

FORMATION DE FILMS DE GLACE

CHAPITRE IV

FORMATION DE FILMS DE GLACE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IV.1.2 Analyse dynamique des intensités LEED

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

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

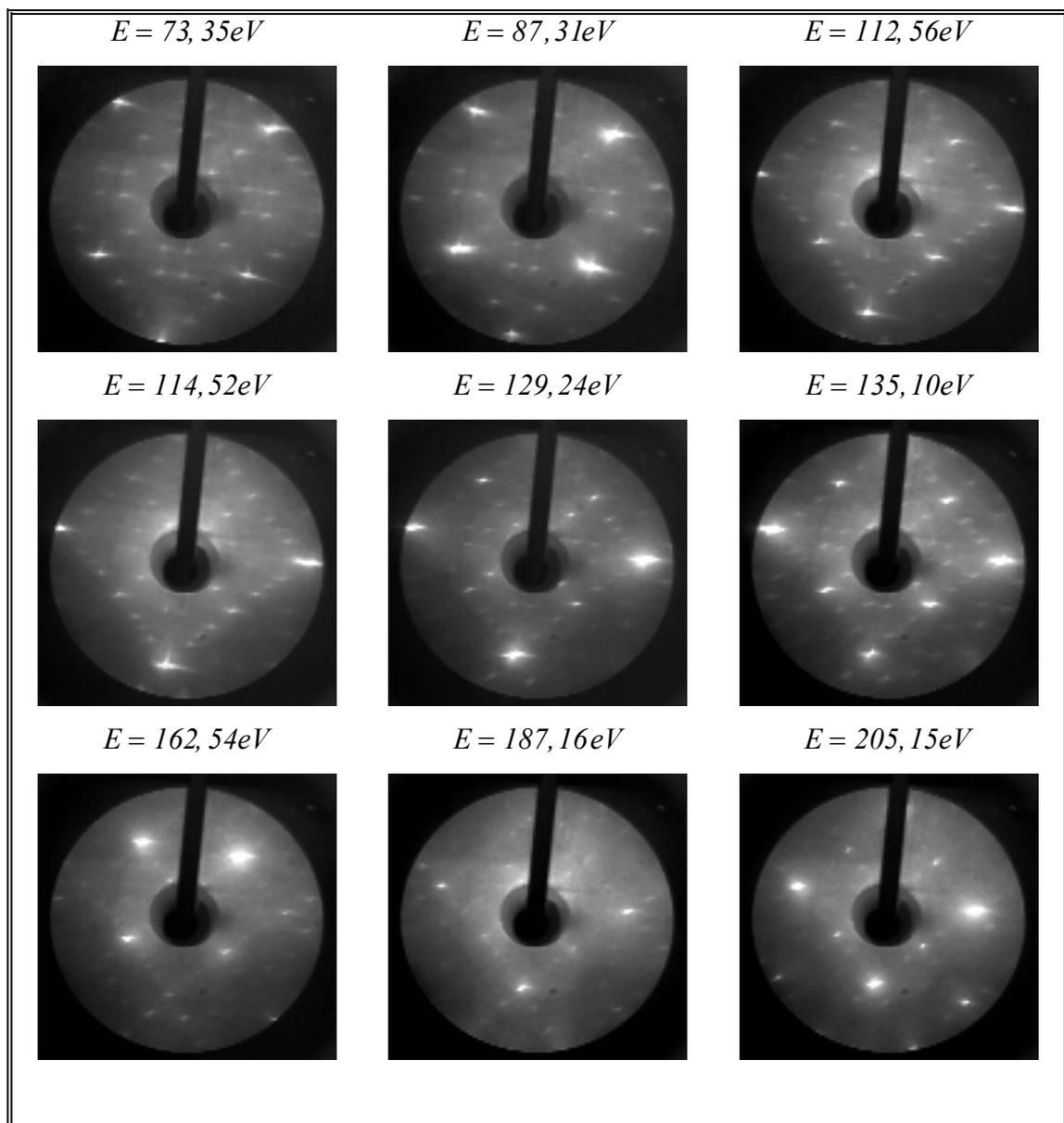


Figure IV.1 : Diagrammes de diffraction correspondant à l'adsorption de H_2O/MgO (001) enregistrés à $T = 200$ K et $p = 4.10^{-9}$ Torr, pour différentes énergies des électrons lents.

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

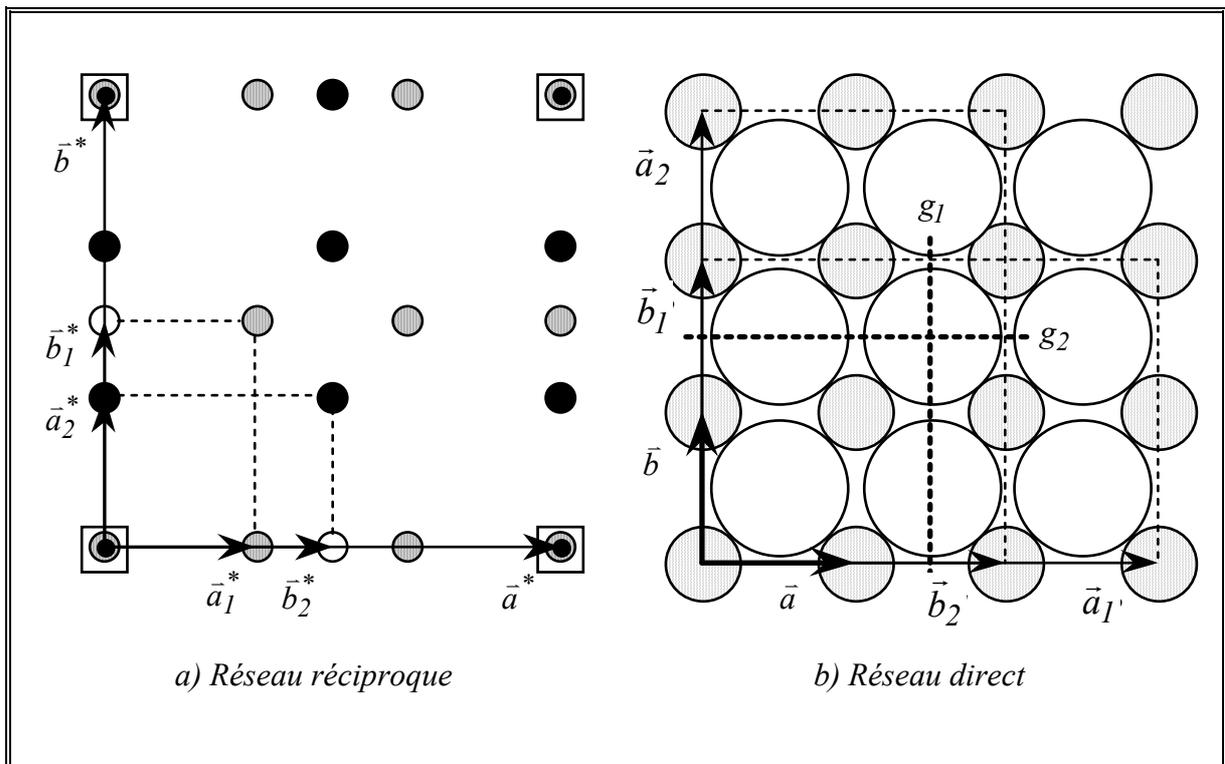


Figure IV.2 : Représentation de la maille $p(3 \times 2)$ dans:

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

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

ligne pointillée.

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

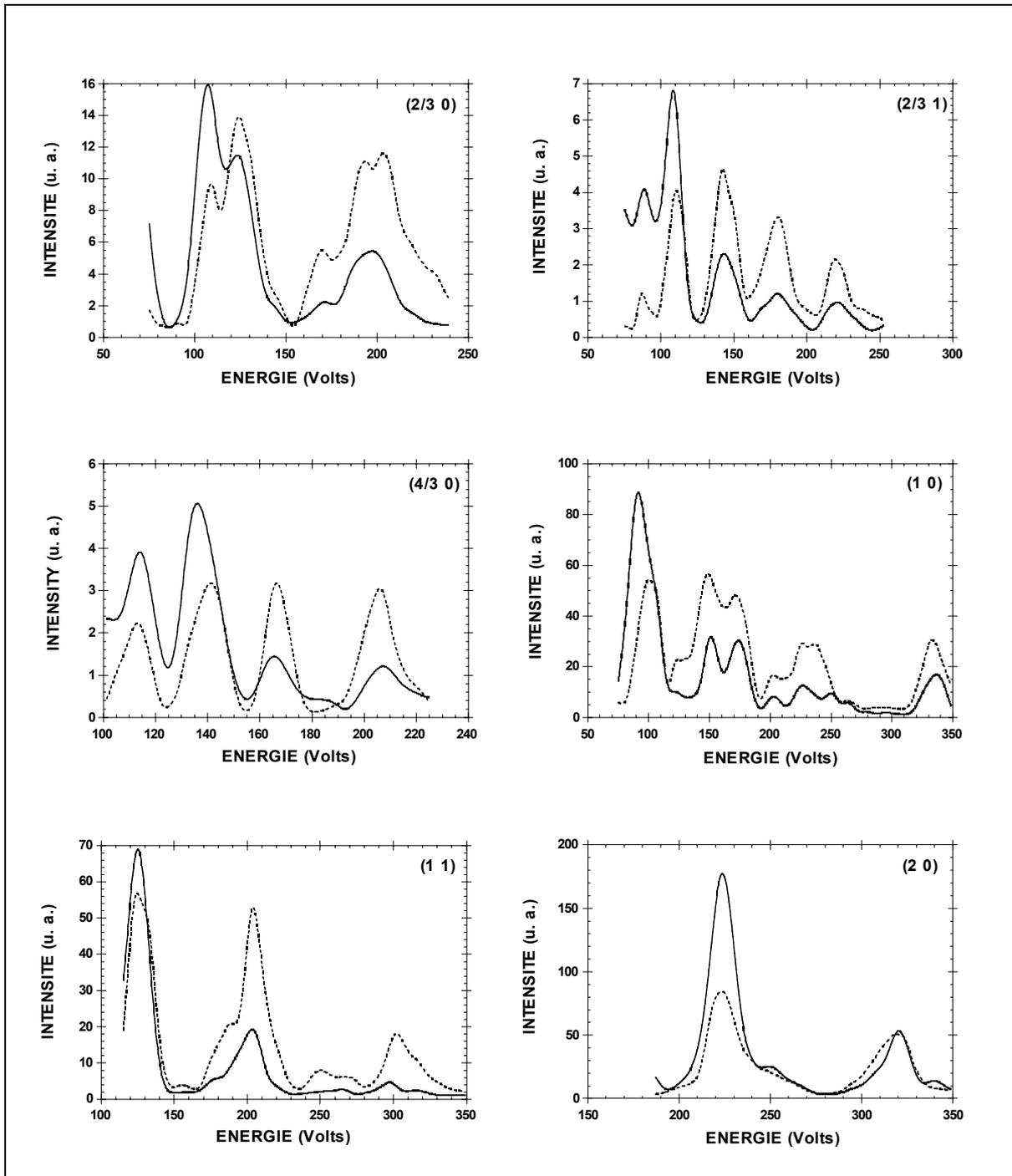


Figure IV.3 : courbes $I(V)$ obtenues pour la monocouche d'eau sur MgO (001) pour les réflexions $(2/3\ 0)$, $(2/3\ 1)$, $(4/3\ 0)$, $(1\ 0)$, $(1\ 1)$ et $(2\ 0)$. Les courbes expérimentales sont en traits pointillés, les ajustements obtenus avec « Automated Tensor LEED » sont en trait

