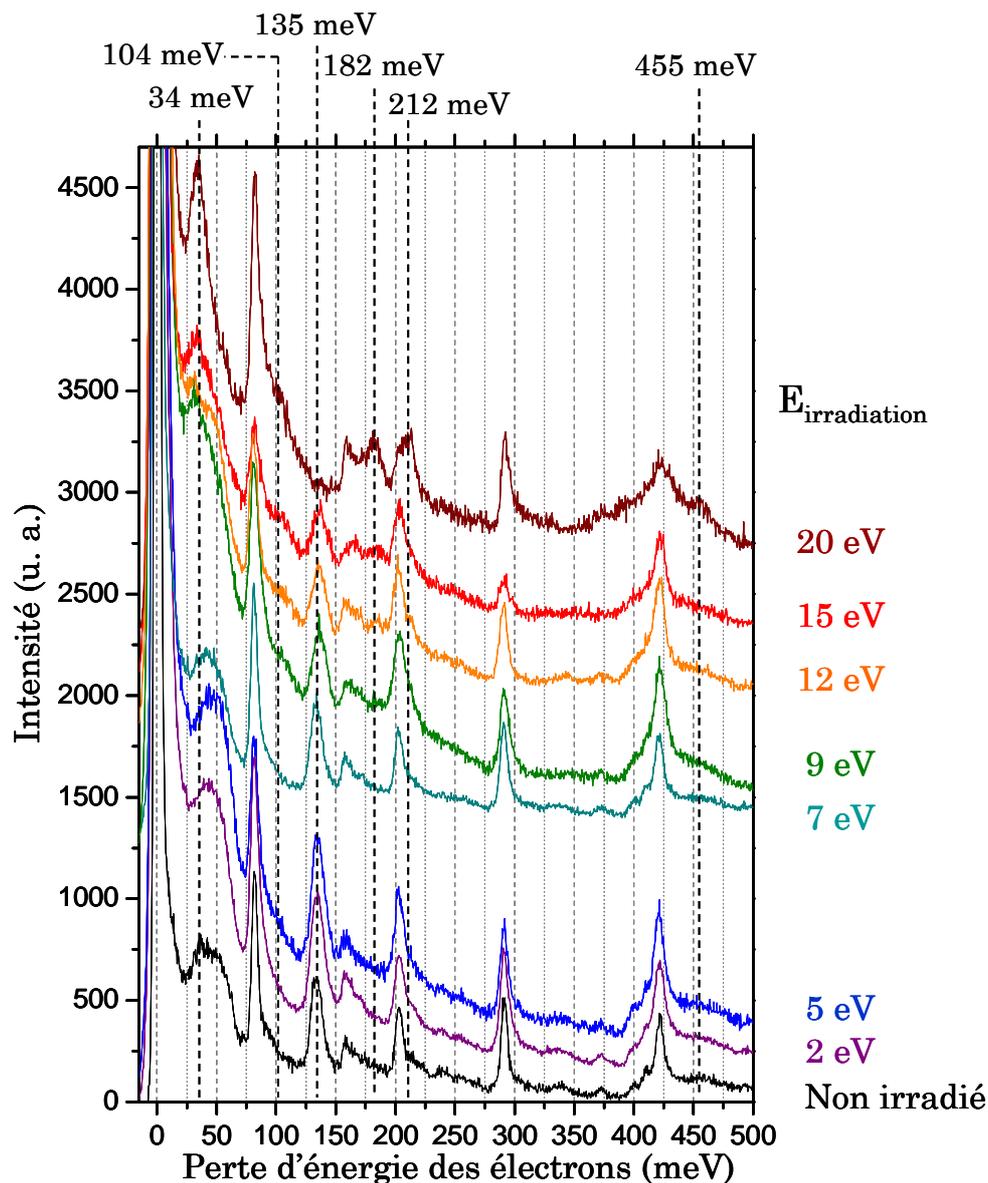


Figure II.14 : Spectres HREELS du mélange $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ (1:1) condensé à 30 K sur un substrat de diamant hydrogéné nanocristallin, non irradié et irradié à 2, 5, 7, 9, 12, 15 et 20 eV.

Les trois régimes observés dans le cas des films non chauffés se retrouvent après l'évaporation. Entre 2 et 7 eV d'irradiation, le spectre obtenu est identique au spectre du film non irradié et chauffé : les structures correspondent au substrat de diamant nanocristallin sur lequel s'est redéposé de l'ammoniac résiduel (partie II.3b). Pour des énergies supérieures à 9 eV, les pertes d'énergie caractéristiques du substrat ne sont pas observées, ce qui indique la présence d'une espèce recouvrant la surface et n'ayant pas été évaporée par la montée en température. A 140 K, le film $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ étant évaporé, cette espèce doit être considérée comme le produit d'une synthèse initiée par l'irradiation des électrons. Elle est caractérisée

sur les spectres de perte d'énergie par trois pics intenses à 35, 182 et 212 meV, deux contributions à 85 et 104 meV et une large structure s'étendant de environ 350 à 450 meV.

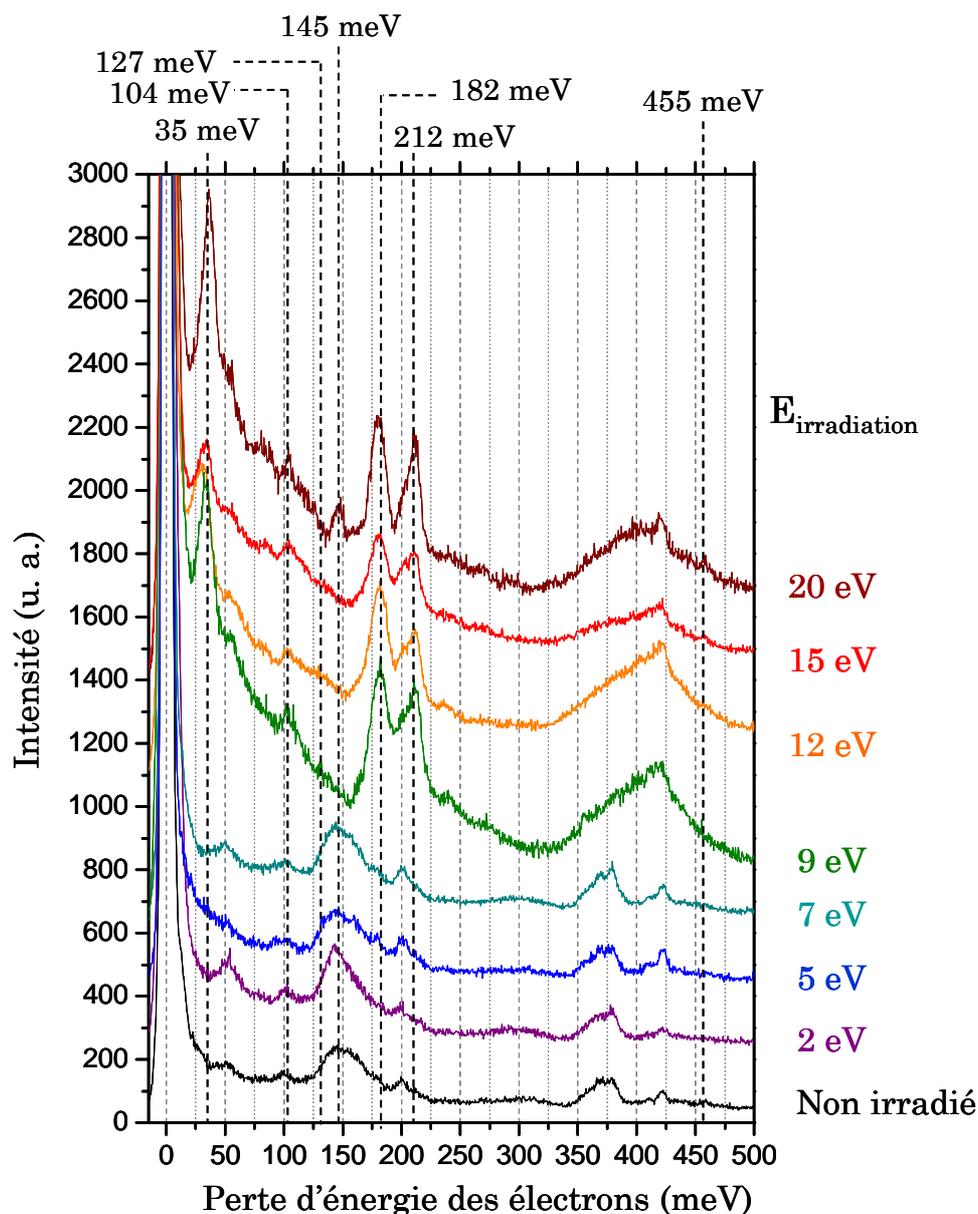


Figure II.15 : Spectres HREELS du mélange $CO_2:NH_3$ (1:1) condensé à 30 K sur un substrat de diamant hydrogéné nanocristallin, non irradié et irradié à 2, 5, 7, 9, 12, 15 et 20 eV. Chaque film a ensuite été réchauffé à ~ 140 K puis ramené à 30 K afin d'évaporer CO_2 et NH_3 .

Cependant, la réactivité entre 9 et 15 eV et à 20 eV semble différente :

- A 20 eV, on observe l'apparition d'un pic à 145 meV absent dans les spectres du film irradié entre 9 et 15 eV puis chauffé.
- La séparation des pics à 182 et 212 meV à 20 eV est plus nette que dans le cas de l'irradiation à des énergies inférieures.

- Les pics à 35, 182 et 212 meV, ainsi que la structure large entre ~ 350 et 450 meV sont déjà observés clairement suite à l'irradiation à 20 eV et sans chauffage. Ce n'est pas le cas de l'irradiation à plus basse énergie où seules les contributions à 35 et 182 meV sont détectées dans les films irradiés.

Ainsi, l'irradiation par des électrons d'énergie supérieure à 9 eV conduit à la synthèse d'une nouvelle espèce dans le mélange condensé $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ ne désorbant pas à 140 K et semblant recouvrir le substrat. Pour des énergies entre 9 et 15 eV, l'observation des films après irradiation ne présente pas de signature claire d'une réactivité induite, mis à part le pic à 35 meV et l'apparition d'une contribution peu intense à 182 meV. La synthèse de la nouvelle espèce n'est clairement observée qu'après le chauffage de la surface à 140 K. La réaction dans ce cas semble nécessiter une activation thermique. A 20 eV, la signature de la présence de la nouvelle espèce, caractérisée par les pics à 35, 182, 212 meV et par la structure large entre 350 et 450 meV, est déjà présente dans le film après l'irradiation sans besoin d'apport d'énergie thermique. Les modifications sont conservées après le chauffage à 140 K. Enfin, quelques différences dans les spectres de perte d'énergie de la surface après irradiation et chauffage existent entre ces deux domaines d'énergies, laissant supposer que la nouvelle espèce chimique formée diffère légèrement suivant l'énergie des électrons employés pour la synthèse.

Identification de l'espèce formée par irradiation électronique du mélange $\text{CO}_2:\text{NH}_3$

La nouvelle espèce formée est (i) solide à 140 K, (ii) caractérisée par deux pics intenses à 182 meV et à 212 meV, pouvant être attribués à une vibration de déformation associée à une liaison CH_x ou NH_x et à une vibration d'élongation de $\text{C}=\text{O}$ respectivement, et (iii) possède une structure vibrationnelle très large entre ~ 360 meV et 450 meV, pouvant être associée à l'élongation de liaisons $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$ ou $\text{N}-\text{H}$. La largeur de cette contribution indique que ces liaisons sont impliquées dans des liaisons hydrogène au sein du solide. Afin de déterminer la nature de la nouvelle espèce, nous avons comparé le spectre de perte d'énergie obtenu avec les valeurs des vibrations caractéristiques de molécules simples possédant les groupements chimiques précédents, à savoir le formamide HCONH_2 , l'urée NH_2CONH_2 ou l'acide carbamique NH_2COOH dont les formules sont présentées dans la figure II.16.

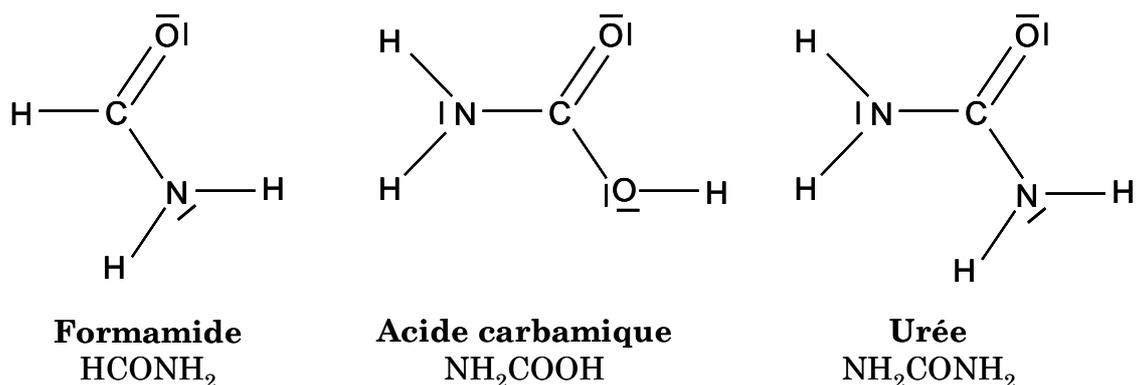
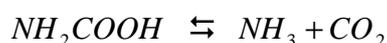
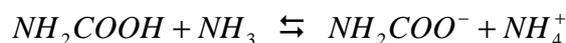


Figure II.16 : Formules développées du formamide, de l'acide carbamique et de l'urée.

Des études spectroscopiques réalisées sur le formamide condensé montrent que cette molécule donnerait lieu à des vibrations à $\sim 170\text{-}175$ meV, associées à la déformation $\delta(\text{CH})$ et à l'élongation $\nu(\text{CN})$, dont l'intensité du pic correspondant dans le spectre HREEL est attendue comme importante [73-75]. Le fait qu'une telle contribution ne soit pas observée dans le spectre obtenu après l'irradiation du mélange $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ nous conduit à exclure la formation de cette espèce. Les vibrations associées aux élongations des liaisons N—H de l'urée, comprises entre 415 et 425 meV [76], ne peuvent quant à elles expliquer la structure très étendue observée entre ~ 350 et 450 meV dans le spectre après irradiation.

Comme il est discuté dans la partie II.3a, la formation du sel dérivé de l'acide carbamique, le carbamate d'ammonium, a été observée dans de nombreuses études des mélanges $\text{CO}_2:\text{NH}_3$. La réaction passe dans un premier temps par la synthèse de l'acide NH_2COOH , qui réagit ensuite avec une autre molécule d'ammoniac pour former le carbamate d'ammonium $\text{NH}_4^+ \text{NH}_2\text{COO}^-$ [62]. L'acide carbamique dans sa forme neutre est un composé réfractaire à l'isolation. En effet, cette molécule peut (i) réagir aisément avec une amine (ou NH_3) pour former le carbamate d'ammonium et (ii) se décomposer spontanément en CO_2 et NH_3 [77,78] :



Les études théoriques portant sur le zwitterion $^+\text{NH}_3\text{COO}^-$ montrent que la très longue liaison C—N de cette forme résulterait également en sa dissociation spontanée vers CO_2 et NH_3 [77]. Cependant, cette forme a été observée expérimentalement lors de l'irradiation par des protons de 1 MeV d'un mélange $\text{CO}_2:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ condensé à 30 K [66]. Les auteurs de cette étude suggèrent que la présence des liaisons hydrogènes, très importantes au sein du solide, stabilisent le zwitterion de l'acide carbamique après sa formation.

L'acide carbamique ne pouvant être isolé, le dépôt et l'analyse par spectroscopie HREEL de cette espèce n'est pas possible dans notre dispositif expérimental. Nous avons donc comparé

le spectre de la nouvelle espèce obtenue après irradiation et chauffage aux données disponibles dans la littérature sur la spectroscopie vibrationnelle du carbamate et du zwitterion (table II.2), la forme neutre n'ayant pas été observée en phase condensée. On peut noter que Frasco [64] attribue l'élongation $\nu(\text{C—N})$ à 174 meV et l'élongation symétrique $\nu_s(\text{COO}^-)$ à 139 meV. Au regard de l'étude plus récente de Wen et Brooker [77] sur NH_2COO^- ainsi que des valeurs pour les élongations CN et COO^- pour la glycine zwitterionique (table II.1), il paraît judicieux de considérer à l'inverse que les vibrations à 139 meV et à 174 meV correspondent respectivement à $\nu(\text{C—N})$ et à $\nu_s(\text{COO}^-)$.

Les vibrations observées de l'ion carbamate et du zwitterion de l'acide carbamique sont quasiment identiques. La principale différence réside dans la fréquence de vibration de l'élongation $\nu(\text{C—N})$, à 127 meV dans le cas du zwitterion et à 139 meV dans le cas du carbamate. On remarque dans les deux cas une grande dispersion dans les vibrations d'élongation $\nu(\text{NH})$ qui s'étendent dans le cas du zwitterion sur une plage de 100 meV. En effet, les liaisons N—H étant polarisées, elles sont impliquées en phase condensée dans des liaisons hydrogènes, qui contribuent à l'élargissement des modes d'élongation correspondants vers les basses énergies. Enfin, aucune vibration à 212 meV n'est reportée dans le cas du carbamate ou du zwitterion. Cependant, la formation du carbamate, observée dans les réaction $\text{CO}_2:\text{NH}_3$, s'accompagne également de celle de l'ion ammonium NH_4^+ par action de NH_3 sur l'acide carbamique. Frasco [64], et plus récemment Raunier et collaborateurs [79] et Pankewitz et collaborateurs [80], ont reporté les énergies de vibration de l'ion NH_4^+ , qui est caractérisé par trois contributions : les déformations angulaires antisymétriques $\delta_{as}(\text{NH}_4^+)$ à 178-181 meV et symétriques $\delta_s(\text{NH}_4^+)$ à 208-213 meV et les élongations symétriques et antisymétriques $\nu(\text{NH}_4^+)$ entre 340 et 420 meV.

