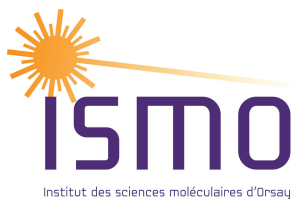




Comprendre le monde,
construire l'avenir®



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire : Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay

THÈSE DE DOCTORAT SUR TRAVAUX

Chimie

par

Justine HOUPLIN

Structuration chimique induite et contrôlée
par impact d'électrons lents
sur films moléculaires supportés

Date de soutenance : 07/07/2015

Composition du jury :

Directeur de thèse : Mme Anne LAFOSSE

Professeur (Univ. Paris Sud)

Présidente du jury : Mme Marie-Geneviève BARTHES

Directeur de recherche (Univ. Paris Sud)

Rapporteurs : Mr Michel FROMM

Professeur (Univ. Franche-Comté)

Mr Phillipe LANG

Directeur de recherche (Univ. Paris Diderot)

Examineurs : Mr Patrick MORETTO-CAPELLE

Chargé de recherche (Univ. Paul Sabatier)

Mr Eric SALOMON

Maitre de conférence (Univ. Aix-Marseille)

Invitée : Mme Nathalie ROUGEAU

Maitre de conférence (Univ. Paris Sud)

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans l'équipe SIREN (Surfaces, Interfaces : Réactivité et Nanostructuration) sous la responsabilité de Hocine Khemliche de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay. Je tiens à remercier Messieurs Phillipe Brechignac et Bernard Bourguignon pour m'avoir accueillie au sein de cet Institut.

Toute ma considération va à Mme Marie Geneviève Barthes, Mr Patrick Moretto-Capelle et Mr Eric Salomon pour avoir accepté de juger ce travail et, tout particulièrement, à Mr Michel Fromm et Mr Philippe Lang qui ont bien voulu être rapporteurs de cette thèse.

Je voudrais exprimer ici mes plus profonds remerciements à Anne Lafosse, ma directrice de thèse, ainsi qu'à Lionel Amiaud et Céline Dablemont qui m'ont accueillie au sein du groupe « électrons-solide ». Au cours de cette thèse, je me suis sentie complètement intégrée à leur équipe. Merci à Anne pour nos nombreuses discussions enrichissantes, sa rigueur scientifique et pour son enthousiasme devant chacun des pics HREELS obtenus. Merci à Lionel pour m'avoir tout appris en salle de manip, pour son aide précieuse dans la réparation du HREELS et pour sa confiance à me laisser rapidement manipuler seule. Merci à Céline pour m'avoir appris à utiliser la plateforme Chimie NanoSAM, son optimisme permanent et son soutien moral.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Vincent Humblot du LRS (Laboratoire de Réactivité de Surface) pour m'avoir appris à préparer les échantillons à Ivry ainsi qu'à Christophe Poulard du LPS (Laboratoire de Physique des Solides) pour m'avoir laissée utiliser son ozoneur lors de la préparation des échantillons à Orsay. La comparaison des spectres vibrationnels HREELS avec les spectres simulés par des calculs de DFT n'a été possible que grâce à Nathalie Rougeau et Dominique Teillet-Billy, de l'équipe A (Approches théoriques en dynamique quantique) du laboratoire. Un grand merci à toutes les deux pour leurs explications précises et pour leur patience concernant mes nombreuses questions.

Je remercie également Thomas Sedzik et David Houdoux, deux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer pendant ma thèse. Nos échanges en salle de manip m'ont été très bénéfiques. Merci David pour ta rigueur en ponctuation !

J'aimerais adresser toute ma gratitude aux membres du laboratoire, et plus particulièrement à ceux du bâtiment 351 pour leur soutien et leur bonne humeur surtout lors des pauses cafés après déjeuner. Vous avez été un excellent public pour toutes les nouvelles recettes de gâteaux que j'avais envie de tester. François, n'oublie pas de continuer à boire un verre d'eau ! Merci aux étudiants en thèse avec qui j'ai partagé la salle des doctorants. J'ai une pensée plus particulière pour Maxime, pour nos nombreuses discussions et pour son aide plus que nécessaire pour l'utilisation de Lyx.

Un grand merci à mes proches, ils se reconnaîtront, pour leur soutien durant ces trois années.

Listes des acronymes utilisés

- SAM : Self Assembled Monolayer (mono-couche auto-assemblée)
- TPT : TerPhenylThiol (1,1,4',1" terphenyl4thiol) ($\text{HS}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{C}_6\text{H}_5$)
- MUA : 11-MercaptoUndecanoic Acid ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$)
- MBA : MercapatoBenzoic Acid ($\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$)
- TNI : Transient Negative Ion (ion négatif transitoire)
- AED : Attachement électronique dissociatif
- AutoD : Autodétachement
- HREELS : High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution)
- QMS : Quadrupole Mass Spectrometer (spectromètre de masse quadripolaire)
- ESD : Electron Stimulated Desorption (désorption stimulée par impact d'électrons)
- TPD : Temperature Programmed Desorption (désorption programmée en température)
- PM-IRRAS : Polarization Modulation-InfraRed Reflection-Adsorption Spectroscopy (Spectroscopie InfraRouge de Réflexion Adsorption à Modulation de Polarisation)
- IR : InfraRouge
- XPS : X-Ray photoelectron spectrometry (Spectroscopie de photo-électrons X)
- NEXAFS : Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure
- ISEELS : Inner Shell Electron Energy Loss Spectroscopy
- ISMO : Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
- LRS : Laboratoire de Réactivité de Surface
- LPS : Laboratoire de Physique des Solides
- DFT : Density Functional Theory (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)
- FWHM : Full Width at Half Maximum (largeur à mi-hauteur)
- UHV : Ultra High Vacuum (ultra vide poussé)
- HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale Haute Occupée)
- LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbitale Basse Vacante)
- OMs : Orbitales Moléculaires

Table des matières

Remerciements	i
Listes des acronymes utilisés	iii
Table des matières	v
Introduction	1
1 Interaction électrons-molécules et réactivité induite par les électrons lents dans les systèmes moléculaires	5
1.1 Interaction électrons/molécules	5
1.1.1 Processus dissociatifs	7
1.1.2 Excitation vibrationnelle	8
1.1.3 Résonance d'attachement électronique (AE)	10
1.2 Interaction électrons/mono-couches auto-assemblées (SAMs)	14
1.2.1 Transformation ciblée des SAMs par irradiation	15
1.2.2 Sonder les SAMs avec des électrons lents	16
1.3 Conclusions	18
2 Dispositif expérimental et méthodes d'analyse	21
2.1 Le dispositif expérimental e-solide	21
2.1.1 Présentation générale	21
2.1.2 Le système porte échantillon/cryostat	23
2.2 Le système d'irradiation	24
2.2.1 Le canon à électrons	24
2.2.2 Caractérisation du faisceau d'irradiation	26
2.2.2.1 Mesure sur le porte échantillon	26
2.2.2.2 Mesure sur les mono-couches auto-assemblées (SAMs)	29
2.2.3 Désorption sous irradiation : expériences d'ESD de neutres	30
2.2.3.1 Le spectromètre de masse	31
2.2.3.2 Signaux bruts et traitement des données	32
2.3 La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents à haute résolution (HREELS)	33
2.3.1 Principe de la spectroscopie HREEL	34
2.3.2 Le spectromètre	35
2.3.3 Modes de fonctionnement du spectromètre HREEL	36
2.3.4 Calibration en énergie	36
2.4 Préparation des SAMs	39

2.5	Apports des calculs DFT sur les molécules isolées	40
3	SAMs de TPT : étude vibrationnelle et réactivité induite	43
3.1	Présentation générale	43
3.2	Article spectres de pertes d'énergie / comparaison avec les calculs DFT effectués sur la molécule isolée	45
3.3	Article fonctions d'excitation (in)élastiques / densité d'états (DOS) et résonance d'attachement électronique	46
3.4	Article irradiation à 50 eV / contribution des électrons primaires et secondaires	46
4	SAMs de MUA : propriétés d'interface et réactivité induite	47
4.1	Caractérisation de la SAM de MUA	48
4.2	Propriétés de mouillabilité	51
4.2.1	Expérience de dépôt d'eau	51
4.2.2	Position du problème : théorie cinétique des gaz	53
4.2.3	Action de l'eau sur l'organisation de la surface	54
4.2.4	Dépôts successifs d'eau : courbe de calibration	58
4.2.4.1	Caractérisation du double pic et courbe de calibration	59
4.2.4.2	Aire sous les courbes des modes de vibration correspondant à $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ et à $\nu(\text{CH}_2)_{\text{MUA}}$	61
4.2.5	Conclusion intermédiaire	65
4.3	Réactivité induite par impacts d'électrons à 1 eV	66
4.3.1	Réactivité à température ambiante sur une SAM de MUA acide	67
4.3.2	Réactivité à 28 K	68
4.3.2.1	Étude menée sur une SAM de MUA acide	68
4.3.2.2	Étude menée sur une SAM de MUA basique	70
4.3.2.3	Hypothèses de mécanisme pour former les fragments observés	71
4.3.3	Vers l'évaluation de la section efficace de formation de molécules d'eau	71
4.4	Conclusions	77
5	SAMs de MBA - Travaux prospectifs	79
5.1	Caractérisation de la SAM de MBA	79
5.2	Irradiation à 20 eV	82
5.3	Les différentes possibilités d'attribution du pic à 365 meV	84
5.4	Étude d'autres SAMs aromatiques	87
5.5	Vers d'autres méthodes de préparation	89
5.6	Conclusions	90
	Conclusions et perspectives	91
	Bibliographie	95

Introduction

Le contrôle de l'interface entre un substrat inorganique (par exemple : un métal, un semi-conducteur) et des molécules organiques permet la structuration chimique ou fonctionnalisation des surfaces à l'échelle nanométrique. Celle-ci a de nombreuses applications comme le développement de capteurs chimiques et biologiques, de dispositifs électroluminescents ou/et microélectroniques ou encore la protection contre la corrosion. De nombreuses méthodes permettent de faire cette structuration chimique soit par préparation chimique soit par irradiation avec différents faisceaux incidents d'énergie variables (rayonnement UV, X, électrons de haute énergie, EBID : Electron Beam Induced Deposition, décharge, électrochimie, etc) [1, 2].

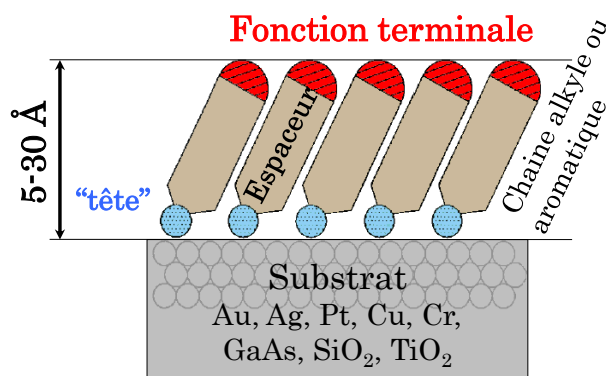


FIGURE 0.0.1 : Schéma général d'une SAM.

L'adaptabilité des propriétés physico-chimiques de ces surfaces, l'amélioration de la stabilité et de la longévité de ces dispositifs sont des axes importants de recherche. Le groupe e-solide a précédemment étudié la structuration chimique sur des glaces [3]. Ces glaces élaborés à partir de petites molécules en phase gazeuse physisorbées sur des substrats à faible température [4]. Ces surfaces ne sont pas faciles à préparer à cause des faibles températures nécessaires (cryogénie). Elles sont d'épaisseur non moléculaire et éloignées des procédés en développement pour effectuer de la structuration chimique (pour la lithographie par exemple). Les SAMs (SAM : Self Assembled Monolayer) font partie des pistes prometteuses pour la fonctionnalisation de surfaces [5]. Cette nouvelle classe d'interfaces fait l'objet d'intenses recherches depuis une vingtaine d'années. D'un point de vue structurel, les SAMs sont constituées d'un arrangement moléculaire régulier sur un substrat inorganique avec une épaisseur mono-moléculaire. Ces molécules peuvent être bifonctionnelles. Elles comportent alors un groupe de tête, permettant l'ancrage de la molécule sur le substrat, séparé d'une fonction terminale par un espaceur (par exemple une chaîne aromatique ou alkyle dans notre cas)(Fig.0.0.1). Lorsque l'on utilise des substrats

d'or, on a souvent recours aux fonctions thiols (-SH) car l'atome de soufre est capable de se greffer efficacement par chimisorption tout en laissant une possibilité de mouvement indispensable aux mécanismes d'auto-organisation. Les molécules ont alors tendance à s'organiser spontanément en structure cristalline grâce aux interactions substrat/molécule et intermoléculaires [6]. L'avantage majeur de telles SAMs réside dans le fait qu'il est possible de modifier leurs propriétés physico-chimiques en changeant uniquement la fonction terminale ou bien l'espaceur.

Les SAMs ont également d'autres avantages. Elles sont peu coûteuses à produire et ont une bonne stabilité à l'air. Elles assurent l'interface entre un substrat inorganique et des molécules organiques et sont donc utilisées pour contrôler et ajuster les propriétés mécaniques, électroniques et chimiques des surfaces [6, 5]. Ces films moléculaires sont suffisamment fins pour être utilisés comme résines pour la lithographie, films résistifs négatifs ou positifs selon la nature de l'espaceur [7, 8]. En irradiant localement ces molécules [9], on peut alors réaliser la structuration chimique de la surface en dessinant un motif aux propriétés physico-chimiques choisies. Par exemple, des dispositifs permettant l'ancrage de protéines sont construits à l'échelle micrométrique [10].

FIGURE 0.0.2 : Fig.1 provenant de [11] : (a) distribution énergétique des électrons secondaires générés pendant les ionisations primaires, (b) section efficace de la dissociation induite par les électrons pour une molécule typique, (c) rendement de dissociation en fonction de l'énergie des électrons secondaires.

Pour autant, la transformation chimique induite dans les SAMs à l'issue d'une irradiation n'est pas complètement contrôlée. Les irradiations utilisant des rayonnements énergétiques (X, UV, électrons de haute énergie) donnent naissance à des électrons dits secondaires de plus basse énergie induisant beaucoup de réactions chimiques qui se retrouvent en compétition. La distribution en énergie de ces électrons secondaires montre que la majorité de ces électrons ont une énergie en dessous de 10 eV (Fig.0.0.2 a) [11]. De tels électrons induisent efficacement des modifications chimiques, même à des énergies inférieures à l'énergie d'excitation, via le processus d'attachement électronique (AE). Pour comprendre plus finement ces réactions, il est donc nécessaire d'étudier plus précisément le rôle des électrons de basse énergie dans les processus induits et même d'irradier directement les SAMs avec de tels électrons. En effet, les électrons lents (0 - 20 eV) donnent lieu à des processus résonnants d'attachement électronique dissociatif (AED) dont l'efficacité et la nature des produits de dissociation dépendent fortement de l'énergie des électrons incidents. Ainsi, on peut mieux comprendre les mécanismes de formation des produits primaires et davantage contrôler la nature de ces transformations chimiques induites en surface [11, 12, 13]. On peut mettre à profit ce mécanisme pour développer des stratégies d'irradiation afin de modifier de façon ciblée la composition chimique des SAMs, simplement en choisissant l'énergie des électrons.

L'approche que nous avons suivie consiste donc à utiliser les électrons de basse énergie à la fois pour réaliser la structuration chimique de surface mais également pour sonder la composition chimique de nos systèmes. En effet, une technique d'analyse de choix est la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons lents (HREELS : High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy), c'est une technique de spectroscopie

vibrationnelle de forte sensibilité de surface, tout particulièrement aux hydrogènes. Elle permet de sonder également le processus d'AE, une autre voie de relaxation laissant la molécule dans un état vibrationnellement excité.

Le premier chapitre (chap.1) de ce manuscrit présente en détail les interactions entre les électrons de basse énergie et les systèmes moléculaires ainsi que le choix des SAMs étudiées. Le deuxième chapitre (chap.2) décrit le dispositif expérimental, son mode de fonctionnement ainsi que celui de la technique spectroscopique utilisée : la spectroscopie HREEL. Enfin, les résultats obtenus dans l'étude vibrationnelle ainsi que la réactivité induite dans des SAMs aromatiques et aliphatiques par les électrons de basse énergie feront l'objet des chapitres trois (chap.3), quatre (chap.4) et cinq (chap.5).

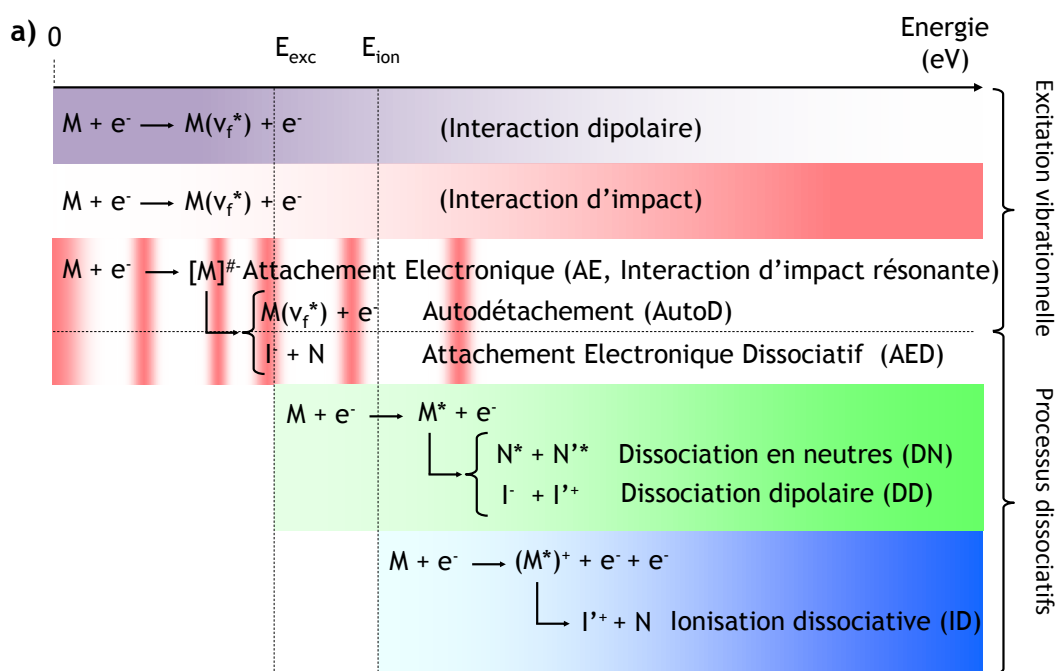
Chapitre 1

Interaction électrons-molécules et réactivité induite par les électrons lents dans les systèmes moléculaires

La réactivité induite est une modification chimique du système considéré qui est contrôlée par l'action d'un agent extérieur (par exemple des électrons). Au cours de ce phénomène, des liaisons chimiques sont brisées et des fragments formés par dissociation peuvent également se recombinaient entre eux ou donner lieu à de nouvelles réactions. Afin d'effectuer une réactivité induite efficace et sélective, nous utilisons les électrons de basses énergies (0 - 20 eV) comme particule primaire. Cette interaction électrons/molécules est déjà fortement étudiée pour des molécules en phase gaz. Un nouveau champ d'investigation consiste donc à étudier les mécanismes d'interaction entre les électrons et des films moléculaires. Les SAMs (Self Assembled Monolayers) sont de très bonnes candidates. En effet, il est possible de contrôler les propriétés physico-chimiques de ces surfaces par irradiation. Cette fonctionnalisation pourrait être réalisée à l'échelle de l'ensemble de la surface, ou avec une résolution spatiale, ce qui mènerait à la réalisation de motifs chimiques bidimensionnels.

1.1 Interaction électrons/molécules

Lorsque l'on approche un électron libre d'une molécule, il exerce une force sur cette dernière. A longue distance, c'est principalement l'interaction de type Coulomb qui domine, mais lorsque l'électron entre dans la région où la densité de charge de la molécule n'est plus négligeable, il devient indiscernable des électrons de la molécule. Les interactions d'échange de la mécanique quantique deviennent alors efficaces. De plus, à une énergie spécifique E_0 , l'électron peut être piégé dans une orbitale vide de la molécule pour un temps court produisant une espèce anionique transitoire $[M]^{#-}$ (TNI : Transient Negative Ion). La diffusion de l'électron sur la molécule est de façon prédominante élastique, c'est-à-dire que l'électron ne perd pas d'énergie. Si de l'énergie est transférée, cela mène le plus souvent à une excitation vibrationnelle. Cependant, l'électron peut aussi induire une transition vers un état de la molécule plus réactif voire dissociatif. Cela peut être un état anionique M^- , un état excité M^* de la molécule neutre ou un état cationique M^+ venant de l'ionisation. Ces états peuvent ensuite se dissocier en différents fragments (Fig. 1.1.1) [14].



b) Fig. 1 provenant de [14]

FIGURE 1.1.1 : a) Schéma des différents processus menant à l'excitation vibrationnelle d'une molécule par impact d'électrons en fonction de leur énergie incidente (E_{exc} est l'énergie seuil d'excitation électronique et E_{ion} est l'énergie seuil d'ionisation de la molécule). Les dégradés de couleur indiquent l'évolution qualitative des probabilités des processus associés. Comparaison avec les différents processus dissociatifs. b) Fig. 1 provenant de [14] : modélisation des sections efficaces des processus dissociatifs en fonction de l'énergie incidente des électrons.

1.1.1 Processus dissociatifs

Lorsque les agents extérieurs utilisés sont des électrons lents (0-20 eV), l'énergie incidente est d'une importance capitale car plusieurs processus dissociatifs peuvent avoir lieu suivant leur énergie incidente [4, 11, 12] (Fig.1.1.1).

D'après la figure 1.1.1, on peut mettre en évidence trois processus majeurs dissociatifs différents [11, 12].

- Pour un électron incident d'énergie supérieure à l'énergie seuil d'ionisation ($E_0 \geq E_{\text{ion}}$, typiquement de l'ordre de 10 eV), la molécule peut être ionisée et l'ion moléculaire ainsi formé peut se dissocier suivant la réaction : $(M)^{++} \rightarrow I'^+ + N$. On parle alors d'ionisation dissociative (ID). Ce processus de diffusion est direct et non résonnant, le temps d'interaction est donc court ($\sim 10^{-16}$ s), le temps que l'électron traverse la molécule. Au delà du seuil d'ionisation, la section efficace d'ionisation augmente régulièrement avec l'énergie incidente de l'électron pour atteindre un maximum autour de 60-100 eV selon les sources (Fig.1.1.1 b, courbe rouge).
- Pour un électron incident d'énergie supérieure à l'énergie d'excitation électronique ($E_0 \geq E_{\text{exc}}$, typiquement de l'ordre de 6 eV), la molécule peut être amenée dans un état excité M^* . Elle peut ensuite se relaxer en se dissociant soit en fragments neutres (DN : $M^* \rightarrow N^* + N^*$) soit en paire d'ions par dissociation dipolaire (DD : $M^* \rightarrow I^- + I'^+$). Il s'agit également d'un processus de diffusion direct et donc de temps d'interaction électrons/molécules court. Par opposition à l'excitation par absorption de photons, l'excitation électronique n'est pas un processus résonnant. Au delà du seuil d'excitation, la section efficace d'excitation augmente régulièrement avec l'énergie incidente de l'électron pour atteindre un maximum autour de 40-60 eV selon les sources (Fig.1.1.1 b, courbes verte et noire).
- Un troisième processus, l'Attachement Électronique Dissociatif (AED) apparaît pour certaines énergies de résonances. Il est le seul efficace à basse énergie (typiquement en dessous de 15 eV) en particulier sous le seuil d'excitation E_{exc} . Les électrons impliqués ont la particularité d'avoir une énergie semblable à ceux du cortège électronique de la molécule cible. Dans ce cas, une espèce anionique transitoire $[M]^{\#-}$ (TNI) est formée par attachement de l'électron. Le phénomène d'attachement étant très rapide, les noyaux n'ont pas le temps de bouger et la transition n'est probable que dans la région de Franck-Condon. L'électron doit avoir une énergie comprise entre E_1 et E_2 ce qui impose une largeur Franck-Condon de résonance (Fig.1.1.2). L'une des voies de relaxation est la dissociation du TNI en un ion négatif stable et un ou plusieurs fragments neutres : $[M]^{\#-} \rightarrow I^- + N$ (AED). Cette dissociation engendre, en général, un réarrangement de la molécule. La section efficace du processus d'AED n'est piquée que pour certaines énergies incidentes (Fig.1.1.1 b, courbe bleue).

La dépendance en E_0 pour les différents canaux de dissociation présente l'opportunité de contrôler les réactions initiées par les électrons en préparant l'état moléculaire spécifique [14]. Le plus souvent, une voie majoritaire de fragmentation ou de réarrangement se dégage. Cette dernière dépend fortement de l'énergie des électrons incidents. On peut donc choisir dans une certaine mesure la nature des réactions primaires induites ainsi que les fragments formés en ajustant l'énergie cinétique des électrons [11]. Sous le seuil d'excitation électronique, seul l'AED peut engendrer de

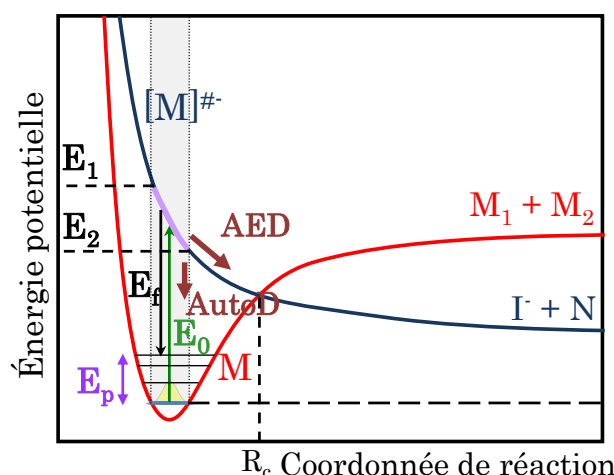


FIGURE 1.1.2 : Courbes de potentiel illustrant le processus d'attachement électronique dissociatif. Cas d'un état résonant dissociatif de l'anion moléculaire (courbe bleue) qui peut être formé par attachement d'un électron d'énergie $E_1 \leq E_0 \leq E_2$ à partir de l'état fondamental de la molécule neutre (courbe rouge). En grisé : la région de Franck-Condon.

la structuration chimique par impacts d'électrons lents. C'est un processus efficace et sélectif en termes de fonction chimique impliquée [15, 16, 17], de site moléculaire ciblé [18, 19] et de chemin réactionnel dissociatif induit [12, 14].

Une section efficace typique de dissociation, prenant en compte toutes les relaxations menant à la dissociation, est représentée en fonction de l'énergie incidente des électrons (Fig.0.0.2 b). Elle est multipliée par la distribution énergétique des électrons secondaires (Fig.0.0.2 a) pour générer le rendement de dissociation en fonction de l'énergie incidente des électrons (Fig.0.0.2 c). Même si la probabilité de dissociation augmente avec l'énergie incidente des électrons, le rendement de dissociation est plus grand à faible énergie incidente (< 10 eV) à cause de l'abondance des électrons secondaires à cette énergie. Cette figure montre clairement l'importance des électrons secondaires de faible énergie qui provoquent des dommages chimiques liés aux radiations de haute énergie [11].

1.1.2 Excitation vibrationnelle

Deux modes d'interaction électrons/surface sont impliqués dans l'excitation vibrationnelle par impact d'électrons [20, 21, 22](Fig.1.1.1) :

- **l'interaction dipolaire** : il s'agit de l'interaction entre le champ électrique créé par l'électron incident et le moment dipolaire électrique dynamique de la surface dû aux phonons ou aux modes de vibration des adsorbats. C'est une interaction similaire à l'interaction dipolaire électrique mise en jeu lors de l'absorption d'un photon.
- **l'interaction d'impact** : c'est la diffusion de l'électron par les potentiels atomiques du complexe adsorbat/substrat.

Chacun de ces modes de diffusion possède des caractéristiques propres rassemblées au tableau suivant (Tab.1.1).

Interaction dipolaire	Interaction d'impact
Règles de sélection dipolaires électriques $\frac{\partial \mu}{\partial Q} \neq 0$ → seuls les modes actifs en infrarouge sont observés. → seules les vibrations ayant une composante de moment dipolaire dynamique perpendiculaire à la surface sont observés dans le cas de substrats métalliques.	Règles de sélection beaucoup moins restrictives. → possibilité d'observer des excitations vibrationnelles interdites par les règles de sélections dipolaires électriques.
Interaction à longue portée ($\approx 100 \text{ \AA}$).	Interaction à courte portée (de 1 à 10 $\text{ \AA}$).
Information sur l'orientation du groupe moléculaire et la géométrie d'adsorption dans le cas de substrats suffisamment conducteurs.	Interaction sensible à l'interface film-vide et aux groupements moléculaires adsorbés.
Probabilité d'interaction diminue quand l'énergie des électrons incidents augmente.	Probabilité d'interaction augmente quand l'énergie des électrons incidents augmente.
Distribution angulaire des électrons diffusés → lobe piqué au voisinage de la direction spéculaire ($\theta_i = \theta_f$) (Fig.1.1.3).	Distribution angulaire des électrons diffusés → très ouverte (Fig.1.1.3).
Diffusions multiples peu probables.	Diffusions multiples favorisées.

TABLE 1.1 : Comparaison des caractéristiques des modes d'interaction électrons/surface [6, 23, 24, 25, 26]

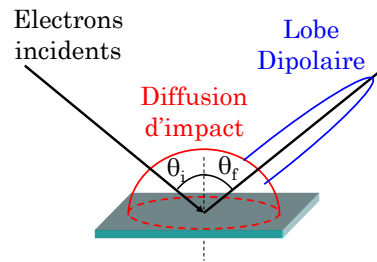


FIGURE 1.1.3 : Distributions angulaires des interactions dipolaire et d'impact.

Un cas particulier de la diffusion d'impact est la **diffusion résonnante** [20]. Comme précédemment expliqué, si l'électron possède l'énergie adaptée, il est susceptible de s'attacher temporairement au système pour former un ion négatif transitoire (Fig.1.1.1). L'électron est ensuite diffusé par **autodétachement** (AutoD, Fig.1.1.1 et Fig.1.1.2) ($[M]^{*-} \rightarrow M^* + e^-$) laissant ainsi le système dans un état vibrationnel excité sans phénomène de dissociation. Dans cette fenêtre d'énergie, la probabilité d'excitation vibrationnelle est augmentée.

1.1.3 Résonance d'attachement électronique (AE)

Le phénomène d'AE mène à la formation d'une espèce anionique transitoire $[M]^{\#-}$ (TNI). On considère l'attachement comme résonnant si la durée de vie de l'espèce transitoire excède le temps de rotation d'un électron sur une orbite classique, soit environ 10^{-15} s [4]. La durée de vie de l'espèce anionique transitoire peut donc être comprise entre 10^{-15} à 10^{-2} s [11]. L'espèce anionique transitoire peut ensuite se relaxer selon plusieurs voies :

- l'électron est dans un cas éjecté de la molécule, la laissant dans son état fondamental ou excité vibrationnellement. On parle alors d'autodétachement (AutoD) ;
- dans un autre cas, la relaxation passe par la rupture de la liaison chimique pour former un ion négatif stable et un (ou plusieurs) fragment(s) neutre(s) : c'est l'attachement électronique dissociatif (AED). Elle ne peut se produire que si la durée de vie de la résonance est suffisamment longue.

FIGURE 1.1.4 : Fig. 9 provenant de [11] : schéma de principe représentant les courbes d'énergie potentielle pour une molécule diatomique AB, un état résonnant AB^- dissociatif et une affinité électronique $AE(B) > 0$. Évolution du paquet d'onde montrant les deux voies de relaxation (AED et AutoD).

Il y a toujours compétition entre ces deux phénomènes. On peut schématiser le processus en utilisant une représentation des courbes de potentiel des espèces mises en jeu, neutres ou anioniques. Dans le cas où le potentiel de l'état résonnant est dissociatif (Fig.1.1.4), le système évolue après attachement dans la zone de Franck-Condon le long de la courbe en gagnant de l'énergie cinétique pendant un temps τ , qui correspond à la durée de vie du TNI. L'électron supplémentaire déstabilise le système électron-molécule, ce qui induit le mouvement des noyaux pour amener la molécule hors de la position d'équilibre de l'état fondamental neutre. Pour des distances inter-nucléaires inférieures à R_c , le système peut relaxer par autodétachement vers l'état neutre M, plus ou moins excité vibrationnellement suivant la distance parcourue sur le potentiel. Pour les distances supérieures à R_c , aucune voie de relaxation n'est ouverte et le système évolue asymptotiquement vers l'état dissocié $A + B^-$. L'efficacité du processus de dissociation est fonction du rapport entre la durée de vie τ de l'état résonnant vis-à-vis de l'autodétachement et le temps nécessaire pour que le système atteigne la distance R_c [12, 27].

Il est important de réaliser que les courbes d'énergie potentielle représentent une vue simplifiée qui est uniquement correcte pour une molécule diatomique. Dans le cas de molécules polyatomiques, une réorganisation complexe des noyaux peut accompagner le processus dissociatif : des liaisons sont cassées, d'autres formées [28, 29]. De plus, cette figure omet les états d'énergie supérieure de la molécule neutre ou de l'espèce anionique qui peuvent être accessibles selon l'énergie de l'électron incident [14]. Dans certaines situations, la résonance est stabilisée par une rapide relaxation afin d'atteindre les sections de la surface de potentiel de l'anion où il est plus stable que le neutre. Cela forme un anion chaud et stable qui détache les

électrons pour une échelle de temps beaucoup plus longue que la résonance initiale formée par un attachement vertical. Une chimie complexe peut alors se produire pour l'anion métastable dans la partie liée de son potentiel. L'anion métastable peut être l'anion parent ou un fragment résultant d'une fragmentation initiale rapide [30, 12].