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

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

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

IV.1.2.2 Description des structures issues de calculs théoriques

a) Calculs semi-empiriques

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

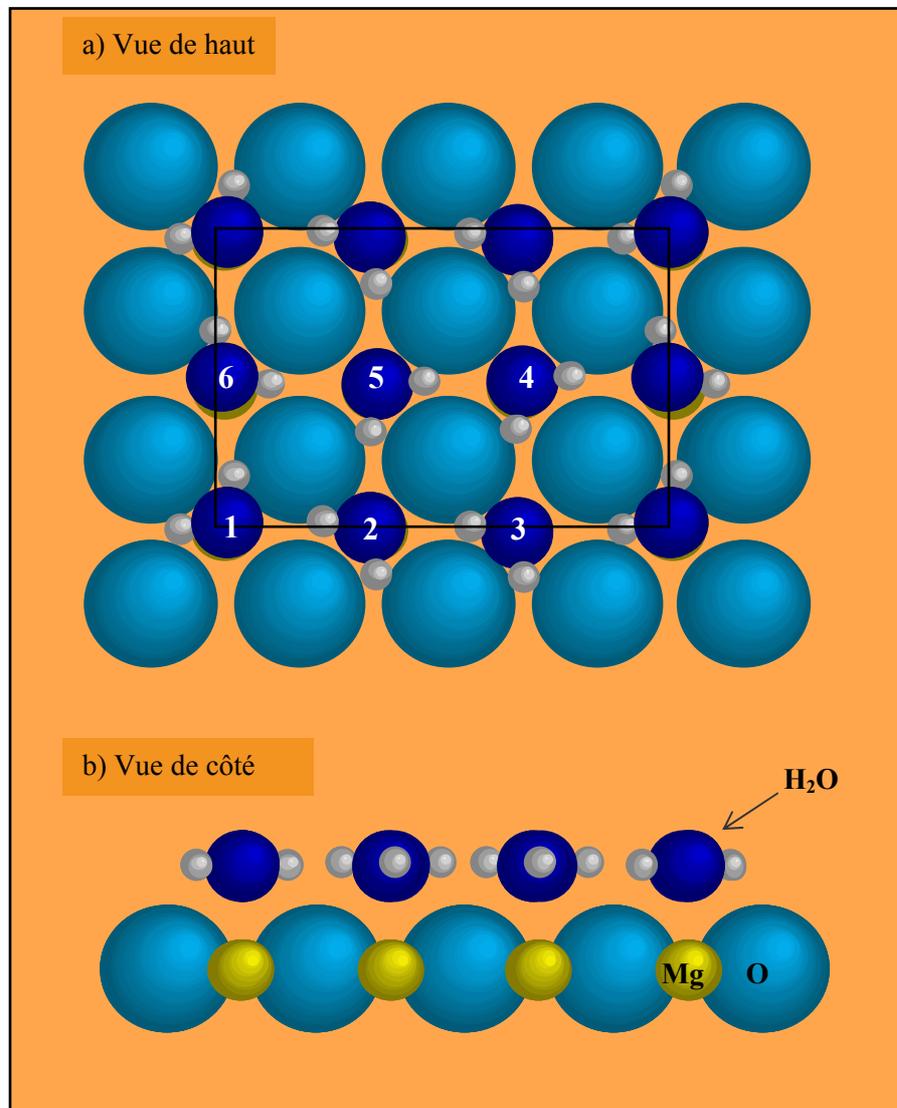


Figure IV.4 : Structure (3×2) issue du modèle semi empirique à $T = 0 \text{ K}$. La numérotation des atomes d'oxygène sur la figure a) permet de les repérer dans le tableau IV.1

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

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

b) Calculs *ab-initio*

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

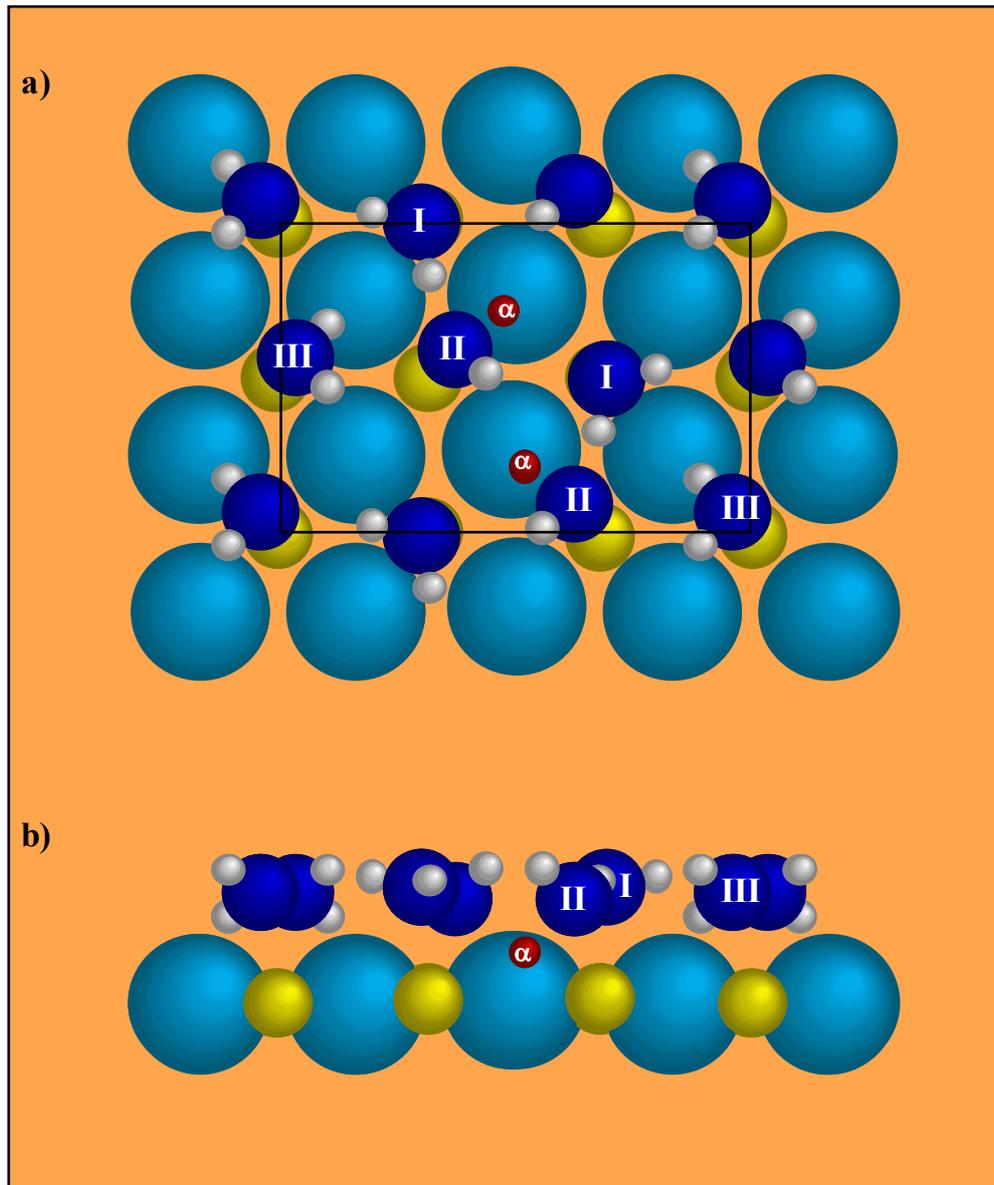


Figure IV.5 : Structure $p(3 \times 2)$ issue du modèle *ab initio* à $T = 0$ K. Les molécules d'eau sont repérées par les chiffres romains, la numérotation des atomes d'oxygène n'est pas indiquée, elle est identique à celle de la figure IV.4. a) vue de dessus, b) vue de côté.

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

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

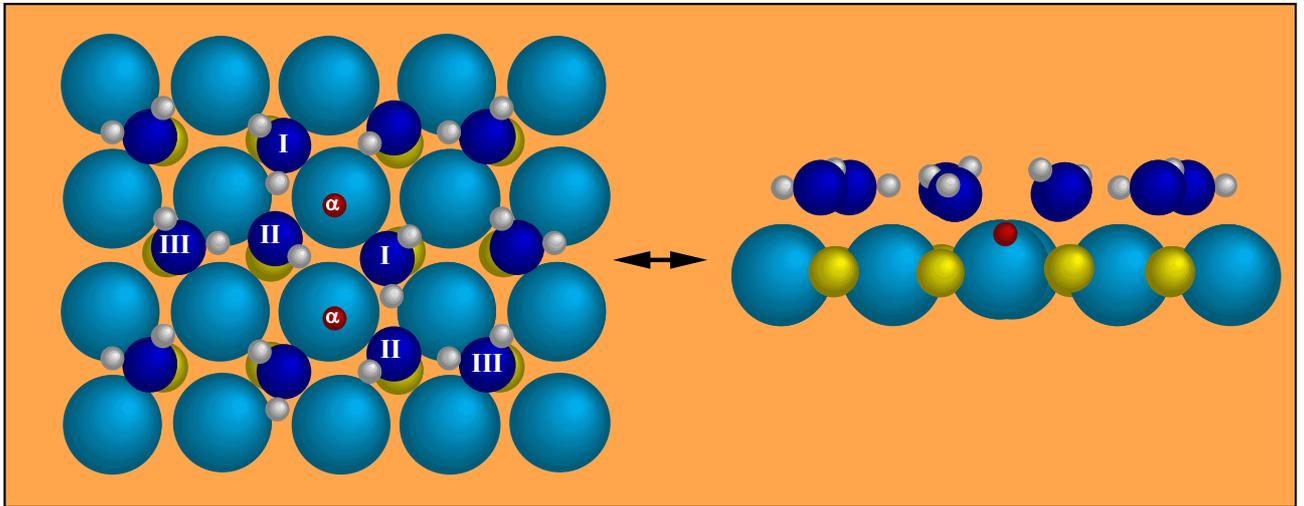


Figure IV.6 : Structure $p(3 \times 2)$ issue du modèle *ab initio* à $T \approx 200$ K. Les molécules d'eau sont repérées par les chiffres romains, la numérotation des atomes d'oxygène n'est pas indiquée, elle est identique à celle de la figure IV.4.

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

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

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

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

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

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

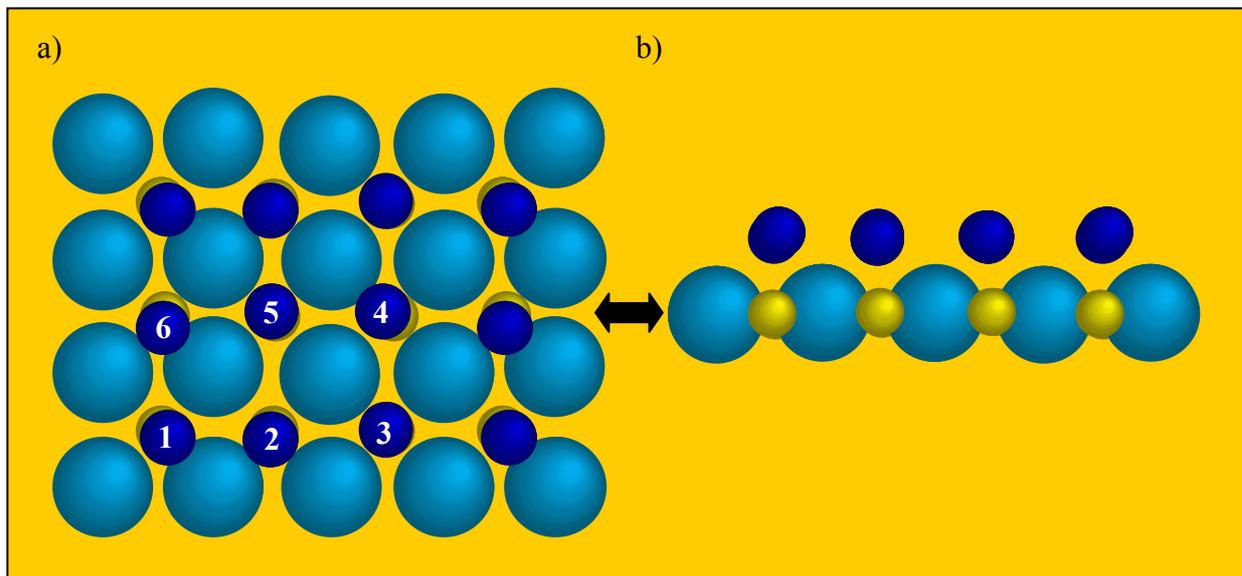


Figure IV.7 : Nouvelle structure générée par le programme TENSOR LEED, la structure de départ est issue des calculs de potentiels semi-empiriques à 0 K. a) vue de dessus, b) vue de côté.