Ainsi, en comparant avec les spectres de perte d'énergie du film $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ irradié pour des énergies supérieures à 9 eV et chauffé à 140 K (figure II.15), on peut attribuer chacune des structures de la nouvelle espèce formée à une vibration caractéristique du carbamate d'ammonium ou du zwitterion. Le pic à 212 meV peut, dans notre cas, correspondre à la présence de l'ion NH_4^+ dans le film, et être ainsi lié à la synthèse du sel de carbamate d'ammonium. En effet, la vibration d'élongation de la liaison C=O dans l'acide neutre donnerait lieu, suivant une étude théorique de Jamroz et Dobrowolski, à un pic à 220 meV qui n'est pas observé dans le spectre [81]. Cependant, l'élongation $\nu(\text{C=O})$ de la forme neutre, dont la fréquence peut varier en fonction de l'environnement de la molécule, peut tout de même apporter une contribution à ce pic et ne peut être totalement exclue. Le pic à 182 meV peut être associé à $\delta_s(^+\text{NH}_3)$ du zwitterion ainsi qu'à $\delta_{as}(\text{NH}_4^+)$ et $\nu_s(\text{COO}^-)$ du carbamate. La large structure s'étendant entre 350 et 450 meV est associée à $\nu(^+\text{NH}_3)$ du zwitterion, ainsi qu'à la superposition de $\nu(\text{NH}_2)$ et de $\nu(\text{NH}_4^+)$ du sel. La contribution à ~ 104 meV

correspond à $\delta(\text{NCO})$ du zwitterion, ainsi qu'à $\rho(\text{COO}^-)$ du carbamate [66]. Le pic à 35 meV peut être associé à une vibration de réseau de la nouvelle espèce condensée, ou à une vibration du squelette de la molécule. Les contributions peu intenses à ~ 85 meV et 200 meV peuvent quant à elles être associées à $\delta(\text{COO}^-)$ et $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ des deux formes ainsi qu'à $\delta(\text{NH}_2)$ du carbamate. Enfin, si les différences entre le carbamate et le zwitterion sont difficiles à établir avec notre résolution, on peut discuter de la forme de l'espèce formée en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Mode	Carbamate NH_2COO^-		Acide carbamique Zwitterion $^+\text{NH}_3\text{COO}^-$	
	E (meV) Ref 64 <i>Condensé</i>	E (meV) Ref 76 <i>Solution</i>	Mode	E (meV) Ref 66
$\nu(\text{NH})$	408-427		$\nu(\text{NH})$	325-426
$\delta(\text{NH}_2)$	202	201		
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	189	192	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	198
$\nu(\text{C—N})$	174	139	$\delta_{\text{s}}(^+\text{NH}_3)$	178
$\omega(\text{NH}_2)$	156	128	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	160
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	139	174	$\nu(\text{C—N})$	127
$\rho(\text{NH}_2)$	129		Rock et wag	109
$\rho(\text{COO}^-)$	103		$\delta(\text{NCOO}^-)$	103
$\omega(\text{COO}^-)$	89		$\delta(\text{NCO}^-)$	94
$\delta(\text{COO}^-)$	83		$\delta(\text{COO}^-)$	84
$\tau(\text{CN})$	71		$\tau(\text{COO}^-)$	71

Table II.2 : Energies des modes de vibration du carbamate et du zwitterion de l'acide carbamique

- Entre 9 et 15 eV d'irradiation, on n'observe pas après le chauffage de pic à environ 145 meV, qui pourrait être associé à $\nu(\text{C—N})$ du carbamate. De même, le signal à 212 meV, que l'on attribue à la présence de NH_4^+ , est moins prononcé que dans le cas de l'irradiation à 20 eV, et moins intense en comparaison de la contribution à 200 meV. La contribution à ~ 127 meV, qui correspond à $\rho(\text{NH}_2)$ du carbamate mais également à $\nu(\text{C—N})$ du zwitterion est plus importante dans ce domaine d'énergie. Enfin, après l'irradiation du film et sans activation thermique, on observe l'apparition de la structure à 182 meV mais pas l'apparition du pic à 212 meV. Il semblerait ainsi que l'irradiation par des électrons d'énergie comprise entre 9 et 15 eV conduise préférentiellement à la synthèse du zwitterion de l'acide carbamique ($^+\text{NH}_3\text{COO}^-$) dans le film. La formation du carbamate d'ammonium n'étant dans ce cas observée qu'après chauffage à 140 K et retour à 30 K, et de façon moins claire qu'à 20 eV, on peut en déduire qu'elle ne se produit qu'après activation thermique du film irradié.

- A 20 eV d'énergie d'irradiation, on observe clairement dans le film l'apparition des pics à 182 et 212 meV, dû en partie à la présence de NH_4^+ , ainsi que l'élargissement de la région des elongations sans avoir chauffé à 140 K. Après le chauffage, le pic à 145 meV, attribué à $\nu(\text{C—N})$ du carbamate, est observé. La signature du carbamate d'ammonium est plus claire dans ce domaine d'énergie.

Dans les deux cas, on ne peut pas négliger totalement l'une des deux formes de l'acide carbamique. Le zwitterion, s'il est formé, peut réagir de façon réversible avec une autre molécule de NH_3 pour former le sel de carbamate d'ammonium, qui est une forme plus stable. L'irradiation par les électrons d'énergie supérieure à 9 eV, assistée par l'activation thermique en dessous de 20 eV, conduit alors probablement à la coexistence entre l'acide carbamique zwitterionique et le carbamate d'ammonium dans le mélange condensé de $\text{CO}_2:\text{NH}_3$. Enfin, l'observation d'un pic peu intense à 455 meV dans le cas de l'irradiation à 20 eV peut correspondre à la présence d'une faible quantité de H_2O dans le film.

c) Mécanisme de synthèse de l'acide carbamique

L'irradiation par des électrons d'énergie supérieure à 9 eV d'un film mixte $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ conduit à la synthèse du carbamate d'ammonium et/ou de l'acide carbamique dans sa forme zwitterionique suivant deux régimes. Entre 9 et 15 eV, la présence du produit de réaction n'est clairement identifiée qu'après l'évaporation du film à ~ 140 K, suggérant que la réaction nécessite une activation thermique. De plus, le mécanisme semble conduire dans ce cas à la formation préférentielle du zwitterion, l'elongation $\nu(\text{C—N})$ du carbamate n'étant pas observée. A 20 eV, la réaction est observée après l'irradiation, et ne semble pas être activée par le réchauffement à 140 K. Dans ce cas, la vibration $\nu(\text{C—N})$ à ~ 145 meV traduisant la présence du carbamate d'ammonium est clairement observée. La présence du zwitterion ne peut cependant pas être négligée.

Les processus d'attachement électronique dissociatif à 4,5 eV dans CO_2 et NH_3 menant respectivement à $\text{CO} + \text{O}^-$ et $\text{NH}_2 + \text{H}^-$ (figures II.1 et II.10) ne semblent pas jouer un rôle dans la réactivité du mélange, de même que la résonance observée en phase gaz dans NH_3 menant à $\text{NH}_2^- + \text{H}$ à ~ 5 eV. La réaction de synthèse se fait par un processus non – résonant et présente un seuil entre 7 et 9 eV. La formation de la résonance CO_2^{-*} maximale en phase gaz dans CO_2 à 8 eV, soit attendue en phase condensée à 7 eV du fait du potentiel de polarisation (*cf.* chapitre I), ne peut pas être invoquée pour expliquer le seuil de la réaction. Dans le cas de la synthèse de la glycine à partir des films de $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$, le seuil de réaction observée entre 10 et 15 eV correspond à la dissociation en neutre de NH_3 pour former le radical NH (partie II.2c). La synthèse de la glycine serait ainsi initiée par l'action de NH sur

CH_3COOD . Dans le cas des glaces mixtes $\text{CO}_2:\text{NH}_3$, un processus similaire peut être invoqué. Le premier état excité dans la région Franck-Condon de NH_3 se situe à 5,7 eV au dessus du fondamental, et est corrélé aux fragments neutres $\text{NH}_2(^2\text{B}_1) + \text{H}(^2\text{S})$. Cependant, il existe une barrière de potentiel entre la formation de l'état excité associatif $^1\text{A}_2''$ et l'état dissocié $\text{NH}_2 + \text{H}$, ce qui indique que la formation des fragments par le biais de cet état excité se fait à une énergie supérieure à 5,7 eV [82]. Müller et Schulz ont en effet mesuré le seuil de formation du fragment NH_2 formé par impact électronique sur NH_3 à 7,5 eV [83]. La dissociation en neutre menant à la formation de $\text{NH}_2 + \text{H}$ correspond au seuil de la réaction observée dans $\text{NH}_3:\text{CO}_2$. Enfin, l'énergie du seuil étant inférieure au potentiel d'ionisation de NH_3 ($\text{EI}(\text{NH}_3) = 10,16$ eV) et de CO_2 ($\text{EI}(\text{CO}_2) = 13,77$ eV) [28,84], on peut en déduire que la formation de NH_3^+ et CO_2^+ ne joue pas de rôle dans le mécanisme de réaction au seuil. Le radical NH_2 est également formé par attachement électronique dissociatif à plus basse énergie. Or, la dissociation en neutre à partir de 7,5 eV résulte également en la formation du radical H, qui peut intervenir dans la réaction. Le mécanisme proposé est alors le suivant (figure II.17) :

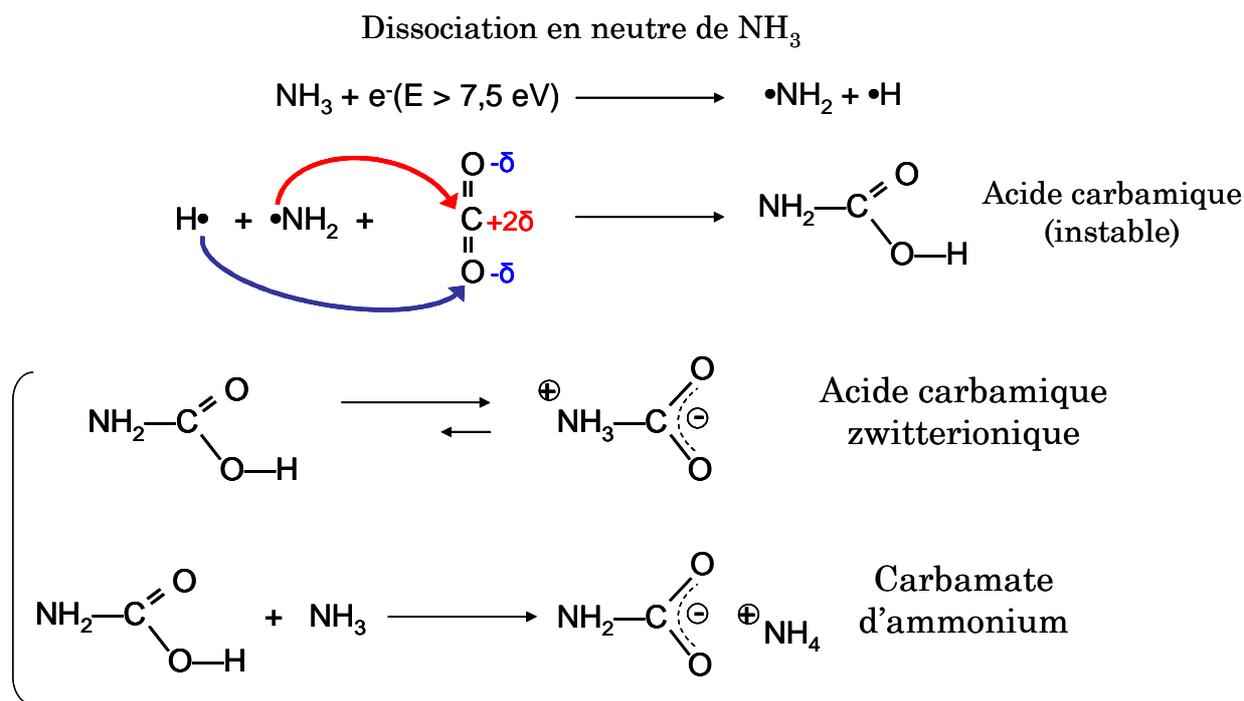


Figure II.17 : Mécanisme proposé pour la synthèse du carbamate d'ammonium/acide carbamique zwitterionique dans $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ condensé induite par impact d'électron

La réaction est amorcée par la dissociation en neutre de NH_3 en $\text{NH}_2 + \text{H}$. Le radical NH_2 réalise une attaque radicalaire sur le carbone du CO_2 chargé $+2\delta$ et l'hydrogène sur un oxygène chargé $-\delta$ du fait de la polarité des liaisons $\text{C}=\text{O}$. Le résultat de cette addition

radicalaire est la formation de l'acide carbamique dans sa forme neutre NH_2COOH . L'acide peut alors se trouver sous sa forme zwitterionique, stabilisée par les liaisons hydrogène qu'il forme dans le solide, ou réagir avec une autre molécule d'ammoniac pour former le carbamate d'ammonium.

d) Conclusion et conséquences sur la réactivité des mélanges acide carboxylique: NH_3 condensés

L'irradiation par des électrons dans la glace mixte de $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ conduit à la synthèse de l'acide carbamique, soit sous sa forme zwitterionique, soit sous la forme du sel de carbamate d'ammonium. Pour une énergie incidente des électrons de 20 eV, la réaction est initiée par l'irradiation sans nécessiter l'apport d'activation thermique. Le seuil de la réaction, observé entre 7 et 9 eV d'énergie incidente, correspond à la formation des radicaux NH_2 et H dans le film condensé. Le mécanisme proposé pour la synthèse fait intervenir l'addition radicalaire de ces espèces sur CO_2 .

La réactivité dans les mélanges condensés de $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ est d'un intérêt fondamental dans la compréhension des processus physico-chimiques dans les glaces moléculaires recouvrant les grains de poussière du milieu interstellaire. Cette expérience montre que les électrons de basse énergie, présents dans ces systèmes en tant qu'électrons secondaires, sont à même d'initier la synthèse de molécules plus complexes à partir d'espèces simples. Si la présence de l'acide carbamique n'a pas été identifiée dans le milieu interstellaire, la réaction présentée dans cette partie peut intervenir en tant qu'étape dans des synthèses de molécules plus importantes.

En particulier, nous avons montré que l'irradiation par des électrons de 20 eV dans le mélange $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ condensé mène à la formation de la glycine à forte dose, et à la formation du CO_2 à partir de la dégradation de l'acide acétique à plus faible dose. Le CO_2 ainsi formé peut réagir sous irradiation avec NH_3 pour former l'acide carbamique, mais pas la glycine. Ainsi, la synthèse de la glycine sous irradiation par des électrons de 20 eV peut se faire de trois façons différentes (figure II.18) :

- La réaction est directe entre CH_3COOD et NH_3 suivant le mécanisme proposé dans la figure II.8, la formation de CO_2 étant dans ce cas une réaction en compétition (chemin bleu).

- Le mécanisme fait tout d'abord intervenir la synthèse de CO_2 et du coproduit de réaction X par dégradation de l'acide acétique. On a ensuite une réaction à trois corps entre NH_3 , X et CO_2 menant à la synthèse de la glycine et qui ne fait pas intervenir la formation de l'acide carbamique (chemin vert).

- La réaction se fait en trois étapes. D'abord, on forme le CO_2 et le coproduit X à partir de l'acide acétique. Ensuite, le CO_2 formé et l'ammoniac réagissent pour former l'acide

carbamique (zwitterionique ou carbamate). Enfin, la glycine est synthétisée par réaction sous irradiation de X avec l'acide carbamique (chemin rouge).

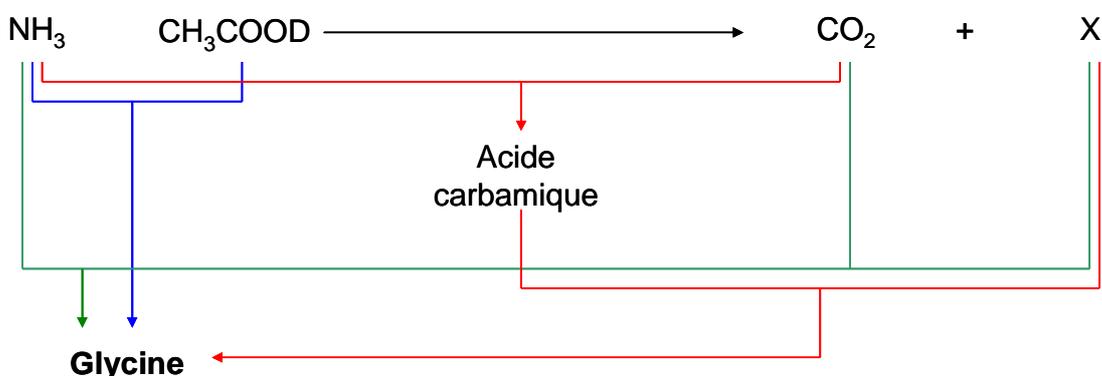


Figure II.18 : Trois chemins réactionnels menant à la synthèse de la glycine dans $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ condensé sous irradiation par des électrons de 20 eV

Le rôle du coproduit de la réaction de formation du CO_2 à partir de l'irradiation de l'acide acétique peut donc être un paramètre important dans l'établissement du mécanisme de formation de la glycine. Afin de le mettre en évidence, nous avons réalisé l'irradiation à 20 eV pour une dose de $5 \cdot 10^{16} \text{ e}^-/\text{mm}^2$ suivie du chauffage à 140 K de films mixtes, condensés en proportion (1:1), de $\text{HCOOH}:\text{NH}_3$ et $\text{CF}_3\text{COOH}:\text{NH}_3$. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus après l'irradiation à la même énergie et avec la même dose (figure II.19) des glaces $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ (formation de la glycine) et $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ (formation de l'acide carbamique). On remarque que l'irradiation des films mixtes de $\text{HCOOH}:\text{NH}_3$ et $\text{CF}_3\text{COOH}:\text{NH}_3$ conduit principalement à la formation de la même espèce que dans le cas de $\text{CO}_2:\text{NH}_3$, *i. e.* l'acide carbamique zwitterionique/carbamate d'ammonium, et pas à la glycine. Ces deux acides, sous irradiation à 20 eV, conduisent également à la synthèse efficace de CO_2 (*cf.* partie I de ce chapitre). Dans les glaces mixtes, la réaction ne semble se faire qu'entre NH_3 et le CO_2 issu de la dégradation de l'acide carboxylique. Une des principales différences avec l'acide acétique est dans ce cas la nature du coproduit X de réaction de formation du CO_2 , qui, même si elle n'a pas été identifiée dans nos études, doit être différente suivant le type d'acide carboxylique (différente stoechiométrie dans la réaction de formation du CO_2). Une perspective directe à cette étude passe par l'identification des coproduits de réaction de formation du dioxyde de carbone dans les acides carboxyliques condensés. La récente installation d'un système de désorption programmée en température (TPD), combinée avec la spectroscopie HREELS, nous permettra de déterminer avec plus de précision la composition des films moléculaires après leur irradiation. L'étude de la réactivité des mélanges acide

carboxylique:ammoniac et l'investigation du mécanisme de synthèse de la glycine pourront alors être reliées avec la nature exacte des espèces formées pendant l'irradiation dans le film.