Nature des résonances [4, 11, 12]

FIGURE 1.1.5 : Fig. 4 provenant de [11] : niveaux d'énergie électronique relatifs pour les résonances à particule unique ou à cœur excité.

Une molécule neutre peut accommoder un électron supplémentaire aussi bien lorsqu'elle est dans son état électronique fondamental que dans un état électronique excité. Dans chacun des cas, l'état concerné de la molécule neutre est appelé état parent. Il y a deux types principaux d'attachement électronique résonnant menant à la formation d'un TNI (Fig 1.1.5) :

- des **résonances à particule unique** à faible énergie d'électron incident (0 à ~ 5 eV). L'électron incident peuple une orbitale moléculaire vide ou à moitié vide de la molécule neutre dans son état électronique fondamental. La formation de cette résonance n'implique pas de changement dans la configuration électronique pour les autres électrons.
- des **résonances à cœur excité** à plus haute énergie (~ 5 à ~ 15 eV). Ces résonances sont encore appelées résonances à deux particules pour un trou. Si l'énergie de l'électron incident est suffisante pour induire une excitation électronique de la molécule neutre, ces résonances peuvent se former et deux électrons occupent des OM's initialement vides. L'excitation électronique de la molécule cible et l'attachement de l'électron incident se font simultanément.

Deux situations se présentent alors.

- Si le TNI a une énergie supérieure à celle de l'état parent neutre, on parle de **résonance de forme** (ou à canal ouvert). Cette résonance est dite de forme car l'électron incident est piégé par la barrière centrifuge dans le potentiel effectif électron-molécule, la forme de la barrière de potentiel détermine l'énergie de la résonance. Ce potentiel peut s'écrire en fonction de la distance électron - molécule r comme suit :

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

l est le moment cinétique du système électron - molécule, α la polarisabilité de la molécule et μ la masse réduite. Le premier terme, attractif, représente le potentiel de polarisation et le second terme décrit le potentiel répulsif dû au moment cinétique angulaire l du système. Dans le cas où $l \neq 0$, ce potentiel répulsif a pour effet d'induire une barrière dans le potentiel $V(r)$, qui admet ainsi des états quasi-liés du fait de sa forme (Fig.1.1.6). Un électron peut alors se lier à la molécule cible en peuplant ces états par effet tunnel. Les résonances de forme ont une durée de vie relativement courte car l'électron peut décroître facilement vers l'état parent de la molécule. Il existe plusieurs résonances de ce type car l'électron peut peupler toutes les orbitales vides (pas seulement la LUMO).

- Si le TNI a une énergie inférieure à celle de l'état parent neutre, on parle de **résonance de Feshbach** (à canal fermé). Il ne peut pas relaxer dans l'état parent par une simple expulsion de l'électron supplémentaire. Dans ce cas, il peut seulement relaxer vers un état excité de plus basse énergie ou vers l'état fondamental de la molécule par une transition à deux électrons. Cela nécessite un réarrangement considérable de la structure électronique ce qui rallonge la durée de vie de la résonance. Ce type de résonance ne se fait ainsi que pour des électrons ayant une énergie légèrement inférieure (0,5 à 1 eV) à une excitation électronique de la molécule cible.

Les résonances les plus couramment rencontrées sont les résonances de forme à particule unique et les résonances de Feshbach à cœur excité.

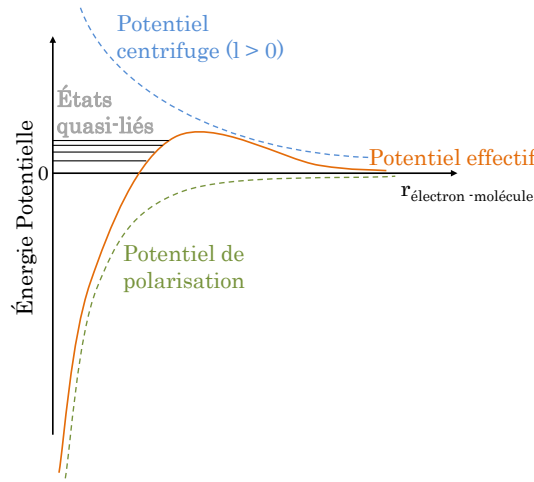


FIGURE 1.1.6 : Potentiel effectif électron-molécule. Effet du potentiel centrifuge sur l'apparition d'états quasi-liés [4].

Durée de vie et largeurs expérimentales des résonances de molécules isolées

La durée de vie τ de l'espèce anionique transitoire et la largeur en énergie Γ de la transition sont reliées par le principe d'incertitude d'Heisenberg : $\Gamma \approx \frac{\hbar}{\tau}$. En accord avec cette relation, une espèce anionique transitoire d'une durée de vie de 10^{-14} s a une largeur naturelle de seulement 66 meV, notablement plus étroite que les largeurs observées expérimentalement. C'est donc la largeur Franck-Condon de résonance plutôt que la durée de vie qui détermine sa largeur [11, 30].

Expérimentalement, on n'a pas accès au TNI. On ne peut sonder que ces deux voies compétitives de relaxation. Si la durée de vie de la résonance est plus courte que la période de vibration des noyaux ($\sim 10^{-14}$ s), l'électron supplémentaire peut s'autodétacher avant qu'il y ait dissociation moléculaire. La durée de vie de l'autodétachement varie entre 10^{-14} s et 10^{-3} s, cette valeur dépend du type de molécule. Les molécules complexes ont typiquement des durées de vie d'autodétachement longues [11]. L'autodétachement et l'AED sont souvent opérationnels sur des échelles de temps comparables. Le rapport de branchement entre les deux canaux de relaxation dépendra de leur rapidité relative [12] et les largeurs de résonances mesurées dépendent de la voie de relaxation sondée [30].

Différence avec les systèmes moléculaires condensés

Le processus d'attachement électronique présenté précédemment a été discuté dans le cas de la molécule isolée. Ce processus est également possible dans le cas des systèmes condensés, comme par exemple pour des monocouches auto-assemblées. Les principales différences résident (i) dans la densité de molécules de ces monocouches auto-assemblées largement supérieure à celle de la phase gaz, et (ii) dans la présence du substrat. Il en résulte plusieurs effets combinés sur les processus d'attachement électronique et ses voies de relaxation par autodétachement ou dissociation moléculaire [4].

- La plus grande densité de molécules en phase condensée conduit à la diminution notable du libre parcours moyen des électrons incidents et des fragments formés. Ainsi, les électrons en voie d'entrée peuvent perdre de l'énergie par collisions multiples avec le milieu environnant avant de s'attacher à la molécule cible. De même, en voie de sortie, les électrons détachés peuvent subir des collisions inélastiques, les fragments formés interagissent avec le milieu en perdant de l'énergie cinétique, ce qui limite leur désorption dans le vide. De plus, certaines de ces collisions peuvent donner lieu à des réactions chimiques.
- Les systèmes moléculaires condensés forment, du fait de leur densité, un milieu polarisable. Les particules chargées (électrons incidents, TNI et ions formés) subissent alors l'influence d'un potentiel qui modifie leur énergie et induit des effets sur l'énergie apparente des résonances.
- Le substrat sur lequel sont déposées les molécules entre également en interaction avec les électrons incidents et les ions formés. En particulier, dans le cas où ce substrat est métallique, les particules chargées induisent à la surface un potentiel charge – image attractif.

FIGURE 1.1.7 : Fig. 5 provenant de [12] : stabilisation de la molécule neutre et du TNI dans un milieu condensé en comparaison avec la molécule isolée en phase gaz. Le TNI est plus stabilisé que la molécule neutre à cause de la plus forte polarisation de l'environnement par la présence de la charge négative.

Le potentiel de polarisation cumulé (milieu moléculaire polarisable et substrat) a pour résultat l'accélération de l'électron incident, soit un abaissement virtuel de l'énergie de l'état résonant [4]. L'effet de la polarisation sur le système moléculaire est représenté à la figure 1.1.7. La courbe d'énergie potentielle schématisée est montrée pour la molécule neutre et l'ion négatif correspondant, pour la phase gaz en comparaison avec les courbes d'énergie potentielle en phase condensée (signifiée par « solv », par analogie avec les effets de solvatation). On observe une stabilisation de l'état de la molécule initiale et du TNI. A cause de la forte polarisation du milieu environnant en présence de la charge négative, la stabilisation du TNI est plus nette que celle de la molécule neutre. Ceci a pour conséquence de diminuer les énergies de résonance d'environ 1 eV [11, 28].

L'abaissement du potentiel de l'anion dans la phase condensée ne mène pas seulement à une réduction de l'énergie de résonance mais conduit aussi à améliorer l'AED. Parce que le potentiel de l'anion est plus abaissé que le potentiel de la molécule

neutre, le point d'intersection R_c se décale pour être plus proche de la position d'équilibre de la molécule neutre. En conséquence, la probabilité que l'état anionique survive au delà de R_c augmente et la section efficace d'AED augmente. Cependant, le transfert de charge et d'énergie dans les molécules adjacentes ou dans le substrat peut contrer cet effet en réduisant la durée de vie de l'espèce anionique transitoire. Malgré l'amélioration de l'AED, la section efficace de désorption de l'anion est en général plus petite que celle correspondante à la phase gaz [11, 14]. Ceci justifie l'approche expérimentale proposée : analyse en masse des fragments neutres désorbant sous irradiation électronique (sec.2.2.3).

1.2 Interaction électrons/mono-couches auto-assemblées (SAMs)

Les mono-couches auto-assemblées (SAMs : Self Assembled Monolayers) peuvent être, dans un sens général, définies comme la formation spontanée de structures hiérarchiques complexes provenant de blocs de construction pré-dessinés. Cela implique de multiples échelles en énergie et de nombreux degrés de liberté. Plus spécifiquement, les SAMs sont constituées d'un arrangement moléculaire régulier sur un substrat inorganique avec une épaisseur mono-moléculaire. Ces molécules peuvent être bifonctionnelles. Elles comportent un groupe de tête séparé d'une fonction terminale par un espaceur (par exemple une chaîne aromatique ou alkyle dans notre cas). Ce groupe de tête a une affinité spécifique pour le substrat et permet ainsi l'ancrage de la molécule sur le substrat. L'ensemble groupe de tête/substrat est souvent utilisé pour définir la SAM. Les exemples les plus courants sont les thiols ($R-SH$ où R correspond à la molécule) sur or et les systèmes basés sur SiO_2 [31].

Les SAMs sont particulièrement intéressantes pour les raisons suivantes [32] :

- elles sont faciles à préparer, stables à l'air et peu chères car le dépôt de molécules se fait souvent en solution ;
- les propriétés de surface sont adaptables via des modifications de structures moléculaires et de fonctions terminales : il y a une grande variété de systèmes possibles ;
- elles peuvent être utilisées en tant que bloc de construction pour des structures plus complexes, pour l'ancrage de couches supplémentaires ;
- il y a possibilité de structuration latérale à l'échelle nanométrique ;
- grâce à ces caractéristiques, de nombreuses applications sont rendues possible.

La grande flexibilité des SAMs provoquée par le large choix des groupes de tête qui peuvent être accrochés sur les substrats a mené à de multiples applications incluant des développements dans de nombreux domaines. 20 ans après les travaux pionniers de Nuzzo et Allara sur les thiols sur Au, les domaines d'application sont encore en développement et se diversifient. Toutes ces applications se retrouvent dans principalement trois revues : [5, 31, 33]. J'en évoquerai quelques unes ci-après.

1.2.1 Transformation ciblée des SAMs par irradiation

L'objectif est d'adapter les propriétés physico-chimiques (telles que les propriétés hydrophiles/hydrophobes, la résistance thermique, la conductivité, les propriétés électroniques....) des SAMs ciblées vers le développement d'applications telles que la construction de capteurs chimiques et biochimiques, la protection des métaux contre la corrosion de SAMs fonctionnalisées pour l'électronique moléculaire, des couches anti-adhérentes sur les surfaces métalliques...[5, 31, 34, 35]

La plupart des travaux sur les mono-couches auto-assemblées se sont concentrées initialement sur les alcanethiols (qui comportent un groupement tête soufré). Elles font parties des molécules les plus utilisées car elles réagissent avec de nombreux métaux (incluant l'or, l'argent et le platine) pour former une liaison métal-soufre très stable. En outre, les mono-couches auto-assemblées possédant une fonction terminale -COOH ont notamment des propriétés intéressantes de mouillabilité ainsi que d'ancrage peptidique (Fig.1.2.1 (ii)) [7, 23]. Ballav et al. [36] montrent que sous irradiation (d'électrons lents) d'une SAM alkyle, il est possible de créer une couche mixte composée de fonctions terminales COOH et CH₃ après immersion ultérieure dans une solution de SAM alkyle avec une fonction terminale COOH. Ainsi, en faisant varier la dose d'irradiation et de cette façon les proportions de COOH/CH₃, il est possible de contrôler le degré d'hydrophobie de la surface. En effet, l'irradiation de chaînes alkyles détruit ces dernières (Fig.1.2.1 (i)) laissant la SAM dans état désorganisé et partiellement sans molécule. Cet état permet la formation de la SAM mixte COOH/CH₃ lors de l'immersion post-irradiation.

FIGURE 1.2.1 : Applications des SAMs aliphatiques ayant une fonction terminale acide carboxylique : (i) Extrait de la Fig. 1 de [36] : utilisation des propriétés hydrophiles et hydrophobes et (ii) Fig. 1 provenant de [23] : adsorption de molécules d'intérêts biologiques.

La forte flexibilité de la chaîne alkyle a de nombreux avantages par rapport aux propriétés élastiques des mono-couches. Cependant, dans certains cas, l'interaction entre les groupements terminaux empêche la formation de films fortement orientés. Dans le cas d'alcanethiols terminés par des COOH, les liaisons hydrogènes sont déjà présentes en solution et ne sont pas cassées pendant le processus d'adsorption de la molécule, la forte flexibilité de la chaîne alkyle permet l'accroche des soufres sur la surface, mais le film ainsi obtenu est fortement désorganisé [37, 38]. Une stratégie pour éviter cette désorganisation est de remplacer la chaîne alkyle flexible par une chaîne plus rigide comme des cycles aromatiques [37].

La structure et le comportement chimique des molécules aromatiques adsorbées sur des surfaces métalliques permettent d'utiliser ces propriétés pour les systèmes moléculaires optiques et électroniques. La structure physique du substrat est tout aussi importante que la structure électronique du système. Ces deux structures sont donc critiques pour des applications en électronique moléculaire [39]. De nombreuses études ([40, 41] par exemple) ont montré que les SAMs de thiol aromatiques peuvent être stabilisées par des irradiations à 50 eV (ou plus) car ils font de la réticulation ("cross-linking"), c'est-à-dire qu'il y a création de liaisons covalentes entre les groupements phényles. La formation de liaisons entre les groupements phényles est

particulièrement intéressante car elle permet d'accroître la stabilité notamment en température de ces SAMs [42]. De plus, la réticulation formée sous irradiation permet de former des nanomembranes de carbone (CNMs) (Fig.1.2.2). Ces CNMs sont des films libres de tout substrat avec une épaisseur de quelques nanomètres. Après chauffage à $\sim 900^\circ\text{C}$, les CNMs peuvent être converties en graphène. Dans cette transformation, l'épaisseur, la porosité et les fonctionnalités de surface des CNMs sont déterminées par les mono-couches. La qualité et la structure de la SAM ont une importance sur la qualité des CNMs et donc du graphène. Pour cette application, les SAMs de TPT, en comparaison de SAMs aromatiques non linéaires, sont de bons candidats [43].

FIGURE 1.2.2 : Fig. 1 prevenant de [43] : schéma pour la formation de nanomembranes de carbone (CNMs) puis de graphène. Les SAMs sont préparées sur un substrat (i), ensuite réticulées sous irradiation pour former des CNMs (ii). Les CNMs sont libérées de leur substrat (iii) et ensuite chauffées à 900°C afin d'être transformées en graphène.

La fonction terminale joue également un rôle important car elle peut servir d'accroche pour des couches moléculaires, comme des molécules d'intérêts biologiques. La nature de la fonction terminale peut être modifiée par irradiation. Par exemple, Eck et al.[44] ont observé la conversion d'une surface avec un groupe nitro NO_2 en un groupe amino NH_2 sur une SAM de biphénylthiol. Cette modification sous irradiation entraîne également la réticulation des groupes aromatiques. La plupart des études ont été effectuées à haute énergie d'irradiation (50 eV ou plus) et pour différentes sources d'irradiation [33]. Dans cette gamme d'énergie, plusieurs processus sont en compétition ce qui appauvrit le contrôle de la structuration chimique de surface induite (sec.1.1.1).

Notre objectif est d'évaluer les mécanismes primaires menant aux structurations chimiques observées dans la littérature. Pour cela, notre approche a été d'irradier nos SAMs avec des électrons lents afin d'apprécier le rôle des électrons lents secondaires, mais également de déterminer si un processus d'AED peut mener aux observations précédemment décrites dans la littérature. Les expériences de désorption de neutres sous irradiation (sec.2.2.3) peuvent apporter des informations complémentaires.

1.2.2 Sonder les SAMs avec des électrons lents

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier les SAMs de molécules thiolées (comportant une fonction thiols (-SH)) chimisorbées sur un substrat d'or. L'atome de soufre est capable de se greffer efficacement par chimisorption tout en laissant une possibilité de mouvement indispensable aux mécanismes d'auto-organisation. Les molécules ont alors tendance à s'organiser spontanément en structure cristalline grâce aux interactions substrat/molécule et intermoléculaires. Plus précisément, nous avons étudié (Fig.1.2.3) :

- la SAM de MUA (MercaptoUndecanoic Acid) composée d'une chaîne alkyle et d'une fonction terminale acide carboxylique : $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$;
- la SAM de TPT (TerPhenylThiol) composée de 3 groupements phényles : $\text{HS}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{C}_6\text{H}_5$;

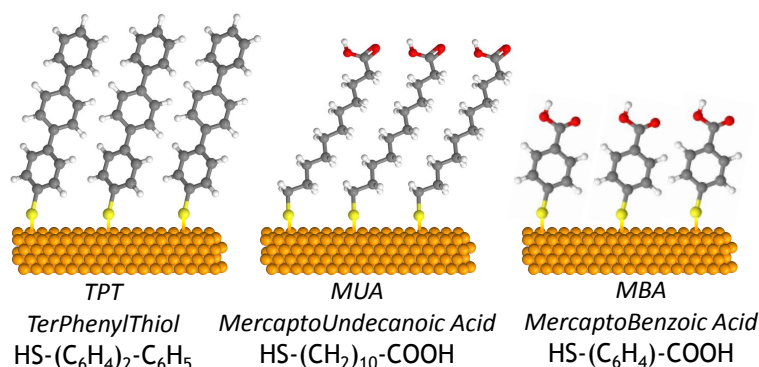


FIGURE 1.2.3 : Les 3 types de SAMs qui seront étudiées : SAMs de TPT, SAMs de MUA, SAMs de MBA.

- la SAM de MBA (MercaptoBenzoic Acid) composée d'un groupement phényle et d'une fonction terminale acide carboxylique : $\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$.

Le choix de la SAM de MUA a été guidé par les nombreuses applications décrites précédemment (sec.1.2.1). De plus, il a été démontré lors de mon stage de M1 [45] que, sous irradiation à 1 eV, uniquement la fonction terminale est modifiée : des fragments d'eau (H_2O) et de dioxyde de carbone (CO_2) sont formés.

La SAM de TPT est une SAM aromatique modèle car elle ne possède pas de fonction terminale. Les trois groupements phényles ne sont pas anodins : plus le nombre de groupements phényles est grand, plus les interactions de Van der Waals sont importantes et plus la mono-couche devient compacte et ordonnée [46].

La SAM de MBA est une SAM qui combine les éléments des deux dernières : elle possède l'espaceur aromatique et la fonction terminale acide carboxylique. Elle a été choisie afin de mettre à profit le mécanisme d'AED en développant des stratégies d'irradiation pour modifier de façon ciblée la composition chimique des SAMs de MBA. Il sera alors possible de vérifier que les processus sont bien sélectifs et efficaces en faisant des irradiations pour induire des modifications soit sur les fonctions terminales soit sur l'espaceur.

De nombreuses techniques sont utilisées pour caractériser ces SAMs (liste non exhaustive) :

- des techniques optiques :

RAIRS (Reflection Absorption Infrared Spectroscopy) [47, 48] et *SFG* (Sum-Frequency Generation) [47, 49] : information sur l'organisation des SAMs.

Ellipsométrie spectroscopique [47, 48] : information sur les propriétés UV-visible des substrats et de l'interface ainsi que l'épaisseur de la couche déposée.

Mesure d'angle de contact [50] : détermination des propriétés hydrophobes et hydrophiles.

- des techniques spectroscopiques en ultra-vide :

TOF-DRS (Time Of Flight – Direct Recoil Spectroscopy) [51] : information sur l'orientation parallèle ou perpendiculaire à la surface.

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) [50, 52] : information sur l'état d'oxydation des différents éléments et sur l'épaisseur des SAMs.

- une technique électrochimique :

Voltamétrie Cyclique [48, 53] : information sur la densité de la SAM et sur la quantité d'interaction de Van der Waals.

Les résultats concernant la morphologie de nos SAMs étudiées sont regroupés dans le tableau 1.2. Il existe énormément de données dans la littérature pour les SAMs de MUA et de TPT ou des SAMs apparentées. Je n'ai cependant trouvé aucune donnée sur les SAMs de MBA, mais ce n'est peut être pas si étonnant (chap.5).

Les protocoles de synthèse de ces SAMs étant étudiés par de nombreuses équipes de recherche, nous en avons choisi un sans chercher à le modifier. Nous avons sondé ces SAMs par spectroscopie vibrationnelle de pertes d'énergie d'électrons lents à haute résolution (HREELS). Cette technique très sensible aux surfaces (sec.2.3) est complémentaire aux irradiations avec des électrons de basses énergies. En effet, elle sonde également le processus d'AE qui se relaxe en laissant la molécule dans un état vibrationnellement excité par autodétachement (sec.1.1.2).

1.3 Conclusions

Nous avons choisi d'étudier des SAMs modèles composées d'espaceur aromatique ou aliphatique et le cas échéant d'une fonction terminale acide carboxylique. Ces systèmes sont déjà largement étudiés dans la littérature d'un point de vue structural et morphologique et pour les nombreuses applications de ces systèmes. Nous n'avons donc pas cherché à développer les procédés de fabrication de ces SAMs. Notre apport consiste à utiliser les électrons lents à la fois pour sonder et caractériser ces surfaces et également pour induire de façon contrôlée des structurations chimiques afin de comprendre les mécanismes primaires d'interaction mis en jeu.

	SAMs de MUA		SAMs de TPT	
Molécule	HS-(CH ₂) ₁₀ -COOH		HS-(C ₆ H ₄) ₂ -C ₆ H ₅	
Densité surfacique de molécule	21.6 Å ² par molécule	[32] alcanethiol sur Au (111)	21.6 Å ² par molécule	[32] MMB sur Au (111) [43] TPT sur Au (111)
Distance entre molécules	~ 5 Å	[32] alcanethiol sur Au (111)	~ 5 Å	[32] MMB sur Au (111)
Angle d'inclinaison θ_t	~ 32°	[32] alcanethiol sur Au (111)	~ 14°	[32] MMB sur Au (111), densité surfacique
	~ 32°	[38] alcanethiol terminé par COOH sur or évaporé	28°	[54] TPT sur Au(111), NEXAFS
	~ 30°	[55] Calcul (DFT+VAST) SAMs de MUA	27°±5°	[46] TPT sur Au évaporé, NEXAFS
Épaisseur de la SAM	~1,5 nm	[56] SAMs de MUA sur or évaporé, ellipsométrie	1.5±0.1 nm	[46] TPT sur Au évaporé, NEXAFS et XPS
	1,5±0,3 nm	[57] SAMs de MUA sur Au (111), XPS	1.6±0.15 nm	[37] TPT sur Au évaporé, XPS
Interactions inter moléculaires	van der Waals pour CH ₂ et liaison H	[58]	interaction $\pi - \pi$ stacking	[59]

TABLE 1.2 : Tableau récapitulatif de la morphologie des SAMs étudiées. Aucune donnée n'a été trouvée pour la SAMs de MBA (HS-C₆H₄-COOH)
MMB : HS-(C₆H₄)₂-CH₃

Chapitre 2

Dispositif expérimental et méthodes d'analyse

Dans ce chapitre, le dispositif expérimental est décrit de façon générale ; le système d'irradiation composé du canon à électrons est complètement caractérisé. L'analyse des expériences de désorption de neutres sous irradiation est alors explicitée. Les échantillons préparés (méthodologie décrite dans ce chapitre) sont caractérisés par la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents à haute résolution (HREELS) qui sera détaillée ci-après (mode de fonctionnement et calibration en énergie). L'apport des calculs DFT sur les molécules isolées par rapport aux résultats expérimentaux est finalement mis en avant.

2.1 Le dispositif expérimental e-solide

2.1.1 Présentation générale

La structuration chimique induite par impact d'électrons de basse énergie dans des SAMs est étudiée avec le dispositif « électrons-solide » de l'ISMO à Orsay. Ce système (Fig.2.1.1) comporte trois chambres sous ultra-vide en communication.

- La **chambre de préparation**, associée à un sas d'entrée, permet d'introduire un échantillon dans le dispositif sans briser l'ultra-vide des autres chambres. L'échantillon, monté sur une platine standard OMICRON (« pelle ») est alors placé sur un porte-échantillon resté dans la chambre de transfert durant l'ouverture du sas pour éviter tout contact avec l'air. Le tout peut ensuite être transféré dans la chambre principale à l'aide d'une canne de transfert.
- La **chambre principale** contient un cryostat à cycle compression/détente d'hélium monté sur un manipulateur XYZ. On y fixe le porte échantillon (sec.2.1.2). Ce dernier est équipé d'une résistance chauffante et d'une sonde de mesure de température en platine afin de pouvoir faire varier la température de l'échantillon entre 28 et 600 K. Cette chambre possède également un canon à électrons (sec.2.2.1) permettant d'irradier l'échantillon et un spectromètre de masse quadripolaire (QMS, sec.2.2.3.1) utilisé pour l'analyse des fragments neutres qui désorbent au cours d'une irradiation. Ce spectromètre de masse permet également d'analyser le gaz résiduel de l'enceinte et de vérifier la pureté d'un gaz que l'on souhaite introduire.

- La **chambre HREELS** est dédiée à la caractérisation des échantillons par spectroscopie vibrationnelle de perte d'énergie d'électrons à haute résolution (sec.2.3). Pour cela, le système complet cryostat/échantillon descend à l'aide d'un moteur afin d'amener l'échantillon dans la zone d'analyse.

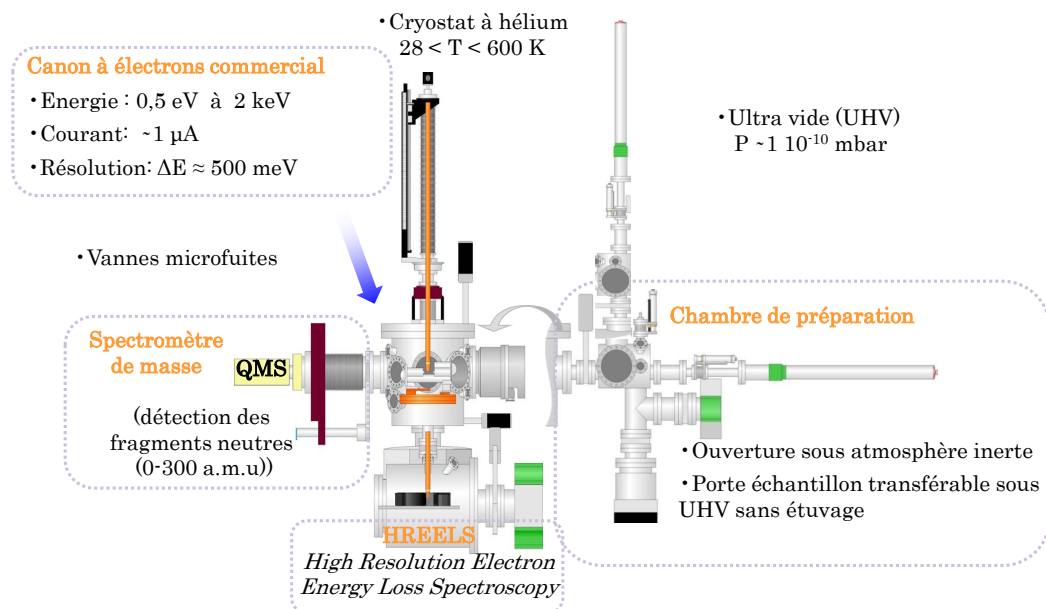


FIGURE 2.1.1 : Schéma du dispositif « électrons-solide ».

Ce dispositif requiert deux conditions expérimentales supplémentaires importantes. Tout d'abord, les électrons utilisés pour l'irradiation ou la spectroscopie HREELS sont lents (0-50 eV). Par conséquent, des champs magnétiques résiduels peuvent perturber leur trajectoire. Il est donc nécessaire d'isoler les enceintes du dispositif par une double couche de mu métal et de travailler avec des matériaux amagnétiques.

D'autre part, toutes les expériences doivent être menées sous ultra-vide à des pressions de l'ordre de $P \sim 1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ [4]. Ainsi, on limite l'interaction des molécules du gaz résiduel avec l'échantillon et le libre parcours moyen de l'électron est fortement augmenté (de quelques dizaines de nm à quelques km). Pour cela, chaque chambre possède son propre système de pompage primaire et secondaire et peut être utilisée de manière indépendante en l'isolant du reste par un réseau de vannes tiroirs. Le système de pompage secondaire est assuré par des pompes turbomoléculaires (pompage mécanique), des pompes ioniques (qui ionisent par décharge les molécules gazeuses et les piègent par absorption sur les cathodes en titane) et des pompes à sublimation de titane (piégeage du gaz résiduel par chimisorption sur un film de titane réactif). Contrairement aux pompes turbomoléculaires et ioniques qui fonctionnent en permanence afin de maintenir les basses pressions, les pompes à sublimation de titane ne sont utilisées que pour des pressions inférieures à $P \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$, et généralement à la suite d'un étuvage de l'expérience, afin d'atteindre le vide limite de $P \sim 1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. La lecture de la pression dans chaque enceinte est assurée par une jauge à ionisation, qui mesure le courant entre un filament chaud de tungstène émettant des électrons et une grille les recueillant. Ce courant est fonction de la densité de particules dans le gaz résiduel et est calibré en pression.

2.1.2 Le système porte échantillon/cryostat

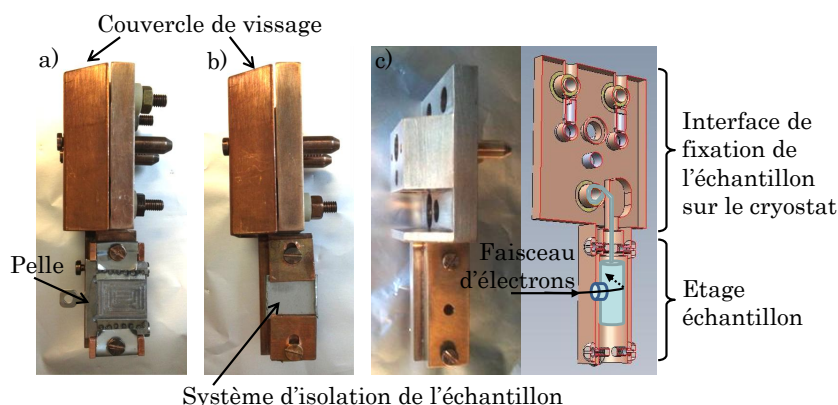


FIGURE 2.1.2 : a) Porte échantillon avec système de pelle OMICRON. b) Porte échantillon permettant de mesurer le courant qui arrive uniquement sur l'échantillon. c) Porte échantillon avec coupe de Faraday. A droite : visualisation avec le logiciel Solidworks.

Le cryostat est un système à circuit fermé d'hélium gazeux (Janis, CCS UHV 204 N) dont la température limite est de 10 K au voisinage de la zone de production du froid. Le porte échantillon est fixé sur une extension constituée d'un cylindre plein de cuivre de 104 cm de long et 1,6 cm de diamètre. Il est entouré d'un écran thermique en aluminium et à la suite d'un étage d'isolation électrique en saphir (bon conducteur thermique à froid, isolant thermique à chaud). L'extension, l'étage d'isolation en Saphir et l'interface supplémentaire de fixation du porte échantillon font que la température limite est de ≈ 28 K.

Le porte échantillon lui-même est introduit et fixé à l'extrémité du cryostat à l'aide d'une vis de maintien in situ à l'aide de la canne de transfert (Fig.2.1.1). Le porte échantillon a été fait sur mesure pour notre dispositif expérimental par les mécaniciens du laboratoire. Il est composé d'une interface de fixation et « d'un étage échantillon » qui a été décliné en deux configurations pour les besoins des expériences :

1. Le porte échantillon avec système de pelle OMICRON (Fig.2.1.2 a). Il est utilisé pour les expériences de dépôts de molécules (sec.4.2) car il contient une résistance chauffante (Lake Shore, cartouche de chauffage HTR 50) et une sonde de température (Lake Shore, sonde résistive de platine PT103). Grâce au contrôleur de température Lake Shore Model 335, il est possible de modifier et de stabiliser la température à la valeur souhaitée par boucle de rétro contrôle PID (Proportional Integral Derivative). En pratique, la gamme de température accessible à l'échantillon s'étend de 28 K au minimum jusqu'à 600 K par chauffage résistif. Ce porte échantillon a l'avantage de pouvoir être dégazé dans la chambre d'introduction avant les expériences. A l'aide d'un microampèremètre monté en série, il permet la mesure du courant d'électrons incidents sur l'ensemble du porte échantillon. Ce porte échantillon a été développé afin de pouvoir fixer l'échantillon sur les pelles standard OMICRON facilement transférables vers d'autres dispositifs expérimentaux sous ultravide. Dans le sas d'introduction, se situe un garage à pelles permettant l'étude de plusieurs échantillons sans ouverture à l'air.

