



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité

La physique de la particule au solide, modèles et expériences

Présentée par

M. Saoud BAUCHE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de thèse :

**Formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces d'intérêt
astrophysique : premiers résultats sur des glaces d'eau à très basse
température et sur le graphite à haute température**

Soutenue le 22 Octobre 2004

devant le jury composé de :

President :	Pr.	Ronald	MC CARROLL
Rapporteurs :	DR.	Marc	CHATELET
	DR.	Muriel	SIZUN
Examineurs :	Pr.	Arnd	BAURICHTER
	Pr.	Valerio	PIRRONELLO
Directeur de thèse :	Pr.	Jean-Louis	LEMAIRE



Ce travail de thèse a été réalisé de 2001 à 2004
sur Allocation de Recherche de l'Université Pierre et Marie Curie

dans le cadre du **LERMA**

**Laboratoire d'Etude du Rayonnement et de la Matière en
Astrophysique**

UMR 8112 du MEN et du CNRS

(**Observatoire de Paris**, Université de Cergy-Pontoise, Ecole Normale Supérieure et
Université Pierre et Marie Curie)

au **LERMA-LAMAp**

Laboratoire Atomes et Molécules en Astrophysique
à l'Université de Cergy-Pontoise

Table des matières

Remerciements	ix
Acronymes	xi
Introduction	xiii
0.1 Généralités sur l'hydrogène moléculaire dans le milieu interstellaire	xiii
0.2 Formation de la molécule d'hydrogène sur les grains de poussières	xv
0.3 Objectifs de cette thèse	xvii
0.4 Plan de la thèse	xvii
1 L'expérience FORMOLISM	1
1.1 Introduction	1
1.2 Enceinte à vide	1
1.2.1 Système de pompage	1
1.2.2 Système d'étuvage	3
1.3 Source d'atomes H ou D.	4
1.4 Dissociateur	5
1.5 Transport du gaz	6
1.6 Accommodateur	7
1.7 Têtes froides cryogéniques	8
1.8 Spectromètre de masse quadrupolaire (QMS)	9
1.9 Détection REMPI et spectrométrie de masse à temps de vol (TOF)	11
1.9.1 Principe de la technique REMPI	11
1.9.2 Principe du spectromètre (TOF)	12
1.9.3 Système de lasers	13
1.9.4 Électronique et acquisition de données	15
1.9.5 Obtention d'un spectre REMPI	15
1.10 Porte échantillon	16
1.10.1 Thermométrie à basses et hautes températures	16
1.10.2 Interface 800 K	16
1.11 Conclusion	17

2 Etude de la source d'atomes	19
2.1 Introduction	19
2.2 Création de l'onde de surface	19
2.3 Définition des caractéristiques de la décharge	20
2.4 Etude et optimisation d'un jet d'atomes	22
2.4.1 Calibration du QMS	22
2.4.2 Étalonnage en pression du QMS d'étendue 51 a.m.u	23
2.4.3 Taux de dissociation	25
2.4.4 Etude de la géométrie des tubes	27
2.4.5 Effet de mélange avec un autre gaz	31
2.4.6 Conclusion.	32
3 Importance de la morphologie de la Glace d'Eau Amorphe (GEA) dans la formation des molécules D₂ et H₂ dans le milieu interstellaire	35
3.1 Introduction	35
3.2 Expérience entreprise à l'Université de Cergy-Pontoise	39
3.2.1 Dépôt	40
3.2.2 Désorption programmée en température	41
3.3 Résultats et discussion	42
3.3.1 Désorption de GEA d'un substrat de cuivre	42
3.3.2 Adsorption et désorption de H ₂ (D ₂) sur une GEA	45
3.3.3 Formation de D ₂ sur de la GEA	47
3.3.4 Mobilité intrinsèque à basse température ou mobilité induite par la température?	50
3.3.5 Effet de la température de la surface	51
3.3.6 Effet de l'épaisseur	51
3.4 Conclusion	54
4 Formation de la molécule d'hydrogène sur de la glace d'eau amorphe	55
4.1 Introduction	55
4.2 Expérience entreprise à Odense	56
4.3 Résultats et Discussion	57
4.4 Efficacité de recombinaison	59
4.5 Mesure de la distribution en énergie cinétique	61
4.6 Conclusion	63
5 Adsorption de l'atome D sur une surface de graphite	65
5.1 Introduction	65
5.1.1 Intérêt astrophysique	65
5.1.2 Stockage de l'hydrogène	66

5.1.3	Intérêt en physique thermonucléaire	67
5.2	Interaction H-graphite	68
5.3	Vue d'ensemble de l'équipement expérimental	69
5.3.1	Système de vide	69
5.3.2	Jet Moléculaire Supersonique	70
5.3.3	Laser	72
5.3.4	Temps de vol	73
5.3.5	Source d'atomes chauds	74
5.3.6	Préparation de la surface de graphite	76
5.4	Désorption thermique programmée en température de D ₂ du HOPG	76
5.5	Chauffage laser des surfaces	79
5.6	Calcul de la température de la surface de graphite	80
5.6.1	Solution unidimensionnelle	81
5.6.2	Homogénéité spatiale du faisceau	83
5.7	Domages sur la surface induits par laser	84
5.8	Mesure de la température de la surface	86
5.8.1	Résultats	88
5.9	Conclusion	89
6	Désorption Associative Assistée par Laser de D₂ du HOPG(0001)	91
6.1	Introduction	91
6.2	Désorption associative de D ₂ sur les terrasses (plan de base) d'une surface de graphite	91
6.2.1	Distribution angulaire de la désorption associative de D ₂	92
6.2.2	Mesure de la distribution des énergies de translation des molécules D ₂ formées	93
6.3	Discussion	94
6.4	Désorption associative de D ₂ sur les marches des terrasses (défauts) d'une surface de graphite	96
6.5	Désorption des atomes D	99
6.6	Conclusion	101
7	Conclusion générale et Perspectives	103
A	Summary in English	105
A.1	Work done at the University of Cergy-Pontoise	105
A.1.1	Introduction	105
A.1.2	Laboratory Astrophysics, development of a new set-up	105
A.1.3	First results	106
A.2	Work done at the University of Southern Denmark	107

A.2.1	Introduction	107
A.2.2	Description of the Odense Facilities	107
A.2.3	Results	108
B	Modèle de transport du gaz	109
C	Calcul du temps de vol	113

Remerciements

Je remercie très sincèrement Jean-Louis Lemaire d'avoir dirigé ma thèse avec beaucoup de compétence et d'attention. Je suis très reconnaissant à Arnd Baurichter de m'avoir accueilli et permis de compléter ma thèse dans son laboratoire à l'Université du Sud du Danemark "Odense" et de m'avoir transmis son savoir-faire et son expérience dans le domaine de la physique des surfaces. Je remercie également Jean-Hugues Fillion et Francois Dulieu de m'avoir accompagné lors de mon travail de thèse et pour les discussions que j'ai eu avec eux. Travailler avec eux a été et est toujours un réel plaisir. Je souhaite également remercier Victor Petrunin qui m'a accompagné durant les expériences de REMPI. Je remercie également Alain Luntz, Thomas Zecho et Liv Hornekaer pour les nombreuses et intéressantes discussions que nous avons partagées. Je tiens ensuite à remercier Muriel Sizun et Marc Châtelet d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Tous deux ont apporté des critiques constructives à ce manuscrit, et ont permis de l'améliorer grandement. Je remercie également Arnd Baurichter et Valerio Pirronello d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. C'est avec un grand plaisir que je remercie Ronald McCarroll d'avoir présidé ce jury. Enfin, je souhaite remercier les nombreuses personnes qui m'ont soutenu et encouragé pendant ces trois dernières années : mes collègues du Laboratoire Atome et Molécule en Astrophysique, mes parents pour leur soutien dans la voie que j'ai choisie. Merci à tous.

Acronymes

Pour vous aidez a comprendre voila quelques acronymes que j'ai utilisés.

MIS : Milieu InterStellaire

ISM : InterStellaire Medium

BID : Bandes Interstellaire Diffuses

TPD : Temperature Programmed Desorption

UHV : Ultra High Vacuum

TDS : Thermal Desorption Spectroscopy

QMS : Quadrupole Mass Spectrometer

REMPI : Resonance Enhanced Multiphoton Ionization

TOF : Time Of Flight

VUV : Vacuum UltraViolet

MCP : MicroChannel Plate

RTD : Resistance Temperature Detector

KDP : Kalium DihydroPhosphate

BBO : Barium BOrate

GEA : Glace d'Eau Amorphe

ASW : Amorphous Solid Water

BL : BiLayer

ML : MonoLayer

LITD : Laser Induced Temperature Desorption

L-H : Langmuir-Hinshelwood

FUV : Far UltraViolet

PDR : Photon-Dominated Region

ISO : Infrared Space Observatory

ESA : European Space Agency

LAAD : Laser Assisted Associative Desorption

AES : Auger Electron Spectroscopy

LEED : Low Energy Electron Diffraction

HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite

SEM : Secondary Electron Microscopy

DFT : Density Functional Theory

ELS : Energy Loss Spectroscopy

HREELS : High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

STM : Scanning Tunneling Microscopy

Introduction

0.1 Généralités sur l'hydrogène moléculaire dans le milieu interstellaire

Le gaz et la poussière dans le milieu interstellaire (MIS) jouent un rôle essentiel dans l'évolution des galaxies, dans la formation des étoiles et des systèmes planétaires et dans la synthèse des molécules organiques qui peuvent mener à l'apparition de la vie ailleurs dans l'univers. En fin de vie, les étoiles apportent une grande partie de leur masse au MIS sous l'effet des vents stellaires et des explosions de supernova. Cette étape conduit à un enrichissement lent du MIS en éléments lourds et poussière qui forment les modules à partir desquels de futures générations d'étoiles et des planètes seront faites. Les étoiles injectent aussi de l'énergie dans le MIS par l'intermédiaire des photons ultraviolets, des chocs, et des vents stellaires. Les rayons cosmiques, les rayons X, et les photons ionisants influencent l'état d'ionisation du gaz, tandis que l'écrantage par le gaz et la poussière mènent aux phases froides et neutres du MIS où les molécules peuvent s'épanouir. En conséquence, la composition et la structure du MIS sont régies par un ensemble d'effets complexes comportant des processus microscopiques et macroscopiques. La compréhension de ce cycle de vie du gaz et de la poussière dans le MIS est un des problèmes principaux en astrophysique, pour comprendre non seulement ce cycle dans notre galaxie mais également dans les galaxies extérieures, où des différences de métallicités peuvent exister. Les recherches sur le MIS ont commencé tôt au vingtième siècle avec la détection au sol des raies d'absorption de Na et de Ca^+ (Hartmann (1904), Heger (1919)) et l'observation de nombreuses régions sombres sur des clichés de la voie lactée (par exemple, Barnard (1919), fig.1). L'évidence de la présence de la poussière interstellaire est venue des observations par Trumpler (1930), tandis que les premières molécules interstellaires, CH, CH^+ , et CN, ont été identifiés entre 1937 et 1941 (Swings & Rosenfeld (1937), McKellar (1940), Douglas & Herzberg (1941)). Autour de la même période ont été détectées les bandes interstellaires diffuses (BIDs; Heger (1922), Merrill (1934)), dont l'origine est encore incertaine après plus de 75 ans. Au commencement, grâce à l'identification d'espèces diatomiques simples dans le MIS, ces bandes avaient été attribuées aux molécules absorbantes. La première base de l'étude théorique du MIS et des conditions physiques qui

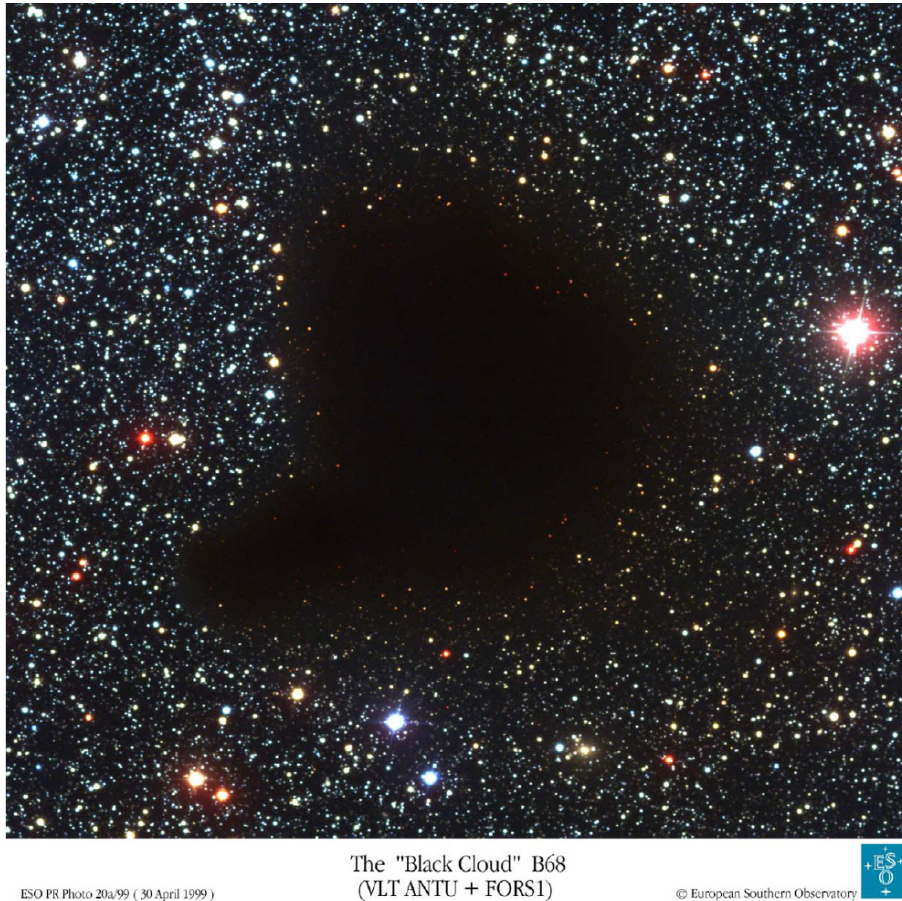


FIG. 1 – Le Nuage sombre B68. Les particules des poussières dans ce nuage moléculaire dense éteignent la plupart de la lumière de fond d'étoiles. Les nuages moléculaires denses sont étudiés à de grande longueur d'onde, qui peuvent pénétrer la poussière

peuvent y régner a été proposée par Arthur Eddington (1926) dans sa conférence célèbre de Bakerian. Depuis cette date, l'astrophysique moléculaire est un champ prospère nourri par la richesse des données moléculaires devenues disponibles pendant les trois dernières décennies. Une grande partie de ces données provient de l'espace. Par ailleurs, avec la détection de la raie à 21 cm de HI par Ewen & Purcell (1951), l'étude du MIS s'est tournée vers des observations radio au sol. Les données toujours recueillies fournissent ainsi une riche information sur la distribution et la cinétique du MIS neutre et atomique dans notre galaxie et d'autres galaxies (par exemple, Hartmann & Burton (1997)). La détection des premières molécules aux longueurs d'onde radio (Weinreb et al. (1963), Cheung et al. (1968)) a préparé le terrain pour le développement de l'astronomie millimétrique et sub-millimétrique. La molécule omniprésente de CO a été détectée par Wilson et al. (1970), et un nombre étonnamment grand d'autres molécules a été trouvé, depuis dans les nuages moléculaires denses (voir Van Dishoeck & Hogerheijde (1999) pour une vue d'ensemble récente et Hogerheijde (1970)). Les observations dans le domaine ultraviolet du vide, dans le MIS neutre, ont commencé par de petits spectromètres embarqués sur des fusées, qui ont mené à la détection importante de H_2 par Carruthers (1970).

0.2 Formation de la molécule d'hydrogène sur les grains de poussières

L'hydrogène moléculaire a deux rôles principaux dans le MIS. D'abord, il aide à la formation des étoiles en emportant une partie de la chaleur qui est produite quand le gaz se précipite par gravitation vers le noyau d'une future étoile. En second lieu, l'hydrogène moléculaire aide à la formation d'autres molécules plus complexes. L'hydrogène moléculaire est l'espèce la plus abondante dans l'univers. La moitié de la masse du gaz interstellaire est formée d'hydrogène moléculaire. Si la destruction de H_2 par la lumière des étoiles est comprise (cf. Lee et al. (1996)), par contre son processus de formation demeure incertain. L'association radiative de deux atomes d'hydrogène pour former H_2 est très peu efficace et ne peut expliquer les abondances élevées du dihydrogène observées dans le MIS. Un tel processus nécessite la collision de deux atomes d'hydrogène possédant chacun une certaine énergie cinétique. Cette association se produit dans un état électronique répulsif et pour qu'une molécule stable soit effectivement formée, il est nécessaire qu'une partie de l'énergie cinétique initiale soit évacuée sous la forme d'un photon, faisant passer la molécule de son état électronique répulsif à un état électronique liant. Or, l'état dans lequel s'associent les deux atomes d'hydrogène étant un état triplet, de telles transitions sont très improbables ; l'association des deux atomes d'hydrogène a davantage tendance à se dissocier avant la formation d'une molécule de H_2 stable.

Une solution pour évacuer le surplus d'énergie pourrait être de faire intervenir un troisième corps. Mais aux densités du MIS, ces collisions ne sont pas suffisamment fréquentes pour expliquer l'abondance observée de H_2 .

Comment l'hydrogène moléculaire se forme-t-il dans le MIS ? Il y a environ trente ans, dans une série de papiers, Edwin Salpeter et son étudiant David Hollenbach à l'Université de Cornell ont proposé un modèle (Hollenbach & Salpeter (1971)). Ils ont suggéré que l'hydrogène moléculaire ne se formait pas par une rencontre fortuite de deux atomes d'hydrogène dans l'espace presque vide entre les étoiles, mais qu'une surface était nécessaire (jouant le rôle de catalyseur) pour produire la réaction chimique (voir fig.2). Ils ont supposé qu'un premier atome d'hydrogène avait été adsorbé à la surface d'un grain de poussière interstellaire, puis qu'un autre atome d'hydrogène pouvait être adsorbé sur ce grain avant que le premier atome n'ait une chance de désorber. Puisque les deux atomes diffusent sur la surface, il y a une chance qu'ils se rencontrent et forment une liaison chimique. La molécule ainsi formée, grâce à la chaleur libérée dans la réaction (réaction exothermique), peut alors quitter la surface du grain de poussière.

Nous avons décidé de reproduire dans le laboratoire, les conditions dans lesquelles de l'hydrogène moléculaire est formé par ce processus dans l'espace interstellaire. En effet ce n'est que très récemment que des études expérimentales ont été entreprises pour vérifier cette hypothèse théorique. Nous avons conçu un système permettant d'envoyer

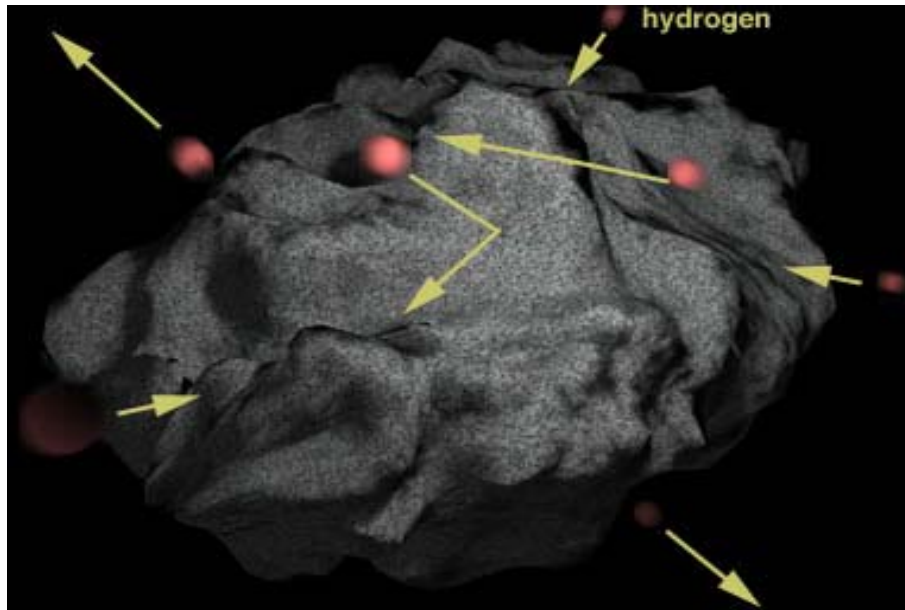
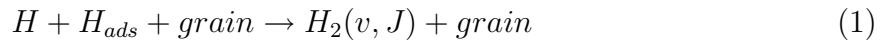


FIG. 2 – Formation de la molécule d'hydrogène sur les grains

à un taux très faible des atomes d'hydrogène sur une cible solide et d'observer combien d'atomes H réagiraient pour former de l'hydrogène moléculaire. La cible est refroidie à environ 8 degrés Kelvin dans l'ultra vide pour éviter la contamination par les gaz résiduels. On connaît vaguement de quelle matière les grains de poussière d'étoiles sont faits. Une équipe américaine (Pirronello et al. (1997a), Pirronello et al. (1999)) a employé d'abord un morceau d'olivine (un silicate), puis du carbone amorphe, tous deux considérés comme modèles probables des grains de poussière. Ils ont constaté que l'efficacité de la recombinaison sur le carbone amorphe était considérablement inférieure aux prévisions du modèle mentionné par Hollenbach & Salpeter (1971), mais plus élevée dans le cas de l'olivine. Ces résultats obtenus par spectroscopie TPD sont difficiles à interpréter et donc sujets à discussion. De plus bien d'autres types de poussière peuvent être trouvés dans le MIS. La vraie surprise après analyse de leurs expériences est que le mécanisme par lequel les atomes d'hydrogène diffusent sur les grains de poussières serait différent de ce qui avait été imaginé précédemment. Dans leur interprétation les atomes sautent d'un site à un autre par effet thermique, et non pas par "effet tunnel", comme cela était proposé par les théoriciens. Ce dernier mécanisme ne dépend pas de la température de l'échantillon, contrairement aux évidences expérimentales. Grâce à l'utilisation des méthodes de physique des surfaces et des techniques de très basse température et d'ultra vide il est maintenant possible de recréer en laboratoire des conditions approchant celles des milieux astrophysiques. Notre expérience sur la recombinaison d'hydrogène sur des analogues de grains interstellaires nous a permis d'obtenir de nouvelles informations sur cette réaction importante. Cette étude devrait aider ultérieurement notre compréhension des quelques réactions chimiques importantes se produisant sur les grains, puisqu'un grand nombre de molécules détectées dans l'espace sont formées sur des grains de poussière.

0.3 Objectifs de cette thèse

Le mécanisme largement admis pour la formation de la molécule H_2 dans le MIS est qu'elle se forme par une réaction catalytique entre deux atomes H sur la surface des grains de poussière cosmique (fig.2) via cette réaction :



où les grains sont pensés être des carbones ou des silicates (Mathis (1990), Papoular et al. (1996)) et peuvent avoir des manteaux de glaces (Sandford et al. (1993)).

Pour comprendre la formation de H_2 sur les grains de poussière, plusieurs facteurs doivent être déterminés. Quelle est l'efficacité de la réaction? Qu'est ce qui arrive à l'énergie de liaison de 4.5 eV libérée après formation de la molécule H_2 . Cette énergie entre-t-elle dans le chauffage du grain ou l'excitation interne de la molécule H_2 formée? Ces questions sont extrêmement importantes pour comprendre les observations faites sur H_2 et pour modéliser les processus chimiques dans le MIS.

Cette thèse contribue à donner des éléments de réponses à toutes ces questions.

0.4 Plan de la thèse

Au chapitre 1 je décrirais l'expérience FORMOLISM (FORMation de MOLécule dans l'ISM), en détaillant tous les composants et les appareils utilisés. Au chapitre 2 je développerai l'étude faite sur la source d'atome H ou D qui est une partie particulièrement importante de l'expérience. Au chapitres 3 et 4 je présenterai les premiers résultats obtenus sur la formation des molécules H_2 et D_2 sur de la glace d'eau amorphe. Enfin, aux chapitres 5 et 6 je présenterai le travail qui porte sur l'étude de la dynamique de la formation de la molécule D_2 sur une surface de graphite en utilisant la technique de l'adsorption associative assistée par laser.

Chapitre 1

L'expérience FORMOLISM

1.1 Introduction

L'expérience "FORMOLISM" a été conçue et établie pour étudier le processus de formation d'hydrogène moléculaire sur des surfaces d'intérêt astrophysique à basse température. Son principe est d'irradier des analogues de la poussière cosmique avec des atomes H (et D) dans des conditions simulant le MIS (ultra vide et basse température). Toutes les molécules HD ainsi formées sont ionisées par laser, et des ions de HD^+ , H_2^+ et D_2^+ sont détectés par spectrométrie de masse à temps de vol. Le but est de connaître les populations dans divers états rovibrationnels. Ce résultat est obtenu par REMPI en accordant l'énergie des photons du laser, avec celle des états rovibrationnels à sonder. Cette expérience a pour but de fournir des résultats qui pourraient éclairer et aider à résoudre certaines questions encore sans réponse en astrophysique (en particulier dans un premier temps l'abondance des molécules H_2 dans le MIS).

1.2 Enceinte à vide

1.2.1 Système de pompage

Pour simuler les conditions du MIS, un système ultra vide (UHV) est nécessaire. Ceci permet d'atteindre des pressions aussi basses que 10^{-10} mbar, correspondant à une densité moyenne de 10^6cm^{-3} . Bien que cette densité soit encore plus grande que celle trouvée dans les nuages moléculaires denses 10^4cm^{-3} (Williams & Herbst (2002)), il est pratiquement impossible actuellement d'en réaliser de meilleure au laboratoire. Notre jet atomique est un jet libre de nature thermique. Les jets thermiques ont été étudiés par Dunoyer (1911). Ils sont basés sur le fait que, dans le vide, les molécules se propagent en ligne droite sur la longueur d'un libre parcours moyen qui dépend de la pression. Le dispositif expérimental se compose de trois chambres en acier inoxydable séparées par des diaphragmes ajustables en position pour régler l'axe du jet. La quatrième chambre est

l'enceinte d'expérience sous ultra vide. Ces quatre chambres sont pompées par des pompes turbo moléculaires de capacités ajustées aux flux de gaz qu'elles doivent évacuer. De plus la chambre principale dans laquelle la recombinaison d'hydrogène se produit est pompée par une pompe à sublimation de titane et une pompe ionique pour éliminer au maximum l'hydrogène dégazant des parois. En outre, les deux chambres contenant les têtes froides d'hélium destinées à refroidir les jets seront également cryo-pompées quand elles sont actionnées, augmentant de ce fait la vitesse de pompage. Le schéma de l'expérience est représenté sur le figure (1.1). En l'absence de jet on obtient un vide ultime légèrement meilleur que 10^{-10} mbar.

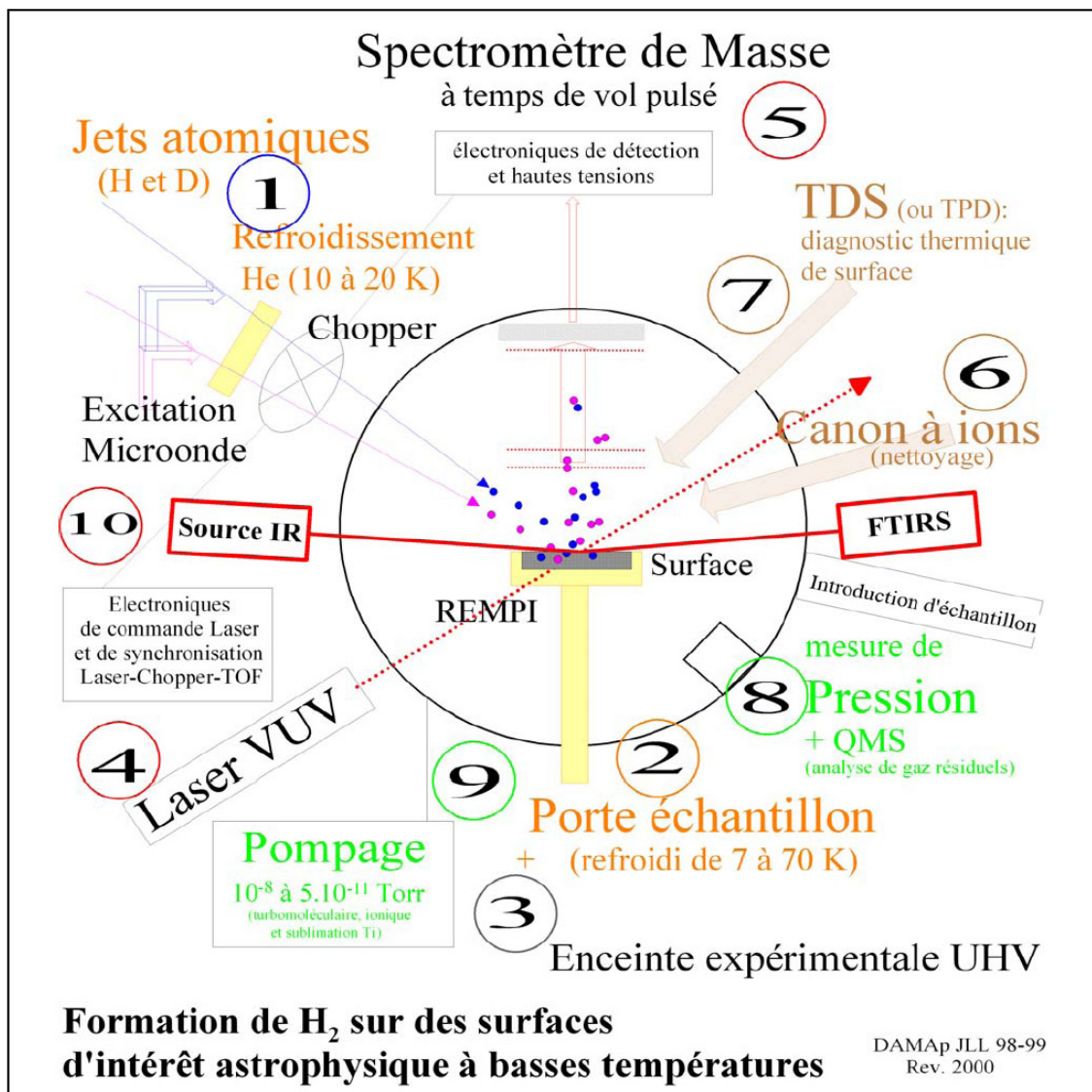


FIG. 1.1 – Schéma de l'expérience FORMOLISM, composée de : (1) Jets atomiques, (2) Porte échantillon, (3) Enceinte à vide, (4) Laser ultra violet, (5) Spectromètre de masse à temps de vol, (6) Canon à ions, (7) Diagnostic thermique de surface (TDS), (8) Gauges de pression, (9) Un système de pompage, (10) Une source infrarouge plus un FTIR

1.2.2 Système d'étuvage

Dans une enceinte, il y a toujours un flux permanent de dégazage où les molécules sont évacuées par pompage. Certaines molécules ou atomes sont adsorbés sur les surfaces. Les gaz adsorbés sur les parois vont désorber et augmenter la quantité de gaz à pomper. Ces gaz ou vapeurs ont pu être adsorbés lors de la remise à la pression atmosphérique, puis libérés au fur et à mesure du pompage. Les gaz sont adsorbés sur les surfaces par physisorption et chimisorption. Les particules physisorbées quittent facilement les surfaces et ne posent pas de problème. Par contre, les particules chimisorbées désorbent lentement. Le taux de désorption des gaz chimisorbés dépend de la température des surfaces. Lorsque la température augmente, ce taux s'accroît de manière exponentielle. La désorption de la vapeur d'eau sur du métal est très lente et importante. C'est pourquoi il est nécessaire d'étuver à haute température pour désorber ces molécules. Les phénomènes de dégazage sont donc causés par les désorptions. Le taux de dégazage limite alors la pression dans l'enceinte. Il est ainsi indispensable d'étuver pour dégazer les molécules des parois.

Avant étuvage

Le dégazage est également fonction des matériaux utilisés et de leurs traitements (usiné, poli, dégraissé, étuvé). Par conséquent, nous allons estimer le taux de dégazage et le comparer à celui évalué par le constructeur. Cela nous permettra par la suite de juger s'il y a nécessité d'effectuer un étuvage. Nous commençons d'abord par calculer le taux de dégazage T . La pression limite dans l'enceinte était à cette période de 9×10^{-9} mbar soit 6.75×10^{-9} torr. Le taux de dégazage s'évalue par la formule :

$$T = \frac{P \times D_v}{S} \quad (1.1)$$

avec D_v le débit volume de la pompe turbomoléculaire soit 900 l.s^{-1} et S la surface de l'enceinte. La surface est estimée à 1.42 m^2 . Nous obtenons un taux de dégazage de $4.7 \times 10^{-10} \text{ torr.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Le constructeur affirme un taux de dégazage inférieur à $2 \times 10^{-10} \text{ torr.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ pour de l'acier inoxydable et une durée de pompage de 24 heures. Les taux sont de même ordre de grandeur. Mais, il serait nécessaire d'effectuer un étuvage plus poussé pour que ce taux soit encore plus faible. Nous avons également réalisé une analyse par spectrométrie de masse à l'aide du quadropole de masse (QMS) pour constater ensuite les effets de l'étuvage sur les molécules présentes dans l'enceinte (voir fig.1.2).

Nous remarquons la prédominance des molécules d'eau (masse 18) dans ce spectre.

Après étuvage

L'étuvage est réalisé pendant deux jours avec une température avoisinante de 100°C suivant les endroits de l'enceinte. L'étuvage a permis de réduire la pression limite dans

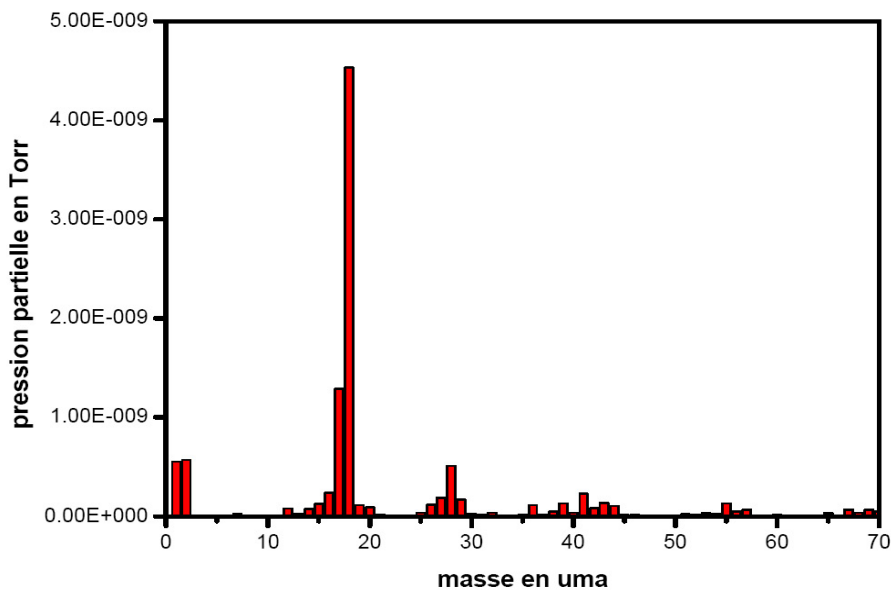


FIG. 1.2 – Spectre de masse avant étuvage

l'enceinte qui est maintenant de 3.4×10^{-10} mbar soit 2.55×10^{-10} torr. Le taux de dégazage est alors de $1.8 \times 10^{-11} \text{ torr.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Ce taux est largement inférieur à celui préconisé par le constructeur ce qui nous montre que nous travaillons maintenant dans des conditions bien meilleures. Les effets de l'étuvage sont-ils visible sur le spectre ? Nous constatons sur la figure (1.3) une forte diminution de pression des molécules. Les principales molécules restantes sont H_2 (masse 2), H (masse 1), F (masse 19), N_2 (28). Les autres molécules ont été dégazées lors du chauffage des parois. Le chauffage a aussi permis de réduire la vapeur d'eau qui n'est plus majoritaire. Nous en déduisons que l'eau est le principal polluant qui augmente le taux de dégazage. Il est ainsi indispensable d'étuver pour désorber la vapeur d'eau chimisorbée sur le métal. Par contre, la température d'étuvage n'est pas suffisante pour désorber les particules restantes. Pour se débarrasser complètement de l'eau, il aurait fallu étuver plus longtemps. Mais, nous ne l'avons pas fait, notre but étant d'accroître la sensibilité de mesure sur H et H_2 . Il faut noter aussi qu'avant chaque ouverture de l'enceinte, il faut faire une entrée d'air (azote) pour prévenir la condensation de l'eau sur les parois internes de l'enceinte.

1.3 Source d'atomes H ou D.

L'hydrogène et le deuterium atomique sont produits dans deux jets séparés pompés différentiellement de telle sorte que la pression ne puisse excéder 10^{-9} mbar dans l'enceinte principale quand les jets fonctionnent. Chaque source se compose d'un tube de quartz, refroidi à l'air comprimé et à l'eau, placé dans une cavité micro-onde alimentée par un générateur de fréquence 2.45 GHz (voir section 2.2). La puissance micro-onde est délivrée par un magnétron, puis transmise au gaz via une structure excitatrice adéquate,

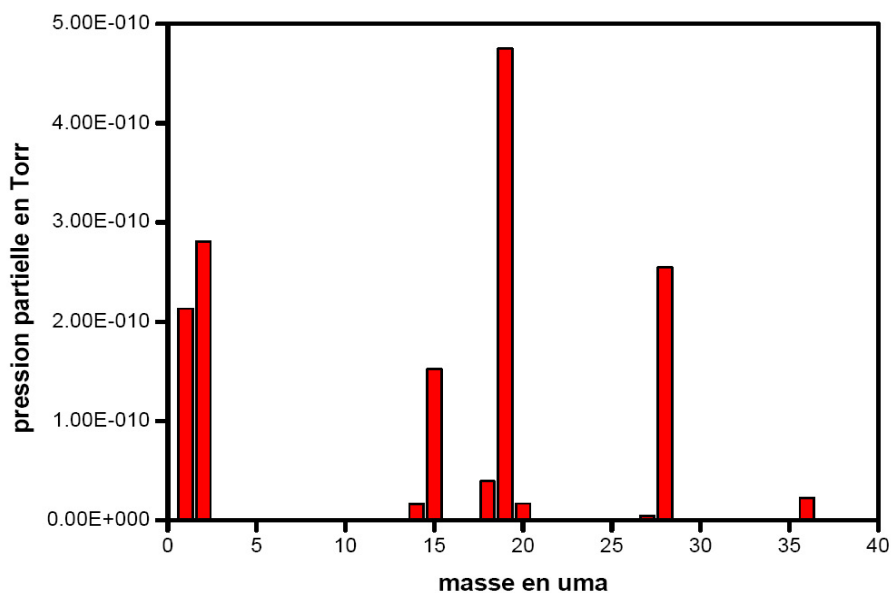


FIG. 1.3 – Spectre de masse après étuvage

appelée surfatron car elle génère une onde de surface qui dissocie la molécule H_2 ou D_2 . Le surfatron (fig.1.4), est un exciteur qui couple la puissance micro-onde au plasma par l'intermédiaire d'un guide (coupleur bidirectionnel dB 40) de section circulaire adapté à la fréquence d'excitation et dans lequel on peut faire passer une puissance relativement élevée (300 watt dans notre cas). Les faces d'entrée et de sortie de la cavité ont un diamètre de 6.5 mm et le tube 6 mm pour laisser s'écouler l'air. La décharge a un rendement de dissociation $2H : H_2$ qui peut atteindre 90% avec un flux de 10^{14} atomes/seconde. Elle fonctionne à des pressions de l'ordre de 0.8 à 2 mbar. La pression est mesurée par une jauge de type Baratron en amont de la décharge. Le gaz entre sous forme atomique dans l'accommodateur, qui peut être refroidi à 20 K au niveau de la première chambre (premier étage). Des flux de $10^{13} \text{ atomes.cm}^{-2}.s^{-1}$ sont typiquement obtenus. La figure (1.5) nous montre un schéma général de la partie jet atomique. On peut la séparer en trois parties principales :

1. Dissociateur
2. Transport du gaz
3. Accommodateur

1.4 Dissociateur

Il y a beaucoup de publications au sujet des techniques de la dissociation de l'hydrogène moléculaire dans la littérature. Elles discutent des problèmes spécifiques liés à diverses techniques d'excitation. La plus fréquente concerne les jets thermiques d'atomes d'hydrogène produits dans des décharges utilisant la puissance radiofréquence ou micro-onde.

Nous employons dans notre expérience une cavité de fabrication commerciale (SAIREM) opérant à 2450 mégahertz. La cavité, montré en figure (1.4), est de diamètre interne 21.6 mm, se compose d'un conducteur externe (CE) de longueur 30 mm et d'un conducteur interne (légèrement plus long) (CI) de diamètre externe 16.7 mm. Le tube où se produit la décharge est en quartz. Il est inséré coaxialement dans le CI et la décharge se produit pour une distance d'environ 30 mm entre l'extrémité du CE et un gap s'adaptant étroitement au dessus de la fin du CI.

La cavité est accordée capacitivement en changeant la longueur du gap (en déplaçant verticalement le plongeur). Un coupleur (petit disque) est placé à l'extrémité du câble coaxial rigide, perpendiculairement au tube de quartz. La distance disque-tube est réglable. Ces deux réglages permettent d'adapter l'impédance du dispositif et d'optimiser aussi le surfatron pour que la puissance d'entrée soit totalement absorbée par le plasma. Ils permettent aussi d'éviter qu'une puissance réfléchie trop grande ne viennent endommager le magnétron. La décharge est amorcée avec une étincelle basse fréquence haute tension. Une série de tubes à décharge de différents diamètres a été essayée. Un meilleur rendement de dissociation est obtenu si on utilise un tube de quartz de diamètre interne de 4 mm. Un mauvais refroidissement inhérent à cette géométrie entraîne des températures de fonctionnement du tube de quartz élevées et a comme conséquence la détérioration irréversible du tube après quelques heures. Les tubes détériorés ont invariablement montré des dépôts de films de couleur brune, évaporé du tube en téflon qui prolonge le tube de quartz (voir fig.1.5). Les surfaces pouvaient être nettoyées en plongeant les tubes de téflon et de quartz dans un bain d'acide nitrique de forte concentration, pendant plusieurs heures. Cependant, la seule manière d'enlever complètement le film était de laver le tube avec de l'acétone, un alcool puis rincer à l'eau permutée. Dans notre système actuel la lampe à décharge est refroidie de deux façons, comme montré dans la figure 1.5, en utilisant l'eau comme liquide réfrigérant pour le bloc de cuivre de la cavité micro-onde. Un refroidissement additionnel est obtenu en injectant de l'air comprimé dans la cavité qui s'échappe par le gap. Typiquement la décharge opère à une pression de 0.5 torr pour H et 0.8 torr pour D en utilisant une puissance micro-onde de 80 W. On obtient un degré de dissociation de l'ordre de 50% pour H et 80% pour D jusqu'à quelques torr. Nous employons un tube de quartz de diamètre interne 4 mm et de 2 mm d'épaisseur. Un tube de transport coudé (en téflon) sert à transporter les atomes jusqu'à l'accommodateur.

1.5 Transport du gaz

Un tube flexible de téflon relie à angle droit le dissociateur à l'accommodateur. Cette géométrie est choisie pour éviter que la lumière de la décharge ne crée des effets parasites de type photo électrique sur la surface étudiée. Nous présentons en annexe (B) un modèle phénoménologique simple décrivant un écoulement de Knudsen d'atomes à travers un tube

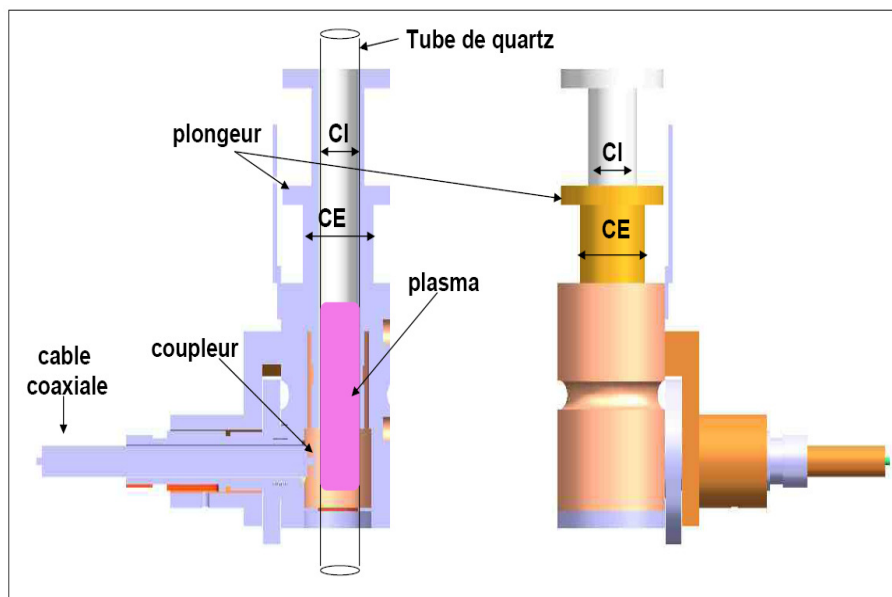


FIG. 1.4 – Schéma du surfatron

en présence de la recombinaison en surface. Ce modèle permet une évaluation des pertes par recombinaison. Pour simplifier, les deux derniers centimètres du tube de téflon sont censés représenter l'accommodateur et seront considérés à la même température que le tube dans notre montage inspiré de Walraven & Silvera (1982). Ce modèle est très utile pour la conception du montage car il tient compte de l'effet de la recombinaison lors du transport du gaz, ce qui est le facteur limitant le taux de dissociation.

1.6 Accommodateur

Le refroidissement des atomes H est important pour être plus proche des conditions physique du MIS ($T_g \sim 100\text{K}$, Williams & Herbst (2002)). Le refroidissement des molécule H_2 est indispensable pour discerner les molécules excitées provenant de la surface de celles provenant de la partie non dissociée du jet.