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

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

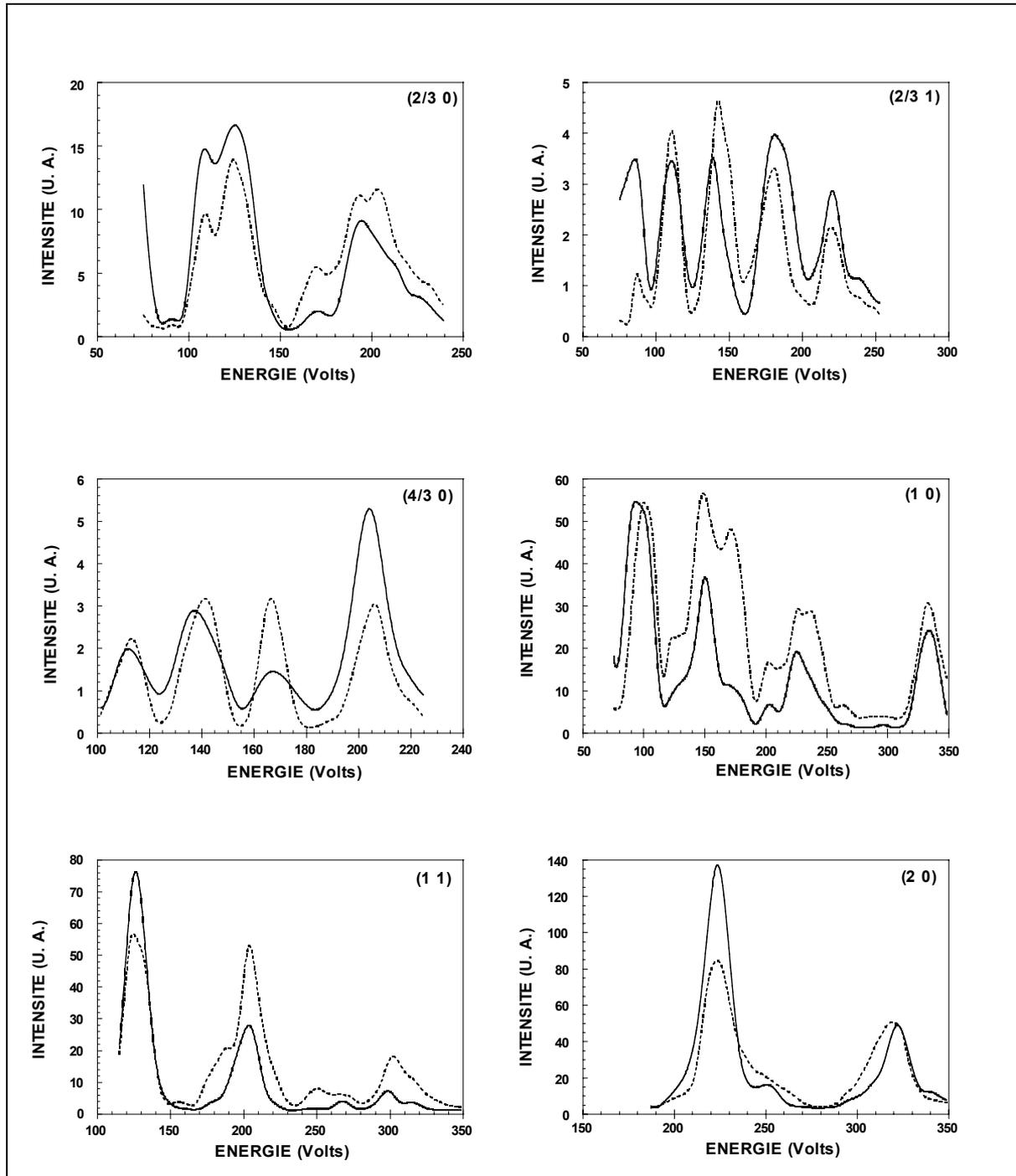


Figure IV.8 : courbes $I(V)$ obtenues pour la monocouche d'eau sur MgO (001) pour les réflexions (2/3 0), (2/3 1), (4/3 0), (1 0), (1 1) et (2 0). Les courbes expérimentales sont en traits pointillés, les ajustements obtenus avec « Automated Tensor LEED » sont en trait

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

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

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

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

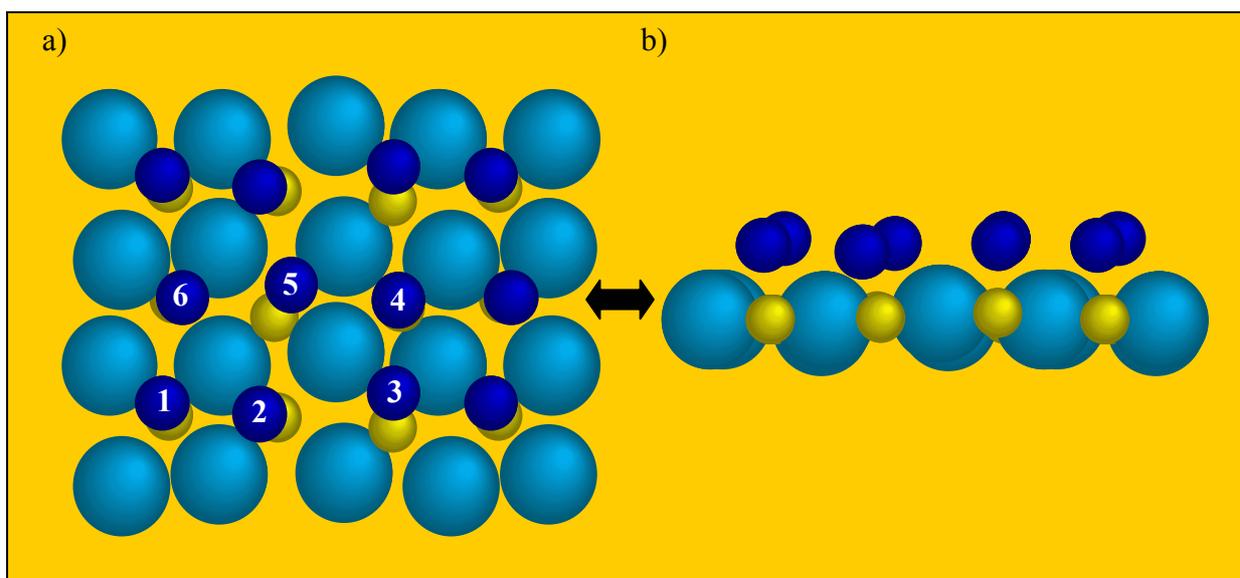


Figure IV.9 : Nouvelle structure générée par le programme *Tensor LEED*, la structure de départ est issue des calculs *ab-initio* à 0 K. a) vue de dessus, b) vue de côté.

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

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

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

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

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

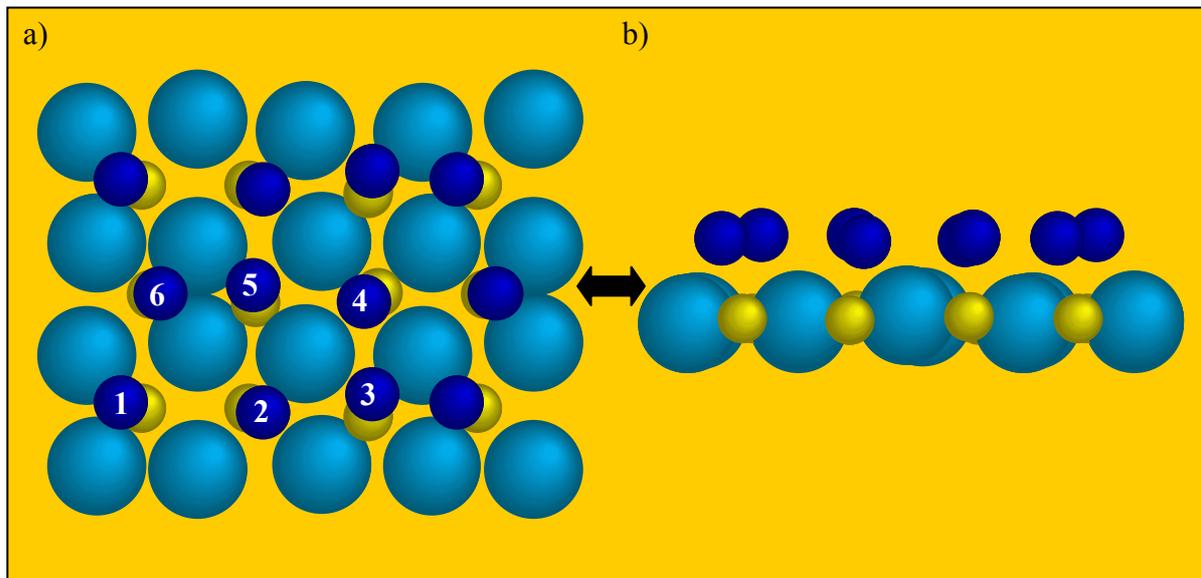


Figure IV.10 : Nouvelle structure générée par le programme TENSOR LEED, la structure de départ est issue des calculs *ab-initio* à $T \approx 200$ K. a) vue de dessus, b) vue de côté.

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

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

IV.1.3 Diffraction de neutrons

IV.1.3.1 Synthèse et calibration de l'échantillon

Synthèse de l'échantillon

La combustion du magnésium dans l'air produit un aérosol composé de micro-particules cubiques bien cristallisées ne présentant qu'une seule face cristallographique (001). La surface spécifique de la poudre collectée après dépôt est d'environ $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [22].

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

Calibration de l'échantillon par volumétrie d'adsorption

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

Nous avons choisi d'adsorber sur MgO le méthane car il ne réagit pas avec l'échantillon, de plus il permet une étude par volumétrie d'adsorption car les pressions d'équilibre P_e de l'adsorbat sont aisément mesurables ($P_e > 10^{-3}$ Torr) à la température de l'azote liquide ($T = 77,35 \text{ K}$). Madih *et al.* ont montré que pour le système CH_4 / MgO (100) nous obtenons des isothermes de type VI dites "à marches" [23]. Les marches sont caractéristiques de transitions de phase du premier ordre gaz $2\text{D} \leftrightarrow$ solide 2D , le mode de

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

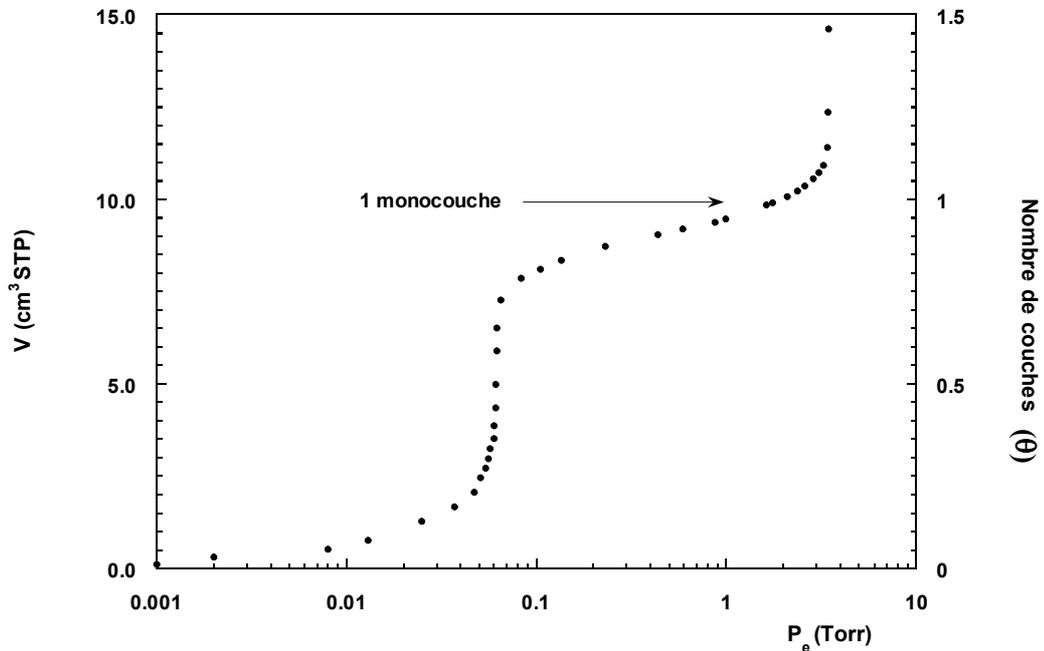


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption de CH_4/MgO (001) à $T = 77,35 \text{ K}$.