2. Le porte échantillon pour la mesure précise de courant (Fig.2.1.2 b). Il est utilisé pour les expériences d'irradiation. Il ne contient ni résistance chauffante ni sonde de température. On ne peut donc étudier l'échantillon qu'à température ambiante ou à 28K. Il comporte un circuit secondaire de mesure du courant qui permet de mesurer le courant qui arrive exclusivement sur l'échantillon.

Un troisième porte échantillon a été adapté pour les mesures du diamètre du faisceau d'électrons. A la place de l'échantillon, un trou de diamètre 2,5 mm est percé et donne accès à une coupe de Faraday faite maison (Fig.2.1.2 c)). Cette dernière est constituée d'une cage cylindrique en molybdène percée d'un trou de diamètre 2,5 mm (sec.2.2.2.1). Il est équipé d'un système de chauffage similaire au porte échantillon 1 permettant de faciliter l'évacuation de la charge au cours des mesures. Cette cage est isolée par des céramiques du reste du porte échantillon. Elle a ainsi son propre circuit de mesure du courant (et donc du nombre d'électrons traversant l'orifice de 2,5 mm).

2.2 Le système d'irradiation

Afin d'étudier la structuration chimique induite par impact d'électrons lents, les échantillons que j'ai préparés au préalable (sec.2.4) sont irradiés grâce à un canon à électrons. La particularité de notre système d'irradiation est que l'échantillon est mis à la masse comme tout le reste du bâti expérimental. Ainsi, aucun champ électrostatique perturbatif ne se crée à l'intérieur du dispositif. Le faisceau d'électrons est caractérisé par son énergie E_i définie à un décalage en énergie ΔE près, sa dispersion en énergie δE et son diamètre.

2.2.1 Le canon à électrons

L'installation du canon commercial (Kimball physics ELG-2A[60], Fig.2.2.1) a fait l'objet d'une partie de mon stage de M2, en remplacement d'un canon à électrons fait maison. L'avantage de ce nouveau canon est qu'il permet d'irradier des échantillons reliés à la masse, qu'il minimise la dispersion en énergie δE et qu'il est pilotable par le programme d'acquisition Labview. Il se compose d'une cathode et d'un système de lentilles électrostatiques qui produisent et contrôlent le faisceau d'électrons. Ce système est constitué :

- d'une grille (ou wehnelt) ;
- de lentilles de mise en forme du faisceau : première anode, « focus » et seconde anode ;
- de quatre pôles pour la zone de déflexion.

La **cathode** produit des électrons par émission thermoionique. Le chauffage du filament est assuré par effet Joule : la source de tension ($U = 1,447$ V) fait passer un courant de $I = 1,517$ A à travers un fil en épingle (filament) qui atteint la température $T \approx 1800$ K ($\Leftrightarrow 0,1$ eV). À l'extrémité du filament, un disque de tantale (de diamètre 0,84 mm et d'épaisseur 0,1 mm) constitue une surface émettrice d'électrons plane et circulaire. Étant donné que le disque est soudé en un seul point, il se trouve à un potentiel unique V_E et aucun courant de chauffage ne passe à travers. La dispersion en énergie δE est alors minimisée (sec.2.2.2.2). Cette consigne V_E détermine (à ΔE près) l'énergie du faisceau délivrée $E_i = V_E \pm \Delta E$ (eV).

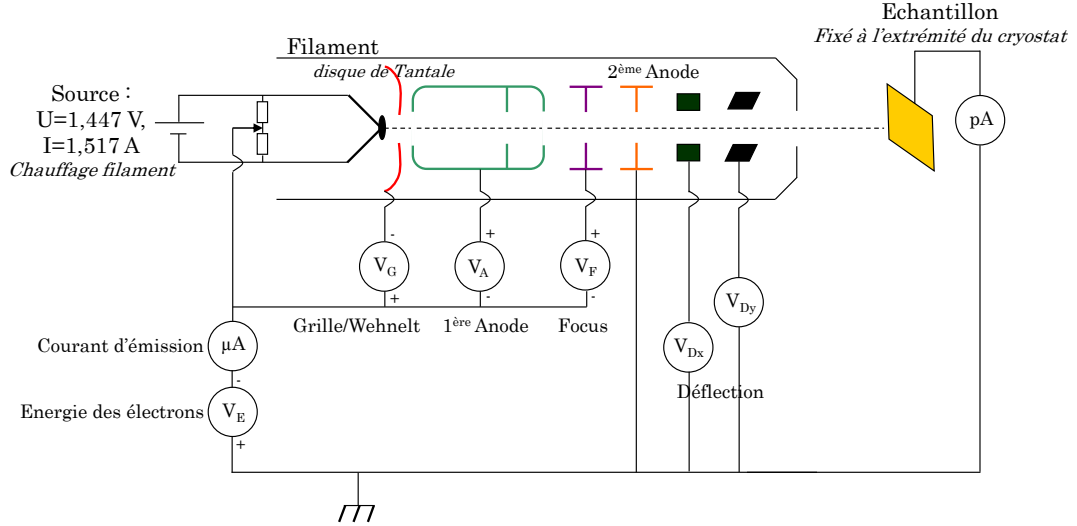


FIGURE 2.2.1 : Schéma du canon à électrons commercial Kimball physics ELG-2A [60]

La **grille (ou wehnelt)** est une structure en tube qui protège la cathode pos-sédant une ouverture fixe. Le champ électrique entre la cathode et le wehnelt li-mite l'émission des électrons dans le périmètre de la cathode en laissant seule-ment son centre émettre. Il est possible d'augmenter le potentiel répulsif du wehnelt par rapport à la cathode. Dans le cas où ce potentiel devient suffisamment négatif, le faisceau d'électrons est coupé. Cette caractéristique est utilisée lors des expériences d'ESD (Electron Stimulated Desorption) lorsque l'on veut couper l'irradiation en ne modifiant qu'un seul paramètre (sec.2.2.3).

La **première anode** est un tube à trois ouvertures. Son potentiel crée un champ d'extraction des électrons. Ainsi, pour un jeu de potentiels donnés, augmenter le potentiel de la première anode permet d'augmenter le courant d'émission (nombre d'électrons émis par la cathode) et donc d'augmenter le courant incident qui atteint la surface.

Le **focus**, en relation avec les potentiels des autres électrodes, modifie la taille et la forme du faisceau qui atteint la seconde anode reliée à la masse.

La **zone de déflexion** autorise le guidage du faisceau sur la surface par l'expéri-mentateur. Cela permet par exemple de simuler une irradiation à blanc en allumant le canon sans pour autant irradier l'échantillon.

À l'aide d'un programme LabVIEW que j'ai écrit, chacun des potentiels définis précédemment est contrôlable indépendamment car ils ont la particularité d'être flottants et référencés par le potentiel de la cathode. Ainsi modifier ces paramètres n'influe pas sur l'énergie des électrons. Néanmoins, ils engendrent des modifications énergétiques locales (par exemple le potentiel de la première anode augmente l'énergie des électrons) mais la seconde anode, mise à la masse, permet d'accélérer ou de décélérer les électrons en fonction de la consigne V_E d'énergie des électrons deman-dée. Finalement à la sortie du canon, l'énergie incidente vaut $E_i = V_E$ (eV).

2.2.2 Caractérisation du faisceau d'irradiation

Pour contrôler les conditions d'irradiation, les différents paramètres du canon à électrons ont été optimisés. Il a fallu trouver un compromis entre la focalisation du faisceau (diamètre du faisceau inférieur à la taille de l'échantillon) et le courant délivré (pour la sensibilité des mesures d'irradiation). Pour chaque irradiation, seule l'énergie est variable tandis que les autres paramètres sont fixés (cathode : $U = 1,447$ V, grille : $U = 10$ V, première anode : $U = 100$ V, focus : $U = 1$ V). Il a été nécessaire de fixer ces paramètres pour avoir une évolution continue du courant lorsque l'on augmente l'énergie incidente des électrons.

Dans une démarche de quantification des processus chimiques induits sous irradiation, il est important de caractériser autant que possible le faisceau d'électrons délivré par le canon à électrons (énergie E_i définie à un décalage en énergie ΔE près, sa dispersion en énergie δE et son diamètre).

2.2.2.1 Mesure sur le porte échantillon

Afin de caractériser directement le faisceau d'électrons incidents émis du canon à électrons, les mesures ont été effectuées sur le porte échantillon. En effet, ce porte échantillon en cuivre-béryllium est un très bon conducteur. Il est donc possible d'assimiler le courant incident I_i au courant transmis I_t mesuré par le picoampèremètre. Ce courant transmis sera différent lorsqu'un échantillon sera placé entre le canon à électrons et le porte échantillon relié au picoampèremètre.

Taille du faisceau

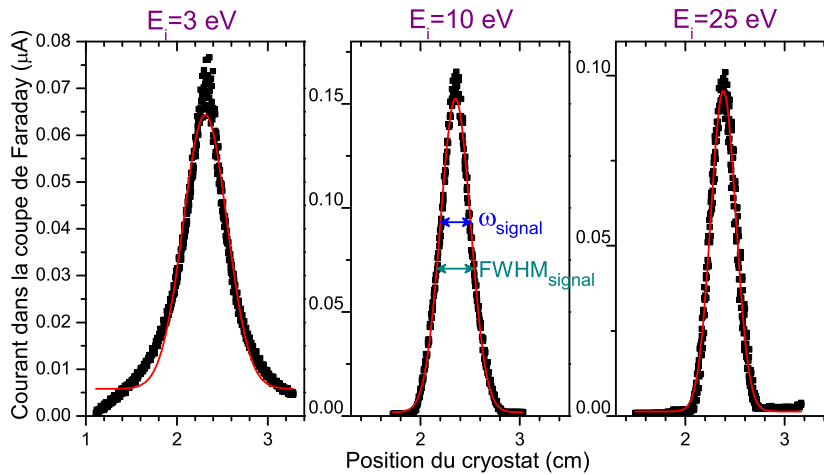


FIGURE 2.2.2 : Courant dans la coupe de Faraday en fonction de la position verticale du porte échantillon, pour des énergies incidentes de 3 eV, 10 eV et 25 eV. En rouge, ajustement gaussien des données expérimentales.

Pour déterminer la taille du faisceau d'électrons, j'ai utilisé le porte échantillon équipé d'une coupe de Faraday en molybdène (Fig.2.1.2 c). Le choix du diamètre du trou de la coupe de Faraday (2,5 mm) résulte d'un compromis. Il fallait un diamètre assez grand pour avoir une sensibilité suffisante pour la mesure du courant, et suffisamment petit pour obtenir une résolution raisonnable. De plus, cette coupe

de Faraday nous permet de minimiser la perte des électrons secondaires émis lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'intérieur de la coupe de Faraday. Il a été nécessaire de chauffer le porte échantillon (à environ 80-100°C) pendant les expériences pour faciliter l'évacuation de la charge qui s'accumule et pour avoir des mesures reproductibles.

Le porte échantillon, centré sur l'orifice de la coupe de Faraday, peut être déplacé verticalement le long d'un axe z : l'orifice de la coupe de Faraday est ainsi passé devant le faisceau d'électrons délivré par le canon fixe. Le porte échantillon est placé à 10 mm du canon à électrons : la taille du faisceau est alors plus petite que celle des échantillons (taille typique de 1 cm² pour les Arrandee). Le programme LabVIEW développé relève le courant de la coupe de Faraday en fonction de sa position¹ (Fig.2.2.2). Ces courbes expérimentales ont été relevées pour des énergies d'électrons allant de 1 eV à 25 eV. Le courant mesuré représente l'intersection entre le faisceau d'électrons et l'orifice de la coupe de Faraday le long de l'axe z (modélisation mono-dimensionnelle suivant z). Le signal mesuré résulte de la convolution entre le profil du faisceau d'électrons, que l'on va choisir comme étant gaussien $G_{faisceau} = K \exp\left(\frac{-2(z-z_c)^2}{\omega_{faisceau}^2}\right)$, et le profil décrivant l'orifice de collection de la coupe de Faraday. Ce dernier doit être représenté idéalement par une fonction porte. Cependant, ce produit de convolution n'est pas une fonction analytique donc il est plus difficile de l'exploiter mathématiquement. Nous avons donc modélisé l'orifice de la cage de Faraday par une gaussienne $G_{orifice} = K' \exp\left(\frac{-2(z-z'_c)^2}{\omega_{orifice}^2}\right)$, telle que la largeur à mi hauteur $\text{FWHM}_{orifice} = 0,25$ cm soit le diamètre de l'orifice, avec $\text{FWHM}_{orifice} = \sqrt{2\ln(2)} \omega_{orifice}$. Le produit de convolution de deux gaussiennes est alors une gaussienne :

$$\text{Signal} = G_{faisceau} * G_{orifice} = K'' \exp\left(\frac{-2(z-z-z'_c)^2}{\omega_{faisceau}^2 + \omega_{orifice}^2}\right)$$

avec $\omega_{signal}^2 = \omega_{faisceau}^2 + \omega_{orifice}^2$.

J'ai donc ajusté les courbes expérimentales obtenues (Fig.2.2.2) par une fonction gaussienne et j'ai pu en déduire, pour chaque énergie, la largeur à mi-hauteur du faisceau d'électrons $\text{FWHM}_{faisceau} = \sqrt{2\ln(2)} \omega_{faisceau}$, assimilée au diamètre du faisceau d'électrons. J'ai ainsi obtenu l'évolution du diamètre du faisceau avec l'énergie des électrons (Fig.2.2.3). L'incertitude pour le diamètre a été évaluée en répétant les points expérimentaux pour différentes énergies : une incertitude raisonnable de 20 % est ainsi estimée.

On constate alors que le diamètre du faisceau d'électrons diminue lorsque l'énergie incidente des électrons augmente. Ceci est un résultat attendu car les électrons de plus basse énergie, donc plus lents, ressentent plus l'interaction répulsive des électrons voisins qui constituent le faisceau. Il est donc plus difficile de focaliser le faisceau. Les diamètres obtenus (0,6 cm - 0,15 cm de 1 eV à 25 eV) sont suffisamment petits pour nous assurer que l'on irradie uniquement l'échantillon (taille typique de 1 cm² pour les Arrandee) lorsque le canon est positionné à 10 mm de la surface.

1. Cette position est lue à travers un système électronique de mesure de la rotation de la vis de translation via une sonde magnétique et un contrôleur Arduino.

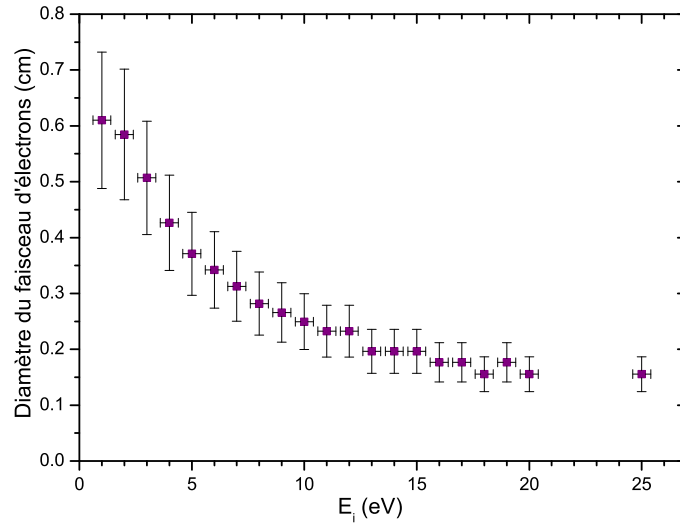


FIGURE 2.2.3 : Diamètre du faisceau d'électrons en fonction de l'énergie des électrons.

Courant et flux d'électrons délivré

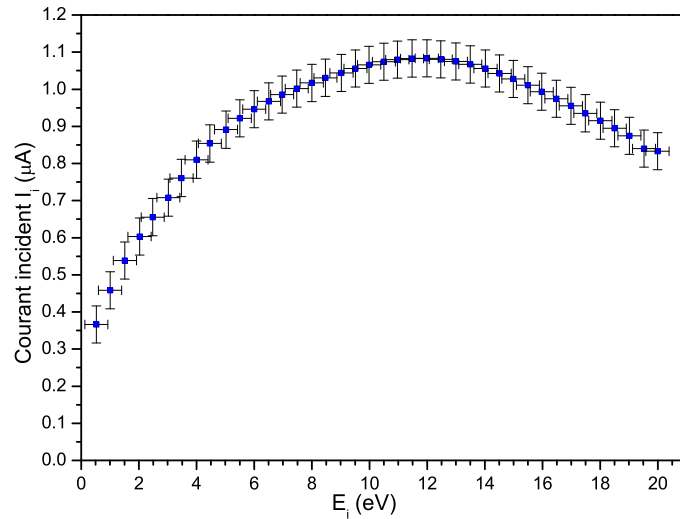


FIGURE 2.2.4 : Courant incident : courant total mesuré sur le porte échantillon avec les paramètres de fonctionnement du canon optimisés, pour lesquels la taille du faisceau a été étudiée (sec.2.2.2.1).

Le courant incident I_i étant assimilé au courant transmis I_t , nous avons obtenu le courant incident I_i qui arrive sur la surface en fonction de l'énergie incidente E_i (courbe d'injection : Fig.2.2.4).

De la mesure de ce courant, on peut directement en déduire le flux d'électrons délivré par le canon par unité de temps et de surface :

$$\text{flux d'électrons par seconde et par cm}^2 = \frac{I_i}{e \times A}$$

où A est l'aire d'irradiation déterminée à partir du diamètre d du faisceau, e la charge élémentaire (soit $1,6 \cdot 10^{-19}$ C) et I_i le courant incident sur la surface.

2.2.2.2 Mesure sur les mono-couches auto-assemblées (SAMs)

Lors des expériences d'irradiation, le courant mesuré par le picoampèremètre est un courant transmis I_t car les SAMs ne sont pas transparentes aux électrons incidents. Elles peuvent alors accumuler des électrons et perturber la transmission des électrons incidents. Il est donc important de caractériser la dispersion et le décalage en énergie du faisceau d'électrons lors de son interaction avec une SAM. Les expériences qui suivent ont été effectuées sur une SAM de TPT.

Dispersion en énergie (δE) et décalage en énergie (ΔE)

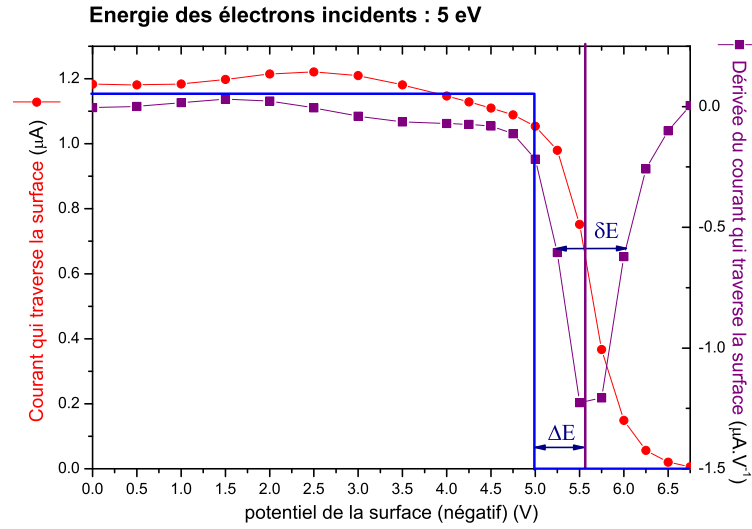


FIGURE 2.2.5 : Courant traversant la surface en fonction du potentiel négatif appliqué au porte échantillon (courbe rouge) et sa dérivée (courbe violette). En bleu : signal attendu pour un faisceau monocinétique de 5 eV idéal.

Le principe de la mesure repose sur l'application d'un potentiel retardateur sur la cible (surface du porte échantillon) et sur la détermination du potentiel d'annulation du courant transmis. Expérimentalement, sur la Fig.2.2.5 (courbe rouge), on constate que le courant est quasi constant jusqu'à ce que l'énergie des électrons soit environ égale au potentiel répulsif puis il diminue lorsque le potentiel répulsif dépasse l'énergie incidente choisie.

Lorsque $|V_{\text{surface}} \times e| < E_i$: une faible diminution du courant est observée car le potentiel répulsif de la cible élargit le faisceau et certains électrons n'atteignent pas la surface même s'ils ont une énergie suffisante.

Lorsque $|V_{\text{surface}} \times e| > E_i$: le courant transmis à travers la surface devrait être nul si tous les électrons avaient une seule et même énergie mais ce n'est pas le cas. Ceci est dû à l'utilisation d'une source chaude pour émettre les électrons (largeur thermique de la distribution en énergie des électrons, agitation thermique, température non homogène). La largeur de la fenêtre énergétique de diminution du courant nous donne une estimation de la dispersion en énergie des électrons (δE). L'énergie moyenne effective E_i des électrons est légèrement décalée de ΔE par rapport à la consigne V_E (sec.2.2.1). Cet effet est dû à la différence des travaux de sortie des matériaux utilisés et aux potentiels de contact.

On détermine ces deux paramètres en dérivant le courant traversant la surface par rapport au potentiel (courbe violette, Fig.2.2.5). On obtient une courbe avec un pic clairement défini où la dispersion en énergie δE est assimilée à la largeur à mi-hauteur de ce pic et où le décalage en énergie ΔE est déduit de l'abscisse du maximum du pic.

La dispersion en énergie et le décalage en énergie sont constants pour différentes valeurs d'énergie incidentes (1 eV, 3 eV, 5 eV et 10 eV) : $\delta E = 0,8$ eV (c'est à dire $\pm 0,4$ eV) et $\Delta E = 0,6$ eV-0,7 eV. La dispersion en énergie correspond à celle donnée par le constructeur ($\delta E = 0,6$ eV). Elle est raisonnable au regard des largeurs naturelles des processus d'attachement électronique sur une surface, perturbés par les charges locales sur la surface [11].

Dose d'irradiation

Lors des expériences d'irradiation et donc de réactivité induite, afin d'être quantitatif sur le nombre de modification chimique observée, il est important de connaître :

- la dose, autrement dit le nombre total d'électrons reçus par la **surface** :

$$d = N_{e^- \text{ reçus par la surface}} = \frac{\int I_t(t) \times dt}{e}$$

où I_t le courant transmis par la surface et t le temps d'irradiation.

- la fluence, autrement dit le nombre d'électrons reçus par unité de surface :

$$\Phi = \frac{N_{e^- \text{ reçus par la surface}}}{A}$$

- le nombre d'électrons que reçoit **chaque molécule** :

$$N_{e^- \text{ reçus par molécule}} = \frac{N_{e^- \text{ reçus par la surface}} \times S_M}{A}$$

où A est l'aire d'irradiation, e la charge élémentaire (soit $1,6 \cdot 10^{-19}$ C) et S_M la surface équivalente donnée en $\text{\AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ [32].

2.2.3 Désorption sous irradiation : expériences d'ESD de neutres

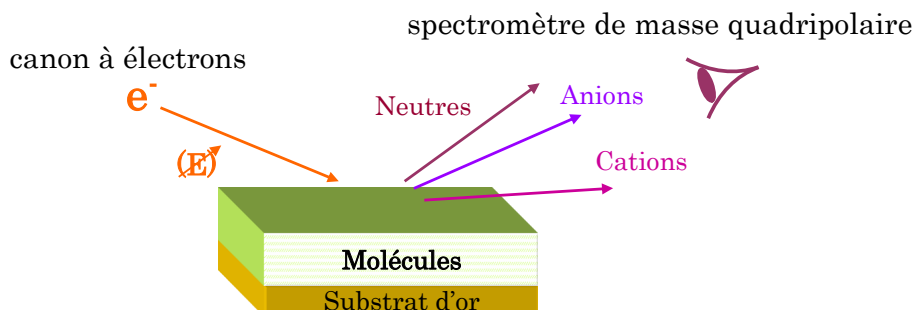


FIGURE 2.2.6 : Principe des expériences d'ESD de neutres.

Les expériences de désorption stimulée par impact d'électrons (ESD, Fig.2.2.6) déterminent quels fragments formés désorbent pendant les irradiations. L'échantillon subit une séquence d'irradiations effectuées avec le canon à électrons. La spécificité

de l'approche expérimentale adoptée à Orsay est d'analyser en masse les fragments neutres désorbant, et non les anions comme cela est généralement le cas dans la communauté. Les fragments neutres ont l'avantage de ne pas être chargés. Ils ne subissent donc pas d'attraction électrostatique avec le film moléculaire et les effets de polarisabilité sont moindres. Ils se retrouvent plus facilement dans le volume gazeux de l'enceinte et peuvent ainsi être analysés en masse par le QMS.

2.2.3.1 Le spectromètre de masse

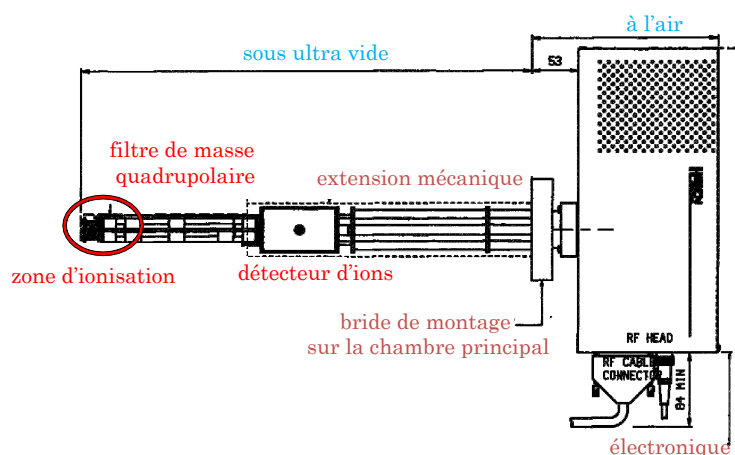


FIGURE 2.2.7 : Schéma du spectromètre de masse quadripolaire HIDEN.[61]

Le spectromètre de masse quadripolaire (QMS, Fig.2.2.7) HIDEN se situe dans la chambre principale où est installé le canon à électrons d'irradiation. Il est optimisé pour la détection des espèces neutres (0 - 300 a.m.u.) qui sont présentes dans le volume gazeux de l'enceinte. Il est utilisé pour (i) analyser le gaz résiduel présent dans l'enceinte, (ii) vérifier la pureté des gaz introduits et (iii) identifier et caractériser les espèces qui désorbent par impact électronique (lors d'une irradiation avec le canon à électrons). Le spectromètre se compose :

- d'une **chambre d'ionisation** par impact électronique à 70 eV (électrons délivrés par un filament de tungstène), les espèces neutres y sont ionisées et éventuellement fragmentées.
- d'un **filtre de masse quadripolaire** qui permet de sélectionner les ions formés en fonction du rapport m/z (m : masse de l'ion, et z : sa charge) : la trajectoire des ions est oscillante et n'est stable que si les potentiels des barreaux constitutifs du filtre de masse quadripolaire et le rapport m/z des ions sont adaptés. Dans nos conditions expérimentales, les cations formés sont majoritairement monochargés ($z=1$). Par abus de langage, je parlerai donc dans la suite de masse m à la place du rapport m/z .
- d'un **détecteur d'ions** (amplificateur de type channeltron) : l'impact d'un ion crée une cascade d'électrons secondaires, ce qui permet d'avoir un courant de sortie mesurable.

Il est piloté via l'interface d'un logiciel d'acquisition. Les spectres bruts sont des rendements d'espèces sélectionnées en m/z mesurés en fonction du temps.

2.2.3.2 Signaux bruts et traitement des données

Les expériences d'ESD s'effectuent dans les mêmes conditions que la mesure du diamètre du faisceau d'électrons (sec.2.2.2.1) : seul l'échantillon est irradié ce qui évite de sonder des fragments provenant du porte échantillon.

L'échantillon subit une séquence d'irradiation effectuée avec le canon à électrons. Il est alternativement irradié et non irradié pendant des périodes de 5 min. L'irradiation s'effectue par énergie croissante et l'échantillon est irradié deux fois de suite à chacune des énergies E_i (de 1 à 50 eV). Cela permet de multiplier le nombre de points expérimentaux et de vérifier la reproductibilité des taux de désorption des fragments neutres. La période de 5 min a été choisie pour ne pas endommager complètement le film. Afin de vérifier cela, quelques points de mesure en énergie décroissante ont été effectués.

Les signaux de désorption sont stables pendant la période de 5 min d'irradiation car un équilibre s'établit entre la production de fragments et leur pompage par le système. Les périodes de non-irradiation permettent d'évaluer la contribution du fond continu au signal et de s'en affranchir lors de l'analyse des données. Il correspond au gaz résiduel présent dans l'enceinte.

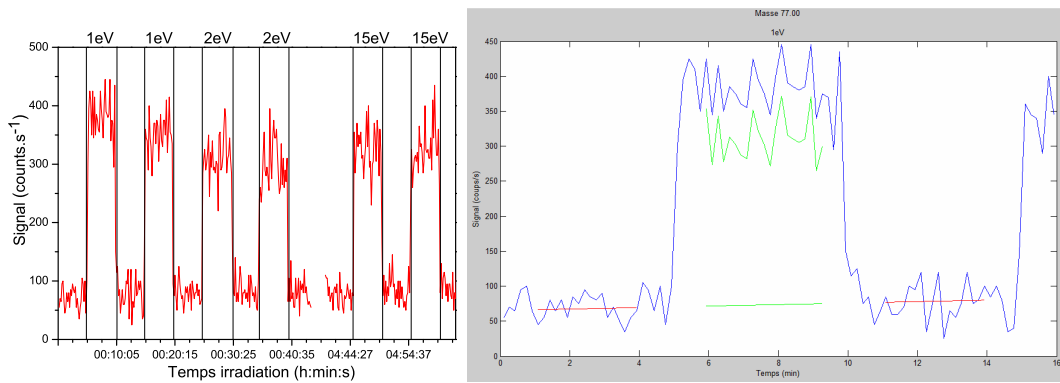


FIGURE 2.2.8 : A gauche : Signal brut (counts.s^{-1}) enregistré par le QMS, pour la masse $\frac{m}{z} = 77$ u.m.a., en fonction du temps pour une SAM de TPT sous irradiation électronique. A droite : Interface graphique Matlab, **signal brut**, régression linéaire pour le **fond continu** et visualisation du **signal effectif**.

Ces expériences d'ESD sont pilotées grâce à un programme LabVIEW : l'énergie incidente des électrons est changée automatiquement, le courant sur l'échantillon est relevé au cours du temps et toutes les 5 min le programme place la grille du canon à un potentiel de 30 V afin de couper l'émission des électrons (sec.2.2.1). En parallèle, le spectromètre de masse enregistre le signal brut des différentes masses choisies au cours du temps (Fig.2.2.8 à gauche).

Pour analyser les résultats, j'ai écrit un programme MATLAB qui utilise un langage de programmation de quatrième génération et un environnement de développement ; il est utilisé à des fins de calcul numérique. Ce programme MATLAB traite directement les données brutes issues du spectromètre de masse et le courant mesuré sur l'échantillon relevé par le programme LabVIEW. Un courant moyen pour chaque irradiation est alors déterminé.

Dans un premier temps, il faut identifier manuellement les plages d'irradiation.

Le logiciel affiche à l'écran le signal par petites plages de temps et permet de sélectionner grâce au pointeur les intervalles de temps correspondant à des phases d'irradiation, et ceux encadrant chaque phase d'irradiation à partir desquels sera estimée la contribution du fond continu (Fig.2.2.8 à droite). Cette sélection des plages de temps ne s'effectue que sur une seule masse.

Ensuite, le programme effectue une régression linéaire du plateau correspondant au fond continu, pour chaque énergie. Il trace alors le signal effectif qui correspond à la soustraction de la régression linéaire du fond continu au signal d'irradiation dans l'intervalle de temps d'irradiation. Il en déduit alors la moyenne de ce signal effectif $\langle S_{\text{effectif}} \rangle$ et des incertitudes statistiques sur les signaux.

Finalement, il calcule le signal normalisé qui est la moyenne du signal effectif divisée soit par le courant qui traverse l'échantillon, soit par le courant et l'aire d'irradiation, ainsi que leurs incertitudes respectives :

$$S_{\text{normalisé-I}} = \frac{\langle S_{\text{effectif}} \rangle}{I}; S_{\text{normalisé-I-A}} = \frac{\langle S_{\text{effectif}} \rangle}{I \times A}$$

avec A la surface irradiée déduite de la mesure du diamètre du faisceau ($A = \pi \frac{d^2}{4}$, avec d le diamètre du faisceau d'électrons). Ce signal normalisé est déterminé pour chaque énergie d'irradiation et pour chaque masse (sec.3.4).

2.3 La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents à haute résolution (HREELS)

Les surfaces étudiées sont caractérisées par spectroscopie HREELS. Cette technique de spectroscopie vibrationnelle permet d'identifier les groupements chimiques présents en surface et possède de nombreux avantages [21, 22].