Quand les atomes H quittent le tube de téflon ils entrent dans la partie accommodateur (schéma 1.5). Son but est de refroidir le gaz afin qu'il jaillisse approximativement à la température de la surface formant l'accommodateur, sans recombinaison. Un bloc d'aluminium est fixé à une tête froide cryogénique de 2 W refroidie à l'aide d'un compresseur d'hélium à cycle fermé (voir section 1.7).

Le bloc en aluminium mesure 100 mm de longueur est percé à un diamètre de 8 mm pour recevoir le tube en téflon. Son but est de refroidir translationnellement les atomes de H émergeant chauds de la source à décharge jusqu'à des températures avoisinant 10 K et de s'assurer également que le H_2 non dissocié mais rovibrationnellement excité émergeant aussi de la source est thermalisé par des collisions avec les parois du tube (Perry et al. (2002)). Dans notre cas nous avons choisi de détecter la formation de HD formé sur le surface par

la recombinaison de deux jets atomiques indépendants. De cette façon nous ne sommes pas gêné par le H_2 résiduel excité dans la source. La tête froide abaisse la température du tube en aluminium à environ 20 K, mesurée par une diode silicium. L'aluminium est choisi comme matériau pour l'accommodateur car la probabilité de recombinaison sur sa surface d'oxyde d'aluminium est connue pour être très faible aux températures inférieures à 100 K (Toennies et al. (1979), Koch et al. (1999)). Il est à noter que cette probabilité augmente rapidement avec l'augmentation de la température.

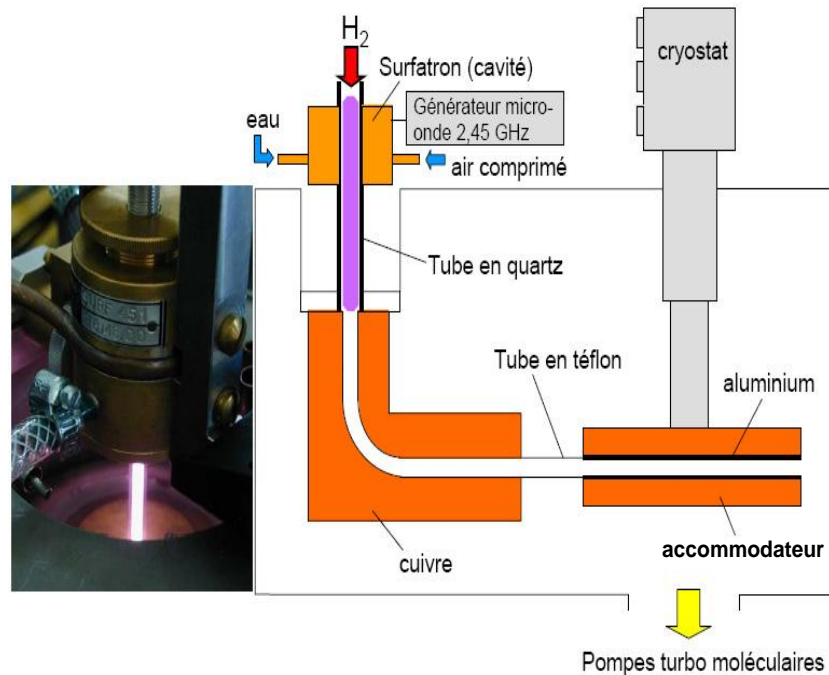


FIG. 1.5 – Schéma montrant la décharge, le tube de transport et l'accommodateur

1.7 Têtes froides cryogéniques

Pour refroidir les faisceaux d'atomes ainsi que l'échantillon, des têtes froides cryogéniques sont utilisées. Chaque tête est refroidie par un cycle de compression - détente d'Hélium en circuit fermé, de marque ARS (**A**dvanced **R**esearch **S**ystems). Les détendeurs qui refroidissent les faisceaux d'atomes H et D sont du modèle DE 202 (capacité de refroidissement 0.5 W à 10 K et 2.5 W à 20 K et à 60Hz). Le détendeur sur lequel l'échantillon est monté est un modèle DE 204 (capacité de refroidissement 2 W à 10 K et 9 W à 20 K et à 60 Hz). La paire de têtes froides (modèle DE 202) est animée par un compresseur 1.7 KW unique. La tête froide (modèle DE 204, fig.1.6) utilise à elle seule un compresseur identique.

Les trois têtes se composent de deux étages de refroidissement. Le premier étage est

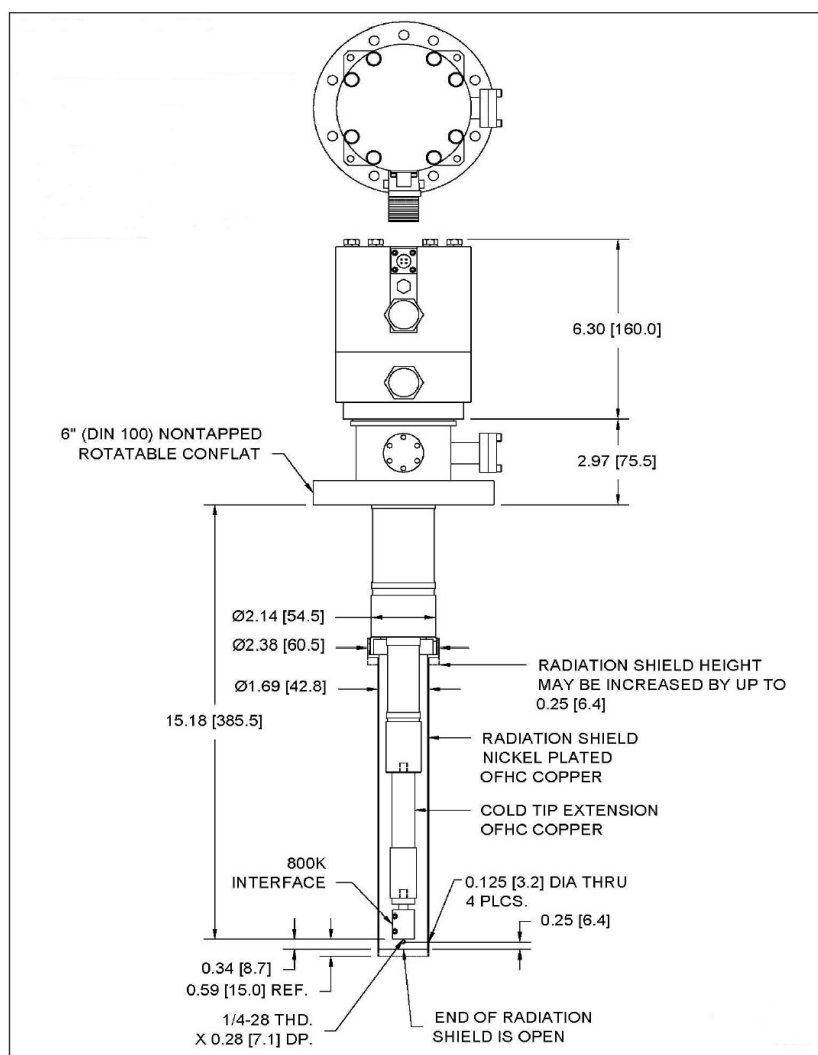


FIG. 1.6 – Détendeur sur lequel l'échantillon est monté, Displex DE 204, montrant l'interface 800 K au bout

refroidi à 30-35 K en détendant l'hélium comprimé selon le schéma de principe de Gifford McMahon. Le deuxième étage, monté en série sur le premier étage, est refroidi selon un principe semblable. Il permet de refroidir à environ 6 K (4.2 K en principe mais augmenté par la présence de l'interface 800 K, cf. sec.1.10.2). Les températures sont mesurées en utilisant une diode silicium, un thermocouple de type E et un thermocouple type Au/Fe.

1.8 Spectromètre de masse quadrupolaire (QMS)

Nous utilisons un spectromètre de masse à quadrupole (QMS) de marque (**Hide**n). Il est constitué d'une tête permettant d'ioniser le gaz grâce aux électrons émis par un filament, d'une zone de transmission constituée de quatre longues barres métalliques (voir figure 1.7) et d'un collecteur fonctionnant en mode comptage et délivrant un signal directement numérisé. Deux barres opposées sont alimentées par la somme d'une tension

continue plus une tension haute fréquence et les deux autres par l'inverse de cette somme (voir schéma 1.7). Pour une fréquence donnée, une seule masse peut parvenir au collecteur d'ions. La trajectoire de tous les autres ions se termine en spirale sur les barres. Les barres servent donc de filtre de masse car elles ne laissent passer qu'une masse définie. L'instrument est piloté par un logiciel très complet permettant de régler les paramètres d'acquisition, de visualiser les données et de les enregistrer. Le QMS peut permettre de suivre l'évolution de la pression partielle en fonction du temps pour une ou quelques masses définies à l'avance, ou bien permettre de mesurer l'importance relative des masses composant le gaz résiduel (constitution d'un spectre de masse). Cette dernière option permet entre autre de contrôler la qualité du vide. Nous avons à notre disposition, deux alimentations haute fréquence différentes pour le QMS. La première a une étendue de mesure jusqu'à la masse atomique 300 (QMS HAL IV 301) tandis que l'autre permet de mesurer jusqu'à la masse 50 (QMS HAL IV 51) avec une meilleure résolution en masse.

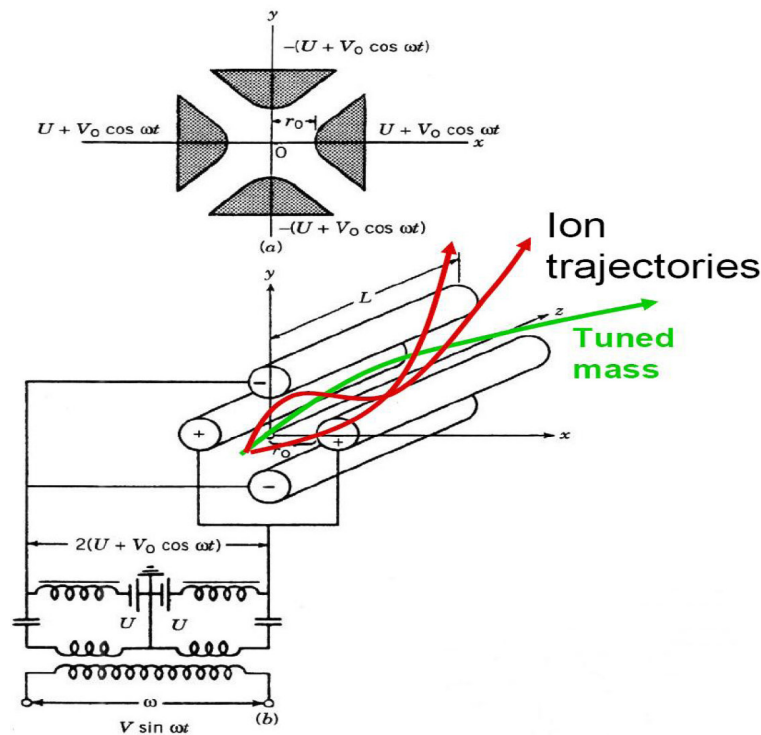


FIG. 1.7 – Spectromètre a quadrupole de masse (QMS)

Le QMS aura trois utilisations :

1. mesurer les gaz résiduels
2. mesurer le taux de dissociation dans les jets atomiques
3. mesurer la quantité de molécules d'une masse donnée désorbées d'une surface

1.9 Détection REMPI et spectrométrie de masse à temps de vol (TOF)

1.9.1 Principe de la technique REMPI

Le processus REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) utilisé ici a pour but d'évaluer l'énergie interne des molécules désorbant d'une surface qui simule les grains de poussières dans le MIS. Pour sonder les molécules se trouvant dans un état rovibrationnel donné, elles sont ionisées sélectivement, par utilisation d'un faisceau laser ultraviolet (UV), en passant de façon résonante par l'intermédiaire d'un état électronique excité (voir fig.1.8). En raison du principe d'incertitude il est possible d'exciter une molécule pendant une courte période dans un état d'énergie qui n'est pas habituellement disponible, c.à.d. dans un niveau virtuel. Le processus REMPI que nous utilisons est à deux photons pour exciter via un niveau virtuel et un photon supplémentaire pour ioniser des molécules à partir des niveaux rovibrationnels (noté REMPI 2+1). Ces niveaux virtuels sont de très courte durée de vie ($\sim 10^{-15}$ s) et si la molécule n'est pas retournée à l'état fondamental, elle sera excitée par un second photon vers un niveau plus élevé. Pour ce faire, l'intensité du laser doit être assez élevée pour que deux photons soient absorbés pendant la durée de vie du niveau virtuel. Dans ce processus deux photons excitent une molécule H_2 d'un niveau du fondamental, $X^1 \Sigma_g^+$, jusqu'au niveau électronique de résonance $E, F^1 \Sigma_g^+$, ~ 12.4 eV au-dessus du niveau fondamental. Un troisième photon ionise la molécule H_2 (Pozgainer et al. (1994)). La focalisation procure la densité de photons suffisante pour que le processus de REMPI se produise. Une densité de puissance d'environ 0.7 GW/cm² suffisante pour générer des photons REMPI est obtenue avec une lentille de focale 35 cm.

Alors qu'il n'y a pas de règle de sélection pour le changement de nombre quantique de vibration v durant l'excitation électronique, la variation du nombre quantique de rotation j doit être $\Delta j = 0, \pm 2$ pour la transition à deux photons.

La notation couramment utilisée pour décrire les transitions prend en compte les variations de j et de v . Si v_i représente l'état vibrationnel de la molécule dans le fondamental, v_f l'état vibrationnel dans l'état excité, pour $\Delta j = 0$ on note la transition de branche Q, $Q_j(v_f, v_i)$. De même, la transition $\Delta j = -2$ correspond à la transition de branche O $_j(v_f, v_i)$ et $\Delta j = +2$ à la transition de branche S $_j(v_f, v_i)$. Lors de nos études, nous utilisons les transitions Q $_i(0,0)$ car les transitions de la branche Q sont approximativement trente fois plus fortes que les transitions des branches O et S dans le cas du REMPI(2+1) (Pozgainer et al. (1994)).

Une excitation REMPI (1+1) ou à (3+1) photons peut également être employée, via les états $B^1 \Sigma_u^+$ et $C^1 \Pi_u$. Dans le premier cas la méthode nécessite des photons VUV à 105 nm, dans le second une puissance de laser très élevée à 315 nm.

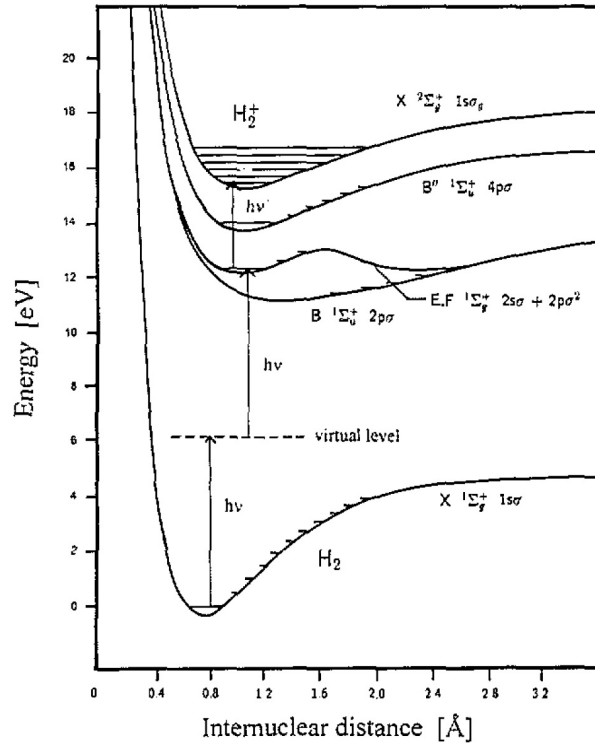


FIG. 1.8 – Courbes d'énergies potentielles pour quelques états électroniques de H_2 et H_2^+ , utilisées dans nos expériences REMPI

1.9.2 Principe du spectromètre (TOF)

Dans la figure 1.9, nous montrons un schéma de l'appareil. Le spectromètre est divisé en quatre régions. Les molécules neutres désorbées de la surface sont ionisées par des photons UV dans la région 1 (zone d'ionisation). Elles sont extraites par un champ électrique statique \vec{E}_1 et accélérée dans la région 2 (la zone d'accélération) par le champ \vec{E}_2 . Elles progressent librement à vitesse constante dans la région 3 (la zone de vol) puisqu'elles ne subissent aucun champ électrique le long de l'axe du spectromètre. Dans le cas où elles avaient une composante transversale de leur vitesse initiale v_0 , les champs \vec{E}_1 puis \vec{E}_2 permettent de les ramener vers le détecteur. un léger champ électrique \vec{E}_4 est appliqué entre la grille de sortie qui limite la zone de vol et la face d'entrée des galettes de micro canaux (MCP).

Les ions produits par le processus REMPI sont détectés par un spectromètre de masse à temps de vol -TOF-(figure 1.9) basé sur la concept de Wiley-McLaren à deux champs (Wiley & McLaren (1955)). Toute molécule de H_2 , HD ou D_2 qui désorbe de la cible est ionisée par le laser pour former des ions H_2^+ , HD^+ ou D_2^+ , dans la zone d'ionisation entre le porte échantillon (porté à la masse) et la grille portée à un potentiel de -500 V (zone d'extraction). Les ions extraits passent la grille et entrent ensuite dans la zone d'accélération où ils sont accélérés par un champ électrique de 1500 Volt. Il pénètrent ensuite dans le tube de vol libre dans lequel les ions ne sont soumis à aucun champ

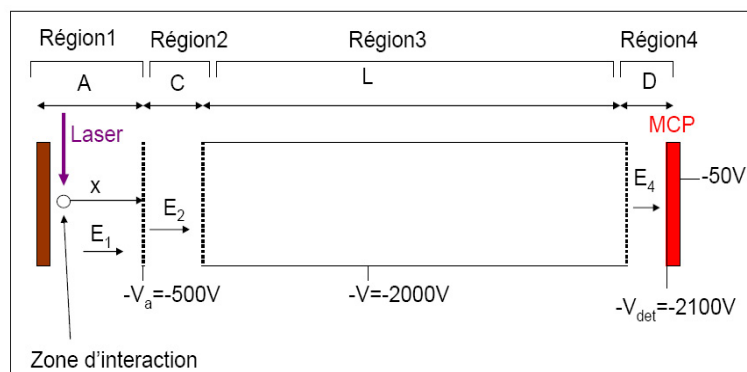


FIG. 1.9 – Schéma du spectromètre de masse à temps de vol

(potentiel constant de -2000 Volt), jusqu'à atteindre le détecteur (deux galettes de micro-canaux "MCP" de chez Hammamatsu). Celles-ci sont portées à un potentiel de -2100 Volt sur sa partie avant et -50 Volt sur sa partie arrière pour collecter les électrons créés par l'impact des ions sur l'entrée des MCP (voir schéma 1.9). L'intervalle de temps entre l'impulsion laser et le signal de détection d'ion dépend de la masse de l'ion, d'où le nom de ce type de spectromètre. L'intervalle de temps nécessaire à H_2^+ pour traverser le spectromètre est facilement calculé (voir en annexe C), par conséquent le temps de vol peut être réglé pour gérer le signal issu de ces ions.

Le faisceau laser UV focalisé entre dans la chambre à vide par une fenêtre en quartz de qualité optique poli et traitée anti-reflet pour réduire la diffusion de photons parasites vers le spectromètre de masse à temps de vol. En effet tous les photons UV diffusés qui frappent la surface de la chambre à vide peuvent libérer des photoélectrons qui peuvent contribuer à ioniser des molécules de gaz dans la chambre, augmentant ainsi le signal de fond et pouvant cacher le signal de REMPI. Ce même signal pourrait à long terme endommager les galettes de micro-canaux. Pour réduire le nombre de photoélectrons produits, une série de cloisons (baffles optiques) est placée à l'intérieur de la chambre à vide. Un ensemble semblable de cloisons guide le faisceau hors de la chambre après qu'il ait traversé la région d'ionisation.

1.9.3 Système de lasers

La source d'ionisation des produits de la réaction est un laser à colorant UV pulsé. En accordant la longueur d'onde du laser à l'énergie d'un état rovibrationnel particulier, la population des molécules formées dans cet état peut être sondée.

La première énergie d'ionisation de H_2 est à 15.55 eV. La manière la plus facile d'atteindre cette énergie est d'employer l'ionisation par résonance multi-photonique ou le REMPI décrit précédemment (comme par exemple Rinnen et al. (1991), Pozgainer et al. (1994)).

Des photons dans la gamme $200-220$ nm sont nécessaires pour l'ionisation par résonance

multi-photonique (2+1) de la molécule H_2 (figure 1.8). Cette longueur d'onde est produite en pompant un laser à colorant accordable (**quantel TDL90**) avec la deuxième harmonique d'un laser de Nd :YAG pulsé (**quantel 980**). Ce dernier délivre des impulsions de durée 8 ns avec une fréquence de répétition de 20 Hz. Dans le laser à colorant on utilise un mélange de deux colorants (Rhodamine 610 et Rhodamine 640) pour produire un rayonnement fondamental à 612 nm. Les photons du laser à colorant sont ensuite doublés en fréquence dans un cristal de KDP (voir le schéma 1.10) puis mélangés après avec le faisceau fondamental résiduel dans un cristal de BBO pour produire la troisième harmonique du fondamental qui donne des photons de longueur d'onde 204 nm. Les caractéristiques du laser à colorant donnent une largeur spectrale de 0.08 nm dans le fondamental. Un prisme de Pellin-Broca est utilisé pour séparer le faisceau UV à 204 nm des faisceaux à 306 et 612 nm et de n'envoyer ainsi que le faisceau UV vers le centre de la chambre à vide. L'énergie du faisceau laser à 204 nm est d'environ 10-20 mJ/pulse. Le faisceau est focalisé au centre de la région source du spectromètre de masse TOF, par une lentille de focale 35 cm dans l'UV, en un point situé à environ 5 mm en avant de l'échantillon.

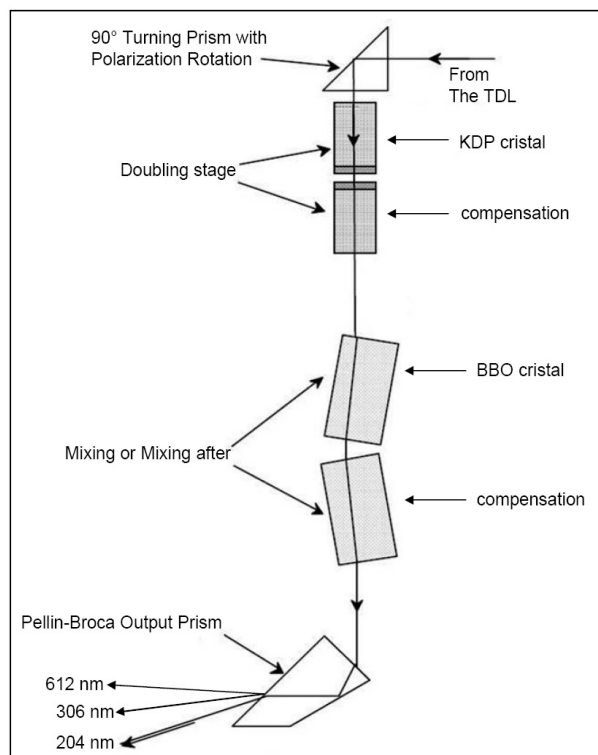


FIG. 1.10 – Schéma montrant la partie doublage et triplage du laser à colorant ainsi que le prisme Pellin-Broca

Lorsque le laser à colorant est balayé en longueur d'onde, de façon à atteindre différents niveaux rovibrationnels des molécules, il est nécessaire d'ajuster en angle les deux cristaux. Cette opération est réalisée grâce à un dispositif de suivi (tracking) en puissance qui optimise en permanence les angles des deux cristaux (phase matching). De même le prisme de Pellin-Broca est équipé d'un dispositif de tracking de façon à ce que le faisceau UV

conserve une direction constante dans l'enceinte principale.

1.9.4 Électronique et acquisition de données

Le signal issu des galettes de micro-canaux du spectromètre de masse à temps de vol est amplifié, selon son niveau, en utilisant une électronique de comptage ou une électronique analogique de type Boxcar. Nous venons d'acquérir récemment un oscilloscope numérique rapide qui comportera ces deux modes d'acquisition ainsi que des fonctions très évoluées de traitement du signal en temps réel.

1.9.5 Obtention d'un spectre REMPI

Pour déterminer la population d'un état donné fig(1.11), nous effectuons un balayage en longueur d'onde (vitesse : 0.002 nm/sec) autour de la transition visée. A l'aide d'un boxcar (**Stanford Research System SR 250**) on cale une porte temporelle de 50 ns sur le signal des molécules ionisées. Le signal est restitué sous forme de tension continue à un convertisseur analogique-numérique (**SR 245**) qui a l'avantage d'être déclenché sur le Q-Switch du **YAG**. Le signal est récupéré à travers une liaison série via un logiciel d'acquisition **SR 272**.

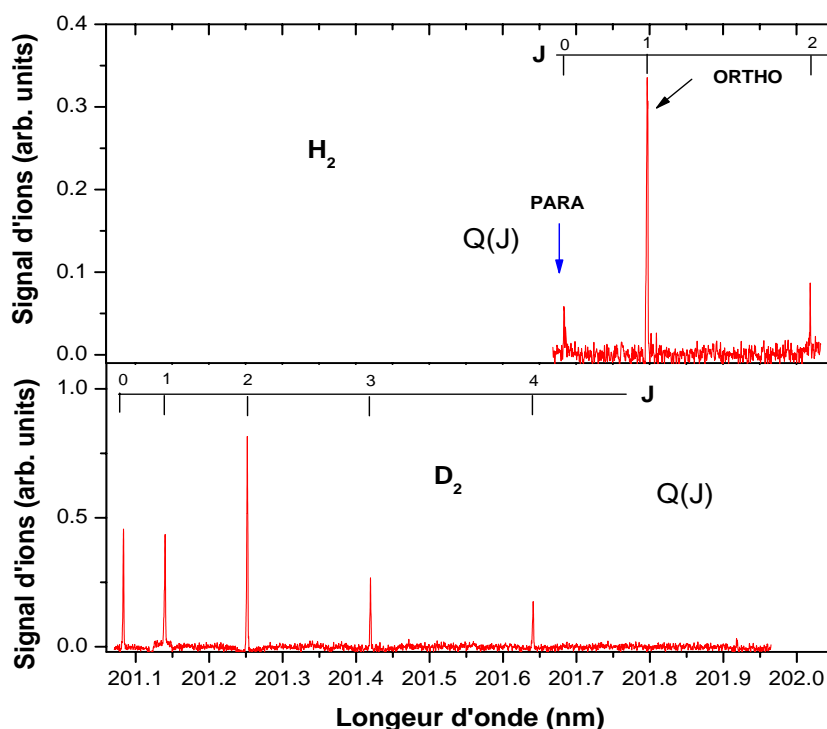


FIG. 1.11 – Spectre de population pour H_2 des gaz résiduels à température ambiante et D_2 du jet moléculaire aussi à température ambiante. On peut y voir, pour H_2 de gauche à droite les transitions $Q_0(0,0)$, $Q_1(0,0)$ et $Q_2(0,0)$ et pour D_2 aussi de gauche à droite $Q_0(0,0)$, $Q_1(0,0)$, $Q_2(0,0)$, $Q_3(0,0)$ et $Q_4(0,0)$

1.10 Porte échantillon

Les cibles utilisées dans l'expérience de la poussière cosmique doivent être montées de manière qu'elles puissent être aussi chauffées à des températures élevées avant utilisation. Il faut en effet enlever toutes les espèces physisorbées ou chemisorbées sur leurs surfaces, pour travailler dans des conditions propres. Une température de 1400 K est en principe nécessaire. Pour l'instant notre porte échantillon ne peut être chauffé que jusqu'à 800 K à l'aide de l'interface décrite ci-dessous.

Le porte échantillon peut être également refroidi à des températures inférieures à 10 K.

1.10.1 Thermométrie à basses et hautes températures

Ce qui suit est une brève explication de la thermométrie utilisée pour mesurer la gamme de hautes et basses températures. Aucune sonde n'est précise sur toute la gamme de température que nous voulons mesurer : 10K à 800K. Quelques sondes sont plus précises à basse température et quelques sondes le sont à température élevée. Sur l'interface 800 K seuls des thermocouples et des diodes RTD de platine peuvent survivre. La plupart des autres diodes, telles que des diodes silicium, seraient endommagées. Les seules sondes utilisées pour mesurer les hautes températures sont les thermocouples type AuFe/Cr 0.07%, les thermocouples type E et les résistances de platine RTD.

Pour mesurer la température sur notre surface nous avons choisi d'utiliser un thermocouple type AuFe/Cr 0.07%, car ce type de thermocouple est très précis à température cryogénique. Pour mesurer les hautes températures nous avons utilisé un thermocouple type E, les deux sont situés sur la partie chaude (voir fig.1.6).

Pour mesurer la température sur la partie froide en amont de l'interface 800 K, nous avons utilisé une diode silicium, car cette dernière est très fragile aux gammes de températures élevées > 475 K.

1.10.2 Interface 800 K

L'interface contient une barre de saphir qui agit en tant qu'interrupteur thermique. L'interrupteur thermique protège le cryogénérateur contre la chaleur excessive qui pourrait l'endommager quand le chauffage de la surface est effectué à température élevée. La partie basse de l'interface se réfère à la partie froide "cold stage" (voir la Figure 1.12). La partie supérieure est désigné sous le nom de la partie chaude "hot stage". L'interrupteur thermique s'ouvre à des températures de 200 K à 350 K en fonction de la température de la partie froide. Pour des températures au-dessous de 200 K, l'interrupteur thermique est fermé. La position fermée a comme conséquence une différence minimale en température (typiquement 1-2K) entre l'échantillon et le refroidisseur. L'interrupteur

s'ouvre aux températures au-dessus de 350 K. Ceci permet à la partie froide de rester au-dessous de 350 K tandis qu'on chauffe la partie chaude.

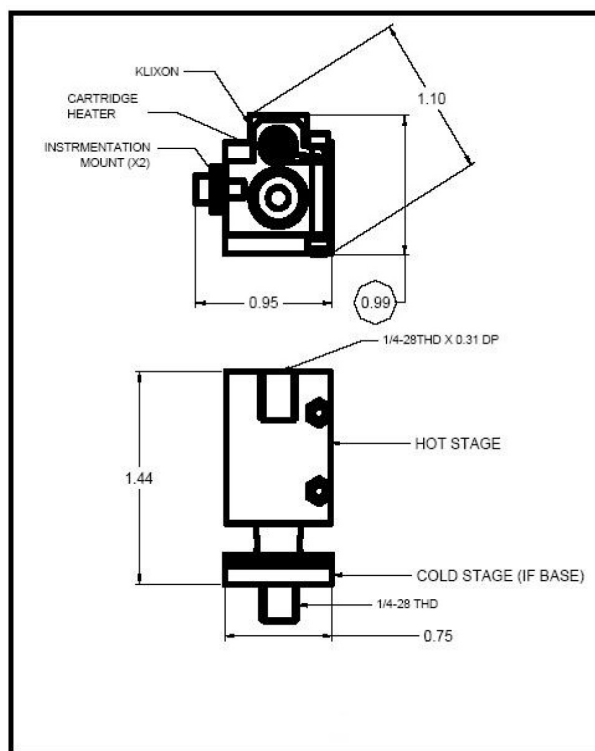


FIG. 1.12 – Interface 800 K

Les caractéristiques typiques de chauffage de l'interface 800 K sont illustrées sur la figure 1.13 (carré rouge pour la partie chaude, triangle bleu pour la partie froide de l'interface). La pente de la courbe de chauffage est plus haute au-dessous de 200 K parce que l'interrupteur thermique est fermé. Au-dessus de 200 K l'interrupteur thermique commence à s'ouvrir et la pente est négative jusqu'à ce que la différence de la température entre partie chaude et froide devienne assez significative pour augmenter le transfert thermique.

Le temps de chauffage de 5 K à 800 K est approximativement 1 heure et le temps de refroidissement de 800 K à 5 K est approximativement 80 minutes avec le détendeur type DE-204.

1.11 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le dispositif expérimental que nous avons développé à l'Université de Cergy-Pontoise. Pendant toute la durée de construction et de tests nous avons dû modifier et améliorer quelques systèmes ou appareils jusqu'à atteindre les résultats voulus.

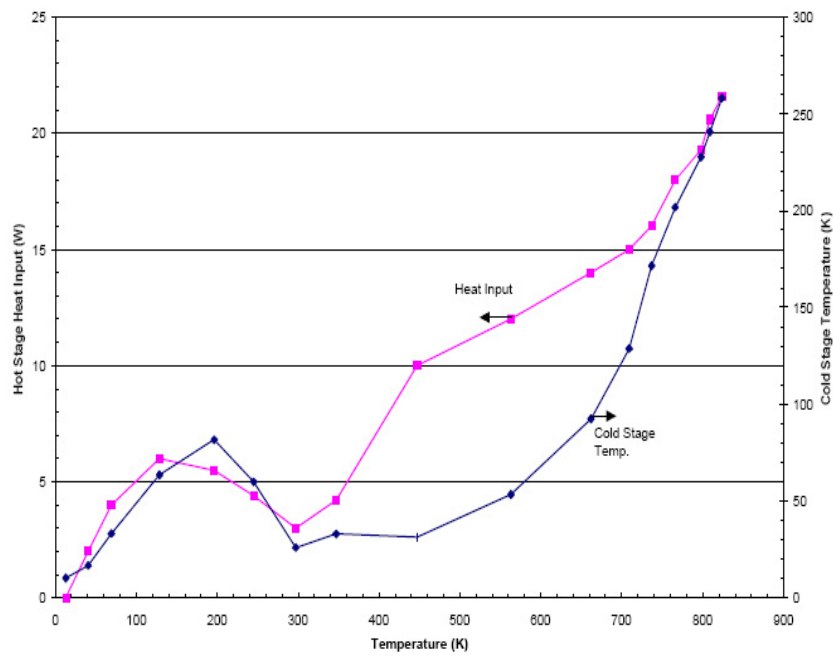


FIG. 1.13 – Variation de température du porte échantillon, étage froid et interface 800 K

Chapitre 2

Etude de la source d'atomes

2.1 Introduction

L'étude que nous présentons dans ce chapitre a pour objet la caractérisation d'une source d'hydrogène atomique créée par plasma micro-onde. L'intérêt porté aux sources d'atomes H est ancien, et relève de disciplines aussi différentes que la physique nucléaire, la chimie radicalaire, la dynamique des réactions gaz surfaces,.. etc. Dans notre cas on utilisera cette source pour étudier la formation de la molécule d'hydrogène par recombinaison de deux atomes H et D sur des surfaces d'intérêts astrophysique.

2.2 Création de l'onde de surface

Le dissociateur est une structure à trois milieux coaxiaux (air-quartz-plasma) dans lesquels se propagent les ondes électromagnétiques (voir figure 2.1). En l'absence de plasma, des modes dits mode de guide peuvent se propager lorsque le diamètre du cylindre métallique (2d) est supérieur à une valeur critique dépendant de la fréquence de l'onde. En présence du plasma, c'est à dire d'une certaine densité électronique dans le tube à décharge, la propagation des modes de guide est altérée, et de nouveaux modes propres aux plasmas peuvent apparaître : dans notre dispositif expérimental, le diamètre du cylindre métallique (40 mm) a été choisi de manière à "couper" les modes de guide, afin de ne permettre la propagation que du seul mode plasma TM_{00} , appelé onde de surface car les composantes du champ électrique dans le plasma sont minimales au centre et maximales à l'interface plasma diélectrique. Comme tous les modes plasma, l'onde de surface ne peut se propager que lorsque la densité électronique dans le plasma est supérieure à une valeur critique, ce que l'on traduit en première approximation par la relation : $w_p \geq w\sqrt{1 + \epsilon_v}$, où w est la pulsation de l'onde électromagnétique, ($f = \frac{w}{2\pi} = 2.45GHz$), ϵ_v , est la permittivité relative du tube à décharge (3.78 pour la silice), et w_p est la pulsation dans le plasma électrique qui s'exprime par :

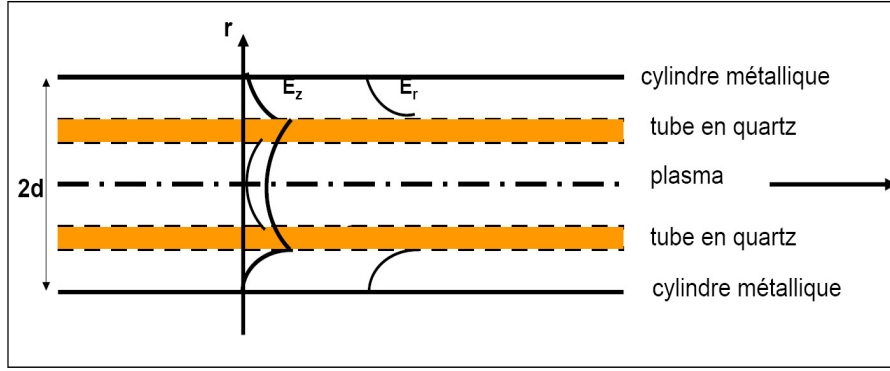


FIG. 2.1 – Profil radial des composantes radiales (E_r) et longitudinales (E_z) du champ électrique

$$w_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.1)$$

n_e étant la densité électronique, e et m_e , la charge et la masse de l'électron et ϵ_0 la permittivité du vide.

2.3 Définition des caractéristiques de la décharge

On définit communément trois paramètres caractéristiques du plasma, qui ne sont pas indépendants les uns des autres.

1. ν , la fréquence de collision élastique électron-neutre pour le transfert de la quantité de mouvement, qui traduit la facilité qu'ont les électrons libres du plasma d'acquérir de l'énergie dans le champ électromagnétique. Ceci revient à dire que ν caractérise le pouvoir d'absorption de l'onde par le plasma considéré comme un diélectrique, ν est définie par :

$$\nu = N \langle \sigma(\epsilon) \cdot v_e \rangle = N \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^{+\infty} \sigma(\epsilon) f(\epsilon) \epsilon d\epsilon \quad (2.2)$$

où N est la densité des neutres, σ , la section efficace de collisions électroniques élastiques, ϵ et v_e sont respectivement l'énergie et la vitesse des électrons ¹. La fonction de distribution en énergie des électrons $f(\epsilon)$ est définie par la condition de normalisation suivante :

$$\int_0^{+\infty} \sqrt{\epsilon} f(\epsilon) \epsilon d\epsilon = 1 \quad (2.3)$$

2. θ , la puissance nécessaire au maintien d'un électron dans la décharge :

¹Il convient ici de tenir compte, dans le calcul de ν , du fait que nous sommes en présence d'un champ électrique haute fréquence, mais ainsi que Boisse-Laporte (1993) l'a montré, la correction à apporter est négligeable dans notre domaine de pression

$$\theta = \frac{P_{inc}}{S \int_0^L n_e dz} \quad (2.4)$$

Cette grandeur traduit le bilan de puissance de la décharge. Pour un même gaz elle sera d'autant plus élevée que les processus de pertes énergétiques seront importants, tels que la diffusion des électrons vers la paroi du tube de quartz, la recombinaison en volume des ions et des électrons, l'excitation des atomes et des molécules et la dissociation des molécules. Ce dernier point notamment explique pourquoi θ est généralement plus élevée pour les mêmes conditions de décharge, dans un gaz moléculaire (Garnier et al. (1994), pour les mélanges O_2/N_2) que dans un gaz rare (Boisse-Laporte et al. (1987) dans l'argon, Daviaud et al. (1989) dans l'hélium).

3. E_{eff} , le champ effectif de maintien. L'introduction de ce champ effectif dans les décharges HF résulte de la nécessité de pouvoir comparer les bilans énergétiques entre une décharge continue et une décharge micro-onde. E_{eff} est le champ électrique continu équivalent qui conduirait à la même puissance absorbée par le plasma dans le cas d'une colonne positive. On montre que :

$$E_{eff}^2 = \frac{1}{2} \frac{v^2}{v^2 + w^2} E_0^2 \quad (2.5)$$

Ainsi que nous l'avons dit les paramètres, v , θ et E_{eff} ne sont pas indépendants. On montre facilement que :

$$E_{eff}^2 = \frac{m_e}{e^2} \theta v \quad (2.6)$$

Maintenant que nous avons défini les caractéristiques de la décharge, il reste à montrer comment elles peuvent être déterminées à partir des profils théoriques de densité électronique. Dans une tranche dz de plasma, supposée indépendante des autres, l'équation bilan de puissance est :

$$\frac{dP_{abs}}{dz} = 2\alpha P_{inc} = \theta n_e S \quad (2.7)$$

S est la section efficace du plasma ($S = \pi a^2$), $\frac{P_{abs}}{dz}$, la puissance absorbée par unité de longueur, P_{inc} est la puissance incidente de l'onde au point considéré et α est le coefficient d'atténuation de l'onde de surface. Le terme en $2\alpha P_{inc}$ est la puissance perdue par l'onde et le terme en $\theta n_e S$ est la puissance absorbée par le plasma pour maintenir les électrons dans la décharge. Cette équation est fondamentale, car elle caractérise le maintien et la stabilité du plasma. Afin d'obtenir une relation selon z , on dérive selon z (C. Boisse-Laporte 1987, thèse).

$$\frac{dn_e}{dz} = \frac{-2\alpha n_e}{1 - \frac{n_e}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dn_e}} \quad (2.8)$$

où $\frac{d\alpha}{dn_e}$ est déterminé à partir de l'équation de dispersion pour v fixée.

2.4 Etude et optimisation d'un jet d'atomes

Le but est d'obtenir la dissociation d'une molécule de H_2 en H ou de D_2 en D pour créer un jet d'hydrogène ou de deutérium. Ces atomes H ou D sont produits dans une décharge micro-ondes (à 2,45 GHz).

On a vu que les atomes sont guidés à la sortie du surfatron par un tube en téflon coudé (voir fig.1.5). Dans le prolongement de l'accommodateur sont alignés trois diaphragmes séparant les chambres successives (figure 1.1). Le choix du téflon s'explique par le fait qu'il s'agit d'un matériau à faible coefficient de recombinaison pour les atomes H et D (Mitchell & Le Roy (1977)). Pour connaître les caractéristiques du jet d'atomes H (taux de dissociation, flux, ..), nous avons utilisé le QMS qu'il a fallu calibrer au préalable.

2.4.1 Calibration du QMS

Le QMS est installé sur un manipulateur rotatif permettant également de le déplacer verticalement. Pour calibrer le QMS, nous le positionnons de telle sorte que le jet d'atomes ne pénètre pas directement dans la zone d'ionisation du spectromètre de masse. De cette façon, le gaz envoyé crée une très légère remontée de pression résiduelle. Le principe de la mesure consiste à comparer la réponse du QMS, pour une masse donnée, avec une jauge de pression type Bayard-Alpert installée dans la chambre d'analyse. Le QMS est étalonné pour les gaz suivants : le deutérium (figure. 2.2), l'argon (figure. 2.3) et l'azote (figure. 2.4).

Pour cela, nous exploitons le montage prévu pour le jet atomique. Le gaz servant à la calibration est introduit à travers le tube de quartz (chambre 1). Nous faisons ensuite varier la pression en amont du tube de quartz à l'aide d'une vanne aiguille, qui agit sur le flux de molécules et ainsi sur la valeur de la pression partielle mesurée dans la chambre d'analyse. Pour obtenir une variation significative de la pression dans l'enceinte principale, on peut réduire la puissance de pompage dans les chambres intermédiaires 1 et 2. Les mesures de pression sont effectuées de façon différentielle. Les valeurs obtenues correspondent aux pressions partielles du gaz sélectionné.

Une fonctionnalité du logiciel associé au QMS permet d'introduire des coefficients de sensibilité selon la nature du gaz dont on veut suivre l'évolution temporelle. Ces coefficients concernent l'efficacité d'ionisation de la tête du QMS (basée sur le bombardement d'électrons créés par un filament). Cette efficacité dépend fortement de la nature du gaz, ainsi que de coefficients liés à la transmission du filtre en masse. Dans ce qui suit, tous ces facteurs correctifs ont été volontairement gelés (valeur mise à 1, ce qui correspond au coefficient de l'azote) car le QMS comme la jauge Bayard-Alpert sont tous les deux basés sur l'ionisation du gaz et ont donc des coefficients de sensibilité identiques.

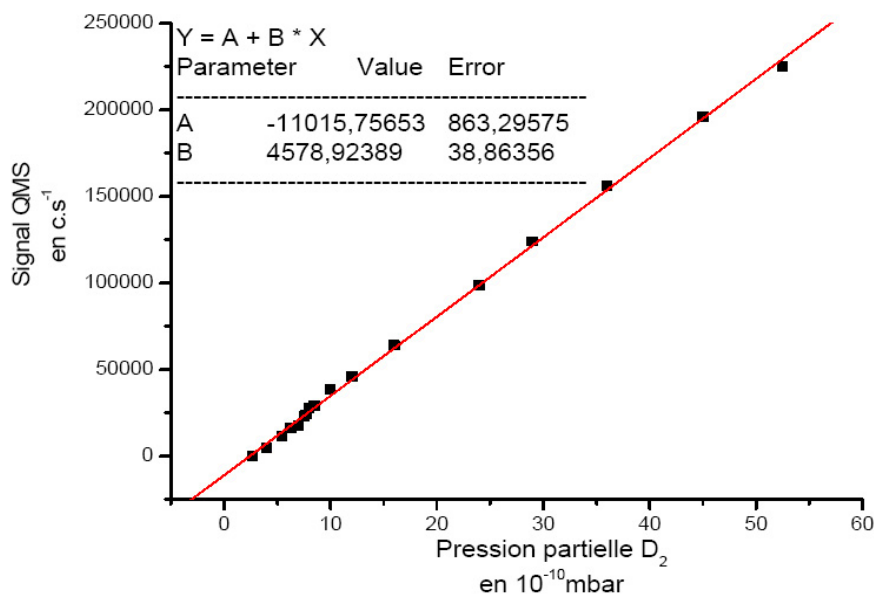


FIG. 2.2 – Calibration du QMS d'étendue 51 u.m.a au deutérium

2.4.2 Étalonnage en pression du QMS d'étendue 51 a.m.u

Le QMS que nous allons calibrer à une étendue de mesure de 51 masses atomiques (a.m.u).