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

IV.1.3.2 Etude de la monocouche

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

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

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

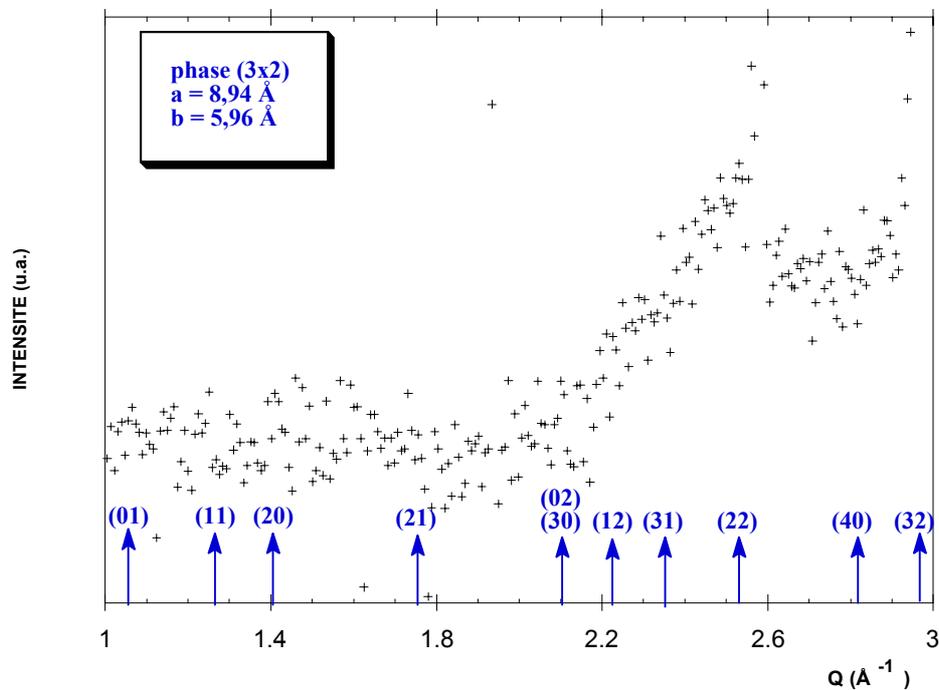


Figure IV.12 : Diagramme de diffraction pour une monocouche d'eau sur MgO (001) à $T = 200$ K. Le diffractogramme a été enregistré à l'ILL sur D1B, la contribution de la cellule porte-échantillon et du substrat est soustraite. Les positions des pics de diffraction de la structure $p(3 \times 2)$ sont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

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

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

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

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

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

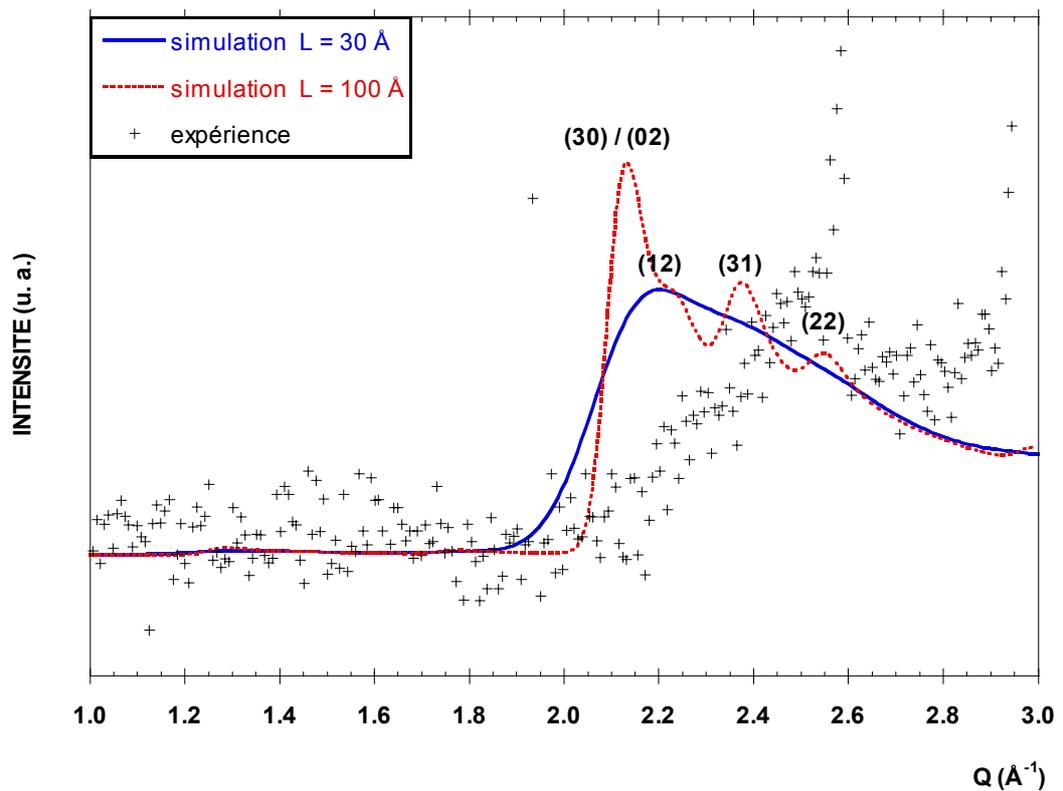


Figure IV.13 : Simulations de spectres de poudre pour la phase $p(3 \times 2)$, la structure est issue des calculs de potentiels semi-empiriques à $T = 0$ K, influence de la longueur de cohérence L ($L = 30$ Å et $L = 100$ Å)

Remarques :

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

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

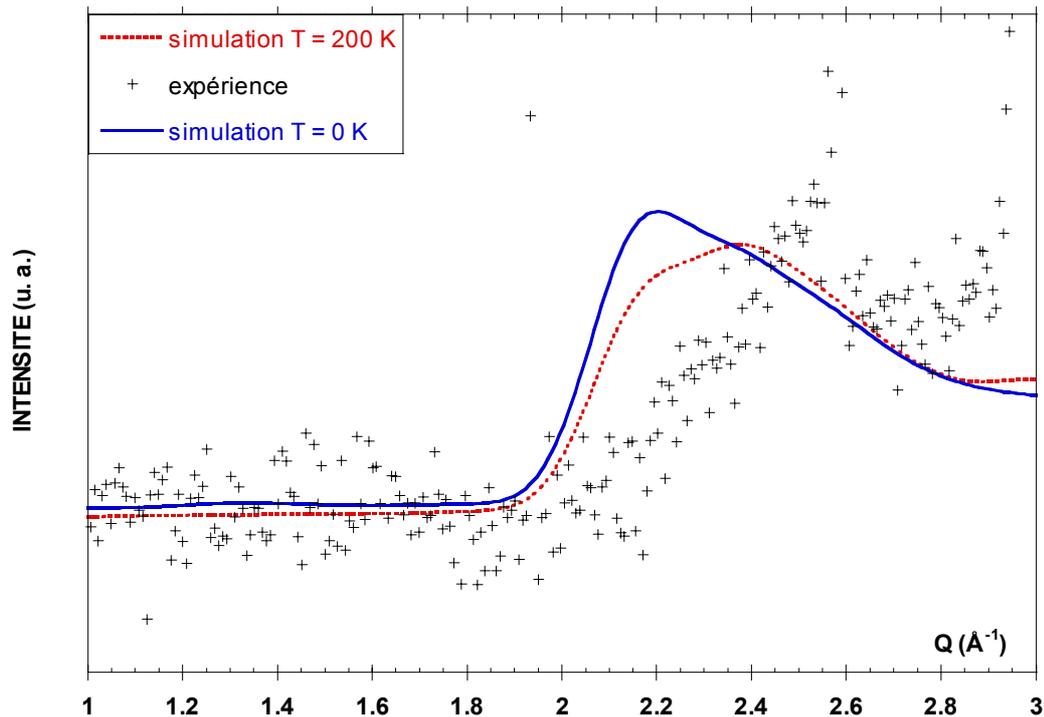


Figure IV.14 : Simulations de spectres de poudre pour la phase $p(3 \times 2)$ issue des calculs de potentiels semi-empiriques pour $L = 30 \text{ \AA}$, influence de la température

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

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

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

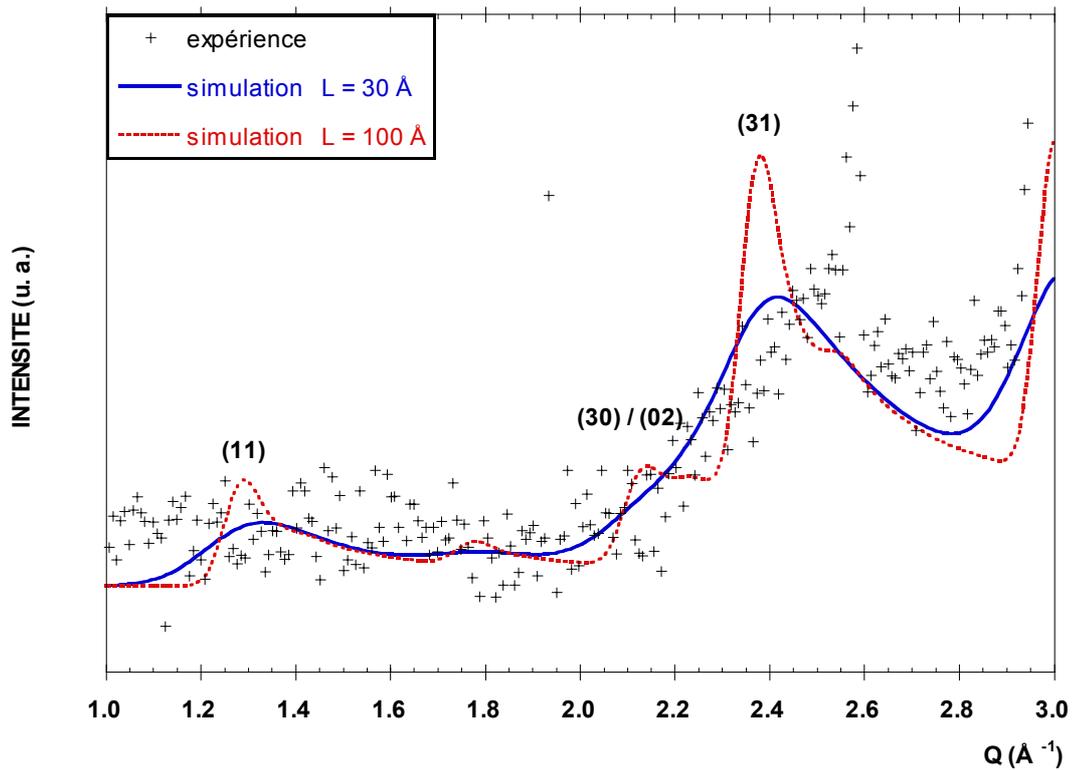


Figure IV.15 : Simulation du spectre de poudre pour la phase $p(3 \times 2)$ issue des calculs *ab initio* à $T = 0 \text{ K}$, influence de la longueur de cohérence L ($L = 30 \text{ \AA}$ et $L = 100 \text{ \AA}$)

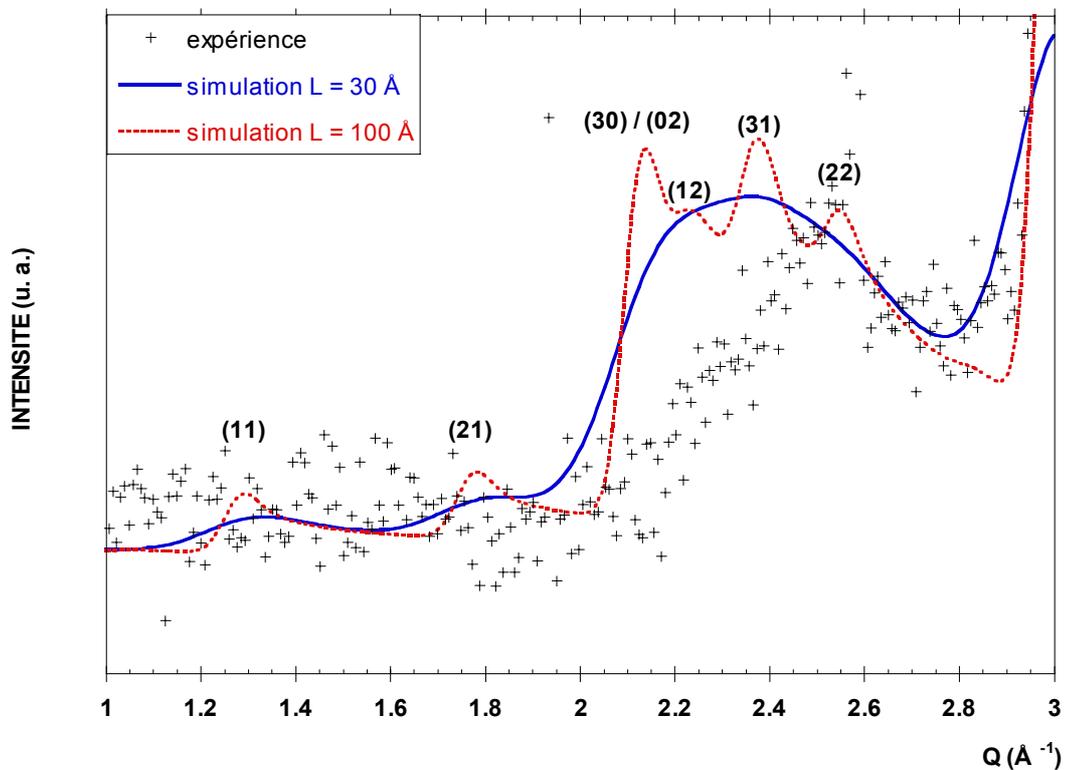


Figure IV.16 : Simulations de spectres de poudre pour la phase $p(3 \times 2)$ issue des calculs *ab initio* en Dynamique Moléculaire, influence de la longueur de cohérence L ($L = 30 \text{ \AA}$ et $L = 100 \text{ \AA}$)

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

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

Remarque :