- Elle est non destructive en raison de la très faible dose d'électrons envoyée sur l'échantillon ($I_{e^-} \approx 100$ pA).
- Elle est très sensible à la surface et permet ainsi d'identifier directement des espèces présentes en petites quantités et les modifications de composition chimique des SAMs. La sensibilité à la surface de cette technique est si élevée ($\approx 1\%$ d'une monocouche) qu'il est possible de suivre la structure des molécules adsorbées sur différents sites d'adsorption à mesure de l'augmentation de taux de couverture [62].
- Elle permet d'observer pratiquement l'ensemble des modes de vibration car plusieurs mécanismes d'excitation vibrationnelle sont mis en jeu, permettant de s'affranchir d'éventuelles règles de sélection (sec.1.1).
- Elle permet de sonder une plage d'énergie de vibration comprise entre 0 et 500 meV. Ainsi, il est possible de sonder entièrement la structure vibrationnelle du système par opposition aux fenêtres standard en IR. En étendant la plage d'énergie sondée ($\sim 500 - 1200$ meV), il est possible de sonder les harmoniques (sec.3.2) et même les excitations électroniques [63, 64, 65].
- Elle permet d'évaluer la nature des forces d'interaction entre les molécules et le substrat et les orientations d'adsorption de molécules sur un substrat [66, 24, 65, 26].

Cependant, la résolution obtenue ($\Delta E_{\text{HREELS}} \simeq 6-9 \text{ meV}$ soit $48-73 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas des SAMs) est beaucoup plus modeste que celle des spectroscopies optiques comme l'infrarouge ($\Delta E_{\text{IR}} \simeq 0.1-0.3 \text{ meV}$ soit $1-2 \text{ cm}^{-1}$). Cette résolution énergétique dépend pour beaucoup de l'appareil mais également des caractéristiques des surfaces étudiées comme la réflectivité et la rugosité, l'ordre à longue distance, la densité ou encore la mobilité des porteurs de charges. Par ailleurs, cette technique utilisant des électrons lents comme particule sonde requiert un dispositif ultra-vide et un blindage magnétique comme précédemment évoqué. Pour éviter l'accumulation des charges, les substrats étudiés doivent être plans et suffisamment conducteurs (ou semi-conducteurs). Enfin, l'étude quantitative est délicate mais possible dans des conditions favorables.

2.3.1 Principe de la spectroscopie HREEL

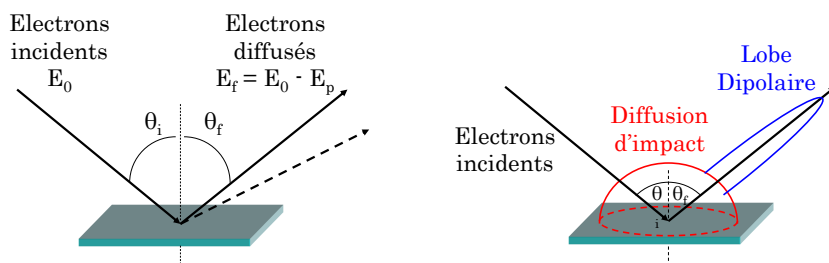


FIGURE 2.3.1 : Principe de la spectrométrie HREEL et mode de diffusion sur une surface

Le principe de la spectroscopie HREEL ressemble à celui de la spectroscopie Raman mais les particules sondes utilisées sont ici des électrons. Un faisceau d'électrons d'énergie incidente E_0 comprise entre 1 et 15 eV est focalisé sur la surface de l'échantillon étudié. La direction du faisceau fait un angle θ_i (ici 55°) avec la normale à la surface (Fig.2.3.1). Les électrons rétrodiffusés sont collectés suivant la direction θ_f puis analysés en énergie E_f . Il est alors possible d'en déduire le nombre d'électrons rétrodiffusés détectés en fonction de leur perte d'énergie $E_p = E_0 - E_f$: c'est ce qu'on appelle un spectre de pertes d'énergie.

Dans le cas d'une diffusion élastique ($E_f = E_0$), l'électron n'échange pas d'énergie avec la surface ($E_p = 0 \text{ meV}$). Sur les spectres de pertes d'énergie, cela se traduit par la présence d'un pic très intense appelé pic élastique de résolution ΔE_{FWHM} .

Pour une diffusion inélastique, la perte d'énergie subie par l'électron correspond à l'excitation que celui-ci a engendrée dans le système étudié. Dans le domaine d'énergie incidente employée (1-15 eV) et d'énergie sondée (0-1200 meV) en HREELS, cela correspond à l'excitation vibrationnelle des molécules de l'échantillon ($\Delta v = 1, 2$ ou 3). Ainsi sur les spectres de pertes d'énergie, chaque pic caractérisé par une perte d'énergie E_p correspond à un (ou des) mode(s) de vibration du système étudié. Cependant, d'autres mécanismes de pertes d'énergie peuvent intervenir : phonons, plasmons, excitations électroniques que l'on n'observe pas dans les films moléculaires étudiés ici.

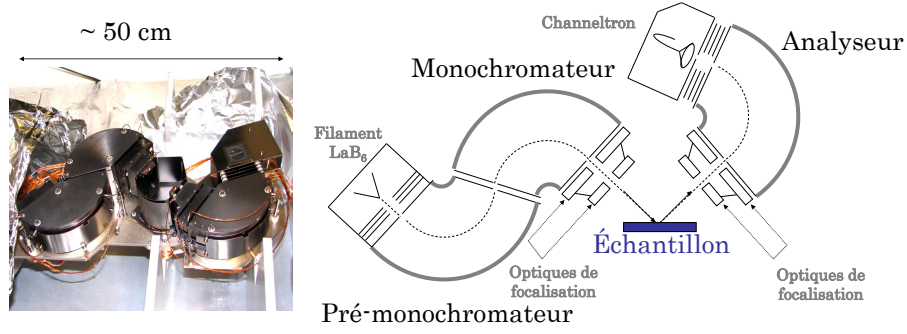


FIGURE 2.3.2 : Photographie et schéma du spectromètre HREEL IB500 (Omicron).

2.3.2 Le spectromètre

Le spectromètre HREEL (Modèle IB500, Fig.2.3.2) a été fabriqué par Omicron sur le principe de Ibach [67] et ses optiques et potentiels sont pilotés par ordinateur. Les électrons sont émis par une cathode de LaB_6 qui est chauffée à 1600 K par un courant de 1,53 A. Ils sont ensuite accélérés légèrement avant de passer à travers un pré-monochromateur puis un monochromateur électrostatique. Le faisceau mono-énergétique ($\delta E \leq 1$ meV) obtenu est accéléré et focalisé sur l'échantillon grâce à un système de lentilles électrostatiques. Le courant incident arrivant sur la surface est de l'ordre de 100 pA. Les électrons rétrodiffusés sont collectés par un second système rotatif (θ_f variable) : un système de lentilles électrostatiques couplé à un analyseur. Enfin, les électrons sont détectés grâce à un amplificateur de type channeltron (Fig. 2.3.2).

Le pré-monochromateur, le monochromateur et l'analyseur sont des déflecteurs de type cylindrique à 127° . Leur fonctionnement consiste à filtrer, parmi les électrons émis et diffusés, les électrons d'une énergie définie appelée énergie de passage E_{pass} . Pour augmenter la résolution, l'énergie de passage doit être diminuée. Cette énergie de passage dépend des rayons de courbure de ces déflecteurs et de la différence de potentiel entre les potentiels internes et externes du déflecteur [68, 69]. Les électrons ayant la bonne énergie suivent une trajectoire spécifique menant au déflecteur à travers un système de fentes. Pour améliorer leur efficacité, ils sont construits de telle sorte que les électrons ayant la même énergie mais entrant avec un angle différent soient tous focalisés sur la fente de sortie [70]. Pour notre spectromètre, $E_{\text{pass mono}} = 0,85 \Delta_M$ et $E_{\text{pass analyseur}} = 0,85 \Delta_A$.

Pour obtenir un spectre HREELS, il faut positionner correctement l'échantillon et ajuster les 37 potentiels qui permettent de régler l'alignement, la focalisation et la résolution du faisceau. L'ajustement des potentiels est un compromis entre la résolution du pic élastique, l'intensité du signal et la faible intensité du fond continu qui doit être plat. Au début de ma thèse, j'ai dû changer les céramiques de maintien des fentes de l'analyseur ainsi que le filament de LaB_6 du HREELS. Il a fallu procéder à un réglage complet, mécanique et optique, du faisceau d'électrons pour qu'il atteigne le channeltron. Ce réglage complet a été relativement fastidieux et a pris jusqu'à trois mois. Une fois le nouveau signal obtenu, un réglage plus précis est ensuite effectué sur chaque échantillon afin d'améliorer la résolution et l'intensité du signal.

2.3.3 Modes de fonctionnement du spectromètre HREEL

Notre spectromètre HREEL peut être utilisé en mode spéculaire $\theta_i = \theta_f$ ou en mode off-spéculaire $\theta_i \neq \theta_f$. Tous les spectres présentés par la suite sont effectués en mode spéculaire. Il possède deux modes de fonctionnement automatisés.

- Mode « **Spectre de pertes d'énergie** » $I = I_{E_0}(E_p)$:
L'énergie incidente (E_0) des électrons est fixe (entre 1 et 15 eV). On mesure un nombre d'électrons diffusés à l'énergie E_f . Cette énergie est convertie en perte $E_p = E_0 - E_f$ (typiquement $E_p = 0 - 1200$ meV) pour obtenir les spectres de pertes d'énergie des électrons diffusés $I = I_{E_0}(E_p)$.
- Mode « **Fonction d'excitation** » $I = I_{E_p}(E_0)$:
L'énergie incidente (E_0) varie typiquement entre 1 et 15 eV et l'énergie d'analyse est adaptée pour suivre l'évolution d'une perte d'énergie particulière fixée E_p . On mesure donc à $E_p = \text{cste}$ un nombre d'électrons diffusés en fonction de l'énergie incidente $I = I_{E_p}(E_0)$. Ce mode d'utilisation permet d'avoir accès aux variations de probabilité d'excitation (ou fonctions d'excitation) d'un mode de vibration donné (correspondant à un pic observé dans le spectre de pertes d'énergie) et dans une certaine mesure à la réflectivité de l'échantillon.

En pratique pour enregistrer les fonctions d'excitation, il faut procéder ainsi.

1. Le pic élastique ($E_p = 0$ meV) est optimisé en intensité et en résolution pour une énergie incidente donnée. Toutes les optiques sont donc optimisées de même que la position de l'échantillon dans la chambre de collision.
2. Ensuite, on change l'énergie incidente. Le pic élastique est ré-optimisé en faisant varier uniquement les potentiels des optiques de focalisation. On en déduit alors une loi de variation linéaire des ces optiques en fonction de l'énergie incidente des électrons. La détermination de cette loi linéaire est indispensable pour l'automatisation de l'enregistrement des différentes fonctions d'excitation. Elle n'est par contre fiable que sur une fenêtre « restreinte » d'énergie incidente, typiquement 4 - 15 eV.
3. L'énergie d'analyse E_f est balayée avec l'énergie incidente E_0 afin de suivre une énergie de perte E_p fixe. En pratique, les optiques de focalisation sont automatiquement modifiées suivant la loi de variation déterminée dans l'étape précédente.

Les fonctions d'excitation ainsi enregistrées montrent bien l'évolution de l'efficacité d'excitation d'un mode de vibration donné mais présentent aussi un profil général modulé par la fonction d'appareil. Comme celle-ci dépend fortement du choix d'énergie de l'optimisation réalisée en étape 1 et de la position de l'échantillon choisie, il convient pour s'en affranchir, de confronter les résultats issus de réglages à des énergies différentes.

2.3.4 Calibration en énergie

Lorsque l'on enregistre des spectres HREEL, l'interface nous permet de fixer l'énergie incidente des électrons grâce à la consigne E_0 . Cependant, les électrons n'atteignent pas l'échantillon avec cette énergie E_0 mais avec une énergie d'impact E_{impact} légèrement différente. Cette énergie d'impact dépend :

- de l'échantillon par son travail de sortie Φ_{SAM} ;
- du spectromètre par les travaux de sortie du monochromateur Φ_{mono} et de l'analyseur $\Phi_{\text{analyseur}}$;
- des réglages du spectromètre par les énergies de passage $E_{\text{pass mono}}$ et $E_{\text{pass analyseur}}$ et les potentiels U_M et U_A qui sont les potentiels centraux du monochromateur et de l'analyseur.

Afin d'évaluer cette énergie d'impact, j'ai schématisé les niveaux d'énergie du monochromateur, de l'échantillon et de l'analyseur (Fig.2.3.3, [68, 71]) en prenant en compte différentes considérations.

- Par définition, le travail de sortie est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi de la SAM jusqu'à son niveau du vide où l'électron est situé à l'infini en dehors de la SAM sans énergie cinétique.
- L'énergie cinétique d'impact de l'électron est donc définie à partir du niveau du vide de l'échantillon.
- Lorsque deux matériaux sont au même potentiel les niveaux de Fermi s'équilibrent, sinon ils sont séparés de la différence de potentiel présente entre les deux matériaux [72]. Par exemple, il y a une différence de potentiel de $E_0 - U_M$ entre le monochromateur et l'échantillon représentée entre les niveaux de Fermi du monochromateur ($E_{F \text{ mono}}$) et de l'échantillon ($E_{F \text{ Au}}$).

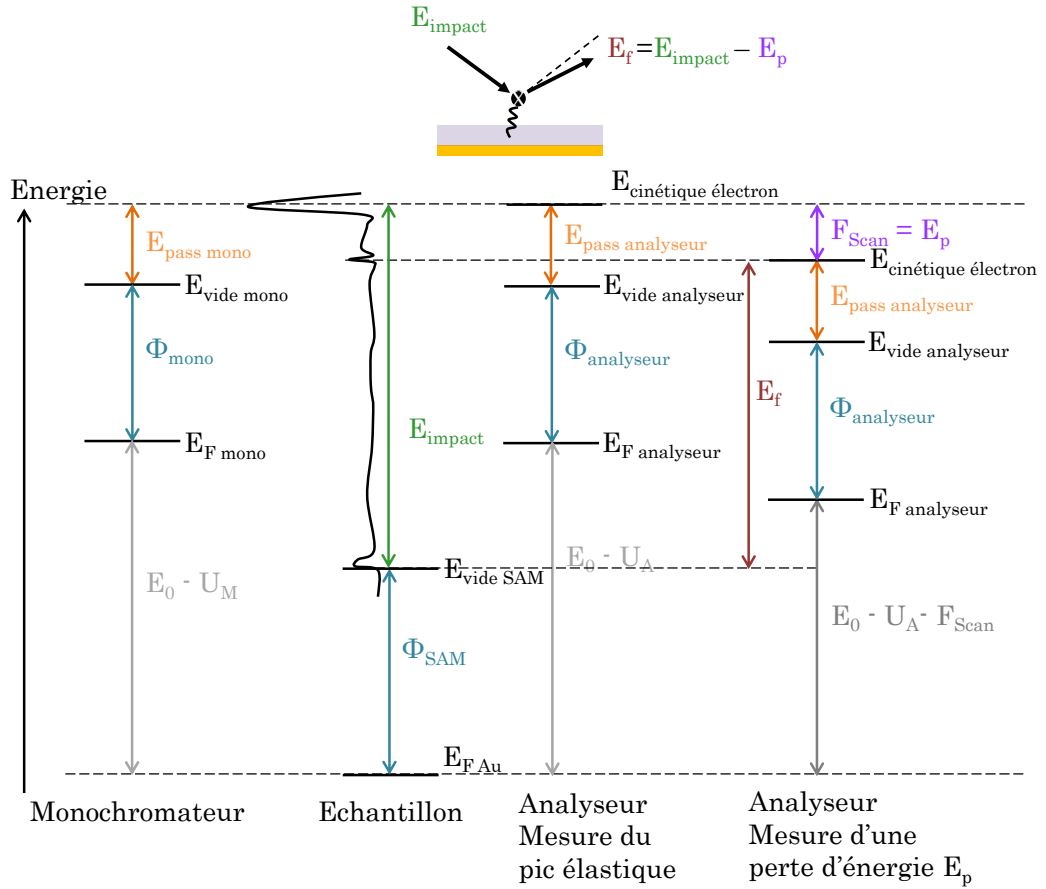


FIGURE 2.3.3 : Schéma des niveaux d'énergie du monochromateur, de l'échantillon et de l'analyseur (situations de mesure du pic élastique et d'une perte d'énergie E_p).

La première situation représentée sur la Fig.2.3.3 est la mesure du pic élastique. L'électron repart après interaction avec la surface avec la même énergie E_{impact} mesurable par l'analyseur qui est dans une situation tout à fait symétrique par rapport au monochromateur. On peut en déduire que :

$$E_{\text{impact}} = E_0 - U_M + E_{\text{pass mono}} + \Phi_{\text{mono}} - \Phi_{\text{SAM}} \quad (2.3.1)$$

$$E_{\text{impact}} = E_0 - U_A + E_{\text{pass analyseur}} + \Phi_{\text{analyseur}} - \Phi_{\text{SAM}} \quad (2.3.2)$$

avec U_M et U_A compris entre $-0,006$ et $0,03$ V donc négligeables devant E_0 et $E_{\text{pass mono}} = 0,85$ $\Delta_M = 1,70$ V = $E_{\text{pass analyseur}}$ venant d'un compromis entre la résolution et le nombre d'électrons détectés.

Expérimentalement, lorsque l'on enregistre un spectre HREEL de pertes d'énergie, le logiciel ajoute un potentiel F_{scan} aux potentiels présents après l'échantillon, c'est-à-dire ceux de l'analyseur et du channeltron. On sonde ainsi les électrons qui ont une énergie E_f ayant perdue l'énergie $E_p = F_{\text{scan}}$. Au fur et à mesure que F_{scan} augmente on sonde les différentes pertes d'énergie. Un cas limite consiste à être dans la situation où $E_f = 0$ eV, les électrons ont donc une énergie nulle et cela correspond au cas où $E_p = E_{\text{impact}}$. L'énergie incidente (par rapport au niveau du vide de la SAM) E_{impact} peut donc être déterminée expérimentalement avec précision en mesurant la séparation énergétique entre le faisceau réfléchi élastiquement et la coupure du signal attribuée aux électrons d'énergies nulles.

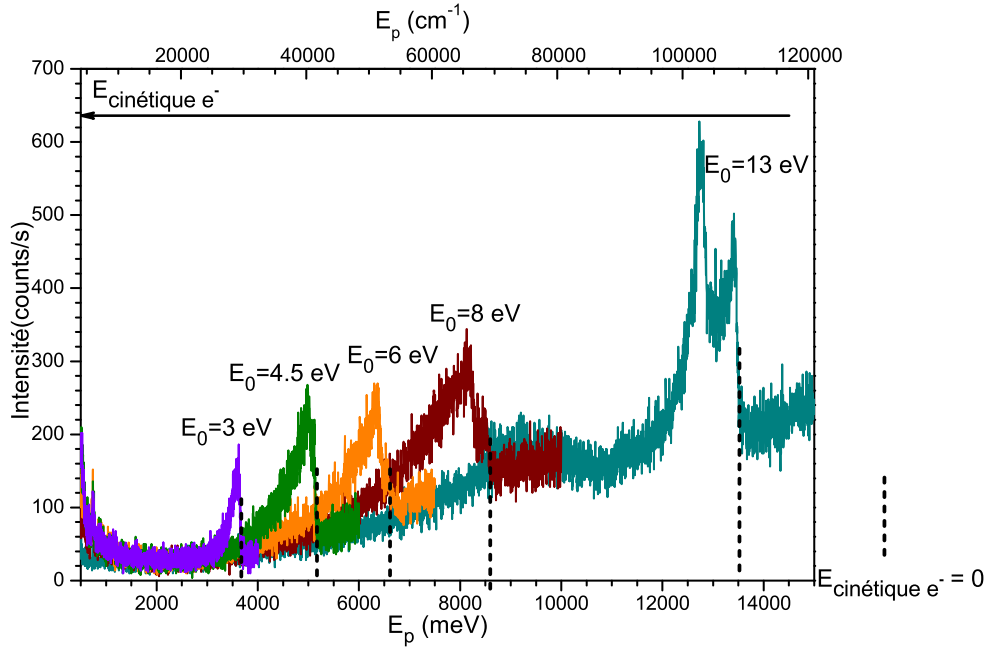


FIGURE 2.3.4 : Spectres de pertes d'énergie d'un échantillon de TPT pour différentes valeurs de consignes d'énergie incidente E_0 . En pointillé : le repère pour la détermination de E_{impact}

Pour cela, j'ai effectué des spectres de pertes d'énergie sur une SAM de TPT pour différentes énergies de consigne E_0 (Fig.2.3.4). On observe un fond croissant auquel se superpose un (ou deux) pic(s) de plus grande(s) intensité(s). On estime qu'au pied de ce pic les électrons ont une énergie nulle : ils ont donc perdu exactement E_{impact} .

Le pic juste avant cette coupure est attribué aux électrons secondaires d'énergie quasi nulle provenant des différents processus d'interaction entre les électrons et la SAM ou les électrons et les parois de l'analyseur (ionisation, diffusions inélastiques multiples) [72, 65].

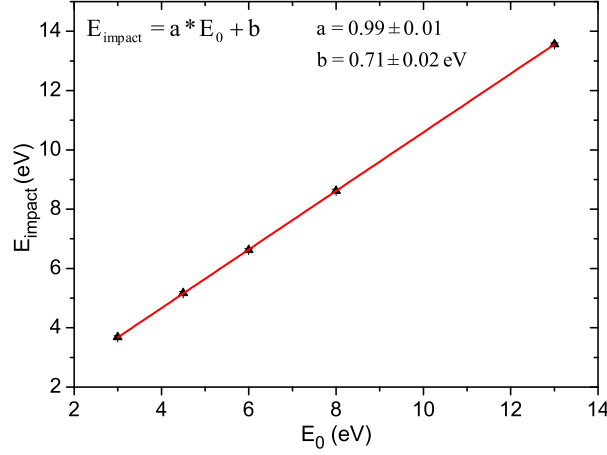


FIGURE 2.3.5 : Courbe de calibration de E_{impact} en fonction de E_0 .

De ces expériences, j'ai pu en déduire une courbe de calibration reliant E_{impact} et E_0 . On obtient une droite affine de pente $a = 0.99 \pm 0.01$ et d'ordonnée à l'origine $b = 0.71 \pm 0.02$ eV. On retrouve bien une pente proche de 1 prédite par les équations 2.3.1 et 2.3.2. Par analogie avec l'équation 2.3.2, on identifie :

$$E_{\text{impact}} - E_0 = -U_A + E_{\text{pass analyseur}} + \Phi_{\text{analyseur}} - \Phi_{\text{SAM}} = b = 0.71 \pm 0.02 \text{ eV}$$

et on peut en déduire que $\Phi_{\text{analyseur}} - \Phi_{\text{SAM}} = -0.99 \pm 0.02$ eV.

Cette expérience a été réalisée sur des SAMs de TPT. Les niveaux de Fermi du substrat d'or et de la SAM sont au même niveau étant donné que les molécules sont chimisorbées sur le substrat d'or. Le travail de sortie est cependant celui de la SAM. Kong et al. [73] et Käfer [74] ont évalué qu'il y avait une diminution d'environ 1 eV entre le travail de sortie de l'or et le travail de sortie d'une SAM de TPT. Le travail de sortie de l'or a été déterminé à $\sim 5,3$ eV [75, 74]. Dans la suite, on prendra donc comme estimation du travail de sortie de la SAM : $\Phi_{\text{SAM}} \simeq 4,3$ eV. On peut en déduire que $\Phi_{\text{analyseur}} = 3,3 \pm 0,1$ eV. Il faut noter cependant que l'évaluation du travail de sortie de l'or n'est pas évidente. Sa valeur peut varier jusqu'à environ ~ 1 eV à cause de la contamination par des molécules carbonées et l'effet d'orientation des thiols chimisorbés par exemple [76].

2.4 Préparation des SAMs

J'ai été formée sur la préparation et le nettoyage des substrats d'or au sein du LRS (Laboratoire de Réactivité de Surfaces) sous la direction de Vincent Humblot. Nous avons établi un premier protocole de dépôt de SAMs thiolées sur or. Grâce au PM-IRRAS (spectroscopie IR sensible aux surfaces), j'ai pu sélectionner les substrats d'or les moins pollués ou oxydés. La présence d'un XPS (X-Ray photoelectron

spectroscopy) m'a permis de vérifier que les molécules étaient chimisorbées en ne formant qu'une monocouche.

Désormais, je prépare mes échantillons à l'ISMO au sein de la plateforme Chimie NanoSAM ainsi qu'au LPS (Laboratoire de Physique des Solides) où j'utilise l'ozonateur de Christophe Poulard. Ce transfert de technologie entre le LRS et l'ISMO m'a permis d'augmenter le nombre d'échantillons préparés m'ouvrant ainsi des possibilités en ce qui concerne la variation d'un certain nombre des paramètres du mode opératoire tels que le solvant, le temps d'immersion, la température ou encore la sonication.

Les molécules thiolées sont achetées sous forme de poudre fine chez Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France) tandis que les plaques d'or servant de support proviennent de chez Arrandee (Werther, Allemagne). Ces dernières sont composées d'un substrat de verre borosilicaté de dimensions 11 mm $\times$ 11 mm sur lequel est déposée une couche de chrome de 50 Å d'épaisseur qui assure l'adhésion de la couche d'or de 200 nm ensuite déposée. Cette couche est polycristalline mais l'orientation (111) est respectée par domaine [77, 78, 5].

La solution de thiols à une concentration d'environ 10^{-2} mol.L $^{-1}$ (ou à saturation) est préalablement préparée dans un volume de 10 mL d'éthanol absolu. Avant de déposer les molécules, les plaques d'or sont flammées, pour assurer une bonne cristallinité des plus hautes couches, puis placées dans un ozoneur pendant 30 minutes. Cette exposition à l'ozone permet de « décaper » la surface. Les plaques d'or sont ensuite immergées durant deux heures et sous agitation. Enfin, les dernières étapes consistent à rincer les échantillons d'abord à l'éthanol puis à l'eau avant de les sécher sous un flux de gaz inerte. Lors du dernier rinçage à l'eau des échantillons à fonctions terminales acido-basiques, je suis capable de choisir dans une certaine mesure la composition de la surface en me plaçant soit en milieu acide (pH2) soit en milieu basique (pH9). Cependant, une surface totalement acide ou basique n'est jamais obtenue en raison de l'existence d'un équilibre acido-basique [23, 59]. Les échantillons sont ensuite conservés à l'abri de la lumière et au réfrigérateur.

2.5 Apports des calculs DFT sur les molécules isolées

Dans le cadre d'une collaboration avec Dominique Billy et Nathalie Rougeau de l'équipe A (Approche théorique en dynamique quantique) au sein de l'ISMO, j'ai effectué des calculs, sur les molécules isolées, basés sur la DFT (Density Functional Theory) réalisés par le code ADF 2013 [79]. Pour ces calculs, j'ai utilisé la fonctionnelle B3LYP [80, 81] avec la base TZ2P (triple ζ + polarisation) et un terme de correction de la dispersion (DFT-D3-BJ) par Grimme a également été ajouté [82]. Les apports principaux à mon travail expérimental sont de deux types : (i) détermination des seuils d'excitation et d'ionisation de la molécule et (ii) analyse vibrationnelle.

Ces calculs ont été effectués sur les molécules isolées de TPT, MUA et MBA (sec.1.2.2) ainsi que leurs cations. Ils m'ont permis de déterminer la géométrie d'équilibre (Fig.2.5.1) et les structures électroniques de chacune de ces molécules dans leur état fondamental. De ces calculs découlent les valeurs des seuils d'excitation ($E_{\text{exc}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) et d'ionisation ($E_{\text{ion}} = E_{\text{cation}} - E_{\text{neutre}}$) de la molécule (Tab.2.1). Ces données sont intéressantes car elles permettent d'estimer les seuils

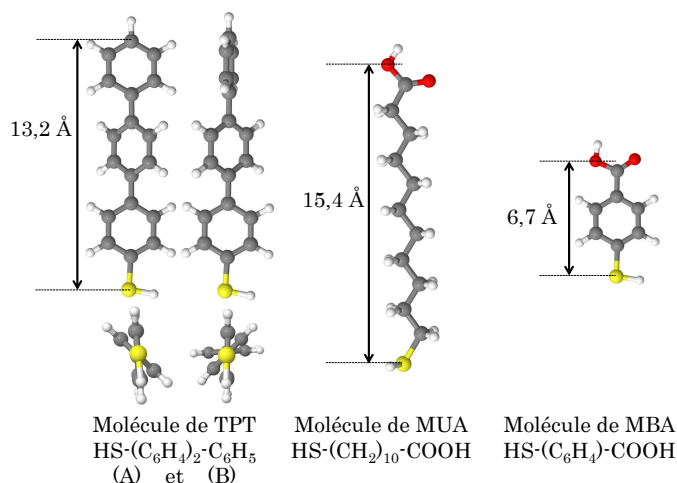


FIGURE 2.5.1 : Géométries d'équilibre des molécules isolées de TPT, MUA et MBA. La molécule de TPT possède 2 géométries d'équilibre (A) et (B) pratiquement équivalentes.

des processus induits par impact d'électrons sur les SAMs (sec.1.1). L'optimisation des géométries d'équilibre de l'état fondamental a été réalisée avec pour critère de convergence : 10^{-3} Ha ($\equiv 0,03$ eV) pour l'énergie, 10^{-2} Å pour les longueurs de liaison, $0,5^\circ$ pour les angles. Les calculs sur les molécules anioniques qui pourraient nous donner des indications sur l'attachement électronique et sur l'orbitale moléculaire dans laquelle s'attache l'électron sont délicats car ils nécessitent une base étendue.

		TPT	MUA		MBA	
			acide	basique	acide	basique
$E_{\text{exc}}(\text{eV})$		4,5	6,3	2,3	4,3	4,2
$E_{\text{ion}}(\text{eV})$	adiabatique	7,0	8,4		8,3	
	verticale	7,2				

TABLE 2.1 : Comparaison des énergies seuil d'excitation et d'ionisation déterminées par calcul DFT sur les molécules isolées de TPT, MUA et MBA. Le seuil d'ionisation est adiabatique lorsque la géométrie du cation est optimisée, il est vertical lorsque la géométrie du cation est gelée à celle de la molécule neutre optimisée.

Par un calcul harmonique, les intensités IR et les fréquences des modes de vibration (non remises à l'échelle) sont déterminées. Un spectre vibrationnel IR théorique peut alors être simulé par convolution avec une lorentzienne d'une largeur de 50 cm^{-1} ($\equiv 6,2 \text{ meV}$), valeur raisonnable modélisant la résolution expérimentale typique. Ces spectres seront commentés dans chacun des chapitres dédiés aux trois SAMs. Pour chaque fréquence, une vidéo extraite du calcul théorique montre le mouvement des atomes. Nous pouvons alors proposer une attribution des modes vibrationnels (stretching, bending dans le plan ou hors plan...). Cette proposition reste parfois délicate lorsque les modes sont couplés (sec.3.2).

Les travaux les plus aboutis portent sur le TPT (sec.3.2). Plus particulièrement, j'ai pu déterminer deux géométries d'équilibre (A) et (B) « twistées » d'énergies com-

parables, ne se différenciant que par les angles de rotation entre les groupements phényles. Elles sont respectivement associées aux couples d'angle $(\varphi_1, \varphi_2) = (+41,0^\circ, +41,8^\circ)$ et $(+41,9^\circ, -43,2^\circ)$, en prenant le phényle central comme référence et φ_1 l'angle du phényle substitué par le groupement thiol. Ces deux géométries sont séparées par une barrière de rotation de 110 meV, estimée en faisant varier l'angle φ_2 et en gelant le reste de la géométrie (Fig.2.5.2).

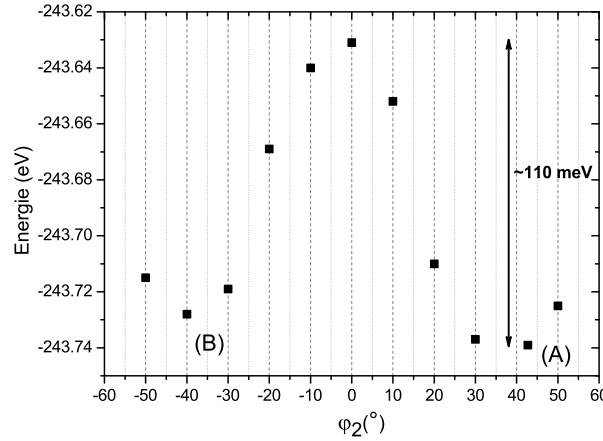


FIGURE 2.5.2 : Visualisation de la barrière de rotation pour passer de la géométrie d'équilibre (A) à (B) pour le TPT.

Pour ce système, le spectre vibrationnel IR simulé de la molécule isolée de TPT est en remarquable accord avec le spectre vibrationnel HREEL de la SAM (sec.3.2). Ceci a plusieurs implications :

- le couplage entre la molécule et le substrat d'or ne devrait pas modifier notablement la géométrie d'équilibre de la molécule. En effet, Heimel et al. [75] ont prédit théoriquement de très faibles changements de géométrie pour le 4'-methyl- 4 -mercaptobiphenyl ($\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$) après chimisorption sur un substrat d'or. L'effet le plus important, mais qui reste relativement faible, a été observé sur la liaison S-C (variation de $10^{-2} \text{ \AA}$ sur la longueur de liaison). Cela suppose qu'il n'y a pas de transfert de charge entre le substrat et la molécule adsorbée. Le couplage électronique entre la molécule et le substrat d'or s'étend seulement sur le phényle lié par le soufre ;
- les forces intermoléculaires entre molécules voisines de la SAM ne sont pas assez fortes pour modifier le spectre vibrationnel HREELS. Certains auteurs, comme Heimel [75] prédisent que l'angle twisté (40° pour sa molécule isolée) est réduit de 3 à 5° après adsorption sur un substrat d'or (111).
- lors de l'adsorption de la molécule de TPT sur le substrat d'or, l'hydrogène du groupe fonctionnel -SH est relargué. Les modes de vibration associés à cette liaison ne figurent donc pas dans le spectre expérimental. Cependant, les modes de vibration associés au groupe fonctionnel -SH dans le spectre théorique simulé sont découplés des autres modes et de faibles intensités.