TAB. 2.1 – Calibration du QMS d'étendu 51 u.m.a, avec le deutérium, l'azote et l'argon

Gaz	Masse	Val. cps pour 10^{-10} mbar	Coefficient de sensibilité	Val. corrigées, cps pour 10^{-10} mbar
D_2	4	4580	0.35	1603
N_2	28	3200	1	3200
Ar	40	2400	1.2	2880

Compte tenu que les coefficients de sensibilité de la tête de détection du QMS et la lecture de la jauge Bayard-Alpert sont identiques, nous ne nous attendions pas à obtenir des coefficients différents selon la nature du gaz. Dès lors, les différences trouvées doivent provenir d'un effet lié à la transmission du filtre du QMS selon la masse sélectionnée. On peut remarquer en effet que les valeurs sont d'autant plus faibles que la masse est importante. Compte tenu du faible nombre de gaz différents employés, il est difficile d'établir une loi de dépendance avec la masse. Néanmoins la figure (2.5) indique une tendance linéaire. Ce point mériterait d'être précisé par des mesures complémentaires, notamment avec des espèces de masse aux alentours de 10 à 20 masses atomiques (du méthane par exemple). Si cette tendance se confirme, la courbe tracée permettrait, en plus, de relier le nombre de "coups par secondes" à la pression lue pour n'importe quelle masse.

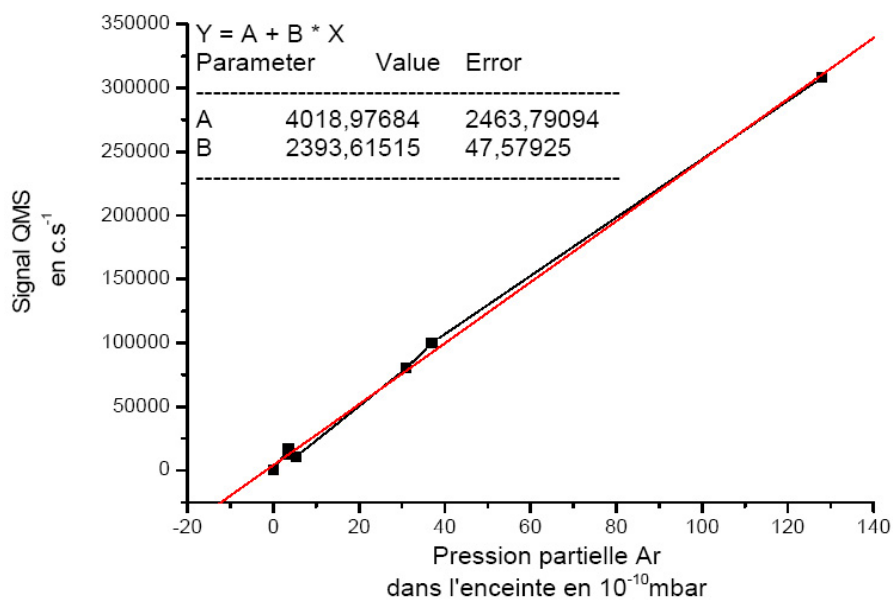


FIG. 2.3 – Calibration du QMS d'étendue 51 u.m.a à l'Argon

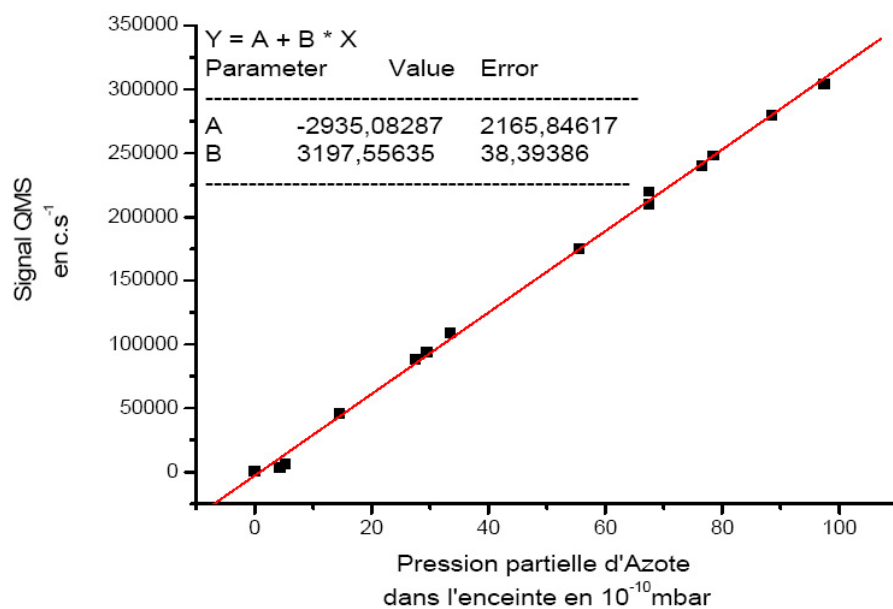


FIG. 2.4 – Calibration du QMS d'étendue 51 u.m.a à l'Azote

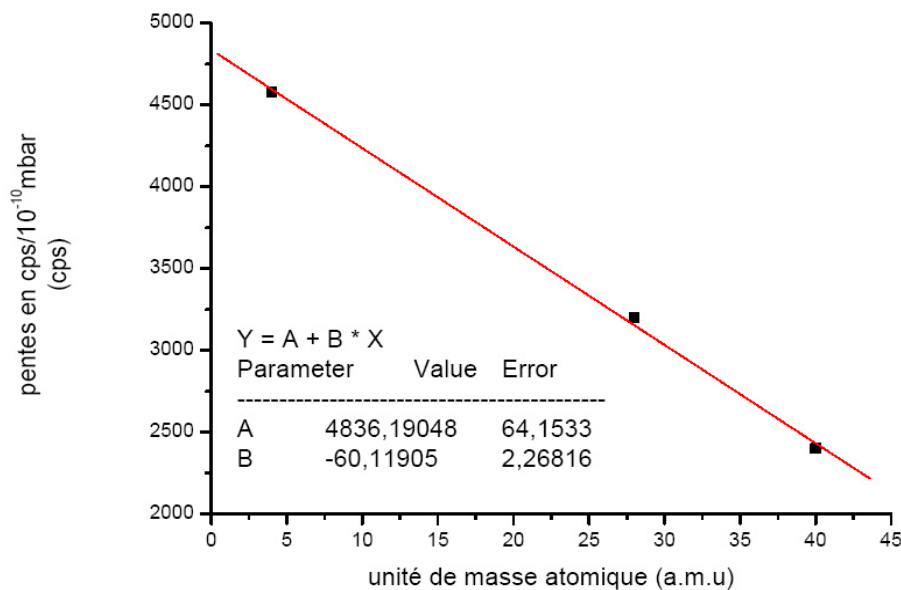


FIG. 2.5 – Calibration du QMS d'étendu 51 u.m.a, au deutérium, l'azote et l'argon

Nous avons ainsi déterminé les coefficients multiplicateurs qui permettent de convertir les valeurs mesurées par le QMS en pression partielle affichée par la jauge. Pour obtenir des pressions réelles, il faut en plus tenir compte du coefficient de sensibilité de la jauge suivant la nature du gaz considéré. C'est ce qui est fait dans la dernière colonne du tableau 2.1. En pratique, on pourra donc utiliser directement ces coefficients, qui tiennent compte de tous les effets simultanément, afin de convertir nos mesures en pressions partielles réelles.

2.4.3 Taux de dissociation

Pour mesurer le taux de dissociation de D_2 , nous utilisons le QMS placé dans l'axe du jet atomique. On se base sur le signal masse 4 (D_2) par le QMS lorsque la décharge fonctionne (S_{on}) et lorsque la décharge est éteinte (S_{off}) pour les mêmes conditions de pression dans le jet d'atomes. Le taux de dissociation s'exprime alors par la formule suivante :

$$\tau = \frac{(S_{off} - S_{bg}) - (S_{on} - S_{bg})}{(S_{off} - S_{bg})}$$

Où S_{bg} représente le signal de pression résiduelle, mesuré en obturant le faisceau de molécules D_2 , de sorte qu'elles n'atteignent pas le QMS.

Dans certains cas la pression résiduelle est assez faible pour être négligée. On peut alors écrire $S_{bg} = 0$, donc :

$$\tau = 1 - \frac{S_{on} - S_{bg}}{S_{off} - S_{bg}} = 1 - \frac{S_{on}}{S_{off}} \quad (2.9)$$

Le signal de pression résiduelle du deutérium dans l'enceinte est très faible. En moyenne il est de l'ordre d'une quarantaine de coup/s mesuré par le QMS. Par contre pour H_2 , même après un bon étuvage, le signal de pression résiduelle est de l'ordre de 3000 coup/s dans l'enceinte. Nous chercherons donc à faire fonctionner le jet pour des valeurs supérieures à celles de la pression résiduelle. C'est pourquoi aussi nous optimiserons toujours les paramètres avec le deutérium plutôt qu'avec l'hydrogène.

Nous avons comparé les flux obtenus avec des tubes de différents diamètres. Les évaluations de flux sont déterminées par la formule suivante :

$$\phi \propto 2 \times (S_{off} - S_{on}) \quad (2.10)$$

Où S_{off} correspond au nombre de coups lorsque la décharge n'est pas active, et S_{on} , lorsque la décharge est allumée.

Dans le but d'améliorer le taux de dissociation et le flux, nous avons testé plusieurs configurations et joué sur plusieurs paramètres :

1. la pression en amont du tube de quartz et de la décharge
2. la puissance de la décharge micro-onde
3. la géométrie du tube dans lequel se produit la décharge

Dans ce qui suit, les tubes sont nommés par leurs diamètres interne et externe en millimètres (int/ext).

Les premiers résultats obtenus avec un tube de (4/6) et un mélange D_2/Ar (98%, 2%) n'ont pas été concluants puisque le taux de dissociation n'était que de 15%. Il est apparu que la vitesse du gaz était trop grande dans le tube (4/6) car le temps de résidence des molécules dans le plasma était vraisemblablement insuffisant. Il faut typiquement 1 ms pour créer des atomes (Walraven & Silvera (1982)). Ceci ne permettait pas à la décharge d'agir pleinement. C'est pour ces raisons que des tubes de diamètres (8/10) et (10/12) ont été utilisés qui ont nécessité une modification du diamètre du passage de tube dans le surfatron.

Nous avons donc testé les trois tubes suivants :

- un tube de diamètre intérieur 4 mm et extérieur 6 mm (4/6)
- un tube de (8/10)
- un tube de (10/12)

Pour ces trois configurations de tubes, nous avons effectué des études en pression et en puissance avec du deutérium. De même, nous avons essayé d'ajouter de l'Argon pour tester son action sur le taux de dissociation. L'ajout d'argon a déjà été étudié au travers des travaux de Rousseau (1994) et nous allons alors montrer, que l'argon favorise la dissociation de la molécule H_2 (D_2).

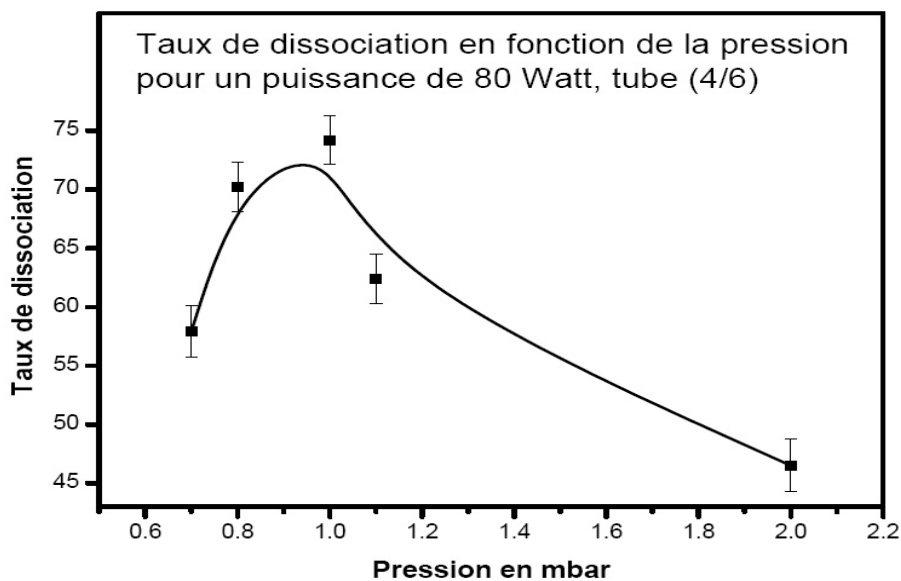


FIG. 2.6 – Taux de dissociation en fonction de la pression D_2 pour un tube de (4/6), puissance 80 Watt

2.4.4 Etude de la géométrie des tubes

Nous avons effectué l'étude en pression avec les tubes (4/6), (8/10) et (10/12). La première étape de cette étude, pour chaque tube, est de déterminer la pression pour laquelle le taux de dissociation est le plus élevé. Nous mesurons la pression par une jauge de type Baratron située en amont de la décharge. Nous allons faire varier cette pression tout en surveillant les remontées de pression dans les deux premiers étages de façon à rester dans une gamme acceptable pour les pompes turbo moléculaires ($< 10^{-3} \text{mbar}$).

Etude du tube (4/6)

La puissance est fixée à 80 W, la pression résiduelle est de 6 cps, on peut donc la négliger.

De la courbe montrée dans la figure(2.6), nous remarquons que les meilleurs taux de dissociation sont mesurés dans la gamme de pression 0,8-1 mbar. Le maximum se situant à environ 0,9 mbar. Cette gamme semble être optimale pour ce tube de (4/6).

Nous présentons maintenant les mesures obtenues en faisant varier la puissance et pour une pression stabilisée à 0.8 mbar (fig.2.7) :

L'étude en puissance permet de distinguer un extremum dans une large gamme autour de 65 - 80 W. Cependant, les taux obtenus dans la fourchette 65 - 80 W sont supérieurs à 72%, ce qui est déjà satisfaisant. De plus, je rappelle que pour se rapprocher des conditions typiques du milieu interstellaire, il est nécessaire de refroidir les atomes. Il n'est donc pas intéressant, de ce point de vue, de chauffer trop le tube en augmentant la puissance. On travaillera donc dans cette géométrie avec des puissances de l'ordre de 65 W.

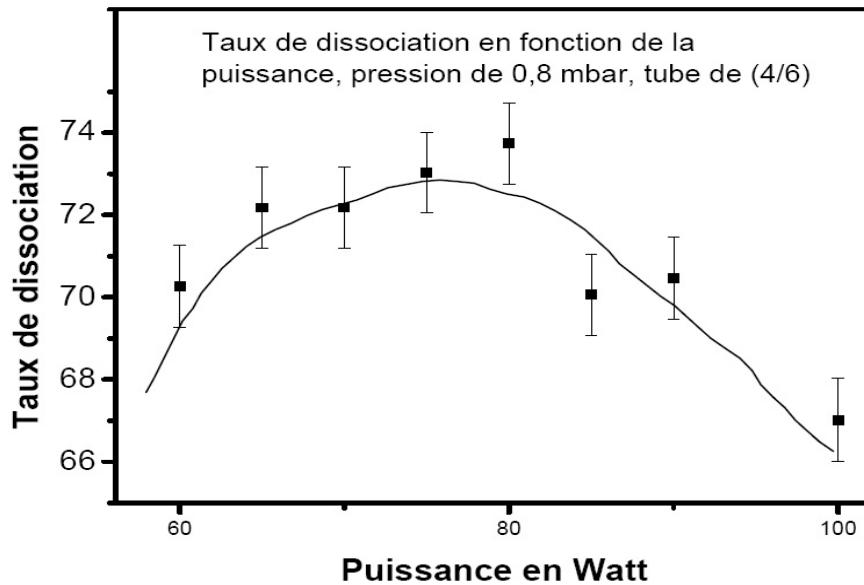


FIG. 2.7 – Taux de dissociation en fonction de la puissance pour un tube de (4/6), pression D_2 0.8 mbar

le tube de (8/10).

Les mêmes opérations que pour le tube de (4/6) sont effectuées avec le tube de (8/10). Nous espérons, avec un tube plus large, pouvoir faire fonctionner la décharge pour des pressions plus élevées, tout en maintenant un taux de dissociation élevé ; le nombre absolu d'atomes pouvant ainsi être augmenté par rapport au cas précédent, la puissance est fixée à 80 W.

Or, d'après la courbe de la figure (2.8) on voit que le taux de dissociation chute lorsque nous augmentons la pression. De plus le taux de dissociation est inférieur à celui que nous avons avec le tube (4/6).

Ces résultats confirment la tendance précédente et indiquent une chute du taux vers les hautes pressions. Le rôle de la puissance a été aussi exploré. Avec ce tube, nous n'avons pas pu faire fonctionner la décharge en dessous de 30W. Pour les pressions supérieures à 1,6 mbar, on s'aperçoit qu'au dessus de 40 W le taux de dissociation reste sensiblement constant (fig.2.9). Par contre, pour des pressions de l'ordre de 1 mbar, le taux de dissociation est plus important et à tendance à augmenter avec la puissance jusqu'aux environs de 80-90 W. On remarque que les conditions optimales se retrouvent dans les mêmes gammes de pression et de puissance que pour le tube (4/6).

On en conclut que les résultats sont meilleurs avec le plus petit tube, que ce soit en terme de flux ou en terme de taux de dissociation. L'hypothèse concernant la vitesse du gaz trop rapide pour créer un plasma assez long semble infirmée.

Après renseignement chez Sairem, fabricant du Surfatron, il apparaît que le doublement du diamètre extérieur du tube nécessite d'appliquer une puissance quatre fois

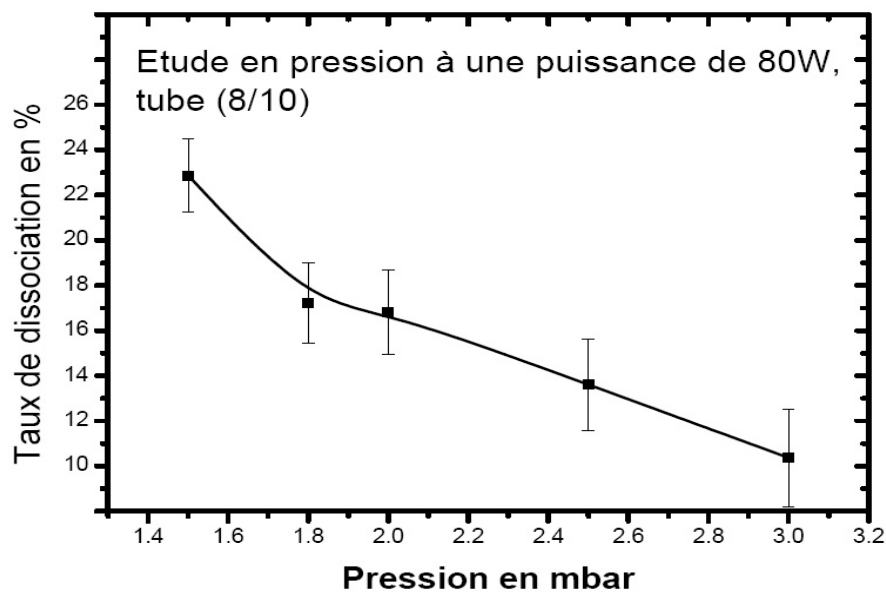


FIG. 2.8 – Taux de dissociation en fonction de la pression D_2 pour un tube de (8/10), puissance 80 Watt

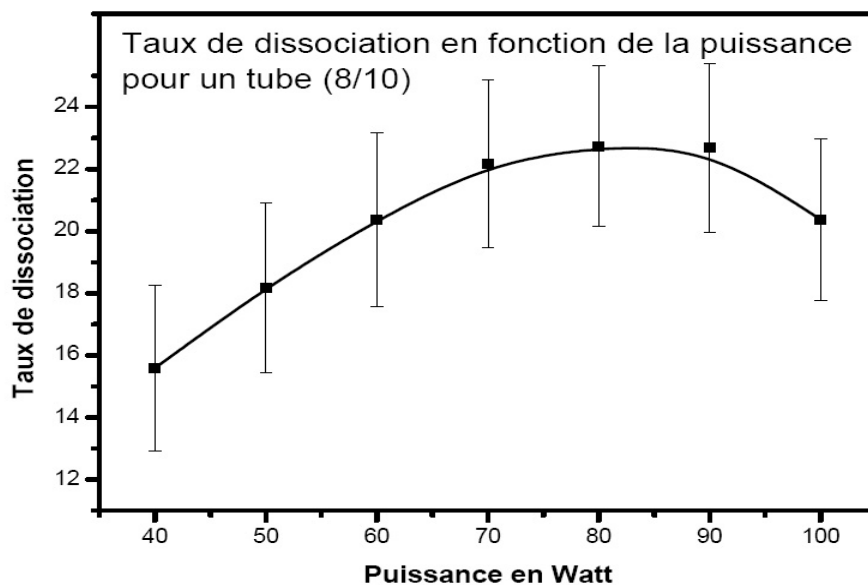


FIG. 2.9 – Taux de dissociation en fonction de la puissance pour un tube de (8/10), pression D_2 1 mbar

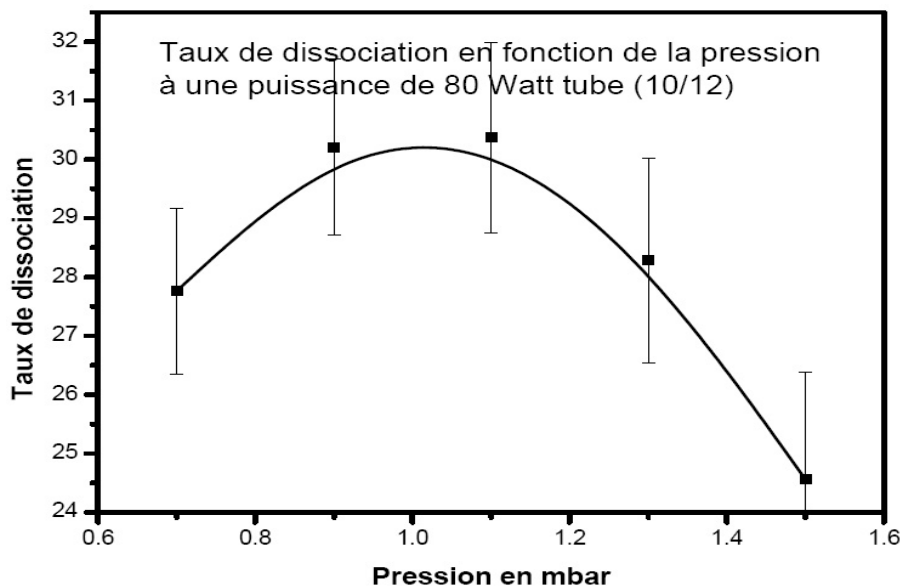


FIG. 2.10 – Taux de dissociation en fonction de la pression D_2 pour un tube de (10/12), puissance de 80 Watt

supérieure pour obtenir un taux de dissociation identique. En effet pour faire passer un tube de diamètre supérieur dans la cavité nous avons été amené à ouvrir les parties métalliques formant les faces inférieure et supérieure, ce qui modifié également son impédance. Pour le tube de plus grand diamètre, nous augmenterons donc la puissance de manière plus importante.

le tube de (10/12)

L'étude en pression nous donne un maximum du taux de dissociation pour 0.9 à 1,1 mbar (voir fig.2.10), ce qui paraît plus élevé que le résultat trouvé avec le tube (4/6). Ce résultat est intéressant car il montre que l'augmentation du diamètre du tube de quartz ne change pas ou très peu, l'optimum de pression. Surtout, les taux chutent très rapidement au-delà de cette valeur.

Le taux de dissociation augmente fortement avec la puissance (fig.2.11). Mais à forte puissance le tube chauffe et un dépôt blanc se forme rapidement sur les parois intérieures du tube de quartz. Il s'agit probablement d'un dépôt de téflon vaporisé. Par contre, nous avons obtenus des résultats de l'ordre de 60%. Mais au bout d'un certain temps d'utilisation à haute puissance, nous ne sommes plus capable de reproduire ces résultats. L'état de surface du tube ainsi que celui du téflon semble se dégrader rapidement à forte puissance. Il faudrait réussir à refroidir le tube de quartz de manière plus efficace de façon à palier les effets de détérioration de la surface du tube et du téflon. Notre système, refroidi par air, n'est pas adapté pour ces hautes puissances.

Si on s'intéresse au flux, on obtient pour ce tube : $2 \times (3708 - 1253.6) = 4908.8$ cps, tandis qu'avec le plus petit tube nous arrivons à avoir $2 \times (3967 - 835) = 6264$ cps. Le

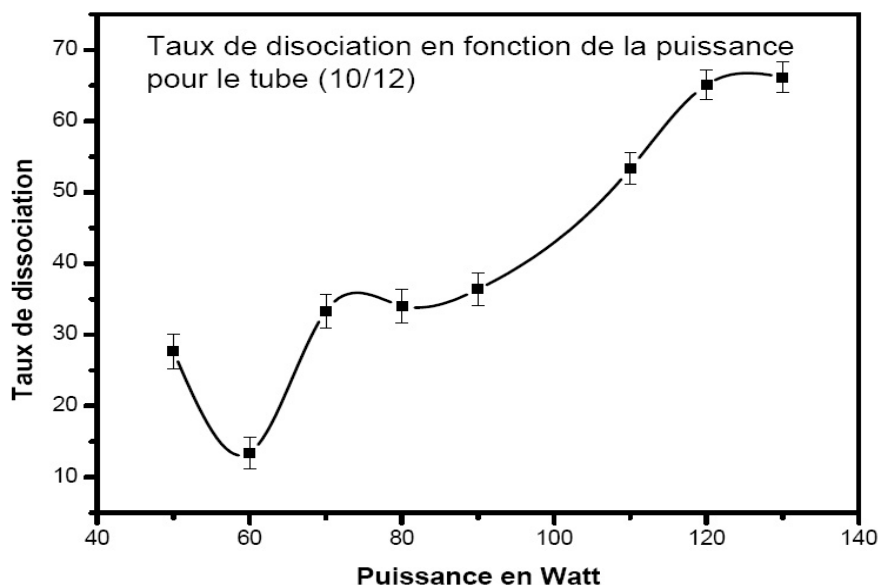


FIG. 2.11 – Taux de dissociation en fonction de la puissance pour un tube de (10/12), pression D_2 1.1 mbar

plus petit tube de (4/6) reste encore le plus intéressant que ce soit au point de vue du taux de dissociation ou du flux.

2.4.5 Effet de mélange avec un autre gaz

Nous avons mesuré le taux de dissociation de D_2 lorsque l'on ajoute de l'argon au deutérium. On cherche à suivre le comportement du système en fonction de la composition du mélange. La pression totale est fixée à 1 mbar puisqu'il s'agit de la pression optimale précédemment déterminée. On règle en premier lieu la faible pression d'argon voulue puis on complète jusqu'à 1 mbar avec du deutérium.

On constate que le mélange améliore le taux de dissociation de 5% au maximum, pour 8% d'argon, mais on remarque en contre-partie une baisse du flux. En effet, d'après le tableau (2.2), le signal de D peut être estimé à $2 \times (3967 - 835) = 6264$ cps sans argon et passe à $2 \times (3335 - 556) = 5558$ cps, soit une baisse de 12 % environ, correspondant au facteur de dilution avec l'argon. L'utilisation d'un mélange de gaz est donc une piste très intéressante pour améliorer le taux de dissociation, cependant, elle ne permet pas d'obtenir un nombre absolu d'atomes vraiment plus important sans devoir augmenter la pression totale. Or, la gamme de fonctionnement en pression, nous l'avons vu, est assez étroite ce qui rend cette technique délicate. D'autre part, même si le taux de dissociation est plus important, la pureté du jet atomique n'est pas accrue pour autant puisqu'au pourcentage de molécules restantes s'ajoute alors un pourcentage d'argon.

TAB. 2.2 – Taux de dissociation en fonction du pourcentage d'argon mélangé avec D_2 , pour une puissance du magnétron de 40 W

Pression Argon (mbar)	Pourcentage d'Argon (%)	Taux de dissociation (%)
0.00	0	79
0.04	4	79
0.05	5	79
0.06	6	82
0.07	7	83
0.08	8	84
0.10	10	83
0.15	15	82
0.20	20	82
0.30	30	81

2.4.6 Conclusion.

Un récapitulatif des meilleurs taux de dissociation obtenus avec chaque tube est donné ci-dessous.

TAB. 2.3 – Taux de dissociation en fonction de la pression D_2

Tube	Pression D_2 (mbar)	Puissance (W)	Taux de dissociation (%)	Flux en cps
(4/6)	1	40	79	6264
(8/10)	1	80	23	1866
(10/12)	1.1	130	66	4908
(4/6)+8% argon	1	40	84	5558

Le flux d'atomes peut être calculé grâce à la relation entre le flux dans la chambre principale et le nombre de coups par seconde :

$$\Phi = \frac{\Delta P \cdot V}{kT} D_v \quad (2.11)$$

Φ , est le flux en nombre de molécules par seconde, ΔP est la pression partielle du gaz dans la chambre mesurée avec la jauge Bayert-Alpert.

$D_v = 500$ l/s, est le débit de pompage, $V = 1$ l, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K est la constante de Boltzmann, T est la température du gaz $T = 300$ K. De plus nous avons établi dans la section (2.4.2) que :

$$\Delta P = 0.20731 + 5.24712 \cdot 10^{-4} \quad [cps] \quad (2.12)$$

d'où

$$\Phi = \frac{(0.20731 + 5.24712 \cdot 10^{-4} \cdot Cps) \cdot V}{kT} D_v \quad (2.13)$$

Nous remarquons que les performances obtenues avec les différents tubes sont très différentes. Ainsi, nous réussissons à obtenir 80 % de dissociation avec le tube (4/6), tandis que notre valeur optimale pour un tube de (8/10) est de 22,7 %. Par contre, la différence est moins sensible avec le plus gros tube (10/12), avec lequel on arrive à 66% mais avec une puissance élevée de 130 W engendrant la détérioration de l'état de surface du tube de quartz et de téflon. Pour pouvoir travailler avec des tubes larges, il faudrait installer un refroidissement plus efficace du tube.

Les résultats que nous avons obtenus avec les tubes (8/10) et (10/12) sont décevants par rapport aux résultats que l'on espérait. En effet les meilleurs résultats sont obtenus avec un tube (4/6). Nous avons cherché à augmenter la longueur du plasma, ce qui nous a amenés à élargir la distance cavité-coude téflon. Cette opération a joué beaucoup sur la propreté du tube de quartz et augmente très légèrement le taux de dissociation. De plus ce dernier reste constant pendant plusieurs jours sans nettoyage du tube, ce qui est très intéressant. Le paramètre le plus important maintenant paraît être l'état de surface du tube de quartz et de téflon. Il ne faut donc pas hésiter à démonter le tube de quartz et de téflon dans le but de les nettoyer.

Chapitre 3

Importance de la morphologie de la Glace d'Eau Amorphe (GEA) dans la formation des molécules D_2 et H_2 dans le milieu interstellaire

3.1 Introduction

La formation de l'hydrogène moléculaire au sein des nuages moléculaires interstellaires est la première étape principale dans la formation des étoiles et dans l'évolution de la complexité moléculaire dans le milieu interstellaire (MIS). La figure (3.1) présente un diagramme schématique du cycle de vie de la poussière et du gaz depuis le MIS diffus jusqu'au géante rouge. Il est communément admis qu'il n'y a aucune voie efficace en phase gazeuse pour la formation de H_2 à partir des atomes H aux basses températures et aux densités du MIS et que H_2 est formé par recombinaison d'atomes H sur les grains de poussière qui sont des composants associés aux nuages moléculaires interstellaires (Hollenbach & Salpeter (1971)). Pour expliquer le taux de formation observé de H_2 dans les nuages moléculaires (Jura (1975), Gry et al. (2002)), il est nécessaire que la recombinaison des atomes H sur des grains, pour produire H_2 , soit un processus très efficace à basse température $T \sim 10$ K.

La glace d'eau est la glace la plus abondante dans les régions denses du MIS (Ehrenfreund & Schutte (2000)). L'abondance et la morphologie de la glace d'eau dans le MIS se manifestent généralement dans le profil d'intensité de la raie à 3,07 micromètres fig.(3.2). Aux basses pressions et températures, telles qu'elles existent dans le MIS, la glace d'eau peut exister sous des formes amorphes et cristallines. La Glace d'Eau Amorphe (GEA) ou "Amorphous Solid Water" (ASW) peut exister sous les formes haute ($1.1g/cm^3$) et basse densité ($0,94g/cm^3$), avec un changement de phase de la haute à la basse densité

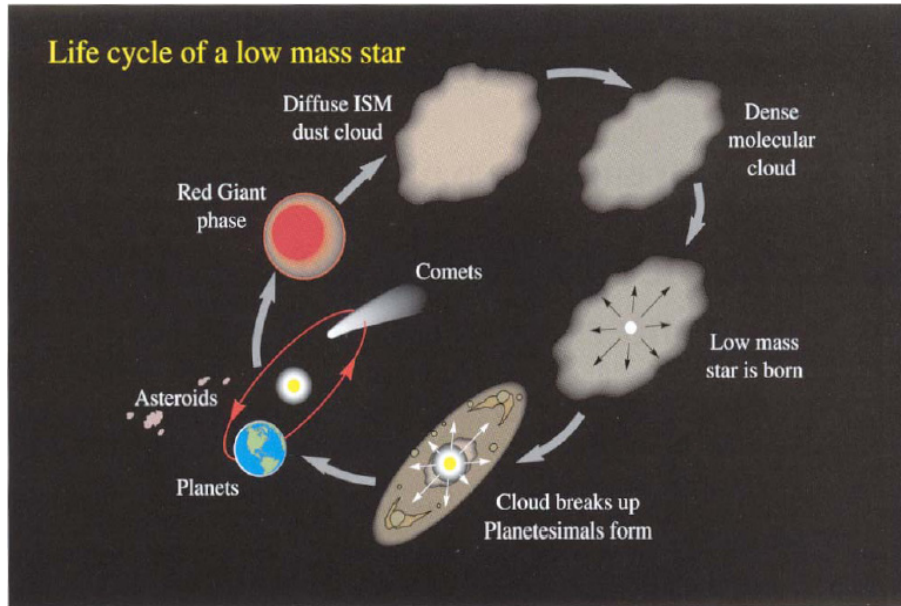


FIG. 3.1 – Diagramme schématisique du cycle de vie de la poussière et du gaz du MIS diffus, dans les différentes étapes de l'évolution stellaire.(Pendleton & Cruikshank (1994))

entre 38 et 80K (Jenniskens et al. (1995)). On suppose généralement que la morphologie dominante des manteaux de glace sur les grains interstellaires est celle de la GEA de haute densité, avec d'autres molécules d'impuretés emprisonnées dans la matrice de glace d'eau (Jenniskens et al. (1995)). On doit la découverte de la GEA de haute densité, expérimentalement, à Narten et al. (1976).

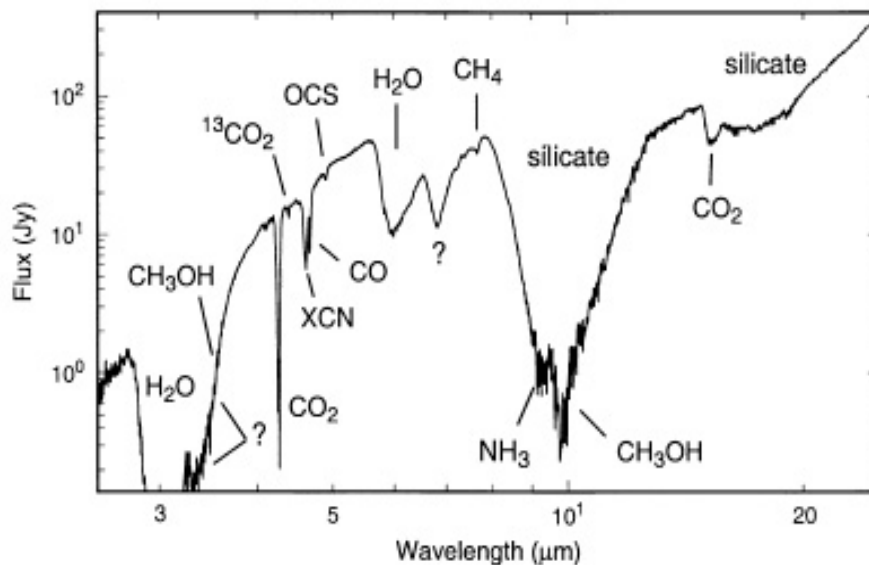


FIG. 3.2 – Le spectre de 2.5-25 μm de la proto-étoile massive W33A, obtenu avec ISO-SWS à une résolution de 500-1000. Excepté pour la bande à 10 μm des silicates, toutes les caractéristiques sont dues aux molécules simples dans des manteaux de glace.(Gibb et al. (2000))

Des expériences précédentes de laboratoire (Pirronello et al. (1999), Roser et al. (2002)) sur la formation de H_2 sur des surfaces d'importance astrophysique ont été interprétées comme traduisant une recombinaison thermiquement activée (Katz et al. (1999)), exigeant des températures $T > 20K$ (Manico et al. (2001)). La formation de chaque molécule H_2 libère une énergie de 4.5 eV. La répartition de cette énergie parmi les différents degrés de liberté est crucial pour comprendre l'évolution temporelle et chimique des nuages moléculaires (Flower & Pineau des Forêts (1990)). Par exemple, si cette énergie est transformée en énergie cinétique de H_2 il en résulte un chauffage du nuage, alors que si elle est transformée en excitation vibrationnelle de H_2 ou en excitation de la surface des grains elle est dissipée rapidement (aux échelles de temps astronomiques) par l'intermédiaire du rayonnement qui s'échappe du nuage moléculaire. Ainsi, l'échelle de temps pour l'effondrement d'un nuage pour engendrer des noyaux de forte densité où les étoiles se forment dépend crucialement de la répartition de l'énergie lors de la formation de H_2 (Flower & Pineau des Forêts (1990)). En outre, si une grande fraction des 4.5 eV entre dans le chauffage local du grain, celui-ci peut catalyser thermiquement d'autres réactions chimiques sur le grain et/ou désorber d'autres atomes ou molécules adsorbés en surface (Duley & Williams (1993)). Malheureusement, actuellement aucune conclusion définitive sur le partitionnement de l'énergie ne peut être directement déduite de l'astronomie d'observation. La nature chimique des grains de poussière n'est pas bien caractérisée, mais les données d'observations astronomiques comme l'étude des météorites prouvent qu'ils sont composés principalement de silicates et de matière carbonée. Dans les nuages diffus (de faible densité), les grains de la poussière sont nus mais dans les nuages sombres (denses), les grains sont couverts de manteaux de "glace", principalement de la GEA avec du CO , CO_2 , méthanol et bien d'autres encore (Greenberg (2002), Gibb et al. (2000)). Tandis que la distribution de la taille des grains interstellaires est reconnue comme suivant une loi de puissance (distribution MRN, Mathis et al. (1977)), leur morphologie n'est pas bien déterminée du tout. Par conséquent on ne sait pas si les particules de diamètre typique $0.1 \mu m$ qui sont considérées comme importantes pour la formation de H_2 dans le MIS, sont des particules compactes pleines, des structures poreuses ou ayant une toute autre forme.

Dans les environnements astrophysiques, la morphologie de la GEA dépend de la façon dont elle a été formée : soit d'une source de vapeur d'eau directionnelle ou diffuse. Le dépôt directionnel peut se produire, par exemple, dans les anneaux de Saturne où on a proposé que les molécules d'eau pulvérisées depuis les anneaux externes s'accumulent sur les anneaux internes (Smoluchowski (1978)). Une déposition directionnelle de GEA peut également se produire quand une particule ou un corps traverse un nuage d'eau avec une vitesse relativement grande. Dans d'autres cas, tels que la formation des comètes, la GEA poreuse peut se former quand le dépôt omni-directionnel des molécules d'eau se produit.

La conductivité thermique de la GEA, qui est une donnée importante dans le trai-

tement thermique des corps glacés, devrait également dépendre de sa morphologie. Les températures atteintes dans les objets aident à déterminer l'ampleur de la densification de la GEA ainsi que la diffusion, la réaction, ou la désorption des gaz emprisonnés sur la GEA. Des exemples du processus thermique incluent les comètes pendant qu'elles tournent autour du soleil (Patashnick et al. (1974)) et les particules dans les anneaux de Saturne pendant qu'elles passent dans et hors de l'ombre de la planète (Smoluchowski (1978)).

La vapeur d'eau déposée sur une surface à basse température dans le vide peut former une GEA. Cette GEA a une transition vers une phase cristalline à $T_g \sim 135$ K, fig.(3.3). Selon le processus de dépôt, la GEA peut être dense ou micro-poreuse avec une aire effective dans ce cas plus élevée que la simple surface géométrique, susceptible d'adsorber des atomes ou des molécules. Au-dessus de T_g , la GEA est un liquide visqueux qui subit une transition cinétique de phase vers la glace cristalline cubique. La transition de phase se fait sur l'échelle de temps de laboratoire au-dessus de ~ 140 K. La glace cristalline cubique se convertit en glace cristalline hexagonale à des températures de l'ordre de 200 K (Petrenko & Whitworth (1999)). Les propriétés de la GEA au-dessous de la transition de glace à 135 K sont importantes en raisons de son importance dans plusieurs environnements astrophysiques tels que les comètes, les satellites planétaires et les grains interstellaires (Smoluchowski (1978)).

En conséquence, les propriétés de la GEA sont importantes pour des processus tels que la formation de molécules dans les nuages interstellaires denses et pour le dégazage des comètes. La nature de la phase visqueuse formée au-dessus de T_g avant la cristallisation est également d'intérêt pour modeler les états vitreux ; elle a fait l'objet d'études (Smith et al. (1997)). Speedy et al. (1976) se sont posés la question de savoir si la GEA est une prolongation métastable d'eau liquide normale ou une phase thermodynamique distincte.

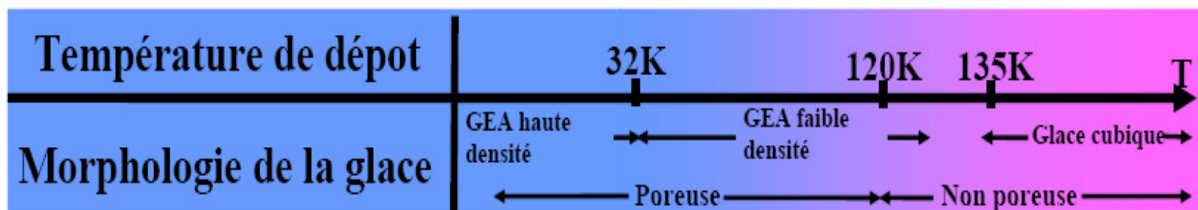


FIG. 3.3 – Changement de phase de la glace d'eau amorphe

Il est bien connu que la GEA peut être développée en tant que matière microporeuse et que la structure de la GEA microporeuse dépend de variables telles que la température de croissance, le flux de déposition lors de la croissance de la GEA et la température de recuit. Naturellement, la structure des films de GEA est étroitement liée aux propriétés physiques telles que la densité, la superficie, les constantes optiques et la conductivité thermique. Récemment, Stevenson et al. (1999) ont rapporté que la distribution angulaire du flux incident de H_2O employé pour faire croître des films de GEA sur un substrat de Pt(111) sous ultra vide est un facteur critique influençant la morphologie de la GEA à basse

température et ils ont démontré qu'en changeant systématiquement l'angle d'incidence du flux de H_2O pendant le dépôt (voir fig.3.4), la porosité des films de GEA pouvait être contrôlée. Ces résultats indiquent que plusieurs des anomalies rapportées dans la littérature au sujet de la GEA peuvent être dues aux différences dans les morphologies obtenues en utilisant des méthodes différentes de dépôt. Des études précédentes (Kimmel et al. (2001b), Kimmel et al. (2001a)) ont montré qu'on peut contrôler la morphologie de la GEA en utilisant des techniques de jets moléculaires pour effectuer le dépôt à différents angles.

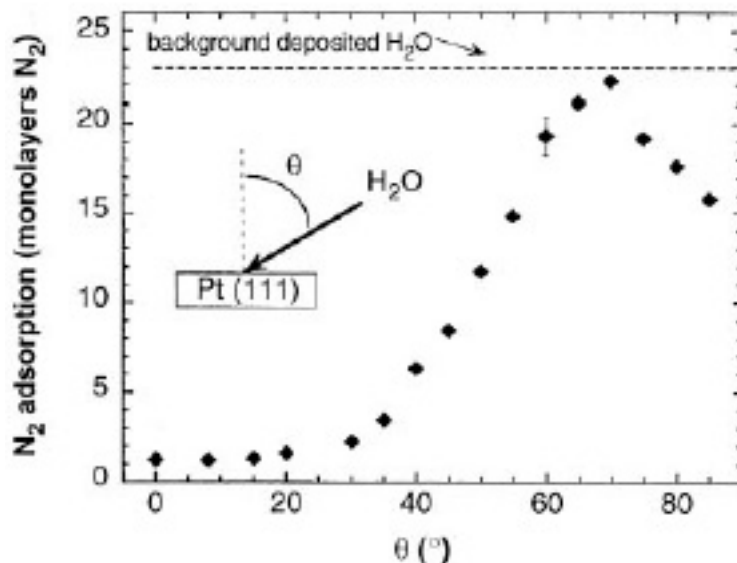


FIG. 3.4 – Quantité de N_2 adsorbée par un film de GEA en fonction de θ , l'angle entre le faisceau de H_2O incident et la normale à la surface de Pt(111). Les films, d'épaisseur 50 BL, ont été déposés à 22 K. L'épaisseur des films correspond au nombre de bilayers que chaque film aurait s'ils avaient été développés sur une glace cristalline. L'épaisseur réelle du film dépend du nombre de bilayers et de la densité qui change avec l'angle de dépôt. Les données en points représentent des films de GEA développés en utilisant un faisceau moléculaire collimaté et effusif de H_2O . La ligne horizontale en tirets montre la quantité de N_2 adsorbé par un film de 50 BL de GEA développé à 22 K d'un dosage background formé en contrôlant la pression partielle de H_2O dans la chambre à vide. La barre d'erreur pour les données à 60° indique l'écart type obtenu à partir de cinq mesures. L'erreur pour 0° est plus petite que le symbole, (Stevenson et al. (1999)).