La faible longueur de cohérence trouvée dans cette analyse peut paraître surprenante pour une phase commensurable ordonnée. Nous écartons a priori l'idée d'une faible longueur de cohérence due à un effet de taille des microcubes de MgO. En effet, des expériences de diffraction de neutrons sur des monocouches adsorbées sur les mêmes poudres de MgO ont montré l'apparition de phases bidimensionnelles ordonnées avec une longueur de cohérence de 200-300 Å [25, 26]. Nous pensons plutôt que cela peut être dû à la réactivité de l'eau avec la surface (001) du MgO qui est plus importante à température ambiante. Nous rappelons que durant l'introduction de l'eau, nous devons augmenter la température de l'échantillon à $T = 270$ K pour mesurer précisément la pression de vapeur de D₂O dans notre système volumétrique d'adsorption. Il a été suggéré dans un travail récent de FTIR que l'eau peut être à la fois physisorbée et chimisorbée à cette température, même sur des poudres de MgO très homogènes [27]. Ces résultats sont confirmés par la forme des isothermes volumétriques d'adsorption/désorption mesurées à $T = 270$ K sur des poudres de MgO (001) [28]. Ce travail montre que l'adsorption de l'eau est irréversible puisque les branches d'adsorption et de désorption forment une large boucle d'hystérèse. Cela signifie que des espèces (groupes -OH ?) sont chimisorbées sur la surface (001) du MgO durant l'adsorption de l'eau. D'autres études expérimentales plus récentes effectuées à température ambiante par XPS [29, 30], HREELS [30], et PES [31] sur des monocristaux de MgO clivés sous ultraviolet ont montré que l'eau ne réagit pas seulement avec les défauts

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

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

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

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

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

La figure IV.17 b) montre un diffractogramme enregistré à T= 273 K pour un degré de recouvrement $\theta_{D_2O} = 4 \pm 0,2 MC$. Le spectre est interprété comme la somme de deux larges pics situés à $Q = 1,85 \pm 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q = 2,56 \pm 0,05 \text{ \AA}^{-1}$. Le premier pic correspond à l'eau liquide 3D ($Q = 1,95 \text{ \AA}^{-1}$ at T = 273 K [33]), il est légèrement décalé vers les faibles valeurs de Q. Le second est dû à la monocouche p(3x2) étudiée au paragraphe précédent.

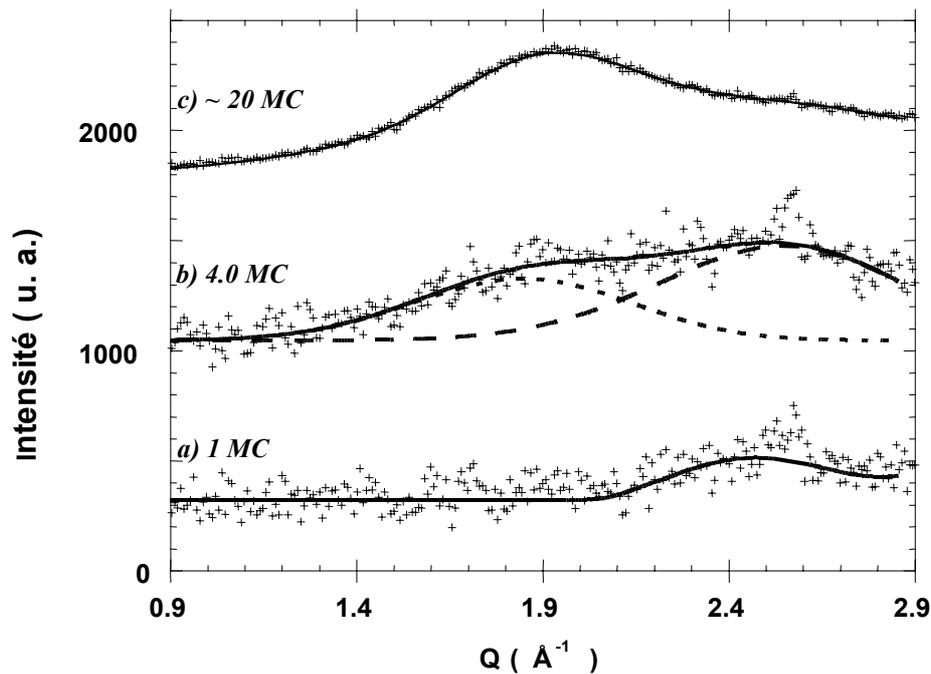


Figure IV.17 : Diffractogrammes enregistrés à l'ILL sur D1B. La mesure est effectuée à $T = 273$ K pour un film de θ_{D_2O} monocouches (MC) de D_2O adsorbées sur MgO (001). (a) $\theta_{D_2O} = 1 \pm 0,1$ MC, (b) $\theta_{D_2O} = 4 \pm 0,2$ MC, la ligne pleine correspond à la superposition d'un pic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

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

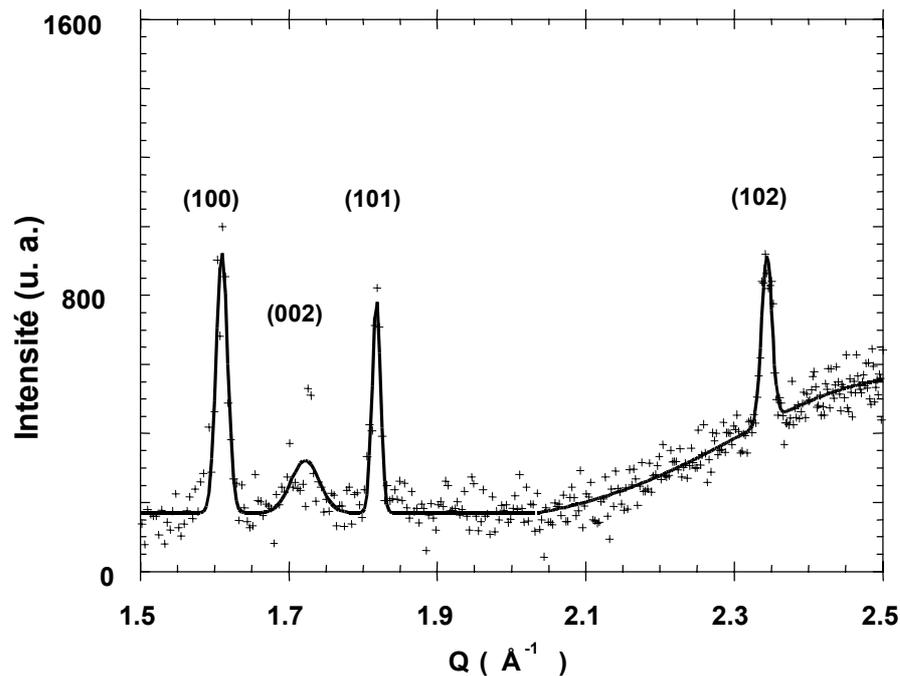


Figure IV.18 : Diffractogrammes enregistrés au LLB sur G-61. La mesure est effectuée à $T = 190$ K pour un film de $\theta_{D_2O} = 4 \pm 0,2$ MC adsorbées sur MgO (001). Les pics étroits correspondent à ceux de la glace I_h , la bosse centrée à $Q = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ provient de la monocouche $p(3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

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

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

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

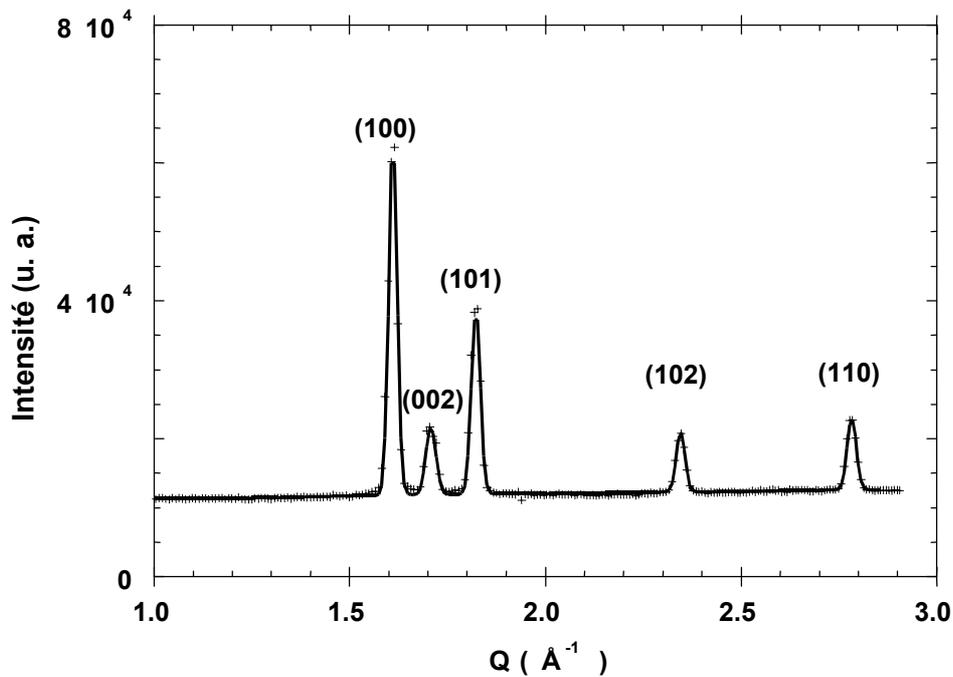


Figure IV.19 : Diffractogrammes enregistrés à l'ILL sur D1B. La mesure est effectuée à $T = 200 \text{ K}$ pour un film de $\theta_{D_2O} \approx 20 \text{ MC}$ adsorbées sur $\text{MgO} (001)$. Les pics correspondent à ceux de la glace I_h [33].

IV.2 Etude dynamique par diffusion quasiélastique de neutrons

IV.2.1 Introduction

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

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

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

IV.2.2 Etude dynamique

Nous avons mesuré des spectres de diffusion quasiélastique à différentes températures : $T = 190, 250, 265$ et 270 K, intéressantes pour la chimie atmosphérique. A $T = 190$ K la figure IV.20 montre qu'il n'y a pas de mobilité de translation dans le film de glace de 5 couches déposé sur MgO. En effet, aux faibles valeurs de Q , aucun élargissement du pic élastique en fonction du vecteur de diffusion n'est observé. Nous avons vu au chapitre III que dans ces conditions seul le mouvement de translation est mesuré et la contribution de rotation dans l'élargissement du pic quasiélastique est fondue dans le bruit de fond. Néanmoins s'il existe un mouvement de translation des molécules de notre échantillon, l'élargissement quasiélastique qu'il engendre est inférieur à la résolution instrumentale et le coefficient de diffusion associé est inférieur à $1.10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

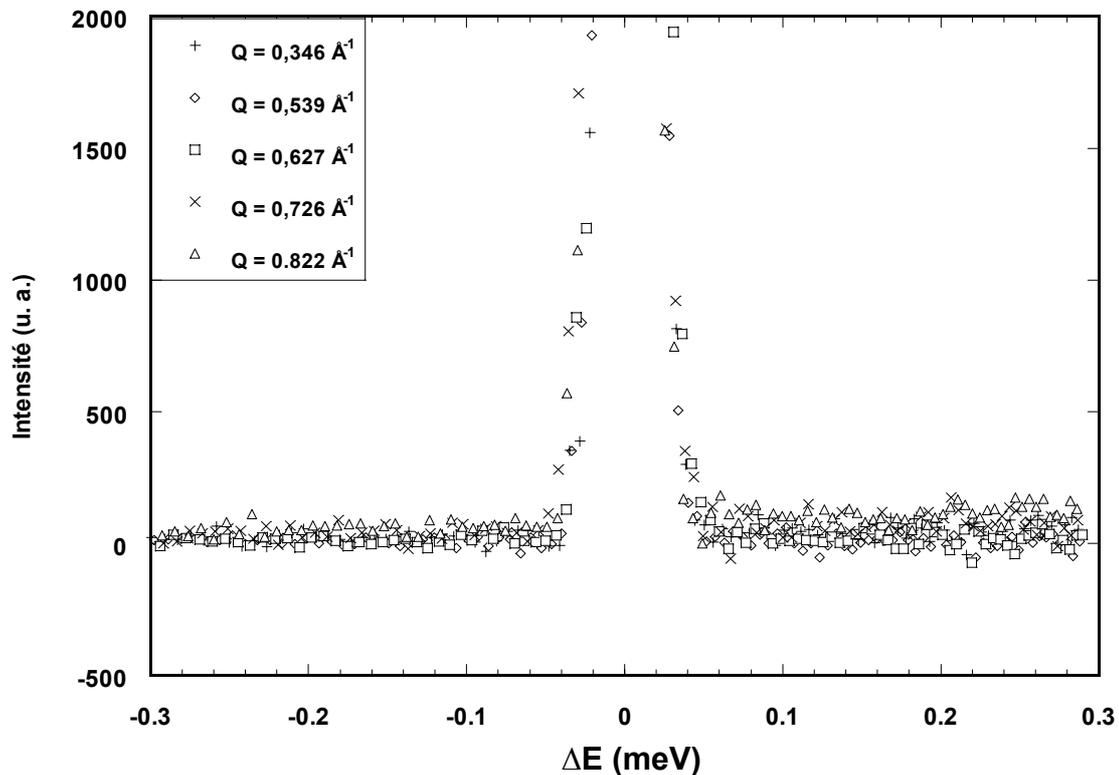


Figure IV.20 : Evolution de l'élargissement quasiélastique aux faibles valeurs de Q . Le signal provient d'un film de glace de 5 monocouches d'eau adsorbé sur MgO (001). La mesure est effectuée à $T = 190$ K.