Chapitre 3

SAMs de TPT : étude vibrationnelle et réactivité induite

3.1 Présentation générale

Les SAMs avec un espaceur aromatique ont été proposées en tant que résines pour la lithographie sur surface parce qu'elles ont la propriété, quand elles sont irradiées sous faisceau énergétique d'électrons ou d'UV, de faire du "cross-linking" (ou réticulation), c'est-à-dire qu'il y a création de liaisons covalentes entre les molécules adjacentes [41]. La formation de liaisons entre les groupements phényles est particulièrement intéressante car elle permet d'accroître la stabilité en température de ces SAMs [42] et sa résistance aux attaques chimiques [10, 40, 44]. Elle va aussi avoir tendance à empêcher la diffusion de matériaux à travers la couche, ce qui peut être utilisé pour faire de la lithographie chimique de surface. De plus, la mise en oeuvre de réactions de polymérisation lors de l'irradiation permet de créer des nanomembranes de carbone (CNMs). Ces CNMs sont des films libres de tout substrat avec une épaisseur de quelques nanomètres. Après chauffage à ~ 900 °C, les CNMs peuvent être converties en graphène. Dans cette transformation l'épaisseur, la porosité et les fonctionnalités de surface des CNMs sont déterminées par la nature des mono-couches. La qualité et la structure de la SAM ont un impact sur la qualité des CNMs et donc du graphène. Pour cette application, les SAMs de terphenylthiol (TPT), en comparaison de SAMs aromatiques non linéaires, sont de bons candidats [43].

Les SAMs de TPT ($\text{HS}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{-C}_6\text{H}_5$) sont des monocouches auto-assemblées aromatiques modèles qui ne possèdent pas de fonction terminale. Les trois groupements phényles permettent d'obtenir une monocouche ordonnée (sec.5.4). Mes travaux sur ce système ont donné lieu à la préparation de trois manuscrits d'article, constituant le coeur de ce chapitre.

Grâce à sa forte sensibilité de surface, la spectroscopie HREEL est un outil bien adapté à l'étude des SAMs. Sur les spectres de pertes d'énergie, les modes d'élongation CH aromatiques $\nu(\text{CH})$, observés autour de 379 meV, sont des modes caractéristiques de la SAM de TPT et sont isolés des autres modes de vibration. Ils peuvent être modélisés par un simple oscillateur anharmonique effectif : une courbe d'énergie potentielle de Morse en 1D. Les constantes harmonique et anharmonique ainsi que l'énergie de dissociation sont alors déterminées expérimentalement (sec.3.2).

Des calculs basés sur la DFT (Density Functional Theory) ont été effectués sur la molécule isolée de TPT (sec.2.5). Ces calculs permettent :

- de déterminer les seuils d’excitation et d’ionisation de la molécule, données intéressantes car elles permettent d’estimer les seuils des processus induits par impact d’électrons sur les SAMs (sec.1.1),
- d’obtenir les fréquences des modes de vibration harmoniques et les intensités IR, et ainsi d’obtenir un spectre vibrationnel simulé.

Pour cette molécule, on a calculé les énergies des seuils d’excitation et d’ionisation de la molécule qui valent 4,5 et 7 eV. Un accord remarquable existe entre le spectre IR simulé et le spectre expérimental HREELS enregistré à 3 eV (Fig.3.1.1). Grâce aux vidéos des modes les plus intenses obtenus par les calculs de DFT, on peut proposer une ré-attribution du spectre expérimental HREELS. Ces fréquences vibrationnelles obtenues pour les SAMs de TPT peuvent être transposées à des systèmes similaires tels que les SAMs de benzénethiol et de biphénylthiol (sec.3.2).

FIGURE 3.1.1 : Graphical abstract de l’article décrit à la sec.3.2 : comparaison d’un spectre IR simulé par calculs de DFT sur la molécule isolée de TPT (en haut) avec un spectre expérimental HREELS d’une SAM de TPT (en bas).

L’objectif, dans un second temps, a été de comprendre les processus chimiques induits lors de l’interaction des électrons avec les SAMs aromatiques. Lors de mon stage de Master 2, une énergie de résonance d’environ 6 eV a été déterminée pour les élongations des CH aromatiques [83]. Cette résonance a été observée grâce aux fonctions d’excitation enregistrées pour les modes des $\nu(\text{CH})$ aromatiques. Ces fonctions permettent de sonder les différents mécanismes d’excitation vibrationnelle : interaction dipolaire et interaction d’impact pouvant mener au processus d’attachement électronique (sec.1.1.2). Pendant ma thèse (sec.3.3), une étude plus approfondie d’un choix de 11 fonctions d’excitation obtenues sur cette SAM a été menée. Grâce à la calibration en énergie effectuée (sec. 2.3.4), l’énergie des électrons incidents a pu être référencée par rapport au niveau du vide de la SAM ($E_{\text{vide}} E_{\text{ch}}$, Fig.3.1.2). La réflectivité élastique $I = I_{E_p=0 \text{ meV}}(E_0)$ a pu être reliée à la densité d’états obtenue par d’autres groupes en NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) pour les SAMs de TPT et en ISEELS (Inner Shell Electron Energy Loss Spectroscopy) pour le benzène gazeux (Fig.3.1.2). Dans le cas particulier des modes d’élongation $\nu(\text{CH})$ aromatiques, la contribution résonnante à l’excitation vibrationnelle a pu être extraite (Fig.3.1.2). L’énergie « réelle » de la résonance a été estimée à 7,2 eV avec une largeur de 3,4 eV. Cette valeur est en très bon accord, au décalage près dû à la phase condensée (sec.1.1.3), avec les valeurs obtenues en phase gaz pour le benzène. Du point de vue de l’excitation vibrationnelle par impact d’électrons, les SAMs de TPT pourraient donc être assimilées à un film composé de benzènes indépendants et en moyenne orientés perpendiculairement au substrat d’or. Bien sûr, il en est autrement de la réactivité induite qui est fortement conditionnée par la densité moléculaire importante de la SAM.

L’irradiation avec des électrons lents de ~ 6 eV (valeur de l’énergie de résonance

FIGURE 3.1.2 : Fig. 1 de l'article décrit à la sec. 3.3 : comparaison de la réflectivité élastique déterminée en HREELS avec la densité d'états d'une SAM de TPT déterminée par NEXAFS [37, 46, 54, 74, 84] et du benzène gazeux déterminée par ISEELS [85]. La contribution résonnante à l'excitation des modes $\nu(\text{CH})$ aromatiques est représentée

avant la calibration en énergie) permet de contrôler la structuration chimique de surface induite par attachement électronique dissociatif (sec.1.1.3). L'aire sous le pic à 379 meV ($\nu(\text{CH})$ aromatiques) est prise comme indicateur du contenu en hydrogène de la SAM. Après irradiation à ~ 6 eV, on observe la conservation globale du contenu en CH. La diminution du pic à 379 meV est couplée à l'apparition d'un nouveau pic à 367 meV qui est attribué à l'élongation des CH non aromatiques. C'est la signature d'une perte d'aromaticité [83]. Cependant dans la littérature, de nombreuses irradiations menant à la formation de réticulation (« cross-linking ») ont été effectuées à haute énergie (50 eV ou plus [40, 42]). Dans cette gamme d'énergie, de nombreux processus primaires d'excitation et d'ionisation sont impliqués (sec.1.1.1), et des modifications chimiques supplémentaires peuvent être induites par les électrons secondaires créés (Fig.3.1.3). Nous avons donc étudié la réactivité induite par irradiation électronique à 50 eV (sec.3.4), et nous avons tenté d'évaluer la contribution des électrons secondaires. Par opposition à l'irradiation à 6 eV, le contenu en hydrogène diminue fortement sans perte d'aromaticité. Une section efficace effective de disparition d'hydrogène a été déterminée. Par comparaison avec les sections efficaces disponibles dans la littérature pour le benzène gazeux, nous avons conclu que :

- les processus primaires majeurs impliquent des mécanismes d'ionisation et d'excitation électronique,
- les électrons secondaires contribuent à la chimie induite avec une section efficace estimée plus petite d'un ordre de grandeur.

FIGURE 3.1.3 : Graphical abstract de l'article décrit à la sec.3.4 : étude de la réactivité induite par irradiation électronique à 50 eV d'une SAM de TPT. Comparaison des contributions des électrons primaires et secondaires.

3.2 Article spectres de pertes d'énergie / comparaison avec les calculs DFT effectués sur la molécule isolée

« A combined DFT / HREELS study of the vibrational modes of terphenylthiol SAMs », J. Houplin, L. Amiaud, T. Sedzik, C. Dablemont, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, A. Lafosse, soumis à EPJD, en révision.

3.3 Article fonctions d'excitation (in)élastiques / densité d'états (DOS) et résonance d'attachement électronique

« DOS and electron attachment effects in the electron induced vibrational excitation of terphenylthiol SAMs », J. Houplin, L. Amiaud, C. Dablemont, A. Lafosse, soumis à PCCP.

3.4 Article irradiation à 50 eV / contribution des électrons primaires et secondaires

« 50 eV electron processing of terphenyl-thiol self-assembled monolayers : contributions of primary and secondary electrons », J. Houplin, C. Dablemont, L. Sala, A. Lafosse, L. Amiaud, soumis à Langmuir.

Chapitre 4

SAMs de MUA : propriétés d'interface et réactivité induite

Les SAMs d'acide mercaptoundécanoïque ($\text{MUA HS}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$) sont composées de molécules ayant une longue chaîne alkyle de 10 groupements méthylènes ($-\text{CH}_2-$) terminée à une extrémité par une fonction acide carboxylique. L'atome de soufre se trouve à l'autre extrémité de la chaîne et assure l'adsorption sur le substrat d'or par chimisorption. Les mono-couches auto-assemblées possédant une fonction terminale COOH ont des propriétés intéressantes de mouillabilité ainsi que d'ancrage peptidique. En effet, par cette fonction terminale acide, un micro-environnement pour les membranes biologiques est créé car la fonction terminale permet l'adsorption par exemple de protéines [23, 31, 59]. L'ancrage se faisant par cette fonction terminale, il est intéressant d'étudier ses propriétés acido-basique avec un élément important de son environnement : l'eau. Au moins trois bonnes raisons d'étudier les propriétés acido-basique à l'interface vapeur-solide existent [86] :

- l'acidité des molécules confinées à l'interface vapeur-solide peut être différente de celle des molécules en solution puisque la proximité des molécules en surface limite leurs degrés de liberté ;
- il n'y a pas de solvant impliqué en phase gaz, la comparaison des interactions vapeur-solide par rapport à la solution peut mener à une meilleure compréhension du phénomène de solvatation ;
- une compréhension élémentaire des principes de chimie à l'interface vapeur-solide est essentielle pour la conception de capteurs chimiques ayant une interface chimiquement sensible, ce qui est un objectif technologique primaire.

Des travaux ont été réalisés précédemment sur ce système lors de mon stage de Master1 [45]. L'effort pendant ma thèse a concerné la maîtrise de la composition des fonctions terminales COOH/COO^- des SAMs de MUA. Des SAMs à terminaisons majoritairement acides de meilleure qualité et les premières SAMs à terminaisons majoritairement basiques COO^- ont été obtenues.

De plus, il a été démontré lors de mon stage de M1 [45] que, sous irradiation à 1 eV, uniquement la fonction terminale est modifiée : des fragments d'eau (H_2O) et de dioxyde de carbone (CO_2) sont formés. On comprend qu'il est alors intéressant, pour une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu, d'étudier l'interaction de l'eau avec la SAM de MUA.

4.1 Caractérisation de la SAM de MUA

Les SAMs de MUA, préparées selon le mode opératoire décrit à la section 2.4, sont caractérisées et identifiées par HREELS. En fin de synthèse, on peut choisir la forme de la fonction carboxyle terminale. Pour s'assurer que l'on est capable de faire une telle différenciation, on peut analyser le spectre de pertes d'énergie d'une SAM de MUA acide ou basique après séchage (Fig. 4.1.1 b). On attribue alors à chaque pic un ou plusieurs modes de vibration en se référant à de nombreux travaux portant sur les vibrations d'une chaîne alkyle et de fonctions carboxyliques terminales (études sur des SAMs thiolés à terminaisons acides ou sur des glaces). Ces attributions sont regroupées dans le tableau 4.1.

Des calculs de DFT (sec.2.5) m'ont permis d'obtenir le spectre vibrationnel IR simulé par la convolution des intensités IR obtenus avec une lorentzienne d'une largeur de 50 cm^{-1} ($\equiv 6,2 \text{ meV}$), pour une molécule de MUA acide (Fig.4.1.1 a). Comparativement au spectre simulé du TPT (sec. 3.2), celui calculé pour le MUA n'est pas en si bon accord avec l'expérience. On constate, grâce aux vidéos des modes les plus intenses, que ces derniers sont attribués à la fonction acide carboxylique COOH. Les liaisons OH et C=O ayant un plus fort moment dipolaire ($\sim 1,5 \text{ D}$ et $\sim 2,3 \text{ D}$ respectivement) que la liaison CH ($\sim 0,4 \text{ D}$), ce sont les modes de vibration associés à la fonction terminale COOH qui prédominent.

On va s'intéresser plus précisément au mode attribué à $\nu(\text{OH})_{\text{libre, COOH}}$ à 465 meV , qui est la fréquence harmonique de ce mode. Cade et al. [87] ont déterminé la constante d'harmonicité de l'ion moléculaire OH^- $\omega_e x_e = 82,81 \text{ cm}^{-1}$ (soit $10,3 \text{ meV}$). En utilisant la méthode décrite à la section 3.2, on peut en déduire une valeur attendue de la transition fondamentale $\Delta v = 1$ de ce mode :

$G(1) - G(0) = \omega_e - 2 \omega_e x_e = 444,4 \text{ meV}$. Ce mode de vibration a également été observé expérimentalement en HREELS à 444 meV sur le MBA (sec.5.1).

Sur la figure 4.1.1, les indications vertes correspondent aux trois pics déterminants dans l'identification d'une SAM de MUA acide ou basique. La présence d'un pic à 213 meV $\nu(\text{C=O})_{\text{COOH}}$ (resp. 198 meV $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})_{\text{COO}^-}$) permet immédiatement d'attribuer un spectre à une SAM acide (resp. basique). Le pic à 115 meV quant à lui sert de confirmation. En effet, il correspond à la déformation angulaire hors plan des liaisons hydrogènes établies entre les fonctions acides de molécules voisines. Le fait qu'il soit grand pour la SAM acide et petit pour la SAM basique est donc cohérent. On retrouve ici également une illustration de l'équilibre qui existe entre les deux formes (acide ou basique). Puisque ce pic possède une petite contribution pour la SAM basique, une SAM n'est donc jamais purement acide ni purement basique.

Les deux signatures larges présentes entre 250 et 270 meV et autour de 450 meV correspondent à des pertes multiples (Tab.4.1). L'électron incident induit deux transitions vibrationnelles successives sur la même molécule ou bien sur deux molécules différentes. La région $250 - 270 \text{ meV}$ correspond ainsi à une perte de 88 meV (fortement probable car ce mode est intense) suivie d'une seconde perte dans la région $160 - 180 \text{ meV}$. La perte multiple pointant à 450 meV est, quant à elle, l'accumulation d'une perte de 88 meV avec une seconde de 362 meV et éventuellement une contribution de $\nu(\text{OH})_{\text{liée}}$.

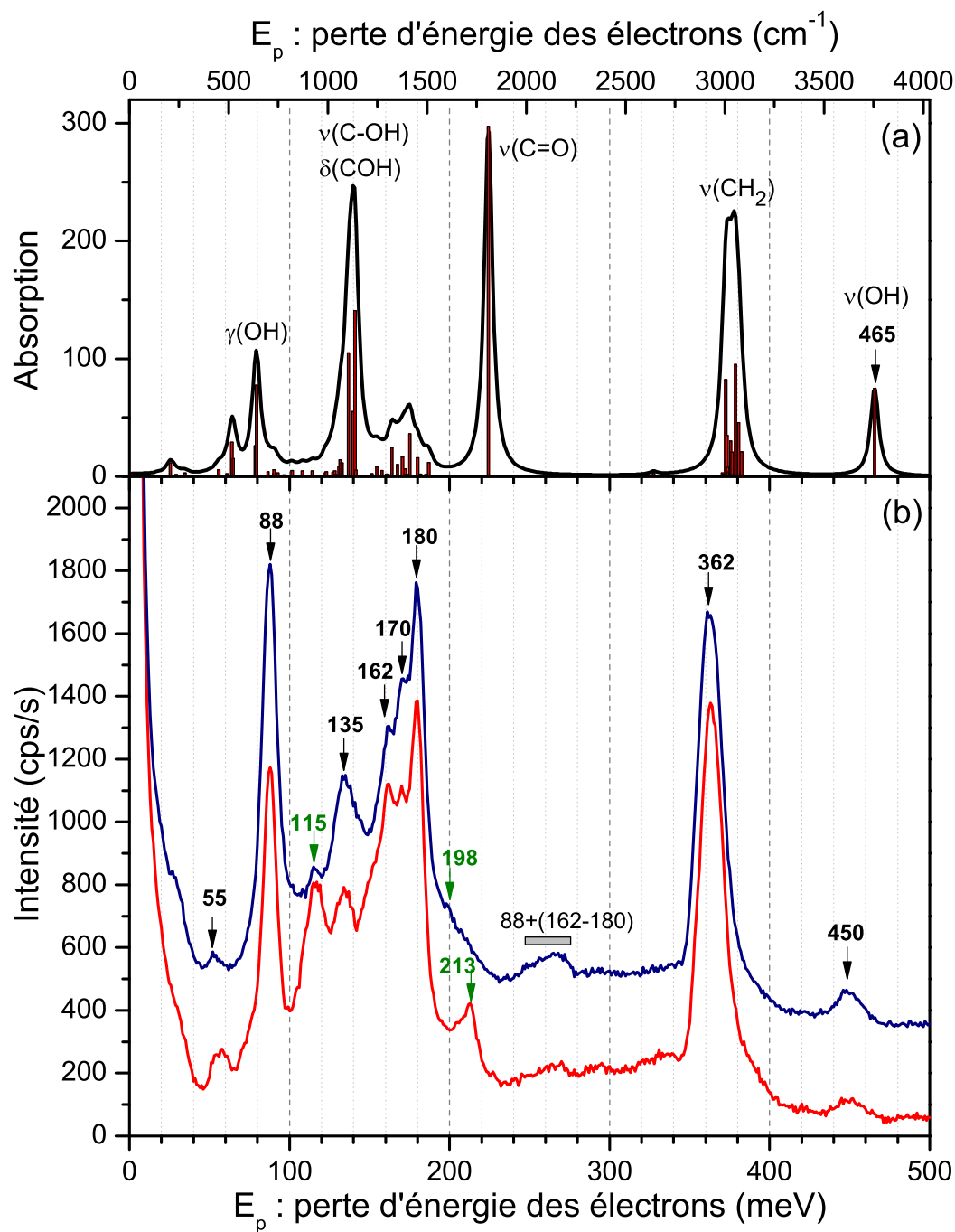


FIGURE 4.1.1 : (a) Spectre vibrationnel harmonique IR simulé par convolution avec une lorentzienne d'une largeur de 50 cm^{-1} ($\equiv 6,2 \text{ meV}$) pour une molécule isolée de MUA acide (b) Spectres HREELS de pertes d'énergie ($E_0 = 6 \text{ eV}$; $\Delta E_{\text{FWHM}} \approx 6$ et 7 meV) d'une SAM de MUA **acide** et **basique** à 28 K.

Énergie (meV)	Attribution	Référence
55	Déformation du squelette carboné	[23, 58, 88]
88	$\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{CS})$	[23, 58, 88, 89]
115	$\gamma(\text{OH} \cdots \text{O})$	[58]
134	$\nu(\text{CC})$	[23, 58, 88, 89]
162	$\gamma(\text{CH}_2)$	[23, 58, 88, 89]
	$\delta(\text{OH} \cdots \text{O}), \nu(\text{C} - \text{OH})$	[58, 90]
170	$\delta(\text{CH}_2)$	[86, 91]
	$\nu(\text{C} - \text{OH}), \nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$	[55, 59]
180	$\delta(\text{CH}_2)$	[23, 55, 58, 59, 88, 89, 91, 92]
	$\delta(\text{COH})$	[58, 91, 92]
	$\nu(\text{C} - \text{OH}), \nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$	[90, 91, 92, 93]
198	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$	[59, 91, 93]
213	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COOH}}$	[55, 58, 59, 86, 90, 91, 92, 93]
250-270	perte multiple 88 + [162-180]	
325-390	$\nu(\text{OH})_{\text{liée}, \text{COOH}}$	[3] et références, [94]
362	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2), \nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	[23, 55, 58, 59, 86, 88, 89, 91, 93]
444	$\nu(\text{OH})_{\text{libre}, \text{COOH}}$	[3, 87], calculs DFT, sec.5.1
450	perte multiple 88 + 362	

ν : stretching (élongation) ; δ : bending in plane (déformation angulaire dans le plan) ; γ : bending out of plane (déformation angulaire hors plan) ;

sym : symétrique ; as : asymétrique

$\text{OH} \cdots \text{O}$: liaison hydrogène entre fonctions acides, liée : le H du COOH est en liaison hydrogène

TABLE 4.1 : Énergie (meV) et attribution des modes de vibration observés par spectroscopie HREEL sur des SAMs de MUA. Attribution effectuée grâce à des études en HREELS et IR sur des SAMs à fonction terminale acide [55, 58, 59, 86, 90, 91, 92, 93], des SAMs d'alcanethiols [23, 88, 89], des glaces de HCOOH, CF_3COOH [3] et calculs anharmoniques sur des dimères de $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ [94].

La distinction la plus évidente à priori entre la forme acide et la forme basique est la présence de la liaison OH, signature des fonctions acides. Malheureusement pour nous, la vibration $\nu(\text{OH})$ du groupement carboxyle n'est pas fortement visible en raison des faibles forces d'oscillateur attendues [95]. De plus :

- le mode de vibration attribué $\nu(\text{OH})_{\text{liée}}$ est un pic très étendu (325 - 390 meV) car il dépend fortement de la force de la liaison hydrogène et donc de l'environnement de la fonction acide carboxylique ;
- le mode de vibration attribué à $\nu(\text{OH})_{\text{libre}}$ attendu à 444 meV n'est pas résolu de la perte multiple à 450 meV.

Ici et dans toute la suite, je fais le choix de présenter les résultats avec un seul spectre à chaque fois bien que ces résultats aient été reproduits sur d'autres échantillons. Pour s'assurer de l'homogénéité, des spectres de pertes d'énergie sont réalisés sur l'ensemble de l'échantillon. Ils sont ensuite sommés afin d'obtenir des spectres représentatifs de l'ensemble de la surface utilisés dans toutes les figures.

4.2 Propriétés de mouillabilité

La longueur de la chaîne ainsi que la nature de la fonction terminale sont des paramètres importants qui conditionnent la morphologie de la SAM. Il a été montré que lorsque l'espaceur aliphatique est constitué d'au moins dix atomes de carbone, les thiols adsorbés s'organisent plus spontanément en film compact où toutes les molécules se redressent. Cette proximité des molécules ainsi que leur flexibilité permettent la formation de liaisons hydrogènes entre groupements COOH) voisins (Fig.4.2.1)[55].

Cette morphologie particulière des SAMs de MUA (fonction terminale acide carboxylique formant des liaisons H) a été mise à profit pour l'étude des propriétés de mouillage à l'interface. C'est une question délicate car on se demande si les liaisons hydrogènes entre les fonctions COOH vont être plus fortes ou non que les liaisons hydrogènes susceptibles de se produire entre l'eau et les COOH ou entre les molécules d'eau elles mêmes. Pour essayer de répondre à ces questions, nous avons étudié l'influence, sur la SAM, de petits et grands dépôts d'eau à 28 K (sec.4.2.3) en effectuant des dépôts successifs (sec.4.2.4). La spectroscopie HREEL est utilisée car sa sensibilité à la surface est très adaptée (sec.2.3).

4.2.1 Expérience de dépôt d'eau

Afin de mettre en œuvre le dépôt de fraction de couches d'eau sur l'échantillon (Fig.4.2.1 pour une représentation de l'expérience), la chambre principale est reliée à un système d'introduction à vannes microfuites. Il est alors possible de contrôler la quantité de produit déposée en régulant la pression partielle introduite et le temps d'exposition. Concrètement, on introduit de l'eau sous phase gazeuse jusqu'à ce que la pression augmente, passant de quelques 10^{-10} mbar à quelques 10^{-9} mbar (voire quelques 10^{-8} mbar pour les grands dépôts). En ultra-vide, la pression mesurée par les jauges de pression dépend de la nature du gaz car la probabilité d'ionisation (qui est le mécanisme de mesure) varie légèrement avec la nature des molécules. Cet effet sera pris en compte lors du calcul de la dose d'exposition effective.

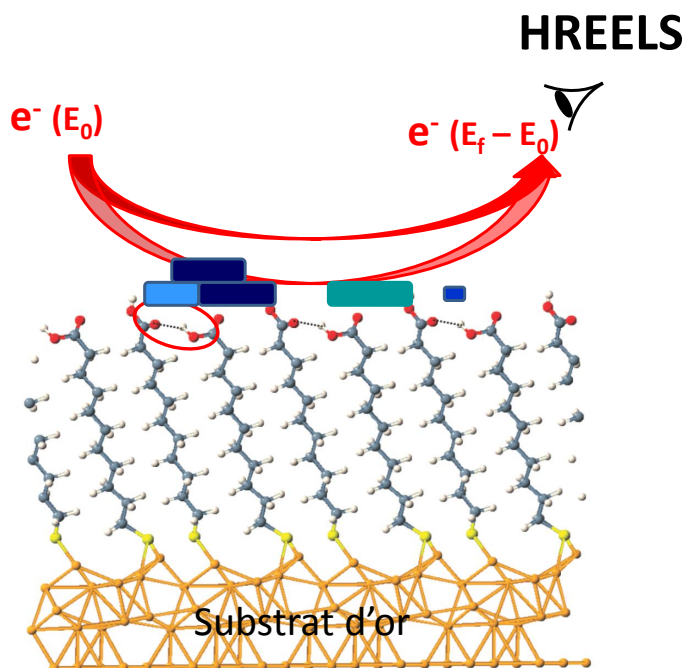


FIGURE 4.2.1 : Schéma d'une SAM de MUA acide où sont représentées les liaisons hydrogènes [55] et de principe de dépôt de fraction de couche d'eau.

Lors des expériences, on décide de relever la valeur de la pression dans l'enceinte toutes les dix secondes en se fixant comme points de commencement et de fin une pression affichée de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Cette valeur arbitraire de pression a été choisie pour deux raisons :

- c'est à partir de cette valeur de pression que l'on observe des variations notables en fonction de l'ouverture des vannes ;
- en deçà de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar, la pression partielle du gaz résiduel présent dans l'enceinte n'est plus négligeable.

Expérimentalement, on exprime la dose d'exposition à l'eau en Langmuir (L). Cette unité d'exposition est calculée en multipliant la pression donnée par la jauge P_{lue} (en 10^{-6} Torr) par le temps d'exposition t (en seconde) : $\theta = P_{\text{lue}} \times t$. Les molécules d'eau exposées se physisorbent sur une surface à $T \sim 28$ K. On peut alors faire l'hypothèse raisonnable que le coefficient de collage vaut 1 [96]. On travaille ainsi dans l'hypothèse que la quantité d'eau exposée (en Langmuir) correspond à la quantité d'eau déposée.

Après chaque exposition, un profil correspondant à la pression en fonction du temps ($P_{\text{lue}} = f(t)$) est tracé. Pour obtenir des dépôts les plus petits possible et les plus précis possible, on a favorisé une montée en pression faible et un temps plus long. L'aire sous la courbe donne alors la quantité d'eau déposée en Langmuir (Fig. 4.2.2). La valeur obtenue a été corrigée par un facteur de 1,1, erreur systématique due à la sensibilité de la jauge aux molécules d'eau [97]. L'incertitude sur le dépôt d'eau a, quant à elle, été évaluée à 10 % (erreur due au choix arbitraire de la pression de mesure, erreur systématique due à la présence d'eau dans le vide résiduel).

Dans les conditions d'expérience de dépôt d'eau (température de dépôt de ~ 28 K

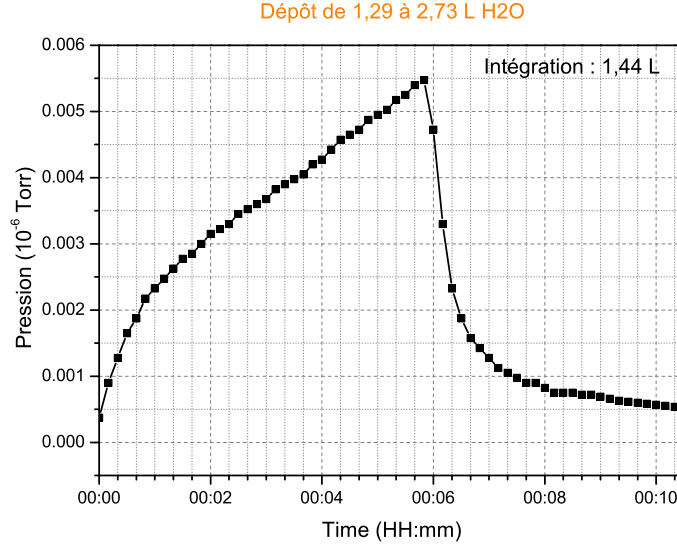


FIGURE 4.2.2 : Exemple de profil de dépôt d'eau réalisé sur un échantillon acide à $T = 28\text{ K}$

$< 130\text{ K}$), la glace se condense sous forme amorphe. Les glaces solides amorphes sont connues pour grandir en un film microporeux. La structure de cette glace microporeuse dépend de plusieurs variables telles que la température de dépôt, le flux d'eau ou encore la température de chauffage [98]. La mobilité limitée des molécules d'eau pour de telles températures engendre la croissance de ce film poreux [99]. Notre technique de dépôt « background », comparativement aux méthodes de dépôts utilisant un faisceau moléculaire collimaté, favorise les couches poreuses et donc les films moins denses en régime multicouches. Dans ces conditions, la masse volumique de la glace déposée à 20 K est évaluée expérimentalement par des mesures de densité optique : $\rho \sim 0,6\text{ g.cm}^{-3}$ [96, 99]. Ainsi, la densité volumique vaut $n = \frac{\rho N_A}{M} = 2,0 \cdot 10^{22}\text{ molécules.cm}^{-3}$, la densité surfacique d'une couche d'eau vaut alors $N_{0,\text{H}_2\text{O amorphe}} = (n)^{2/3} = 7,4 \cdot 10^{14}\text{ molécules.cm}^{-2}$, ce qui revient à dire qu'une molécule d'eau occupe une surface de $13,5\text{ \AA}^2$. Si on considère qu'une molécule d'eau occupe un volume cubique, l'épaisseur d'une couche poreuse et amorphe, dans le régime multicouche, vaut $3,7\text{ \AA}$.

4.2.2 Position du problème : théorie cinétique des gaz

Dans les conditions de dépôt « background » de l'eau (sec.4.2.1), les molécules se physisorbent de façon statistique sur la surface. La théorie cinétique des gaz permet de décrire ce type de dépôt. D'après cette théorie [62], le flux F de molécules heurtant une unité de surface, à une pression P est donné par la relation suivante :

$$F = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi M R T}} = K \times \alpha P_{\text{lue}} \quad (4.2.1)$$

avec $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ la constante d'Avogadro, $R = 8,31\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfait, T la température en K, M la masse molaire de l'espèce gazeuse (kg.mol^{-1}), $K = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi M R T}}$, $P = \alpha P_{\text{lue}}$ et α un facteur de calibration de la jauge de mesure de pression.

Ce flux s'exprime en molécules.cm⁻².s⁻¹ avec une pression lue en 10⁻⁶ Torr (1 Torr = 133,3 Pa), une masse molaire en g.mol⁻¹ (M=18 g.mol⁻¹ pour un dépôt de molécules d'eau) et en prenant une température de 300 K, selon cette expression :

$$F = K \times \alpha P_{\text{lue}} = 4,8 \cdot 10^{14} \times \alpha P_{\text{lue}}$$

avec $K = 4,8 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻².s⁻¹.(10⁻⁶.Torr)⁻¹.

D'après la section 4.2.1, le dépôt d'eau qui s'exprime en Langmuir, vaut donc

$$\theta = P_{\text{lue}} \times t = \frac{F \times t}{\alpha K}.$$

4.2.3 Action de l'eau sur l'organisation de la surface

Des efforts importants en recherche ont été dépensés pour caractériser les monocouches auto-assemblées (SAMs) d'alcanethiols. Les propriétés des structures ont été étudiées et plus d'informations sont disponibles sur l'interaction entre les SAMs et le deuxième adsorbat, en particulier l'eau. Il y a encore, cependant, un manque considérable de connaissance à propos de ces interactions, à la fois pour les changements de structures de la SAM elle-même et pour les caractéristiques structurales de la couche d'eau adsorbée [100].