3.2 Expérience entreprise à l'Université de Cergy-Pontoise

Les expériences ont été réalisées en ultra vide avec une pression de fonctionnement inférieure à 1×10^{-10} torr. Pour le dépôt de la GEA on a utilisé un vaporisateur qui pulvérise de l'eau sous forme de vapeur à travers des micro-fentes "Micro Channels Array Doser". Dans nos expériences, l'eau est déposée sur un bloc de cuivre poli, de surface ~ 1

cm². Le manipulateur est refroidi par un cryostat à cycle fermé d'hélium. La température de l'échantillon est contrôlée et réglée grâce à un chauffage résistif de 12 à 800 K, en utilisant un contrôleur de température de marque **Lakeshore (Model 340)**. Les films de GEA ont été développés par deux techniques :

1. En plaçant le doseur/vaporisateur perpendiculaire à la surface à 1.5 centimètres
2. En mettant de la vapeur d'eau dans la chambre à vide, dépôt par pression résiduelle, par une vanne de fuite.

Les taux typiques de dépôt de film de H₂O étaient entre 0.003 et 0.4 bilayer¹ par seconde (BL/s) selon la méthode de dépôt. Puisque la densité des films de GEA change nettement selon les conditions de croissance, l'épaisseur du film dépend du taux de couverture et de la densité. Pour les taux de dépôt utilisés ici, lorsque H₂O est déposé aux températures en-dessous de 120 K il est amorphe, tandis qu'au-dessus de 140 K il est cristallin. Les gaz ont été déposés en utilisant un faisceau à 300 K. Le taux de dépôt de D₂ sur la GEA était de 0.10-0.15 monolayer² par seconde (ML/s). Les expériences ont été menées par désorption programmée en température ("Temperature Programmed Desorption, TPD"). Une rampe linéaire de 0.17 K/sec a été utilisée et la température de l'échantillon a été mesurée en utilisant un thermocouple AuFe/Chromel et un thermocouple de type K. Un calibrage de la température absolue a été effectué en mesurant la désorption multicouche de divers gaz (CO, Ar, H₂O) de la surface de cuivre (selon la méthode proposée par Schlichting & Menzel (1993)). On estime que la précision sur la mesure de la température est de $\pm 1K$ et que la température peut être commandée à 0.2 K près. Les films minces utilisés dans cette étude ont une épaisseur de l'ordre de 300 BL (voir la section suivante pour plus de détails).

3.2.1 Dépôt

Le dépôt de H₂O a été obtenu in situ à partir d'un échantillon d'eau liquide qui avait été désionisé et filtré pour éliminer les corps organiques et inorganiques dissous. De plus H₂O a été soumis à trois cycles de gel (à la température de l'azote liquide) et de dégel sous un vide de 1×10^{-7} torr afin de le dégazer. Les films de glace d'eau ont été déposés sur un substrat de cuivre maintenu à une température de 12 K avec un faisceau moléculaire effusif de H₂O. À de telles basses températures et conditions balistiques de dépôt, une GEA de haute densité se forme. On a fait varier l'exposition du substrat à H₂O gazeux entre 10 et 80 BL.

¹Le taux de couverture en eau pour les films est donné en bilayers ($1BL = 1.056 \times 10^{15} \text{ molécules/cm}^2$). Cette grandeur est largement utilisée dans la littérature, car l'eau forme une sorte de bosse quand elle est déposée sur la plupart des métaux (Thiel & Madey (1987))

²Le taux de couverture est donné par : $\Theta = \frac{\text{Nombre de sites occupés par les adsorbats}}{\text{Nombre de sites total}}$. Lorsque tous les sites disponibles sont occupés on a $\Theta = 1$ et dans ce cas l'ensemble des adsorbats est appelé monocouche ou monolayer

Pour mesurer le taux de couverture des molécules de H_2O sur le substrat de cuivre on a procédé à un dépôt à pression résiduelle. On calcule d'abord le flux F de molécules d'eau en nombre de molécules par unité de surface et unité de temps par l'équation de Hertz-Knudsen :

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (3.1)$$

P étant la pression dans l'enceinte ultra vide, m la masse de la molécule, dans ce cas, 18 u.m.a; k étant la constante de Boltzmann et T la température du gaz. Le taux de couverture est donné par :

$$\theta = F \times S \times t \quad (3.2)$$

S étant le coefficient de collage (pris égal à 1) et t le temps d'exposition de la surface.

3.2.2 Désorption programmée en température

Les caractéristiques de désorption des films de H_2O ont été mesurées par la méthode TPD. Dans cette méthode, une rampe linéaire de température est appliquée à l'échantillon et le taux de désorption résulte de la mesure par QMS de la quantité d'adsorbats qui désorbe dans la phase gazeuse en fonction de la température. La désorption est un processus activé dont le flux est donné par :

$$R = -dN_s/dt = k_d N_s^m \quad (3.3)$$

où N_s est le nombre de molécules adsorbées sur la surface en molécules.cm⁻², m l'ordre de la réaction et k_d la constante de taux de désorption donnée par :

$$k_d = A.exp(-E_{des}/k_B T) \quad (3.4)$$

où A est le facteur pré-exponentiel, E_{des} l'énergie de liaison d'une molécule sur la surface de glace en Joules et T la température de la glace en Kelvin. Les énergies de liaison sont exprimées par E_{des}/k_B en Kelvin et l'unité de A est celle de k_d : par exemple pour $m=1$, A est exprimé en s^{-1} ; et pour $m=0$, A est exprimé en $molécules.cm^{-2}.s^{-1}$. L'équation (3.3) peut être réécrite pour refléter le signal de TPD qui est mesuré réellement pendant que la température de la surface varie, c.à.d..

$$-dN_s/dT = k_d(N_s^m/\beta) \quad (3.5)$$

où $\beta = dT/dt$ est le taux de chauffage (la rampe en Kelvin/sec). Le signal de TPD enregistré présente un pic pour une certaine valeur maximum de la température, T_d .

A cette température le taux de désorption de la surface est à un extremum, c.-à-d.. $d^2N_S/dt^2 = 0$. En première approximation, l'énergie de liaison à la surface, E_{des} , peut alors être calculée directement en remplaçant le k_d de l'équation (3.4) dans l'équation (3.5), en la différentiant et l'égalisant à zéro :

$$E_{des}/k_B T_d^2 = (A/\beta) m N_S^{m-1} \exp(-E_{des}/k_B T_d) \quad (3.6)$$

à condition que le facteur pré-exponentiel, A , soit connu. Dans un processus de premier ordre de désorption où $m=1$, A est de l'ordre de $10^{12} - 10^{13} s^{-1}$, c'est approximativement la fréquence de vibration de la liaison faible entre la molécule d'adsorbant et la surface. Il est également possible d'évaluer l'ordre de la réaction à partir de la forme et de la valeur maximum du pic de désorption de TPD à condition que l'énergie d'activation pour la désorption et le facteur pré-exponentiel demeurent constants en fonction du taux de couverture de la surface. En pratique, la désorption peut ne pas se produire en une seule étape, l'énergie de liaison à la surface peut changer à travers les sites de liaison sur la surface ou avec le taux de couverture et enfin le facteur pré-exponentiel A peut différer de plusieurs ordres de grandeur. Un résultat plus rigoureux peut être obtenu en modélisant le processus de désorption et en employant la méthode de Redhead (1962) pour ajuster un certain nombre de spectres de TPD pour évaluer les valeurs de A et de E_{des} (Woodruff et al. (1986), Attard & Barnes (1998)). Dans nos expériences les couches de glace ont été chauffées à un taux de $0.17 K.s^{-1}$ et le QMS accordé à la masse 18 (H_2O). Le QMS est positionné en face de la surface de sorte que seules les molécules provenant de la surface produisent un signal sur le détecteur (Jones & Fisher (1999)). Afin de comprendre les mécanismes d'adsorption/désorption, des spectres de TPD sont réalisés avec différents taux de couverture initial en utilisant la même rampe linéaire de chauffage dans chaque cas. Les taux de couverture utilisés dans cette étude sont de 1, 3, 5, 8 et 10 Langmuir³ (des submonocouches aux multicouches). Dans tous les cas, on n'a observé aucune désorption au dessous de 120 K et la désorption est achevée au dessus de 170 K (voir fig.3.5).

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Désorption de GEA d'un substrat de cuivre

La Fig.(3.5) montre une séquence de spectres de TPD pour des films de H_2O déposés à 13 K obtenue en augmentant le taux de couverture de la surface. Les spectres montrent le changement de l'intensité du signal de la masse 18 (H_2O) sur le QMS quand l'échantillon est lentement chauffé. On observe un pic intense et asymétrique à 140 K lié à la désorption

³1 Langmuir (L) correspond à l'exposition d'une surface à un gaz à la pression de 10^{-6} torr pendant 1 seconde. Dans nos conditions, une exposition de 1 L correspond à un taux de couverture du film de 0.3 BL

du film de glace du substrat de cuivre. Il y a peu ou pas de changement dans la forme des ailes des pics avec l'augmentation de l'exposition. En outre, la température maximale, T_d , augmente avec l'exposition. Ces observations sont typiques des spectres de TPD dans lesquels le processus de désorption suit une cinétique d'ordre zéro, comme illustré dans la fig.(3.6). La figure montre des résultats d'exposition d'une série de simulations (a) d'ordre zéro (b) d'ordre un des spectres TPD basés sur l'équation (3.3), pour des taux de couvertures de 2, 5, 10, 20, 50 et 100 ML de H_2O et dans des conditions semblables à celles de nos expériences. Dans le cas d'ordre zéro (fig.3.6 a), les courbes de TPD sont asymétriques avec des bords coïncidant à la montée, et la température maximale, T_d , augmentant avec l'exposition. Ce résultat est typique de la désorption multicouche où l'intensité du spectre de TPD augmente à mesure que d'avantage de glace d'eau est condensée sur la surface. La variation de la position de T_d (maximum) est due au fait que le taux de désorption augmente exponentiellement avec la température. Ainsi, le taux peut augmenter indéfiniment jusqu'à ce que toutes les couches soient désorbées, ensuite le signal de TPD tombe rapidement à zéro. L'énergie de désorption E_{des} et le facteur pré-exponentiel A sont les mêmes pour chaque couche.

En revanche, les courbes de premier ordre de désorption sont symétriques par rapport au maximum de température T_d , indépendamment du taux de couverture (fig.3.6 b). Ce résultat est caractéristique de la cinétique de désorption d'une monocouche (la liaison entre l'adsorbant et le substrat est trop forte). Dans un système multicouche (par exemple, manteaux de glace sur les grains de la poussière cosmique) la première monocouche est beaucoup plus liée au substrat fondamental que les couches suivantes de l'adsorbant. En conséquence, le pic de désorption d'une monocouche apparaît à températures plus élevées dans le spectre de TPD que le pic de désorption multicouche, reflétant ainsi une valeur différente de E_{des} . Le profil du spectre TPD différera également, reflétant une valeur différente de A et une cinétique de réaction différente. Une discussion plus complète de ce rapport complexe entre le profil des spectres TPD, de l'énergie de liaison et de la cinétique de désorption peut être trouvée dans (Woodruff et al. (1986), Attard & Barnes (1998)). Cependant, en comparant les spectres de TPD expérimentaux présentés en figure (3.5) et les simulations en figure (3.6), il est raisonnable de conclure que les résultats de cette expérience sont indicatifs de la cinétique de désorption d'ordre zéro. On ne peut donc pas en conclure que le processus de désorption dépend du taux de couverture, ni qu'il est possible de distinguer les processus multicouches et monocouches de désorption. Ces observations sont entièrement conformes aux travaux précédents de TPD sur de la glace ou sur des substrats métalliques (Kay et al. (1989), Dohnalek et al. (1999), Dohnalek et al. (2000), Fraser et al. (2001)).

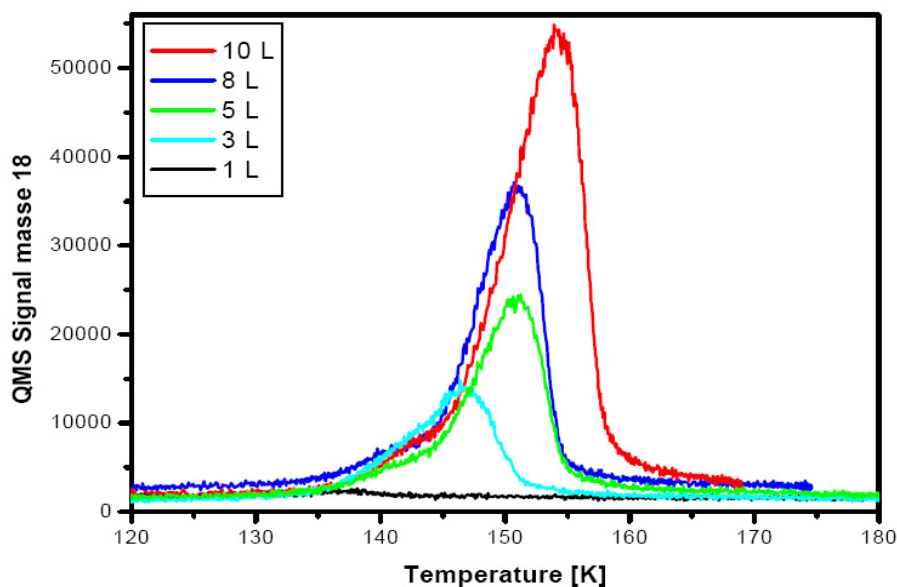


FIG. 3.5 – Spectres de TPD pour un film de glace de H_2O déposé à 10 K sur un substrat de cuivre pour différents taux de couverture de 1, 3, 5, 8 et 10 L.

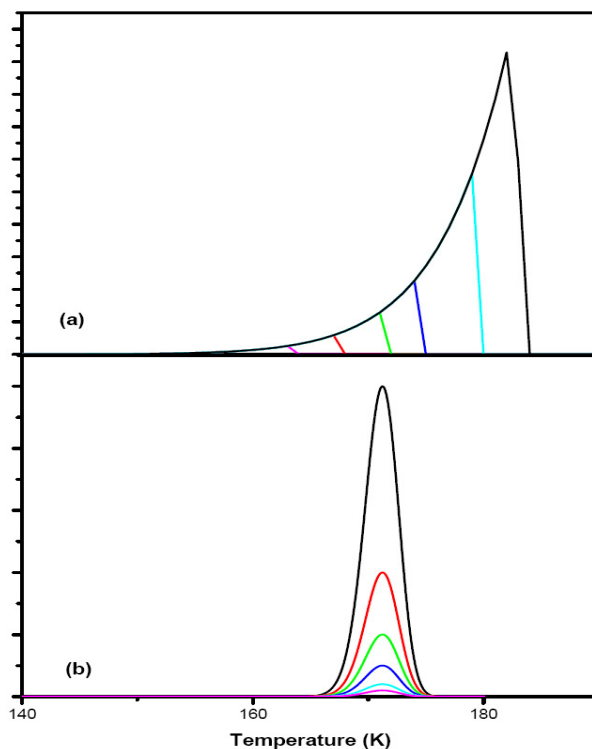


FIG. 3.6 – Spectres de TPD calculés d'une série (a) d'ordre zéro ($A=10^{30} \text{ molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et (b) d'ordre un ($A=10^{13} \text{ s}^{-1}$) obtenus par simulation par un simple programme écrit en Matlab basé sur l'équation (3.3) pour différents taux de couverture de 2, 5, 10, 20, 50 et 100 Langmuir

3.3.2 Adsorption et désorption de $H_2(D_2)$ sur une GEA

Sur de la GEA de haute densité

Nous avons d'abord préparé une GEA de haute densité, d'épaisseur 20 BL, en déposant par pression résiduelle du H_2O à 13 K. Nous avons fait d'abord un ensemble de spectres avec une augmentation linéaire de la quantité de D_2 déposée sur un échantillon porté à 13 K. Le substrat est chauffé linéairement avec une rampe de 0.17 K/sec. Les spectres sont montrés sur la figure(3.7). On peut remarquer que les courbes montrées sont semblables à celles obtenues par Kimmel et al. (2001b) dans leur figure (3.8). Leurs travaux ont été faits avec N_2 sur de la GEA non poreuse de haute densité. Dans cette section nous détaillerons et confirmerons l'argument physique qualitatif donné par ces auteurs. Si l'on suppose que le taux de désorption est simplement régi par l'application de la loi d'Arrhenius (cinétique de désorption de premier ordre) et s'il y a une seule énergie d'adsorption, le maximum sera toujours à la même position. Il est évident que dans notre cas le maximum se décale vers les températures les plus basses. L'explication est que les molécules remplissent d'abord les sites d'adsorption les plus favorables (les plus liés). Ces sites correspondent à une désorption à températures élevées. Quand le temps de dosage augmente, les molécules sont forcées de remplir des sites d'adsorption moins liants, parce que les précédents sont déjà remplis. La largeur des spectres de TPD traduit la grande diffusion des molécules à travers les sites d'adsorption jusqu'à trouver les plus liants. Un calcul de Dynamique Quantique a été fait par Buch & Czerminski (1991) sur un agrégat d'eau de 115 molécules. Ils ont étudié l'énergie d'adsorption de H sur cet agrégat et ont trouvé une grande distribution d'énergie selon les sites d'adsorption. Même si nous ne sommes pas dans le même cas, de telles situations sont probables dans notre système. Dans nos spectres de TPD à fort taux de couverture, un nouveau pic surgit au dessous de 16 K. Nous devons préciser que quand ce pic apparaît, le régime linéaire (signal de TPD proportionnel à la quantité de molécules déposées) est encore approprié (voir fig.3.9). Ce pic supplémentaire correspond à la croissance de multicouche de D_2 à l'intérieur des pores. En principe, ce pic multicouche de D_2 devrait apparaître à une température plus basse (<8 K) mais dans notre cas le pic de monocouche de D_2 se développe à l'intérieur des pores de la glace et c'est pourquoi il apparaît à une température un peu plus élevée à cause de l'effet capillaire, qui était considéré comme le processus de désorption principal de D_2 sur cette glace. Les expériences ont été faites après un dépôt à une pression relativement haute, ainsi nous sommes sûrs d'être dans un régime de saturation : c.à.d que les pores sont pleins de deutérium moléculaire, menant à une désorption multicouche énorme de D_2 avant la plus faible qui est la "vraie" désorption de D_2 de la surface.

La large gamme des températures de désorption indique une grande gamme d'énergies de liaison pour le D_2 sur et dans les films. En outre, pour la GEA dense et poreuse, les ailes à température élevées des spectres de TPD s'alignent, indiquant que le D_2 est très

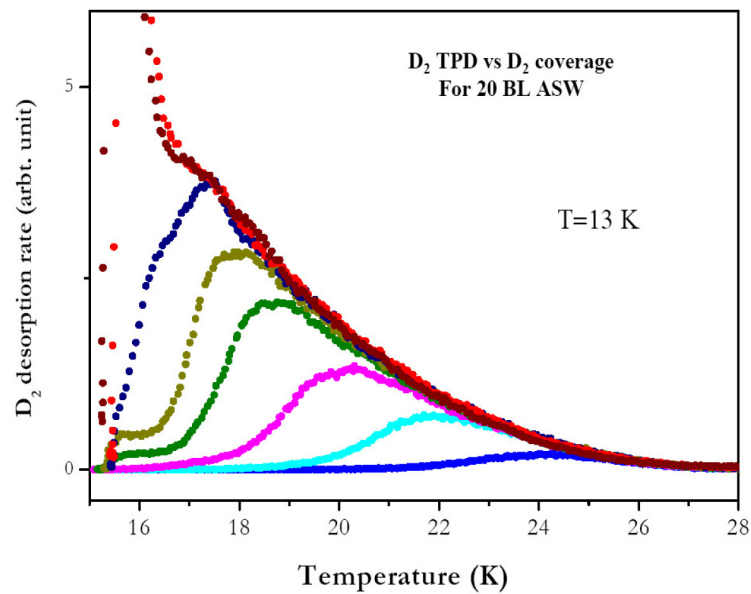


FIG. 3.7 – Spectres de TPD de D_2 sur 20 BL d'une GEA haute densité créée par un dose avec le vaporisateur, pour un dosage croissant avec des molécules D_2 (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 minutes)

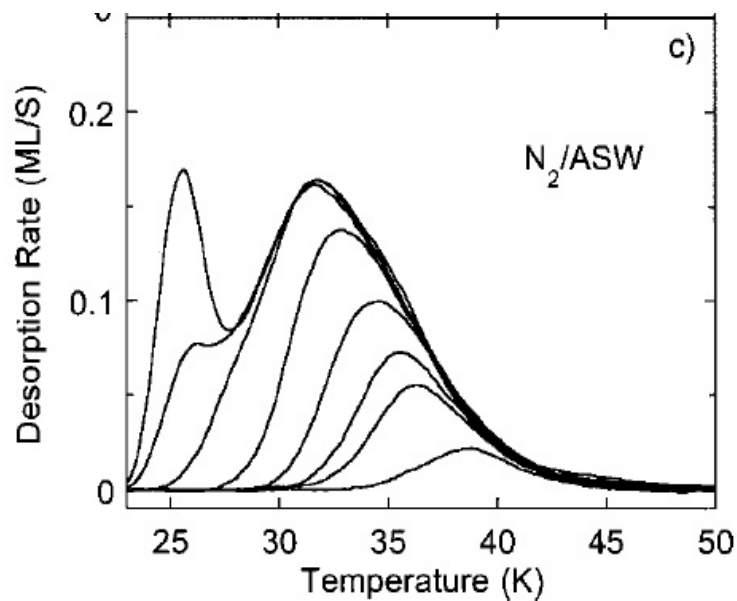


FIG. 3.8 – Spectres de TPD de N_2 sur 50 BL d'une GEA haute densité créée par un dose avec un jet moléculaire supersonique à un angle de $\theta=0^\circ$ par rapport à la normale à la surface de Pt(111), pour un dosage croissant avec des molécules N_2 (Kimmel et al. (2001b)).

mobile et trouvera toujours les sites les plus liés dans la GEA avant la désorption. Nous montrerons ultérieurement que la quantité de D_2 adsorbée par les films est proportionnelle au taux de couverture en eau. Ces deux observations indiquent que le D_2 diffuse rapidement dans la GEA poreuse, initialement en couvrant les pores avec une monocouche de D_2 et en remplissant ensuite les pores par condensation capillaire. Pour des températures

de dosage de 13 K, le D_2 commence à former des multicouches sur la surface externe une fois que le film de GEA poreux est complètement rempli. Les multicouches désorbent alors à basse température pendant le TPD, donnant naissance au pic à ~ 16 K (voir la fig.3.7).

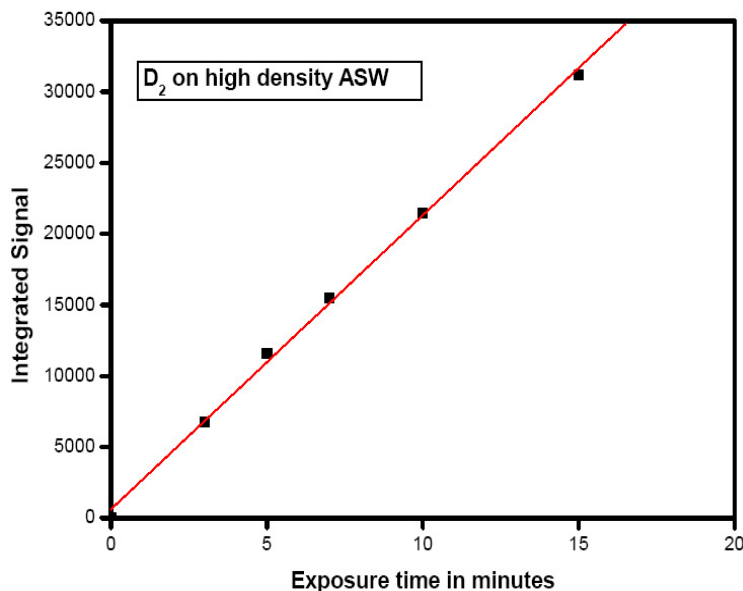


FIG. 3.9 – régime linéaire de la désorption de D_2 d'une GEA de haute densité

Sur une GEA de faible densité

Après avoir fait l'ensemble des expériences précédentes de dépôt de D_2 sur de la GEA de haute densité, nous les avons répétées après avoir chauffé l'échantillon à 80 K pendant quelques minutes. La glace devient alors une GEA de faible densité. Cette glace est poreuse mais elle l'est moins qu'avant recuit (Kimmel et al. (2001b)). Les spectres de TPD de D_2 montrent une différence avec ceux de la GEA à haute densité (fig.3.10), dissipant tout doute sur la nature des deux surfaces. Le D_2 commence à désorber à une température plus basse qu'avec la GEA de haute densité, prouvant que la distribution des sites d'adsorption et des énergies de liaison a changé.

3.3.3 Formation de D_2 sur de la GEA

Sur de la GEA de haute densité

Nous avons préparé une GEA de haute densité d'épaisseur 20 BL en déposant par pression résiduelle du H_2O à 13 K. Puis nous avons dosé 10 minutes avec notre faisceau de D avec la décharge micro-onde allumée (le taux de dissociation est de 80%) déposant principalement du D atomique puis en faisant des spectres de TPD. Le substrat est chauffé linéairement avec une rampe de 0.17 K/sec. Dans une deuxième expérience nous avons dosé avec la décharge éteinte donc avec seulement D_2 . Les temps de dosage avec D_2 et avec

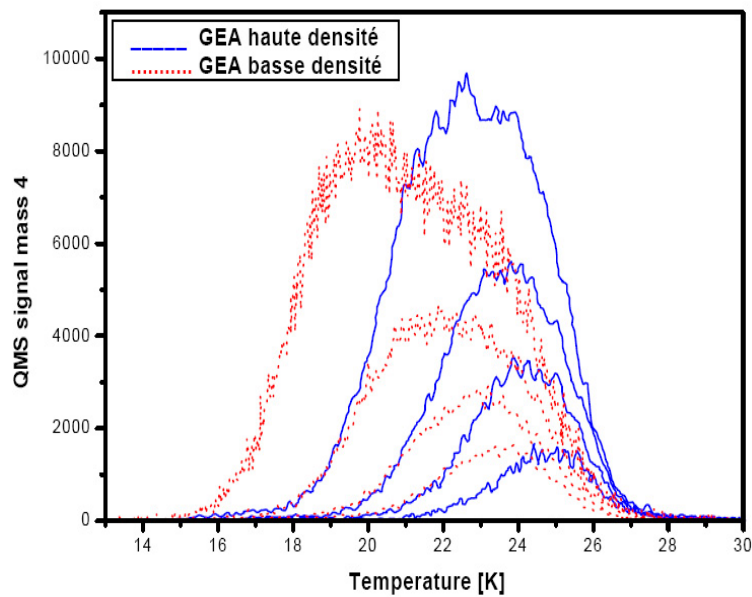


FIG. 3.10 – Spectres TPD de D₂ désorbant d’une GEA de haute densité (trait plein) et basse densité (trait pointillé) à temps de dose croissant en D₂ (3, 6, 12, 25 minutes) et pour une couverture en eau identique (60 BL)

D sont identiques. Nous observons que les spectres TPD de D₂ obtenus après dosage avec D₂ et après dosage avec D (recombinaison sur la surface) sont très semblables. Cependant, l’intensité intégrée des spectres indique que le nombre de molécules désorbant après recombinaison est plus faible de 25% par rapport au nombre de molécules directement déposées sur l’échantillon (fig.3.11 A). Nous en avons déduit que la diminution de 25% de l’intensité des spectres de TPD après dosage avec D est due à une probabilité de collage pour les atomes D inférieure de 25% à celle de D₂.

Cette diminution du coefficient de collage est tout à fait possible compte tenu que la perte d’énergie pendant la collision avec la surface dépend de la masse. En outre, pour un faisceau de 300 K, le coefficient de collage n’est probablement pas 100%, comme cela est confirmé par des calculs de dynamique quantique sur une surface non poreuse de GEA (Takahashi et al. (1999b)) et par les expériences sur un bolomètre⁴ en silice (Govers et al. (1980)). Une autre hypothèse est que la réaction de recombinaison serait suivie d’une désorption sur une échelle de temps plus courte que le temps nécessaire pour réaliser une expérience TPD (hypothèse de la ”réaction rapide”). Notre intuition met la diminution du coefficient de collage avant la ”réaction rapide” en raison de l’impossibilité de voir un effet avec le changement de l’épaisseur de la glace. Pour étudier cette alternative nous avons prévu d’ajouter un accommodateur pour refroidir nos faisceaux atomiques à 20 K afin de diminuer l’énergie cinétique du faisceau. A une telle énergie cinétique, le coefficient

⁴Un bolomètre est un cristal couplé à un thermosenseur capable de détecter de très faibles variations de température. Le bolomètre est placé dans un cryostat permettant d’atteindre des températures de quelques dizaines de millikelvins.

de collage devrait tendre vers 100%, d'après les calculs de Masuda et al. (1998) et nous devrions voir si la diminution de l'intensité des spectres TPD après dosage avec des atomes D persiste toujours.

Tenant compte du taux de dissociation de notre faisceau atomique, on peut estimer le rapport suivant : $\frac{\mu S_D \eta}{S_{D_2}} \sim 0.7$, avec S_D et S_{D_2} (coefficients de collage de D et D_2 respectivement) et μ et η la fraction des molécules retenue dans la surface et la probabilité de recombinaison des atomes sur la surface, respectivement. Nous avons entrepris des expériences, pour estimer l'évolution du coefficient de collage à différents températures de la surface. Nos mesures indiquent que ces coefficients doivent être constants entre 13-21 K. En prenant comme valeur celle mesurée par Hornekaer et al. (2003) $S_{D_2} \sim 0.6$, nous pouvons estimer maintenant $\mu S_D \eta \sim 0.4$.

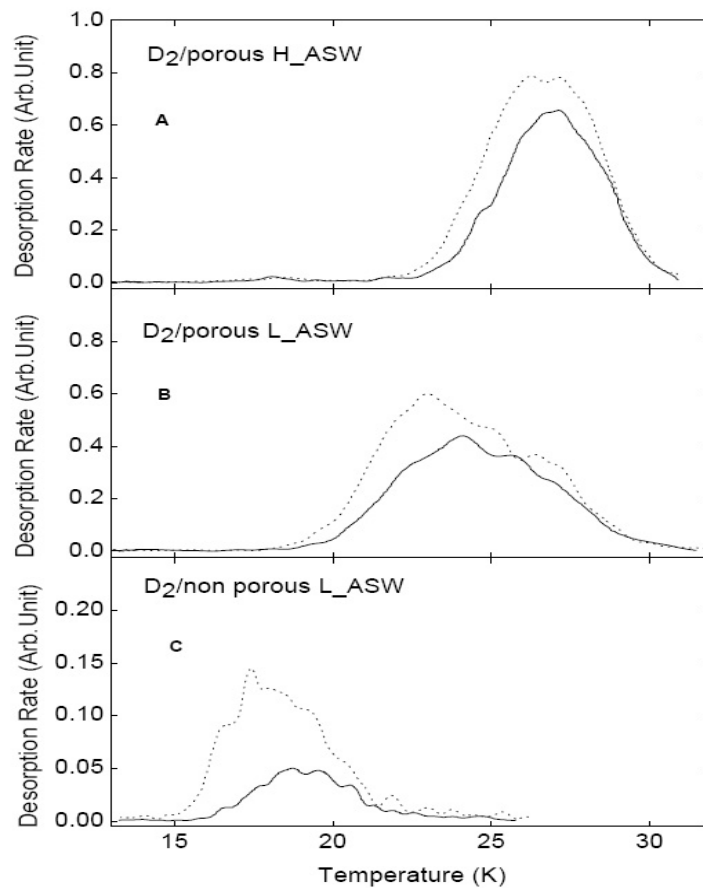


FIG. 3.11 – Spectres TPD après dépôt de D_2 (trait pointillé) et après dépôt de D+D (trait plein) sur 300 BL de GEA, (A) poreuse de haute densité, (B) poreuse de basse densité et (C) non poreuse

Sur une GEA de faible densité

Avec une GEA de faible densité, le D_2 commence à désorber à une température plus basse, prouvant là aussi que la distribution des sites d'adsorption et des énergies de liaison

a changé. Les expériences de dosage avec D+D et D₂ donnent le même genre de résultats que pour la GEA de haute densité : spectres identiques avec encore une diminution de 25% pour les spectres de TPD de D₂ après dosage avec D (fig.3.11 B).

Sur de la GEA non poreuse

Pour obtenir cette glace nous avons déposé de l'eau à 120 K puis nous avons abaissé la température à 13 K. Nous n'avons pas recuit la glace précédente parce que d'une part, l'épaisseur de la glace, si elle est suffisante, ne joue aucun rôle sur la glace non poreuse et d'autre part, pour être sûrs qu'il n'y ait aucune cristallisation. Les spectres de TPD de D₂ après dosage avec D₂ et avec D montrent une grande différence (fig.3.11 C). Le signal de D₂ dans le cas du dosage en D₂ est plus grand de 80% que dans le cas du dosage en D. Nous pouvons proposer l'explication suivante :

1. D+D réagissent rapidement et désorbent immédiatement en accord avec le travail de Hornekaer et al. (2003). Les 20% viennent de la fraction du faisceau atomique non dissocié
2. Les coefficients de collage de D et de D₂ sont vraiment très différents (au moins un facteur 10) sur cette glace. Le calcul de Masuda et al. (1998) donne pour H un coefficient de collage de 0.53 pour un faisceau atomique d'énergie cinétique 350 K. Le coefficient de collage de D₂ devrait être plus élevé que celui de D parce qu'il est plus lourd.

On peut se demander maintenant si la signature des spectres de TPD c.à.d la désorption des sites les plus liés est due à une mobilité activée par la température de l'expérience elle-même ou si, déjà à 13 K, pendant la phase de dépôt, les molécules migrent vers ces emplacements favorables.

3.3.4 Mobilité intrinsèque à basse température ou mobilité induite par la température ?

Pendant la croissance lente de la glace (qui parfois prend une heure), H₂ qui est le polluant principal des chambres d'ultra vide est aussi déposé à un taux faible identique à celui de H₂O. Ce genre d'expérience a été déjà soigneusement fait par Dissly et al. (1984), qui ont démontré que H₂ séjourne principalement sur la surface effective de la glace pendant sa croissance à 12 K, même si la glace a été développée dans un environnement saturé de H₂ (voir fig.3.12). Si H₂ n'est pas mobile, il devrait être inclus dans la glace elle-même. Alors, pendant les TPD le signal de H₂ devrait apparaître en même temps que le signal de désorption de l'eau, or ce n'est pas le cas. Le spectre TPD de H₂ (H₂ déposé pendant la croissance de la glace) est exactement identique à celui qu'on peut avoir après dosage avec H₂. Hornekaer et al. (2003) ont démontré que les atomes de D et de H sont

mobiles même à 8 K. Même si les mobilités atomique et moléculaire ne sont pas égales, elles devraient être au moins du même ordre de grandeur.

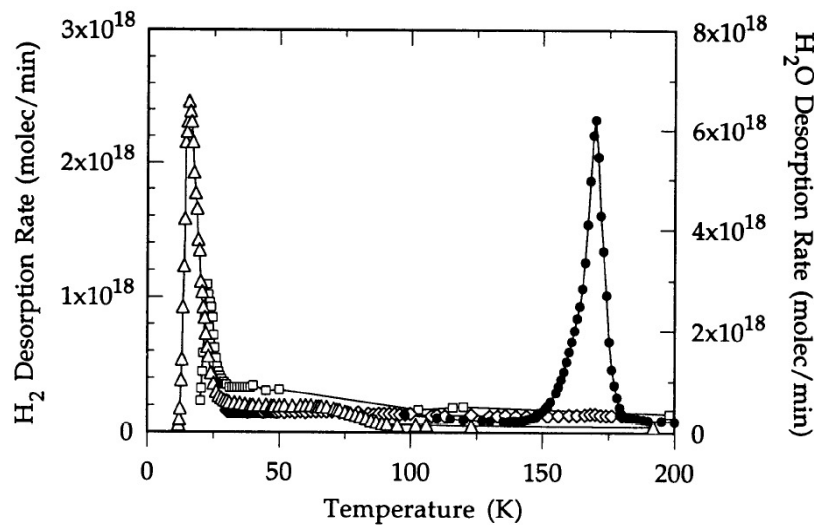


FIG. 3.12 – Spectres de TPD de H_2 et H_2O durant le chauffage du substrat de glace avec une rampe de 2 K/min. Le substrat de glace est préparé de la même manière à différentes températures de 12 K (Δ), 20 K (\square) et 30 K (\diamond) et le profil de désorption de H_2O de la déposition à 12 K (\bullet). Dissly et al. (1984)

On peut donc conclure que les atomes et molécules sont très mobiles dans les GEA à basse température.

3.3.5 Effet de la température de la surface

Nous avons dosé D_2 pendant un temps constant à diverses températures de l'échantillon puis après refroidissement à 13 K, nous avons fait un TPD. De 13 à 20 K les courbes sont pratiquement les mêmes (voir la fig.3.13). Pour un dosage à température >21 K, nous notons une diminution du signal intégré et un décalage du maximum vers une température plus haute (voir fig.3.14). Ces expériences montrent :

1. Les coefficients de collage de D_2 sont constants pour $T < 21$ K.
2. L'allure des courbes est déterminée par le nombre de molécules collées sur la surface. Le déplacement apparent du maximum de désorption vers les hautes températures suit la diminution du nombre de molécules en équilibre thermodynamique à la température de l'échantillon.

3.3.6 Effet de l'épaisseur

Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de film de glace sur les courbes de TPD de D_2 . Pour chaque épaisseur de film, nous avons déterminé les conditions qui permettent d'obtenir la saturation du film, c'est à dire les temps d'exposition qui se situent à la limite

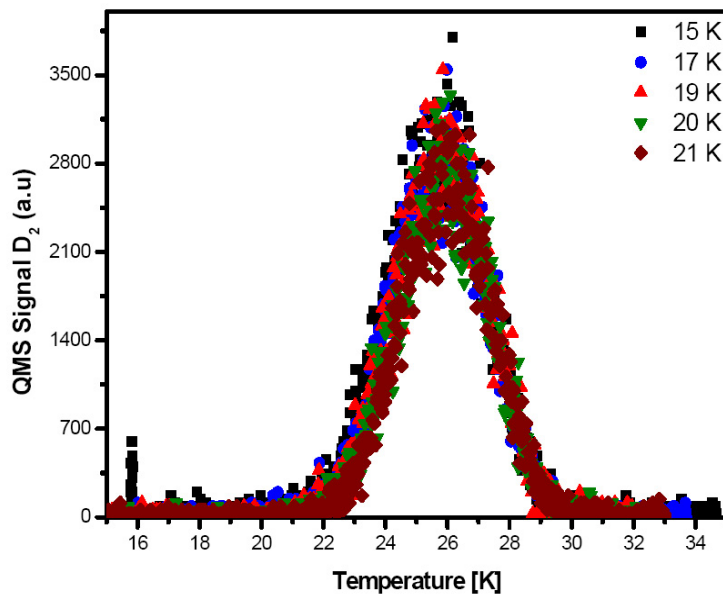


FIG. 3.13 – Spectres de TPD de D₂ sur 350 BL de GEA de haute densité à différentes températures, 15, 17, 19, 20 et 21 K

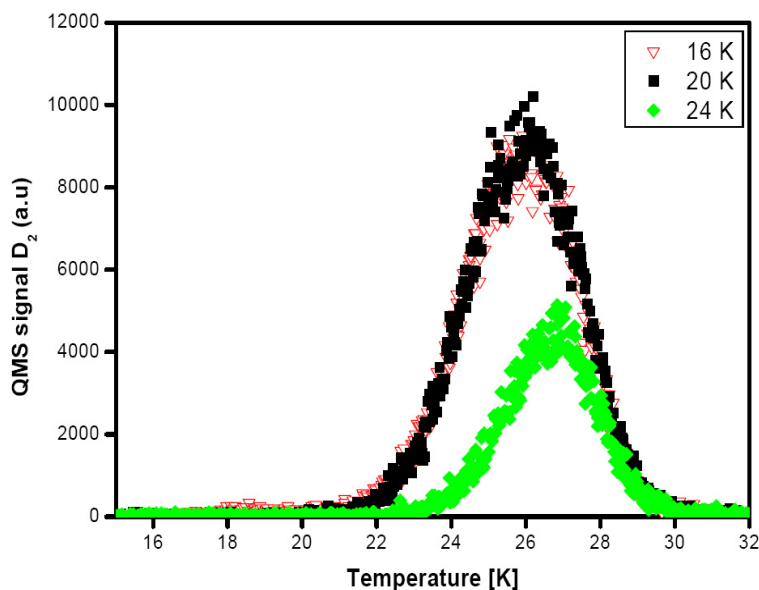


FIG. 3.14 – Spectres de TPD de D₂ sur 350 BL de GEA de haute densité à différentes températures, 16, 20 et 24 K

de la formation d'une multicouche de D₂. Il est très délicat d'obtenir ces conditions et d'enregistrer des courbes de TPD parfaitement reproductibles. En effet, compte-tenu de la température de notre échantillon, les molécules situées sur des sites d'adsorption moins liés désorbent pendant tout le temps nécessaire au lancement d'une expérience de TPD (temps légèrement variable d'une expérience à l'autre). Cependant, les sites d'absorption les plus liés, représentés par la queue des courbes de TPD du côté des hautes températures, ne présentent pas cet inconvénient, car leur temps de résidence est suffisamment long. Ces

courbes sont présentées figure (3.15), correspondant à des épaisseurs de film doublées d'une courbe à l'autre. Les rapports des intensités déterminés pour une série de couples de températures sont indiqués en haut de la figure (3.15). On peut constater que pour des températures inférieures à 21 K, ces rapports correspondent précisément aux rapports du nombre de monocouches d'eau constituant les films. Autrement dit, le nombre de sites d'adsorption est proportionnel à l'épaisseur du film. Pour les températures supérieures à 21 K, on constate une augmentation sensible des rapports d'intensités, ce qui suggère l'apparition de nouveaux sites d'adsorption fortement liés pour les films les plus épais. Cet effet mériterait d'être étudié plus en détail pour être plus amplement discuté.

Nous retiendrons principalement que l'augmentation de l'épaisseur de film a pour effet d'accroître le nombre de sites d'adsorption disponibles. En conséquence, on peut s'attendre, dans le cas de films très épais, à ce que pour de faibles doses de D_2 , les molécules puissent s'adsorber principalement sur des sites fortement liés. Dans le cas d'un film mince à l'inverse, la même quantité de molécules ne pourra plus se distribuer exclusivement sur des sites fortement liés, si ceux-ci ne sont pas assez nombreux, et désorberont donc à des températures plus basses. En conclusion, le changement de l'épaisseur de film est susceptible de modifier les courbes de TPD, et c'est pourquoi il est important de considérer ce paramètre lorsque l'on cherche à comparer des résultats d'expériences différentes.

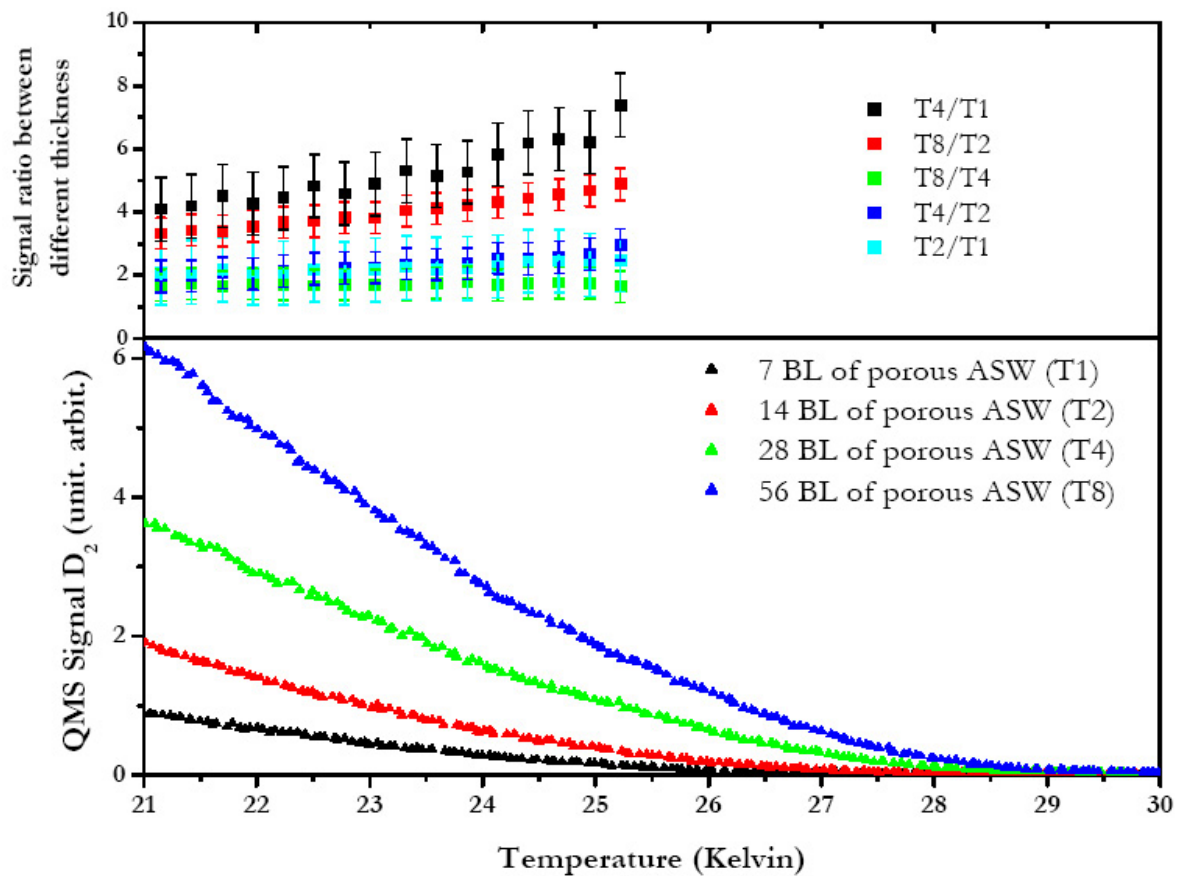


FIG. 3.15 – Rapport des signaux pour différentes épaisseurs de GEA dosé en D_2

3.4 Conclusion

Nous avons vu que la Glace d'eau désorbe d'un substrat de cuivre suivant la cinétique de désorption d'ordre zéro. Les spectres de TPD de D_2 sur une GEA poreuse montrent un décalage du maximum des pics d'adsorption vers des températures plus basses avec l'augmentation du temps de dose avec D_2 , les molécules diffusent rapidement même à très basses températures et remplissent d'abord les sites d'adsorption les plus favorables (les plus liants). Ces sites correspondent à des désorptions à températures élevées.