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

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

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

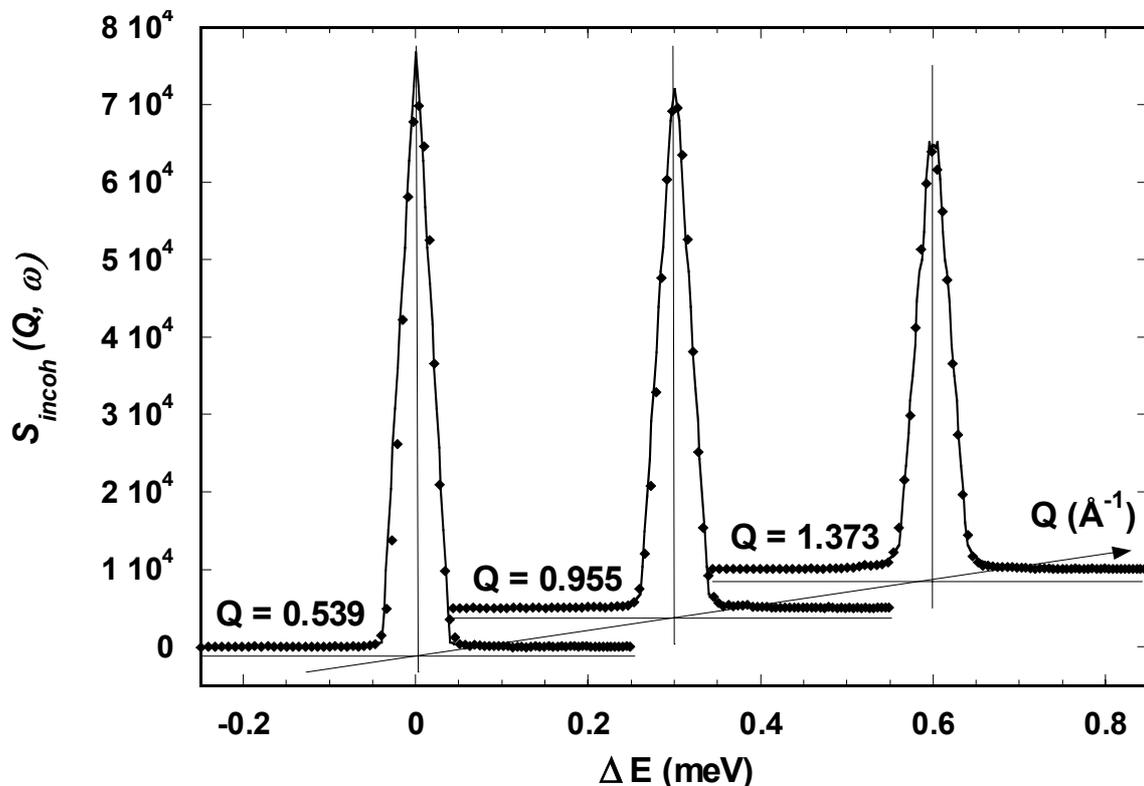


Figure IV.21 : Evolution du signal quasiélastique en fonction de Q . La mesure est effectuée à $T = 250 \text{ K}$ pour un film de glace de 5 monocouches d'eau déposé sur MgO (001). Les résultats expérimentaux sont représentés par des points, l'ajustement est calculé à partir d'un modèle convoluant la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

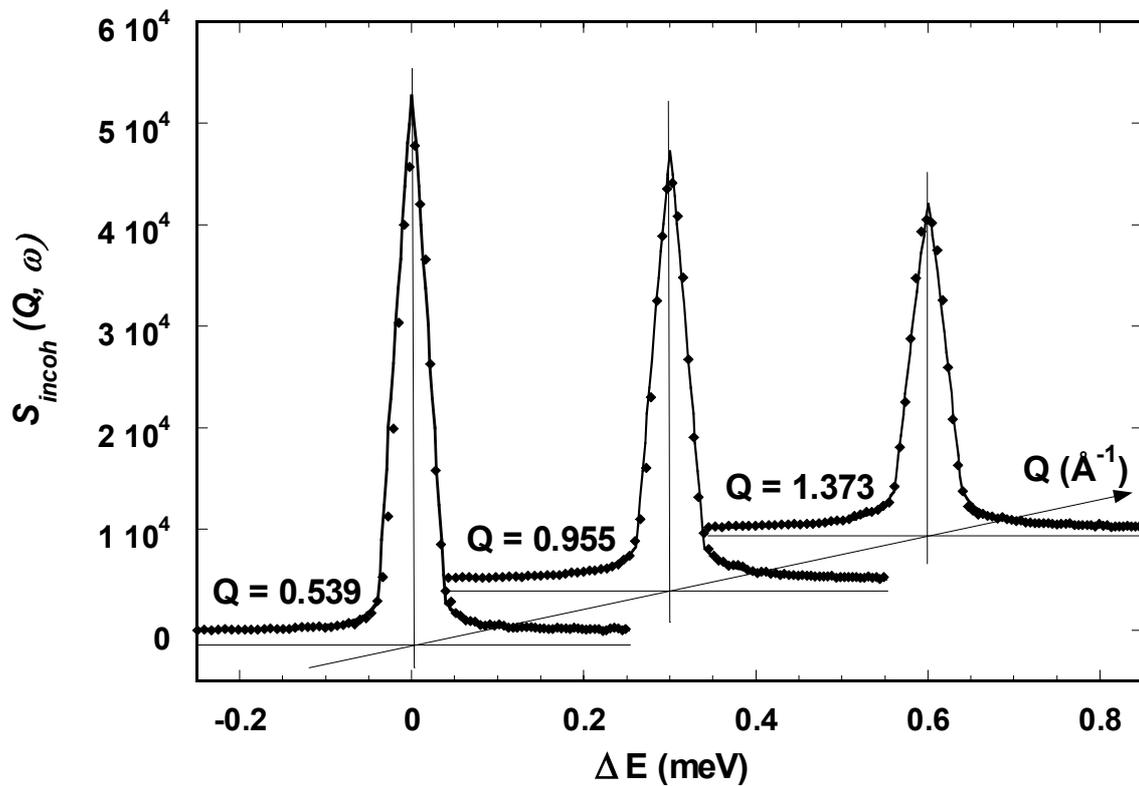


Figure IV.22 : Evolution du signal quasiélastique en fonction de Q . La mesure est effectuée à $T = 270 \text{ K}$ pour un film de glace de 5 monocouches d'eau déposé sur MgO (001). Les résultats expérimentaux sont représentés par des points, l'ajustement est calculé à partir d'un modèle convoluant la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

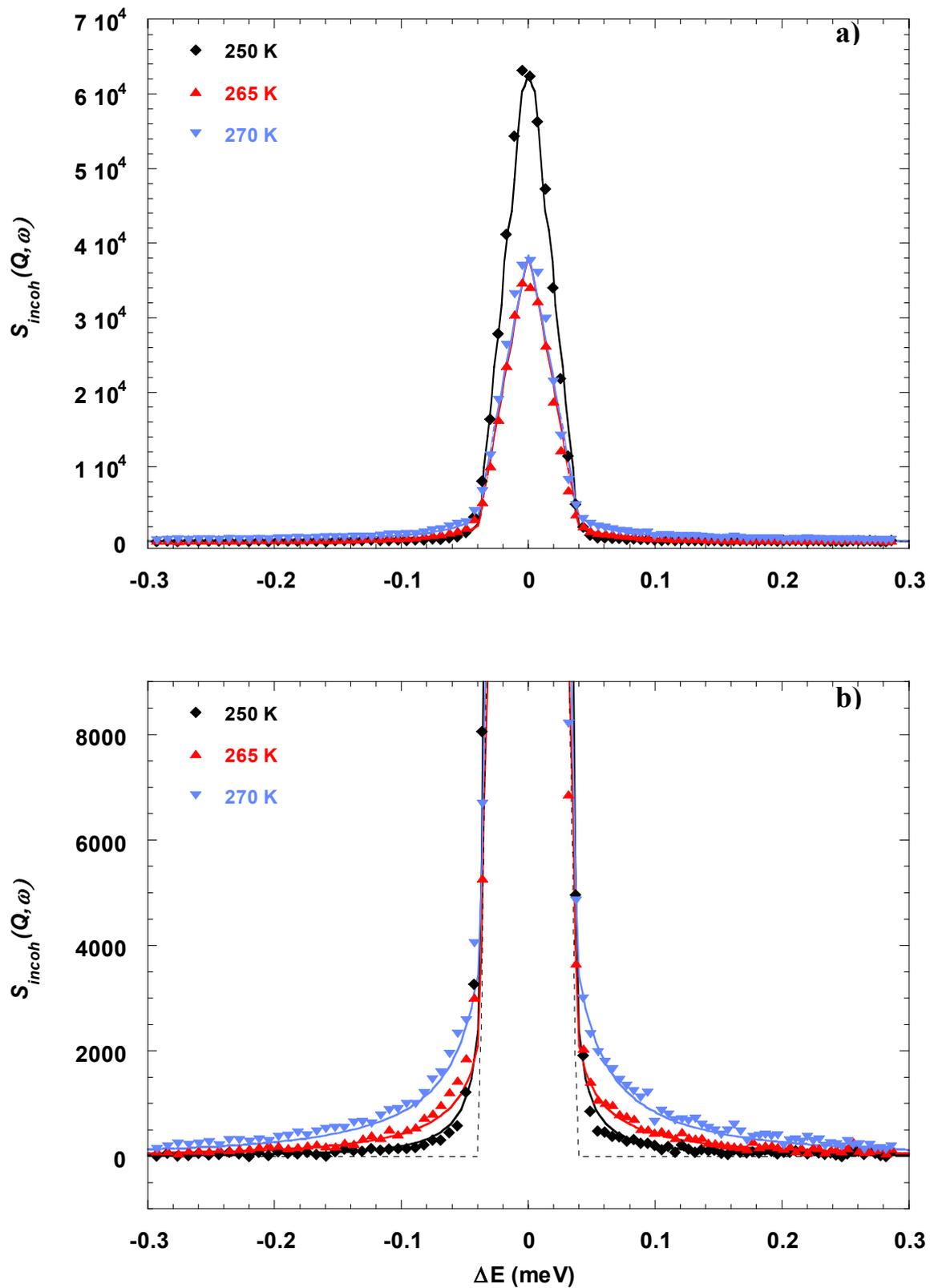


Figure IV.23 : Evolution de l'élargissement quasiélastique pour $Q = 1,110 \text{ \AA}^{-1}$. La mesure est effectuée à $T = 250 \text{ K}$, 265 K et 270 K sur un film de glace de 5 couches déposé sur MgO (001). La ligne en pointillé représente la résolution expérimentale. Les résultats expérimentaux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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IV.1.1 Diffraction d'électrons lents (LEED)

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

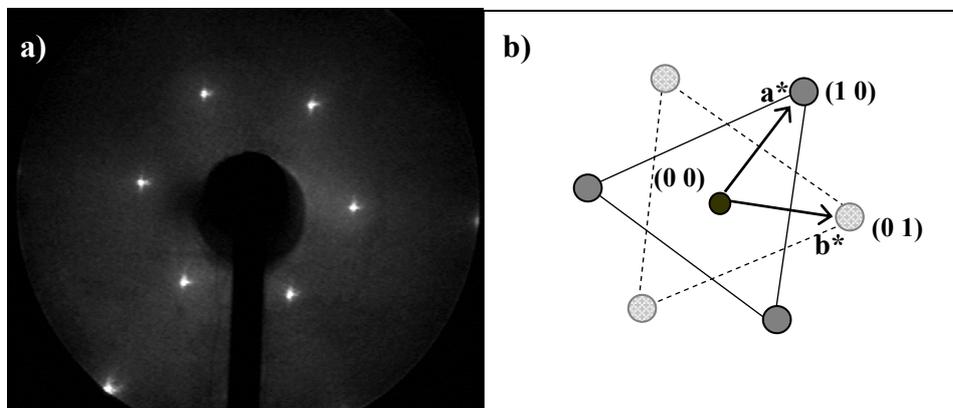


Figure IV.1 : a) diagramme de diffraction de la surface (111) du BaF₂ après clivage sous ultravide, cliché obtenu pour $E = 149,83$ eV. b) a^* et b^* désignent les vecteurs du réseau réciproque, les deux symétries ternaires sont matérialisées par des triangles en trait plein et pointillé.