Signature vibrationnelle caractéristique à grand et faible dépôts d'eau

Les spectres des grands dépôts d'eau (Fig.4.2.3 (a) et (b)) nous ont permis d'obtenir l'attribution des modes de vibration caractéristiques de la molécule d'eau. Les modes qui vont principalement nous intéresser sont les élongations (stretching) des OH :

- $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$ correspond à l'élongation des OH qui sont en liaison H avec d'autres molécules. C'est un pic large (380 - 460 meV) dont la position du maximum est dépendante de la nature et des forces d'interaction des liaisons H dues à l'environnement ;
- $\nu(\text{OH})_{\text{libre, H}_2\text{O}}$ correspond à l'élongation des OH libres donc sans interaction. C'est un pic fin qui a une position bien définie (459 meV).

On peut constater que lorsque l'on dépose des multicouches (> 2 L), l'influence du substrat (diamant hydrogéné ou SAM de MUA) n'influe pas sur la position de ces modes (Fig.4.2.3 (a) et (b)).

Afin d'étudier l'influence du dépôt d'eau sur une SAM de MUA acide¹, une faible couche d'eau de 0,24 L a été déposée à 28 K (Fig.4.2.3 (c)). Pour les dépôts à faible température (T < 130 K), la glace d'eau se trouve sous forme amorphe [99]. L'échantillon a ensuite été réchauffé à 110 K, température inférieure à la désorption de la couche d'eau amorphe (~ 170 K) [103, 104]. Après le faible dépôt de 0,24 L, on retrouve les signatures vibrationnelles caractéristiques d'une glace d'eau (206 meV, massif entre 380 et 460 meV et pic à 459 meV). Le massif entre 380 et 460 meV attribué au $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$ semble cependant dédoublé : un pic pointe à 436 meV et un

1. La SAM étudiée ici ne possède pas de grand pic correspondant à la perte à 88 meV et donc une très faible perte multiple à 450 meV.

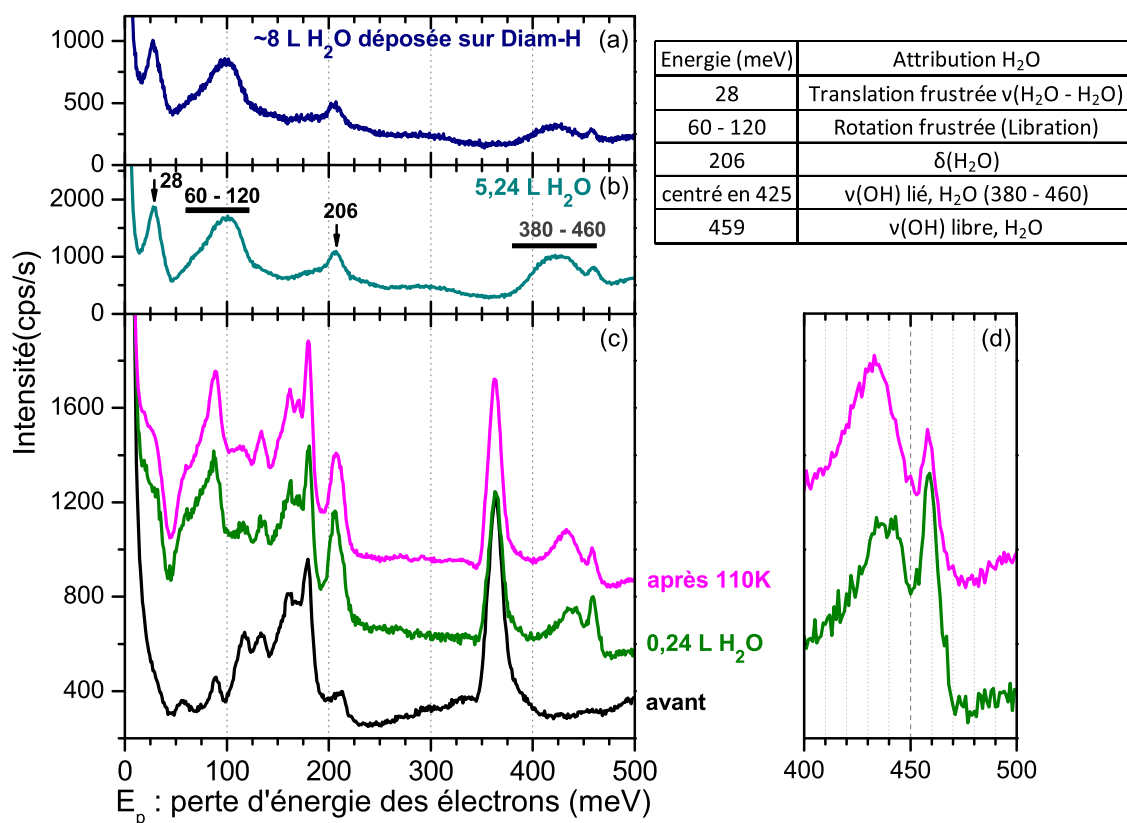


FIGURE 4.2.3 : (a) et (b) : comparaison d'une multicouche d'eau déposée sur du diamant hydrogéné (a)[3] et sur une SAM de MUA acide (b). Tableau d'attribution de la molécule d'eau [101, 102] (c) : spectres de pertes d'énergie ($E_0 = 6$ eV ; $\Delta E_{FWHM} \sim 7,8$ meV) **avant**, **après** un dépôt de 0,24 L suivi d'un **chauffage** à 110K sur un échantillon acide. (d) : zoom sur la région de pertes d'énergie 400-500 meV.

autre à 443 meV. Ce second pic peut être attribué à $\nu(\text{OH})_{\text{libre, COOH}}$ (Tab.4.1). Notre interprétation est que les fonctions COOH forment préférentiellement des liaisons H avec les molécules d'eau déposées, libérant ainsi leur fonction voisine COOH. Pour les faibles dépôts, des fonctions acides carboxyliques libres sont donc visibles par la vibration $\nu(\text{OH})_{\text{libre, COOH}}$.

Après chauffage à 110 K, ce pic attribué à la vibration $\nu(\text{OH})_{\text{libre, COOH}}$ disparaît, le pic attribué à la vibration $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$ se décale vers les plus basses énergies et le pic des $\nu(\text{OH})_{\text{libre, H}_2\text{O}}$ diminue. De plus, l'aire sous le massif des $\nu(\text{OH})$ est pratiquement constante (diminution de l'aire de 12 % après chauffage ce qui est dans les incertitudes de mesure d'aire). On observe donc une conversion des $\nu(\text{OH})_{\text{libre, H}_2\text{O}}$ en $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$. Cela signifie qu'il y a eu réarrangement de la couche principale. Les observations suggèrent que les molécules d'eau ont migré pour occuper différemment les sites des fonctions acides carboxyliques. L'augmentation de la température facilite la migration vers des sites privilégiés d'adsorption. Il y aurait eu optimisation et/ou homogénéisation de la répartition de l'eau à la surface de la SAM. L'interaction entre les COOH et l'eau est favorisée par rapport à l'interaction de l'eau avec d'autres molécules d'eau. Il est connu que l'organisation d'une glace amorphe évolue de façon continue à partir de 10 K et finit de se cristalliser pour une température autour de 157-160 K. Dohnalek et al. [103] ont montré que si la glace amorphe est au préalable déposée sur une glace cristalline (substrat), alors cette dernière joue le rôle de site de nucléation et accélère la cristallisation d'un facteur 1000 lorsque l'on chauffe à 128 K. Si on suppose que notre SAM est suffisamment organisée, la structure régulière formée par les fonctions COOH favoriserait le changement de structure de la glace d'eau initialement amorphe, lorsque l'on chauffe à 110 K.

La calibration des quantités déposées (sec.4.2.4.2) permet d'établir que ce dépôt (à 0,24 L) correspond à une exposition de la SAM d'une molécule d'eau pour deux fonctions terminales COOH. Il est donc raisonnable d'envisager qu'il y a une proportion non négligeable de sites COOH qui sont libérés des interactions hydrogènes avec les fonctions voisines, elles-mêmes préférentiellement en interaction avec les molécules d'eau.

Diminution des liaisons H de la SAM de MUA après dépôt d'eau

Une troisième expérience consiste à déposer une importante couche d'eau (3,74 L) sur une SAM de MUA acide et de chauffer légèrement en deux étapes. D'abord jusqu'à une température $T = 135$ K pendant deux minutes pour permettre aux molécules de la glace d'eau de se réarranger vers un état de cristallisation et de diffuser puis à $T = 180$ K durant deux nouvelles minutes pour cette fois-ci désorber la glace d'eau [103, 104]. On compare alors les spectres de pertes d'énergie avant et après cette opération (Fig. 4.2.4).

On remarque la disparition du pic à 115 meV correspondant aux liaisons hydrogènes entre groupements carboxyles ainsi qu'une légère baisse de la contribution à 213 meV au profit de celle à 198 meV.

Engquist et al. [100] ont étudié par IR, l'influence du dépôt d'eau lourde D_2O sur une SAM de methyl 16-mercaptopentadecanoate ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CO}_2\text{CH}_3$). Ils ont prouvé que leur fonction terminale ester formait de façon favorable des liaisons H avec l'eau déposée à grands dépôts. En chauffant leur glace à 140 K pendant 5 min puis en la refroidissant à 100 K, ils ont observé le changement de la glace amorphe en glace cristalline et la forte diminution des liaisons hydrogènes entre l'eau et la SAM.

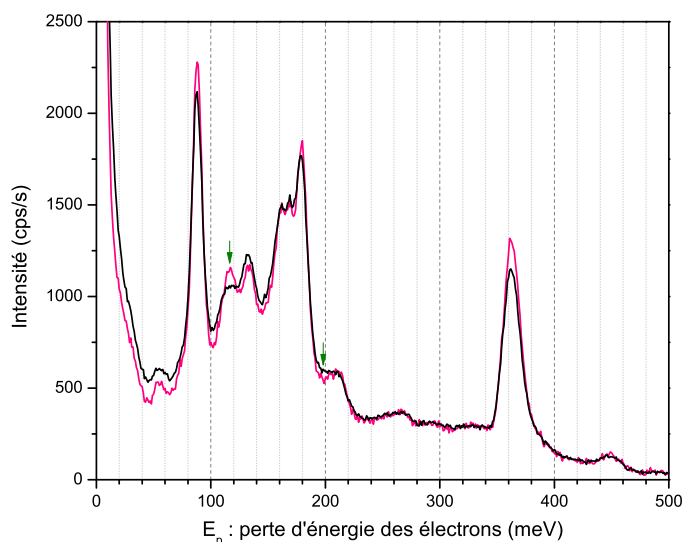


FIGURE 4.2.4 : Spectres de pertes d'énergie ($E_0 = 6$ eV ; $\Delta E_{FWHM} \sim 6$ meV) **avant** et **après** dépôt de 3,74 L H_2O suivi d'un chauffage à 135 K puis 180 K sur un échantillon acide.

Ils ont interprété ces résultats en supposant qu'après chauffage la glace amorphe se cristallise et donc occupe une surface plus petite laissant des molécules de la SAM sans interaction avec l'eau. Dans notre cas, un phénomène analogue pourrait se produire lors de notre chauffage à 135 K. Des fonctions acides carboxyliques se retrouveraient sans liaison H et lors de notre chauffage à 180 K, la couche d'eau désorbe, laissant la SAM avec moins de liaisons hydrogènes.

La deuxième modification observée (baisse de la contribution à 213 meV au profit de celle à 198 meV) irait dans le sens d'une conversion des groupements $COOH$ en groupements COO^- . Sun et al. [105] ont montré qu'il y avait un transfert de proton entre une SAM de MUA et une amine ($CH_3-(CH_2)_9-NH_2$) déposée en phase gaz. Ce transfert de proton ne se fait pas à l'échelle de l'ensemble de la surface car il faut tout d'abord vaincre les liaisons hydrogènes présentes entre les $COOH$. La paire COO^- et NH_3^+ est probablement là où la SAM est la moins organisée et où il y a des défauts entre les domaines car, dans ces régions, il est plus difficile de former des liaisons hydrogènes entre molécules adjacentes. D'ailleurs, sur les SAMs se terminant par $COOH$ mais à courte chaîne alkyle, un transfert de proton complet est observé. Ces chaînes courtes ont de plus faibles interactions de van der Waals entre-elles. Ces SAMs sont donc moins organisées, ce qui favorise l'interaction menant à la formation du couple COO^- et NH_3^+ . On peut effectuer une analogie prudente avec ce qu'ils ont observé car l'eau est une base plus faible que l'amine. Un échange possible mais restreint de protons entre l'eau et la SAMs est envisageable.

Il est à noter que l'on observe également une diminution du pic à 88 meV et à 362 meV qui sont des signatures principalement attribuées aux groupements CH_2 de la chaîne alkyle. Ce phénomène peut être dû à la diffusion de molécules d'eau dans l'échantillon ou encore à une désorganisation de la surface par ces dernières. En effet, si les molécules d'eau interagissent préférentiellement avec les fonctions $COOH$ alors elles perturbent le réseau de liaisons H entre fonctions $COOH$ voisines et modifient ainsi la structure initiale de la SAM.

4.2.4 Dépôts successifs d'eau : courbe de calibration

Afin de caractériser l'influence de la quantité d'eau déposée sur les interactions avec les fonctions terminales acides carboxyliques, des dépôts successifs sont effectués selon la méthodologie expliquée à la section 4.2.1. Les différentes couches d'eau sont déposées les unes par dessus les autres et non pas sur une SAM nue (après chauffage et désorption de l'eau) ou neuve. L'objectif est de réduire au maximum les manipulations de l'échantillon qui prennent plusieurs dizaines de minutes voire quelques heures selon les opérations. Cette méthode permet d'atteindre des dépôts importants en un temps relativement court mais engendre des incertitudes de plus en plus grandes sur la quantité déposée. Après chaque dépôt d'eau, on redescend l'échantillon dans le HREELS afin d'obtenir un spectre de perte d'énergie (Fig.4.2.5). Il est à noter que les plus faibles dépôts sont réalisés en premier, c'est-à-dire aux temps courts. D'après le paragraphe 4.3.3, en 1h on déposerait 0,006 L d'eau à cause du vide résiduel. Cette quantité d'eau résiduelle reste négligeable par rapport aux dépôts effectués.

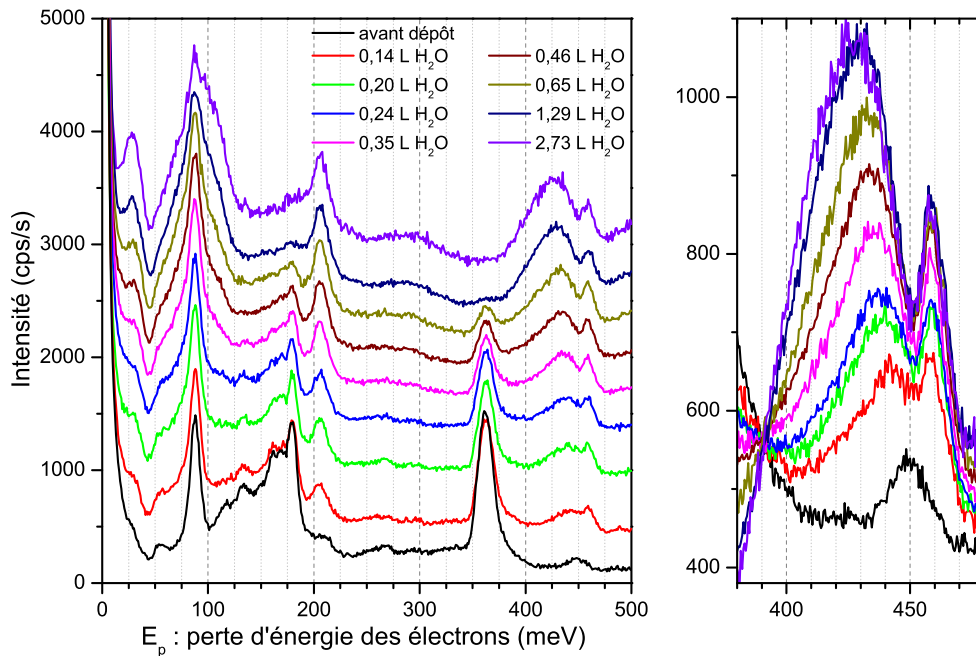


FIGURE 4.2.5 : Spectres de pertes d'énergie ($E_0 = 6$ eV ; $\Delta E_{FWHM} \sim 7$ meV, $T \sim 28$ K) pour différentes quantités d'eau déposées sur un échantillon acide. À gauche : spectres entiers et décalés arbitrairement verticalement pour plus de clarté. À droite : spectres non décalés, zoomés sur la région (380 - 480 meV).

Sur la figure 4.2.5, on constate que la signature de l'eau augmente peu à peu en même temps que le spectre propre à la SAM de MUA disparaît. Cela est dû à la profondeur de sonde des électrons en HREELS. Ceux qui diffusent plus en profondeur ont une probabilité plus faible d'être collectés en sortie du HREELS. Sur le graphe de gauche, les spectres sont volontairement décalés verticalement pour plus de clarté contrairement à ce qui est fait sur celui de droite. Ce dernier graphe permet de mettre en évidence un déplacement du pic large vers les pertes d'énergie plus petites tandis que le pic fin à 459 meV reste fixe. Ce déplacement sera utilisé pour quantifier la

quantité d'eau déposée grâce à la position précise de ce pic. On constate que toutes les courbes se croisent en un point particulier à 390 meV dont nous ne savons pas expliquer la présence.

4.2.4.1 Caractérisation du double pic et courbe de calibration

Nous avons cherché à mieux caractériser ce double pic en faisant le choix d'une procédure systématique. Tout d'abord, on remarque sur la figure 4.2.5 que le spectre avant dépôt présente déjà un pic dans la région qui nous intéresse (380 - 480 meV). Ce pic à 450 meV correspond principalement à la perte multiple $\nu(\text{CH}_2)$ à 362 meV (Tab.4.1) et pointe entre les deux pics de l'eau. Pour s'affranchir de la contribution de ce pic et donc de la SAM, j'ai au préalable fait une renormalisation du spectre avant dépôt en superposant son pic des $\nu(\text{CH}_2)$ à 362 meV avec celui du spectre après dépôt considéré. Ce spectre normalisé avant dépôt est alors soustrait au spectre après dépôt considéré : on obtient le spectre corrigé et assimilé à la contribution du dépôt d'eau. Cette manipulation est effectuée tant que la surface de MUA reste visible au HREELS (typiquement pour des couches d'eau inférieures à 1 L).

Une fois ce traitement réalisé, j'ai ajusté les spectres corrigés obtenus après dépôt par la méthode des moindres carrés (fit) en utilisant deux gaussiennes et en fixant le sommet de la seconde à 459 meV. Quelques exemples sont donnés sur la figure 4.2.6.

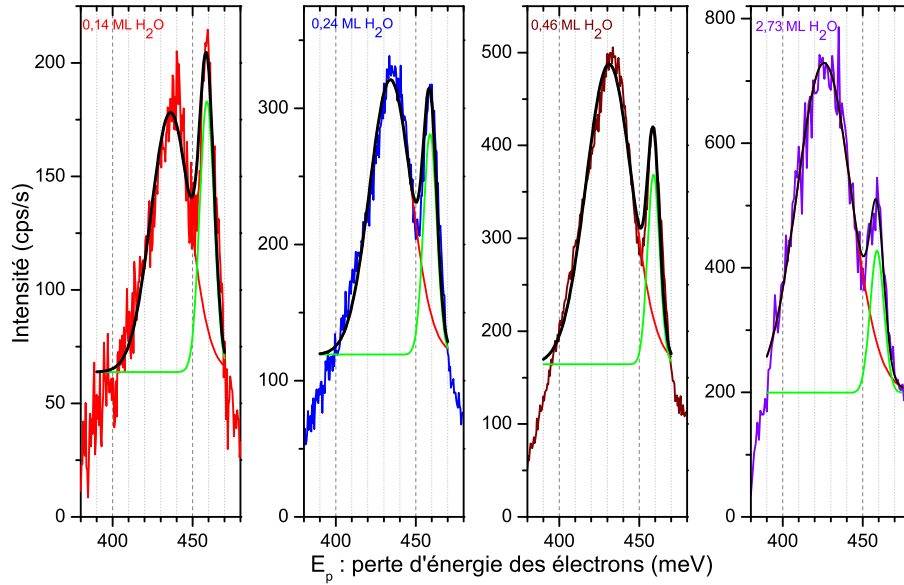


FIGURE 4.2.6 : Spectres de pertes d'énergie corrigés ($E_0 = 6$ eV ; $\Delta E_{\text{FWHM}} \sim 7$ meV) zoomés dans la région (380 - 480 meV) pour différentes couches d'eau déposées sur un échantillon acide avec ajustements effectués entre 390 - 470 meV.

Les positions des sommets de chaque pic large sont relevées. J'ai effectué ces fits pour toute une série de SAMs avec dépôt d'eau afin d'en extraire une courbe de calibration (Fig. 4.2.7). On observe que le pic des $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$ se décale vers les plus basses pertes d'énergie en fonction de la couche d'eau déposée jusqu'à atteindre une valeur asymptotique. Les données expérimentales ne peuvent pas être ajustées par une simple exponentielle (Fig. 4.2.7 haut). Par contre, les données expérimentales

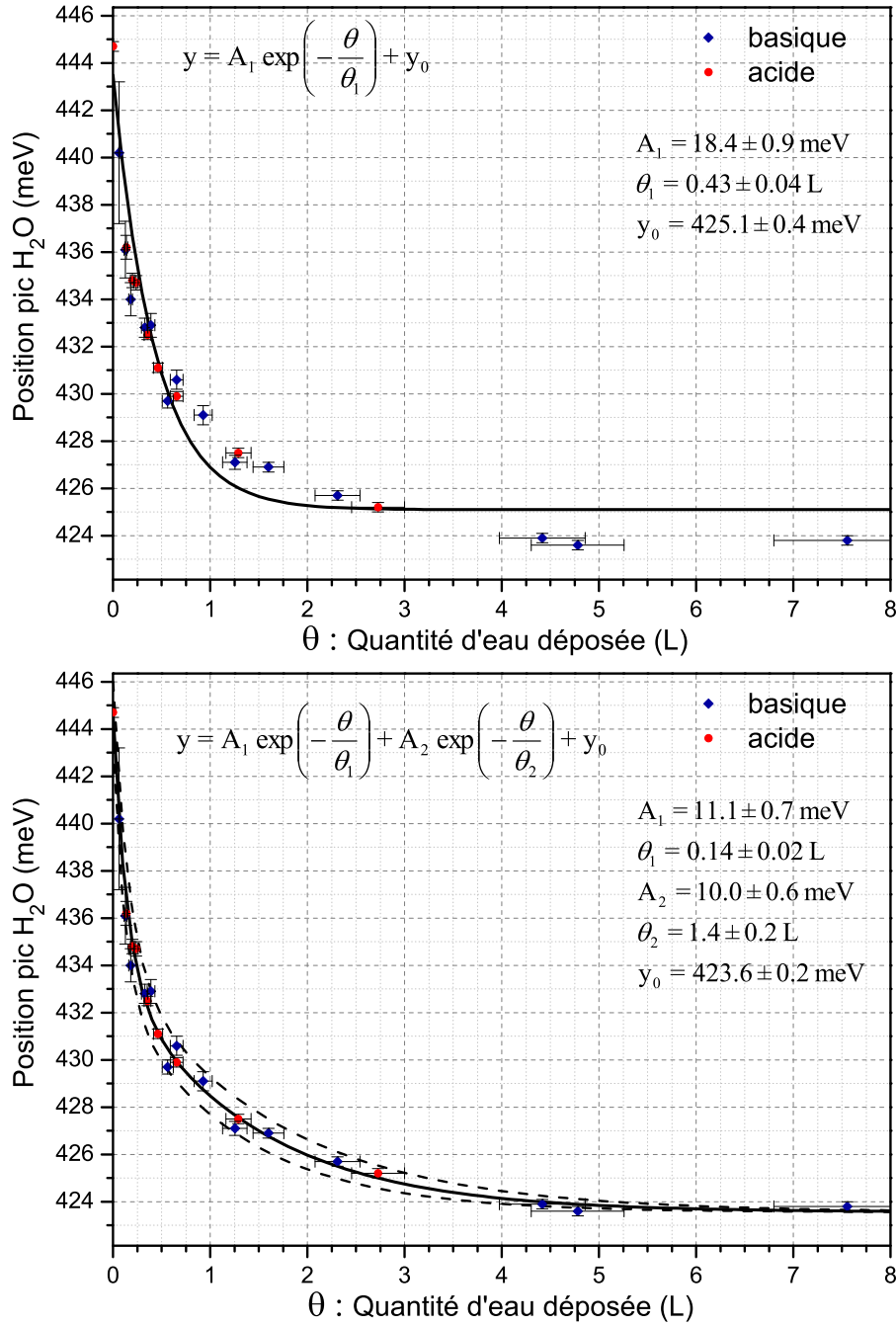


FIGURE 4.2.7 : Courbe de calibration : données expérimentales représentant la position du pic caractéristique de l'eau $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$ en fonction de la couche d'eau déposée θ . En haut : fit par une seule exponentielle. En bas : fit par une double exponentielle. La courbe en noir représente l'approximation effectuée alors que les deux courbes en pointillés marquent les allures extrêmes de cette approximation en prenant en compte les incertitudes statistiques sur les paramètres.

sont parfaitement modélisées par une somme de deux exponentielles. Il s'agit d'une loi empirique décrivant l'évolution de la position centrale moyenne du pic attribué à $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$ en fonction de la quantité d'eau déposée. Les deux lois exponentielles sont caractérisées par des facteurs d'intensité A_i comparables et des couvertures caractéristiques θ_i très différentes. On suppose que la première loi décrit l'interaction des premières molécules d'eau déposées avec la SAM de MUA « nue ». Les molécules d'eau ensuite déposées interagissent principalement avec des molécules d'eau déjà adsorbées et non avec les fonction terminales COOH de la SAM. La deuxième loi décrirait donc le dépôt des molécules d'eau sur elle-même. Ces expériences ont été réalisées sur des échantillons à la fois acides et basiques. On peut constater que la tendance obtenue est indépendante du type d'échantillon étudié. Les SAMs acide COOH et basique COO^- sont équivalentes lorsqu'elles interagissent avec des molécules d'eau.

Cette courbe nous permet de déterminer rapidement la quantité d'eau présente en surface (en quantité sub-monocouche!) juste en relevant la position d'un pic vibrationnel HREELS. Cette courbe a l'avantage de ne pas dépendre des conditions expérimentales. Elle est donc réutilisable pour n'importe quel échantillon de MUA et pour n'importe quels paramètres de réglages du spectromètre HREELS dans le domaine où le HREELS est sensible aux taux de couverture, c'est-à-dire en dessous d'environ 1,25 L.

4.2.4.2 Aire sous les courbes des modes de vibration correspondant à $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ et à $\nu(\text{CH}_2)_{\text{MUA}}$

Afin d'aller vers une étude quantitative de ces résultats expérimentaux, il faut considérer une grandeur a priori proportionnelle à la quantité d'espèces contribuant. Ensuite, un modèle standard de croissance de couche pourra être utilisé. Nous avons choisi d'évaluer l'aire sous les massifs des pertes d'énergie correspondant aux modes de vibration $\nu(\text{CH}_2)_{\text{MUA}}$ (associé à la SAM de MUA) et $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ (associé à l'eau déposée). L'intensité du signal HREELS et donc ces aires seraient directement proportionnelles aux nombres de molécules de MUA sondées ainsi qu'à la quantité d'eau déposée. Ceci est valable si on fait l'hypothèse que les groupements OH et CH_2 contribuent tous de la même manière, quelle que soit par exemple leur profondeur par rapport à l'interface vide/échantillon. Cette étude quantitative en HREELS est délicate. Nous avons alors fait une étude systématique afin de déterminer ces aires.

- Les spectres HREELS après chaque dépôt d'eau ont été enregistrés avec les mêmes réglages du spectromètre : les intensités relatives des pics sont donc comparables (aux variations de réflectivité près).
- Pour le calcul de l'aire sous les $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$: j'ai utilisé les spectres corrigés déterminés afin d'obtenir la position du pic large de l'eau (sec.4.2.4.1). L'aire sous la courbe est calculée entre 390 meV (point isobestique) et 475 meV. Chaque aire ainsi déterminée est normalisée par l'aire du plus grand dépôt, représentatif d'une surface complètement recouverte (100 % d'eau sur la surface, CH_2 inaccessibles).
- Pour le calcul de l'aire sous les $\nu(\text{CH}_2)_{\text{MUA}}$: j'ai utilisé les spectres obtenus après dépôt auxquels j'ai soustrait le fond continu entre [345 - 390 meV]. L'aire sous la courbe est déterminée dans cette même gamme d'énergie. Pour chaque échantillon, cette aire obtenue est normalisée par celle déterminée avant dépôt

d'eau, représentative d'une surface « nue » (100 % de surface libre, CH_2 sondés). Dans ce cas, on néglige la contribution sous-jacente des $\nu(\text{OH})_{\text{liée, COOH}}$ qui sont de faibles intensités dans un domaine très étalé.

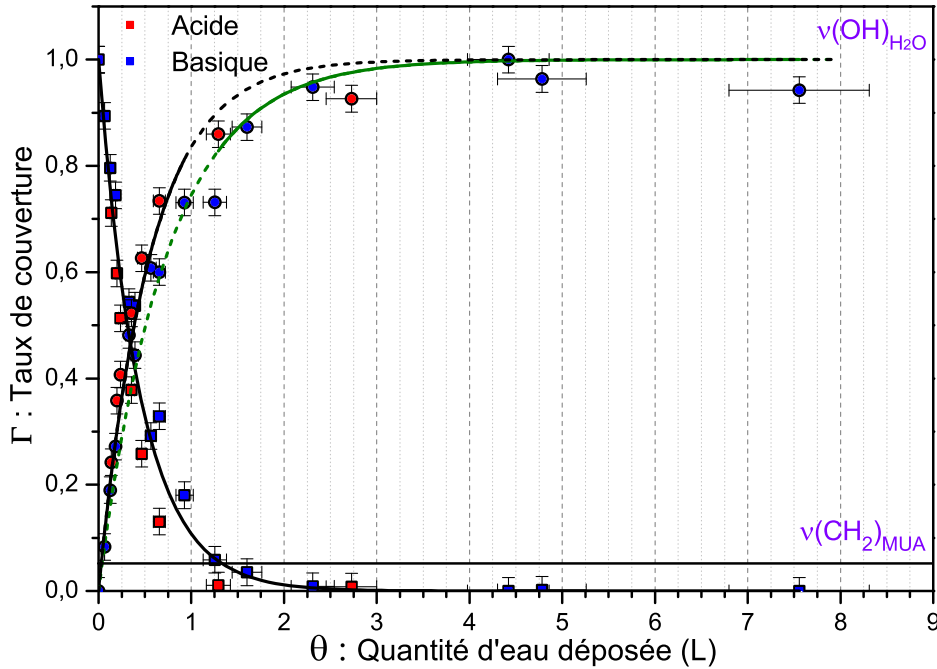


FIGURE 4.2.8 : Taux de couverture Γ du point de vue de l'eau et de la SAM (assimilé à l'aire normalisée sous les massifs attribués aux vibrations des $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ et des $\nu(\text{CH}_2)_{\text{MUA}}$ respectivement) en fonction de la quantité d'eau θ en Langmuir (L).

On obtient alors les aires normalisées Γ (et donc des % de couverture de la SAM de MUA par l'eau) en fonction de la quantité d'eau déposée θ (Fig.4.2.8). On retrouve le résultat observé qualitativement : lorsque la quantité d'eau augmente θ , le taux de couverture Γ du point de vue de la SAM diminue alors que celui du point de vue de l'eau augmente. De plus, on constate que :

- les deux courbes se croisent à 47 % (soit quasiment à 50 %) à bas dépôt $\theta \sim 0,35$ L. Cela renforce l'idée que dans un premier temps on dépose une molécule d'eau par fonction terminale COOH (sec.4.2.3). De plus, dès qu'une molécule d'eau est collée sur la surface, elle « masque » la signature vibrationnelle des $\nu(\text{CH}_2)_{\text{MUA}}$. La spectroscopie HREEL semble donc n'être sensible qu'à une couche d'eau déposée ;
- il y a extinction du signal des $\nu(\text{CH}_2)_{\text{MUA}}$ pour $\theta > \sim 1,25$ L. La surface de MUA serait donc complètement recouverte pour $\theta \sim 1,25$ L ;
- le signal des $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ sature et tend vers 1. On ne sonde donc bien qu'une épaisseur donnée d'eau. Cependant, ce signal ne sature pas à $\theta \sim 1,25$ L, mais plutôt pour une valeur de $\theta \sim 2,5$ L. Ce décalage nous suggère qu'il y a un changement de densité : on tend alors vers un régime d'eau poreuse amorphe caractéristique des grands dépôts d'eau. La densité de cette glace amorphe est bien différente de celle de la glace d'eau déposée à bas dépôt imposée par la densité de fonction terminale COOH .

Dans beaucoup de situations, la structure de la mono-couche d'eau adsorbée à l'interface est contre intuitive à cause de l'équilibre délicat entre les interactions eau-eau et eau-interface [106]. Pour les faibles dépôts, l'eau aurait donc tendance à inter-agir préférentiellement avec les fonctions COOH de la SAM. La SAM joue un rôle prédominant dans la configuration du dépôt d'eau initial. Puis, il y a un régime transitoire où l'eau est déposée sur elle même. Au final l'interaction prédominante est alors l'interaction eau-eau ce qui mène à la formation d'une glace amorphe poreuse représentative des grands dépôts [107].