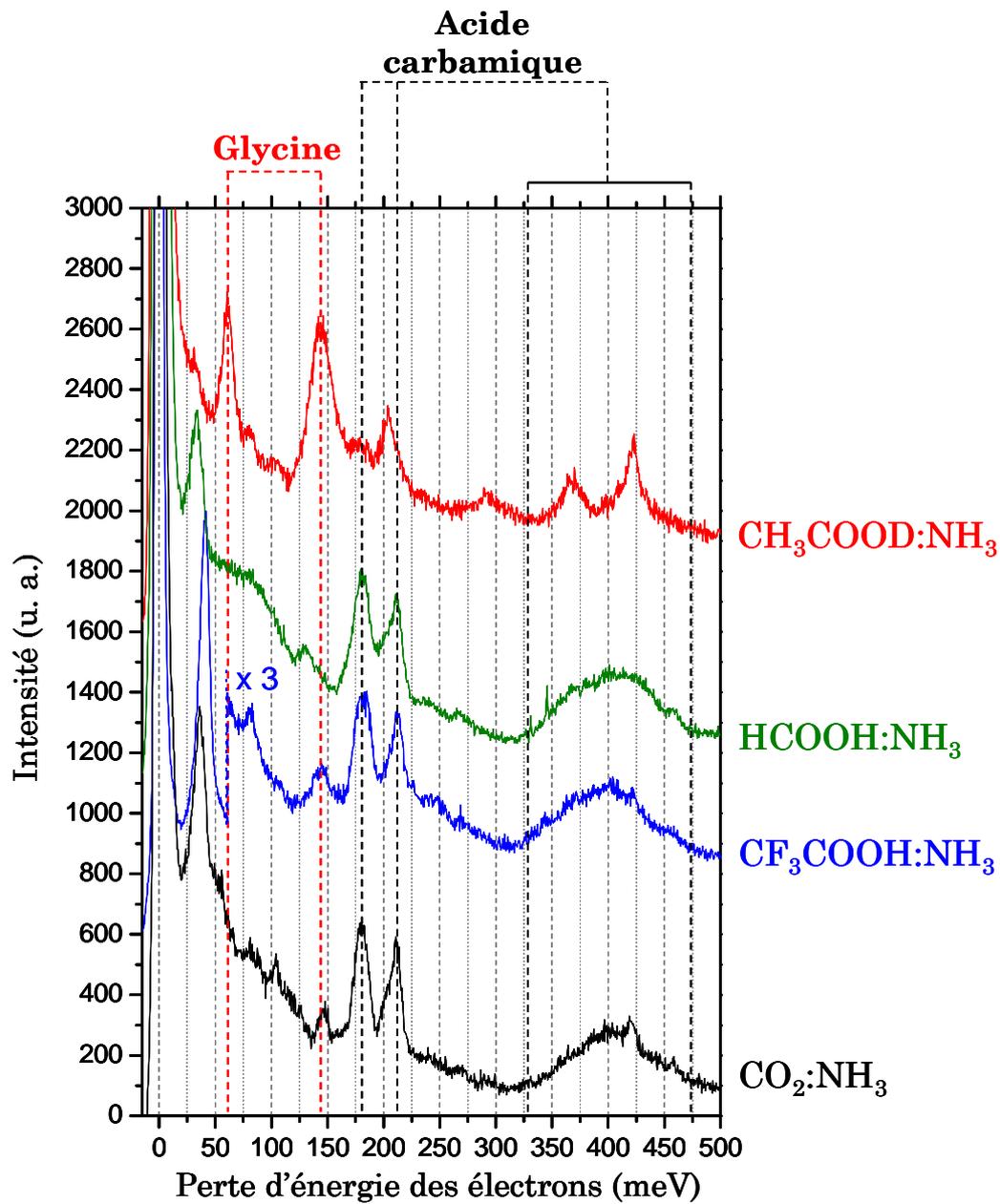


Figure II.19 : Comparaison entre les spectres HREELS de $\text{CO}_2:\text{NH}_3$, $\text{CF}_3\text{COOH}:\text{NH}_3$ et $\text{HCOOH}:\text{NH}_3$ irradiés à 20 eV et chauffé à ~ 140 K et le spectre de $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ irradié à 20 eV.

L'étude réalisée lors de cette thèse sur la chimie induite dans les systèmes moléculaires condensés montre que les électrons de basse énergie sont des vecteurs efficaces de la synthèse induite de nouvelles espèces. Nous avons montré que l'irradiation par ces électrons dans les acides carboxyliques condensés mène à la synthèse du dioxyde de carbone par deux processus : un processus résonant à basse énergie ($E < 2$ eV) qui est amorcé par l'attachement de l'électron sur la molécule pour former l'anion transitoire $(\text{RCOOH})^-$, et un processus non résonant à plus haute énergie présentant un seuil aux alentours de 10 eV.

De plus, l'irradiation par des électrons de basse énergie dans un mélange d'acide acétique et d'ammoniac condensé mène à la formation de la glycine dans sa forme zwitterionique et d'une faible quantité de CO_2 provenant de la dégradation de l'acide acétique. Ce processus, ne nécessitant pas d'activation thermique, présente un seuil entre 10 et 15 eV, que l'on attribue à la formation du radical NH par dissociation en neutre de NH_3 . Un mécanisme possible de réaction a été proposé et consiste en l'attaque radicalaire de NH sur le groupement méthyle de l'acide afin de former une liaison $\text{C}-\text{N}$. Le rôle de la présence du CO_2 dans le film pendant l'irradiation a été étudié en observant la réactivité induite dans des glaces mixtes de CO_2 et NH_3 . Dans ce cas, les électrons d'énergie supérieure à 7 eV induisent dans la transformation chimique du film en ce que nous identifions comme une coexistence de l'acide carbamique zwitterionique et du sel de carbamate d'ammonium. La réaction est clairement observée pour des électrons de 20 eV, mais semble nécessiter une activation thermique pour des énergies d'irradiation inférieures. Un mécanisme de réaction faisant intervenir la formation des radicaux NH_2 et H et leur addition sur CO_2 a été proposé. Au regard de ces résultats, nous avons proposé trois voies réactionnelles menant à la formation de la glycine dans $\text{CH}_3\text{COOD}:\text{NH}_3$ condensé, qui pourraient faire intervenir le coproduit de réaction de la formation de CO_2 à partir de l'irradiation de l'acide acétique. Ce coproduit n'a pas pu être identifié lors de l'étude vibrationnelle de l'acide acétique.

Les perspectives des études présentées dans ce chapitre sont :

- D'étudier l'efficacité des réactions de synthèse par l'installation d'un système de température programmée en température. Le caractère quantitatif des mesures par TPD permet de plus une étude sur la section efficace de réaction en fonction de la dose d'irradiation employée, ce qui permettra de déterminer le caractère mono ou polyélectronique des mécanismes de réactions observées, et ainsi de l'établir avec plus de précision.

- De varier la composition des films afin de mimer celle des glaces interstellaires (mélanges de molécules prébiotiques H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_4 ...) dans le but d'investiguer la synthèse des acides aminés suivant le même protocole expérimental. De façon plus concrète, l'installation d'un système de désorption programmée en température dans le dispositif expérimental permettra à court terme d'identifier le coproduit X de formation de CO_2 dans

l'acide acétique, et ainsi d'étudier la réactivité induite dans les films $\text{CO}_2:\text{NH}_3:\text{X}$ dans le but de synthétiser la glycine.

Références

- [1] Ushizawa K., Sato Y., Mitsumori T., Machinami T., Ueda T., et Ando T., *Covalent immobilization of DNA on diamond and its verification by diffuse reflectance infrared spectroscopy*, Chemical Physics letters (2002). **351**, 105-108
- [2] Dalgarno A. et Black J.H., *Molecule formation in the interstellar gas*, Reports on Progress in Physics (1976). **39**, 573-612
- [3] Remijan A., Snyder L.E., Liu S.Y., Mehringer D., et Kuan Y.J., *Acetic acid in the hot cores of Sagittarius B2(N) and W51*, Astrophysical Journal (2002). **576**, 264-273
- [4] Kuan Y.J., Charnley S.B., Huang H.C., Tseng W.L., et Kisiel Z., *Interstellar glycine*, Astrophysical Journal (2003). **593**, 848-867
- [5] Kvenvolden K., Lawless J., Pering K., Peterson E., Flores J., Ponnampereuma C., Kaplan I.R., et Moore C., *Evidence for Extraterrestrial Amino-acids and Hydrocarbons in the Murchinson Meteorite*, Nature (1970). **228**, 923-926
- [6] Engel M.H. et Macko S.A., *The stereochemistry of amino acids in the Murchison meteorite*, Precambrian Research (2001). **106**, 35-45
- [7] Pelc A., Sailer W., Scheier P., Mason N.J., et Mark T.D., *Low energy electron attachment to formic acid*, European Physical Journal D (2002). **20**, 441-444
- [8] Martin I., Skalicky T., Langer J., Abdoul-Carime H., Karwasz G., Illenberger E., Stano M., et Matejcik S., *Low energy electron driven reactions in single formic acid molecules (HCOOH) and their homogeneous clusters*, Physical Chemistry Chemical Physics (2005). **7**, 2212-2216
- [9] Sailer W., Pelc A., Probst M., Limtrakul J., Scheier P., Illenberger E., et Mark T.D., *Dissociative electron attachment to acetic acid (CH₃COOH)*, Chemical Physics letters (2003). **378**, 250-256
- [10] Pelc A., Sailer W., Scheier P., Mark T.D., et Illenberger E., *Fragmentation of propanoic acid by subexcitation electrons*, Chemical Physics letters (2004). **392**, 465-469
- [11] Prabhudesai V.S., Kelkar A.H., Nandi D., et Krishnakumar E., *Functional Group Dependent Site Specific Fragmentation of Molecules by Low Energy Electrons*, Physical Review Letters (2005). **95**, 143202
- [12] Prabhudesai V.S., Nandi D., Kelkar A.H., Parajuli R., et Krishnakumar E., *Dissociative electron attachment to formic acid*, Chemical Physics letters (2005). **405**, 172-176
- [13] Sedlacko T., Balog R., Lafosse A., Stano M., Matejcik S., Azria R., et Illenberger E., *Reactions in condensed formic acid (HCOOH) induced by low energy (< 20 eV) electrons*, Physical Chemistry Chemical Physics (2005). **7**, 1277-1282

- [14] Leach S., Schwell M., Un S., Jochims H.-W., et Baumgartel H., *VUV absorption spectrum of acetic acid between 6 and 20 eV*, Chemical Physics (2006). **321**, 159-170
- [15] Lide R.D., *Handbook of chemistry*, CRC Press ed. (New York, 1997).
- [16] Davis J.L. et Barteau M.A., *Hydrogen bonding in Carboxylic acid adlayers on Pd(111): evidence for catemer formation*, Langmuir (1989). **5**, 1299-1309
- [17] Orzol M., Sedlacko T., Balog R., Langer J., Karwasz G.P., Illenberger E., Lafosse A., Bertin M., Domaracka A., et Azria R., *Reactions in nanofilms of trifluoroacetic acid (CF₃COOH) driven by low energy electrons*, International Journal of Mass Spectrometry (2006). **254**, 63-69
- [18] Martin I., Thèse de doctorat, Freie Universität, 2007.
- [19] Huang J.Y., Huang H.G., Lin K.Y., Liu Q.P., Sun Y.M., et Xu G.Q., *The structures of physisorbed and chemisorbed formic acid on Si(111)-7 x 7*, Surface Science (2004). **549**, 255-264
- [20] Gao Q. et Hemminger J.C., *A vibrational spectroscopy study of CH₃COOH, CH₃COOD and ¹³CD₃COOH(D) adsorption on Pt(111) : I. Surface dimer formation and hydrogen bonding*, Surface Science (1991). **248**, 45-56
- [21] Haurie M. et Novak A., *Spectres de vibration des molécules CH₃COOH, CH₃COOD, CD₃COOH et CD₃COOD--III. Spectres infrarouges des cristaux*, Spectrochimica Acta (1965). **21**, 1217-1228
- [22] Berney C.V., *Spectroscopy of CF₃COZ compounds. V. Vibrational spectra and structure of solid trifluoroacetic acid*, Journal of the American Chemical Society. (1973). **95**, 708-716
- [23] Parker B., Immaraporn B., et Gellman A.J., *Carboxylic Acid Deprotonation on the Ag(110) and Ag(111) Surfaces*, Langmuir (2001). **17**, 6638-6646
- [24] Hadzi D. et Sheppard N., *The Infra-Red Absorption Bands Associated with the COOH and COOD Groups in Dimeric Carboxylic Acids. I. The Region from 1500 to 500 cm⁻¹*, Proceedings of the Royal Society of London (1953). **216**, 247-266
- [25] Falk M., *Amorphous Solid Carbon-Dioxide*, Journal of Chemical Physics (1987). **86**, 560-564
- [26] Michaud M. et Sanche L., *Absolute Vibrational-Excitation Cross-Sections for Slow-Electron (1-18 Ev) Scattering in Solid H₂O*, Physical Review A (1987). **36**, 4684-4699
- [27] Palumbo M.E., *The morphology of interstellar water ice*, Journal of Physics : Conference Series (2005). **6**, 211-216

- [28] NIST, *National Institute of Standards and Technologies - chemistry webbook database*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [29] Balog R. et Illenberger E., *Complete chemical transformation of a molecular film by subexcitation electrons (< 3 eV)*, *Physical Review Letters* (2003). **91**, 213201
- [30] Hedhili M.N., Lachgar M., Coat Y.L., Azria R., Tronc M., Lu Q.B., et Madey T.E., *Low-energy electron-induced processes in condensed CF₂Cl₂ films*, *Journal of Chemical Physics* (2001). **114**, 1844-1850
- [31] Lepage M., Michaud M., et Sanche L., *Low-energy electron scattering cross section for the production of CO within condensed acetone*, *Journal of Chemical Physics* (2000). **113**, 3602-3608
- [32] Lacombe S., Jacobi K., Hedhili M.N., Coat Y.L., Azria R., et Tronc M., *Electron-Induced Synthesis of Ozone in a Dioxygen matrix*, *Physical Review Letters* (1997). **79**, 1146
- [33] Sanche L. et Parenteau L., *Ion-Molecule Surface-Reactions Induced by Slow (5-20 eV) Electrons*, *Physical Review Letters* (1987). **59**, 136-139
- [34] Azria R., Parenteau L., et Sanche L., *Postdissociation Interactions in ESD - the ¹⁸O⁻-C¹⁶O Surface-Reactions Induced by 4 -10 eV Electrons*, *Chemical Physics letters* (1990). **171**, 229-238
- [35] Imhoff M., Parenteau L., Sanche L., et Huels M.A., *Low energy electron and O⁻ reactions in films of O₂ coadsorbed with benzene or toluene*, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2005). **7**, 3359-3367
- [36] Ipolyi I., Michaelis W., et Swiderek P., *Electron induced reactions in condensed films of acetonitrile and ethane*, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2007). **9**, 180-191
- [37] Field D., *Astronomy and astrobology*, *Europhysics news* (2005), 51-55
- [38] Lequeux J., *Le milieu interstellaire*, CNRS ed. (EDP Sciences, Paris, 2002).
- [39] Allamandola L.J., Bernstein M.P., Sandford S.A., et Walker R.L., *Evolution of interstellar ices*, *Space Science Reviews* (1999). **90**, 219-232
- [40] Fraser H.J. et van Dishoeck E.F., *SURFRESIDE: a novel experiment to study surface chemistry under interstellar and protostellar conditions*, *Advances in Space Research* (2004). **33**, 14-22
- [41] Baragiola R.A., *Energetic electronic processes on extraterrestrial surfaces*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* (2005). **232**, 98-107
- [42] Dalgarno A. et McCray R.A., *Heating and Ionization of HI regions*, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* (1976). **10**, 375-426

- [43] Draine B.T., *Photoelectric heating of interstellar gas*, Astrophysical Journal Supplement Series (1978). **36**, 595-619
- [44] Mendoza C., Ruelle F., Martorell G., et Rodriguez L.S., *Quantum-chemical modeling of interstellar grain prebiotic chemistry: Catalytic synthesis of glycine and alanine on the surface of a polycyclic aromatic hydrocarbon flake*, Astrophysical Journal (2004). **601**, L59-L62
- [45] Bernstein M.P., Dworkin J.P., Sandford S.A., Cooper G.W., et Allamandola L.J., *Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues*, Nature (2002). **416**, 401-403
- [46] Caro G.M.M., Meierhenrich U.J., Schutte W.A., Barbier B., Segovia A.A., Rosenbauer H., Thiemann W.H.P., Brack A., et Greenberg J.M., *Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues*, Nature (2002). **416**, 403-406
- [47] Holtom P.D., Bennett C.J., Osamura Y., Mason N.J., et Kaiser R.I., *A combined experimental and theoretical study on the formation of the amino acid glycine (NH₂CH₂COOH) and its isomer (CH₃NHCOOH) in extraterrestrial ices*, Astrophysical Journal (2005). **626**, 940-952
- [48] Sharp T.E. et Dowell J.T., *Dissociative Attachment of Electrons in Ammonia and Ammonia-d₃**, Journal of Chemical Physics (1969). **50**, 3024-3035
- [49] Lachgar M., *Désorption d'ions négatifs stimulée par impact d'électrons de basse énergie sur les molécules condensées : effets de l'environnement et réactivité induite*, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 2000.
- [50] Zhu X.Y., Wolf M., Huett T., et White J.M., *Laser-Induced Interaction of Ammonia with GaAs(100) .I. Dissociation and Nitridation*, Journal of Chemical Physics (1992). **97**, 5856-5867
- [51] Bolina A.S. et Brown W.A., *Studies of physisorbed ammonia overlayers adsorbed on graphite*, Surface Science (2005). **598**, 45-56
- [52] Dawes A. Mukerji R.J., Davis M.P., Holtom P.D., Webb, S.M., Sivaraman B., Hoffman S.V., Shaw D.A., et Mason N.J., *Morphological study into the temperature dependence of solid ammonia under astrochemical conditions using vacuum ultraviolet and Fourier-transform infrared spectroscopy*, Journal of Chemical Physics (2007), **126**, 244711
- [53] Löfgren P., Krozer A., Chakarov D.V., et Kasemo B., *Thermal desorption spectroscopy study of native and electron irradiated glycine overlayers on graphite(0001)*, Journal of Vacuum Science and Technology A (1998). **16**, 2961-2966
- [54] Rosado M.T., Duarte M., et Fausto R., *Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts*, Vibrational Spectroscopy (1998). **16**, 35-54

- [55] Stepanian S.G., Reva I.D., Radchenko E.D., Rosado M.T.S., Duarte M., Fausto R., et Adamowicz L., *Matrix-isolation infrared and theoretical studies of the glycine conformers*, Journal of Physical Chemistry A (1998). **102**, 1041-1054
- [56] Gomez-Zavaglia A. et Fausto R., *Low-temperature solid-state FTIR study of glycine, sarcosine and N,N-dimethylglycine: observation of neutral forms of simple alpha-amino acids in the solid state*, Physical Chemistry Chemical Physics (2003). **5**, 3154-3161
- [57] Barlow S.M., Kitching K.J., Haq S., et Richardson N.V., *A study of glycine adsorption on a Cu(110) surface using reflection absorption infrared spectroscopy*, Surface Science (1998). **401**, 322-335
- [58] Shi Y. et Wang L., *collective vibrational spectra of α - and γ -glycine studied by terahertz and Raman spectroscopy*, Journal of Physics D. (2005). **38**, 3741-3745
- [59] Lopez A., Heller T., Bitzer T., et Richardson N.V., *A vibrational study of the adsorption of glycine on clean and Na modified Si (100)-2x1 surfaces*, Chemical Physics (2002). **277**, 1-8
- [60] Blagojevic V., Petrie S., et Bohme D.K., *Gas-phase syntheses for interstellar carboxylic and amino acids*, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society (2003). **339**, L7-L11
- [61] Hayashi M., in *Swarm studies and inelastic electron-molecule collisions*, Springer-Verlag ed., edited by L.C. Pitchford, B.V. McKoy, A. Chutjian, et S. Trajtmaz (New York, 1987), p. 167-187.
- [62] Dell'Amico D.B., Calderazzo F., Labella L., Marchetti F., et Pampaloni G., *Converting carbon dioxide into carbamate derivatives*, Chemical Reviews (2003). **103**, 3857-3897
- [63] Katchalski E., Berliner-Klibanski C., et Berger A., *The Chemical Structure of Some Diamine Carbamates*, Journal of the American Chemical Society (1951). **73**, 1829-1831
- [64] Frasco D.L., *Infrared Spectra of Ammonium Carbamate and Deuteroammonium Carbamate*, The Journal of Chemical Physics (1964). **41**, 2134-2140
- [65] Davies P.R. et Roberts M.W., *Activation of Carbon-Dioxide by Ammonia at Cu(100) and Zn(0001) Surfaces Leading to the Formation of a Surface Carbamate*, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions (1992). **88**, 361-368
- [66] Khanna R.K. et Moore M.H., *Carbamic acid: molecular structure and IR spectra*, Spectrochimica Acta Part A (1999). **55**, 961-967
- [67] Chantry P.J., *Dissociative Attachment in Carbon Dioxide*, Journal of Chemical Physics (1972). **57**, 3180-3186