On s'attend à ce que l'adsorption, la diffusion, la réaction, et la désorption des gaz sur et par la GEA dépendent largement de sa morphologie. Ces processus cinétiques élémentaires forment la base microscopique pour une variété de phénomènes astrophysiques importants tels que le dégazage des comètes (Patashnick et al. (1974), Bar-Nun et al. (1985)) et les réactions chimiques dans les nuages interstellaires (Tielens & Allamandola (1986)). Nos résultats prouvent que la GEA garde en mémoire son histoire thermique et que le fait de la chauffer change irréversiblement sa morphologie. Cette même morphologie dépend aussi de la température de dépôt et de la façon dont elle a été déposée (Stevenson et al. (1999)).

Chapitre 4

Formation de la molécule d'hydrogène sur de la glace d'eau amorphe

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons des expériences de laboratoire sur la recombinaison de H+D qui simulent la formation de H₂ dans le MIS. Sur les films de GEA, qui sont de bons analogues pour des manteaux de "glace" sur les grains interstellaires dans les nuages sombres (voir par exemple Gibb et al. (2000)), on suppose que peut exister un mécanisme très efficace de recombinaison dit de Langmuir-Hinshelwood¹ (L-H) qui se produit à des températures de surface aussi basses que 8 K et qui implique la mobilité rapide des atomes de H (D) à cette température. En films poreux de GEA, la fraction principale de la molécule HD produite est emprisonnée, comme physisorbée dans les pores. Elle n'est désorbée dans la phase gazeuse que lorsque le film est chauffé par un apport extérieur au-dessus de la température de désorption de HD. Dans ce cas la majeure partie de l'énergie de recombinaison de 4.5 eV est perdue dans le film de GEA. Sur les films non poreux de GEA, cependant, les résultats expérimentaux montrent le piégeage minimal de HD formé par recombinaison d'atomes sur la surface du film de GEA. Ceci entraîne l'éjection rapide de HD dans la phase gazeuse avec une distribution naissante d'énergie. Des résultats théoriques indiquent que l'énergie naissante de réaction est principalement divisée entre excitation interne et énergie de translation de HD (Takahashi et al. (1999a)). Nos expériences montrent que le mécanisme global pour la formation de la phase gazeuse HD et de sa distribution d'énergie dépend de façon critique de la morphologie du film de GEA. Nous en concluons que cette même dépendance à l'égard de la morphologie devrait exister pour la formation de H₂ sur les grains dans le MIS et que l'effet dominant commandant l'énergie de H₂ formé dans le MIS est vraisemblablement moins lié à la nature chimique des grains mais plutôt à leur morphologie.

¹Dans le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood deux atomes sont adsorbés et diffusent jusqu'à ce qu'ils se rencontrent et se recombinent

Nous présenterons en détail des expériences de laboratoire sur la formation de la molécule HD par recombinaison d'atomes H et D sur des surfaces de GEA. Ce travail a été effectué à l'Université Sud du Danemark "Odense". Ces expériences prouvent que la recombinaison est extrêmement efficace à basse température entre 8-20K, températures auxquelles à lieu la formation de H₂ sur les grains de poussière dans le MIS. Les expériences faites par Hornekaer et al. (2003) prouvent également que le destin de l'énergie de recombinaison de 4.5 eV de la molécule dépend fortement de la morphologie des films de glace d'eau.

4.2 Expérience entreprise à Odense

Le dispositif expérimental utilisé à Odense sera décrit en détail au chapitre 5.

Bien que la glace interstellaire contienne également des molécules telles que CO, CO₂, ou CH₃OH (Greenberg (2002), Gibb et al. (2000)) nous avons choisi d'étudier, pour simplifier le problème, de la glace d'eau pure.

Dans nos expériences réalisées au laboratoire d'Odense (Danemark), des films de GEA sont déposés sur un substrat de cuivre attaché à un cryostat à travers un doseur capillaire. L'échantillon de glace est préparé en plaçant le porte échantillon 1 centimètre en avant du doseur afin que la vapeur d'eau soit directement déposée sur le disque de cuivre. Une quantité mesurée de vapeur d'eau à 10⁻⁸ mbar, est admise dans la chambre par un manifold et une vanne de fuite à ultra vide en acier inoxydable. Avant utilisation, l'eau pure subit des cycles répétés de congélation et de dégel pour enlever les gaz emprisonnés. L'échantillon est maintenu à une température de 10 K pendant le dépôt et le taux de dépôt est de 0.3-3 monocouches/s (ou monolayer/s : ML/s), pour une épaisseur totale de l'ordre de 100-2000 ML . Cette façon de préparer l'échantillon de glace produit une GEA poreuse.

Dans nos conditions de dépôt et à une température de la surface de $T_s < 10K$, des films poreux de GEA sont déposés, $\xi_{por} \cong 0.05$, ou ξ_{por} est défini comme le rapport de la surface du substrat plan à la surface effective de la monocouche, c.a.d incluant la surfaces des pores (Stevenson et al. (1999)). Avec le dépôt de H₂O à une température de $T_s = 120K$, des films non poreux de GEA sont formés (Stevenson et al. (1999)). La formation de HD sur les films est induite par l'exposition de deux faisceaux atomiques séparés ² de H et de D qui se recombinent au centre de la surface de GEA dans la chambre ultra vide ($< 10^{-10}$ torr). Après le dosage avec des faisceaux de H+D, nous effectuons des mesures de la

²Les deux faisceaux atomiques de H et de D arrivent dans la chambre ultra vide après un triple pompage différentiel. Ils sont formés par des décharges micro-onde de 2.45 GHz avec des flux de l'ordre de 10¹³atomes/cm², la probabilités de dissociation est de 65%, et la distributions en énergie cinétique de Maxwell-Boltzmann est de T=300K. Les faisceaux de H et de D sont incidents sur la surface de la GEA avec un angle faible par rapport à la surface (0° pour le faisceau de H et 4° pour celui de D, fig.5.2) et se recombinent au centre de la surface de GEA. Le faisceau H a un diamètre 1.5 mm et celui de D de 3.5 mm

désorption programmée en température (TPD pour Thermally Programmed Desorption). Des mesures de TPD sont effectuées en chauffant l'échantillon avec une rampe linéaire (en général 0.5 K/sec). Le chauffage est réalisé par bombardement d'électrons à l'arrière du substrat de cuivre. La désorption de HD, H₂ et D₂ vers l'avant de la surface de la GEA est mesuré avec un spectromètre de masse quadrupolaire (QMS) pompé différentiellement. Le QMS présente une ouverture près de la surface de GEA pour limiter le champ visuel dans les mesures de TPD.

Des expériences de LITD³ ont aussi été exécutées en induisant un saut de température "T-jump" sur la surface. On utilise pour cela une impulsion laser à 532 nm de 200 μJ et de durée 20 ns focalisée en une tache de 1.5 millimètre de diamètre au centre de la surface recouverte d'atomes recombinés. La distribution en énergie cinétique des molécules désorbant pendant le "T-jump" est obtenue à l'aide du QMS par une méthode de temps de vol des molécules entre la surface et la tête active du QMS (distance 10 cm). Le principe de la mesure des temps de vol sera donné à la section (5.3.4).

4.3 Résultats et Discussion

Les figures (4.1) montrent des spectres de TPD obtenus après dépôt pendant 10 minutes des atomes (molécules) H + D, H + D₂, H₂ + D et H₂ + D₂ sur une surface de GEA préparée sur une surface de cuivre portée à 10 K. Une rampe linéaire de 0.5 K/s a été utilisé pour chauffer la surface. On observe les produits désorbants, de masses 3 et 4, avec le QMS. Un signal intense est observé présentant un maximum pour une température de 28 K. Par contre lorsqu'on dépose H+D₂ ou H₂+D ou H₂+D₂ le signal intense de HD (masse 3) dans les spectres de TPD disparaît. Ceci prouve que le signal résulte de la recombinaison des atomes de H et de D sur le film de GEA. Les molécules de HD constituées par la recombinaison d'atomes sur les films de GEA désorbent à la même température que les molécules de D₂ qui sont adsorbées moléculairement. La Fig.(4.2) montre des expériences équivalentes pour un dosage sur un film non poreux de GEA. Dans ce cas-là l'intensité du signal de HD est extrêmement faible.

Nous avons montré au chapitre(3) que pour de faibles taux de couverture de D₂, il y a une augmentation substantielle de la température maximale de TPD avec l'augmentation de l'épaisseur des films poreux de GEA ainsi qu'une sensibilité forte des spectres de TPD au recuit thermique (ce qui réduit la porosité), en accord avec Hornekaer et al. (2003). L'origine de ce phénomène est attribuée à une diffusion rapide des molécules de D₂ produisant une distribution uniforme des molécules adsorbées sur toute la surface du film de GEA (les pores et la surface externe). Pendant la rampe de TPD, les molécules adsorbées dans les pores subissent des cycles aléatoires de désorption et de re-adsorption jusqu'à ce

³Le LITD (Laser Induced Temperature Desorption) est une technique utilisée pour désorber des molécules présentes sur la surface.

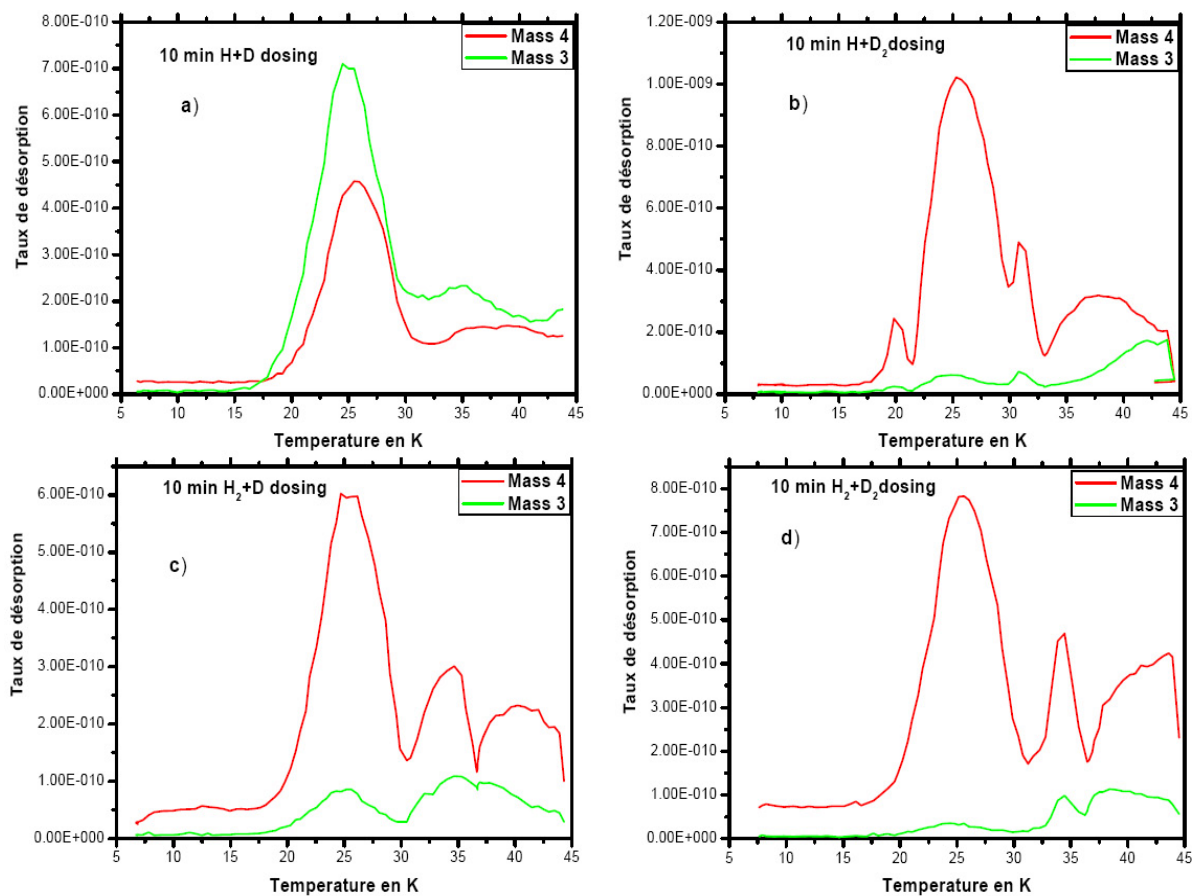


FIG. 4.1 – TPD, après dosage pendant 10 minutes avec a) $H + D$, b) $H + D_2$, c) $H_2 + D$ et d) $H_2 + D_2$ sur 2000 monocouches d'un film de GEA poreux

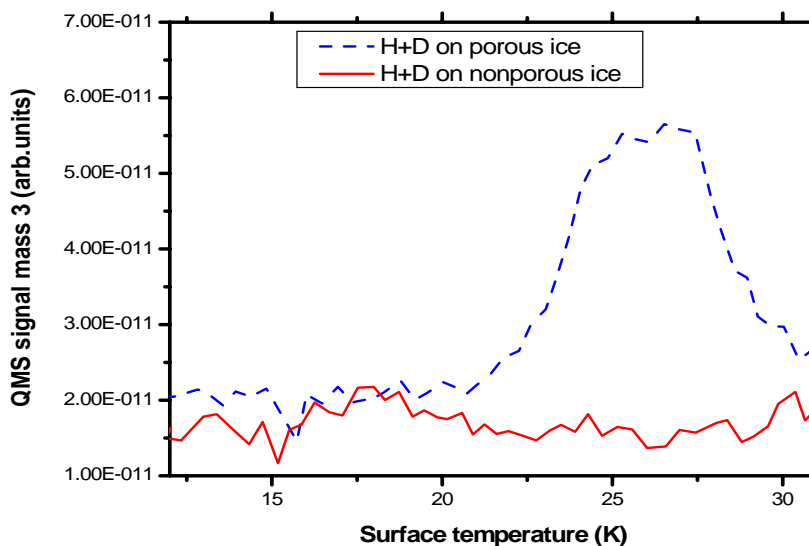


FIG. 4.2 – Signal QMS de HD (masse 3) après dosage avec H+D sur 2000 monocouches d'un film poreux de GEA (courbe hachuré) et un film non-poreux (recuit à 90K).

qu'elles atteignent la surface externe et puissent désorber dans la phase gazeuse. Ceci fait apparaître le pic de TPD pour D_2 à des températures sensiblement plus élevées pour de la GEA poreuse que pour un film non poreux. La dépendance des spectres de TPD vis à vis de l'épaisseur du film de GEA poreuse et du recuit thermique, pour former HD par recombinaison de H+D, est identique à ceux obtenus avec un dosage moléculaire de D_2 . L'observation que le HD formé par recombinaison d'atome désorbe toujours à la même température que D_2 moléculairement dosé sur la surface, indépendamment de l'épaisseur de film ou de l'histoire thermique, suggère que les atomes de H et de D sont suffisamment mobiles sur le film aux températures inférieures à la température de désorption et qu'ils subissent une recombinaison de L-H pour former HD. La molécule formée est alors emprisonnée (maintenue) dans les pores jusqu'à ce que la température soit suffisante pour causer la désorption moléculaire. Pour déterminer la température à laquelle les atomes deviennent mobiles et se recombinent, le dosage séquentiel des atomes de D et de H a été comparé à un dosage simultané de $H + D$ sur de la GEA poreuse. Ces résultats sont présentés dans la fig.(4.3). Même à 8 K, le dosage séquentiel mène à une grande diminution de l'intensité de HD désorbé relativement au dosage simultané. Des dosages simultanés suivis d'attentes de quelques minutes n'ont montré aucune diminution de l'intensité de HD, impliquant que la diminution n'est pas due à la désorption d'atomes H ou D ou des molécules HD pendant la période d'attente. Les résultats impliquent donc la recombinaison rapide, c.-à-d. que l'isotope dosé en premier recombine pour former une molécule (D_2 ou H_2) et ne laisse aucun atome libre pour réagir quand le deuxième isotope est dosé plus tard. Ainsi, ces résultats montrent que même à 8 K les atomes sont assez mobiles pour se recombinaison. En raison de la très faible intensité du pic de désorption de HD sur la GEA non poreuse, il n'a pas été possible de faire des expériences semblables sur cette surface. Cependant, il n'y a aucune raison de suspecter que la mobilité des atomes soit moindre sur la surface non poreuse que sur une surface de GEA poreuse. Nous pensons que ces expériences infirment l'interprétation selon laquelle la voie principale pour la formation de HD sur la GEA nécessite une diffusion d'atomes H thermiquement activée pour induire une recombinaison de L-H aux températures inférieures à 20 K, comme cela a été suggéré précédemment (Manico et al. (2001)).

4.4 Efficacité de recombinaison

L'efficacité globale du processus moléculaire de formation de HD sur une surface est exprimée par le produit $S\eta$, où S est la probabilité de collage de l'atome H (ou D) sur la surface et η est la probabilité pour qu'un atome adsorbé se recombine avec un autre atome adsorbé sur la surface. Puisque nous mesurons le signal HD dans les TPD, nous mesurons seulement la fraction de HD constituée par recombinaison qui est emprisonnée par physisorption jusqu'à ce qu'elle soit désorbée thermiquement pendant les TPD. En

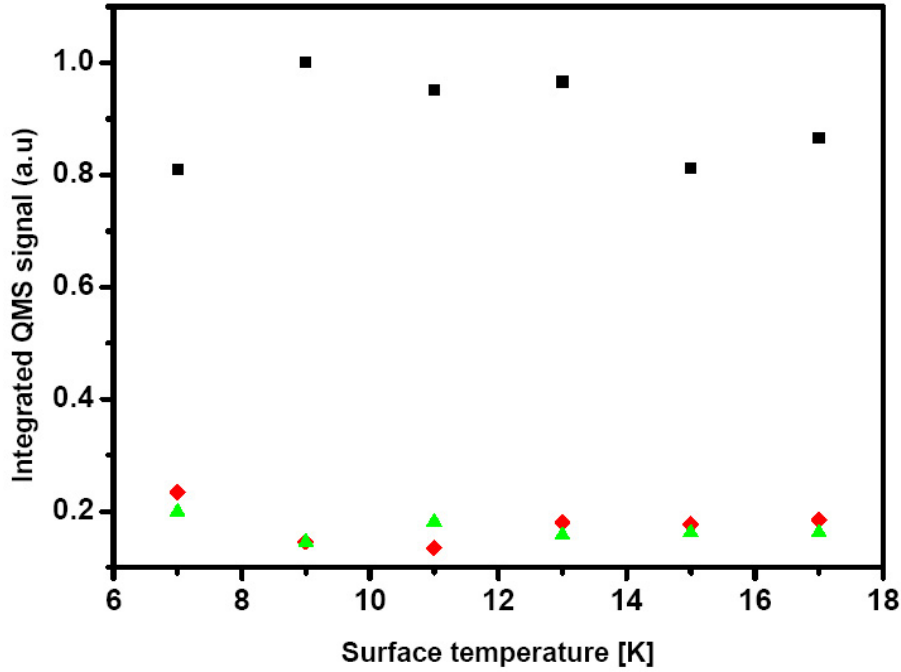


FIG. 4.3 – Signal QMS de TPD intégré de HD après dosage avec H+D sur 2000 ML d'un film poreux de GEA en fonction de la température de la surface pendant le dépôt d'atomes pour les conditions suivantes de dose : (■) dose 5 minutes simultanément avec H+D; (◆) dose 5 minutes avec les atomes D suivie d'une attente de 2 minutes et puis une dose de 5 minutes avec des atomes H; (▲) dose 5 minutes avec les atomes H suivis d'une attente de 2 minutes et puis un dose de 5 minutes avec des atomes D (Hornekaer et al. (2003)).

notant cette fraction μ , l'intensité intégrée de HD est donc proportionnelle à $\mu S\eta$. Nous déterminons des valeurs absolues de $\mu S\eta$ en utilisant un faisceau simple d'atomes D pour des mesures relatives de son coefficient de collage combinées avec une mesure de celui de D_2 : en comparant l'intensité intégrée de D_2 obtenue en dosant avec la décharge en marche (atomes D + faisceau résiduel de D_2) à celle obtenue en dosant avec la décharge éteinte (D_2 seulement), et connaissant le taux de dissociation dans le faisceau ($\sim 65\%$), nous obtenant $\mu S_D\eta/S_{D_2}$, où S_D est la probabilité de collage pour des atomes D et S_{D_2} pour des molécules D_2 . Les mesures de $S_{D_2} = 0.6 \pm 0.1$ pour une GEA poreuse et $S_{D_2} = 0.2 \pm 0.15$ pour une GEA non-poreuse à $T_s \sim 8K$ sont obtenues par la méthode de King & Wells (1972)⁴. Les mesures absolues pour $\mu S_D\eta$ sont présentées sur la fig.(4.4). La quantité $\mu S_D\eta$ est grande (~ 0.35) pour de la GEA poreuse et diminue légèrement à $T_s \geq 17K$, alors qu'elle est presque égale à zéro (dans la limite de l'erreur expérimentale) pour de la GEA non-poreuse. Des résultats identiques ont été obtenus qualitativement

⁴Le coefficient de collage est déterminé en faisant deux expériences consécutives. Dans la première, le faisceau moléculaire est dirigé sur la surface et la pression dans la chambre P_1 est enregistrée en fonction du temps. Dans la deuxième expérience la surface est déplacée hors de l'axe du faisceau et la pression P_2 en fonction du temps est mesurée. Le coefficient de collage est calculé en employant l'équation : $S = (P_2 - P_1)/P_2$

en mesurant l'intensité de HD avec le dosage simultané des atomes H et D, c.-à-d. que la fraction de HD retenue par la GEA non-poreuse est relativement plus faible que celle retenue par la GEA poreuse, et que pour celle-ci la production de HD chute graduellement à $T_s \geq 17K$. La diminution de $\mu S_D \eta$ avec T_s est attribuée à la désorption thermique des atomes concurrençant leur recombinaison par l'intermédiaire du mécanisme de L-H, c.-à-d. à une diminution de η avec T_s . Pour les systèmes purs de physisorption (tels que D et D₂ agissant l'un sur l'autre avec de la GEA), nous prévoyons que $S_D \leq S_{D_2}$, ce résultat étant dû à la plus grande dispersion élastique de l'atome de D relatif à D₂ (Andersson et al. (1989)). Il en résulte que $\mu \eta \geq 0.6$ pour une GEA poreuse et $\mu \eta \sim 0$ pour la GEA non poreuse. Puisqu'il n'y a aucune raison de suspecter que $\eta \leq 1$ à basse température T_s pour l'un ou l'autre des films, nous interprétons ces résultats comme impliquant que $\mu \geq 0.6$ pour de la GEA poreuse et $\mu \sim 0$ pour une GEA non-poreuse. La désorption rapide domine pour les films non poreux de GEA, alors que la rétention dans les films domine pour la GEA poreuse.

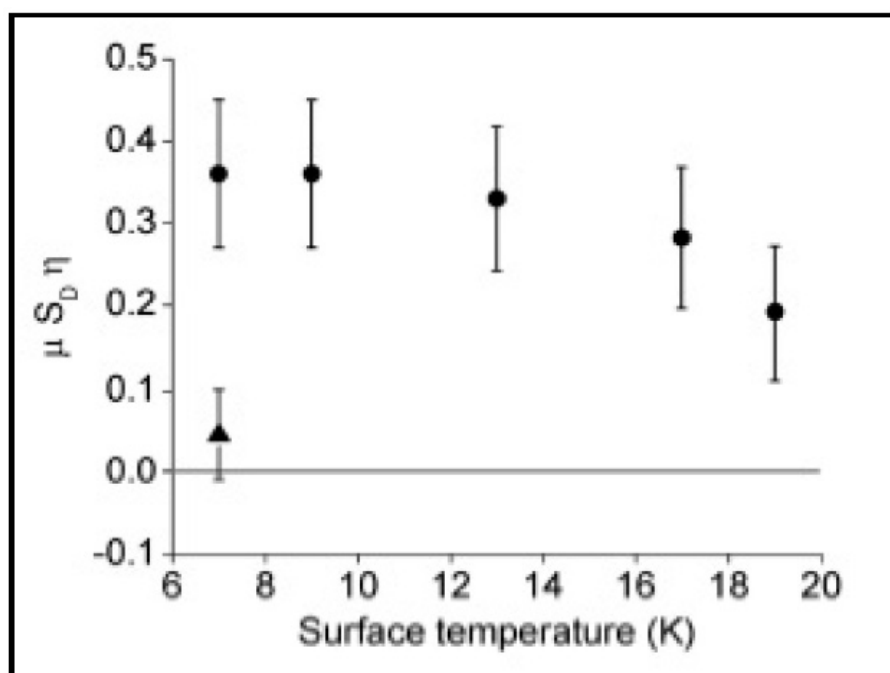


FIG. 4.4 – L'efficacité de recombinaison $\mu S_D \eta$ pour la rétention de D₂ dans la GEA poreuse (●) et non poreuse (▲), (Hornekaer et al. (2003))

4.5 Mesure de la distribution en énergie cinétique

Pour obtenir confirmation des interprétations sur le processus de formation de HD, une mesure directe de l'énergie cinétique des molécules HD désorbées formées par recombinaison de H+D sur la surface poreuse d'une GEA a été effectuée en utilisant la technique de LITD (Hornekaer et al. (2003)). Les résultats sont présentés dans la fig.(4.5) et comparés à

ceux de LITD de D_2 moléculaire adsorbé. Une température maximale de $T_s = 45K$ est estimée pour le saut en température induit par laser (Diekhoner et al. (2001)). Les courbes en trait plein sur la figure (4.5) donnent les distributions calculées pour une désorption thermique d'une surface à cette température (distributions de Maxwell-Boltzmann). Puisque les distributions en énergie cinétique sont très semblables pour la désorption après formation de HD par H+D et pour la désorption moléculaire de D_2 , et que toutes les deux sont presque équivalentes à celle obtenues par une distribution de Maxwell-Boltzmann à la température maximale du T-jump induit par laser, nous déduisons que toute l'énergie cinétique résultant de la formation de H+D est perdue dans la GEA poreuse avant la désorption dans la phase gazeuse.

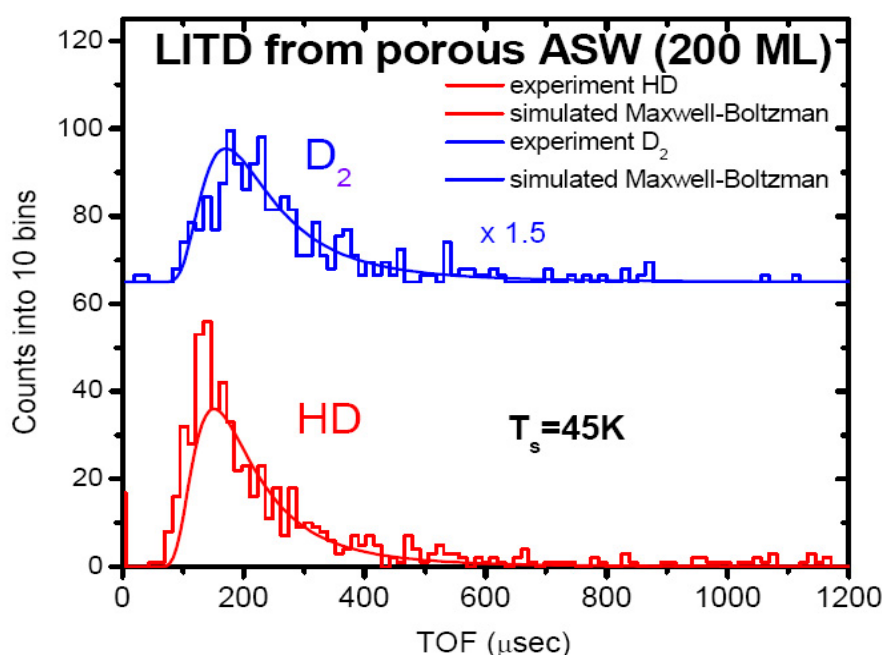


FIG. 4.5 – Spectre de temps de vol de D_2 et HD sur 200 ML de GEA poreuse après un dosage de 10 minutes de H+D et 10 minutes de D_2 (Hornekaer et al. (2003)).

Basée sur l'ensemble des observations présentées ci-dessus, l'interprétation suivante de la formation de HD sur la GEA peut émerger : les atomes H et D sont mobiles et se recombinent efficacement même à des températures aussi basses que 8 K. Pour de la GEA poreuse, la fraction dominante de la recombinaison se produit dans les pores. Une fois formée, la molécule HD est maintenue dans la structure poreuse jusqu'à ce que la désorption moléculaire se produise. Ceci est induit par une rampe externe de la température dans les expériences de laboratoire (TPD, LITD). Après formation de HD, l'énergie de 4.5 eV est partitionnée en énergies interne et de translation de HD, et un certain pourcentage va vers la surface. La fraction qui va en énergie cinétique est absorbée dans les collisions avec les parois des pores. De même, puisque les temps de relaxation non-radiative de vibration et de rotation pour des molécules physisorbées sur des sur-

faces sont inférieurs à des millisecondes (Chang & Ewing (1990), Bonn et al. (1995)), particulièrement sur des surfaces de H_2O , n'importe quelle excitation de vibration ou de rotation produite dans la formation de HD sera également entièrement relaxées avant la désorption moléculaire. Ainsi, le HD formé dans la recombinaison est désorbé en équilibre thermique avec la surface, ayant cédé essentiellement toute l'énergie de recombinaison de 4.5 eV au film de GEA avant la désorption. La fraction de molécule non retenue dans les pores ($1 - \mu < 0.4$) désorbe thermalisée partiellement avec la surface et sa dynamique dépend du trajet de la molécule après sa formation. Pour la GEA non poreuse, nous observons que $\mu \sim 0$, de sorte que la fraction dominante de la molécule formée HD désorbe avec sa distribution d'énergie initiale, c.-à-d. selon la théorie la molécule HD formé désorbe avec une excitation interne et de translation (Takahashi et al. (1999a)). Ainsi, le partitionnement de l'énergie de 4.5 eV entre l'excitation de HD et la GEA dépendra en général considérablement de la morphologie du film de GEA.

4.6 Conclusion

Si les grains dans les nuages moléculaires sombres sont couverts de manteaux de glace (dont l'un des constituants principaux est de la GEA) les conclusions des expériences de laboratoire rapportées ici sont directement appropriées à l'élucidation des mécanismes de partitionnement de l'énergie lors de la formation de H_2 dans ces nuages. Ainsi, si le film de GEA sur le grain est poreux, parce que soit le grain nu est initialement fortement poreux soit le film de GEA développé sur le grain compact est poreux, alors la majeure partie (la fraction μ) de H_2 formé sera maintenue dans les pores du grain jusqu'à ce qu'elle soit désorbée thermiquement. Cette désorption s'effectue à un taux approximativement égal à $10^{-7}s^{-1}$ à 10 K. Bien que ce taux soit lent par rapport à l'échelle des temps de laboratoire (nous observons seulement la désorption thermique à températures élevées dans les expériences), il faut considérer la désorption thermique dans l'échelle des temps astronomiques (c.-à-d. moins qu'une année). Dans ce cas, la majeure partie de l'énergie de recombinaison sera déposée sur le grain et aucune excitation significative de H_2 ro-vibrationnelle ou translationnelle dans la phase gazeuse ne sera produite. Inversement, pour la formation de H_2 sur des manteaux de grain compacts, $\mu \sim 0$, la théorie prévoit que la majeure partie de la phase gazeuse de H_2 est produite avec l'énergie de recombinaison presque totalement partitionnée sous forme d'excitation rovibrationnelle de H_2 (Takahashi et al. (1999a)). Pour la formation de H_2 sur les grains nus dans les nuages diffus, où on pense également que la formation de H_2 se produit par recombinaison grâce au mécanisme de L-H des atomes H physisorbés (Smoluchowski (1979)), la morphologie du grain devrait jouer un rôle également important sur le bilan d'énergie de la phase gazeuse H_2 produite. Par conséquent, il apparaît que la morphologie du grain est très importante et sans doute plus importante, que la nature chimique de la surface du grain

pour déterminer les distributions initiales d'énergie de la phase gazeuse H_2 formée dans des régions froides du MIS. Il en résulte donc que la morphologie des grains interstellaires jouera un rôle significatif dans l'évolution temporelle de l'effondrement interstellaire des nuages puis de la formation d'étoiles.

Chapitre 5

Adsorption de l'atome D sur une surface de graphite

5.1 Introduction

L'étude de l'interaction de l'hydrogène avec le graphite est justifiée par son intérêt dans différents domaines de la physique.

5.1.1 Intérêt astrophysique

Les régions de photodissociation, également appelées les régions photon-dominées (PDRs), sont des régions où les photons FUV (6-13 eV) forment le mécanisme dominant d'excitation, y assurant le chauffage du gaz aussi bien que l'évolution chimique. Les PDRs peuvent se former dans différents environnements : des nuages moléculaires situés près des étoiles lumineuses de type spectral O ou B, de la matière neutre au bord d'une région de H II, des nébuleuses par réflexion, des bords de nuages sombres, des étoiles géantes rouges asymptotiques, ou des nébuleuses planétaires. Les nuages diffus de basse densité ($n < 1000 \text{ cm}^{-3}$), qui sont exposés à un champ de rayonnement faible (moins de 100 fois le champ interstellaire moyen) sont une version de PDRs. Une grande partie du gaz neutre dans la galaxie est sous forme de PDRs ainsi que le MIS dans d'autres galaxies. Les toutes premières observations dans les nuages moléculaires des étoiles O de raies fines et intenses, [C II], à $158 \mu\text{m}$; à $63 \mu\text{m}$ et $145 \mu\text{m}$; et [C I], [O I], à $610 \mu\text{m}$, ont permis de lancer les études sur les PDRs (Melnick et al. (1979), Storey et al. (1979), Phillips et al. (1980), Russell et al. (1980), Stacey et al. (1983)). Ces raies étaient facilement observables avec le Lear Jet et KAO ¹ et les données ont fourni des longueurs d'onde plus précises que celles obtenues par la spectroscopie de laboratoire. Les raies intenses trouvées dans la région de formation d'étoiles d'Orion ont stimulé le développement des modèles physiques et chimiques détaillés des PDRs (Tielens & Hollenbach (1985a), Tielens & Hollenbach (1985b)). En

¹Lear Jet et Kuiper Airborne Observatory : sont des télescopes infra-rouge embarqués sur avion

plus, la découverte de fortes et larges bandes caractéristiques infrarouges non-identifiées "Unidentified Infrared Bands" à des longueurs d'ondes de l'infrarouge moyen (à partir du sol et du KAO dans les mêmes régions) ont conduit à l'étude des "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons" (PAHs). En plus de la richesse en nouvelles données d'ISO ², ce champ a atteint un niveau significatif de maturité en peu de temps et a fourni des perspectives importantes dans la physique et la chimie de base du gaz interstellaire et de la poussière irradiés par des photons FUV. Des comptes rendus complets ont été donnés par (Hollenbach & Tielens (1997), Hollenbach & Tielens (1999)). La structure des PDRs provient : de l'interaction des photons FUV avec le gaz et la poussière par la photo-ionisation des atomes (particulièrement C), de la photo-dissociation de molécules (particulièrement H₂ et CO), et de l'effet photoélectrique sur les grains. Les températures de rotation de ~ 100 -500 K indiquées par la présence de raies rotationnelles J=2-7 reflètent directement la structure cinétique de la température du gaz puisque les raies rotationnelles inférieures sont peuplées principalement par des collisions. La haute température vibrationnelle de ~ 2000 K indiquée par ISO et les observations au sol de la raie à $2 \mu m$ sont dues au pompage ultraviolet des états excités (par exemple, Black & van Dishoeck (1987), Sternberg & van Dishoeck (1989)). Les modèles PDRs existants donnent des températures qui sont inférieures sur le bord des nuages à celles déduites des données d'ISO sur H₂, suggérant que le rendement photoélectrique au bord des nuage est sous-estimé ou que la formation de H₂ sur les grains à hautes températures se produit plus rapidement qu'on imaginait. C'est pour cette raison que nous étudions la formation de la molécule d'hydrogène sur une surface de graphite portée à la température ambiante (Cazaux & Tielens (2002)).

5.1.2 Stockage de l'hydrogène

Il existe de multiples modes de stockage de l'hydrogène. Si les deux premiers modes de stockage de la liste ci-dessous sont actuellement les plus utilisés, ils sont loin de satisfaire par leurs performances; aussi les autres modes sont également étudiés. L'évaluation de ces performances se fait surtout par les densités volumétriques et gravimétriques (de l'hydrogène et de l'ensemble avec le stockage) et les conditions générales de stockage et de déstockage de l'hydrogène (efficacité, vitesse, appareils annexes nécessaires..). A ceci s'ajoute les critères déterminants de la sécurité et du coût. Les modes de stockage sont les suivants :

- comprimé (hydrogène gazeux)
- liquéfié
- hydrures métalliques
- charbon actif

²Infrared Space Observatory : lancé en 1995 par l'Agence spatiale européenne (ESA) depuis la Guyane française, le satellite ISO est une observatoire spatial dédié à l'étude du rayonnement infrarouge émis par les objets astronomiques

- zéolithes
- fullerènes
- nanofibres
- nanotubes en carbone

Les objectifs du département américain à l'énergie pour l'hydrogène dans le domaine des transports est l'obtention d'une capacité de stockage gravimétrique de 6.5 wt%³ et une capacité de stockage volumétrique de 62 kg H_2/m^3 . On a découvert en 1991 les nanotubes de carbone, qui ont la capacité de stocker des quantités suffisantes d'hydrogène ; c'est ce qui a lancé l'étude de l'interaction hydrogène-matière carbonée.

5.1.3 Intérêt en physique thermonucléaire

Dans un Tokamak, un champ magnétique élevé (quelques Tesla) confine un plasma chaud d'hydrogène à l'intérieur d'une chambre à vide. Cependant, le premier matériel qui recouvre les parois du Tokamak est exposé aux flux élevés des ions et des atomes, principalement les isotopes d'hydrogène (H, D, T). L'interaction de ce flux de particules avec les parois conduit à une érosion du matériel et au dépôt de l'hydrogène sur la surface et dans la partie profonde des parois. L'énergie des ions parvenant à la surface des parois s'étend habituellement de quelques 10 à 100 eV. Des atomes énergétiques frappent aussi les parois du Tokamak. Cependant, cette contribution au procédé d'érosion est beaucoup plus faible que celle due au flux d'ions. Ce bombardement de particules neutres et chargées éjecte des atomes des parois dans le plasma. Ces atomes sont à l'origine d'une augmentation dangereuse de la puissance rayonnée (comparable au danger de la charge nucléaire de l'atome) qui refroidit le plasma confiné. Afin de réduire au minimum ce problème, on a proposé (Behringer (1987)) de déposer des films de carbone sur les parois du Tokamak. En raison de leur forte interaction, l'hydrogène subira diverses réactions chimiques avec le carbone. Malheureusement, ceci affecte la durée de vie du plasma et est responsable de la rétention du tritium-deuterium dans les futurs réacteurs de fusion. Néanmoins, les processus d'interaction entre l'hydrogène et les parois couvertes de carbone ne sont pas encore compris à l'échelle atomique. A partir de considérations expérimentales, on peut déduire que les processus suivants se produisent (Küppers (1995)) :

Processus physiques

- Déplacement induit par l'impact des atomes H sur le carbone des parois.
- Erosion des parois induite par les atomes H.

Processus chimiques

- La liaison H-C
- L'énergie produite après recombinaison de H ou H^+

³wt% : signifie la masse de H_2 divisée par la masse du graphite plus celui de H_2 adsorbé sur le graphite

5.2 Interaction H-graphite

L'adsorption de H sur le plan de base du graphite peut être considérée comme l'exemple le plus simple de la liaison covalente de H à un substrat. Zecho et al. (2002) sont les premiers à avoir démontré expérimentalement cette liaison H/graphite. Beaucoup de recherches théoriques ont été consacrées récemment à ce système (Sidis et al. (2000), Sha & Jackson (2002)). En se basant sur ces calculs théoriques, il est établi maintenant que H adsorbe sur un C avec une énergie de liaison de 0.7 eV si le C peut sortir hors du plan de la surface à une distance d'environ 0.4 Å. Ce mouvement provoque une barrière d'activation pour la chimisorption de H de 0.2 eV (voir fig.5.1). Zecho et al. (2002) ont montré que cette barrière peut être surmontée en utilisant une source d'atomes relativement chauds, de quelques 2200 K, permettant ainsi de chimisorber des atomes H sur une surface de graphite. En appliquant plusieurs techniques spectroscopiques de physique des surfaces (TPD⁴, ELS⁵, HREELS⁶) il a permis l'identification de l'adsorption chimique de H(D) sur cette surface.

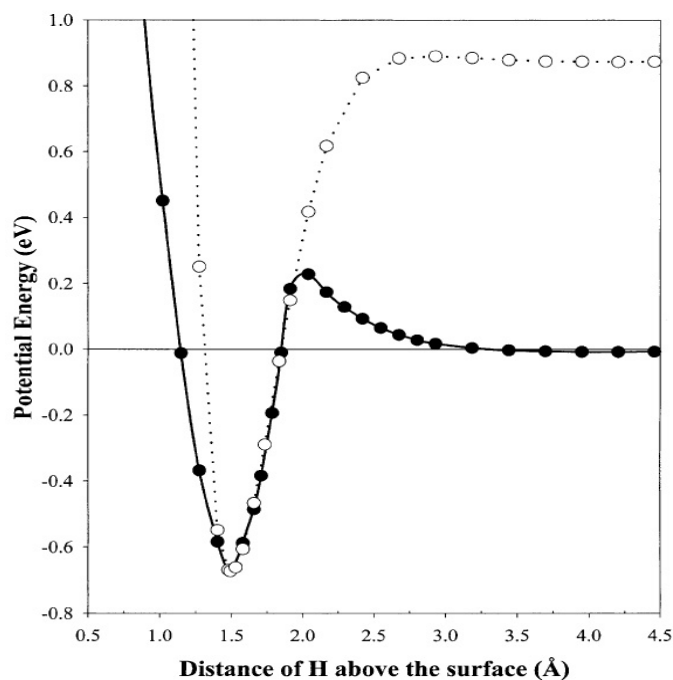


FIG. 5.1 – Les courbes d'énergie potentielle calculée pour un H au-dessus de la surface de graphite. Les cercles pleins correspondent au cas où on permet à l'atome C directement au-dessus du H de se relaxer à sa position minimum d'énergie pour chaque position de H. Les cercles ouverts correspondent au cas où cet atome C est fixe à sa position d'équilibre, pour une chimisorption stable H-C, à 0.36 Å au dessus du plan de base (Sha & Jackson (2002)).

Les calculs théoriques (Sidis et al. (2000), Sha & Jackson (2002)) ont montré que la

⁴Temperature Programmed Desorption

⁵Energy Loss Spectroscopy

⁶High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

liaison H-C exige que les atomes C se déplacent hors du plan du graphite de plusieurs dixièmes d'Angstrom. Ce mouvement en dehors du plan est relié inévitablement à une diminution du caractère sp^2 des orbitales $2sp$ de cet atome particulier, mais leur caractère sp^3 croissant facilite la chimisorption de H sur cet atome. Le caractère sp^2 des électrons d'un atome C dans les différents types de matériaux carbonés (graphite, carbone amorphe, etc) peut être qualitativement mesurée par le π -plasmon relié à l'électron sp^2 (Steffen et al. (1991)). Les spectroscopies électroniques de pertes d'énergie d'électron (ELS) sont des moyens connus pour mesurer l'énergie de ce plasmon (Zecho et al. (2002)). L'adsorption exothermique de l'atome H sur le graphite a une énergie de liaison de 0.46 eV pour une couverture de 0.5 ML (Zecho et al. (2002)).

5.3 Vue d'ensemble de l'équipement expérimental

L'équipement expérimental que j'ai utilisé à Odense est présenté ci-dessous. C'est un dispositif élaboré par des physiciens du solide intéressés par les problèmes de catalyse (Diekhoner (2000), Mortensen (2001)). Quand l'initiateur du projet est parti, ce dispositif a été reconverti pour des études d'interaction à l'interface gaz-surface d'intérêt astrophysique.