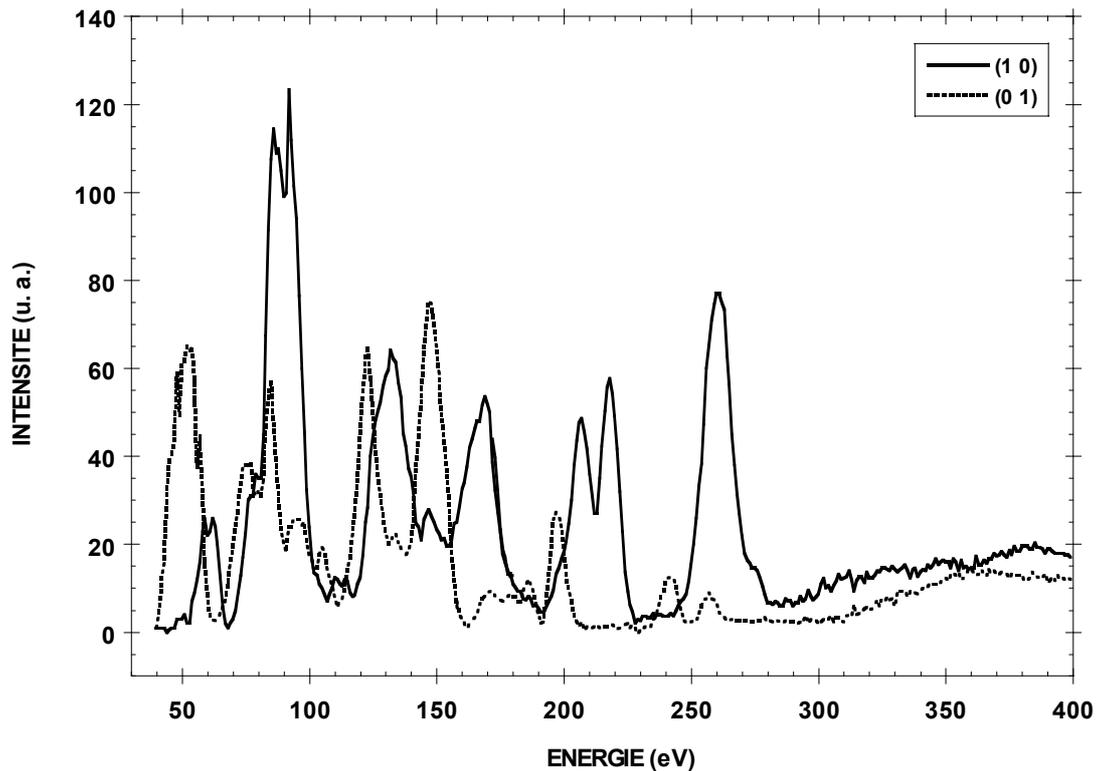


Figure IV.2 : courbes $I(V)$ des deux symétries ternaires, $(1\ 0)$ désigne l'intensité moyenne des 3 taches du triangle schématisé en trait plein sur la figure IV.1, $(0\ 1)$ désigne l'intensité moyenne des 3 taches du triangle schématisé en trait pointillé.

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

IV.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

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

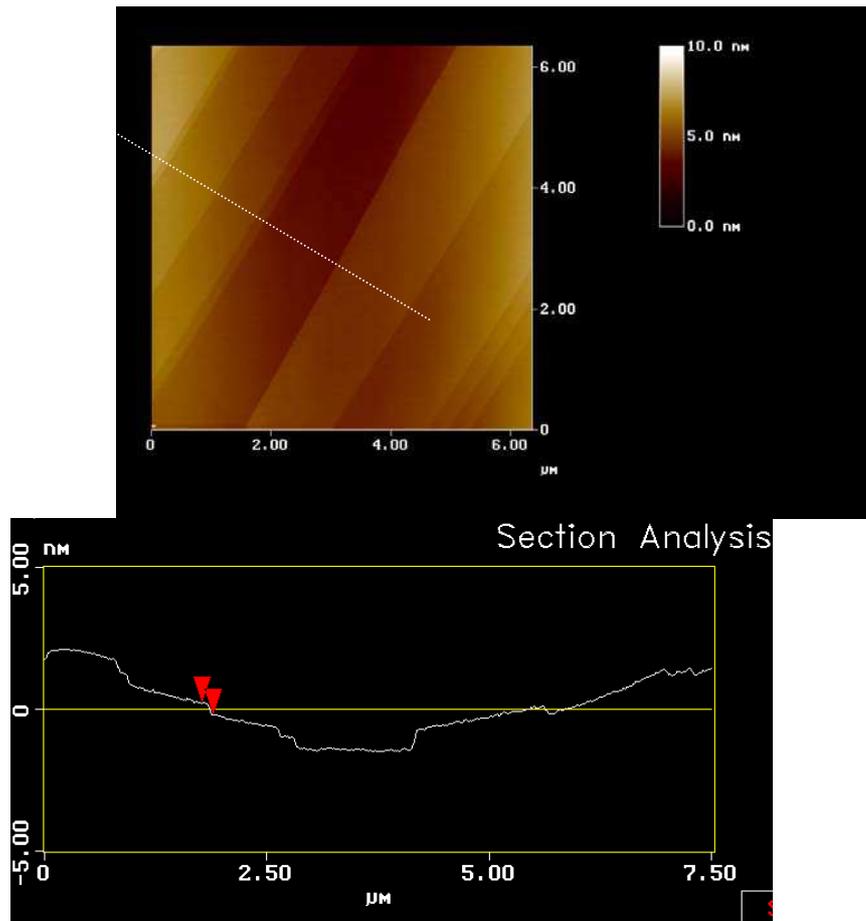


Figure IV.3 : a) Image AFM de la surface de $BaF_2(111)$ clivé à l'air. b) profil de surface

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

IV.2 Adsorption de l'eau

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

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

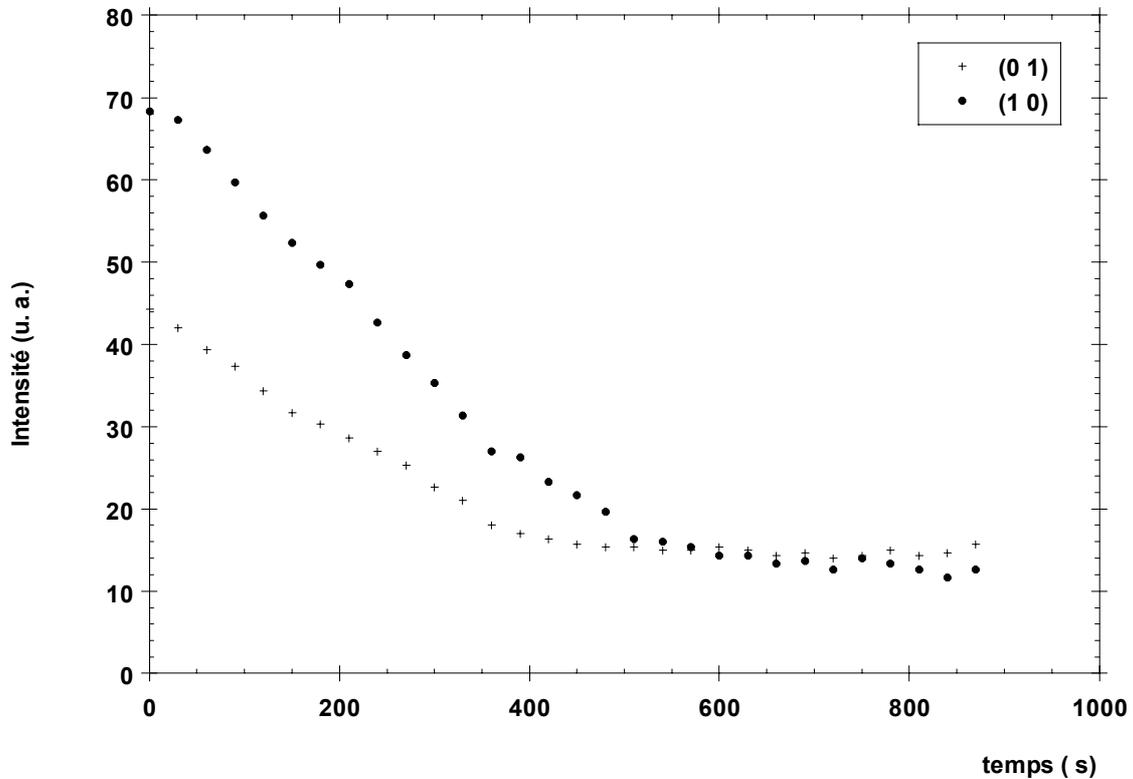


Figure IV.4 : Isotherme cinétique LEED de $H_2O / BaF_2 (111)$ mesurée à $T = 160$ K et $P_{H_2O} = 5.10^{-9}$ Torr. L'énergie des électrons incidents est de $E = 129,8$ eV.

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

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

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

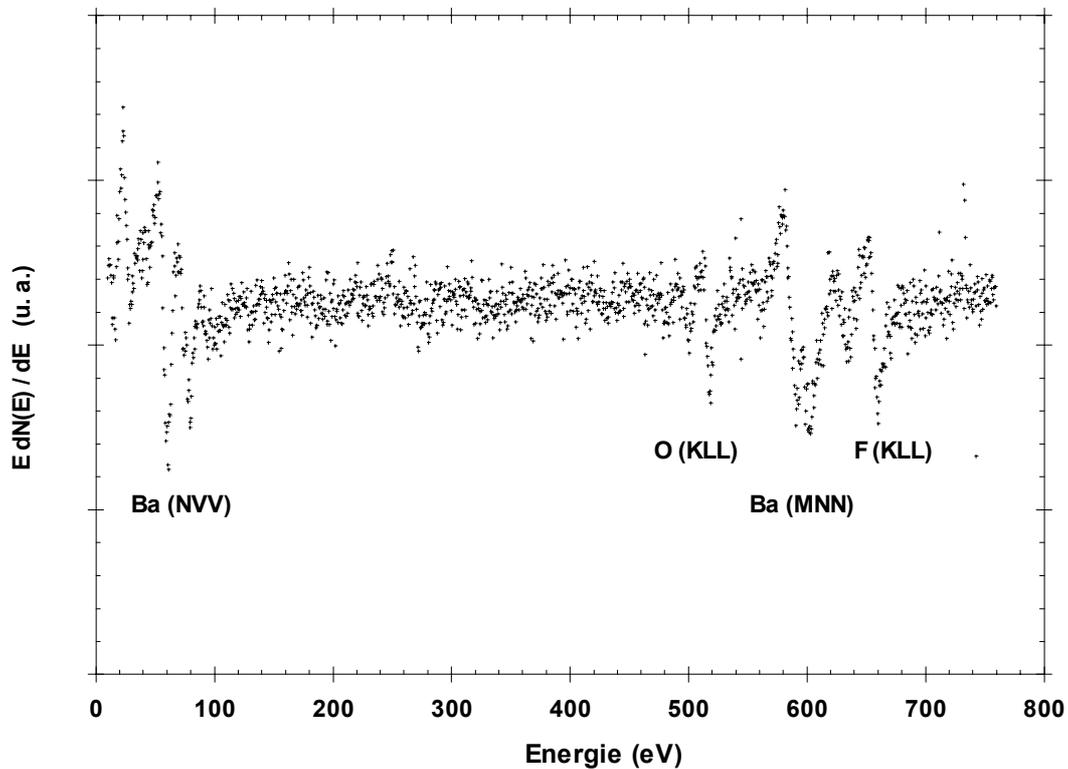


Figure IV.5 : Spectre d'électrons Auger de la surface du BaF_2 (111) mesuré à température ambiante après adsorption d'un film mince d'eau à $T = 160 \text{ K}$.