- [68] Orient O.J. et Srivastava S.K., *Production of O⁻ from CO₂ by Dissociative Electron-Attachment*, Chemical Physics letters (1983). **96**, 681-684
- [69] Huels M.A., Parenteau L., Cloutier P., et Sanche L., *Electron-Stimulated Desorption of O⁻ and Metastable CO* from Physisorbed CO₂*, Journal of Chemical Physics (1995). **103**, 6775-6782
- [70] Barnes J.A. et Gough T.E., *Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy of Molecular Clusters - the Structure and Internal Mobility of Clustered Carbon-Dioxide*, Journal of Chemical Physics (1987). **86**, 6012-6017
- [71] Schriver A., Schriver-Mazzuoli L., et Vigasin A.A., *Matrix isolation spectra of the carbon dioxide monomer and dimer revisited*, Vibrational Spectroscopy (2000). **23**, 83-94
- [72] Deschamps M.C., Michaud M., et Sanche L., *Low-energy electron scattering cross section for the production of CO within solid films of carbon dioxide*, Journal of Chemical Physics (2004). **121**, 4284-4291
- [73] Bu Y. et Lin M.C., *Thermal Dissociation of NH₂CHO (ND₂CHO) on Si(100)-2x1*, Langmuir (1994). **10**, 3621-3628
- [74] Gao Q.Y., Erley W., Sander D., Ibach H., et Hemminger J.C., *FTIR TDS Studies of Reaction Paths and Surface Intermediates Following Multilayer Adsorption of Formamide on Ni(111)*, Journal of Physical Chemistry (1991). **95**, 205-211
- [75] Parmeter J.E., Schwalke U., et Weinberg W.H., *Interaction of Formamide with the Ru(001)-p(1x2)-O Surface*, Journal of the American Chemical Society (1987). **109**, 5083-5091
- [76] Keuleers R., Desseyn H.O., Rousseau B., et Van Alsenoy C., *Vibrational Analysis of Urea*, Journal of Physical Chemistry A (1999). **103**, 4621-4630
- [77] Wen N.P. et Brooker M.H., *Ammonium Carbonate, Ammonium Bicarbonate, and Ammonium Carbamate Equilibria - a Raman-Study*, Journal of Physical Chemistry (1995). **99**, 359-368
- [78] Aresta M., Ballivet-Tkatchenko D., Dell'Amico D.B., Bonnet M.C., Boschi D., Calderazzo F., Faure R.E., Labella L., et Marchetti F., *Isolation and structural determination of two derivatives of the elusive carbamic acid*, Chemical Communications (2000), 1099-1100
- [79] Raunier S., Chiavassa T., Marinelli F., Allouche A., et Aycard J.P., *Reactivity of HNCO with NH₃ at low temperature monitored by FTIR spectroscopy: formation of NH₄⁺OCN⁻*, Chemical Physics letters (2003). **368**, 594-600
- [80] Pankewitz T., Lagutschenkov A., Niedner-Schatteburg G., Xantheas S.S., et Lee Y.T., *Infrared spectrum of NH₄⁺(H₂O): Evidence for mode specific fragmentation*, Journal of Chemical Physics (2007). **126**

- [81] Jamroz M.H. et Dobrowolski J.C., *Theoretical IR spectra and stability of carbamic acid complexes*, *Vibrational Spectroscopy* (2002). **29**, 217-221
- [82] Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular structure*, Vol. II, Van Nostrand Reinhold Company Inc. ed. (Krieger Publishing Company, Malabar, 1945).
- [83] Müller U. et Schulz G., *Electron-Impact Dissociation of the NH₃ Molecule - Absolute and Relative Cross-Sections for NH*(C¹Π, A³Π), NH⁺*(C²Σ⁺, B²Δ, A²Σ), and NH₂*(\tilde{A}^2A_1) Fragment Emissions*, *Journal of Chemical Physics* (1992). **96**, 5924-5937
- [84] Qi F., Sheng L.S., Zhang Y.W., Shamall O., Yu S.Q., et Li W.K., *Experimental and Theoretical-Study of the Dissociation-Energies D₀(H₂N-H) and D₀(H₂N⁺-H) and Other Related Quantities*, *Chemical Physics letters* (1995). **234**, 450-454

Conclusion

L'interaction entre les électrons de basse énergie et les systèmes moléculaires condensés sur un substrat, et en particulier les processus de fragmentation, peuvent initier sous certaines conditions des réactions chimiques molécules – substrat et molécules – molécules. L'étude de cette réactivité induite dans les systèmes condensés a été réalisée suivant un protocole expérimental mettant en jeu (i) la spectroscopie de désorption d'ions stimulée par impact électronique (ESD) qui nous donne les processus de dissociation primaires induits par les électrons dans les molécules et (ii) la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution (HREELS) qui nous permet d'identifier la composition du système et les modifications initiées par l'impact des électrons par l'analyse vibrationnelle de l'échantillon, substrat ou film moléculaire. Nous avons dans les deux cas mis en évidence les produits de ces réactions, résultant soit en la fonctionnalisation des substrats par des groupements chimiques organiques, soit en la synthèse de nouvelles molécules au sein de glaces moléculaires, pures ou hétérogènes, à basse température.

Notre but dans l'étude de la fonctionnalisation induite des substrats était de provoquer la chimisorption d'un groupement chimique organique fonctionnel sur la surface de diamant hydrogéné par l'irradiation d'électrons. Le diamant est un semi-conducteur dit à large bande interdite et qui présente de nombreuses propriétés physicochimiques (inertie chimique, large fenêtre électrochimique, biocompatibilité...) faisant de lui un bon candidat à son utilisation comme support de capteur biologique. Fonctionnalisé par des fonctions chimiques comme les amines $-NH_2$ ou les carboxyles $-COOH$, le diamant hydrogéné acquiert d'autres propriétés chimiques comme l'immobilisation de l'ADN ou de protéines qui gardent toute leur fonctionnalité [1-4]. Les réactions de fonctionnalisation induite par les électrons lents ne concernaient jusqu'à présent que le greffage d'atomes ou de groupements CF_3 et pas de fonctions organiques. Nous avons ainsi étudié la réaction de fonctionnalisation dans le système acétonitrile CH_3CN condensé en faible épaisseur sur le diamant hydrogéné polycristallin. L'irradiation par des électrons de basse énergie d'un substrat de diamant recouvert de 2 ML de CH_3CN à 40 K conduit à la modification chimique de la surface, stable vis à vis de la température. Pour 2 eV d'énergie incidente, l'irradiation conduit à la chimisorption de groupements CH_2CN , liés à la surface par le carbone ou l'azote terminal. Le

mécanisme impliqué à si basse énergie ne peut faire intervenir que le processus d'attachement électronique dissociatif dans CH_3CN , qui conduit à la formation de l'anion $(\text{CH}_2\text{CN})^-$ et d'un radical H. Nous proposons alors un chemin réactionnel impliquant l'abstraction d'un hydrogène de surface du diamant hydrogéné par le H radical, suivie de la recombinaison associative entre l'anion $(\text{CH}_2\text{CN})^-$ et la liaison pendante, résultant en la liaison covalente entre le diamant et CH_2CN .

Cette étude montre que les électrons de basse énergie peuvent conduire à la fonctionnalisation d'un substrat de semi-conducteur par un groupement organique, et sont donc des vecteurs de réalisation de jonctions minéral – organique efficaces. De plus, le caractère résonant et sélectif du processus d'attachement électronique dissociatif permet de sélectionner l'espèce réactive formée dans le film par impact électronique, et ainsi de contrôler la réaction de fonctionnalisation. Il s'ensuit que l'emploi des électrons de basse énergie dans le domaine des résonances dissociatives permet le contrôle de la fonctionnalisation des substrats. Enfin, les électrons de basse énergie ayant un faible taux de pénétration dans les matériaux, la localisation de la réaction sur quelques angströms est possible, si on emploie un faisceau suffisamment fin, comme celui sous pointe d'un STM. La réactivité molécules – substrat induite par les électrons dans le domaine des résonances peut ainsi ouvrir la voie à la modification à l'échelle nanométrique des surfaces de semi-conducteurs.

Une perspective directe à ce travail est la fonctionnalisation du substrat de diamant avec d'autres fonctions chimiques, telles les amines ou carboxyles, qui n'ont jusqu'à maintenant été greffées que par le biais de photons. La méthode d'étude peut également s'appliquer à la fonctionnalisation d'autres surfaces de semi-conducteurs, comme le silicium ou les alliages III-V GaAs ou InSb.

Les électrons de basse énergie peuvent également provoquer des réactions de synthèse de nouvelles espèces dans les glaces moléculaires à basse température. Cette réactivité, amorcée par les processus de dissociation induits par électrons dans les films condensés, a été observée dans de nombreux systèmes [5-8]. La réactivité initiée par les électrons de basse énergie peut également impliquer une réaction entre deux espèces différentes. Si ce type de réaction a été mis en évidence expérimentalement [9-12], l'observation et l'identification d'un produit de synthèse stable dans le film moléculaire n'avaient pas été réalisées.

Lors de cette thèse, nous avons étudié l'interaction entre les électrons de basse énergie et les acides carboxyliques $\text{R}-\text{COOH}$ condensés. Dans l'acide acétique CH_3COOH , les processus de dissociation de la molécule conduisant à la production des ions H^\cdot en phase condensée ont été étudiés par ESD. L'observation de la formation de H^\cdot et D^\cdot à partir de l'impact électronique sur différentes formes deutérées de l'acide acétique condensé montre que ces

ions sont produits par un processus résonant centré sur ~ 10 eV indépendamment du site d'origine dans la molécule. Un constat opposé, réalisé en phase gaz, a montré que ces ions étaient produits par deux mécanismes résonants bien distincts suivant le site d'origine du H [13]. Nous interprétons nos résultats comme étant dus à la présence de liaisons hydrogène dans le film d'acide condensé conduisant à l'organisation en polymère des molécules [14]. La présence de ces interactions intermoléculaires peut modifier l'énergétique des processus de dissociation, rendant les résonances, distinctes en phase gaz, dégénérées en phase condensée. Cependant, la production des ions H⁺ issus du groupement acide de la molécule –COOH semble plus efficace qu'à partir du groupement méthyle –CH₃.

D'un point de vue de la chimie induite dans les films d'acide carboxylique par impact d'électrons, nous avons montré que l'irradiation électronique des acides acétique et trifluoroacétique condensés conduisait à la formation de dioxyde de carbone CO₂. Le CO₂ est produit suivant deux mécanismes : (i) un mécanisme non-résonant pour une énergie supérieure à ~ 10 eV et (ii) un mécanisme résonant pour une énergie inférieure à 2 eV. Dans ce dernier cas, la production de CO₂ ne peut être initiée que par la formation résonante de l'ion négatif transitoire (RCOOH)⁻ par attachement électronique.

Nous avons enfin réalisé l'étude des réactions induites par les électrons dans les mélanges de deux espèces condensés dans le contexte de la synthèse de molécules d'intérêt astrobiologique dans le milieu interstellaire (MIS). Le but de l'étude était de (i) réaliser l'identification *in situ* du produit d'une réaction de synthèse entre deux espèces différentes conduite par électrons et (ii) montrer que les électrons de basse énergie, présents en grand nombre dans les glaces interstellaires en tant qu'électrons secondaires, pouvaient être à l'origine, au même titre que les rayonnements UV et X ou les protons de haute énergie, des processus physicochimiques s'y déroulant, et en particulier de la formation des premiers acides aminés à partir de molécules prébiotiques condensées. Dans cette optique, nous avons dans un premier temps montré que l'irradiation par des électrons d'énergie supérieure à 10 – 15 eV d'un mélange de CH₃COOD:NH₃ condensé en proportion 1:1 à 30 K conduisait à la synthèse de la glycine, l'acide aminé le plus simple, dans sa forme zwitterionique (⁺NH₃CH₂COO⁻) ou déprotonée (NH₂CH₂COO⁻). La réaction ne nécessite pas dans ce cas d'activation thermique, au contraire de nombreuses expériences conduites en laboratoire où la synthèse des acides aminés n'était observée qu'après réchauffement du mélange moléculaire condensé et irradié par des photons ou électrons de haute énergie [15,16]. A 20 eV, la réaction s'accompagne également de la formation d'une faible quantité de CO₂ dans le film irradié. Le CO₂, provenant de la réaction induite par les électrons dans l'acide acétique, peut être un intermédiaire réactionnel dans la synthèse de la glycine. La réactivité du dioxyde de carbone avec l'ammoniac a donc été étudiée en phase condensée, dans le double but d'élucider son rôle dans la synthèse de la

glycine et d'observer la synthèse induite dans un tel mélange se rapprochant plus de la composition des glaces interstellaires. L'irradiation par des électrons de basse énergie dans la glace mixte $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ condensée en proportion 1:1 à 30 K conduit à la formation du zwitterion de l'acide carbamique ($^+\text{NH}_3\text{COO}^-$) en coexistence avec le sel de carbamate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ \text{NH}_2\text{COO}^-$). La réaction se fait de manière non-résonante et présente un seuil entre 7 et 9 eV, que l'on peut associer au seuil de formation des radicaux NH_2 et H dans le film [17]. Le mécanisme proposé implique l'addition de ces deux radicaux sur une molécule de CO_2 conduisant à la formation de l'acide carbamique NH_2COOH . Cette dernière espèce étant instable, elle peut soit évoluer spontanément vers le zwitterion, stabilisé en phase condensée grâce aux liaisons hydrogènes qu'il forme [18], soit réagir avec une autre molécule de NH_3 pour former le sel de carbamate d'ammonium. Enfin, la réaction de formation du carbamate est clairement observée à 20 eV d'énergie d'irradiation, mais semble nécessiter une activation thermique pour des énergies inférieures. La formation de la glycine n'est donc pas observée dans le cas de l'irradiation à 20 eV de $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ condensé. De plus, l'irradiation à cette énergie de $\text{CF}_3\text{COOH}:\text{NH}_3$ et $\text{HCOOH}:\text{NH}_3$ conduit également à la formation du carbamate d'ammonium, laissant supposer que dans ces cas, la réaction passe d'abord par la formation de CO_2 par dégradation des acides, qui réagit ensuite avec l'ammoniac pendant l'irradiation. La formation de la glycine et non du carbamate dans $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{NH}_3$ peut ainsi provenir de la nature du coproduit de réaction de formation de CO_2 , ou faire intervenir l'addition radicalaire du diradical NH , formé par dissociation en neutre de NH_3 , sur le groupement méthyle de l'acide acétique.

Cette étude constitue la première mise en évidence *in situ* de la synthèse d'une nouvelle molécule à partir de deux espèces différentes. De plus, les électrons de basse énergie peuvent provoquer dans des mélanges moléculaires condensés des réactions de synthèse complexe menant à la formation d'un acide aminé, et ne nécessitant pas d'activation thermique. Si certains acides aminés comme la glycine ont été observés dans le milieu interstellaire ou à la surface d'objets extraterrestres comme les météorites ou les comètes, leur synthèse y est probablement induite à partir de molécules beaucoup plus simples que l'acide acétique. Ces molécules, dites prébiotiques, sont les espèces majoritairement présentes dans les glaces interstellaires (H_2O , CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 ...). Nous avons montré que dans un mélange de deux d'entre elles, le CO_2 et le NH_3 , les électrons induisaient également une réaction de synthèse, menant au carbamate d'ammonium et/ou au zwitterion de l'acide carbamique. Le rayonnement ionisant conduisant à la production d'un grand nombre d'électrons secondaires dans le MIS, les études menées lors de cette thèse sur la réactivité induite dans les glaces mixtes montrent que ces électrons doivent être pris en compte dans l'étude de la chimie du milieu interstellaire.

Les perspectives directes à ce travail consistent en la réalisation d'études quantitatives sur l'efficacité des réactions observées. Pour ce faire, l'ajout du système de désorption programmée en température TPD au dispositif expérimental permettra la mesure quantitative de la composition des films moléculaires avant et après l'irradiation et apportera de plus une confirmation sur l'identification des nouvelles espèces par HREELS. Cette nouvelle méthode spectroscopique ouvrira la voie aux études de la section efficace de réaction en fonction de l'énergie et de la dose d'irradiation, apportant de ce fait d'autres éléments pour l'établissement du mécanisme réactionnel.

Dans le contexte de la physicochimie du milieu interstellaire, les autres perspectives de ce travail sont d'une part d'investiguer la formation d'autres acides aminés ou molécules importantes en astrobiologie à partir d'autres mélanges simples de molécules, et d'autre part de modifier la composition des mélanges pour mimer celle des glaces interstellaire déterminée par les observations astronomiques. Or, l'étude des processus de dissociation et des réactions chimiques induites par les électrons dans la phase condensée peut également s'appliquer dans d'autres contextes, et en particulier dans celui de la biologie. En effet, on sait aujourd'hui que les électrons de basse énergie peuvent induire la rupture des brins d'ADN [19] par le biais d'un processus de dissociation résonant. L'étude des processus d'interaction de ces électrons dans les structures biologiques peut permettre de connaître avec plus de précision les mécanismes de dommage du matériel génétique ou cellulaire dû aux électrons secondaires émis par un rayonnement ionisant, que celui-ci soit un agent agresseur du corps ou utilisé dans un but thérapeutique.