Densité de la mono-couche saturée influencée par la présence de la SAM

Il est possible de modéliser l'adsorption des molécules d'eau sur la surface par le modèle d'adsorption de Langmuir dans le cas non dissociatif (c'est le plus simple modèle dans le cas d'adsorption de molécules en surface).

Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses [70] :

- l'adsorption est limitée à une couche saturée sondée. C'est-à-dire que si une molécule d'eau se physisorbe sur une molécule d'eau déjà déposée l'intensité du signal n'est pas modifiée ;
- tous les sites d'adsorption sont équivalents ;
- seulement une molécule peut résider dans un site d'adsorption.

On évalue ainsi la couverture complète en molécules d'eau de la surface en fonction du temps :

$$\frac{dN_{H_2O}}{dt} = F S \left(\frac{N_{0,H_2O} - N_{H_2O}}{N_{0,H_2O}} \right) \quad (4.2.2)$$

avec N_{H_2O} la densité surfacique d'eau (molécules.cm⁻²) déposée à un instant t , N_{0,H_2O} la densité d'une couche saturée d'eau (molécules.cm⁻²), F le flux de molécules d'eau (molécules.cm⁻².s⁻¹) (sec.4.2.2) et S le coefficient de collage. L'expression dans la parenthèse correspond donc à la probabilité de trouver un site libre pendant l'adsorption.

En intégrant l'équation 4.2.2, on en déduit que :

$$N_{H_2O} = N_{0,H_2O} \left(1 - \exp \left(\frac{-S F t}{N_{0,H_2O}} \right) \right) = N_{0,H_2O} \left(1 - \exp \left(\frac{-S \alpha K \theta}{N_{0,H_2O}} \right) \right)$$

Cette relation est directement reliée à la couche d'eau déposée θ car d'après la section 4.2.2 $\theta = P_{lue} \times t = \frac{F \times t}{\alpha K}$, donc

$$N_{H_2O} = N_{0,H_2O} \left(1 - \exp \left(\frac{-\theta}{\theta_{lim,H_2O}} \right) \right)$$

$$\text{avec } \theta_{lim,H_2O} = \frac{N_{0,H_2O}}{\alpha K}$$

tel que $K = 4,8 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻².s⁻¹.(10⁻⁶.Torr)⁻¹ (sec.4.2.2) et en faisant l'hypothèse que le coefficient de collage S est égal à 1 (hypothèse justifiée étant donné que l'on adsorbe de l'eau à 28 K [96], sec.4.2.1).

On obtient exactement le même genre d'équation si on se place du point de vue de la SAM de MUA et de la disparition de sa signature vibrationnelle lors de sa couverture par l'eau :

$$\frac{dN_{\text{MUA}}}{dt} = -F S \left(\frac{N_{\text{MUA}}}{N_{0,\text{MUA}}} \right) \Rightarrow N_{\text{MUA}} = N_{0,\text{MUA}} \exp \left(\frac{-S F t}{N_{0,\text{MUA}}} \right) = N_{0,\text{MUA}} \exp \left(\frac{-\theta}{\theta_{\text{lim},\text{MUA}}} \right)$$

$$\text{avec } \theta_{\text{lim},\text{MUA}} = \frac{N_{0,\text{MUA}}}{\alpha K}$$

N_{MUA} étant la densité surfacique de la SAM de MUA encore visible en HREELS à un instant t , $N_{0,\text{MUA}}$ la densité de la SAM de MUA nue.

En faisant l'hypothèse que l'aire normalisée Γ déterminée expérimentalement sous le pic attribué à $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ (respectivement à $\nu(\text{CH}_2)_{\text{MUA}}$) est directement proportionnelle aux rapports des grandeurs $\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{0,\text{H}_2\text{O}}}$ (respectivement $\frac{N_{\text{MUA}}}{N_{0,\text{MUA}}}$) représentatives du taux de recouvrement de l'eau, on peut ajuster les données expérimentales de la figure 4.2.8 par les expressions du modèle d'adsorption de Langmuir :

$$\Gamma = 1 - \exp \left(\frac{-\theta}{\theta_{\text{lim},\text{H}_2\text{O}}} \right) = \exp \left(\frac{-\theta}{\theta_{\text{lim},\text{MUA}}} \right) \quad (4.2.3)$$

Nous avons observé que le taux de recouvrement en eau du point de vue des $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ avait un comportement différent à bas et à haut dépôt. A bas dépôt (paramètre ajusté sur $[0 - 0,93]$ L), le paramètre d'ajustement vaut : $\theta_{\text{lim},\text{H}_2\text{O},\text{bas}} = 0,55 \pm 0,02$ L. A haut dépôt (paramètre ajusté sur $[1,29 - 7,60]$ L), ce paramètre d'ajustement vaut : $\theta_{\text{lim},\text{H}_2\text{O},\text{haut}} = 0,73 \pm 0,06$ L. Du point de vue des $\nu(\text{CH}_2)_{\text{MUA}}$, le signal est quasi nul pour des dépôts supérieurs à 1,25 L. Le domaine de fit importe donc peu. Le paramètre de l'ajustement vaut $\theta_{\text{lim},\text{MUA}} = 0,45 \pm 0,02$ L.

Les valeurs de $\theta_{\text{lim},\text{H}_2\text{O},\text{bas}}$ et $\theta_{\text{lim},\text{MUA}}$ sont identiques (0,5 L à 10 % près). On retrouve le fait qu'à bas dépôt on dépose quasiment une molécule d'eau par MUA et donc par fonction terminale acide carboxylique. Cette information se retrouve graphiquement car les courbes se croisent à 50 % du taux de recouvrement en eau. On a donc une même vitesse de dépôt de couverture en eau que de disparition de la SAM : cela suppose que l'on forme peu de petits « amas ».

De ces valeurs d'ajustement, on va pouvoir en déduire, de deux façon différentes, le facteur de calibration α de la jauge de mesure de pression (en gardant en mémoire que $K = 4,8 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻².s⁻¹.(10⁻⁶.Torr)⁻¹) :

- grâce à $\theta_{\text{lim},\text{MUA}} = \frac{N_{0,\text{MUA}}}{\alpha K}$. D'après Schreiber et al. [32] une molécule thiolée aliphatique (terminée par un groupement carboxyle ou non) occupe une surface moyenne de 21,6 Å² au sein d'une SAM, ce qui correspond à une densité surfacique de molécules de $N_{0,\text{MUA}} = 4,6 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻². On évalue alors le facteur de calibration : $\alpha = 2,1 \pm 0,1$;
- grâce à $\theta_{\text{lim},\text{H}_2\text{O},\text{haut}} = \frac{N_{0,\text{H}_2\text{O amorphe}}}{\alpha K}$. Dans le régime des hauts dépôts et d'après nos conditions expérimentales, on tend vers une glace amorphe poreuse (sec.4.2.1) tel que $N_{0,\text{H}_2\text{O amorphe}} = 7,4 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻². On évalue alors le facteur de calibration : $\alpha = 2,1 \pm 0,2$.

Par deux méthodes complètement différentes, on détermine la même valeur pour α . Cela conforte la valeur obtenue. Étant donné que $P = \alpha P_{\text{lue}}$, cette valeur suggère que la lecture de la jauge sous estime d'un facteur 2 la pression réelle présente dans l'enceinte. Ceci n'est pas si étonnant car la mesure de basse pression ($< 10^{-9}$ mbar) dans une enceinte est très délicate et dépend de beaucoup de paramètres tels que [108, 109] :

- le changement de température par rapport à la température ambiante lors de l'introduction d'un gaz ;
- la conductance du tube de mesure de la jauge en comparaison à la vitesse de pompage ;
- la distribution non uniforme de la pression à l'intérieur de la chambre ;
- la structure et la composition de l'électrode de surface de la jauge car le rendement des électrons secondaires sur le collecteur change avec la composition de la surface ;
- le traitement et l'historique de la jauge.

Tous ces paramètres ont tendance à sous estimer la valeur lue de la pression par rapport à la valeur mesurée par la jauge. De plus, les fabricants de jauge les calibrent par rapport au diazote. Cette calibration donne une pression précise à 10 % pour l'azote mais pour les autres gaz la précision est encore moins bonne. Le facteur de calibration (facteur de 1,1 pour l'eau, sec.4.2.1) appliqué pour les autres gaz n'est lui aussi précis qu'à 10 - 20%.

De la valeur de $\theta_{\text{lim,H}_2\text{O,bas dépôt}}$ et en connaissant la valeur de α , on va pouvoir en déduire la densité surfacique de la glace d'eau dans le premier régime. En effet,

$$\theta_{\text{lim,H}_2\text{O,bas dépôt}} = \frac{N_{0,\text{H}_2\text{O}, 1\text{er régime}}}{\alpha K}, \text{ d'où}$$

$$N_{0,\text{H}_2\text{O}, 1\text{er régime}} = 5,5 \pm 0,7 \cdot 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-2}.$$

On observe que $N_{0,\text{H}_2\text{O}, 1\text{er régime}} \approx N_{0,\text{MUA}}$. La valeur de $N_{0,\text{H}_2\text{O}, 1\text{er régime}}$ donne le nombre de molécules d'eau nécessaire pour atteindre la completion de la première couche d'eau qui est donc inférieure à celle de la glace amorphe.

Les deux valeurs de dépôts limites à bas et haut dépôt ($\theta_{\text{lim,H}_2\text{O,haut dépôt}}$ et $\theta_{\text{lim,H}_2\text{O,bas dépôt}}$, Fig.4.2.8) valident la proposition de deux régimes différents pour les dépôts d'eau (sec.4.2.4.1). Le premier régime est l'adsorption des molécules d'eau, pour les faibles dépôts d'eau, préférentiellement sur les SAMs de MUA même si la température de dépôts vaut 28 K. Ce premier régime est confirmé par les valeurs similaires de $N_{0,\text{H}_2\text{O}, 1\text{er régime}}$ et de $N_{0,\text{MUA}}$. Le second régime est l'adsorption des molécules d'eau sur elles-même, pour les plus grands dépôts.

4.2.5 Conclusion intermédiaire

En résumé, en dessous des dépôts valant $\theta \sim 1,25$ L, on a pu observer, grâce à la sensibilité de la spectroscopie HREEL, la formation de la couche d'eau qui est sur la voie de sa complétion.

En utilisant toutes les données déterminées expérimentalement (position du pic large de l'eau et aire normalisée), il est possible de combiner les figures 4.2.7 et 4.2.8 pour en déduire une aire normalisée (et donc un taux de recouvrement Γ d'une SAM de MUA) en fonction de la position d'un pic (Fig.4.2.9). Par exemple, sur

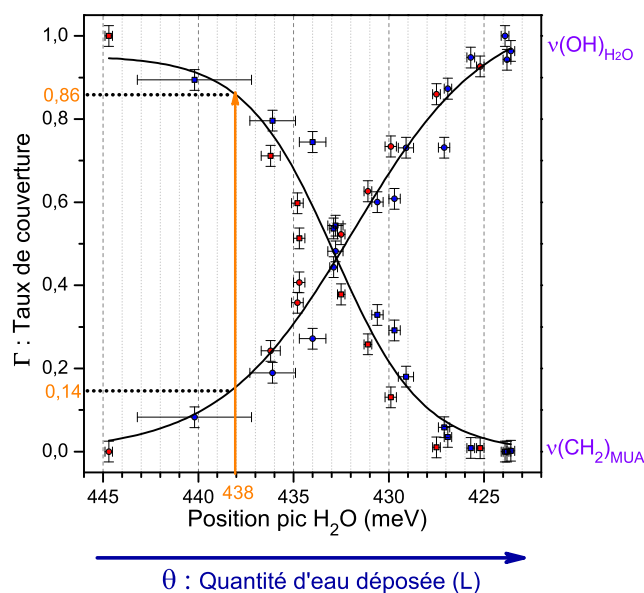


FIGURE 4.2.9 : Détermination d'un taux de recouvrement en fonction de la position d'un pic en HREELS.

un échantillon où l'on ne connaît pas la quantité d'eau déposée, si on mesure une position du pic de l'eau à 438 meV alors on sait que l'on a $\sim 86\%$ des sites des molécules de MUA (et donc des COOH) qui sont libres et que le taux de remplissage est de $\sim 14\%$.

Même à 28 K, nous avons montré que les molécules d'eau interagissent préférentiellement avec les fonctions terminales COOH de la SAM de MUA et non entre elles. La morphologie de la première couche d'eau est donc guidée par celle de la SAM. Cette première couche d'eau (qui n'est définitivement pas une mono-couche) a été étudiée par une loi empirique et une loi quantitative. Une méthode efficace et rapide pour quantifier le taux de couverture a été mise en œuvre (Fig.4.2.9). Cette méthode n'a pas d'équivalent dans les autres spectroscopies vibrationnelles telles que la spectroscopie infra-rouge. Elle peut être utilisée pour étudier d'autres surfaces aussi bien hydrophiles qu'hydrophobes.

4.3 Réactivité induite par impacts d'électrons à 1 eV

Les études précédemment menées pendant mon stage de master 1 [45] ont conduit à mettre en évidence la présence d'un processus résonnant pour une énergie incidente des électrons $E_i = 1$ eV. Lors d'irradiations à cette énergie et à température ambiante, il a été observé par spectrométrie de masse la désorption d'eau (H_2O), de dioxyde de carbone (CO_2) et de monoxyde de carbone (CO) mais pas de fragments de (CH_x) [45, 110]. Les irradiations menées alors à $T \sim 40$ K (avec l'ancien cryostat à hélium liquide) ont confirmé, sous irradiation à $E_i = 1$ eV, la formation d'eau et de dioxyde de carbone par spectroscopie HREEL mais pas de monoxyde de carbone, ce dernier ne se condensant que pour des températures inférieures. Le principe de ces deux types d'expériences est explicité à la figure 4.3.1. L'objectif ici est de se focaliser sur la formation d'eau et d'utiliser la méthodologie précédemment décrite (sec.4.2) afin d'expliciter une tentative délicate d'évaluation de section efficace de

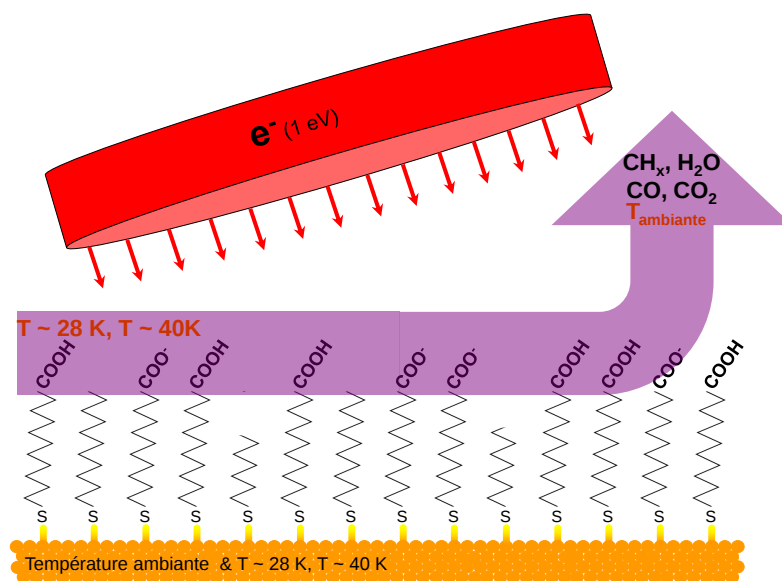


FIGURE 4.3.1 : Schéma de principe : les fragments formés sous irradiation à température ambiante sont détectés dans le vide de l'enceinte, les fragments formés sous irradiation à froid ($T \sim 40$ K ou $T \sim 28$ K) restent physisorbés sur la surface et sont caractérisés par HREELS.

formation d'eau à 1 eV.

Par ailleurs, les énergies d'excitation $E_{\text{exc}} \approx 6,3$ eV et d'ionisation $E_{\text{ion}} \approx 8,4$ eV de la molécule en phase gaz ont été déterminées par des calculs de DFT (Density Fonctionnal Theory) (sec.2.5). Ainsi, nous savons que le seul processus dissociatif possible (par opposition à l'excitation vibrationnelle) est l'attachement électronique dissociatif (AED) lors d'une irradiation à 1 eV (sec.1.1).

4.3.1 Réactivité à température ambiante sur une SAM de MUA acide

Dans un premier temps, on choisit d'irradier un échantillon acide à température ambiante en positionnant le canon à 1 cm de l'échantillon, pour une aire d'irradiation $A = 0,3 \pm 0,1$ cm². L'irradiation a duré 90 minutes avec un courant asymptotique de $I \simeq 0,22$ μ A pour une dose totale de $N_{e^- \text{ reçus par la surface}} = 9,0 \times 10^{15}$ e⁻. Cette dose est estimée par la méthode décrite précédemment (sec.2.2.2.2) en utilisant les valeurs du courant au cours du temps enregistrées dans un fichier par LabVIEW. Des spectres de pertes d'énergie sont alors obtenus avant et après irradiation afin de mettre en évidence de possibles changements (Fig.4.3.2).

La première constatation est que le fond continu est plus haut après irradiation. Cela peut être dû à une désorganisation partielle de la surface et à la présence de charge après irradiation. L'allure générale des pics principalement attribués aux chaînes alkyles n'est pas changée sensiblement. Néanmoins, le spectre obtenu après irradiation présente, en intensité relative, deux modifications majeures pour deux valeurs différentes de pertes d'énergie (pointées par des flèches). D'après la Table 4.1,

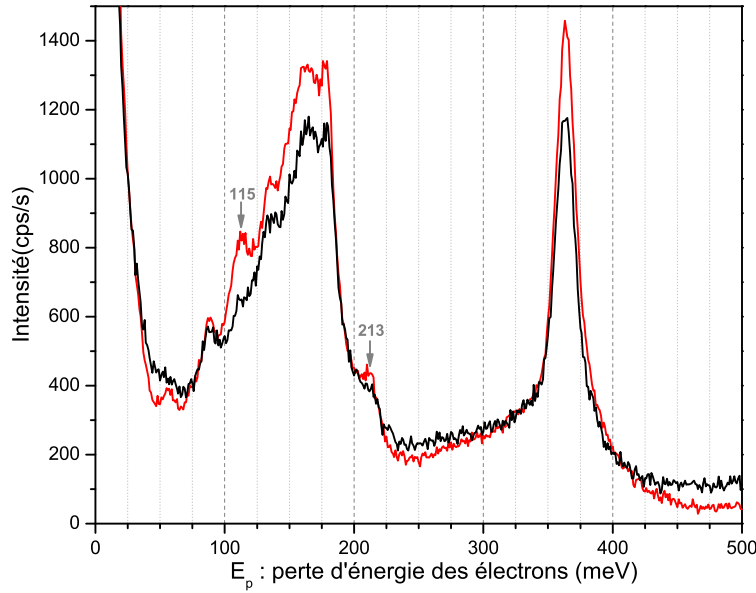


FIGURE 4.3.2 : Spectres de pertes d'énergie ($E_0 = 6$ eV ; $\Delta E_{FWHM} \approx 7$ meV) **avant** et **après** une irradiation de 90 minutes à 1 eV à température ambiante sur un échantillon acide d'une SAM de MUA (dose : $N_{e^- \text{ reçus par la surface}} = 9,0 \times 10^{15} e^-$).

la forte diminution des pics pour ces deux valeurs montre que l'irradiation détruit les groupements carboxyles terminaux puisque la perte à 115 meV correspond aux liaisons hydrogènes entre groupements voisins et celle à 213 meV à l'élongation des liaisons (C=O). Ainsi on retrouve le résultat publié [45] : l'attachement électronique à 1 eV est sélectif par rapport à la fonction terminale acide et mène à sa transformation. Par contre la nature chimique des groupes partants après irradiation ne peut pas être déduite du spectre vibrationnel.

4.3.2 Réactivité à 28 K

4.3.2.1 Étude menée sur une SAM de MUA acide

Sur un nouvel échantillon acide, on refait une expérience d'irradiation mais cette fois en se plaçant non plus à température ambiante mais à 28 K grâce au cryostat à circuit fermé d'hélium gazeux (sec.2.1.2). Désormais, les fragments produits lors de l'irradiation restent physisorbés sur l'échantillon. Il est donc possible de voir les signatures vibrationnelles de ces fragments par spectroscopie HREEL. Comme précédemment, on réalise un spectre de pertes d'énergie avant et après irradiation (Fig.4.3.3). L'irradiation a été effectuée à 1 cm de la surface ($A = 0,3 \pm 0,1 \text{ cm}^2$) et a duré 5h avec un courant asymptotique $I \simeq 0,20 \mu\text{A}$ pour une dose totale de $N_{e^- \text{ reçus par la surface}} = 2,1 \times 10^{16} e^-$.

Le spectre après irradiation possède un pied plus grand, certainement dû à la charge restante après irradiation. Comme lors de l'irradiation à température ambiante, on remarque la disparition du pic à 115 meV (sec.4.3.1), ainsi que la diminution du pic à 213 meV masquée par l'augmentation du pic à 206 meV. Par ailleurs, de nouvelles signatures pouvant être attribuées aux fragments créés apparaissent. Les spectres de pertes d'énergie enregistrés pour des films multicouches purs de

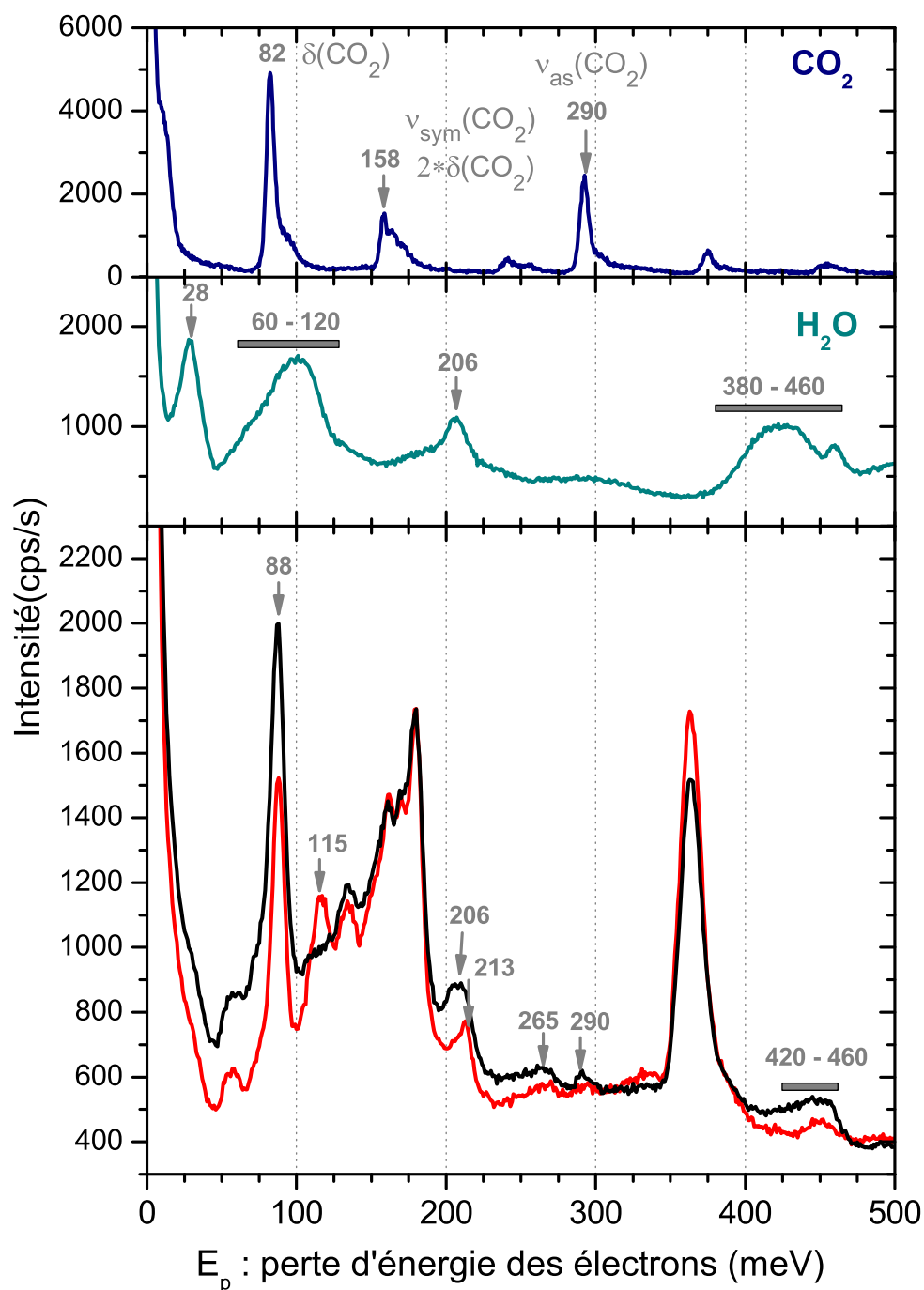


FIGURE 4.3.3 : Spectres de pertes d'énergie ($E_0 = 6$ eV ; $\Delta E_{\text{FWHM}} \approx 6$ meV) **avant** et **après** une irradiation de 5 heures à 1 eV à 28 K sur un échantillon d'une SAM de MUA acide (dose : N_{e^-} reçus par la surface = $2,1 \times 10^{16}$). Les deux autres spectres en bleu sont respectivement ceux de glaces multicouches d'eau et de dioxyde de carbone pures condensées sur une plaque d'or [45].

dioxyde de carbone (CO_2) et d'eau (H_2O) permettent d'identifier deux de ces fragments. Après irradiation, l'élargissement et l'augmentation du fond continu du pic à 88 meV, l'apparition d'un pic à 206 meV et la présence du massif large dans la région 420 - 460 meV sont des signatures de l'eau. Une nouvelle contribution visible à 290 meV est attribuée à une signature caractéristique du dioxyde de carbone : $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ [27]. On retrouve bien ce qui avait déjà été observé auparavant pour de telles irradiations.

Néanmoins, les températures atteintes sont désormais plus basses (28 K au lieu de 40 K). À cette nouvelle température, le monoxyde de carbone (CO) ne désorbe pas mais reste lui aussi physisorbé sur l'échantillon sous forme de glace. D'après le NIST [111], on sait que pour le monoxyde de carbone : $\omega_e = 2169,81 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_e x_e = 13,29 \text{ cm}^{-1}$. On peut en déduire une valeur attendue de la transition fondamentale $\Delta v = 1$ de ce mode : $G(1) - G(0) = \omega_e - 2 \omega_e x_e = 265,7 \text{ meV}$. La perte d'énergie de 265 meV correspond donc à l'élongation du monoxyde de carbone $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [111], confirmant ainsi la production des trois fragments CO_2 , H_2O et CO.

4.3.2.2 Étude menée sur une SAM de MUA basique

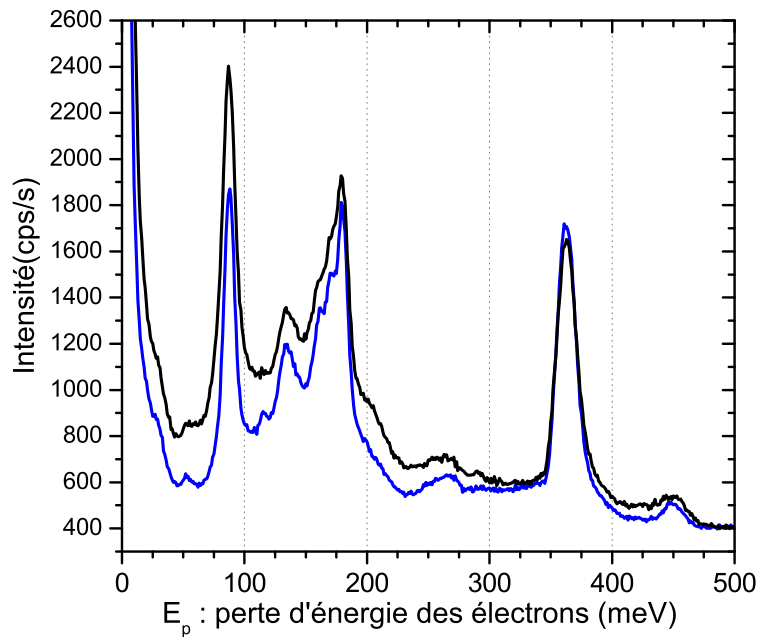


FIGURE 4.3.4 : Spectres de pertes d'énergie ($E_0 = 6 \text{ eV}$; $\Delta E_{\text{FWHM}} \approx 8 \text{ meV}$) **avant** et **après** une irradiation de 5 heures à 1 eV à 28 K sur un échantillon d'une SAM de MUA basique (dose : $N_{\text{e}^- \text{ reçus par la surface}} = 2,8 \times 10^{16}$).

On refait la même expérience d'irradiation mais cette fois-ci sur un échantillon basique. Comme précédemment, on réalise un spectre de pertes d'énergie avant et après irradiation (voir Fig. 4.3.4). L'irradiation a été effectuée à 1 cm de la surface ($A = 0,3 \pm 0,1 \text{ cm}^2$) et a duré 5h avec un courant asymptotique $I \simeq 0,21 \mu\text{A}$ pour une dose totale de $N_{\text{e}^- \text{ reçus par la surface}} = 2,8 \times 10^{16} \text{ e}^-$.

On constate, comme pour l'irradiation de la SAM de MUA acide, que le spectre après irradiation possède un pied plus grand. L'allure générale des pics n'est cependant pas sensiblement changée. Malgré une dose d'irradiation du même ordre de

grandeur que celle pour l'irradiation de la SAM acide, on observe très peu de fragments d'eau et de fragments de dioxyde de carbone. Pour le monoxyde de carbone, c'est difficile à dire puisque la perte caractéristique de CO à 265 meV tombe dans le massif [248 - 275] correspondant à la perte multiple $88 + [160 - 187]$ meV. La réactivité induite à 1 eV est donc spécifique de la fonction terminale acide carboxylique et la présence de l'hydrogène dans cette fonction semble primordiale.

4.3.2.3 Hypothèses de mécanisme pour former les fragments observés

La description d'un mécanisme proposant la formation de ces espèces est difficile à cause des multiples partenaires impliqués (deux fonctions COOH sont au minimum nécessaires pour former une molécule d'eau). On peut cependant émettre des hypothèses sur les transformations des fonctions carboxyles terminales induites par irradiation (Fig.4.3.5) :

- réactivité totale de la fonction COOH laissant uniquement la chaîne alkyle. Avec deux fonctions COOH il est possible stoechiométriquement de former une molécule d'eau, de CO et de CO₂ ;
- réactivité partielle menant à la désorption d'une molécule d'eau et à la formation de la fonction COO⁻ stabilisée par délocalisation des électrons ;
- réactivité partielle menant à la désorption d'une molécule d'eau et à la formation de fonctions anhydrides dont les signatures caractéristiques autour de 150 meV ne sont pas distinguables en HREELS [3].

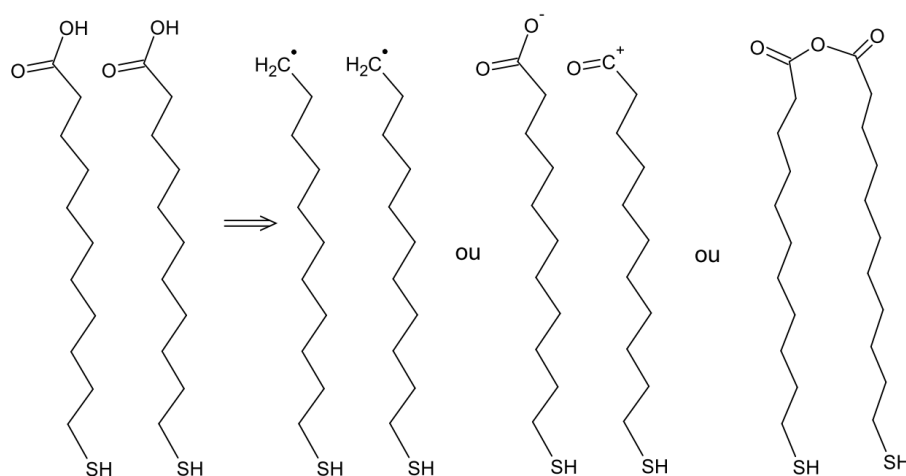


FIGURE 4.3.5 : Schéma illustrant des transformations chimiques possibles des fonctions terminales à l'issue d'une irradiation.

4.3.3 Vers l'évaluation de la section efficace de formation de molécules d'eau

Après une irradiation à 1 eV à la température $T = 28$ K, on a remarqué que les fragments d'eau formés restent physisorbés sur l'échantillon sous forme de glace (sec.4.3.2.1). Afin d'estimer la quantité d'eau formée au cours d'une irradiation à 1 eV, il est tentant d'utiliser la courbe de calibration (sec.4.2.4.1) et le taux de couverture de la couche d'eau (aires normalisées sous le pic du $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, sec.4.2.4.2).

Par ailleurs, la comparaison entre l'échantillon après irradiation et des dépôts d'eau sur une surface basique n'est pas dénuée de sens. Elle permet de prendre en compte la perte probable de l'hydrogène pour former l'eau et la présence de charges négatives résiduelles après la réactivité induite.

L'utilisation de la courbe de calibration, donnant la position de pic des $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$ en fonction de la couche d'eau déposée, est délicate. En effet, la position de ce pic des $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$ est très dépendante de l'environnement pour la formation des liaisons hydrogènes (sec.4.2.3). Dans le cas des dépôts successifs d'eau, on dépose de l'eau sur les fonctions terminales COOH puis sur de l'eau. La fonction COOH et l'eau ayant des propriétés d'hydrophilie, elles sont favorables à la formation de liaisons hydrogènes. Dans le cas de l'irradiation électronique, on a observé la destruction totale de la fonction terminale COOH, laissant une surface à priori plus hydrophobe (sec.4.3.2.3). L'environnement n'étant pas le même il n'y a aucune raison pour que la position du pic des $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$ soit la même.