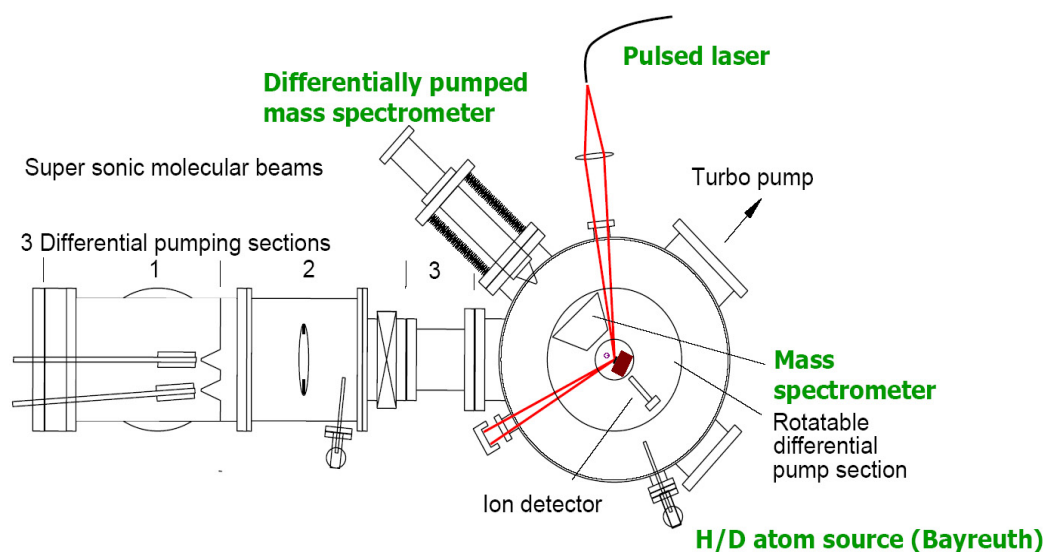


FIG. 5.2 – Schéma de l'expérience d'Odense

5.3.1 Système de vide

Les expériences ont été réalisées dans un système ultra vide pompé par une pompe turbo moléculaire (550 l/s) donnant une pression de $1 \times 10^{-10}\text{ torr}$. Une pompe à sublimation de titane est utilisée de temps en temps pour abaisser la pression jusqu'à $5 \times 10^{-11}\text{ torr}$. Le système se compose : d'un manipulateur (porte échantillon) qui peut tourner et se

déplacer en X-Y-Z, d'un jet moléculaire supersonique pompé différentiellement et de plusieurs entrées de gaz. Une partie de ce système a été décrite précédemment (Luntz et al. (1988)). Le dosage en atomes de l'échantillon est réalisé par l'intermédiaire d'une source d'atomes chauds produits par le chauffage d'un capillaire en tungstène, processus décrit en détail dans la section (5.3.5). Un certain nombre d'outils d'analyse existent sur l'expérience : un spectromètre de masse quadrupolaire pompé différentiellement (QMS) avec un orifice de 5 millimètres de diamètre placé à 2 millimètres de l'échantillon utilisé pour la désorption thermique programmée (TPD) face au cristal. De cette façon nous nous assurons que seulement des espèces désorbant de la surface avant sont détectées par le QMS. Le système dispose également d'équipements standards pour la physique des surfaces : un spectromètre Auger (AES)⁷ et un appareillage pour mesurer la diffraction d'électrons de basse énergie "Low Energy Electron Diffraction" (LEED)⁸. Un "Residual Gas Analyser" (RGA) qui est un QMS additionnel pour mesurer les gaz résiduels dans la chambre. Un spectromètre de masse rotatif pompé différentiellement a été utilisé pour détecter les molécules désorbant de la surface dans les expériences de Désorption Associative Assistée par Laser "Laser Assisted Associative Desorption" (LAAD, la technique LAAD se distingue du LITD parce qu'elle induit l'association des atomes) et pour mesurer les distributions en temps-de-vol (TOF). Ce spectromètre de masse a été également employé pour caractériser le jet moléculaire. La chambre sous ultra vide est équipée de fenêtres pour permettre l'entrée du rayon laser utilisé pour le LAAD. Les détails concernant la préparation et le nettoyage du cristal de graphite seront exposés dans la section (5.3.6).

5.3.2 Jet Moléculaire Supersonique

A part la production de molécules d'énergies élevées (jusqu'à plusieurs eV), les jets moléculaires supersoniques ont l'avantage d'avoir une faible divergence et une direction bien définie. Ils sont réalisés en sélectionnant seulement la veine centrale du jet au moyen d'un écorceur et des diaphragmes au travers de trois étages de pompage différentiel. Le jet qui entre dans la chambre principale ultra vide est donc collimaté à quelques millimètres en diamètre, permettant le contrôle de l'angle d'incidence sur l'échantillon et assurant que le jet parvient bien à la surface. Considérons d'abord un jet thermique où un gaz à basse pression sort d'une enceinte par un petit orifice. C'est ce qu'on appelle une source de Knudsen. Le libre parcours moyen λ du gaz est beaucoup plus grand que la dimension de l'orifice (de diamètre d). Cela veut dire que seulement quelques collisions entre les molécules ont eu lieu dans le jet effusif à la sortie de la source. La température de la source, T_{source} , caractérise tous les degrés de liberté. La distribution de la vitesse pour le

⁷AES est utilisé pour caractériser la composition chimique de la surface

⁸LEED est utilisé pour caractériser l'état cristallin du matériau utilisé

flux le long de l'axe du jet est donnée par une distribution de Maxwell-Boltzmann

$$I(v) \propto v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T_{source}}\right) \quad (5.1)$$

La distribution de la vitesse du jet d'atome mentionnée ci-dessus a été décrite par cette équation. Pour évaluer les barrières de dissociation, un jet supersonique plus mono-énergétique peut être réalisée avec une buse fine. Cette source fonctionne à haute pression, le gaz diffusant vers une région à basse pression à travers un orifice très petit. Un grand nombre de collisions intermoléculaires ont lieu pendant que le gaz sort de la source ($\lambda \ll d$) ce qui mène à son refroidissement considérable par rapport à un référentiel relatif se déplaçant avec le gaz à la vitesse d'écoulement v_0 . La vitesse moyenne est ainsi indiquée par v_0 et la distribution de la vitesse à l'intérieur du référentiel mobile sera encore une distribution de Maxwell-Boltzmann, caractérisée maintenant par une température basse T_{\parallel} et de ce fait à une petite gamme de vitesse : $\Delta v = \sqrt{2k_B T_{\parallel}/m}$. Un observateur dans le référentiel de laboratoire, mesurera la distribution du flux suivante :

$$I(v) \propto v^3 \exp\left(-\frac{m}{2k_B T_{\parallel}}(v - v_0)^2\right) \quad (5.2)$$

La distribution de la vitesse du jet a été mesurée à l'aide du temps de vol (TOF) des molécules depuis un hacheur mécanique jusqu'au spectromètre de masse, dans la chambre principale. La plupart des jets ont été caractérisés avec $\Delta v/v_0 < 0.07$, correspondant à un élargissement en énergie de translation de $\Delta E/E_0 < 0.14$. Les valeurs pour le jet effusif sont $\Delta v/v_0 \approx 0.8$ et $\Delta E/E_0 \approx 1.8$.

L'énergie thermique est convertie en énergie de translation, et la vitesse du jet supersonique peut être contrôlée en changeant la température du gaz avant l'expansion isentropique, c.à.d. en changeant la température de la buse. En plus, avec l'utilisation de techniques d'injection, des jets supersoniques avec des vitesses de translation v_0 peuvent être produits sur une large gamme. Quand un gaz léger et en mouvement ("le gaz porteur") contient une petite fraction d'un gaz plus lourd ("le gaz porté"), les molécules lourdes atteindront presque la même vitesse d'écoulement que les molécules légères. Elles sont accélérées suite aux collisions dans la buse d'injection. Puisqu'elles sont plus lourdes, une augmentation dans l'énergie de translation se produit. En contrôlant le rapport de mélange et la température de la buse, on peut changer en énergie de translation des énergies thermiques de plusieurs eV. S'agissant des degrés de liberté internes, la température de rotation est basse à cause des nombreuses collisions tandis que peu de collisions ont lieu pour refroidir les vibrations de manière significative. La température vibrationnelle est donc très proche de la température de la buse (T_n). En utilisant l'injection (et/ou l'"anti-injection" où le gaz porteur est le plus lourd résultant dans la décélération du gaz porté), des jets avec la même énergie de translation mais avec différentes énergies vibrationnelles

peuvent être produits. Par exemple, des jets de N_2 réalisés en injectant le N_2 dans He à un T_n bas et en employant seulement le N_2 (non-injecté) à forte T_n peut donner différentes températures vibrationnelles du N_2 tandis que l'énergie de translation reste inchangée. Ceci peut être employé pour étudier les dépendances de ces deux degrés de liberté particuliers sur la dissociation. Pour plus de détails au sujet des jets supersoniques, voir le compte rendu de (Scoles (1988), Auerbach & Rettner (1992)).

5.3.3 Laser

Pour les expériences de désorption associative assistée par laser (LAAD) nous avons utilisé un laser Alexandrite pulsé de **Light Age Inc. (model 101 PALTM)**. C'est un laser solide pompé par des lampes flash où le milieu actif est un barreau d'Alexandrite ($Cr^{+3} : BeAl_2O_4$). Une partie de l'énergie dans l'ion optiquement actif Cr^{+3} va vers les phonons. Il offre une possibilité d'accorder sa longueur d'onde sur la gamme 720-800 nm, en raison d'un couplage vibronique du niveau le plus bas de la transition du laser. La durée d'impulsion peut être ajustée entre 60 à 150 ns, selon la longueur d'onde et la puissance de pompage. Le rendement optimal du laser est atteint aux températures élevées (200°C). En raison de la facilité d'emploi de l'eau pour stabiliser la température du barreau, le laser fonctionne à 80°C. Le résonateur optique est conçu pour que le laser fonctionne en modes spatiaux multiples avec pour résultat un profil spatial presque plat, sans "points chauds" comme il a été vérifié avec du papier photosensible. Une cellule de Pockels est utilisée pour déclencher (Q-Switch) le laser. Nous obtenons des énergies pulsées de 200-300 mJ/pulse en mode d'impulsion long (non Q-Switché) et 400 mJ/pulse (Q-Switché). Des énergies d'impulsion de 150-200 mJ/pulse (Q-Switché) ont été employées dans les expériences avec une durée d'impulsion de 150 ns. La longueur d'onde utilisée est de 750 nm. Le faisceau de sortie est polarisé linéairement et l'utilisation d'un polariseur additionnel permet la commande facile de l'intensité. Le laser fonctionne à une fréquence de 10 hertz. Au sujet des lasers Alexandrite voir (Walling (1987)).

Le laser Alexandrite fonctionne avec plusieurs modes (environ 5) causant l'inhomogénéité spatiale du profil d'intensité du faisceau. En raison du mode pulsé, il y a un peu de fluctuation "tir à tir" dans le profil spatial du faisceau. Comme les inhomogénéités dans le faisceau pourraient accentuer les problèmes des dommages du laser, le faisceau laser a été homogénéisé avant d'atteindre la surface en le faisant se propager à travers une longue fibre en silice multi-modes avec un coeur de 400 μm de diamètre. L'excitation de plusieurs modes de la fibre entraîne la diminution des fluctuations, ainsi que de n'importe quelle structure spatiale de petite taille dans le faisceau. Un faisceau dépolarisé (moyenné sur une petite échelle spatiale) est également obtenu. La sortie de la lumière à l'extrémité de la fibre (0.4 millimètre de diamètre) est imagée géométriquement sur la surface avec un grossissement $\times 3$ en utilisant une lentille simple (voir le schéma 5.2). Supposant une

image géométrique parfaite du bout de la fibre optique sur la surface, le résultat serait l'illumination de la surface avec une impulsion laser d'un diamètre de 1.2 millimètre fortement reproductible et régulière possédant une distribution spatiale gaussienne. Le but principal du transfert de la lumière à travers une fibre était la réduction des dommages sur la surface induits par laser. Cette question sera traitée plus tard dans la section (5.7). Le profil temporel de l'impulsion laser est gaussien tel que détecté avec une photodiode rapide et vu sur un oscilloscope.

5.3.4 Temps de vol

Les données qui vont suivre sont obtenues avec des techniques de temps-de-vol (TOF), c.à.d mesurant le temps de vol d'une particule sur une distance donnée. La détermination de l'énergie de translation des molécules qui désorbent de la surface à l'aide du laser Alexandrite a été faite en mesurant leur TOF avec le QMS rotatif placé en amont de la surface, à une distance de 10 cm, tandis que le signal détecté par un channeltron est enregistré avec un analyseur multichannel. Une photodiode rapide est employée pour déclencher l'analyseur. La résolution temporelle de l'analyseur est de 160 ns afin qu'elle soit beaucoup plus petite que le temps de vol des molécules désorbant de la surface. La distance surface-tête du QMS est fixée par les dimensions mécaniques du système. Le temps de transmission à travers le QMS, c.-à-d. le temps que les ions mettent pour passer de la tête d'ionisation au channeltron, où les ions sont détectés, dépend de la masse des particules, mais il est indépendant de la vitesse initiale (des particules) puisque les particules ionisées sont accélérées par un champ électrique fort.

Les distances ont été calibrées en mesurant le TOF des jets supersoniques des gaz comme He et Ar à diverses températures de la buse et en le comparant avec les distributions théoriques de vitesse (Diekhoner et al. (2000)). Le temps zéro τ_{QMS} est obtenu en mesurant le temps de vol des molécules D_2 désorbant de la surface de graphite pour cinq distances différentes surface-détecteur du QMS, en faisant varier la distance surface/tête d'ionisation du QMS et sachant que la distance tête d'ionisation-détecteur du QMS reste toujours la même, nous sommes arrivés à extraire le temps zéro en employant la technique LAAD. On a trouvé que la dépendance en masse du temps zéro (en μs) est en accord avec ce qui a été déjà trouvé : $\tau_{QMS} \approx 5 \cdot \sqrt{m/q}$, où m/q est le rapport masse sur charge donné en uma/e (Mortensen (2001)). Dans les expériences de LAAD, des molécules sont désorbées de la surface par un saut de température induit par laser. Comme la désorption se produit au bout d'un temps qui est beaucoup plus court que le temps de vol, les techniques de TOF peuvent donc être employées pour mesurer des distributions d'énergie de translation.

La distance sur laquelle on mesure le temps de vol a été déterminée comme suit : l'échantillon est placé au centre de la chambre. Le QMS rotatif pompé différentiellement

tourne autour de ce centre selon un cercle de rayon L (voir la fig.5.3). Les molécules sont ionisées dans la tête du QMS. Ensuite, un champ électrique dévie les ions 90° vers le bas et les conduit le long du champ du quadrupole. Il y a une ouverture sur la face arrière de l'enceinte pompé différentiellement pour permettre aux molécules qui ne sont pas ionisées de quitter la région du QMS. Ceci réduit le bruit de fond de manière significative. La distance surface/tête d'ionisation (L) a été déterminée en mesurant le TOF t_1 pour un jet supersonique d'hélium avec le QMS placée en face du jet puis le temps t_2 après une rotation de 180° , la partie antérieure étant placée en face du jet. Puisque la vitesse moyenne du jet d'hélium est connue, nous pouvons calculer la différence de la distance égale à $2L$. La moitié de $2L$ est la distance surface/tête d'ionisation. La distance trouvée $L = 97$ mm était conforme aux mesures géométriques à 2 millimètres près. L'incertitude sur la distance est ainsi $< 2\%$, présentant une incertitude $< 4\%$ dans l'énergie de translation mesurée avec LAAD. La tache du laser sur la surface d'où la désorption a lieu est de seulement ~ 1.2 mm de diamètre et l'angle solide vu par la tête du QMS pompé différentiellement est de 8×10^{-4} steradian, défini par une ouverture de 2.25 millimètres placée à 71 mm de la surface. L'élargissement instrumental principal est ainsi dû à la longueur finie de la zone d'ionisation dans la tête (environ 5 mm). Les distributions de TOF mesurées avec LAAD sont donc moyennées sur cette longueur.

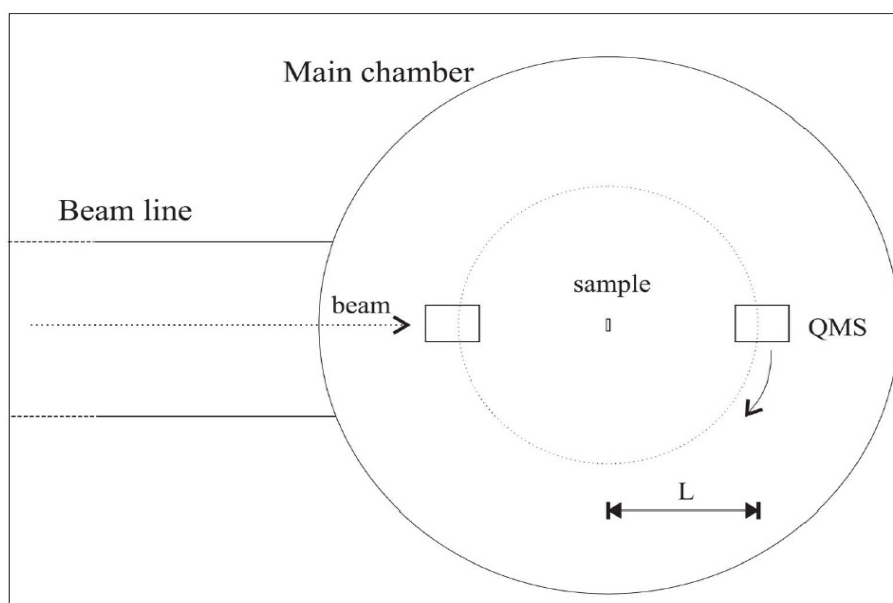


FIG. 5.3 – Schéma montrant comment déterminer la distance surface/tête d'ionisation du QMS (Diekhoner (2000)).

5.3.5 Source d'atomes chauds

La source d'atomes H(D) chauds est illustrée dans la figure (5.4). La partie centrale est un capillaire de tungstène d'une longueur de 50 mm et d'un diamètre intérieur de 0.6

mm et extérieur de 1.2 mm. Le capillaire est inséré dans une douille refroidie par eau où il est scellé par un joint en fil d'or. Le chauffage se fait par un chauffage résistif. Un filament de tungstène en contact avec le capillaire est chauffé par un courant continu. Le filament est enroulé autour du capillaire et se situe depuis la mi-longueur du capillaire jusqu'à son orifice. Le courant du filament est ajusté pour choisir la puissance délivrée sur le capillaire et par là sa température. La température maximale de 2600 K est atteinte à 50 A. Le filament et la partie chauffée électriquement du capillaire sont entourés par des boucliers thermiques qui sont électriquement isolés et flottants. Les boucliers thermiques sont finalement couverts d'un boîtier de cuivre qui agit comme bouclier électrique et qui évacue la chaleur.

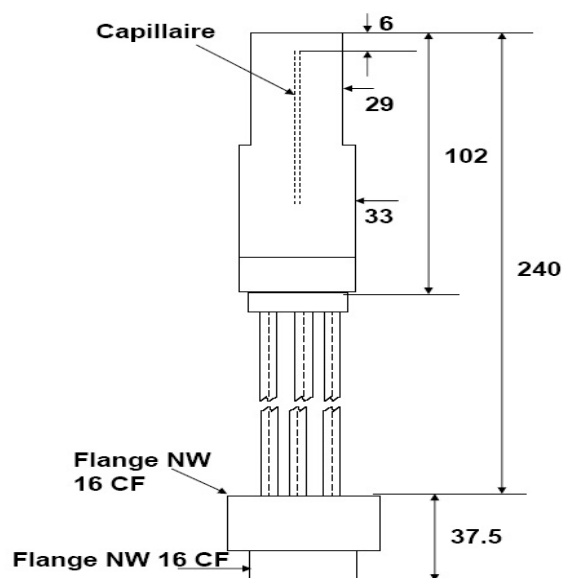


FIG. 5.4 – Source d'atomes chauds

Pour mettre la source en marche, deux paramètres doivent être ajustés : la pression p_g dans la ligne d'alimentation de gaz qui affecte le débit de gaz (4.0×10^{14} molécules/s) et la température T du capillaire (2000-2200 K) qui détermine principalement le degré de dissociation (80-90%). La pression est ajustée par une vanne de fuite et mesurée exclusivement par des jauges fonctionnant à température ambiante (2×10^{-8} torr dans la chambre principale). Les pressions sont mesurées par une jauge rotative en amont du capillaire (1.4 mbar). La température du capillaire a été calibrée en fonction du courant du filament à l'aide d'un thermocouple type E (voir figure 5.4).

La distribution angulaire des atomes d'hydrogène partant du capillaire placé horizontalement ainsi que le taux de dissociation sont déterminés au moyen du spectromètre de masse tournant. La distance du bout du capillaire au centre de la tête du QMS est de 10 centimètres. Pour les détails sur les caractéristiques d'une source d'atomes chauds (cf. Tschersich & von Bonih (1998), Tschersich (2000)).

5.3.6 Préparation de la surface de graphite

Le cristal de graphite "Highly Oriented Pyrolytic Graphite" (HOPG), qui mesure 9 millimètres de diamètre et 1 millimètre d'épaisseur, a été poli par exfoliation. Un morceau de tantale était fixé de chaque côté et le cristal a été maintenu par une colle de silicone (AREMCO Graphic 669) sur ce même morceau de tantale monté sur deux autres morceaux de tantaux eux mêmes fixés sur un bloc de cuivre refroidi à l'eau (voir fig.5.5). Un thermocouple de type C a été serré dans un petit trou entre le cristal et le morceau de tantale. Le cristal est chauffé par bombardement électronique au dos du cristal. Le taux de refroidissement par eau est donné par K/s sur la figure (5.6). Le cristal a été nettoyé après introduction dans le vide et étuvage par des cycles de chauffage répétés à 1350 K.

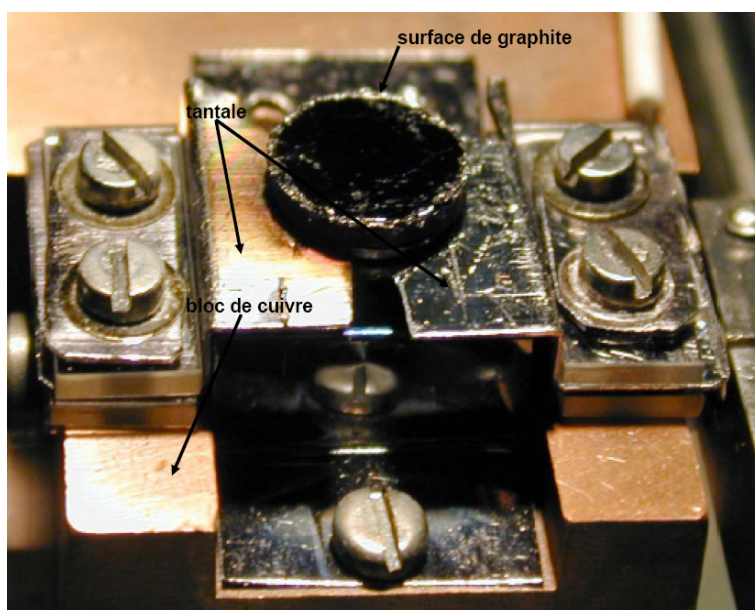


FIG. 5.5 – Image du porte échantillon, montrant la surface de graphite, les morceaux de tantaux et le bloc de cuivre

5.4 Désorption thermique programmée en température de D_2 du HOPG

Les spectres de TPD ont été mesurés après différents dosages en atomes D sur une surface de graphite propre (obtenue par clivage) à 290 K (voir figure 5.7). Au dessous d'une couverture de 0.5 ML ($1ML = 3.8 \times 10^{15} cm^{-2}$) les spectres montrent un pic principal à 490 K et un petit pic satellite à 580 K. Avec un dosage croissant le pic principal se déplace à 500 K et développe un épaulement à 540 K. La quantité de D_2 désorbée en fonction de la couverture appliquée en atomes D aussi bien que le coefficient de collage de D ont été calculés, à l'aide des courbes de la figure (5.7), en considérant la superficie de l'échantillon et la vitesse de pompage de la section pompée différentiellement du quadrupole de masse.

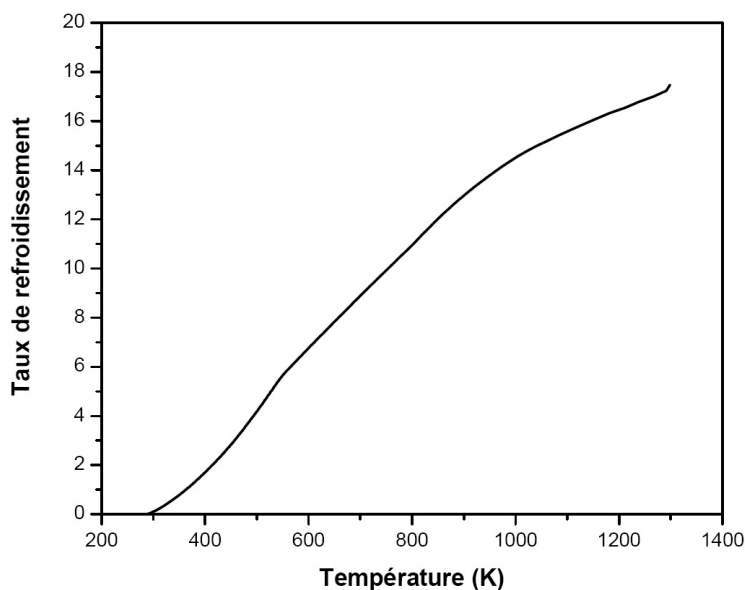


FIG. 5.6 – Taux de refroidissement, par eau, de la surface de graphite

Une série de mesures de TPD sur deux surfaces différentes de graphite, l'une ronde et l'autre carrée préparées par exfoliation, révèlent une saturation⁹ de 0.4 ± 0.2 ML ; Zecho et al. (2002) étaient arrivés aux mêmes résultats. Cette dispersion de la saturation affecte le calcul du coefficient de collage qui vaut entre 0.25 et 0.5. De même, les pics des spectres de TPD entre 290 et 400 K après application des couvertures à saturation n'étaient pas entièrement reproductibles selon la géométrie des différentes surfaces. Le pic principal reproductible à 500 K comme le pic satellite à 580 K sont assignés à la désorption des terrasses (plan de base). Les pics non reproductibles de désorption, vus en-dessous de 350 K, sont interprétés comme dus à des effets de bord.

La forme des spectres de désorption sur la figure (5.7) obtenue par dosage de la surface à de faibles couvertures en atomes D, montre que la désorption est d'ordre un : le pic de température maximal est constamment asymétrique. Une première analyse de ces spectres avec la méthode de Redhead (1962) indique une énergie d'activation pour la désorption de 1.26 eV pour une dose de saturation avec des atomes D.

La cinétique de désorption de premier ordre de l'hydrogène de C (0001) est explicable si on considère que les atomes H forment des paires adsorbées sur des atomes C adjacents. Selon des calculs DFT, l'énergie d'activation pour un atome H diffusant sur une surface de graphite entre deux sites adjacents est de 0.48 eV (Ferro et al. (2003)) et il y a une interaction forte qui forme des paires de H adsorbées sur ces deux C adjacents. Si la température de l'échantillon est assez haute pour permettre la diffusion, une fois que la liaison D-D est formée, la désorption associative est de premier ordre relative au nombre

⁹On constate sur la courbe qu'à partir de 0.5 ML le signal de désorption D_2 n'augmente plus (saturation)

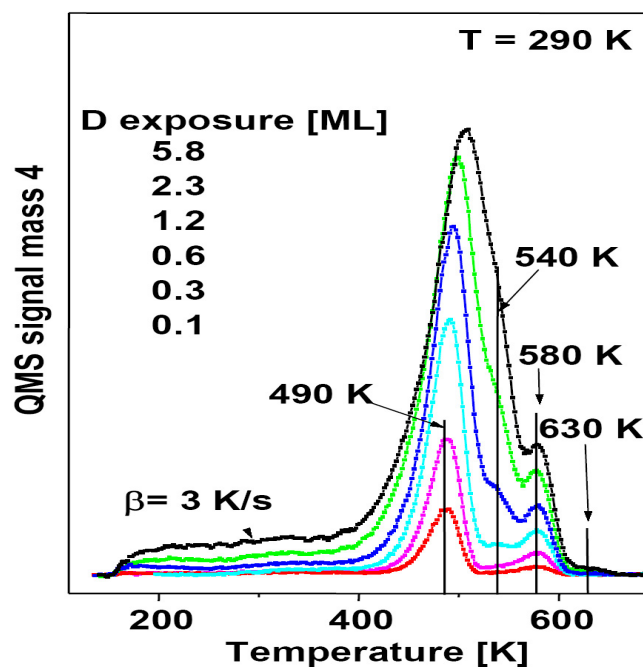


FIG. 5.7 – Spectres TPD de D_2 mesurés après admission d’une couverture croissante d’atomes D sur une surface propre de graphite portée à 290 K.

de paires¹⁰.

La figure (5.8) montre des spectres de désorption de l’hydrogène, mesurés après avoir dosé avec des quantités croissantes d’atomes H à la surface de graphite propre. Les spectres montrent plus de bruit que ceux de la figure (5.7) parce que l’hydrogène est le composant principal des gaz résiduels, tandis que le deuterium ne l’est pas. Cependant, les caractéristiques des spectres sont semblables à celles de la figure (5.7) décalées de façon significative vers des températures plus basses d’environ 40 K, par effet isotopique. Cet effet isotopique est prévu pour une particule légère adsorbée dans un puits de potentiel profond et étroit. En comparant les fig.(5.7) et fig.(5.8) on voit que les pics satellites qui émergent après les pics principaux de désorption montrent un effet isotopique de seulement 20 K (Zecho et al. (2002)). Les énergies de liaison des atomes respectifs doivent donc être différentes de celles correspondant au pic principal. Comme avec les spectres montrés dans fig.(5.7), les pics de désorption principal et satellite près de 450 K sont interprétés comme résultant de la désorption des terrasses. Une analyse des spectres de désorption indique 1.13 eV comme énergie d’activation pour la désorption de l’hydrogène. Cette valeur plus petite que celle obtenue avec le deuterium est en conformité avec la température inférieure du pic de désorption de l’hydrogène.

¹⁰Cette hypothèse reste à confirmer. Des expériences STM (Scanning Tunneling Microscopy) sont en cours pour essayer de comprendre le mécanisme de formation de la molécule D_2 à partir de deux atomes D chimisorbés sur une surface de graphite (Liv Hornekaer, Aarhus University, communication privée)

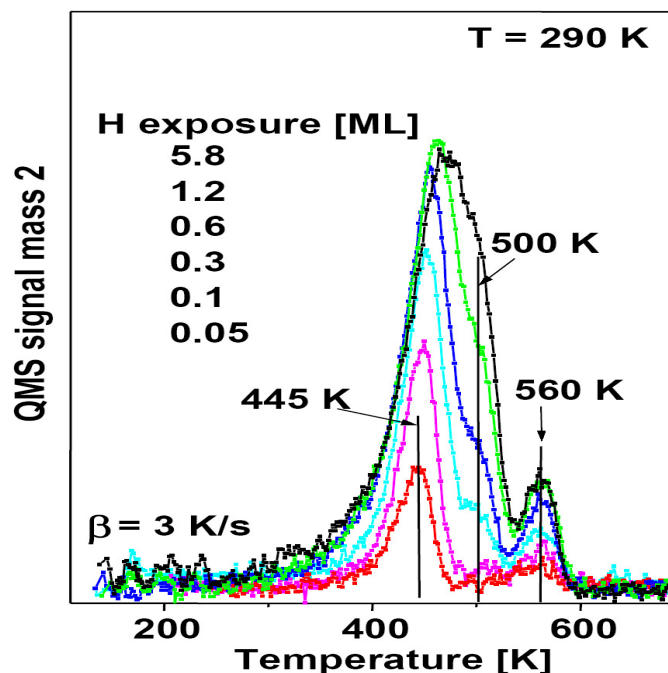


FIG. 5.8 – Spectres TPD de H_2 mesurés après admission d'une couverture croissante d'atomes H sur une surface propre de graphite portée à 290 K.

5.5 Chauffage laser des surfaces

L'exposition d'une surface à des impulsions courtes et intenses d'un laser produit un saut de température "T-jump" avec approximativement la même durée que la durée d'impulsion du laser. Les adsorbats sur la surface désorberont thermiquement si la température est suffisamment haute. Puisque la désorption se produit sur une durée de temps très courte, des techniques du temps-de-vol (TOF) peuvent être employées pour déterminer la distribution de l'énergie de translation des molécules désorbées. Le chauffage par laser d'une surface de graphite sera examiné dans ce qui suit et un certain nombre de calculs seront présentés. Cela nous aidera à comprendre les paramètres influençant le chauffage par laser aussi bien que la désorption thermique. Nous appliquerons la technique du chauffage rapide par un laser pulsé pour étudier la dynamique de la désorption associative des molécules diatomiques. Cette nouvelle technique développée par le groupe de Alan Luntz à Odense s'appelle la Désorption Associative Assistée par Laser "Laser Assisted Associative Desorption (LAAD)". Le chauffage par laser peut causer des dommages aux surfaces cristallines dans certaines circonstances. Afin d'éviter ces dommages, il est nécessaire de réduire au minimum les températures maximales, les gradients de température et les intensités auxquelles la surface est exposée. Ces points seront discutés plus tard dans ce chapitre. Enfin, une méthode expérimentale pour mesurer le "T-jump" résultant du chauffage laser sera présentée. On va montrer que les distributions de temps-de-vol de LITD de C_2D_4 suivent une distribution de Maxwell-Boltzmann décrite par la température de surface. Les températures mesurées s'avèrent en bon accord avec celles calculées.

Une surface de graphite, HOPG(0001), est irradiée avec des impulsions laser. La lumière est absorbée dans les couches les moins profondes ($\sim 100 \text{ \AA}$) où l'énergie des photons est transférée aux électrons qui perdent rapidement leur énergie par collision électron-électron et électron-phonon, transférant ainsi l'énergie au réseau. Le temps pour que la radiation se transforme en chaleur est de l'ordre de quelques picosecondes à la température ambiante. Le système atteint l'équilibre thermique local et peut être décrit par une température quand la durée d'impulsion du laser est considérablement plus longue que le temps de relaxation, c.à.d. quand la durée d'impulsion est plus longue que 100 ps. Le laser d'Alexandrite dans notre laboratoire a une durée d'impulsion de 150 ns et une longueur d'onde dans la gamme proche infra-rouge (750 nm). Afin d'éviter les processus photochimiques, les énergies des photons doivent être assez faibles. Les lasers utilisés pour les études photochimiques sur des surfaces sont principalement dans la gamme UV. Le taux de chauffage pour une impulsion de 150 ns avec une énergie de quelques dizaines de mJ est d'environ $10^9 - 10^{10} K/s$, beaucoup plus fort que ce qui est obtenu avec des méthodes de chauffage conventionnelles comme le bombardement électronique ou le chauffage résistif. Ceci ouvre beaucoup de voies pour de nouvelles expériences. Par exemple, les adsorbats peuvent se dissocier ou désorber sous l'effet de la chaleur. Dépendant de la cinétique d'un système donné d'adsorbats/surface le chauffage rapide des surfaces favorise la désorption avant la décomposition alors que le chauffage lent mènerait à une dissociation complète sur la surface.

En utilisant le chauffage rapide par laser il est possible d'étudier la cinétique des réactions sur des surfaces. La détection des réactifs, des intermédiaires et des produits de la réaction directement sur des surfaces est difficile. Au lieu de cela, il est possible de désorber un peu d'adsorbats dans la phase gazeuse où leur détection est possible avec un spectromètre de masse par exemple. Chaque "T-jump" désorbe une petite fraction des adsorbats et nous permet de suivre dans le temps une réaction en exécutant des "T-jump" successifs (George (1993)). Une impulsion bien focalisée d'un faisceau laser peut également être employée pour étudier les taux de couverture sur des surfaces et aussi pour étudier la diffusion sur les surfaces. (Deckert et al. (1989)) et les références citées dans (George (1993)).

5.6 Calcul de la température de la surface de graphite

Les profils de température induits par chauffage laser peuvent être calculés à partir de l'équation classique de la conduction de la chaleur :

$$\nabla \cdot J(\vec{r}, t) + \rho c \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = W(\vec{r}, t) \quad (5.3)$$

$J(\vec{r}, t)$ est l'énergie thermique par unité de surface et unité de temps, $T(\vec{r}, t)$ est la

température, ρ la densité, c la capacité calorifique du matériau, $\vec{r} = (x, y, z)$ la position spatiale et t le temps. $W(\vec{r}, t)$ est la source d'énergie : c'est à dire ici, la densité de puissance déposée par le laser. La loi de Fourier est employée pour relier le flux de chaleur et le gradient de température :

$$J(\vec{r}, t) = -\kappa \nabla T(\vec{r}, t) \quad (5.4)$$

où κ est la conductivité thermique. L'équation (5.4) est insérée dans l'équation (5.3) et nous obtenons une relation entre la température et l'énergie déposée [Bechtel (1975)].

$$\rho c \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T(\vec{r}, t) + W(\vec{r}, t) \quad (5.5)$$

La source d'énergie peut être écrite en fonction de l'intensité I du laser ainsi que de la réflectivité optique R et du coefficient d'absorption α du matériau irradié :

$$W(\vec{r}, t) = (1 - R)\alpha e^{-\alpha x} I(x, y, t) \quad (5.6)$$

La perte de chaleur par rayonnement peut être négligée. En effet, selon la formule de Stefan-Boltzmann, la puissance de rayonnement, d'une surface de type corps noir, avec une émissivité ϵ , est donnée par $\epsilon \sigma T^4$ où la constante de Stefan est donné par $\sigma = 5.67 \times 10^{-12} W.cm^{-2}K^{-4}$. Posant $\epsilon = 1$ (maximum), le rayonnement thermique d'une surface à la température de 700 K est d'environ $1W/cm^2$, et donc négligeable comparé aux flux de photon du rayonnement venant du laser avec des intensités normalement de l'ordre de $10^6 W/cm^2$. En plus, on montrera que la conduction thermique dans le volume est tellement rapide (voir la figure 5.10) que la chaleur perdue par rayonnement thermique après l'irradiation laser est négligeable également. On suppose que le graphite ne subit aucun changement de phase (sublimation, évaporation etc.) ni aucune transformation chimique pendant l'irradiation par le rayonnement laser. D'autre part, le matériaux est supposé être isotrope, c.a.d. que κ est une grandeur scalaire au lieu d'un tenseur. Afin d'employer ces expressions classiques, l'équilibre thermique est exigé afin de décrire le système par une température unique.

5.6.1 Solution unidimensionnelle

Pour un rayon laser bien focalisé nous pouvons considérer que la surface de graphite est semi-infinie, c.à.d. que le volume se prolonge indéfiniment dans chacune des trois dimensions comme montré sur le schéma de la figure (5.9). L'énergie thermique est déposée en haut sur une épaisseur d'environ $0.1 \mu m$ sur un aire correspondant à la section du faisceau laser. La profondeur de pénétration de la chaleur pendant l'impulsion laser est également petite comparée au diamètre du faisceau. La longueur de diffusion thermique l_{th} , pendant l'impulsion laser peut être exprimée à l'aide de la diffusivité thermique D_{th} ,

($D_{th} = \kappa/\rho c$) et de la durée d'impulsion t_p par : $l_{th} = (D_{th}t_p)^{1/2}$. Pour $t_p = 150ns$, l_{th} est de l'ordre de quelques μm (par exemple $2.9\mu m$ pour le graphite).

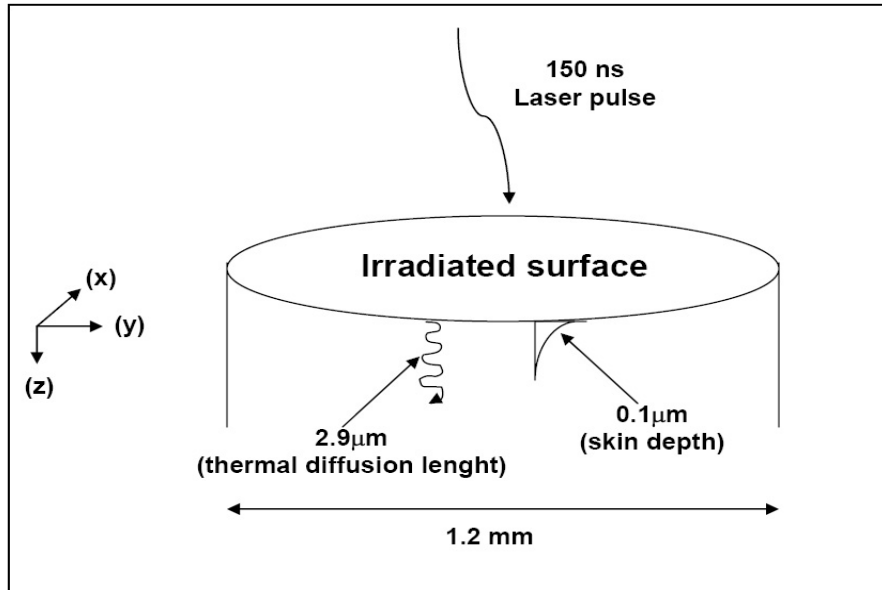


FIG. 5.9 – Géométrie montrant la partie chauffée de la surface (Diekhoner (2000)).

Les plus grands gradients de température seront donc dans la direction z , c.à.d. en volume, et la diffusion thermique dans le plan surfacique (x, y) peut être ignorée, ce qui est une nouvelle approximation. L'eq.(5.5) est alors transformée en un problème unidimensionnel. Des calculs détaillés peuvent être trouvés dans [Bechtel (1975), Ready (1971)]. Ready donne la solution pour une impulsion uniforme dans l'espace sous cette forme :

$$T(z, t) = \frac{1 - R}{(\kappa\rho c\pi)^{1/2}} \int_0^t \frac{I(t - t') \exp(-z^2/4\kappa t')}{(t')^{1/2}} dt' + T_0 \quad (5.7)$$

La température de la surface, à $z = 0$, est alors indiquée par :

$$T(t) = \frac{1 - R}{(\kappa\rho c\pi)^{1/2}} \int_0^t \frac{I(t - t')}{(t')^{1/2}} dt' + T_0 \quad (5.8)$$

T_0 est la température initiale de la surface. Des variations spatiales ont été calculées en multipliant par "l'amplitude spatiale", la partie (x, y) de l'intensité. Pour des temps longs, la diffusion dans le plan (x, y) devient significative et la température calculée à partir de l'eq. (5.8) est plus grande qu'en réalité. Pour des rayons laser avec des variations spatiales très grandes les gradients de température dans le plan surfacique peuvent causer la diffusion de la chaleur du centre du faisceau vers l'extérieur. Dans les calculs suivants la solution unidimensionnelle sera employée. La validité de ce modèle a été prouvée expérimentalement en mesurant l'évolution de la température de surface en fonction du temps de plusieurs manières (voir par exemple Hicks (1995), Nettesheim & Zenobi (1996), Oman & Garrett (2002)).

Le profil de température, pour une intensité laser donnée, a été calculé par l'intégration numérique de l'équation (5.8). Une solution analytique pour $T(t)$ est possible seulement pour une dépendance temporelle simple de l'intensité. Des exemples peuvent être trouvés, entre autre dans (Ready (1971)). La dépendance en température des paramètres physiques¹¹ dans l'équation (5.8) est négligée. L'erreur est minime aussi longtemps que le saut de température n'est pas trop grand. Pour le graphite, de la température ambiante à la température de fusion, ρ reste constant et la variation relative de κ , D_{th} et c n'excède pas 10% (Nihira (2003)). La réflectivité changera à mesure que la température augmente, mais ceci est également négligeable. Les calculs suivants ont été faits pour le graphite mais peuvent simplement être utilisés pour d'autres matériaux en employant les paramètres physiques appropriés dans l'équation (5.8) puisqu'ils entrent seulement comme facteurs multiplicatifs.

5.6.2 Homogénéité spatiale du faisceau

Dans un premier temps, la variation spatiale n'est pas incluse. Une distribution temporelle gaussienne est une bonne approximation pour la plupart des lasers pulsés monomodes y compris celui utilisé dans notre laboratoire.

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left[-4 \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{t - t_0}{t_p}\right)^2\right] \quad (5.9)$$

t_p est la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la durée d'impulsion et t_0 définit le centre dans le temps de l'impulsion. Le profil de température obtenu avec une impulsion gaussienne de laser a été calculé. La figure (5.10) montre $T(t)$ pour $t_p=150$ ns et une intensité de $I_0 = 4.42 \text{ MW/cm}^2$. Toutes les intensités indiquées sont des intensités maximales. Le profil temporel de l'impulsion laser est également tracé sur la même figure. On voit que le profil de température a une largeur temporelle à peu près identique (FWHM) à celle de l'impulsion laser. L'augmentation très rapide de la température est provoquée par l'intensité élevée de l'irradiation du laser suivie d'une diminution rapide due à la conduction de la chaleur dans le volume dès qu'aucune d'énergie n'est plus déposée sur la surface. Le retard de $T(t)$ comparé à $I(t)$ est dû aux forts gradients de température au début. Un peu plus tard, la couche au-dessous de la surface est chaude et réduit ainsi l'écoulement de la chaleur dans le volume. Enfin, cela prend un certain temps pour que la surface se refroidisse de nouveau. Après 50-100 fois t_p la température a retrouvé sa valeur initiale T_0 , mais en fait la validité du modèle n'est plus très bonne puisque la diffusion latérale devient significative. En réalité, le refroidissement complet de la surface doit aller plus vite.

¹¹Les valeurs numériques des paramètres physiques pour le graphite à la température ambiante et à une longueur d'onde de 750 nm du laser (pour une incidence normale) sont : $\kappa = 0.09 \text{ W/cmK}$, $\rho = 2.16 \text{ g/cm}^3$, $c = 0.715 \text{ J/gK}$, $R = 0.54$,

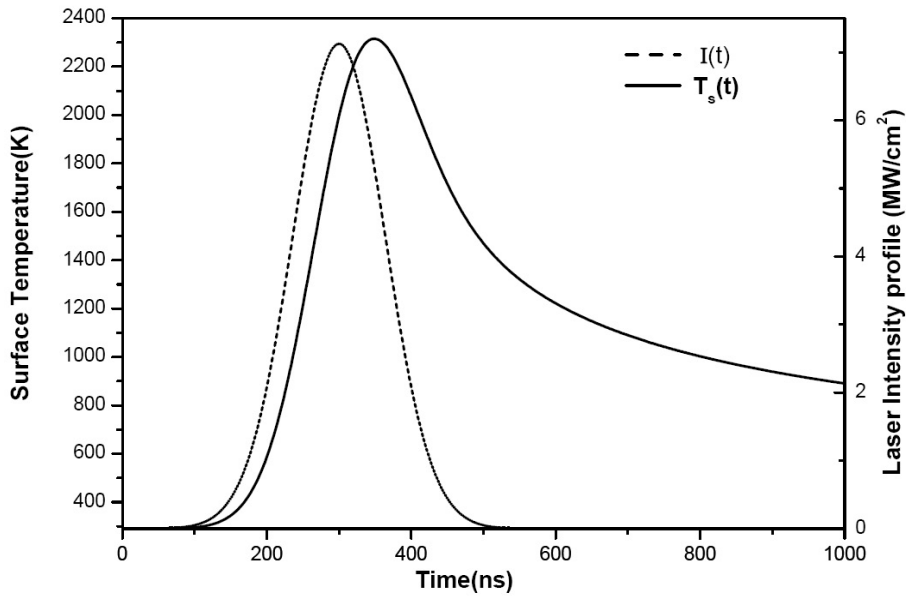


FIG. 5.10 – Température de la surface calculée en fonction du temps $T(t)$ et profil temporel du laser calculé en fonction du temps $I(t)$.