- [1] Hartl A., Schmich E., Garrido J.A., Hernando J., Catharino S.C.R., Walter S., Feulner P., Kromka A., Steinmuller D., et Stutzmann M., *Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications*, Nature Materials (2004). **3**, 736-742
- [2] Knickerbocker T., Strother T., Schwartz M.P., Russell J.N., Butler J., Smith L.M., et Hamers R.J., *DNA-modified diamond surfaces*, Langmuir (2003). **19**, 1938-1942
- [3] Ushizawa K., Sato Y., Mitsumori T., Machinami T., Ueda T., et Ando T., *Covalent immobilization of DNA on diamond and its verification by diffuse reflectance infrared spectroscopy*, Chemical Physics letters (2002). **351**, 105-108
- [4] Wenmackers S., Haenen K., Nesladek N., Wagner P., Michiels L., van de Ven L., et Ameloot M., *Covalent immobilization of DNA on CVD diamond films*, Physics Stat. Sol. (2003). **199**, 44-48
- [5] Hedhili M.N., Lachgar M., Coat Y.L., Azria R., Tronc M., Lu Q.B., et Madey T.E., *Low-energy electron-induced processes in condensed CF₂Cl₂ films*, Journal of Chemical Physics (2001). **114**, 1844-1850
- [6] Balog R. et Illenberger E., *Complete chemical transformation of a molecular film by subexcitation electrons (< 3 eV)*, Physical Review Letters (2003). **91**, 213201
- [7] Lepage M., Michaud M., et Sanche L., *Low-energy electron scattering cross section for the production of CO within condensed acetone*, Journal of Chemical Physics (2000). **113**, 3602-3608
- [8] Lacombe S., Jacobi K., Hedhili M.N., Coat Y.L., Azria R., et Tronc M., *Electron-Induced Synthesis of Ozone in a Dioxygen matrix*, Physical Review Letters (1997). **79**, 1146
- [9] Sanche L. et Parenteau L., *Ion-Molecule Surface-Reactions Induced by Slow (5-20 eV) Electrons*, Physical Review Letters (1987). **59**, 136-139
- [10] Azria R., Parenteau L., et Sanche L., *Postdissociation Interactions in ESD - the ¹⁸O-C¹⁶O Surface-Reactions Induced by 4 -10 eV Electrons*, Chemical Physics letters (1990). **171**, 229-238
- [11] Imhoff M., Parenteau L., Sanche L., et Huels M.A., *Low energy electron and O⁻ reactions in films of O₂ coadsorbed with benzene or toluene*, Physical Chemistry Chemical Physics (2005). **7**, 3359-3367
- [12] Ipolyi I., Michaelis W., et Swiderek P., *Electron induced reactions in condensed films of acetonitrile and ethane*, Physical Chemistry Chemical Physics (2007). **9**, 180-191
- [13] Prabhudesai V.S., Kelkar A.H., Nandi D., et Krishnakumar E., *Functional Group Dependent Site Specific Fragmentation of Molecules by Low Energy Electrons*, Physical Review Letters (2005). **95**, 143202

- [14] Davis J.L. et Barteau M.A., *Hydrogen bonding in Carboxylic acid adlayers on Pd(111): evidence for catemer formation*, Langmuir (1989). **5**, 1299-1309
- [15] Caro G.M.M., Meierhenrich U.J., Schutte W.A., Barbier B., Segovia A.A., Rosenbauer H., Thiemann W.H.P., Brack A., et Greenberg J.M., *Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues*, Nature (2002). **416**, 403-406
- [16] Holtom P.D., Bennett C.J., Osamura Y., Mason N.J., et Kaiser R.I., *A combined experimental and theoretical study on the formation of the amino acid glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) and its isomer (CH_3NHCOOH) in extraterrestrial ices*, Astrophysical Journal (2005). **626**, 940-952
- [17] Müller U. et Schulz G., *Electron-Impact Dissociation of the NH_3 Molecule - Absolute and Relative Cross-Sections for $\text{NH}^*(C^1\Pi, A^3\Pi), \text{NH}^+(C^2\Sigma^+, B^2\Delta, A^2\Sigma)$, and $\text{NH}_2^*(\tilde{A}^2A_1)$ Fragment Emissions*, Journal of Chemical Physics (1992). **96**, 5924-5937
- [18] Khanna R.K. et Moore M.H., *Carbamic acid: molecular structure and IR spectra*, Spectrochimica Acta Part A (1999). **55**, 961-967
- [19] Boudaiffa B., Cloutier P., Hunting D., Huels M.A., et Sanche L., *Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons*, Science (2000). **287**, 1658-1660

Annexe I

**Effets de la densité d'états sur les
modes de vibration de surface et de
réseau du diamant hydrogéné
polycristallin**

Density-of-states effect on surface and lattice vibrational modes in hydrogenated polycrystalline diamond

A. Lafosse,¹ A. Hoffman,² M. Bertin,¹ D. Teillet-Billy,¹ and R. Azria¹

¹Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, CNRS—Université Paris-Sud (UMR 8625, FR LUMAT), Bâtiment 351, Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France

²Chemistry Department, Technion—Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel

(Received 12 January 2006; published 8 May 2006)

Energy-loss spectra and inelastic excitation functions of sp^m CH_x stretching and mixed bending-lattice modes have been measured by high-resolution electron energy-loss (HREEL) spectroscopy for hydrogenated and deuterated polycrystalline diamond films. The comparison between the excitation functions recorded for surface stretching modes of sp^3 - and sp^2 -hybridized CH_x species demonstrates that vibrational excitation functions are strongly governed by the density of states of the local environment in which the probed species are embedded. In particular, any band gap leads to a strong enhancement of the number of backscattered electrons. The effect of the second absolute band gap of diamond (observed at incident electron energies neighboring 13 eV) on the excitation functions associated with mixed bending-lattice modes was analyzed in order to characterize to what extent lattice modes are mixed with hydrogen-termination bending modes. The loss observed at 150 meV for hydrogenated and deuterated polycrystalline diamond films is attributed to a dominant lattice mode, while the losses observed at 165 and 180 meV for hydrogenated polycrystalline diamond are attributed to surface modes, mainly involving the bending vibration of the hydride groups.

DOI: [10.1103/PhysRevB.73.195308](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195308)

PACS number(s): 79.20.—m

I. INTRODUCTION

Hydrogenated polycrystalline diamond films have been extensively studied because of their potential application in microelectronics and as supports for chemical and biosensors.^{1,2} On one hand, the vibration modes of the hydrogenated and deuterated diamond surfaces have been probed using various vibrational spectroscopy techniques^{3–5} and in particular using high-resolution electron energy-loss spectroscopy (HREELS).^{6–12} On the other hand, the diamond band structure is well known and the conduction-band density of states (DOS) has been investigated theoretically^{13,14} as well as experimentally by near-edge spectroscopies.^{14,15} The bulk electronic band structure was demonstrated to be maintained up to the surface in the case of fully hydrogenated diamond.¹⁶

Previously published HREELS results on hydrogenated (deuterated) polycrystalline diamond films were focused on the electron elastic reflectivity and on a single vibrational excitation function, associated with the loss peak at 362 meV (270 meV) and attributed to a stretching vibration of sp^3 CH_x hydride groups.¹⁷ We report here a thorough study of the inelastic scattering of low-energy electrons by these samples leading to vibrational excitation. HREEL spectroscopy has been used to measure energy-loss spectra up to 800 meV and inelastic excitation functions, which have been recorded quascontinuously over the range 3–17 eV by following the intensity variations of vibrational loss peaks as a function of the incident electron energy. More precisely, we have obtained excitation functions of stretching as well as mixed bending-lattice modes of the different hydride species sp^m CH_x (where $m=2,3$ and $x=1–3$) of hydrogenated diamond films. Their behaviors are compared and analyzed in relation to the electronic band structure of the environment, in which the probed species are embedded. Diamondlike en-

vironments are in particular characterized by the existence of a high-electron-reflectivity region, which is observed for incident electron energies that are resonant with the diamond second absolute band gap (above the vacuum level), and which leads to a peak at about 13 eV in the vibrational excitation functions. We have shown (i) that for surface modes, considering stretching modes of sp^2 - and sp^3 -hybridized hydride groups, vibrational excitation functions are strongly governed by the DOS characterizing the species local environment, (ii) that for a given local environment, the effect of a band gap on excitation functions associated with lattice modes depends on the number and depth of the vibrationally involved layers, and (iii) that in the case of mixed surface-lattice modes, the effect of a band gap on the excitation functions depends on the relative contributions of the lattice to surface modes to the resulting mode which is probed.

II. EXPERIMENT

The experiments were performed with a HREEL spectrometer consisting of a double monochromator and a single analyzer (model IB500 by OMICRON), housed in an ultrahigh-vacuum (UHV) system whose base pressure is kept below 5×10^{-11} Torr. The spectrometer has been specially designed to record quascontinuously energy-loss spectra, as well as quasielastic (elastic reflectivity) and inelastic (vibrational) excitation functions in the energy range 2–30 eV. The elastic reflectivity curve is recorded by following the elastic peak absolute intensity variation as a function of the incident electron energy. Inelastic excitation functions are recorded by following the variation of the number of detected electrons having lost the considered amount of energy upon surface scattering (peak count rate given in number of counts per second) as a function of the incident electron energy. The presented spectra were obtained in the specular

geometry with an incident direction of 55° with respect to the surface normal and an overall resolution of ~ 5 meV, measured as the full width at half maximum of the elastic peak.

The samples, polycrystalline diamond films, were deposited on *p*-type doped silicon substrates by microwave chemical vapor deposition (MWCVD) using conditions described elsewhere.¹⁸ The grown diamond films are 5–10 μm thick and contain crystallites having a size of 2–3 μm . After growth the samples were further exposed to a MW hydrogen plasma. This hydrogenation procedure results in fully hydrogenated crystallite surfaces, as well as in the incorporation of hydrogen in the subsurface region.¹⁹ The surface composition and phase purity of the films were examined *ex situ* by various spectroscopic methods and by photodesorption. The *ex situ* grown and plasma-hydrogenated samples, referred to as CVD samples, were transferred in air to be implemented in our experimental setup. Before performing measurements the CVD samples were annealed to 400 $^\circ\text{C}$ in UHV in order to desorb all species possibly physisorbed on their surface, like water or hydrocarbons. Bare diamond surfaces were prepared *in situ* by several annealing cycles to 1000 $^\circ\text{C}$ before being *in situ* hydrogenated or deuterated by exposure to activated hydrogen or deuterium. H_2 or D_2 was allowed to flow over a hot (1850 $^\circ\text{C}$) tungsten filament positioned 3 cm away from the sample surface during a period of 1–1.5 h, the pressure of H_2 or D_2 in the chamber being kept at 1×10^{-5} Torr. During this process the surface temperature was only few tens of degrees above room temperature.

III. RESULTS

The surrounding environment of the hydride groups $sp^m \text{CH}_x$ ($m=2,3$ and $x=1-3$) contained in *ex situ* and *in situ* hydrogenated polycrystalline diamond films and the relative extent to which lattice modes mix with CH_x bending modes have been studied using HREEL spectroscopy, by recording energy-loss spectra for various incident electron energies E_0 (Sec. III A) and excitation functions associated with selected energy losses (Secs. III B and III C).

A. Energy-loss spectra of hydrogenated polycrystalline diamond films: sp^3 - and sp^2 -hybridized CH_x groups

The energy-loss spectra recorded at different incident electron energies are gathered in Figs. 1 and 2 for the *ex situ* and *in situ* hydrogenated polycrystalline diamond films, respectively.

The stretching modes of the hydride groups $sp^m \text{CH}_x$, which are decoupled from the lattice modes,²⁰ are surface modes. They give rise to energy-loss peaks in the region 340–420 meV,^{3–12,21} resulting in unresolved features as shown in Figs. 1(b) and 2(b). The feature shapes and the existence of resolved peaks depend on the relative contributions of the participating stretching modes, depending on the film composition in various $sp^m \text{CH}_x$ species. In the case of the *ex situ* hydrogenated diamond film, the peaks observed at 350, 362, and 376 meV cannot be attributed to some major stretching modes of $sp^m \text{CH}_x$ species because of the poly-

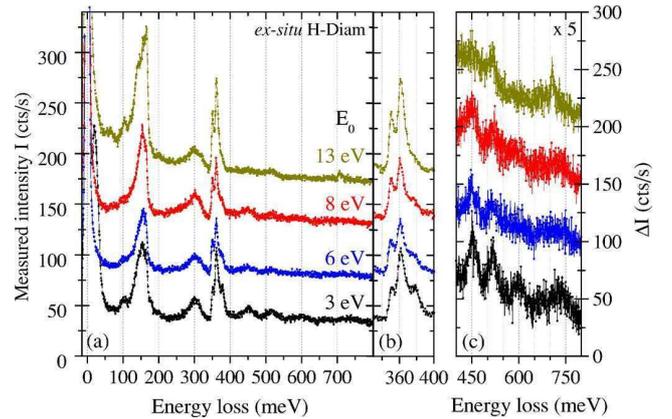


FIG. 1. (Color online) Energy-loss spectra recorded at $E_0=3, 6, 8,$ and 13 eV for the *ex situ* hydrogenated diamond films. Intensities are given in counts/s. The complete spectra presented in (a) are artificially shifted by 50 counts/s from each other. The stretching band region 330–400 meV is expanded in (b) using the same intensity scale. The overtone and combination band region 400–800 meV is magnified in (c), where the measured intensities have been multiplied by 5 and the spectra have been arbitrarily shifted vertically from one another.

crystalline nature of the sample and because a resolution sufficient to separate the different contributions cannot be achieved using HREEL spectroscopy.^{3,4} The obvious shape difference between the stretching features obtained for the *in situ* and *ex situ* hydrogenated surfaces demonstrates that both surface compositions in hydride $sp^m \text{CH}_x$ species are not strictly equivalent. However, the sp^m hybridization of the involved carbons can be determined according to the stretching energy domains. sp^3 - ($-\text{CH}_x$), sp^2 - ($=\text{CH}_x$), and sp -hybridized ($\equiv\text{CH}$) species are expected to give rise to C–H stretching losses in the regions ~ 345 – 372 , ~ 372 – 384 , and ~ 384 – 415 meV, respectively.^{5,21,22} Accordingly, the dominant low-energy part of the stretching mode features (of *ex situ* and *in situ* hydrogenated films) is ascribed to sp^3 -hybridized CH_x groups, while the weaker

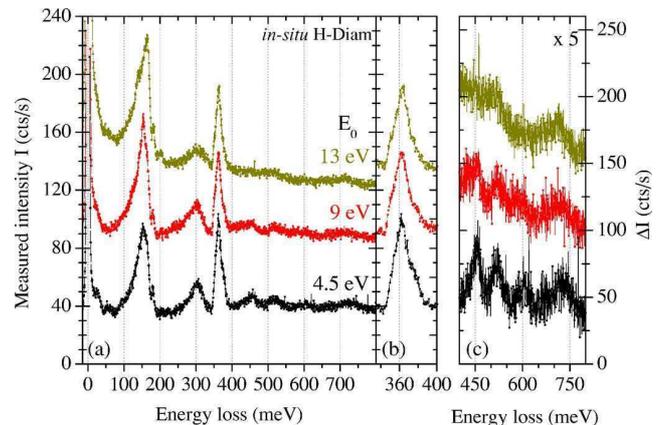


FIG. 2. (Color online) Energy-loss spectra recorded at $E_0=4.5, 9,$ and 13 eV for the *in situ* hydrogenated diamond films. For energy-loss ranges and used intensity scales, see the caption of Fig. 1.

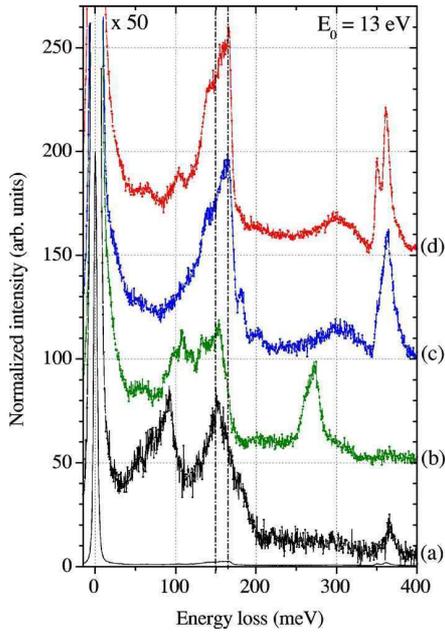


FIG. 3. (Color online) Energy-loss spectra of the “bare” reconstructed curve (a), *in situ* deuterated curve (b), *in situ* curve (c) and *ex situ* hydrogenated (d) curve diamond films recorded at $E_0=13$ eV. The elastic peak intensity has been arbitrarily normalized to 200 for all spectra.

contribution at higher energy loss is indicative of the vibrational excitation of sp^2 -hybridized species. Such sp^2 CH_x groups have already been mentioned for both hydrogenated diamond monocrystalline phases C(100) and C(111).^{5,12} Most of the sp^2 CH_x groups are expected to be located at grain boundaries, in voids, and in defective regions,^{12,23,24} but not at the surface of well-defined diamond crystallites. Therefore the sp^2 CH_x surface density is much smaller than the sp^3 CH_x surface density.

The broad loss structure observed in the region 125–190 meV is attributed to the sp^m CH_x bending modes and lattice modes (phonons).^{4,6–12,21,22} Below 160–165 meV the bending modes are quasiresonant in energy with lattice modes, which leads in fact to mixed modes²⁰ giving rise to the observed unresolved band, referred to as a bending-lattice band in the following. The relative contributions of the hydrogen-termination bending vibration and of the lattice vibration to mixed modes vary. Some modes possess a strong phonon character and involve the motion of several atomic layers of the films, and will be referred to as lattice modes in the following, while other modes involve mainly the motion of the hydrogen terminations and the outermost carbon atom layer, referred to as surface modes. The bending-lattice band is observed in the hydrogenated diamond energy-loss spectra (Figs. 1 and 2) in the form of a broad feature peaking at ~ 150 meV, except at 13 eV incident electron energy, an energy at which contributing losses at 139 and 165 meV appear clearly [see also spectra c and d of Fig. 3]. The attribution of the peaks of the bending-lattice band is still controversial in the literature for hydrogenated and deuterated polycrystalline and monocrystalline diamond phases. However, we classify

the mode leading to the peak observed at 150 meV as a lattice mode, since a structure peaking at ~ 150 meV is also observed in energy-loss spectra recorded for bare and deuterated diamond films at all incident energies, including 13 eV (as seen in Fig. 3, spectra a and b, respectively).^{7–9,12} Aizawa *et al.* interpreted a loss at 150 meV, clearly seen in off-specular energy-loss spectra of deuterated and hydrogenated C(111) diamond films, as a bulk mode. By contrast we classify the mode giving rise to the loss at 165 meV as a surface mode involving mainly the bending motion of sp^3 -hybridized CH_x groups.²² Such a loss has already been observed in previous HREELS studies when working on hydrogenated monocrystalline diamond C(111), and it has been attributed to bending modes of either CH_3 groups^{10,12} or monohydride CH groups.⁴ We do not believe that the energy loss observed here should be attributed to the bulk optical phonon, which has been observed by Kinsky *et al.* and Pehrsson *et al.* at 165 meV when working on a hydrogenated single-crystal C(100).^{8,9} Indeed we do not observe any intense loss at 165 meV in the energy-loss spectra of the bare or deuterated polycrystalline diamond surfaces shown in Fig. 3 (spectra a and b). In Sec. III C we will discuss the attribution of selected energy losses (150, 165, 139, and 180 meV), considering the associated excitation functions.

The first overtone of the intense band peaking around 150 meV is observed around 300 meV, while higher harmonic orders and combination modes of stretching and bending modes contribute to the vibrational spectrum at 450, 520, 600, 720, and 750 meV, as shown in the Figs. 1(c) and 2(c).

The incident electron energy has a strong influence on the energy-loss spectra, in terms of peak shapes and intensities, and number of observed overtone and combination losses. For this purpose excitation functions associated with the stretching band 340–420 meV are discussed in Sec. III B, and those associated with the bending-lattice band 125–190 meV and multiple losses are discussed in Sec. III C.

B. Excitation functions of sp^3 and sp^2 CH_x stretching modes: Global and local environment reflectivity effects

The electron elastic reflectivity of a surface probed using HREEL spectroscopy is governed by the probability of electron backscattering from the surface, and thereby relates to the DOS of the system above the vacuum level. It is the global reflectivity of the surface which is probed in this way; the whole area reached by the incident electron beam is contributing to the backscattered detected signal.