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

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

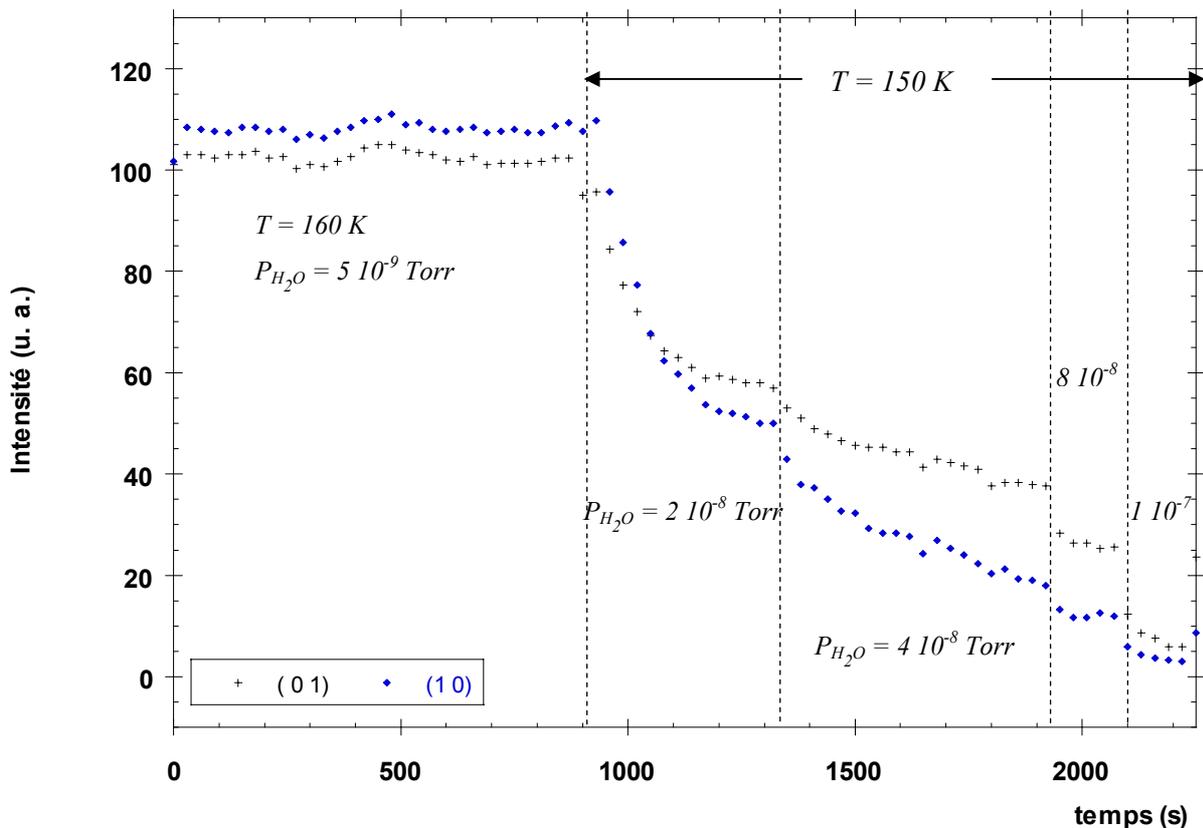


Figure IV.6 : Isotherme cinétique LEED de $\text{H}_2\text{O}/\text{BaF}_2$ (111) pour différentes températures et pressions de vapeur d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$. L'énergie des électrons incidents est de $E = 129,8$ eV

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

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

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

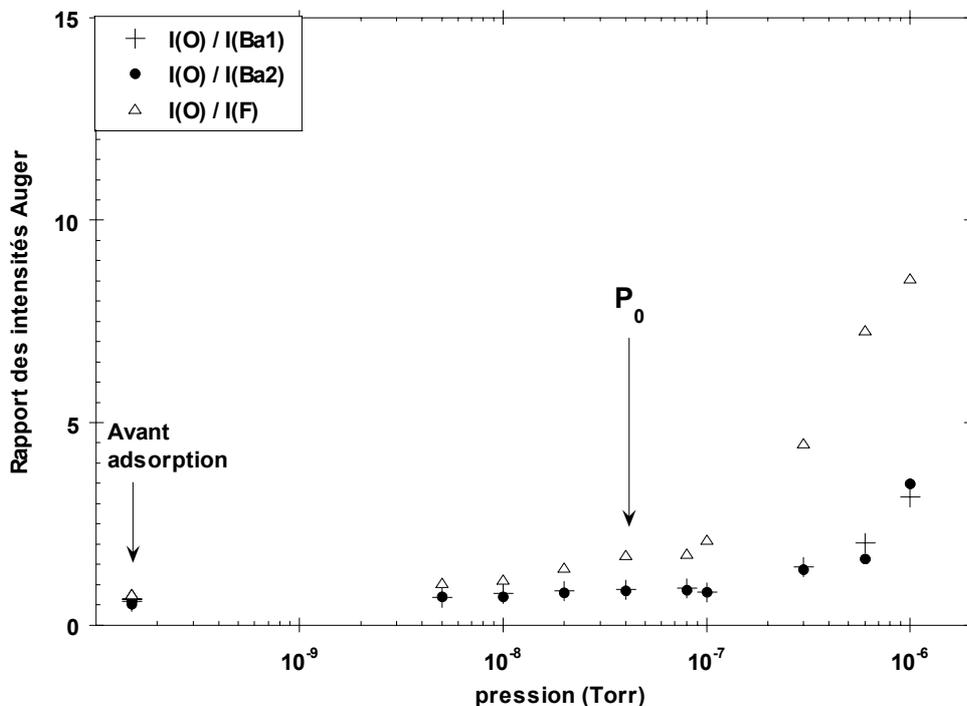


Figure IV.7 : Isotherme obtenue à partir de la mesure du rapport des intensités des pics Auger de l'oxygène, du baryum et du fluor. Pour chaque pression on attend l'équilibre

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

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

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

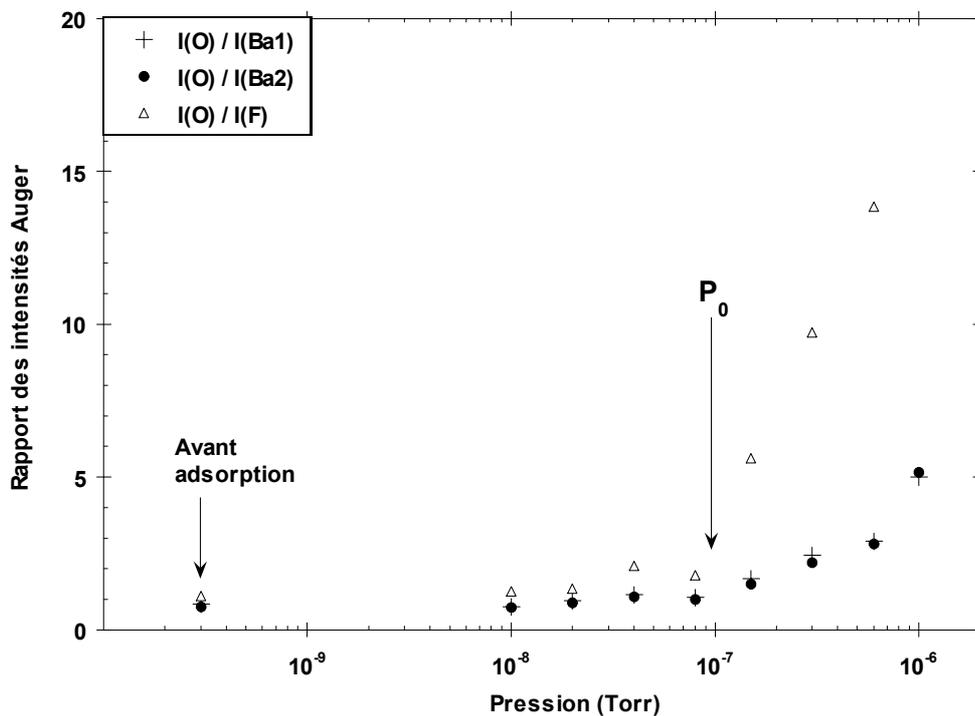


Figure IV.8 : Isotherme obtenue à partir de la mesure du rapport des intensités des pics Auger de l'oxygène, du baryum et du fluor. Pour chaque pression on attend l'équilibre thermodynamique. P_0 indique la pression de vapeur saturante de l'eau à $T = 153\text{ K}$ ($P_0 = 9,6 \cdot 10^{-8}\text{ Torr}$).

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

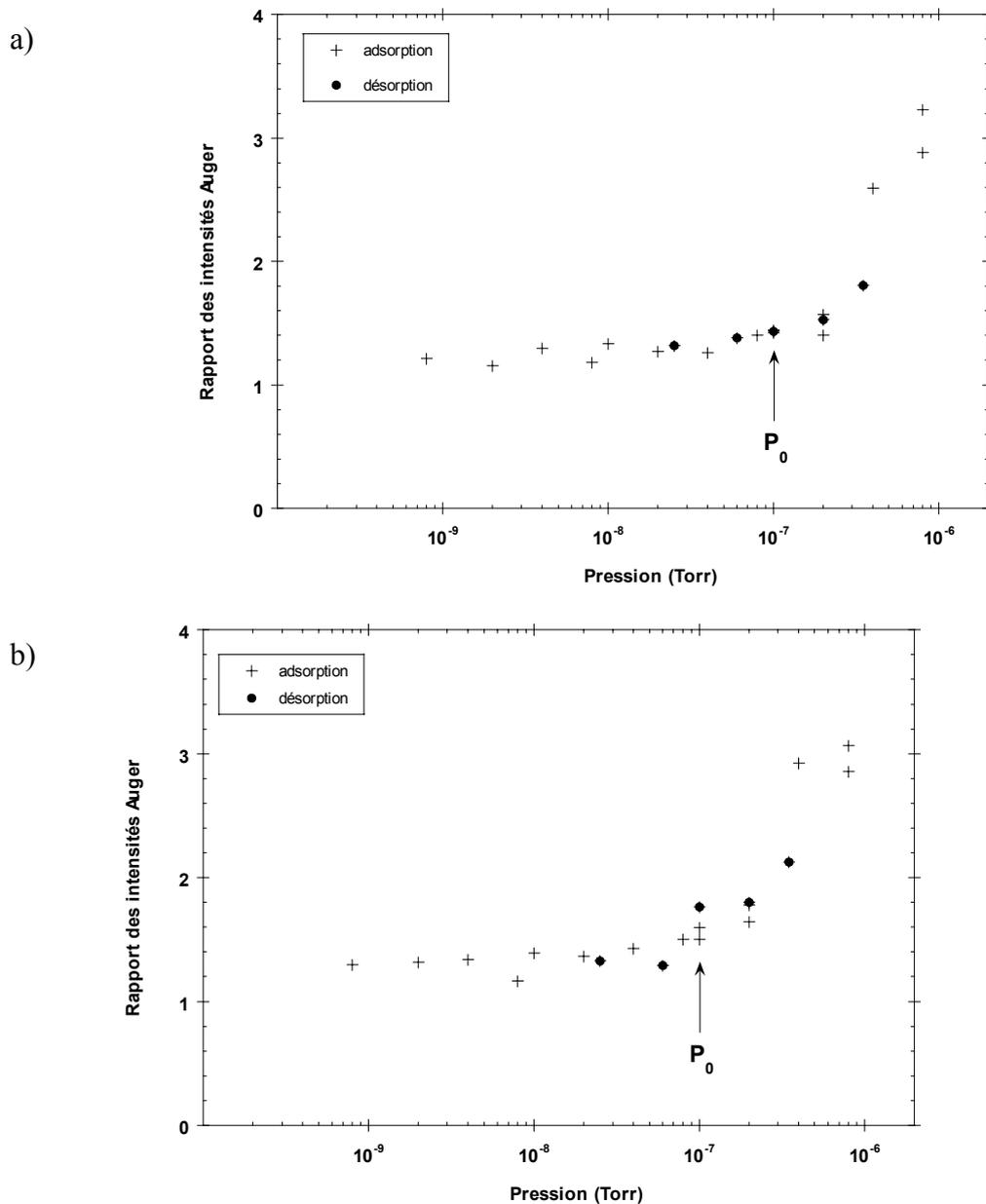


Figure IV.9 : Isotherme Auger à l'équilibre de H₂O / BaF₂ (111) enregistrée à T = 153 K
 a) représente le rapport des intensités Auger I(0) / I(Ba1). b) représente le rapport I(0) / I(Ba2)

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

Remarques :

- les points "doubles" pour une même pression lors de l'adsorption (pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-7}$ Torr et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8 \cdot 10^{-7}$ Torr) correspondent à deux balayages successifs autour des pics oxygène et baryum. Ils montrent qu'à pression constante le film s'épaissit au cours du temps
- l'intensité Auger du fluor n'est pas représentée sur la courbe car elle est quasiment nulle avant l'adsorption. Cela confirme l'instabilité des fluorures tels que BaF_2 , CaF_2 sous l'effet du faisceau électronique. Certains auteurs [51] ont observé par spectroscopie Auger que la faisceau électronique fait évaporer le fluor de la surface.

IV.3 Conclusions et perspectives

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

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

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

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

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

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