La température maximale induite par une impulsion gaussienne peut être estimée à partir du maximum du $T(t)$ calculé. Cela a comme conséquence la formule suivante [George (1993)] :

$$T_{peak} = \frac{1.67 \cdot (1 - R)}{(\kappa \rho c \pi)^{1/2}} I_0 \sqrt{t_p} + T_0 \quad (5.10)$$

où I_0 est donné en W/cm^2 et t_p en seconde. En utilisant les paramètres pour le graphite, nous pouvons écrire le saut de température comme :

$$T_{peak} - T_0 = 0.194 \cdot I_0 \sqrt{t_p} \quad (5.11)$$

De nouveau I_0 donnée en W/cm^2 et t_p en seconde. La constante a pour unité $cm^2 K / W s^{1/2}$.

5.7 Dommages sur la surface induits par laser

Quand on utilise des lasers puissants pour chauffer la surface, nous devons nous assurer que nous éviterons d'endommager le cristal. Évidemment, la température de la surface pendant le chauffage par le laser doit être au-dessous du point de fusion du cristal. En plus, quand un matériel est exposé à un "T-jump" de plusieurs centaines de Kelvin en moins de 150 ns dans la couche supérieure, d'énormes gradients de température de l'ordre de $10^9 K/m$ soit appliqués au cristal. Ceci peut créer des dommages dans la structure cristalline au voisinage de la surface si la contrainte excède le régime élastique du matériel. Cette idée conventionnelle des dommages par laser sur des matériaux est bien connue en raison de son importance pour les lasers de puissance élevée. D'autres mécanismes non-

perturbateurs peuvent également induire des dommages. Quelques exemples des dommages seront présentés puis nos résultats seront discutés. Des précautions spéciales ont été prises pour s'assurer qu'aucun dommage laser ne s'est produit pendant les expériences avec la surface de HOPG (0001). Le résultat est que nous avons vu dans notre cas des dommages créés avec une énergie de 25 mJ voir la figure (5.11).

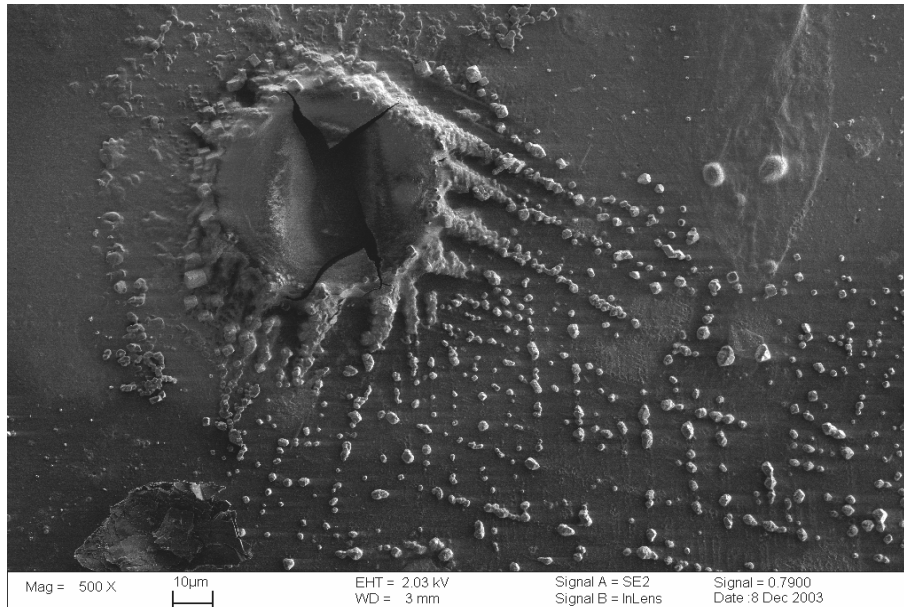


FIG. 5.11 – Image SEM de notre surface de HOPG endommagée par un faisceau laser d'énergie 25 mJ, de longueur d'onde 750 nm et d'une durée d'impulsion de 150 ns (prise à l'université de Bayreuth par thomas Zecho)

Bonelli et al. (1999) ont étudié l'effet de l'irradiation d'une surface de graphite par un laser à excimère (20 ns, 248 nm). La surface a été étudiée au niveau microscopique par diffraction de rayons X, un profilomètre et des images "SEM"¹². Ils ont constaté des cratères après un "T-jump" de quelque milliers de Kelvin. Dans une autre étude, Mechler et al. (1998) a utilisé un laser à excimère (14 ns, 193 nm) pour irradier une surface de HOPG(0001). L'exposition de la surface aux impulsions laser d'une intensité de $2J/cm^2$ provoque la formation d'un film de diamond-like carbon (DLC) sans hydrogène. La densité d'une couche du film DLC formé par laser est de $2.8 g/cm^3$, elle est plus grande que celle du graphite. La proportion des états hybrides sp^3 du carbone est estimée à quelques 50%. Yang & Wang (2001) ont réussi à transformer du graphite en diamant cubique en utilisant un laser pulsé, Nd :YAG (10 ns, 532 nm, 10 Hz, $P = 10^{10}Wcm^{-2}$). La transition prend place dans un milieu sous pression de 5 GPa à 12 GPa et à une température de 2000 K à 3000 K. Ils ont prouvé que la transformation n'est pas directe mais se fait à travers une phase intermédiaire rhomboédrique. Dans toutes les études citées ci-dessus il a été constaté que des niveaux bas de dommages pouvaient être enlevés par un recuit à plus

¹²Secondary Electron Microscopy : fournit une image directe de la nature topographique de la surface à partir de tous les électrons secondaires émis

de 2300 K (Zecho et al. (2004)) pendant quelques minutes. Les gradients de température dépendent du taux de chauffage et de ce fait de la durée d'impulsion. La dépendance à l'égard de la longueur d'onde rend difficile le transfert des résultats d'un système à un autre. Nous sommes restés bien au-dessous du "T-jump" au delà duquel des dommages peuvent se produire. Les dommages du cristal de graphite sont visibles à l'oeil nu. Des dommages (microscopiques) à petite échelle sont aisément enlevés par un recuit. On s'est rendu compte qu'en utilisant une énergie d'impulsion laser de 25 mJ, l'équivalent de 8000 K, on arrive à endommager la surface, sachant qu'avec 15 mJ on peut atteindre le point de fusion qui est de 4800-4900 K (pour un compte rendu général voir Kirillin & Kostanovskii (2003)). C'est pour cela que nous travaillons avec une impulsion de 7.5 mJ (4.42 MW/cm^2).

5.8 Mesure de la température de la surface

La température de la surface joue un rôle important pour décrire la désorption induite par laser. On a montré précédemment dans ce chapitre que la température peut être calculée si nous connaissons l'intensité exacte déposée sur la surface par l'impulsion laser. Des profils temporels et spatiaux gaussiens ont été employés dans les calculs. Ceci représente bien la forme d'impulsion temporelle du laser Alexandrite. Le profil spatial, après propagation par la fibre, est presque gaussien également. Mais quand le faisceau éclaire la surface à travers la lentille, nous ne connaissons pas la taille exacte de la tache sur la surface. En plus, la dépendance avec la température des paramètres du matériau κ , ρ , c et R sont négligés. En plus du calcul de la température, une mesure indirecte a également été faite.

Il n'est pas facile de mesurer directement la température des surfaces pendant un "T-jump" parce que l'échelle de temps de la variation de la température est très courte, de l'ordre des nano-secondes. La seule méthode à employer est de mesurer la distribution des énergies de translation après désorption par un "T-jump" induit par laser en supposant que les molécules sont en équilibre thermique avec la surface. Pour $\text{C}_2\text{D}_4/\text{HOPG}(0001)$ la barrière d'activation à la désorption est donnée uniquement par l'énergie de liaison, c.-à-d. qu'il n'y a aucune barrière additionnelle entre la molécule dans la phase gazeuse et l'état adsorbé. Quand la surface est chauffée avec le laser, des molécules sont thermiquement activées et quittent la surface avec des énergies de translation déterminées seulement par la température de la surface. Nous pouvons écrire une expression théorique pour la distribution prévue de TOF en fonction de la température de la surface. En mesurant le TOF et en faisant un ajustement des données expérimentales par cette expression nous obtenons la température de la surface.

Regardons d'abord la distribution théorique. Des molécules désorbant d'une surface peuvent être comparées aux molécules s'échappant d'un four par un petit trou (une source

expansive). Considérant d'abord un four à une température T , un gaz en équilibre thermique à l'intérieur du four peut être décrit par une distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses :

$$g(v)dv = \frac{4b^{3/2}}{\sqrt{\pi}} v^2 \exp(-bv^2) dv \quad (5.12)$$

Où v est la vitesse, $g(v)dv$ la densité des molécules ayant une vitesse dans la gamme $(v, v + dv)$ et b est une constante décrivant la largeur de la distribution ($b = m/2k_B T$), où m est la masse, T la température et k_B la constante de Boltzmann. Maintenant, faisant un petit trou dans le four, la probabilité pour qu'une molécule quitte le four est proportionnelle à sa vitesse; des molécules plus rapides frappent les parois du four plus souvent. Par conséquent le flux des molécules hors du four, dans la direction normale, est donné par :

$$j(v)dv = v.g(v)dv \quad (5.13)$$

L'équation. (5.12) décrit un gaz (en équilibre) présent momentanément dans un volume donné, tandis que l'équation. (5.13) décrit un flux de gaz arrivant sur la surface, passant la surface ou désorbant de la surface. Nous mesurons le temps de vol de la surface jusqu'à un détecteur et nous devons donc convertir la distribution de vitesse dans le domaine temporel. La conservation du nombre de particules, $j(v)dv = n_{flux}(t)dt$, nous permet d'écrire le flux en fonction du temps de la manière suivante :

$$n_{flux}(t) = j(v) \frac{dv}{dt} \quad (5.14)$$

Avec $v = x/t$, où x est la distance de vol de la source au détecteur, le Jacobien (dv/dt) a pour conséquence d'introduire un facteur t^{-2} . La distribution de temps de vol dans le domaine des flux est ainsi donnée par :

$$n_{flux}(t)dt = 2b^2 x^4 t^{-5} \exp(-b(x/t)^2) dt \quad (5.15)$$

Le détecteur, dans notre cas un spectromètre de masse, est sensible à la densité volumique des molécules dans la zone de détection. Les molécules rapides passent moins de temps dans la région de la tête d'ionisation. Les distributions de flux et de densité sont donc reliées par $n_{flux}(t) \propto v.n_{density}(t)$ et nous pouvons écrire l'expression pour les molécules désorbées sous une forme qui peut être utilisée pour ajuster les données de TOF :

$$n_{density}(t)dt = at^{-4} \exp(-b(x/t)^2) dt \quad (5.16)$$

Ici a est une constante de normalisation, $b = m/2k_B T$ et x est la distance de vol. Nous pouvons calculer l'énergie de translation moyenne des molécules désorbant d'une surface en faisant la moyenne sur la distribution Maxwell-Boltzmann et nous trouvons : $\langle E_{trans} \rangle = 2k_B T$.

5.8.1 Résultats

Pour mesurer l'augmentation de la température due à l'irradiation par laser, nous dosons une surface de graphite que nous avons volontairement rendu défectueuse (soit par tirs laser, soit par ions d'Argon) à 290 K avec des atomes D. Nous effectuons alors la désorption thermique induite par laser (LITD) de la molécule C_2D_4 formée par action des atomes D sur les défauts (voir sec.6.4), en mesurant la distribution de TOF pour la masse 32 u.m.a. Le TOF mesuré est une somme de TOF, d'une vingtaine d'impacts laser sur la surface, avec 10-20 tirs sur chaque impact. Le TOF a été ajusté par l'équation (5.16) en jouant sur deux paramètres : la température T et "l'amplitude" a . La figure (5.12) montre une mesure de TOF pour la molécule C_2D_4 avec son "ajustement". Il est clair, selon la figure (5.12) qu'il y a un bon accord entre les données et le fit en considérant une température de désorption $T_{des} = 2400K$.

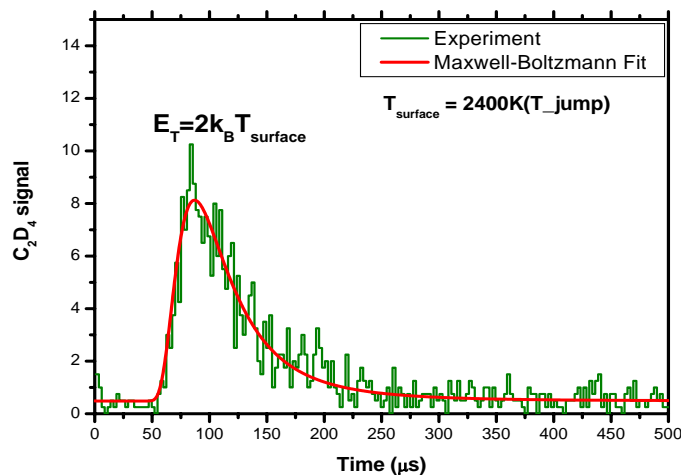


FIG. 5.12 – Distribution en temps de vol de la molécule C_2D_4 désorbée par laser après un "T-jump" induit par impulsion laser de 150 ns d'énergie 7.5 mJ, sur une surface de graphite à la température ambiante, la courbe représente un fit utilisant une distribution de Maxwell-Boltzmann selon l'équation : (5.16)

La température du pic dans un T-jump a été calculée à l'aide de l'équation (5.11). Le faisceau laser est transmis par une fibre et focalisé sur l'échantillon avec un objectif. Le rapport optique est $\times 3$ et le diamètre du faisceau sur l'échantillon est ainsi de 1.2 mm en supposant une géométrie optique parfaite. Une mesure à l'extérieur de la chambre à vide confirme ceci à quelques dixièmes de millimètre près. L'angle d'incidence est de 45° (par rapport à la normale à la surface) et la tache sur la surface est donc elliptique. Par conséquent l'équation (5.11) a été modifiée en multipliant le membre de droite par le rapport de l'aire d'une ellipse à celle d'un cercle. Ceci a comme conséquence la formule

suivante pour le "T-jump", seulement valide dans les conditions décrites.

$$T_{peak} - T_0 = 5.7 \times \frac{E}{\sqrt{t_p}} \quad (5.17)$$

L'énergie d'une impulsion est en Joule, la durée d'impulsion est en seconde et la constante a est en $K/J.s^{1/2}$. T_0 est la température initiale. L'énergie utilisée dans la formule est la valeur mesurée en dehors de la chambre d'ultra vide. Une correction pour la transmission à travers la fenêtre de la chambre est incluse dans la constante.

En utilisant la formule ci-dessus, le "T-jump" est calculé et comparé à la valeur déterminée par des mesures LITD de C_2D_4 . La valeur calculée dépend fortement de l'intensité maximale et de ce fait de la section estimée de la tache du rayon laser sur l'échantillon. La détermination exacte de la taille de la tache du faisceau sur la surface est très difficile. En fait le diamètre du rayon laser est ajusté jusqu'à ce qu'un meilleur accord avec la température de LITD de C_2D_4 soit obtenu.

5.9 Conclusion

Les calculs du chauffage par laser de la surface de graphite ont démontré que l'irradiation d'une surface de graphite par les impulsions courtes d'un laser résulte en un "T-jump" ayant approximativement la même durée que l'impulsion laser. La désorption se produit sur un intervalle de temps plus court encore (voir fig.5.10), et des techniques de TOF peuvent être utilisées pour mesurer les distributions d'énergie de translation des molécules désorbées. Bien que la désorption se produise sur un intervalle de température fini, on a montré que la fraction principale désorbe au voisinage de la température maximale, avec pour conséquence la désorption quasi isotherme. Les expériences de LITD de C_2D_4 désorbant de la surface de graphite ont prouvé que les TOF pouvaient être décrits par des distributions de Maxwell-Boltzmann et que la température (T_{des}) du fit décrit bien la température de la surface (T_s). Les températures de la surface mesurées de cette manière s'accordent avec les valeurs calculées et confirment l'attribution d'une température au "T-jump".

On sait que le chauffage rapide avec un laser peut induire des dommages sur le cristal dans quelques circonstances. Nous nous sommes placés dans des conditions telles que notre cristal de graphite ne subisse aucun dommage.

Chapitre 6

Désorption Associative Assistée par Laser de D_2 du HOPG(0001)

6.1 Introduction

Après avoir introduit dans le chapitre précédent la désorption associative assistée par laser (LAAD, Diekhoner et al. (2001)), la technique sera maintenant appliquée pour l'étude de la dynamique de la désorption associative des atomes D d'une surface de graphite. Cette technique n'exige pas une détection laser avec résolution des états quantiques. Elle est généralement applicable sans tenir compte de la taille de la barrière. Elle est également sensible à la présence des défauts de surface. Dans ce chapitre, une étude, réalisé dans un système ultra vide, de la dynamique de l'interaction de D avec une surface HOPG(0001) sera présentée. Les résultats expérimentaux sont discutés et comparés avec de récents calculs ab-initio essayant de prédire la répartition de l'énergie de la réaction entre l'énergie de vibration, de rotation et de translation de la molécule et le chauffage de la surface.

6.2 Désorption associative de D_2 sur les terrasses (plan de base) d'une surface de graphite

La désorption associative assistée par laser (LAAD) est le résultat de l'irradiation d'une surface couverte d'adsorbat par le flux de photons d'un faisceau laser. Des électrons excités générés par pénétration du flux de photons se désexcitent par dissipation rapide de l'énergie (de l'ordre de 10^{-12} s) à travers les phonons (énergie thermique). Cette énergie diffuse hors de la région irradiée sur la surface pendant et après cessation des impulsions laser jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit rétabli. En fonction des propriétés optiques et thermiques du graphite, il est possible de chauffer localement la surface à des taux correspondant à plus de 10^{11} K/s. On n'a pas détecté de signal à la masse 4 pour des

énergies laser inférieures à environ 3 mJ/pulse, énergie insuffisante pour chauffer le cristal au-dessus de la température de désorption de D_2 ($T_{des} = 1000$ K).

6.2.1 Distribution angulaire de la désorption associative de D_2

La mesure de la distribution angulaire de la désorption associative des molécules est la première étape dans l'analyse de la distribution de l'énergie. L'expérience consiste à soumettre une surface de graphite dosé à saturation par des atomes D à des pulses laser, et à mesurer la distribution angulaire des molécules de D_2 désorbants associativement. La barrière d'activation devrait rendre la distribution angulaire du flux de désorption étroite et piquée sur la normale à la surface. Une distribution angulaire normalisée en fonction de l'angle de désorption θ est montrée à la figure (6.1) pour des molécules D_2 désorbant associativement de la surface de graphite après un dose de saturation $\Theta_{sat}=0.5$ ML avec des atomes D. L'ajustement des données par une fonction en $\cos^n\theta$ donne $n = 24.13\pm 1.27$. Cette distribution a été mesurée pour une énergie de 3 mJ/pulse. Il est clair que la distribution angulaire est bien fortement piquée selon la normale à la surface de graphite, cela est dû au moment cinétique normal acquis par la molécule lors de sa formation dans le puits de chimisorption du graphite. Le fait que la distribution angulaire observée est beaucoup plus étroite que $\cos\theta$ peut être attribué à l'existence d'une barrière d'activation de l'adsorption dissociative de H_2 (D_2) sur le graphite.

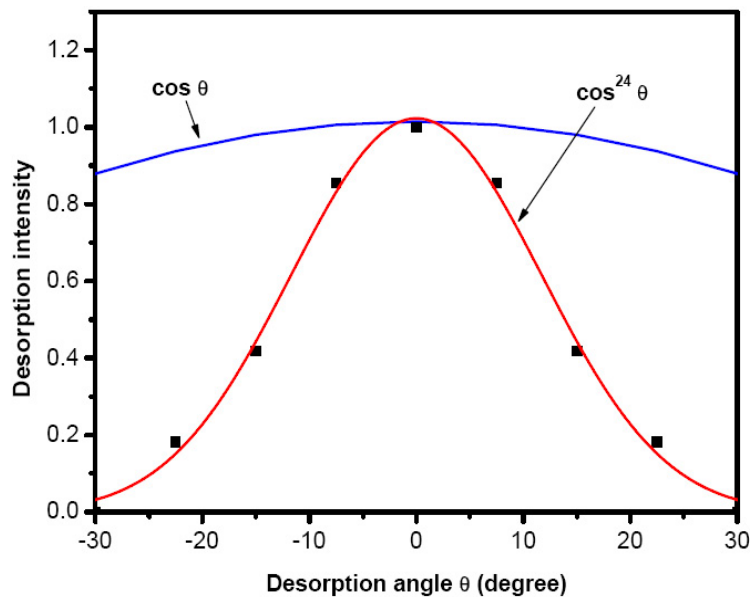


FIG. 6.1 – Distribution angulaire normalisée pour les molécules D_2 désorbant de C(0001) à une couverture de saturation en fonction de l'angle de désorption θ (mesuré par rapport à la normale de la surface).

6.2.2 Mesure de la distribution des énergies de translation des molécules D_2 formées

Un spectre LAAD-TOF de densité volumique de désorption, $D_\Theta(t)$, observé pour une couverture donnée, Θ , est fonction du temps plutôt que de l'énergie de translation normale à la surface. Ce spectre est relié au flux de désorption dépendant de l'énergie de translation, par une simple transformation de Jacobi :

$$D_\Theta(E, T_s) \propto t^2 D_\Theta(t) \quad (6.1)$$

Cette relation est utilisée pour interpréter le spectre de densité de TOF en terme de flux dépendant de l'énergie (Auerbach (1988), Hasselbrink (1995)).

Le temps de vol produit par plusieurs tirs laser peut être moyenné sans changer Θ_{sat} , car peu de molécules sont désorbées à chaque tir laser. La résolution temporelle de l'analyseur utilisé pour enregistrer le signal est de 160 ns. La figure (6.2) montre la proportion de molécules D_2 qui désorbe de la surface après un certain nombre de tirs laser. Après ajustement de la courbe on déduit un taux de désorption de D_2 très petit, 8.10^{-2} ML/pulse.

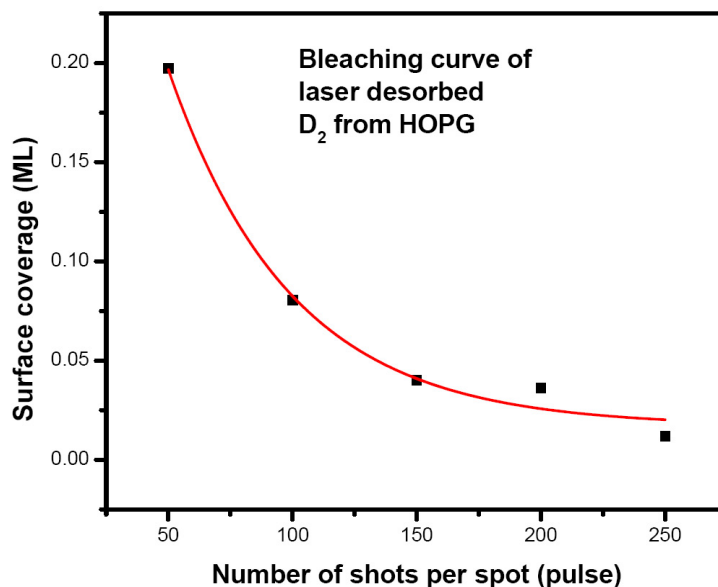


FIG. 6.2 – Proportion de molécules D_2 qui désorbe de la surface après un certain nombre de tirs laser.

Deux exemples de distributions de l'énergie de translation pour D_2 : $D_\Theta(E, T_s = 2400K)$ et $D_\Theta(E, T_s = 1000K)$ obtenues par LAAD avec le spectromètre de masse pour un dosage à saturation $\Theta_{sat} = 0.5$ en utilisant deux énergies différentes du pulse laser ont été obtenues dans les conditions suivantes :

1. $D_\Theta(E, T_s = 1000K)$ représente une accumulation de 14 expériences chacune de 100 tirs laser de 3 mJ/pulse réparti sur 19 taches sur l'échantillon (fig.6.3 trait plein).

2. $D_{\Theta}(E, T_s = 2400)$ représente une accumulation de 11 expériences chacune de 100 tirs laser de 7.5 mJ/pulse réparti sur 19 taches sur l'échantillon (fig.6.3 trait hachuré).

Les états de vibrations les plus élevés en énergie correspondant aux molécules ayant le moins d'énergie cinétique et donc se produisent à des temps de vol plus longs. Ces résultats montrent une distribution étroite du pic à 1.3 eV mais avec une aile qui s'étend jusqu'à des énergies élevées, vers 2.5 eV. Le bruit à $E=0$ est dû au bruit de convolution en transformant $D_{\Theta}(t)$ vers $D_{\Theta}(E, T_s)$. La figure (6.3) montre que la forme de $D_{\Theta}(E, T_s)$ est indépendante de T_s . Cela confirme que la distribution n'est pas le résultat d'une désorption associative de D_2 à partir des défauts (cf. sec.6.4).

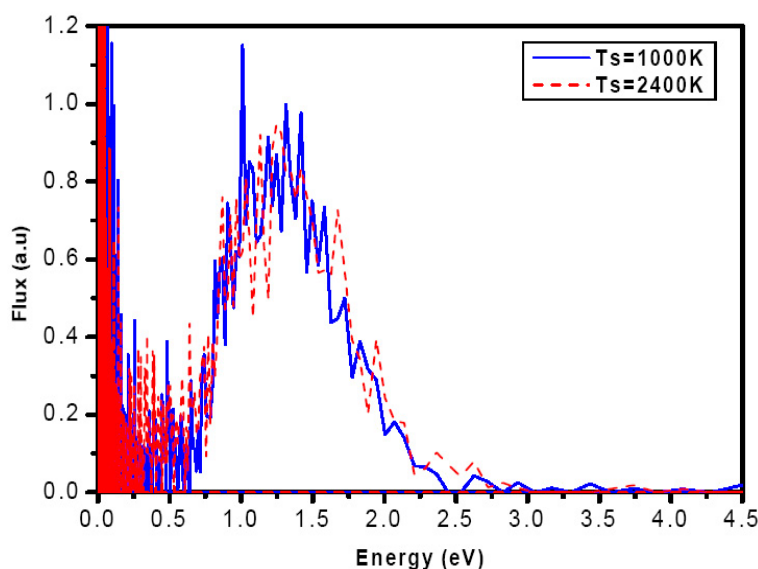


FIG. 6.3 – Comparaison du flux de désorption $D_{\Theta}(E, T_s)$ pour D_2 à une couverture de saturation et $T_s = 1000K$ (trait plein) et $T_s = 2400K$ (trait hachurée).

La figure (6.4) montre que $D_{\Theta}(E, T_s = 2400K)$ obtenue par LAAD pour D_2 et H_2 sont identiques. On en conclut qu'il n'y a aucun effet isotopique, c.à.d que l'effet tunnel n'est pas important dans la désorption associative puisqu'on peut prévoir que $D_{\Theta}(E, T_s)$ pour D_2 se produirait à une énergie plus basse que pour H_2 si l'effet tunnel était important. En plus, le taux de désorption total est identique pour H_2 et D_2 , confirmant encore que l'effet tunnel n'est pas dominant.

6.3 Discussion

Pour tenter de clarifier ces résultats disparates il est utile de rappeler le diagramme énergétique fig.(6.5) de la dynamique de désorption associative de H_2 sur une surface de graphite en se basant sur le calcul des surfaces de potentiel. Cependant, pour une analyse quantitative, des calculs de dynamique sont indispensables. En effet la relaxation

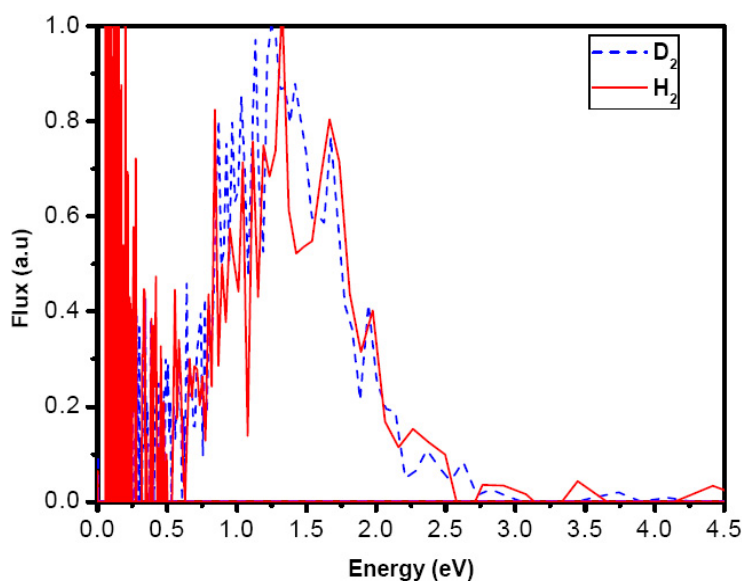


FIG. 6.4 – Comparaison du flux de désorption $D_{\Theta}(E, T_s)$ pour D_2 (trait hachuré) et H_2 (trait plein) à une couverture de saturation et $T_s = 2400K$.

du substrat joue un rôle important pour la désorption de l'hydrogène de HOPG(0001), une description convenable de la dynamique du graphite durant la désorption est nécessaire. Le point fondamental à traiter dans cette étude est de savoir ce que devient l'énergie libérée lors de la réaction de recombinaison (~ 4.6 eV). La recombinaison implique la dissociation des deux liaisons C-H de 0.46 eV chacune (0.92 eV pour les deux liaisons et pour une dose de saturation en atomes H, comme montré sur la fig.(6.5)). L'énergétique de la désorption de H est sensible au temps de reconstruction du réseau durant l'événement, c'est à dire le temps mis par l'atome de carbone pour revenir dans le plan de base du graphite. Les atomes C n'ont pas le temps de se reconstruire pendant le mouvement de l'atome H excité thermiquement (la limite instantanée) alors, dans ce cas, l'excès de l'énergie exothermique de ~ 2.9 eV est transféré vers l'énergie interne et de translation de H_2 et celle de ~ 1.7 eV vers le chauffage de la surface. En plus, le taux de désorption est bien décrit par la théorie des états de transition et dépend des propriétés de l'état chimisorbé et de l'état de transition. Une fois que la liaison H-H est complètement formée, l'atome de carbone qui est déjà sorti rompt sa liaison avec la molécule H_2 et retourne à sa position initiale (la limite adiabatique). Dans ce cas, l'énergie totale qui accompagne la relaxation va totalement vers l'énergie interne et de translation de H_2 .

Après avoir étudié la dynamique de la désorption associative de la molécule D_2 d'une surface de graphite propre, nous allons maintenant nous intéresser à ce qui se passe sur une surface de graphite défectueuse.

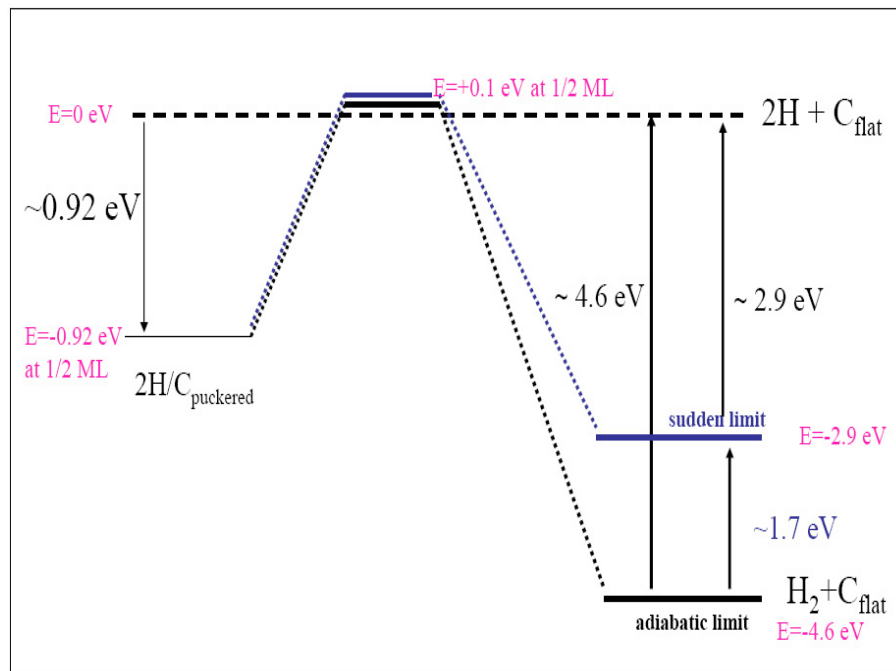


FIG. 6.5 – Diagramme énergétique de la dynamique de la désorption associative de H_2 sur une surface de graphite, basé sur les calculs de surface de potentiel de Sha & Jackson (2002)

6.4 Désorption associative de D_2 sur les marches des terrasses (défauts) d'une surface de graphite

Contrairement à la réaction des atomes D sur les terrasses planes de la surface de graphite, la réaction de ces atomes avec les marches de terrasse ou les défauts change de manière significative. La désorption de D_2 fortement lié aux sites des marches s'est avérée au-dessous de la limite de détection, quand l'échantillon est correctement préparé. On a alors fabriqué des surfaces défectueuses.

La désorption recombinative des atomes D adsorbés sur des terrasses a été observée entre 400 et 600 K dans les spectres de TPD fig.(5.7). L'adsorption des atomes D sur des atomes C aux marches de terrasse, observée uniquement sur des surfaces défectueuses, conduit à la formation des groupes CD^- , CD_2^- et de CD_3^- qui se décomposent à des températures élevées via la désorption de D_2 et des hydrocarbures CD_x , C_2D_x et C_3D_x fig.(6.7.A et (6.6). Autour de 830 K, les groupes CD_3 se décomposent via deux processus de réaction compétitifs : soit par la désorption de D_2 et la formation simultanée de CD, soit par la désorption des hydrocarbures.

Les groupes CD_2 et CD se décomposent à 950 K et 1230 K, respectivement, via la désorption de D_2 . Les températures de désorption de D_2 et d'hydrocarbures sont en bon accord avec des mesures de TPD sur les films hydrogénés amorphes de carbone et les surfaces de diamant couvertes d'atomes H (Su & Lin (1998), Zecho et al. (2001)). Ceci

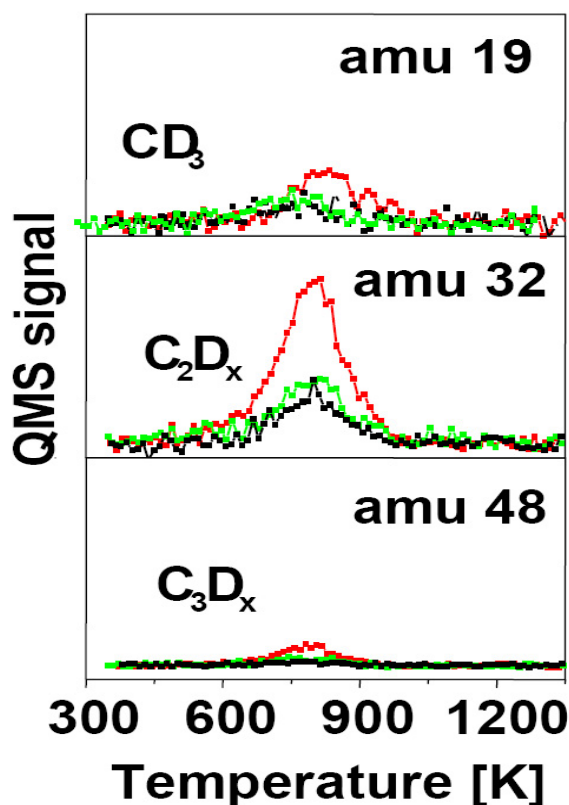


FIG. 6.6 – Courbes de TPD montrant la désorption des hydrocarbures d’une surface de graphite défectueuse

n’est pas étonnant puisque aux marches des terrasses de graphite, les atomes C sont liés comme dans les sp^2 et sp^3 conventionnels de la liaison C-H dans C :H (carbone amorphe hydrogéné) et le diamant.

La figure (6.7.A) montre la désorption thermique de D_2 et la figure (6.8) celle de l’hydrocarbure C_2D_4 après avoir exposé la surface défectueuse, à 290 K, à une dose de saturation d’atomes D. La réaction des atomes D chauds avec des défauts mène à la formation des liaisons C-D et à l’érosion de la surface. Le pic de désorption D_2 à 820 K est attribué à la décomposition des groupes CD_3 , CD et CD_2 constitués sur les marches de terrasses de la surface de graphite défectueuse.

En préparant la surface de graphite par recuit à 670 K après un dosage à saturation avec des atomes D on obtient la courbe de TPD de D_2 décrite par des carrés rouges dans la figure (6.7.B). Dans ce cas les molécules D_2 qui désorbent à une température de 820 K dans le processus de TPD ne peuvent provenir que des atomes D qui étaient liés à des défauts. En effet le recuit a éliminé le pic à 400-600 K en faisant désorber D_2 des terrasses. Comme déjà vu dans la section (5.8.1), la molécule C_2D_4 est fortement liée aux marches de terrasses et elle désorbe thermalisée à la surface.

La courbe en trait hachuré de la figure (6.9) montre un spectre de temps de vol de la molécule D_2 désorbant des sites défectueux (fig.6.7.A) ; la courbe en trait plein montre

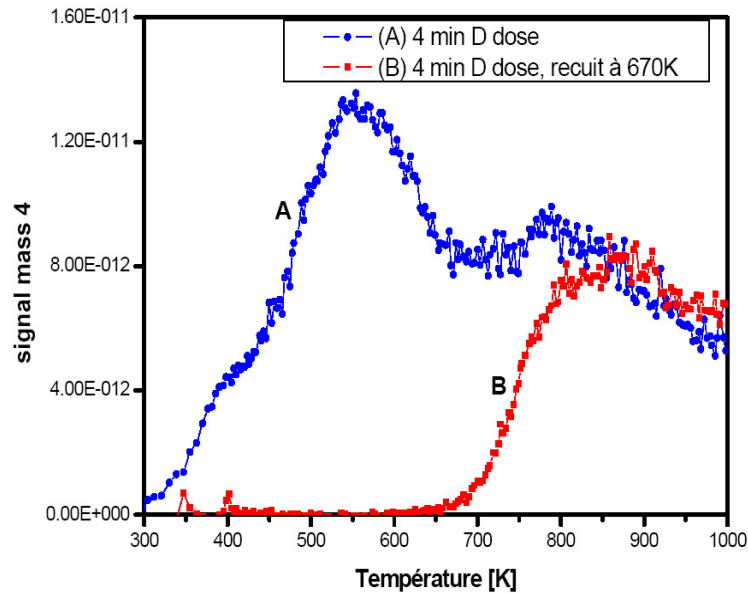


FIG. 6.7 – Courbes de TPD de D_2 après un dosage pendant 4 minutes avec des atomes D, les cercles bleus montrent la désorption de la molécule D_2 de tous les sites et les carrés rouges du seul plan de base

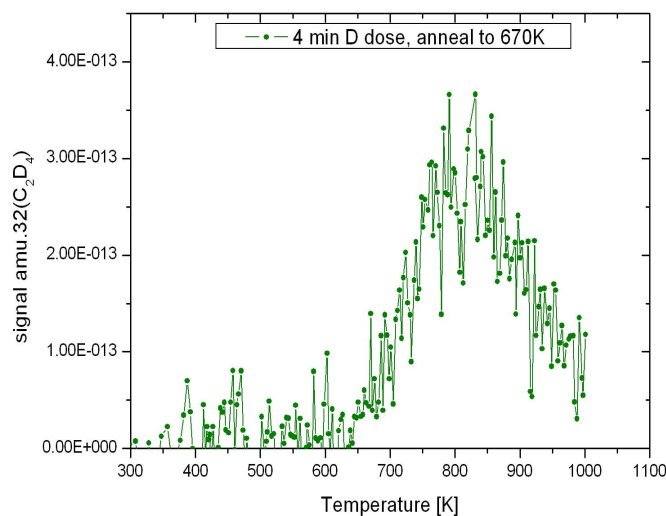


FIG. 6.8 – Courbe de TPD de la masse 32, C_2D_4 après dosage sur une surface de graphite défectueuse

un spectre de temps de vol des molécules D_2 désorbant du plan de base d'une surface de graphite parfaite fig.6.7.B).

La comparaison des deux courbes montre que les molécules D_2 désorbant des sites défectueux présentent une distribution d'énergie cinétique (échelle supérieure de la figure (6.9) répartie sur des valeurs plus faibles que pour les molécules D_2 désorbant du plan de base. Le temps maximum de la distribution implique une très faible énergie d'activation pour l'adsorption dissociative (0.15-0.25 eV).

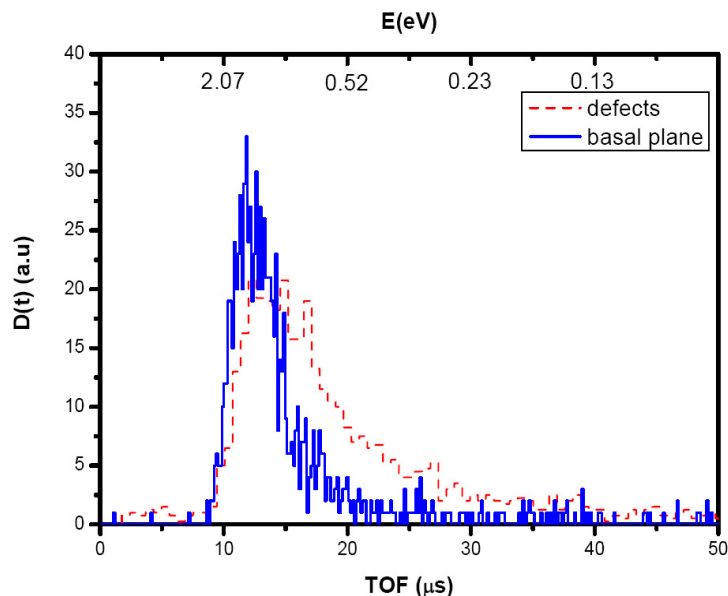


FIG. 6.9 – Comparaison des distributions de temps de vol pour D_2 désorbant des défauts (courbe hachurée) et D_2 désorbant du plan de base d'une surface de graphite (courbe pleine).

6.5 Désorption des atomes D

La figure (6.10) montre le spectre de temps de vol pour l'atome D obtenu par LITD pour une dose de saturation $\Theta_{sat} = 0.5$ représentant une accumulation de 16 expériences chacune de 150 tirs laser de 7.5 mJ/pulse réparti sur 19 taches sur l'échantillon. Les données de temps de vol ont été lissées sur cinq points. L'énergie de translation correspondante est donnée sur l'échelle supérieure de la figure (6.10). La mesure de l'énergie de translation des atomes D désorbés représente une méthode qui permet d'obtenir la valeur de la barrière d'adsorption.

Vu que E est plutôt piquée vers ~ 0.3 eV on n'a pas uniquement une désorption thermalisée. L'ensemble de l'énergie des atomes D désorbés provient de deux contributions : la première provient des atomes qui sont en équilibre thermique avec la surface et qui désorbent avec une énergie T_s , tandis que la deuxième provient de la barrière d'activation pour la désorption qui cause l'élargissement de la distribution de l'énergie de translation. Sur la figure (6.10) une distribution de Maxwell-Boltzmann avec une énergie cinétique de $\langle E_{kin} \rangle = 2K_B T_s$, où $T_s = 2400 \pm 40K$ est donnée pour comparaison.

La mesure de l'énergie de translation des atomes D permet aussi d'obtenir l'évolution du coefficient de collage $S(E, T_s)$, par la méthode du principe du bilan détaillé¹. Cette évolution, montrée sur la figure (6.11), est obtenue en utilisant l'équation : $D_{\Theta}(E, T_s) = a.E.exp(-E/kT_s)S(E, T_s)$ où a est un facteur de proportionnalité, T_s , la température de la surface, 2400 K dans ce cas. On voit qu'il y a une augmentation apparente à basse

¹Le principe du bilan détaillé considère que la désorption est le processus inversé en temps de l'adsorption (Rettner et al. (1995))

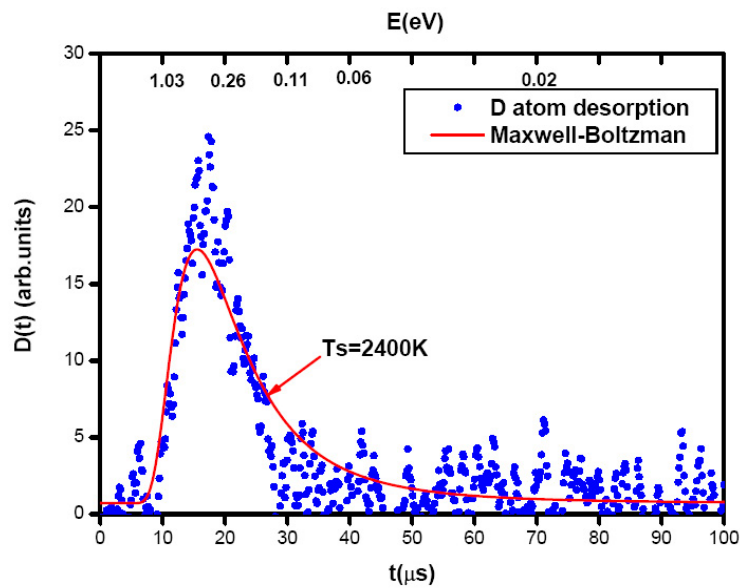


FIG. 6.10 – Spectre de temps de vol pour les atomes D pour des pulses laser de 7.5 mJ (points bleus). Une distribution de Maxwell-Boltzmann à $T_s = 2400K$ donnée en guise de comparaison

énergie due à la barrière d'activation pour l'adsorption et une chute à haute énergie due au fait que les atomes C n'ont pas le temps de sortir du plan de base de la surface de graphite et se lient à l'atome D. Ce résultat est en accord avec les calculs faits par Sha & Jackson (2004) (voir fig.6.12).