It is known that hydrogenated diamond substrates maintain the diamond bulk structure up to the surface and consequently their electronic band structure exhibits in particular a second absolute band gap at about 13 eV above the vacuum level.^{13–15} We have previously shown,¹⁷ that this DOS generates a strong enhancement at ~ 13 eV electron energy in the elastic reflectivity curves measured for hydrogenated and deuterated diamond. Electrons cannot propagate into the sample since no electronic states are available in this energy region, which leads to an enhancement of the electron backscattering probability. In CVD diamond films the area occu-

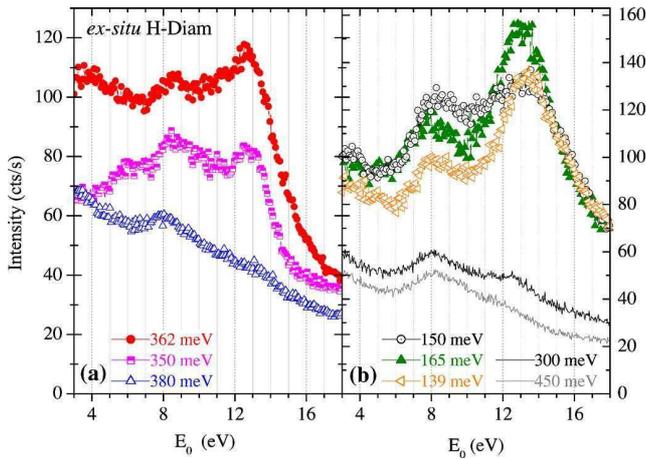


FIG. 4. (Color online) Specular excitation functions of *ex situ* hydrogenated diamond films, recorded for energy losses (a) at 362, 350, and 380 meV belonging to the stretching band, and (b) at 165, 150, and 139 meV belonging to the bending-lattice band together with the harmonic modes at 300 (upper line) and 450 meV (lower line). See text for details.

pied by the microcrystallite facets (whose size is 2–3 μm in average) is much bigger than the area represented by the grain boundaries;²⁴ therefore the probed global reflectivity can be assimilated into the facet surface reflectivity. The fully hydrogenated facets are saturated with sp^3 CH_x hydride species embedded in a diamond environment. Moreover, we have observed that the reflectivity enhancement at ~ 13 eV is stronger for *ex situ* hydrogenated diamond films than for *in situ* hydrogenated or deuterated films, mainly as a consequence of the different hydrogen coverages achieved.

However, the situation is different for inelastic excitation functions, since they are recorded for a given energy loss, and thereby for a particular species. In this case the local reflectivity is probed and the excitation function recorded for the selected species is related to the DOS of the surrounding environment. In order to investigate the influence of the environment in which the probed sp^m CH_x groups are embedded, the discussion will be focused on the CH_x stretching modes of *ex situ* hydrogenated diamond films [see Fig. 1(b)]. Figure 4(a) shows the excitation functions associated with the losses at 350, 362, and 380 meV. The third function was recorded at 380 meV (and not at 376 meV), which is the energy of the resolved peak in the sp^2 CH_x stretching region, to avoid any possible contribution of the intense sp^3 CH_x loss at 362 meV. Whereas the two functions associated with the excitation of sp^3 CH_x groups behave similarly, it is not the case for the excitation function corresponding to sp^2 -hybridized groups. More precisely, the excitation functions recorded at 350 and 362 meV display mainly two peaks located at ~ 8.4 and 12.8 eV superimposed on a decreasing background attributed to a dipole scattering contribution. As already discussed in the case of the species giving rise to the 362 meV energy loss,¹⁷ significant resonant scattering processes contribute to the vibrational excitation in the 4–9 eV energy range, while the peak at 12.8 eV is induced by the strong enhancement of the electron reflectivity characterizing

the diamondlike environment, in which the probed sp^3 CH_x groups are embedded, and not by a resonant mechanism. The same behavior was observed for the vibrational excitation function of the stretching mode attributed to sp^3 CD_x groups, associated with the energy loss 270 meV, when working on deuterated diamond surfaces.

By contrast the excitation function measured for the loss 380 meV, belonging to the sp^2 CH_x stretching mode energy region, mainly decreases quasimonotonically with a weak peak at 8 eV, attributed to a negative-ion-resonance (NIR) vibrational excitation. Such a mechanism has been observed around 7.5 eV in the excitation of CH stretching modes for unsaturated hydrocarbons in the gas phase.²⁵ We do not observe a peak around 13 eV in the vibrational excitation function. This cannot be ascribed (i) to experimental causes, in particular to electron transmission lens effects, because of the small energy difference between the three considered stretching modes or (ii) to a symmetry-related selection rule because of the polycrystalline nature of the substrate. Indeed, the probed unsaturated sp^2 -hybridized CH_x groups, selected by their stretching energy loss, cannot be embedded in a diamondlike environment, for which each carbon atom is sp^3 hybridized (tetracoordinated). The sp^2 CH_x groups are rather associated with hydrogen adsorption in grain boundaries and/or highly defective regions, and thus the excitation function relates to the reflectivity and DOS of this local environment.

Moreover, because CVD polycrystalline films consist of crystallites of different phase orientations [mainly C(100) and C(111)], the losses at 350 and 362 meV are assigned to the vibrational excitation of two distinct ensembles of sp^3 CH_x ($x=1-3$) groups belonging to distinct mixtures of facet orientations.^{4,5,8,10} Hydrogenated facets of different crystallographic orientation are not expected to have the same DOS and thus the same electron reflectivity. The two CH_x populations selected by their associated losses are not characterized by strictly equivalent resulting reflectivities. This tentatively justifies the slight height difference of the 13 eV peaks in the two excitation functions recorded at 350 and 362 meV.

C. Excitation functions of bending-lattice mixed modes: Lattice and surface modes

In the previous section we have shown that for surface modes, vibrational excitation functions are strongly governed by the DOS characterizing the environment in which the probed species are embedded. In particular any band gap will lead to a strong enhancement of the reflectivity. For a given local environment, the effect of a band gap on the excitation functions associated with lattice modes will depend on the depth at which the involved atoms are located, and in the case of mixed surface-lattice modes, on the importance of the contribution of the lattice modes with respect to the surface modes. Based on such considerations and on the excitation functions associated with the losses at 165, 150, 139 meV for *ex situ* hydrogenated films [Fig. 4(b)], at 164, 152, 180 meV for *in-situ* hydrogenated films [Fig. 5(a)], and at 152, 98 meV for *in-situ* deuterated films [Fig. 5(b)], the at-

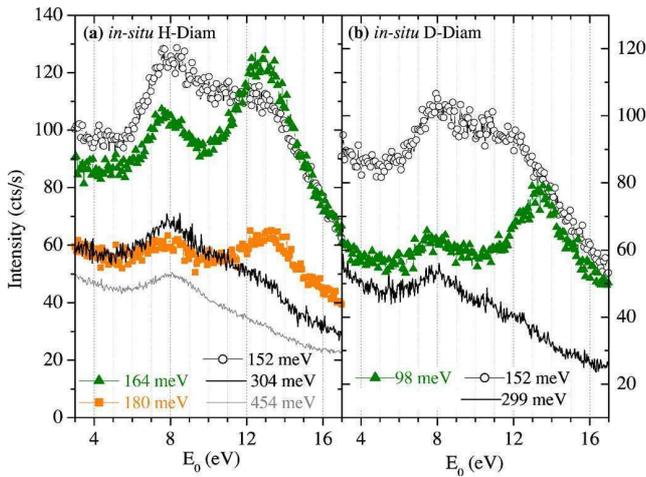


FIG. 5. (Color online) Specular excitation functions of bending-lattice modes recorded (a) for *in situ* hydrogenated diamond films and for the energy losses at 164, 180, 150, 300 (upper line), and 454 meV (lower line), and (b) for *in situ* deuterated films and for the losses at 98, 152, and 299 meV.

tribution of the different components of the bending-lattice band will be discussed.

All the excitation functions present two peaks at about 8 and 13 eV, superimposed on a decreasing background, which is attributed to the dipolar mechanism contribution to the vibrational excitation. The observation of a peak at 13 eV in all excitation functions of mixed bending-lattice modes is a strong indication that the involved species are mainly embedded in an sp^3 -hybridized diamond environment. As in the case of the stretching mode excitation functions (Sec. III B), the peak at ~ 8 eV is attributed to a resonant mechanism contribution leading to the excitation of modes coupling CH_x bending to lattice vibrations. This is further confirmed by the observation of a complete series of overtones at 300, 450, 600, and 750 meV in the energy-loss spectra [Figs. 1(c) and 2(c)]. The resonant mechanism does not involve only the surface CH_x hydride groups as entities; the phenomenon is more surface delocalized since the mode corresponding to the fundamental loss at 150 meV is dominantly a lattice mode. Its strong overtone series is no longer observed at 13 eV incident electron energy, further indicating that the peak at 13 eV does not originate from a resonant excitation mechanism. However, at 13 eV two multiple losses involving the surface stretching modes are observed at 520 (one mixed bending-lattice loss plus one stretching loss) and 720 meV (two stretching losses) in Fig. 1(b). This will be discussed in the following.

As explained above, the excitation function recorded for any loss attributed to the vibrational excitation of surface species embedded in a diamondlike environment (in particular sp^3 -hybridized CH_x groups), and/or of the lattice outermost atomic layer, should exhibit a maximum at ~ 13 eV, induced by the strong elastic reflectivity enhancement of diamond. However, the intensity of the peak at ~ 13 eV varies and is hardly observed in excitation functions of overtones [recorded at 300 and 450 meV; see Figs. 4(b) and 5]. The comparison of the excitation functions recorded at 150 and

165 meV [Figs. 4(b) and 5(a)] shows that the electron backscattered intensity at 13 eV for the 150 meV loss is smaller than for the 165 meV loss, although the involved hydride species are mostly sp^3 hybridized in both cases. These two modes differentiate themselves by the importance of the lattice mode contributions, the mode resulting in the loss at 150 meV being classified as a lattice mode, involving several carbon atom layers of the diamond substructure, in contrast to the surface mode observed at 165 meV. When the elastic reflectivity is high, i.e., when the density of available states in the film is low, the probability for the electrons to propagate into the film is reduced, thereby reducing the number of probed layers. The probability to induce a vibrational motion involving several atomic layers is lower than for a motion involving mainly the outermost surface layer(s), as is the case for the hydrogen-related mode giving rise to the loss observed at 165 meV. So we can conclude that the intensity of the diamond high-reflectivity-induced peak in vibrational excitation functions at ~ 13 eV characterizes to what extent lattice modes are contributing to the probed mode.

The excitation function recorded at 150 meV for *in situ* deuterated diamond films [Fig. 5(b)] is very similar to the one recorded with *in situ* hydrogenated films, further confirming that this mode possesses a strong lattice character and does not involve significantly the hydrogen or deuterium terminations.

The excitation functions recorded for the first overtones of the mode observed at 150 meV are shown in Figs. 4(b) and 5. These functions consist mainly of (i) a decreasing background attributed to the contribution of dipolar excitation mechanism, whose intensity decreases with increasing energy loss, and (ii) a superimposed maximum at about 8 eV electron energy, whose intensity does not vary significantly with the probed energy loss, in accordance with the proposed resonant excitation mechanism. The peak at 13 eV, observed for the fundamental loss, is decreasing in intensity when considering the first overtone at 300 meV, and almost vanishing in the case of the second overtone. The associated losses have disappeared from the energy-loss spectra recorded at 13 eV (Figs. 1(c) and 2(c)). Electrons having 13 eV kinetic energy are barely able to induce a multiple vibrational excitation, since short-range mechanisms are not favored by the high backscattering probability related to the high diamond reflectivity. Thoms and Butler have measured excitation functions normalized to the background over the incident electron energy range 7–14 eV with a step of ~ 1 eV for the hydrogen-terminated C(100) surface,⁷ so that a direct comparison is not straightforward.

The two multiple losses at 520 and 720 meV, clearly observed in the energy-loss spectra recorded at 13 eV [see Fig. 1(b)], are attributed to combination and overtone modes involving the surface stretching modes. They are more visible at this incident electron energy, by comparison to the other energies, not because their relative intensities have increased, but because the overtones of the lattice mode at 150 meV have vanished. They are interpreted as resulting from the contribution of an impact mechanism, which cannot be excluded at this relatively high incident electron energy, more than from a resonant excitation mechanism.

Considering the degree of enhancement at 13 eV displayed in the excitation function recorded for the loss

139 meV [Fig. 4(b)], we attribute the observed loss to a mixed vibrational mode, mainly involving bending motion of sp^3 -hybridized hydride groups CH_x (embedded in a diamondlike environment). This is in accordance with the attribution of an energy-loss peak at 138 meV to a bending mode of the hydrogen terminations of hydrogenated C(111) by Aizawa *et al.*¹⁰ A very similar trend is obtained for the excitation function recorded for the loss at 98 meV in the case of the deuterated diamond films, as shown in Fig. 5(b), showing that this loss is associated with a surface mixed bending-lattice mode involving mainly the CD_x sp^3 hybridized species.

Finally the excitation function recorded at 180 meV for *in situ* hydrogenated diamond films [Fig. 5(a)] exhibits a moderate enhancement at ~ 13 eV. We may consider this as an intermediate behavior, corresponding to the excitation of a surface mode (mainly a bending mode of hydrogen terminations) together with a lattice mode, which both contribute to the loss observed at 180 meV.

IV. CONCLUSION

Energy-loss spectra and inelastic excitation functions of sp^m CH_x stretching and mixed bending-lattice modes have been measured by HREEL spectroscopy for hydrogenated and deuterated polycrystalline diamond films. The comparison between the excitation functions recorded for stretching modes of sp^3 - and sp^2 -hybridized CH_x species, which are

surface modes, demonstrates that vibrational excitation functions are strongly governed by the DOS of the local environment, in which the probed species are embedded. In particular, any band gap leads to a strong enhancement of the number of backscattered electrons. For a given local environment, the effect of a band gap on the excitation functions associated with lattice modes depends on the depth at which the involved atoms are located. In the case of mixed surface-lattice modes, the effect of a band gap depends on the relative contributions of phonon and surface modes to the resulting probed mode. The attributions of different components of the bending-lattice band have been discussed by comparing the trends observed at about 13 eV of the associated excitation functions. The loss at 150 meV is attributed to a mode classified as a lattice mode, and the losses at 165 and 180 meV are attributed to modes classified as surface modes, mainly involving the bending vibration of the hydrogen terminations. The second band gap of diamond being absolute, similar observations and conclusions should be made in the case of hydrogenated single-crystal diamond.

ACKNOWLEDGMENTS

A.L., D.T.B., and R.A. acknowledge the support provided by the EPIC European Network "Electron and Positron Induced Chemistry," Framework V. The HREEL equipment was financially supported by Conseil General de l'Essonne. A.H. acknowledges the financial support of the Israeli Academy of Science.

¹For example, F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **20**, 624 (1979); F. Maier, J. Ristein, and L. Ley, *Phys. Rev. B* **64**, 165411 (2001); K. Bobrov, A. J. Mayne, A. Hoffman, and G. Dujardin, *Surf. Sci.* **528**, 138 (2003).

²For example, W. Yang, O. Auciello, J. E. Butler, W. Cai, J. A. Carlisle, J. E. Gerbi, D. M. Gruen, T. Knickerbocker, T. L. Lasseter, J. N. Russell, L. M. Smith, and R. J. Hamers, *Nat. Mater.* **1**, 253 (2002); A. Härtl, E. Schmich, J. A. Garrido, J. Hernando, S. C. R. Catharino, S. Walter, P. Feulner, A. Kromka, D. Steinmüller, and M. Stutzmann, *Nat. Mater.* **3**, 736 (2004); M. Tachiki, Y. Kaibara, Y. Sumikawa, M. Shigeno, T. Banno, K. S. Song, H. Umezawa, and H. Kawarada, *Phys. Status Solidi A* **199**, 39 (2003); C. E. Troupe, I. C. Drummond, C. Graham, J. Grice, P. John, J. I. B. Wilson, M. G. Jubber, and N. A. Morrison, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 575 (1998); F. T. Nakamura, T. Ohana, M. Suzuki, M. Ishihara, A. Tanaka, and Y. Koga, *Surf. Sci.* **580**, 101 (2005).

³For example, C.-L. Cheng, J.-C. Lin, and H.-C. Chang, *J. Chem. Phys.* **106**, 7411 (1997); H. Takaba, K. Kusafuka, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato, T. Ando, J. Kubota, A. Wada, and C. Hirose, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 1643 (2001); H.-C. Chang, J.-C. Lin, J.-Y. Wu, and K.-H. Chen, *J. Phys. Chem.* **99**, 11081 (1995).

⁴R. P. Chin, J. Y. Huang, Y. R. Shen, T. J. Chuang, and H. Seki, *Phys. Rev. B* **52**, 5985 (1995).

⁵K. Ushizawa, M. N. Gammo, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, Y. Sato, and T. Ando, *Phys. Rev. B* **60**, R5165 (1999).

⁶B. D. Thoms, P. E. Pehrsson, and J. E. Butler, *J. Appl. Phys.* **75**, 1804 (1994); B. D. Thoms and J. E. Butler, *Surf. Sci.* **328**, 291 (1995).

⁷B. D. Thoms and J. E. Butler, *Phys. Rev. B* **50**, 17450 (1994).

⁸J. Kinsky, R. Graupner, M. Stammer, and L. Ley, *Diamond Relat. Mater.* **11**, 365 (2002).

⁹P. E. Pehrsson, T. W. Mercer, and J. A. Chaney, *Surf. Sci.* **497**, 13 (2002).

¹⁰T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo, and Y. Sato, *Phys. Rev. B* **48**, 18348 (1993); T. Aizawa, T. Ando, K. Yamamoto, M. Kamo, and Y. Sato, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 600 (1995).

¹¹B. Sun, X. Zhang, and Z. Lin, *Phys. Rev. B* **47**, 9816 (1993).

¹²S. -Tong Lee and G. Apai, *Phys. Rev. B* **48**, 2684 (1993).

¹³M.-Z. Huang and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **47**, 9449 (1993); G. S. Painter, D. E. Ellis, and A. R. Lubinsky, *Phys. Rev. B* **4**, 3610 (1971); A. V. Sokolov, E. Z. Kurmaev, S. Leitch, A. Moewes, J. Kortus, L. D. Finkelstein, N. A. Shorikov, C. Xiao, and A. Hirose, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 2081 (2003).

¹⁴X. Weng, P. Rez, and O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **40**, 5694 (1989).

¹⁵For example, J. F. Morar, F. J. Himpsel, G. Hollinger, G. Hughes, and J. L. Jordan, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1960 (1985); G. Comelli, J. Stöhr, C. J. Robinson, and W. Jark, *Phys. Rev. B* **38**, 7511 (1988).

¹⁶A. Hoffman, M. Petravic, G. Comtet, A. Heurtel, L. Hellner, and G. Dujardin, *Phys. Rev. B* **59**, 3203 (1999).

¹⁷A. Lafosse, D. Teillet Billy, J.-P. Guillotin, Y. Le Coat, R. Azria,

- A. Laikhtman, and A. Hoffman, *Phys. Rev. B* **68**, 235421 (2003); A. Lafosse, D. Cáceres, M. Bertin, A. Hoffman, and R. Azria, *Surf. Sci.* **587**, 134 (2005).
- ¹⁸A. Hoffman, A. Laikhtman, S. Ustaze, M. H. Hamou, M. N. Hedhili, J.-P. Guillotin, Y. Le Coat, D. Teillet Billy, R. Azria, and M. Tronc, *Phys. Rev. B* **63**, 045401 (2001).
- ¹⁹A. Hoffman, S. Ustaze, M. H. Hamou, M. N. Hedhili, J.-P. Guillotin, Y. Le Coat, R. Azria, and M. Tronc, *Phys. Rev. B* **63**, 245417 (2001).
- ²⁰B. Sandfort, A. Mazur, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **51**, 7150 (1995); **54**, 8605 (1996); K. S. Smirnov and G. Raseev, *Surf. Sci.* **459**, 124 (2000).
- ²¹J. Küppers, *Surf. Sci. Rep.* **22**, 249 (1995).
- ²²H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic Press, New York, 1982).
- ²³For example, K. M. McNamara, B. E. Williams, K. K. Gleason, and B. E. Scruggs, *J. Appl. Phys.* **76**, 2466 (1994); B. Dischler, C. Wild, W. Müller-Sebert, and P. Koidl, *Physica B* **185**, 217 (1993); J. Stiegler, J. Michler, and E. Blank, *Diamond Relat. Mater.* **8**, 651 (1999).
- ²⁴P. Reichart, G. Datzmann, A. Hauptner, R. Hertenberger, C. Wild, and G. Dollinger, *Science* **306**, 1537 (2004).
- ²⁵For example, I. C. Walker, A. Stamatovic, and S. F. Wong, *J. Chem. Phys.* **69**, 5532 (1978).

Annexe II

**Etude vibrationnelle de la liaison de
l'hydrogène sur la surface de diamant
hydrogéné polycristallin dégradée par
bombardement d'ions**

Vibrational study of hydrogen bonding to ion irradiated diamond surfaces

M. Bertin, A. Lafosse, and R. Azria

Université Paris-Sud and CNRS, UMR 8625, Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires (FR LUMAT), Orsay F-91405 France

Sh. Michaelson, O. Ternyak, and A. Hoffman^{a)}

Schulich Faculty of Chemistry, Technion, Haifa 32000, Israel

(Received 16 October 2006; accepted 7 January 2007; published online 8 February 2007)

High resolution electron energy loss spectroscopy has been used to probe hydrogenated diamond film surfaces exposed to 1 keV Ar⁺ ions at a dose of $\sim 10^{15}$ cm⁻² and thermal annealing. The defects induced on the upper atomic layers were identified with regard to the different hydrogenated species hybridization states as well as their thermal stability. Ion irradiation resulted in the coexistence of a partially hydrogenated disordered near surface region including CH species bonded in *sp*, *sp*², and *sp*³ bonding configurations and CC dimers. Thermal annealing of the ion beam irradiated hydrogenated surface leads to complete hydrogen desorption at ~ 650 °C. This temperature is significantly lower compared to a well defined diamond surface for which an annealing temperature above 900 °C is needed. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2457302]

Diamond surfaces have been a subject of growing interest due to their particular properties, such as hardness, thermal and chemical stability, electronic properties, and biocompatibility. In particular, hydrogenated diamond surfaces may exhibit negative electron affinity,¹ making it a good candidate for the realization of detectors. Moreover, atomic hydrogen plays an essential role in the growth of polycrystalline diamond films by chemical vapor deposition (CVD) technique,^{2,3} since, in particular, its corrosive effect tends to displace graphitic carbon atoms without affecting the diamondlike phase during the process. Hence, the interaction of hydrogen with diamond surfaces has been extensively studied. Vibrational studies by means of Raman spectroscopy, sum frequency generation spectroscopy, and high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) have already been realized to investigate the hydrogen bonding on monocrystalline and polycrystalline hydrogenated diamond surfaces presenting well defined crystalline structures.³⁻⁷ But the hydrogen bonding on defective diamond surfaces produced by ion irradiation has until now never been reported. In the present study we investigated the effect of irradiation by Ar⁺ ions at 1 keV of hydrogenated diamond film surfaces on hydrogen bonding and thermal stability.

The diamond films were grown on *p*-type boron-doped silicon substrates by hot filament CVD using conditions previously reported for a deposition time of 1 h resulting in a film thickness of 800 nm.⁸ Prior to deposition the silicon substrates were pretreated with a mixed diamond slurry to obtain a diamond particle density of $\sim 10^{10}$ cm⁻².⁸ The as deposited films display well faceted crystallites of typical size of 300 nm.^{8,9} The as deposited films have been further exposed to a microwave (MW) atomic hydrogen plasma for 20 min, at a temperature of 880 °C. Such procedure results in a fully hydrogenated film surface. Defects were introduced into the sample surface by irradiating it with 1 keV Ar⁺ ions for 10 min. At the conditions applied in our study this resulted in an ion dose of $\sim 10^{15}$ cm⁻², sufficient to damage the

15–20 Å near surface of the diamond structure. Annealing, ion bombardment, and further atomic hydrogen exposure were performed under ultrahigh vacuum conditions, where the base pressure was kept at 1×10^{-9} Torr. For the *in situ* hydrogenation, a pressure of 5×10^{-7} Torr of hydrogen was flown through a hydrogen cracker positioned a few centimeters away from the surface, kept at room temperature during the process. The HREELS measurements were performed using a SPECS system furnished with a double monochromator and electron analyzer. The HREEL spectra were acquired in specular geometry at an incidence angle of 55° with respect to the surface normal, using an incident electron energy of 4 eV. The overall resolution, taken as the full width at half maximum of the elastic peak, extended from 9 to 14 meV, depending on the particular state of the surface and charging effects.

Figure 1 presents the HREEL spectra obtained on the polycrystalline diamond sample after *ex situ* microwave hydrogenation and annealing to 600 °C (a), after annealing to 1000 °C which results in nearly complete desorption of the adsorbed hydrogen and surface reconstruction (b), after *in situ* hydrogenation and annealing to 600 °C of the bare diamond surface (c), and the last surface after irradiation with Ar⁺ ions (d). Spectrum 1(a) exhibits well known features characteristic of polycrystalline and fully hydrogenated diamond surfaces. It is composed of a broad loss centered at 155 meV, attributed to the overlapping of the CH_x species bending modes with the CC optical phonon related to the diamond lattice. The loss centered at 360 meV is attributed to the different *sp*³ CH_x stretching vibrations of the different crystalline faces of the diamond crystallites. The three losses located at about 300, 455, and 600 meV are multiple losses related to the broad 155 meV peak. The last losses, i.e., peaks located at ~ 520 and 720 meV, are combination modes between the overtones of the 155 meV broad peak and CH_x stretching, and two times CH_x stretching, respectively. After heating up to 1000 °C, the desorption of hydrogen is nearly completed as evidenced by the strong reduction of the CH_x stretching band [spectrum 1(b)]. The bare diamond surface has undergone surface (2 × 1) dimer reconstruction, giving

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: choffman@tx.technion.ac.il

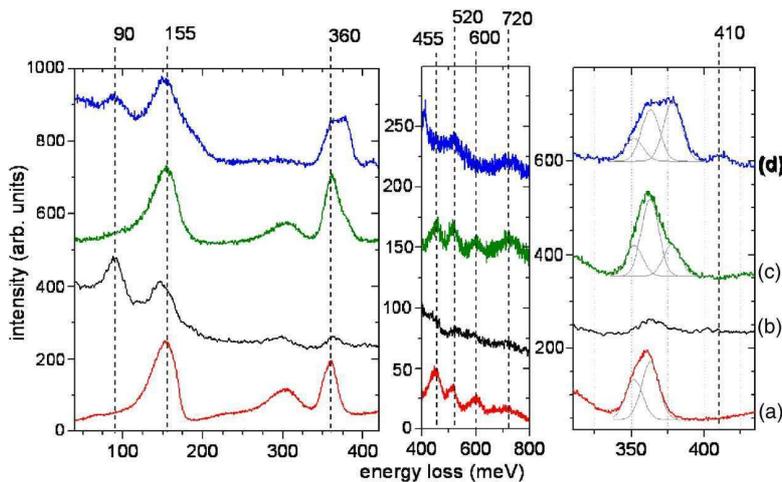


FIG. 1. (Color online) Energy loss spectra of the diamond surface (a) after CVD, *ex situ* MW hydrogenation, and annealing to 600 °C, (b) after annealing to 1000 °C, (c) after *in situ* hydrogenation for 30 min of the hydrogen-free diamond surface and annealing to 600 °C, and (d) after Ar⁺ ion irradiation ($E=1$ keV, $\sim 10^{15}$ cm⁻²). The Gaussians represented in the panel dedicated to the CH_x stretching band are only introduced to guide the eyes. They are indicative of the different main CH bonding configurations on the diamond surfaces.

rise to the characteristic loss at about 90 meV.^{6,10} Spectrum 1(c) was acquired after an *in situ* hydrogenation for half an hour of the bare diamond surface and a subsequent annealing to 600 °C. After exposure to atomic hydrogen the HREEL spectrum exhibits the same features as the one obtained after *ex situ* hydrogenation. In spectrum 1(c) one may also see a contribution at ~ 380 meV in the CH stretching band that we attribute to C(*sp*²)-H surface bonds produced as a result of degradation induced by annealing to 1000 °C followed by the *in situ* hydrogenation process. The *ex situ* microwave hydrogenated diamond surface does not exhibit a significant amount of such *sp*² hybridized species [spectrum shown in Fig. 1(a)], because of a more efficient etching of *sp*² bonded carbon when submitting the film to the high temperature MW hydrogen plasma.

After ion irradiation [Fig 1(d)], we observe important changes in the HREEL spectrum. Ion irradiation of the sample with Ar⁺ having an energy of 1 keV and using a dose of 10^{15} cm⁻² is expected to produce a near surface (15–20 Å) amorphous region.¹¹ An intense peak appears at 90 meV, and the contribution at ~ 380 meV in the CH stretching peak becomes as intense as the 360 meV one. No overtones of the 155 meV are observed anymore, whereas the combination modes at ~ 520 and 720 meV are still visible. Finally, a peak appears at 410 meV. The 90 meV peak is related to the dimer organization of the hydrogen-free diamond surface.^{6,10} Its presence in the HREEL spectrum of the irradiated surface

evidences the formation of CC dimers within the modified region. The decrease of the 155 meV overtones without perturbation of the ~ 520 and 720 meV combination modes can be understood as follows: the two last losses are somehow related to the CH bondings on the surface, since they involve in both cases the CH_x stretching vibration. On the contrary, it has been shown that the 300 and 455 meV overtones are lattice located vibration,¹² i.e., involving only the CC diamond phonon contribution in the 155 meV broad loss.¹³ Hence, a decrease of these losses with respect to the CH related vibrations has to be related to a degradation of the diamond phase, since phonon vibrations are sensitive to a long range crystalline order of the surface. This identified amorphization is accompanied by the strong enhancement of the ~ 380 meV peak, which is characteristic of CH bonds of *sp*² hybridized hydrogenated carbon species present on the surface, and the appearing of the 410 meV peak that is often attributed to *sp* hybridized carbon ($\equiv\text{C}-\text{H}$) species.^{14–17} Such hydride carbon groups have to be associated with non-diamond phase, i.e., to irradiation induced defects. From the fact that the intensity of the *sp*² contribution at ~ 380 meV is as important as the *sp*³ one at 360 meV in the CH_x stretching band, we can assume that these defects are in a significant proportion with respect to the diamond phase. The hydrogen-free diamond reconstruction as well as the presence of *sp*² defects on the diamond surface are then responsible for the vanishing of the hydrogenated diamond CC overtones in the

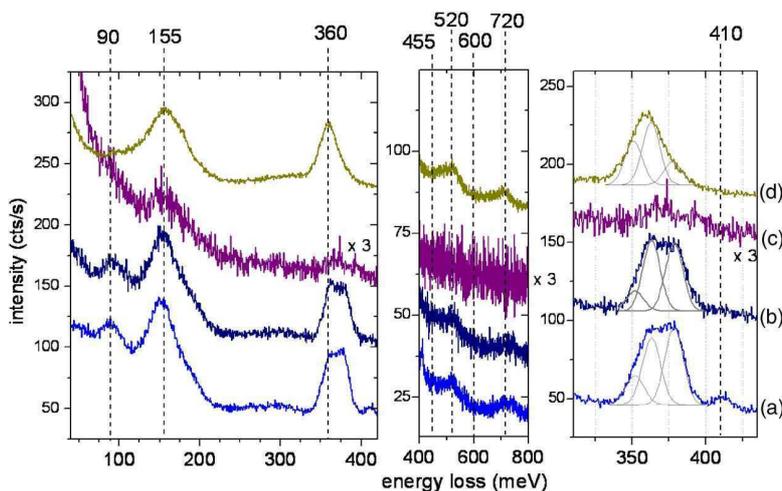


FIG. 2. (Color online) HREEL spectra of 30 min *in situ* hydrogenated diamond surface after (a) Ar⁺ ion irradiation and annealing to (b) 350 °C and (c) 650 °C. (d) The last surface has been then exposed *in situ* to atomic hydrogen for 1 h. Spectrum (c) has been acquired with 8 eV electrons to compensate the strong charging of the surface.

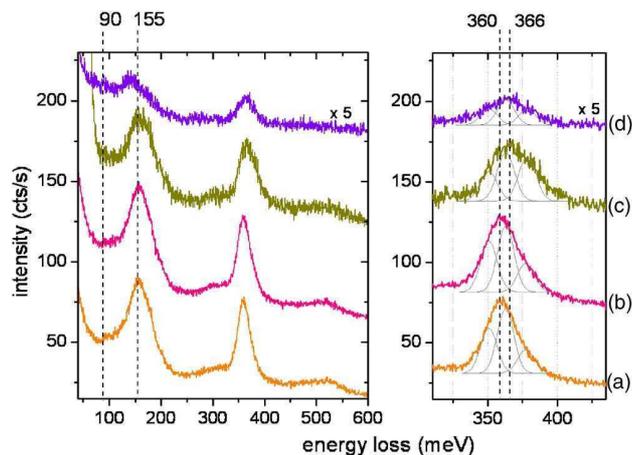


FIG. 3. (Color online) HREEL spectra of the diamond surface (a) irradiated, annealed to 650 °C, and then exposed to atomic hydrogen and after annealing (b) to 350 °C, (c) to 550 °C, and (d) to 600 °C.

energy loss spectra, 155 meV broad peak being in this case mostly composed of CH bending contributions.

Further steps of annealing have then been realized on the irradiated surface. Thermal stability of the different hydride species was thus probed. Figure 2 presents the HREELS of the irradiated surface: not annealed (a), annealed at 350 °C (b), annealed at 650 °C (c), and then exposed to atomic hydrogen (d). The only modification we identified on the 350 °C annealed surface is the disappearing of the 410 meV peak, which is not surprising since sp CH species are known to degrade at temperature above 300 °C.^{14,18} After an annealing temperature of 650 °C, the energy loss spectrum of the surface mainly consists in a large tail of the elastic peak, where the CH_x related features at 155 and 360 meV become hardly visible. Spectrum 2(c) is in fact very similar to the HREEL spectrum of the hydrogen-free amorphous carbon surface.¹⁹ Our results clearly show that thermal annealing to 650 °C of an ion irradiated hydrogenated diamond surface results in hydrogen desorption. This is in contrast to the case of the well defined surface for which an annealing temperature of ~ 900 °C is necessary in order to induce hydrogen desorption.

The ion beam irradiated diamond surface annealed to 650 °C underwent an *in situ* hydrogenation for 1 h [spectrum 2(d)]. The absence of any observable 90 meV peak as well as ~ 300 , 455, and 600 meV overtones of the 155 meV broad loss indicates that the hydrogenation process does not restore any bare nor hydrogenated diamond structure on the sample top layers. The losses at 155 and 360 meV are thus attributed to CH_x bending and sp^3 CH_x stretching of amorphous carbon phase, respectively. As neither sp^2 nor sp contributions are identified on the spectrum, we can assume that the amorphous surface is saturated with hydrogen atoms. The surface has then been annealed to different temperatures up to 600 °C. The corresponding energy loss spectra are shown in Fig. 3. No major changes are observed for heating tem-

perature up to 550 °C, except for a displacement of the CH_x stretching feature from 360 to 366 meV. This last point can be understood as a beginning of the CH bond breaking, leading to sp^2 reconstruction of the surface. After annealing to 600 °C [Fig. 3(d)], we observe a strong decrease in the intensity of the losses compared to the background of the spectrum, as well as a growing tail of the elastic peak. The resulting spectrum is then very similar to spectrum 2(c) and can be attributed to the dehydrogenation of the surface. Amorphous CH_x species are indeed known to be unstable for temperature above 600 °C.^{14,18}

Summarizing, in this letter we presented a vibrational study of the hydrogenated polycrystalline diamond surface subjected to ion irradiation and thermal treatment. When irradiated with 1 keV Ar^+ ions, the hydrogenated diamond surface is characterized by the coexistence of sp^3 , sp^2 , and sp CH species along with disordered carbon. Complete hydrogen desorption occurs from such a disordered surface at a temperature of ~ 600 °C. *In situ* atomic hydrogen exposure of the annealed damaged surface leads to a hydrogen saturated amorphous carbon surface, presenting the same thermal instability above 600 °C.

One of the authors' (A.L.) stay at Technion was supported by a Lady Davis Scholarship. This research project was carried out with the financial support of the Israeli Academy of Science and the Technion Fund for Promotion of Research.

¹J. B. Cui, J. Ristein, and L. Ley, Phys. Rev. Lett. **81**, 429 (1998).

²P. Reichart, G. Datzmann, A. Hauptner, R. Hertenberger, C. Wild, and G. Dollinger, Science **306**, 1537 (2004).

³R. P. Chin, J. Y. Huang, Y. R. Shen, T. J. Chuang, and H. Seki, Phys. Rev. B **52**, 5985 (1995).

⁴B. D. Thoms and J. E. Butler, Phys. Rev. B **50**, 17450 (1994).

⁵T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo, and Y. Sato, Phys. Rev. B **48**, 18348 (1993).

⁶J. Kinsky, R. Graupner, M. Stammer, and L. Ley, Diamond Relat. Mater. **11**, 365 (2002).

⁷S. T. Lee and G. Apai, Phys. Rev. B **48**, 2684 (1993).

⁸R. Akhvediani, I. Lior, S. Michaelson, and A. Hoffman, Diamond Relat. Mater. **11**, 545 (2002).

⁹O. TERNYAK, R. Akhvediani, A. Hoffman, W. K. Wong, S. T. Lee, Y. Lifshitz, S. Daren, and E. Cheifetz, J. Appl. Phys. **98**, 123522 (2005).

¹⁰T. W. Mercer and P. E. Pehrsson, Surf. Sci. **399**, L327 (1998).

¹¹A. Hoffman, K. Bobrov, B. Figsger, H. Shechter, and M. Folman, Diamond Relat. Mater. **5**, 76 (1996).

¹²A. Lafosse, A. Hoffman, M. Bertin, D. Teillet Billy, and R. Azria, Phys. Rev. B **73**, 195308 (2006).

¹³Sh. Michaelson, Y. Lifshitz, and A. Hoffman, Appl. Phys. Lett. **89**, 223112 (2006).

¹⁴J. Biener, A. Schenk, B. Winter, C. Lutterloh, U. A. Schubert, and J. Küppers, Surf. Sci. **291**, L725 (1993).