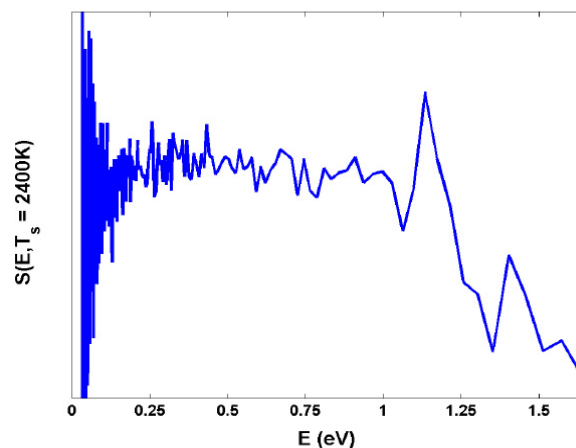


FIG. 6.11 – Coefficient de collage des atomes D sur le plan de base d'une surface de graphite

La figure (6.12) montre la fraction du paquet d'onde retenue sur la surface après un temps de propagation d'une picoseconde en fonction de l'énergie des atomes H incidents, pour trois cas différents. Pour le cas $q=0$, où le réseau environnant l'atome de carbone qui bouge n'a pas la possibilité de vibrer (fixe), contrairement aux cas $T=0 K$ et $T=300 K$ où le réseau environnant peut vibrer.

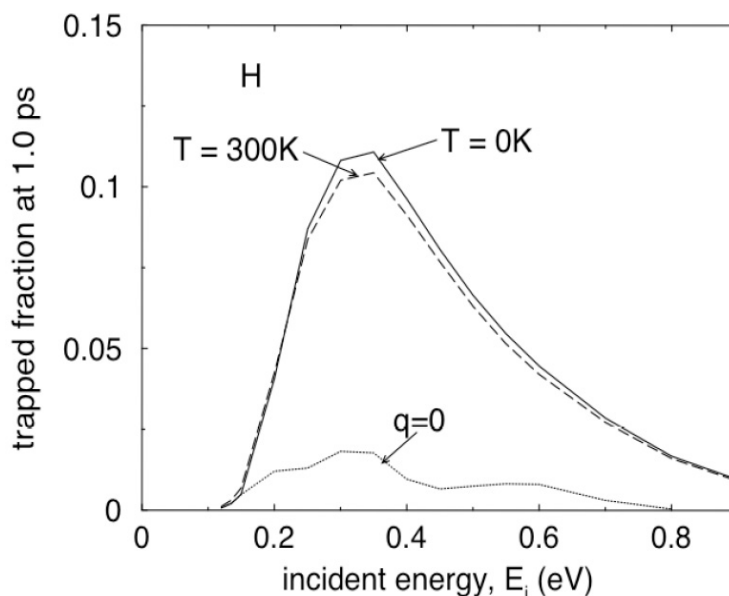


FIG. 6.12 – La fraction du paquet d’onde retenue sur la surface après un temps de propagation d’une picoseconde en fonction de l’énergie des atomes H incidents. Les résultats sont moyennés sur les divers états initiaux des modes du réseau, pour 0 K et 300 K, comme indiqué. $q=0$ correspond au cas où le réseau environnant le carbone qui bouge est fixe (Sha & Jackson (2004)).

6.6 Conclusion

La dynamique de recombinaison de la molécule D_2 désorbant d’une surface de graphite a été étudiée par la technique de désorption associative assistée par laser (LAAD). Cette technique a été couronnée de succès pour la détermination de la barrière d’énergie et la clarification de la dynamique complexe de désorption, incluant le couplage aux degrés de liberté de la surface. Des calculs ab-initio de la structure électronique suggèrent que la désorption associative de D_2 de HOPG(0001) à partir des sites de chimisorption doit être complexe. Ces calculs montrent qu’une déformation substantielle de la surface de graphite joue un rôle significatif (Sha & Jackson (2002)). Pour la première fois, des résultats sur la liaison covalente d’un système sont présentés ici ; nos résultats expérimentaux donnent des distributions d’énergie de translation très étroites pour les molécules D_2 désorbées.

Nous avons décrit l’application de la technique LAAD pour déterminer la dynamique et l’énergétique de la désorption associative de D_2 d’une surface de graphite et nous avons conclu que la désorption recombinative de la molécule D_2 est extrêmement exothermique et sa désorption des défauts (le pic de TPD à 820 K) se traduit par une composante faible dans la distribution de l’énergie de translation. La désorption de l’hydrocarbure C_2D_4 est thermalisée à la surface. La distribution angulaire des molécules D_2 désorbant du plan de base de la surface est fortement concentrée vers l’avant, signature de l’existence d’une barrière pour l’adsorption dissociative de D_2 . Pour la désorption de D_2 des défauts, on a vu que la barrière doit être moins importante (0.15-0.25 eV). Des études

avec un jet moléculaire supersonique qui permettrait de surmonter cette barrière, seraient intéressantes pour confirmer ce résultat.

Bret Jackson² a démontré que l'adsorption des atomes H sur les marches de terrasses d'une surface de graphite (une surface avec défauts) est un processus non activé (il n'y a pas de barrière pour la chimisorption).

Enfin nous n'avons observé aucun effet isotopique dans la distribution de l'énergie de translation de H₂ et D₂ ou l'effet est minime pour être observé.

²communication privée

Chapitre 7

Conclusion générale et Perspectives

La première partie de ce travail de thèse a été effectuée à l'université de Cergy-Pontoise. Il était constitué du montage complet d'un nouveau dispositif expérimental et a porté sur l'étude et la caractérisation de surfaces de glace d'eau amorphe (GEA) ainsi que sur la formation des molécules d'hydrogène et de deutérium sur ces glaces. Préalablement à cette étude, nous avons construit un jet atomique et nous avons développé un porte échantillon permettant un refroidissement à 10 K. Nous avons mis en oeuvre une détection par QMS afin de pouvoir réaliser des mesures de spectroscopie TPD. Les premières études faites sont la caractérisation des sources d'atomes H et D, nous avons optimisé la source et trouvé que le taux de dissociation est de 80% pour les atomes D et 60% pour les atomes H. Nous avons constaté que le paramètre le plus important pour garder le taux de dissociation élevé est l'état de surface des tubes de quartz et de téflon, ce qui nécessite un nettoyage fréquent.

Un nouveau dispositif REMPI permettant une détection des populations des états ro-vibrationnelles des molécules H_2 formées sur la surface a été installé et testé.

Nous avons vu que les spectres de TPD de D_2 sur une GEA poreuse montrent un décalage du maximum des pics d'adsorption vers des températures plus basses avec l'augmentation du temps de dose avec D_2 , et que les molécules diffusent rapidement même à très basses températures et remplissent d'abord les sites d'adsorption les plus liées. Nous avons vu aussi que pour les mêmes temps de dose avec les molécules D_2 sur des épaisseurs croissantes de GEA poreuse, il y a un décalage du maximum des pics d'adsorption, dans les spectres de TPD, vers des températures plus élevées. Pour une GEA non poreuse nous avons vérifié que les coefficients de collage de D_2 sont supérieurs à ceux de D.

Les expériences de laboratoire rapportées ici sont directement appropriées à l'élucidation des mécanismes de partitionnement de l'énergie lors de la formation de H_2 sur les grains dans les nuages moléculaires sombres. Ainsi, si le film de GEA sur le grain est poreux, parce que soit le grain nu est initialement fortement poreux soit le film de GEA développé sur le grain compact est poreux, alors la majeure partie de H_2 formé sera maintenue dans les pores du grain jusqu'à ce qu'elle soit désorbée thermiquement.

La deuxième partie de ma thèse effectuée à l'Université Sud du Danemark "Odense" a porté sur l'étude expérimentale de l'interaction du deutérium atomique avec les surfaces de graphite et sur la formation de la molécule D_2 sur ces surfaces. L'adsorption de H sur le plan de base du graphite peut être considérée comme l'exemple le plus simple de la liaison covalente de H à un substrat.

Après avoir constaté que la désorption de l'hydrocarbure C_2D_4 est thermalisée à la surface de graphite, nous avons entrepris des expériences de LITD (Laser Induced Temperature Desorption) de cette molécule désorbant de HOPG(0001) et on a trouvé que les spectres de temps de vol (TOF) pouvaient être ajustés par des distributions de Maxwell-Boltzmann et que la température de désorption (T_{des}) de l'ajustement de ces spectres, décrit bien la température de la surface (T_s). Nous avons trouvé que les températures de la surface mesurées avec cette technique s'accordent avec les valeurs calculées, en utilisant l'équation classique de la conduction de la chaleur sur une surface de graphite produite par chauffage laser.

Enfin, nous avons décrit et utilisé la technique LAAD pour déterminer la dynamique et l'énergétique de la désorption associative de D_2 d'une surface de graphite et nous avons conclu que la désorption recombinative de cette molécule est extrêmement exothermique et que sa désorption des défauts se traduit par une composante faible dans la distribution de l'énergie de translation. La distribution angulaire des molécules D_2 désorbant de la surface est fortement concentrée vers l'avant. Enfin nous n'avons observé aucun effet isotopique dans la distribution de l'énergie de translation de H_2 et D_2 .

Des études poussées sur ce système (H/graphite) devront permettre d'éclaircir les questions soulevées sur les mécanismes de formation de la molécule H_2 sur le graphite et sur l'énergétique de cette réaction.

Annexe A

Summary in English

A.1 Work done at the University of Cergy-Pontoise

A.1.1 Introduction

It is well-established that the gas-grain interaction plays an important role in the formation of molecules, in particular in the case of H_2 whose abundance relative to H atoms in the interstellar medium (ISM) cannot be accounted for by gas-phase reactions. Gas-grain interactions must also be active in the formation of other small molecules in the ISM, involving heterogeneous reactions on grain surfaces or in the icy mantles. Whilst theoretical models of the gas-grain interaction have been recently developed, very few and incomplete experimental studies of the processes involved have been performed to test their predictions (see Pirronello et al. (1997b), Pirronello et al. (1997a), Perry et al. (2002)). In particular, data concerning the internal energy state of nascent H_2 molecules are still scarce or conspicuously absent. These data relating to H_2 are of fundamental importance with respect to the energy balance in the ISM. This work is of direct and fundamental interest for the understanding of H_2 infrared observations in the ISM (dark clouds, Bok globules, star forming regions and molecular cloud in general) which are performed in collaboration in our group. The interpretation of such observations makes use of theoretical astrophysical models which include detailed chemical pathways and physical processes save data related to grain-surface processes which are only treated at the moment in a phenomenological way.

A.1.2 Laboratory Astrophysics, development of a new set-up

One major aim of my PhD work was to develop a new experimental set-up in an ultra high vacuum environment. The current state of the experimental setup includes two differentially pumped atomic beams lines (respectively H and D) directed onto the surface of the material under study (Amorphous Solid Water). The atomic beams are cooled

down to 20 K. The sample holder is located at the center of an ultra-high vacuum chamber (10^{-10} mbar). The cryogenic cold head (from Advanced Research Systems) is cooled down to 12 K with the ability of temperature regulation, using Model 340 Lakeshore temperature controller. A rotatable quadrupole mass spectrometer (QMS, HIDEN) has been installed for the purpose of Temperature Programmed Desorption (TPD) spectroscopy experiments. In addition, I have conducted preliminary experiments on H_2 and D_2 gas phase spectroscopy by using the Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation (REMPI) spectroscopy coupled with a home-made time of flight mass spectrometer using a MCPs detector. The desorbed molecules are formed in an excited state of the electronic ground state. They are then probed by the REMPI methods using a pulsed tunable dye laser that selectively ionizes the individual (v, j) levels. This measurement provides internal energy, velocity distributions and formation efficiency of the desorbed molecules. This set-up is described in my PhD thesis and will be the subject of a future publication (Momeni et al. (2004)).

A.1.3 First results

We address the question of quantifying the efficiency of formation of molecules on ice mantles due primarily to surface processes. I am studying experimentally the formation of D_2 and H_2 , adsorption and desorption on various type of Amorphous Solid Water ice (ASW) by using TPD spectroscopy. The TPD spectra of D_2 formed from recombination of D atoms on the surface or directly from adsorbed D_2 are essentially similar to each other on porous ASW (high or low density), but are very different on non porous ASW. Desorption from porous ice of H_2 and D_2 shows a strong dependence on the ice thickness explaining apparent discrepancy of earlier works on HD formation (Hornekaer et al. (2003)). Formation of H_2 and D_2 from atom recombination on ASW films shows that this process is extremely efficient in a temperature range of 12 to 20 Kelvin, temperatures relevant for H_2 formation on dust grain surfaces in the ISM. Mobility of hydrogen molecules and a wide distribution of energy of adsorption sites are believed to be the key factors that govern adsorption/desorption on ASW ice. In this sense, we extend previous work of (Kimmel et al. (2001b)) made on N_2 , Ar , CH_4 and CO , to H_2 and D_2 but at lower temperature and with two structures of ASW (high and low density). Importance of the thickness of the ice is shown and discussed, (article in preparation Amiaud et al. (2004)), and a thermodynamical equilibrium model (which makes use of a distribution of H-adsorbate binding energy) is used to fit our data (Amiaud et al. (2004)). In addition, hydrogen strong isotope effects on porous ASW films are studied and will be discussed in a future paper (Dulieu et al. (2004)).

A.2 Work done at the University of Southern Denmark

A.2.1 Introduction

An additional part of my PhD thesis has been done at the University of Southern Denmark with Alan Luntz and Arnd Baurichter's group. This work concerns the hydrogen formation on graphite. We used TPD and LAAD technique (Laser Assisted Associative Desorption). The interaction of hydrogen molecules and atoms with surfaces of carbon based materials is related to many current problems in astrochemistry, astrobiology as well as to the search for light hydrogen storage materials for a future hydrogen based energy economy. Recent theoretical (Sha & Jackson (2002)) and experimental (Zecho et al. (2002)) work demonstrated that H(D) chemisorbs on top of a C of graphite basal plane. The C atom puckers out of the plane by about 0.4 Angstrom causing an activation barrier for adsorption of about 0.2 eV. Mainly three domains have motivated these studies : the storage of hydrogen by low-density carbon nanostructures, the mechanism of H₂ formation from atomic hydrogen in the interstellar medium and the surface interactions in controlled fusion devices such as Tokamaks.

A.2.2 Description of the Odense Facilities

The experimental work was carried out in a stainless steel ultrahigh vacuum (UHV) chamber. I have been involved in several runs of these experiments using the apparatus developed by Alan Luntz and Arnd Baurichter that has been described previously [Diekhoner et al. (2001)]. Briefly, the chamber contained a molecular leak valve ; a quadrupole mass spectrometer for TPD experiments, a pulsed laser and differentially pumped rotatable quadrupole mass spectrometer for measuring the time of flight of laser desorbed particles and resistively heated tungsten tube atoms source for generation of thermal H(D)atoms. The base pressure of the chamber was $< 10^{-10}$ Torr. Highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) was used in our study. It was possible to cool the sample to 290 K using cooling water or heat the sample to 1400 K via an electron beam bombardment. An Alexandrite laser (Light Age Inc. Model *PAL101TM*) operating at 750 nm was used for LAAD experiment. The laser was operated at a repetition rate of 10 Hz with a laser pulse duration (FWHM) quoted by the laser manufacturer of 150 ns. The laser light passed through a quartz window on the UHV chamber and impinged the sample at 45 degree from surface normal. The beam was apertured so that only the sample surface can be irradiated. The source allows generation of atoms beam with thermal energies between 1800 K and 2200 K and H(D)fluxes from 10^{-3} to $2 \times 10^{-2} ML.s^{-1}$. The gas was introduced to the UHV chamber via a passivated stainless steel manifold coupled to a molecular leak valve. Temperature programmed desorption (TPD) experiments were performed by positioning the graphite surface in line-of-sight of the 2 mm diameter entrance aperture

of a shrouded quadrupole mass spectrometer. A fresh exposure of D atoms was prepared for each TPD or LAAD experiment.

A.2.3 Results

We applied Laser Assisted Associative Desorption (LAAD) to study the dynamics of the recombinative desorption of chemisorbed deuterium atoms on HOPG (0001). The application of this technique allows to probe the translational energy distribution of the formed molecules. This work has been performed in collaboration with the group of T. Zecho and J. Koppers in Bayreuth (Germany) who have demonstrated most recently that hydrogen atoms from a hot atom source (2200K) can chemisorb on the surface of pyrolytically grown highly oriented graphite (0001) (HOPG) (Zecho et al. (2002)). The translational energy distributions obtained with this technique are extremely hyperthermal (1-2eV). Measured angular distributions of the desorbing molecules, desorption from defect sites, and isotope effects will also be presented in my article (Baouche et al. (2004)).

Annexe B

Modèle de transport du gaz

Des résultats plus précis peuvent être obtenus avec une analyse en termes d'équations intégrales exactes. Le régime d'écoulement visqueux est passé en revue par Wise & Wood (1967). Une formulation utile du problème, correspondant à nos besoins, est obtenue en considérant un tube de longueur $l = 33$ cm et de rayon $r = 6$ mm fermé à gauche et ouverte à l'extrémité droite et maintenue à la température ambiante (voir le schéma 1.5). On suppose que le tube est "long" ($l > r$). Sur le côté gauche nous faisons entrer H par un petit orifice à un taux faible; on considère que l'autre côté finit dans un vide idéal. Dans le cas de l'écoulement de Knudsen nous pouvons estimer le profil de densité de H le long du tube aussi bien que le degré de dissociation du gaz laissant le tube en utilisant un modèle de diffusion

$$\phi(z) = -\pi r^2 D_{K_n} \frac{dn(z)}{dz} \quad (\text{B.1})$$

où $\phi(z)$ et $n(z)$ représentent le flux et la densité atomiques à la distance z dans le tube mesuré à l'extrémité de haute pression, $D_{K_n} = 2/3r\bar{v}$ est la constante de diffusion atomique pour l'écoulement de Knudsen, et $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ est la vitesse atomique moyenne. La variation de $\phi(z)$ le long du tube due à la recombinaison est écrite phénoménologiquement sous la forme d'une série entière en $n(z)$:

$$\frac{d\phi(z)}{dz} = -\pi r^2 K_v n^3 - 2\pi r K_{S_2} n^2 - 2\pi r K_{S_1} n \quad (\text{B.2})$$

Le premier terme décrit la recombinaison en volume à trois corps, avec un taux constant K_v , les deux autres termes résultent de la recombinaison en surface qui peuvent être de premier ou second ordre, avec des constantes K_{S_1} et K_{S_2} . La densité surfacique σ est constituée de deux composants : $\sigma = \sigma_t + \sigma_m$, où σ_t est la densité des atomes emprisonnés dans des sites catalytiques. Au dessous d'une température d'activation (qui peut être beaucoup plus haute que la température ambiante) ces sites seront sans interruption saturés et σ_t sera une constante égale à la densité de ces sites. Le deuxième composant, σ_m , représente les atomes mobiles faiblement liés (physisorbés). σ_m et σ_t sont liés à la

densité volumique du gaz par une isotherme d'adsorption. σ_m est proportionnel à n dans la limite de basses couvertures de la surface. La recombinaison peut procéder par des interactions entre des atomes emprisonnés avec des atomes mobiles en surface ou avec des atomes en phase gazeuse, provoquant une recombinaison d'ordre un, ou entre deux atomes mobiles adsorbés ayant pour résultat une recombinaison de second ordre. Dans le pyrex et le quartz, la recombinaison est connue pour être de premier ordre sur une gamme de températures, cependant, pour $T \lesssim 120K$ et $T \gtrsim 550K$, la recombinaison est un processus de second ordre à la température ambiante, la recombinaison sur le téflon est censée être de premier ordre et nous supposons que c'est le cas (Walraven & Silvera (1982)). En employant les équations (B.1) et (B.2) le problème de diffusion est reformulé pour l'écoulement de Knudsen comme suit :

$$\frac{d^2n}{dz^2} = \frac{3}{r^2\bar{v}}(K_{S_1}n + K_{S_2}n^2 + \frac{1}{2}rK_vn^3) \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{dn}{dz} = \frac{1}{2\pi} \frac{3}{r^3\bar{v}}\phi \quad (\text{B.4})$$

avec les conditions aux limites $n(z = l) = 0$ et $\phi(z = 0) = \phi_{in}$. Dans notre cas la recombinaison en volume s'avérera négligeable de sorte que nous limiterons notre analyse à la recombinaison en surface. En l'absence de recombinaisons ($\phi_{out} = \phi_{in}$) nous obtenons les relations bien connues pour l'écoulement de Knudsen :

$$n(z) = n_0(l - z/l) \quad (\text{B.5})$$

$$n_0 = \frac{3}{2\pi} \frac{l}{r^3\bar{v}}\phi_{in} \quad (\text{B.6})$$

L'équation (2.6) est souvent écrite sous la forme de Clausing :

$$\phi_{out} = 1/4Kn_0\bar{v}A \quad (\text{B.7})$$

ou $A = \pi r^2$ est la section efficace du tube et $K = 8/3(r/l)$ est le facteur de Clausing dans la limite de Knudsen (longs tubes). Le nombre moyen de collisions avec les parois, \bar{N}_c , qu'une particule a subi après diffusion à travers le tube est donné par :

$$\bar{N}_c = \frac{\phi_{wall}}{\phi_{out}} = \frac{3}{8}\left(\frac{l}{r}\right)^2 \quad (\text{B.8})$$

ou $\phi_{wall} = \int_0^l 1/4n(z)\bar{v}2\pi r dz$ est le nombre total de collisions avec les parois par unité de temps. Le temps moyen pendant lequel la particule a passé dans le tube est donné par :

$$\bar{t} = \frac{N_{tot}}{\phi_{out}} = \frac{3}{4} \frac{l^2}{r\bar{v}} \quad (\text{B.9})$$

Ici $N_{tot} = \int_0^l n(z) \pi r^2 dz$ est le nombre total d'atomes dans le tube. Nous notons que ϕ_{wall} et N_{tot} incluent en général une contribution due aux particules qui n'atteignent jamais l'extrémité du tube. C'est, par exemple, le cas dans la géométrie classique de Knudsen (un canal reliant deux grands volumes), ou seulement une fraction z/l des particules se heurtant avec la paroi à une distance z dans le tube atteindra l'extrémité. Le reste des particules reviennent au tube primaire. En conséquence, seulement un tiers des particules dans le canal atteindra l'extrémité secondaire, dans ce cas

$$\bar{N}_c = 1/8(\frac{l}{r})^2 \quad \text{et} \quad \bar{t} = \frac{1}{4} \frac{l^2}{r\bar{v}}$$

Notre géométrie est caractérisée par une probabilité négligeable de retourner dans la zone de décharge ($\phi_{in} = \phi_{out}$) et ainsi les équations (B.8) et (B.9) sont applicables.

Dans le cas de la recombinaison de premier ordre le taux peut être écrit comme suit $K_{S_1} = 1/4\gamma\bar{v}$: ou γ est la probabilité de recombinaison par collisions avec les parois. Avec cette convention la solution des équations. (B.3) et (B.4) est :

$$n(z) = \frac{n_0}{\sqrt{2\gamma\bar{N}_c}} \frac{\sinh[\sqrt{2\gamma\bar{N}_c}(1 - z/l)]}{\cosh[\sqrt{2\gamma\bar{N}_c}]^{-1}} \quad (\text{B.10})$$

\bar{N}_c est donné par l'équation (B.8), n_0 est la densité atomique derrière l'orifice de la source et calculée en utilisant l'équation (B.6). Le degré de dissociation α du flux quittant le tube, défini comme la fraction de tous les atomes dans l'état dissocié [$\alpha = n_H/(n_H + 2n_{H_2})$] peut être exprimée en utilisant l'équation (B.4) comme suit :

$$\alpha = \frac{\phi(l)}{\phi_{in}} = [\cosh \sqrt{2\gamma\bar{N}_c}]^{-1} \quad (\text{B.11})$$

Nous notons que la pureté du gaz est grande (la dissociation d'une molécule donne deux atomes) mais conformément à la littérature sur la dissociation nous emploierons α . En outre, $\alpha = 0.46$ pour $\gamma\bar{N}_c = 1$ de sorte que, en général, pour que la recombinaison soit négligeable dans le tube on devrait exiger

$$\gamma\bar{N}_c \ll 1 \quad (\text{B.12})$$

Notre objectif est d'employer ces résultats pour concevoir une source avec un flux acceptable. Ainsi par exemple, en considérant le tube de téflon de longueur typique $l = 33$ cm et de rayon $r = 6$ mm. Nous estimons d'abord ϕ_{in} . Dans la décharge, fonctionnant à 1 torr , on estime que la densité atomique est $n_d = \frac{P}{kT} = 16 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (pour 600 K et pleine dissociation). Ceci implique $\phi_{in} = 1/4 K_0 n_d \bar{v} A_0 = 1.92 \times 10^{15} / \text{s}$ pour le flux entrant dans le tube de transport, ou $K_0 = 0.048$ est le facteur de Clausing et $A_0 = 12.56 \text{ mm}^2$ est la section de l'orifice de la source, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 80 \text{ m/s}$. Nous calculons $n_0 = 7.1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ en employant l'équation (B.6). Cette valeur correspond à un libre parcours moyen de quelques millimètres de sorte que l'écoulement de Knudsen peut être utilisé. La recombinaison en volume peut être négligé si $1/2rK_v n^3 < K_{S_1} n$. Cette condition mène à une limite

supérieure pour la densité :

$$n \ll \left(\frac{\gamma\bar{v}}{2rK_v}\right)^{1/2} \quad (\text{B.13})$$

En utilisant les données de Mitchell & Le Roy (1977) ($\gamma_{Teflon} = 2.1 \times 10^{-5}$ et $K_v = 1.2 \times 10^{-32} \text{cm}^6 \cdot \text{atome}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) nous concluons que $n < 3 \times 10^{16} / \text{cm}^3$, une condition qui est facilement obtenu sans limiter n_0 . Le degré de dissociation à l'extrémité du tube peut maintenant être calculé à l'aide de l'équation (B.11). Nous trouvons $\alpha = 93\%$ dans l'exemple choisi.

Annexe C

Calcul du temps de vol

Considérant une particule de masse m et de charge q formée à la distance initiale x de la première grille (porté à un potentiel de -500 volt, le porte échantillon lui est porté à un potentiel zéro) et de vitesse v le long de l'axe du spectromètre (voir la fig pour la convention de signe et pour la définition des quantités utilisées dans les équations suivantes). Son temps de vol total $T(x, v)$ sera la somme des quatre temps de vol partiels $T_i(x, v)$ où i se rapporte aux quatre régions. Nous avons :

$$T_1(x, v) = \frac{m}{qE_1} \left(\sqrt{v^2 + \frac{2q}{m} V_a \frac{x}{A}} - v \right), \quad (\text{C.1})$$

$$T_2(x, v) = \frac{m}{qE_2} \left(\sqrt{v^2 + \frac{2q}{m} (V_a \frac{x}{A} + V)} - \sqrt{v^2 + \frac{2q}{m} V_a \frac{x}{A}} \right) \quad (\text{C.2})$$

$$T_3(x, v) = \frac{L}{\sqrt{v^2 + (2q/m)(V_a \frac{x}{A} + V)}}, \quad (\text{C.3})$$

$$T_4(x, v) = \frac{m}{qE_4} \left(\sqrt{v^2 + \frac{2q}{m} [V_a \frac{x}{V} + V + (V_{\text{det}} - V)]} - \sqrt{v^2 + \frac{2q}{m} (V_a \frac{x}{A} + V)} \right) \quad (\text{C.4})$$

Suivant le formalisme développé par de De Heer & Milani (1991), nous présentons la position initiale réduite de la particule $X = x/L$, et $S = v\sqrt{m/(2qV)}$ la vitesse réduite le long de l'axe du spectromètre. Les longueurs sont normalisées à L et les potentiels à V , où $c = C/L$ et $d = D/L$ sont les longueurs réduites des régions 2 et 4 respectivement, $E = (V_a/V)(L/A)$ est la valeur réduite du champ électrique dans la région 1 et $\alpha = (V_d - V)/V$ est la valeur réduite de la différence de potentiel dans la région 4. Les expressions pour $T_i(x, v)$ se simplifient alors :

$$T_1(x, v) = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} \frac{2(\sqrt{S^2 + EX} - S)}{E}, \quad (\text{C.5})$$

$$T_2(x, v) = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} 2c(\sqrt{S^2 + EX + 1} - \sqrt{S^2 + EX}), \quad (\text{C.6})$$

$$T_3(x, v) = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} \frac{1}{\sqrt{S^2 + EX + 1}}, \quad (\text{C.7})$$

$$T_4(x, v) = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} \frac{2d}{\alpha} (\sqrt{S^2 + EX + 1 + \alpha} - \sqrt{S^2 + EX + 1}), \quad (\text{C.8})$$

et le temps de vol total de la particule est alors donné par l'expression suivante :

$$T(x, v) = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} f(X, S) \quad (\text{C.9})$$

où $f(X, S)$ est une fonction sans dimensions, dont les valeurs sont habituellement de l'ordre de 1, et qui est donnée par

$$f(X, S) = \frac{2(\sqrt{S^2 + EX} - S)}{E} + 2c(\sqrt{S^2 + EX + 1} - \sqrt{S^2 + EX}) + \frac{1}{\sqrt{S^2 + EX + 1}} + \frac{2d}{\alpha} (\sqrt{S^2 + EX + 1 + \alpha} - \sqrt{S^2 + EX + 1}). \quad (\text{C.10})$$

Ici, $v_L = \sqrt{2qV/m}$ est la vitesse de l'ion qui avait une énergie cinétique initiale nulle après qu'il ait été accéléré par la différence de potentiel V . Nous pouvons réécrire la composante initiale réduite de la vitesse comme suit $S = v/v_L$, et le coefficient dans l'équation (C.9) comme suit : $T_L = L\sqrt{m/(2qV)} = L/v_L$, où T_L est le temps de dérive pour la particule avec une vitesse v_L dans la région 3. Il donne approximativement la temps de vol de la particule. Par exemple, avec $L = 37\text{cm}$ et $V = 2\text{kV}$, $T_L(2a.m.u.) = 25.5\mu\text{s}$ (dans notre cas). En choisissant les valeurs appropriées de V et de L , l'intervalle de temps du spectromètre peut être déterminé.

Des conditions contraignent les tensions V , V_a et V_d en fonction de la géométrie du TOF pour augmenter la sélectivité en masse. En effet les ions créés par le laser le sont dans un certain volume de plus les molécules désorbantes peuvent avoir des énergies cinétique variées. Il en résulte une dispersion spatiale et temporelle des ions à leur arrivée sur les galettes de micro-canaux. Les conditions adéquates pour minimiser cette dispersion peuvent être déterminées par simulation à l'aide du logiciel SIMION.

Bibliographie

- Amiaud, L., Baouche, S., Dulieu, F., et al. 2004, in preparation
- Andersson, S., Wilzen, L., Persson, M., & Harris, J. 1989, Phys. Rev. B, 40, 8146
- Attard, G. & Barnes, C. 1998, Surfaces (Oxford Univ. Press)
- Auerbach, D. J. 1988, Atomic and Molecular Beam Methods, Vol. 1 (Oxford University Press, edited by G. Scoles), 362–379
- Auerbach, D. J. & Rettner, C. T. 1992, Rev. Sci. Instrum, 63, 3939
- Baouche, S., Hornekaer, L., Petrunin, V. V., Baurichter, A., & Luntz, A. C. 2004, in preparation
- Bar-Nun, A., Herman, G., & Laufer, D. 1985, Icarus, 63, 317
- Barnard, E. E. 1919, ApJ, 49, 1
- Bechtel, J. H. 1975, J.Appl.Phys, 46, 1585
- Behringer, K. H. 1987, J. Nucl. Mater, 131, 145
- Black, J. H. & van Dishoeck, E. F. 1987, ApJ, 322, 412
- Boisse-Laporte, C. 1993, Microwave discharges : Fundamentals and Applications (C. M. Ferreira, Plenum), 25–43
- Boisse-Laporte, C., Garnier, A., Bloyet, E., & Leprince, P. 1987, J. Appl. Phys, 61, 1740
- Bonelli, M., Miotello, A., Ossi, P. M., Pess, A., & Gialanella, S. 1999, Physical Review B, 59, 13513
- Bonn, M., Brugmans, M. P., Kleyn, A. W., & van Santen, R. A. 1995, Chem. Phys. Lett., 233, 309
- Buch, V. & Czerminski, R. 1991, J. Chem. Phys, 95, 6026
- Carruthers, G. R. 1970, ApJ, 161, L81

- Cazaux, S. & Tielens, A. G. 2002, *ApJ*, 575, L29
- Chang, H. C. & Ewing, G. E. 1990, *J. Electron Spectrosc.*, 54, 39
- Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., & Welch, W. J. 1968, *Physical Review Letters*, 21, 1701
- Daviaud, S., Boisse-Laporte, C., Leprince, P., & Marec, J. 1989, *J. Phys. D*, 22, 770
- De Heer, W. A. & Milani, P. 1991, *Rev. Sci. Instrum*, 62, 670
- Deckert, A. A., Brand, J. L., Arene, M. V., & George, S. M. 1989, *Surf.Sci*, 208, 441
- Diekhoner, L. 2000, Dynamics of High Barrier Gas-Surface Reactions studied by Laser Assisted Associative Desorption (PhD. Thesis. SDU-Odense Universitet)
- Diekhoner, L., Baurichter, A., Mortensen, H., & Luntz, A. C. 2000, *J.Chem.Phys*, 112, 2507
- Diekhoner, L., Mortensen, H., Baurichter, A., & Luntz, A. C. 2001, *J.Chem.Phys*, 115, 3356
- Dissly, R. W., Allen, M., & Anicich, V. G. 1984, *ApJ*, 435, 685
- Dohnalek, Z., Ciolli, R. L., Kimmel, G. A., et al. 1999, *J. Chem. Phys.*, 110, 5489
- Dohnalek, Z., Kimmel, G. A., Ciolli, R. L., et al. 2000, *J. Chem. Phys.*, 112, 5932
- Douglas, A. E. & Herzberg, G. 1941, *ApJ*, 94, 383+
- Duley, W. W. & Williams, D. A. 1993, *Mon. Not. R. Astron.Soc*, 260, 37
- Dulieu, F., Amiaud, L., Baouche, S., et al. 2004, in preparation
- Dunoyer, L. 1911, *le Radium*, 8, 142
- Eddington, A. S. 1926, *The Observatory*, 49, 304
- Ehrenfreund, P. & Schutte, W. A. 2000, Infrared observations of interstellar ices (Y.C Minh and E.F. van Dishoeck, Editors, *Astrochemistry : From Molecular Clouds to Planetary Systems*, IAU Symposium 197, Astronomy Society of the Pacific, San Francisco), 135–146
- Ewen, H. I. & Purcell, E. M. 1951, *Nature*, 168, 356+
- Ferro, Y., Marinelli, F., & Allouche, A. 2003, *Chem.Phys.Lett*, 368, 609
- Flower, D. R. & Pineau des Forêts, G. 1990, *Mon. Not. R. Astron.Soc*, 247, 500

- Fraser, H. J., Collings, M. P., McCoustra, M. R., & Williams, D. A. 2001, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 327, 1165
- Garnier, A., Chéreau, D., Henda, K., Safari, R., & Leprince, P. 1994, *J. Appl. Phys.*, 75, 104
- George, S. M. 1993, part A, B.W. Rossiter and R.C. Baetzold, Editors, John Wiley and Sons, 453
- Gibb, E., Whittet, D. B., Gerakines, P. A., et al. 2000, *ApJ*, 536, 347
- Govers, T. R., Mattera, L., & Scoles, G. 1980, *J. Chem. Phys.*, 72, 5446
- Greenberg, J. M. 2002, *Surf. Sci.*, 500, 793
- Gry, C., Boulanger, F., Nehmé, C., et al. 2002, *A&A*, 391, 675
- Hartmann, D. & Burton, W. B. 1997, *Atlas of Galactic Neutral Hydrogen* (Cambridge University Press, 1997)
- Hartmann, J. 1904, *ApJ*, 19, 268
- Hasselbrink, E. 1995, *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces*, Vol. 2 (World Scientific, Singapore, edited by H. L. Dai and W. Ho), 685–728
- Heger, M. L. 1919, *Lick Observatory Bulletin*, 326, 59
- Heger, M. L. 1922, *Lick Observatory Bulletin*, 337, 141
- Hicks, J. M. 1995, Laser heating and time-resolved measurements of transient temperature changes on surfaces, in *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surafce* (H.-L. Dai and W. Ho, Editors, World Scientific), 589
- Hogerheijde, G. R. 1970, *ApJ*, 161, L81
- Hollenbach, D. J. & Salpeter, E. E. 1971, *ApJ*, 163, 155
- Hollenbach, D. J. & Tielens, A. G. 1997, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 35, 179
- Hollenbach, D. J. & Tielens, A. G. 1999, *Reviews of Modern Physics*, 71, 173
- Hornekaer, L., Baurichter, A., Petrunin, V. V., Field, D., & Luntz, A. C. 2003, *Science*, 302, 1943
- Jenniskens, P., Blake, D. F., Wilson, M. A., & Pohorille, A. 1995, *ApJ*, 455, 389
- Jones, R. G. & Fisher, C. J. 1999, *Surf. Sci.*, 424, 127

- Jura, M. 1975, *ApJ*, 197, 575
- Katz, N., Furman, I., Biham, O., Pironello, V., & Vidali, G. 1999, *ApJ*, 522, 305
- Kay, B. D., Lykke, K. R., Creighton, J. R., & Ward, S. J. 1989, *J. Chem. Phys.*, 91, 5120
- Kimmel, G. A., Dohnalek, Z., Stevenson, K. P., Smith, R. S., & Kay, B. D. 2001a, *J. Chem. Phys.*, 114, 5295
- Kimmel, G. A., Stevenson, K. P., Dohnalek, Z., Smith, R. S., & Kay, B. D. 2001b, *J. Chem. Phys.*, 114, 5284
- King, D. A. & Wells, M. G. 1972, *Surf. Sci.*, 29, 454
- Kirillin, A. V. & Kostanovskii, A. V. 2003, *Physics-Uspekhi*, 46, 1295
- Koch, N., Steffens, E., & Wolf, G. 1999, *Rev. Sci. Instrum.*, 70, 1631
- Küppers, J. 1995, *Surf. Sci. Rep.*, 22, 249
- Lee, H. H., Herbst, E., Pineau des Forêts, G., Roueff, E., & Le Bourlot, E. 1996, *Astron. Astrophys.*, 311, 690
- Luntz, A. C., Williams, M. D., & Bethune, D. S. 1988, *J. Chem. Phys.*, 89, 4381
- Manico, G., Raguny, G., Pirronello, V., Roser, J. E., & Vidali, G. 2001, *ApJ*, 548, L253
- Masuda, K., Takahashi, J., & Mukai, T. 1998, *Astron. Astrophys.*, 330, 773
- Mathis, J. S. 1990, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 28, 37
- Mathis, J. S., Rumpl, W., & Nordsieck, K. H. 1977, *ApJ*, 217, 425
- McKellar, A. 1940, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 52, 187
- Mechler, A., Heszler, P., Kantor, Z., Szorenyi, T., & Bor, Z. 1998, *Appl. Phys. A*, 66, 659
- Melnick, G., Gull, G. E., & Harwit, M. 1979, *ApJ*, 227, L29
- Merrill, P. W. 1934, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 46, 206
- Mitchell, D. N. & Le Roy, D. J. 1977, *J. Chem. Phys.*, 67, 1042
- Momeni, A., Amiaud, L., Baouche, S., et al. 2004, in preparation
- Mortensen, H. 2001, *The Dissociative Adsorption Dynamics of Simple Molecules on Ru(0001) studied by combined Laser and Molecular Beam Techniques* (PhD. Thesis. SDU-Odense Universitet)

- Narten, A. H., Venkatesh, C. G., & Rice, S. A. 1976, *J. Chem. Phys.*, 64, 1106
- Nettesheim, S. & Zenobi, R. 1996, *Chem.Phys.Lett*, 255, 39
- Nihira, T. 2003, *Physical Review B*, 68, 134305
- Oman, J. K. & Garrett, S. J. 2002, *J. Phys. Chem*, 106, 10417
- Papoular, R., Conard, J., Guillois, O., et al. 1996, *Astron. Astrophys*, 315, 222
- Patashnick, H., Rupprecht, G., & Schuerman, D. W. 1974, *Nature*, 250, 313
- Pendleton, Y. J. & Cruikshank, D. P. 1994, *Sky and Telescope*, 87, 36
- Perry, J. S., Gingell, J. M., Newson, K. A., & To, J. 2002, *Meas. Sci. Technol.*, 13, 1414
- Petrenko, V. F. & Whitworth, R. W. 1999, *Physics of Ice* (Oxford University Press)
- Phillips, T. G., Huggins, P. J., Kuiper, T. B., & Miller, R. E. 1980, *ApJ*, 238, L103
- Pirronello, V., Biham, O., Liu, C., Shen, L., & Vidali, G. 1997a, *ApJ*, 483, L131
- Pirronello, V., Liu, C., Roser, J. E., & Vidali, G. 1999, *Astron. Astrophys.*, 344, 681
- Pirronello, V., Liu, C., Shen, L., & Vidali, G. 1997b, *ApJ*, 475, L69
- Pozgainer, G., Windholz, L., & Winkler, A. 1994, *Meas.Sci.Technol*, 5, 947
- Ready, J. F. 1971, *Effects of high-power laser radiation* (New York : Academic Press)
- Redhead, P. A. 1962, *Vacuum*, 12, 203
- Rettner, C. T., Michelson, H. A., & Auerbach, D. J. 1995, *J. Chem. Phys*, 102, 4625
- Rinnen, K. D., Buntine, M. A., Kliner, D. A., & Zare, R. N. 1991, *J. Chem. Phys*, 95, 214
- Roser, J. E., Manico, G., Pirronello, V., & Vidali, G. 2002, *ApJ*, 581, 276
- Rousseau, A. 1994, *Caractérisation d'une source d'atomes d'hydrogène créée par décharge micro-onde* (Thèse. Université Paris 11, Orsay)
- Russell, R. W., Melnick, G., Gull, G. E., & Harwit, M. 1980, *ApJ*, 240, L99
- Sandford, S. A., Allamandola, L. J., & Geballe, T. R. 1993, *Science*, 262, 400
- Schlichting, H. & Menzel, D. 1993, *Rev. Sci. Instrum.*, 64, 2013
- Scoles, G. 1988, *Atomic and molecular beam methods. Vol. 1.* (Oxford Univ. Press)
- Sha, X. & Jackson, B. 2002, *Surf.Sci*, 496, 318

- Sha, X. & Jackson, B. 2004, submitted
- Sidis, V., Jeloica, L., , et al. 2000, The interaction of H atoms with interstellar dust particles : Models (F. Combes, and G.P. des Forêts, Editors, Proc. Conf. Molecular Hydrogen in Space, Cambridge University Press), 89–97
- Smith, R. S., Huang, C., Wong, E. L., & Kay, B. K. 1997, Phys. Rev. Lett., 79, 909
- Smoluchowski, R. 1978, Science, 201, 809
- Smoluchowski, R. 1979, Astropysics and Space Science, 65, 29
- Speedy, R. J., Lang, E. W., Speedy, R. J., & Ludemann, H. D. 1976, J. Chem. Phys, 65, 851
- Stacey, G. J., Smyers, S. D., Kurtz, N. T., & Harwit, M. 1983, ApJ, 265, L7
- Steffen, H. J., Roux, C. D., Marton, D., & Rabalais, J. W. 1991, Physical Review B, 44, 3981
- Sternberg, J. H. & van Dishoeck, E. F. 1989, ApJ, 338, 197
- Stevenson, K. P., Kimmel, G. A., Dohnalek, Z., Smith, R. S., & Kay, B. D. 1999, Science, 283, 1505
- Storey, J. W., Watson, D. M., & Townes, C. H. 1979, ApJ, 233, 109
- Su, C. & Lin, J. C. 1998, Surf. Sci, 406, 149
- Swings, P. & Rosenfeld, L. 1937, ApJ, 86, 483
- Takahashi, J., Masuda, K., & Nagaoka, M. 1999a, ApJ, 520, 724
- Takahashi, J., Masuda, K., & Nagaoka, M. 1999b, Mon. Not. R. Astron. Soc, 366, 22
- Thiel, P. A. & Madey, T. E. 1987, Surface Science Reports, 7, 211
- Tielens, A. G. & Allamandola, L. J. 1986, Interstellar Processes (J.D. J. Hollenbach and H. A. Thronson Reidel, Dordrecht), 397
- Tielens, A. G. & Hollenbach, D. J. 1985a, ApJ, 291, 722
- Tielens, A. G. & Hollenbach, D. J. 1985b, ApJ, 291, 747
- Toennies, J. P., Welz, W., & Wolf, G. 1979, J. Chem. Phys, 71, 614
- Trumpler, R. J. 1930, Lick Observatory Bulletin, 420, 154
- Tschersich, K. G. 2000, J. Appl.Phys, 87, 2565

- Tschersich, K. G. & von Bonih, V. 1998, *J. Appl.Phys*, 84, 4065
- Van Dishoeck, E. F. & Hogerheijde, M. R. 1999, *Models and observations of the chemistry near young stellar objects* (C.J Lada and N. Kylafi editions, 1999)
- Walling, J. C. 1987, *Tunable parametric-ion solid-states laser*, in *Topics in Applied Physics* (L.F.Mollenhauer and J.C.White, Springer-Verlag,)
- Walraven, J. T. M. & Silvera, F. 1982, *Rev. Sci. Instrum*, 53, 1167
- Weinreb, S., Barrett, A. H., Meeks, M. C., & Henry, J. C. 1963, *Nature*, 200, 829+
- Wiley, C. & McLaren, I. H. 1955, *Rev. Sci. Instrum*, 26, 1150
- Williams, D. A. & Herbst, E. 2002, *Surface Science*, 500, 823
- Wilson, R. W., Jefferts, K. B., & Penzias, A. A. 1970, *ApJ*, 161, L43
- Wise, H. & Wood, B. J. 1967, *Advances in Atomic and Molecular Physics*, Vol. 3 (D.R. Bates and I. Estermann, Academic, New York), 291–353
- Woodruff, D. P., Delchar, T. A., Clarke, D. R., Suresh, S., & Ward, I. M. 1986, *Modern Techniques of Surface Science* (Cambridge Univ. Press)
- Yang, G. W. & Wang, J. B. 2001, *Appl. Phys. A*, 72, 475
- Zecho, T., Brandner, B. D., Biener, J., & Küppers, J. 2001, *J. Phys. Chem*, 105, 6194
- Zecho, T., Güttler, A., & Küppers, J. 2004, *Carbon*, 42, 609
- Zecho, T., Güttler, A., Sha, X., Jackson, B., & Küppers, J. 2002, *J.Chem.Phys*, 117, 8486