¹⁵R. H. Zhou, P. L. Cao, and L. Q. Lee, Phys. Rev. B **47**, 10601 (1993).

¹⁶NIST Chemical Webbook Database (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).

¹⁷P. K. Chu and L. H. Li, Mater. Chem. Phys. **96**, 253 (2006).

¹⁸T. Zecho, B. D. Brandner, and J. Biener, J. Phys. Chem. B **106**, 610 (2002).

¹⁹G. P. Lopinski, V. I. Merkulov, and J. S. Lannin, Appl. Phys. Lett. **69**, 3348 (1996).

Annexe III

**Modification de la surface de diamant
hydrogéné polycristallin induite par le
produit d'ablation thermique du
silicium par DBr**



Diamond surface modification following thermal etching of Si supported hydrogenated diamond films by DBr

M. Bertin ^{a,*}, A. Domaracka ^b, D. Pliszka ^a, A. Lafosse ^a, R. Azria ^a

^a *Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, CNRS—Université Paris-Sud (UMR 8625, FR LUMAT), Bât. 351, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay Cedex, France*

^b *Atomic Physics Group, Gdansk University of Technology, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdansk, Poland*

Received 15 September 2005; accepted for publication 4 December 2005

Available online 28 December 2005

Abstract

In this work, we study the modification of hydrogenated diamond films deposited on silicon resulting from its exposure to DBr followed by an annealing above 600 K, using high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS). This procedure results in silicon carbide SiC formation within the diamond film, as evidenced by the observation of a loss peak at 117 meV and its first harmonic at 233 meV in HREEL spectra. This diamond surface modification is interpreted as resulting from the reaction of products of the silicon support thermally activated etching with hydrogenated diamond.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Electron energy loss spectroscopy (EELS); Chemical vapor deposition; Diamond; Silicon; Hydrides; Etching

1. Introduction

Thin diamond films can now be easily deposited on microelectronic compatible substrates like silicon using methane/H₂ gas mixtures by microwave chemical vapor deposition (MW-CVD) method. Further exposition of these films to MW H₂ plasma leads to fully hydrogenated diamond films [1]. These hydrogenated diamond films have been extensively studied because of their many possible applications: (i) in microelectronics with a special interest in the hydrogen surface adsorption and hydrogen incorporation into grown films, since these parameters influence strongly their remarkable electronic properties like surface conductivity and negative electron affinity [2–4], or (ii) as a support for chemical and biological sensors [5–8] since it has been shown that these surfaces which are known to be chemically very stable can be functionalized by wet and dry methods, some of them being photon or electron

induced. In the context of functionalization by dry methods, the films are exposed to gases containing the interesting chemical groups to be attached to diamond. However, because silicon is spontaneously etched by different molecules, in particular those containing halogen atoms [9–13], unwanted reactions at diamond surfaces may be initiated by the released etched products in the case of silicon supported films.

In this paper, we report on reactions at diamond surfaces resulting from exposure to 8 L of DBr of polycrystalline hydrogenated diamond films deposited on silicon and from a subsequent heating. These reactions lead to the formation of silicon carbide SiC within the diamond film, as evidenced in high resolution electron energy loss (HREEL) studies by the presence of an energy loss peak at 117 meV. The results are interpreted in terms of reactions of Si etched products SiBr_{x=1–4} with hydrogenated diamond surface.

2. Experiment

The experiments were performed with a HREEL spectrometer consisting of a double monochromator and a

* Corresponding author. Tel.: +33 169157691; fax: +33 169157671.
E-mail address: mathieu@lcam.u-psud.fr (M. Bertin).

single analyzer (model IB500 by OMICRON), housed in an ultra-high vacuum (UHV) system whose base pressure is kept below 5×10^{-11} Torr. All the spectra presented were obtained at room temperature, in the specular geometry with an incident angle of 55° from the surface normal and an overall resolution of $\sim 5\text{--}6$ meV, measured as the full width at half maximum of the elastic peak.

The samples, polycrystalline diamond films, were deposited on p-doped silicon substrates by microwave chemical vapor deposition (MW-CVD) using conditions described elsewhere [14]. The grown diamond film is $5\text{--}10$ μm thick and contains crystallites having a size of $1\text{--}2$ μm . After deposition the diamond films are further exposed to a MW H_2 plasma leading to fully hydrogen terminated films, whose surface composition and phase purity were examined ex situ by various spectroscopic methods and by photodesorption. Using this procedure, one face of our samples is made of silicon and the other one of hydrogenated diamond. Due to the holding system used to maintain the samples on the manipulator, the silicon back face of the studied substrates cannot be probed.

The ex situ grown films and plasma hydrogenated samples were transferred in air to be implemented in our experimental set up. Before performing experiments, the samples were annealed to 670 K in UHV to desorb all species possibly physisorbed on its surface like water or hydrocarbons. Bare diamond surfaces were prepared in situ by several annealing cycles to 1300 K, before being in situ hydrogenated by dosing atomic hydrogen. H_2 was thus flowed over a hot (2120 K) tungsten filament positioned 3 cm away from the sample surface for 1.5 h, while the chamber pressure was kept at 1×10^{-6} Torr. During this process the surface temperature was only a few tens of degrees above room temperature.

DBr (99% D atoms) was supplied by CEA (Saclay). Exposures are performed at room temperature and at a typical pressure of 2×10^{-8} Torr (without correction for ion gauge sensitivity) and are given in Langmuir (L).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows respectively HREEL spectra of in situ hydrogenated Diamond (a), of this surface after being exposed to 8 L of DBr and heated first to 650 K (b) and then to 900 K (c). The spectrum 1(a) is quite well understood [15,16]. It is characterized mainly by a strong loss structure around 150 meV attributed to the mixing of lattice C–C vibrations with hydrogen termination bending modes, and its overtones around 300 and 450 meV, and by a feature centered at 362 meV and attributed to C–H stretching vibrations. It contains in addition a loss process at 180 meV generally associated by C–H bending vibration. This spectrum is not modified after exposure of the sample to DBr at room temperature. However if, afterwards, this exposed sample is heated we see clearly that a new loss peak is observed at 117 meV, together with its overtone at 233 meV (spectra 1(b) and 1(c)). Their

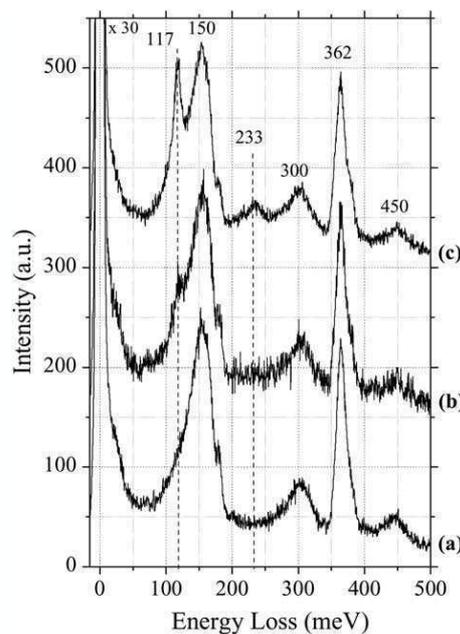


Fig. 1. HREEL spectra of in situ hydrogenated diamond (a), of the hydrogenated diamond after exposure to 8 L of DBr and heating to 650 K (b) and 900 K (c). The spectra were recorded at an incident electron energy $E_0 = 5$ eV, and normalized by setting the elastic peak intensity to 200.

intensities are increasing when the heating temperature is raised.

As explained in the experimental part, bare diamond surfaces are prepared in situ by several annealing cycles to 1300 K of a hydrogenated sample. The HREEL spectrum of bare diamond, shown in Fig. 2(a), is mainly characterized by a strong peak located around 154 meV engendered by C–C lattice vibrations and by a peak at 92 meV, which is attributed to a vibration mode of the car-

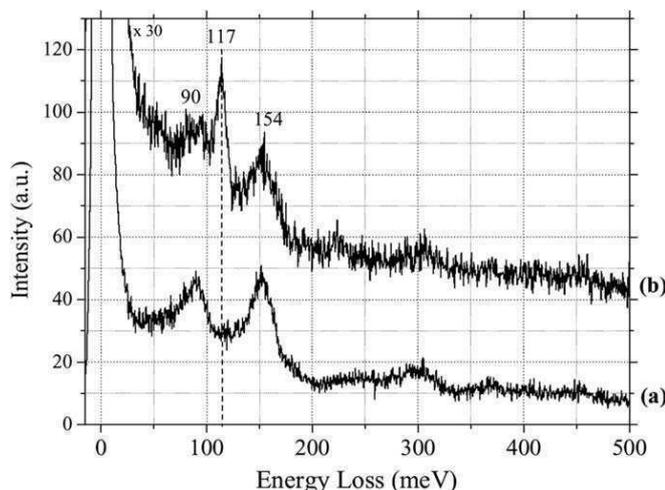


Fig. 2. HREEL spectrum of the bare diamond surface obtained by heating hydrogenated diamond substrate up to 1300 K (a). The spectrum (b) is associated to the modified surface, which results from the exposure of hydrogenated diamond to 8 L of DBr followed by heating to 1300 K. $E_0 = 5$ eV and $I_{\text{elastic}} = 200$ a.u.

bon dimers formed upon closing the surface dangling bonds (surface reconstruction) [16,17]. However once the hydrogenated sample has been exposed to DBr and heated up to 1300 K, the HREEL spectrum of bare diamond is no more observed as shown in Fig. 2(b). The peak at 117 meV is still present in the loss spectrum after such a thermal treatment, which leads in particular to the complete decomposition of hydrogenated species and results in the dehydrogenation of the surface. This demonstrates that the peak at 117 meV originates from the vibrational excitation of an atom or a hydrogen free chemical group, which is chemisorbed or even inserted in the upper layers of diamond lattice. This species was produced by a surface reaction involving hydrogenated diamond.

The 117 meV peak is in fact characteristic, in HREEL studies of silicon, of the presence of silicon carbide SiC formed with remaining carbon contaminant during the heating process [18]. In contrast it has been shown in HREELS studies of alkylsilane $C_xH_ySi_dH_b$ adsorption and alkyl group chemisorption on silicon surface, that the stretching frequency of C–Si bonds belonging to hydrogenated species is expected in the energy region 80–90 meV [19]. In Fig. 3 HREEL spectra of contaminated hydrogenated Si(111) ((a) and (b)) are compared with spectra of the modified diamond surface ((c) and (d)), resulting from DBr exposure and heating to 900 K, at two different incident electron energies. The contamination by carbon of the silicon surface occurred during the thermal treatment of a substrate polluted by residual vacuum hydrocarbons, as clearly identified in situ by Auger electron spectroscopy (AES). The loss at 117 meV is observed in spectra recorded

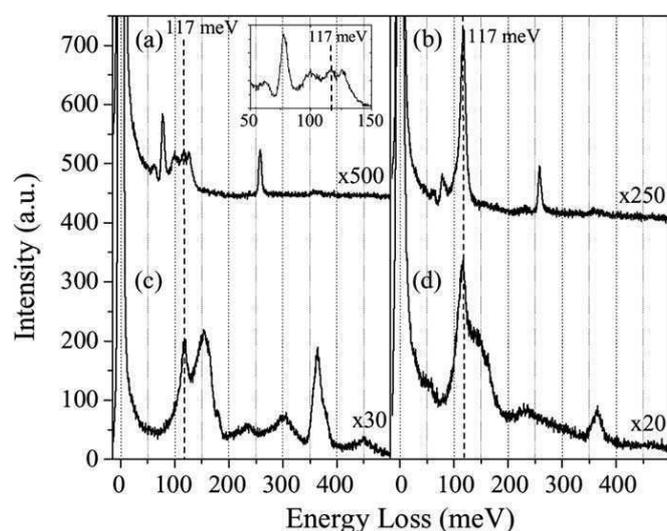


Fig. 3. HREEL spectra of hydrogenated Si(111) contaminated with carbon at $E_0 = 4$ eV (a) and 12 eV (b), compared with spectra of hydrogenated diamond after exposure to DBr and heating to 900 K at $E_0 = 5$ eV (c) (same spectrum as in Fig. 1(c)) and 12 eV (d). In the top left inset an expanded representation of the spectrum (a) is given for the 50–150 meV energy loss region. The hydrogen termination modes $\delta(\text{Si-H})$ and $\nu(\text{Si-H})$ are observed at 77 meV and 258 meV, respectively. For all spectra $I_{\text{elastic}} = 200$ a.u.

for both carbon contaminated silicon and modified hydrogenated diamond. Moreover, in both cases, the intensity of the considered loss increases as the incident electron energy used to record HREEL spectrum is increased from 4–5 eV to 12 eV. Nevertheless, such a comparison on energy loss intensities should be considered with caution, since the measured intensities for losses of a HREEL spectrum depends in particular on the substrate electron reflectivity, the crystalline characteristics, the stoichiometry.

As mentioned above, DBr interaction alone with our sample, i.e. at room temperature, does not modify the observed HREEL spectrum of the hydrogenated diamond surface. The sample needs to be heated. Then in order to explain the formation of $C_{\text{diam}}\text{-Si}$ bond, we must consider the thermally activated etching reaction by DBr of the silicon substrate, on which diamond film has been deposited. Etching of silicon by halogen containing molecules (plasma and temperature assisted) have been extensively studied. The etching reactions involve the formation of volatile silicon halide products which desorb in the gas phase. It has been shown in the particular that SiCl_2 is the main etching product observed from thermal desorption studies following HCl interaction with Si [9]. In the case of Br_2 adsorption, $\text{Si-Br}_{x=1-4}$ desorption products have been observed around 500 and 770 K [10].

Although there are no similar studies for DBr or HBr, we can assume that the results should be similar in nature. Then our observations must be understood as follows:

1. DBr interaction (chemisorption) with the silicon substrate.
2. Temperature induced desorption of SiBr_x .
3. Reaction of SiBr_x with the hot hydrogenated diamond surface which leads to the formation of $C_{\text{diam}}\text{-Si}$ bond(s) and presumably HBr molecules. The detailed mechanism of these last reactions being not easy to established. In the case of SiBr etched product, the reaction $C_{\text{diam}}\text{-H} + \text{SiBr} \rightarrow C_{\text{diam}}\text{-Si} + \text{HBr}$ is exothermic by 0.24 eV [20]. We believe that the silicon atoms are inserted in the diamond lattice, since the loss observed here at 117 meV has an energy very close from the loss attributed to the Fuchs–Kliwiler phonon of SiC semiconductor surface [21].

4. Conclusion

We have studied DBr interaction with polycrystalline hydrogenated diamond films grown on silicon support using HREEL spectroscopy. We have shown that exposure of these samples at room temperature to 8 L of DBr does not modify the hydrogenated diamond surface. However, when the exposed samples are heated above 600 K, silicon carbide SiC is formed within the diamond film, since the characteristic loss peak at 117 meV is observed in the HREEL spectra. These results are interpreted in terms of thermally activated silicon etching products reaction with

the hydrogenated diamond surface. More generally, this work shows that when working with silicon supported grown films and with etching gases, this type of reaction should be taken into account.

Acknowledgements

Diamond samples were grown at the Technion-Israel Institute of Technology (Haifa, Israel) in the group of Pr. A. Hoffman. The acquisition of the HREELS equipment was financially supported by Conseil Général de l'Essonne. This work has been partly performed within the EPIC EU Network, "Electron and Positron Induced Chemistry", Framework V, 2002-05. A. Domaracka was supported by a Marie Curie Fellowship of the European Community program Improving Human Potential and the Socio-economic knowledge Base under number HPMT-CT-2001-00358.

References

- [1] A. Hoffman, A. Fayer, A. Laikhtman, R. Brenner, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 3126.
- [2] F.J. Himpsel, J.A. Knapp, J.A. Van Vechten, D.E. Eastman, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 624.
- [3] C. Bandis, B.B. Pate, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 12056.
- [4] F. Maier, J. Ristein, L. Ley, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 165411.
- [5] S.F. Bent, *Surf. Sci.* 500 (2002) 879;
M.A. Filler, S.T. Bent, *Prog. Surf. Sci.* 73 (2003) 1;
L.K. Bigelow, M.P. D'Evelyn, *Surf. Sci.* 500 (2002) 986.
- [6] J.M. Buriak, *Chem. Commun.* 12 (1999) 1051;
J. Terry, M.R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C.E.D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1056.
- [7] Y. Chen, Y.-S. Luo, J.M. Seo, J.H. Weaver, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 4527;
H.F. Winters, J.W. Coburn, *Surf. Sci. Rep.* 14 (1992) 162.
- [8] T. Nakamura, T. Ohana, M. Suzuki, M. Ishihara, A. Tanaka, Y. Koga, *Surf. Sci.* 580 (2005) 101;
K. Ushizawa, Y. Sato, T. Mitsomuri, T. Machinami, T. Ueda, T. Ando, *Chem. Phys. Lett.* 351 (2002) 105;
V.S. Smentkowski, J.T. Yates Jr., *Science* 271 (1996) 193;
W. Yang, O. Auciello, J.E. Butler, W. Cai, J.A. Carlisle, J.E. Gerbi, D.M. Gruen, T. Knickerbocker, T.L. Lasseter, J.N. Russell Jr., L.M. Smith, R.J. Hamers, *Nat. Mater.* 1 (2002) 253;
A. Härtl, E. Schmich, J.A. Garrido, J. Hernando, S.C.R. Catharino, S. Walter, P. Feulner, A. Kromka, D. Steinmüller, M. Stutzmann, *Nat. Mater.* 3 (2004) 736.
- [9] Q. Gao, C.C. Cheng, P.J. Chen, W.J. Choyke, J.T. Yates, *Thin Solid Films* 225 (1993) 140.
- [10] R.B. Jackman, R.J. Price, J.S. Foord, *Appl. Surf. Sci.* 36 (1989) 296.
- [11] C.C. Cheng, K.V. Guinn, I.P. Herman, V.M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 1970.
- [12] G.A. de Wijs, A. De Vita, A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4877.
- [13] M. Chander, Y.Z. Li, D. Rioux, J.H. Weaver, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4154.
- [14] A. Hoffmann, A. Laikhtman, S. Ustaze, M. Hadj-Hamou, M.N. Hedhili, J.-P. Guillotin, Y. Le Coat, D. Teillet Billy, R. Azria, M. Tronc, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045401.
- [15] B.D. Thoms, P.E. Pehrsson, J.E. Butler, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1804.
- [16] J. Kinsky, R. Graupner, M. Stammler, L. Ley, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 365.
- [17] T.W. Mercer, P.E. Pehrsson, *Surf. Sci.* 399 (1998) L327.
- [18] F.S. Tautz, J.A. Schaefer, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6636.
- [19] T. Yamada, T. Inoue, K. Yamada, N. Takano, T. Osaka, H. Harada, K. Nishiyama, I. Taniguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8039;
J. Schmidt, Ch. Stuhlmann, H. Ibach, *Surf. Sci.* 302 (1994) 10;
G. Valente, C.R. Stoldt, R. Maboudian, C. Carraro, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 6089.
- [20] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., CRC Press, 1998.
- [21] T. Balster, V.M. Polyakov, H. Ibach, J.A. Schaefer, *Surf. Sci.* 416 (1998) 177;
F.S. Tautz, S. Sloboshanin, U. Starke, J.A. Schaefer, *Surf. Sci.* 470 (2000) L25.