L'utilisation de la courbe donnant le taux de couverture de la couche d'eau en fonction de la couche d'eau déposée se justifie ici car l'aire normalisée Γ du mode de vibration correspondant à $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ (Fig.4.2.8) est directement reliée à la quantité d'eau déposée. De plus, les quantités d'eau formées par irradiation sont petites. Elles ne se forment pas en multicouche : on est donc tout à fait dans les conditions de dépôt à bas régime, là où la courbe est la plus sensible.

Détermination de la quantité d'eau formée par irradiation / Influence de la présence d'eau dans le vide résiduel

La détermination de la quantité d'eau formée par irradiation reste cependant délicate. Deux échantillons de MUA acide ont été irradiés pendant 3h, soit une dose de $N_{e^- \text{ reçus par la surface}} = 1,5 \times 10^{16}$ (spectre non montré) et 5h soit une dose de $N_{e^- \text{ reçus par la surface}} = 2,1 \times 10^{16}$ (Fig.4.3.3).

Pendant ces longues périodes d'irradiation, de l'eau résiduelle présente dans l'enceinte peut se physisorber sur l'échantillon. Afin d'évaluer cette eau résiduelle, différentes expériences ont été effectuées :

- soit en se plaçant dans les conditions d'irradiation : position de l'échantillon, canon à électrons allumé mais faisceau des électrons déviés par la déflexion pour ne pas irradier l'échantillon ;
- soit en laissant tout simplement l'échantillon dans l'enceinte principale et en effectuant deux spectres HREELS à 5h d'intervalle.

Dans les deux cas, l'aire normalisée Γ sous le pic des $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ varie entre 0,08 et 0,11. Elle est déterminée en suivant la même méthode que décrite lors de dépôts d'eau (sec.4.2.4.2) : la contribution de la perte multiple à 450 meV est soustraite du spectre après irradiation et l'aire obtenue dans la gamme de pertes d'énergie [390 - 475] meV est normalisée par le plus grand dépôt d'eau. La présence de cette eau résiduelle est très dépendante de l'historique du vide dans l'enceinte principale. Nous avons choisi de prendre comme aire normalisée du vide résiduel celle déterminée lors de l'irradiation pendant 5h d'une SAM de MUA basique (Fig.4.3.4). La valeur obtenue est du même ordre de grandeur : $\Gamma_{\text{eau résiduelle}}^{5h} = 0,065 \pm 0,025$. De plus, cette expérience a été réalisée dans des conditions proches de celles des SAMs de MUA acide car elle a été effectuée dans la même semaine et avec le canon d'irradiation.

D'après la formule 4.2.3 : $\Gamma = 1 - \exp\left(\frac{-\theta}{\theta_{\text{lim, H}_2\text{O}}}\right)$ et avec la valeur à bas dépôt

$\theta_{\text{lim,H}_2\text{O,bas dépôt}} = 0,55 \pm 0,02$ L, on peut déduire la quantité d'eau résiduelle en Langmuir formée lors de l'irradiation pendant 5h de l'échantillon de MUA basique (sec.4.3.2.2) : $\theta_{\text{eau résiduelle}}^{5h} = 0,037 \pm 0,014$ L. Or on sait que $\theta = P_{\text{lue}} \times t$ (la pression étant en 10^{-6} Torr, sec.4.2.1). La quantité d'eau résiduelle physisorbée au cours d'une irradiation est proportionnelle à la durée de l'irradiation. Pour l'irradiation du MUA acide qui a duré 3h, on estime la quantité d'eau résiduelle a : $\theta_{\text{eau résiduelle}}^{3h} = 0,022 \pm 0,008$ L. De ces valeurs on peut en déduire la pression en eau du vide résiduel. Sachant que $P = \alpha P_{\text{lue}}$, on a

$$P_{\text{eau vide résiduel}} = \alpha \frac{\theta_{\text{eau résiduelle}}}{t_{\text{irradiation}}} = 5,75 \cdot 10^{-12} \text{ mbar.}$$

On a une pression en eau du vide résiduel de deux ordres de grandeurs plus petite que les pressions usuelles pendant les expériences.

De la même façon, à partir des spectres avant et après irradiation, on extrait des aires normalisées en eau pour les deux irradiations qui ont duré respectivement 3h et 5h : $\Gamma_{\text{exp}}^{3h} = 0,099 \pm 0,025$ et $\Gamma_{\text{exp}}^{5h} = 0,130 \pm 0,025$. De ces aires normalisées, on estime la quantité d'eau mesurée expérimentalement : $\theta_{\text{exp}}^{3h} = 0,057 \pm 0,014$ L et $\theta_{\text{exp}}^{5h} = 0,077 \pm 0,014$ L.

Finalement, on soustrait à ces valeurs déterminées expérimentalement la contribution du vide résiduel : $\theta_{\text{eau formée par irradiation}} = \theta_{\text{exp}} - \theta_{\text{eau résiduelle}}$ soit :

$$\theta_{\text{eau formée par irradiation}}^{3h} = 0,035 \pm 0,016 \text{ L}$$

$$\theta_{\text{eau formée par irradiation}}^{5h} = 0,040 \pm 0,020 \text{ L}$$

Évaluation de la section efficace

Dans le cas le plus simple, la formation de produits induite par les électrons de basse énergie à travers un échantillon est décrite par un processus à un seul événement d'impact d'électronique. On fait l'hypothèse d'un modèle cinétique du pseudo-premier ordre : $R + e^- \rightarrow P + e^-$ [112, 113, 114]. Ce modèle permet de déterminer une estimation de la section efficace du processus car des hypothèses fortes ont été réalisées :

- la dose d'irradiation a été calculée à partir des électrons transmis et nous faisons l'hypothèse que cela correspond au nombre d'électrons incidents. Cela suggère donc qu'aucun électron n'est resté piégé dans la SAM, ni qu'aucun électron n'a été réémis dans le vide résiduel ;
- on néglige les autres canaux de formation des produits observés tels que CO, CO₂, autrement dit l'ensemble des fonctions acides carboxyliques disponibles participent exclusivement à la formation de molécules d'eau ;
- la formation d'eau mesurée provient exclusivement des fonctions COOH : il n'y a pas de réactivité avec les hydrogènes du vide résiduel ;
- tous les électrons incidents induisent de la réactivité uniquement au niveau des fonctions acides carboxyliques, et pas sur les autres liaisons chimiques présentes dans la SAM ;
- il n'y a pas d'électrons secondaires qui sont produits ;
- le faisceau d'électrons reste focalisé au même endroit sur l'échantillon pendant les 5h d'irradiation.

Il faut également vérifier que les molécules d'eau formées par irradiation ne sont pas consommées par d'autres électrons durant l'irradiation. Les processus d'attachement électronique sur les molécules d'eau ne sont efficaces que pour des énergies incidentes des électrons supérieures à 4 eV [115, 116]. Notre irradiation s'effectuant à 1 eV nous n'avons donc pas à prendre en compte la dégradation du produit au cours de l'irradiation.

La cinétique de production d'un composé P à travers ce genre de réaction est décrite par la loi de cinétique suivante [112, 113, 114] :

$$\frac{dN_P}{dt} = N_R \sigma \frac{I_t}{eA}$$

avec N_P la densité surfacique de produits formés à l'instant t , N_R la densité surfacique de réactifs à l'instant t , I_t le courant transmis par la surface, σ la section efficace, A est l'aire d'irradiation et e la charge élémentaire.

Il faut noter que dans l'hypothèse où seules les fonctions terminales participent à la chimie induite (les chaînes espaceuses alkyles restent donc intactes), la stœchiométrie impose qu'au moins deux fonctions acides terminales COOH participent à la formation d'une molécule d'eau. En effet, il est nécessaire d'avoir deux hydrogènes et donc un dimère de fonctions COOH. Les réactifs correspondent donc à :

$$N_R = N_{\text{dimères COOH}} = N_{\text{dimères COOH}}^0 - N_P$$

avec $N_{\text{dimer COOH}}^0$ la densité de dimères initiale reliée à la densité de molécules de MUA donnée par Schreiber [32] : $S_M = 21,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{molécule}$, soit $N_{\text{dimer COOH}}^0 = \frac{1}{2 \times S_M} = 2,3 \cdot 10^{14} \text{ dimères.cm}^{-2}$.

On en déduit que :

$$\frac{dN_P}{dt} = (N_{\text{dimères COOH}}^0 - N_P) \sigma \frac{I_t}{eA}$$

soit en intégrant :

$$N_P = N_{\text{dimères COOH}}^0 \left(1 - \exp \left(-\sigma \frac{I_t}{eA} \times t \right) \right)$$

Or d'après le paragraphe 2.2.2.2, la fluence, qui correspond au nombre d'électrons reçus par unité de surface vaut : $\Phi = \frac{I_t(t) \times \text{temps d'irradiation}}{eA}$. L'irradiation étant effectuée à 1 cm de la surface à 1 eV, le diamètre d vaut alors $d = 0,6 \pm 0,1 \text{ cm}$ (sec.2.2.2.1), soit une surface d'irradiation qui vaut $A = 0,3 \pm 0,1 \text{ cm}^2$.

D'où

$$N_P = N_{\text{dimères COOH}}^0 (1 - \exp(\sigma \times \Phi))$$

Étant donné que les quantités d'eau formées correspondent à de très faibles dépôts, on a d'après la formule 4.2.3 : $\Gamma = 1 - \exp\left(\frac{-\theta}{\theta_{\text{lim,H}_2\text{O,bas dépôt}}}\right) \approx \frac{\theta}{\theta_{\text{lim,H}_2\text{O,bas dépôt}}}$ d'où $\Gamma \propto \theta$. De plus, de par la détermination de l'aire normalisée on a : $\Gamma \propto N_{\text{H}_2\text{O}} = N_P$. Soit :

$$\theta \propto 1 - \exp(\sigma \times \Phi)$$

Sur la figure 4.3.6, j'ai représenté la couche d'eau formée lors des deux irradiations en fonction de la fluence. Sachant que lorsqu'il n'y a pas d'irradiation on ne s'attend

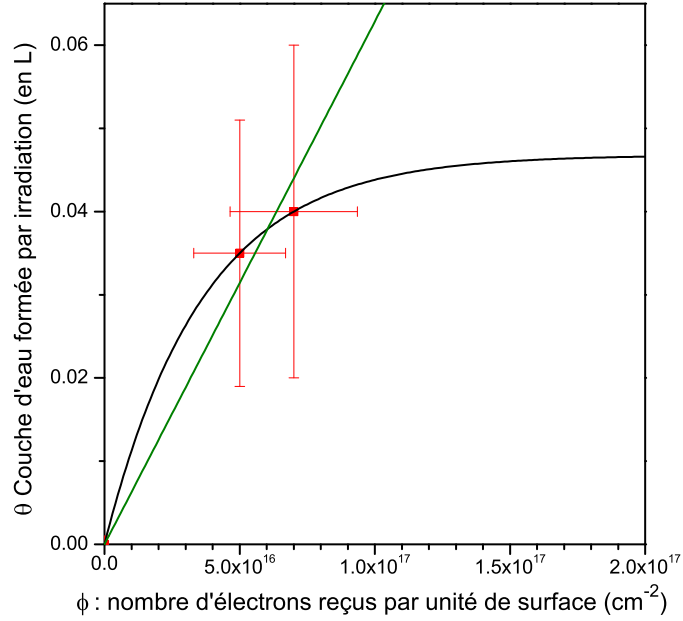


FIGURE 4.3.6 : Couche d'eau θ formée par irradiation (en L) en fonction du nombre d'électrons reçus par unité de surface. Ajustement **en noir** par une fonction du type $y = a(1 - e^{-bx})$. Le paramètre b permet d'évaluer directement la section efficace : $\sigma = 2,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Le paramètre a vaut $0,047 \text{ L}$. Ajustement **en vert** par une fonction du type $y = a \times x$. Le paramètre a vaut $6,3 \pm 0,5 \cdot 10^{-19} \text{ L}$, il est possible d'en déduire σ (sec.4.3.3)

pas à former de l'eau (la physisorption de l'eau du vide résiduel est déjà prise en compte), un point supplémentaire est ajouté.

Nous n'avons réalisé l'expérience que pour deux fluences différentes car les conditions expérimentales réduisent le nombre d'irradiations possibles. En effet, si on diminue la fluence, l'aire sous la courbe des $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ n'est pas mesurable et, si on augmente la fluence, les irradiations durent plus de 5h, ce qui devient délicat à effectuer en une journée et l'incertitude sur le dépôt d'eau résiduel est alors prédominante. Au vu des incertitudes représentées sur la figure 4.3.6, deux approches sont possibles.

1ère approche : régime non linéaire

On peut, dans un premier temps, supposer que l'on n'est pas dans le régime linéaire. Ces trois points sont ajustés par une fonction du type $y = a(1 - e^{-bx})$, le paramètre b permet d'évaluer directement la section efficace : $\sigma = 2,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ et le paramètre a vaut $0,047 \text{ L}$. Ce paramètre correspond à la quantité limite que l'on peut convertir avec les hypothèses fortes faites précédemment. D'après les sections 4.2.1 et 4.2.2, le dépôt d'eau qui s'exprime en Langmuir, vaut $\theta = P_{\text{lue}} \times t = \frac{F \times t}{\alpha K}$. Connaissant maintenant la valeur de α , on peut dire que 1 Langmuir correspond au dépôt de $F = \alpha K = 1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{15} \text{ molécule.cm}^{-2}$ en 1 seconde. Ainsi ce paramètre a vaut : $a = 4,7 \cdot 10^{13} \text{ molécule.cm}^{-2}$. Sachant que la densité initiale de dimères vaut $N_{\text{dimer COOH}}^0 = 2,3 \cdot 10^{14} \text{ dimères.cm}^{-2}$, on pourrait convertir au maximum 20 %

des dimères disponibles en eau. Ce taux peut sembler modeste, mais il ne faut pas oublier que les formations de CO_2 et CO n'ont pas été prises en compte dans la modélisation proposée, leur section efficace de formation étant inconnue.

2ème approche : régime linéaire

Dans une seconde approche, au vu de l'incertitude sur nos mesures, on suppose que la quantité de produits formés reste petite devant la quantité de réactif initiale (ici devant $N_{\text{dimer COOH}}^0$). Dans ce cas, $\theta \propto \sigma \times \Phi$. L'ajustement (Fig.4.3.6) nous donne une pente de $a = 6,3 \pm 0,5 \cdot 10^{-19} \text{ L.cm}^2$. Sachant que 1 Langmuir correspond au dépôt de $1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{15}$ molécules d'eau. cm^{-2} , le paramètre a correspond à la formation de $N_{\text{eau formée}} = 6,3 \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$ molécules d'eau.

Or, $N_{\text{dimer COOH}}^0 = 2,3 \cdot 10^{14}$ dimères. cm^{-2} , on a donc

$$\sigma = \frac{N_{\text{eau formée}}}{N_{\text{dimer COOH}}^0} = 2,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2.$$

Au vu de l'incertitude sur nos mesures, on ne peut pas déterminer dans quel régime on se trouve. On estime alors la section efficace de formation de molécules d'eau provenant de l'irradiation à 1 eV d'une SAM de MUA acide comme valant :

$$\sigma = [0,3 - 2,8] \times 10^{-17} \text{ cm}^2.$$

Bureau et al. [113] ont mesuré, par spectrométrie de désorption thermique, une section efficace pour des réactions induites dans des films condensés d'acétaldéhyde (CH_3CHO) par des électrons de basses énergies (15 eV). Les sections efficaces de formation du monoxyde de carbone (CO), du méthane (CH_4) et du propionaldéhyde ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) valent respectivement : $(7,4 \pm 0,9) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $(6,6 \pm 1,2) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ et $(6,2 \pm 1,4) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Lepage et al. [114] ont mesuré, par spectroscopie EEL, une section efficace de diffusion pour la production de CO sous irradiation à 14 eV à travers une film condensé d'acétone : $\sigma_p \approx 9,6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Notre mesure est donc du même ordre de grandeur que ce qui peut être observé pour d'autres réactions chimiques.

Sens physique de la détermination de cette section efficace

Afin de donner un sens physique à cette section efficace, je vais détailler les différentes étapes menant à sa détermination pour la dose valant : $N_{\text{e-reçus par la surface}} = 2,1 \times 10^{16}$. Pour cette dose, la contribution d'eau formée due à l'irradiation vaut $\theta_{\text{eau formée par irradiation}}^{5h} = 0,040 \pm 0,020 \text{ L (sec.4.3.3)}$. Ce type d'approche suppose un régime linéaire (ou de faible dose d'irradiation).

Sachant que 1 Langmuir correspond au dépôt de $F = 1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{15}$ molécules. cm^{-2} en 1 seconde, sous irradiation nous avons donc formé :

$$N_{\text{eau formée par irradiation}} = 4 \pm 2 \cdot 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-2}.$$

Sachant que le nombre de dimères vaut $N_{\text{dimères COOH}}^0 = 2,3 \cdot 10^{14}$ dimères. cm^{-2} , au maximum on peut former $2,3 \cdot 10^{14}$ molécules d'eau.

Nous avons converti $\tau_{\text{converti}} = \frac{N_{\text{eau formée par irradiation}}}{N_{\text{dimères COOH}}^0} = 17 \% \pm 9 \%$ des dimères de

COOH irradiés en molécules d'eau.

La dose d'irradiation, ou encore le nombre d'électrons reçus par la surface vaut $N_{e^- \text{ reçus par la surface}} = 2,1 \pm 0,1 \cdot 10^{16}$ électrons, et donc le nombre d'électrons reçus par molécule (sec.2.2.2.2) vaut $N_{e^- \text{ reçus par dimère}} = \frac{N_{e^- \text{ reçus par la surface}}}{A \times N_{\text{dimères COOH}}^0} = 300 \pm 100$ électrons par dimères de COOH (sachant que $A = 0,3 \pm 0,1 \text{ cm}^2$).

La probabilité que la réaction se produise au vu du nombre d'électrons d'irradiation vaut donc : $P_{\text{réactivité}} = \frac{\tau_{\text{converti}}}{N_{e^- \text{ reçus par dimère}}} = 0,57 \pm 0,35 \cdot 10^{-3}$.

La section efficace de réactivité induite par des électrons de 1 eV sur des fonctions COOH pour former de l'eau vaut donc : $\sigma = P_{\text{réactivité}} \times \frac{1}{N_{\text{dimères COOH}}^0} = 2 \pm 1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.

4.4 Conclusions

Les SAMs sont des systèmes de choix pour le développement de plateformes moléculaires aux propriétés physico-chimiques contrôlées et ajustées et tout particulièrement les SAMs de MUA (acide mercaptoundécanoïque, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$). Nous avons été en mesure de différencier des SAMs de MUA acides ou basiques. Ces molécules ont la particularité de s'auto-organiser sur des substrats d'or. Elles se présentent alors redressées avec leur groupement carboxyle pointant vers le haut et se liant entre-eux par liaisons hydrogènes. Cette géométrie est intéressante pour étudier les propriétés de mouillage à l'interface entre la SAM et de l'eau. La technique spectroscopique utilisée est la spectroscopie HREEL (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) pour sa grande sensibilité aux surfaces. Il a alors été mis en évidence la similitude des comportements des groupements COOH et COO^- lors de dépôts d'eau. Une courbe de calibration représentant la position du pic caractéristique de l'eau $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$ en fonction de la couche d'eau déposée θ permet de connaître la quantité d'eau déposée en mesurant la position d'un pic, mesure indépendante des réglages du HREELS. Cette courbe de calibration n'est cependant valable que pour les dépôts d'eau sur une SAM se terminant par des fonctions terminales COOH ou COO^- . En effet, nous avons remarqué qu'il y avait deux phases de dépôts d'eau : une première où les molécules d'eau se déposent sur les fonctions terminales et une seconde où on dépose de l'eau sur de l'eau jusqu'à former de l'eau amorphe. Cette première phase est très dépendante de la nature des fonctions terminales COOH et de la densité de cette SAM.

Une deuxième étude basée sur la mesure de l'aire sous le pic des $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ est certes plus délicate car dépendante des réglages HREELS mais elle a le mérite d'être quantitative. L'aire sous le pic a été normalisée afin d'en déduire un taux de recouvrement en eau Γ . Elle nous permet de comprendre dans un premier temps les deux régimes de dépôts. Dans un deuxième temps, elle nous a permis de calibrer la jauge de mesure et ainsi d'en déduire la quantité d'eau déposée lors du premier régime où on dépose de l'eau sur la SAM de MUA.

Les études de mouillage ont également servi à décrire les processus dissociatifs induits par impact d'électrons de basse énergie (1 eV). Le mécanisme d'Attachement Electronique Dissociatif (AED) résonant à cette énergie permet la formation de frag-

ments d'eau (H_2O), de dioxyde de carbone (CO_2) et de monoxyde de carbone (CO) vue par désorption mais pas de groupements méthylènes (CH_2). Ceci montre que nous sommes capables de faire une chimie induite sélective et efficace. La courbe, représentant le taux de recouvrement précédemment établie au moment des études de mouillage, a été utilisée afin de déterminer la quantité de fragments d'eau produits. Une évaluation grossière de la section efficace de formation de molécules sous irradiation a alors été possible.

Chapitre 5

SAMs de MBA - Travaux prospectifs

L'étude des SAMs de TPT ($\text{HS}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{C}_6\text{H}_5$), SAMs composées d'un espaceur aromatique, a mis en évidence une résonance d'attachement électronique à 6 eV entraînant un phénomène de réticulation entre cycles aromatiques de molécules différentes sous irradiation électronique [83]. L'étude sur les SAMs de MUA ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$), SAMs composées d'un espaceur alkyle et d'une fonction terminale acide carboxylique, a mis en évidence une résonance à 1 eV pour la formation des fragments d'eau, de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone [45].

Afin d'explorer la possibilité de réaliser une chimie couche par couche, c'est-à-dire au niveau de l'espaceur et au niveau de la fonction terminale, nous avons cherché à étudier une molécule mixte des deux précédemment étudiées : la SAMs de MBA (acide mercaptobenzoïque) $\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$. Ceci permettra de vérifier la sélectivité et l'efficacité des processus d'attachement électronique dissociatif. Cette SAM possède l'espaceur aromatique de la SAM de TPT et la fonction terminale acide carboxylique de la SAM de MUA. La présence d'un espaceur aromatique augmente la distance entre deux molécules limitant ainsi la formation de liaisons hydrogènes entre les fonctions carboxyles terminales. Une irradiation à 1 eV pourrait mettre en évidence le rôle plus ou moins important de ces liaisons hydrogènes dans la formation des fragments d'eau, de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone. Une irradiation à 6 eV permettrait de vérifier la sélectivité du processus de réticulation.

5.1 Caractérisation de la SAM de MBA

Les SAMs de MBA sont préparées selon le même mode opératoire que les SAMs de MUA (sec.2.4). En fin de synthèse, on peut choisir la forme de la fonction carboxylique terminale. Elles sont caractérisées et identifiées par HREELS : sur la figure 5.1.1 (b) est représenté un spectre de pertes d'énergie d'une SAM de MBA acide. On attribue alors à chaque pic un ou plusieurs modes de vibration en se référant aux travaux effectués sur les SAMs de TPT (sec.3.2), au tableau d'attribution du MUA (sec.4.1, tab.4.1), à des travaux portant sur l'étude de SAMs de MBA et à des systèmes parents en IR [59, 86, 90, 93]. Ces attributions sont regroupées dans le tableau 5.1. On constate que le plus souvent chaque pic observé sur le spectre HREELS correspond à un couplage et à un recouvrement des modes du phényle et de la fonction acide carboxylique COOH.

Des calculs de DFT (sec.2.5) m'ont permis d'obtenir le spectre vibrationnel IR

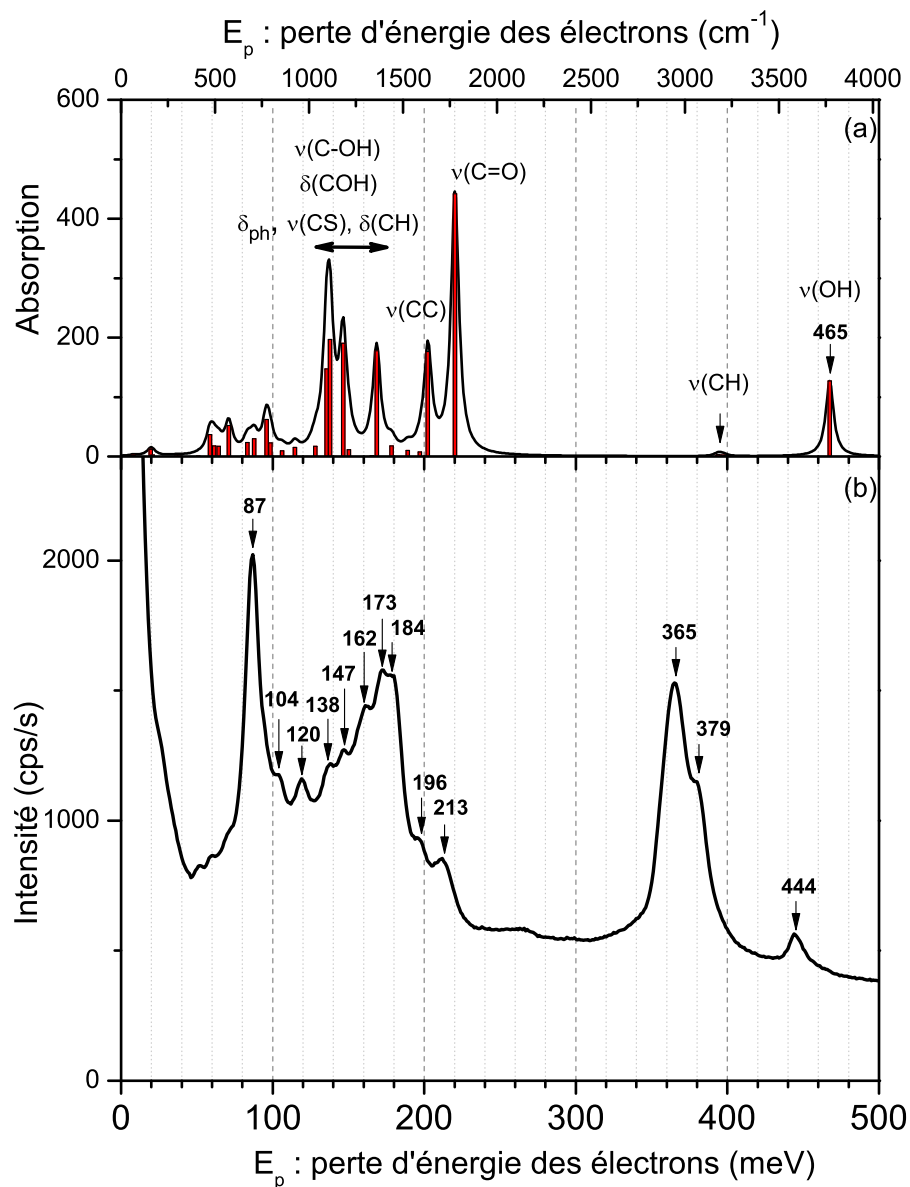


FIGURE 5.1.1 : (a) Spectre vibrationnel harmonique IR simulé par convolution avec une lorentzienne d'une largeur de 50 cm^{-1} ($\equiv 6,2 \text{ meV}$) pour une molécule isolée de MBA acide (b) Spectre HREELS de pertes d'énergie ($E_0 = 4,5 \text{ eV}$; $\Delta E_{\text{FWHM}} \approx 6 \text{ meV}$) d'une SAM de MBA acide à température ambiante.

Énergie (meV)	Attribution	Référence
51 et 60	$\gamma(\text{CH})$	sec.3.2
87	$\delta_{\text{ph}}, \nu(\text{CS}), \gamma(\text{CH})$	sec.3.2
104	$\gamma(\text{CH})$	sec.3.2
120	δ_{ph}	sec.3.2, [90, 93]
138	$\nu(\text{C} - \text{OH})$	[86]
	$\delta(\text{CH})$	[90]
147	$\nu(\text{CS}), \delta_{\text{ph}} / \nu(\text{CC})$	sec.3.2
	$\nu(\text{C} - \text{OH})$	[86, 90]
	$\delta(\text{CH})$	[90]
162	$\delta(\text{CH})$	sec.3.2
	$\delta(\text{OH} \cdots \text{O}), \nu(\text{C} - \text{OH})$	Tab.4.1
	$\delta(\text{OH})_{\text{libre}}$	[90]
173	$\nu(\text{C} - \text{OH}), \nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$	Tab.4.1, [59, 93]
	$\delta(\text{OH} \cdots \text{O}), \nu(\text{C} - \text{OH})$	[90]
184	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{CC})$	sec.3.2, [90, 93]
	$\delta(\text{COH}), \nu(\text{C} - \text{OH}), \nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$	Tab.4.1
196	$\nu(\text{CC})$	sec.3.2
	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$	Tab.4.1, [59]
213	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COOH}}$	Tab.4.1, [59, 86, 90, 93]
250-270	perte multiple 88 + [162-180]	
325-390	$\nu(\text{OH})_{\text{liée, COOH}}$	Tab.4.1
365	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2), \nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$	Tab.4.1
	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3), \nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	glace éthanol 100 K, HREELS [117]
379	$\nu(\text{CH})_{\text{ph}}$	sec.3.2, [86]
444	$\nu(\text{OH})_{\text{libre, COOH}}$	Tab.4.1, [86, 90]
450	perte multiple 88 + 362	

TABLE 5.1 : Énergie (meV) et attribution des modes de vibration observés par spectroscopie HREEL sur des SAMs de MBA. Attribution effectuée grâce aux études précédentes sur les SAMs de TPT (sec.3.2) et les SAMs de MUA (sec.4.1, tab.4.1) et sur des SAMs de MBA étudiées par IR ([59, 86, 90, 93]).

harmonique simulé par la convolution des intensités IR obtenus avec une lorentzienne d'une largeur de 50 cm^{-1} ($\equiv 6,2\text{ meV}$), pour une molécule de MBA acide isolée (Fig.5.1.1 a). Comparativement au spectre simulé du TPT (sec. 3.2) et au même titre que pour le spectre calculé du MUA (Fig.4.1.1), ce spectre calculé du MBA n'est pas en si bon accord avec l'expérience au niveau des intensités relatives. On constate, grâce aux vidéos des modes les plus intenses, que ces modes sont principalement attribués à la fonction acide carboxylique COOH. On remarque que le pic attribué au $\nu(\text{CH})_{\text{ph}}$ est attendu de faible intensité.

Sur le spectre vibrationnel expérimental (Fig.5.1.1 b), on retrouve sans ambiguïté les signatures caractéristiques du cycle aromatique $\nu(\text{CH})_{\text{ph}}$ à 379 meV et de la fonction terminale COOH : $\nu(\text{C=O})_{\text{COOH}}$ à 213 meV et $\nu(\text{OH})_{\text{libre, COOH}}$ à 444 meV (sec.4.1). Le pic à 365 meV pourrait être attribué au $\nu(\text{OH})_{\text{liée, COOH}}$ mais également à $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ et $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ signature d'une contamination alkyle qui pourrait provenir d'une inclusion dans la SAM du solvant (l'éthanol) [117]. Par le seul examen de ces spectres, il n'est pas possible de déterminer l'attribution de ce pic. Des hypothèses seront formulées à la section 5.3.

5.2 Irradiation à 20 eV

Afin de tester la séquence d'irradiation sur ce type d'échantillon (faire du froid, irradier, tester la conductivité de l'échantillon après irradiation), nous avons commencé par irradier massivement à 20 eV une SAM de MBA acide. La réactivité chimique est alors importante car la chimie induite n'est pas sélective, tous les mécanismes sont en compétition : attachement électronique, excitation moléculaire, ionisation (sec.1.1). De plus, il faut être conscient que les produits formés peuvent être détruit lors de l'irradiation.

Avant l'irradiation, la surface a été sondée vibrationnellement tout d'abord à température ambiante (spectre noir Fig.5.2.1 b) et à $T \sim 40\text{ K}$ (spectre noir Fig.5.2.1 a). Sur le spectre enregistré à froid, on observe les signatures vibrationnelles de faible intensité de molécules d'eau, provenant certainement du vide résiduel. L'eau interagissant avec les fonctions terminales COOH, la signature caractéristique $\nu(\text{OH})_{\text{libre, COOH}}$ n'est plus visible (sec.4.2).

Puis cet échantillon a été irradié à froid avec une fluence de $\Phi \sim 1,0 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-2}$, les fragments formés lors de l'irradiation restent collés à la surface sous forme de glace. Comme observé lors de l'irradiation d'une SAM de MUA à 1 eV (sec.4.3.2), on retrouve les signatures vibrationnelles caractéristiques de molécules d'eau (élargissement du pic à 88 meV , pic à 205 meV et massif dans la région $420 - 460\text{ meV}$) et de molécules de dioxyde de carbone (pics à 290 meV). On laisse ensuite la surface se réchauffer jusqu'à température ambiante : les produits formés lors de l'irradiation à froid désorbent et on obtient le spectre rouge Fig.5.2.1 b. On observe principalement :

- la disparition du pic des $\nu(\text{OH})_{\text{libre, COOH}}$ laissant la perte multiple $88 + 362$ (Tab.5.1) ;
- les intensités relatives des pics à 365 meV et à 378 meV restent constantes (ratio $1 : 0,7$), mais l'intensité de ce massif relativement aux pertes entre 100 et 200 meV a diminué ;
- la diminution relative du pic à 87 meV par rapport à celui à 365 meV .

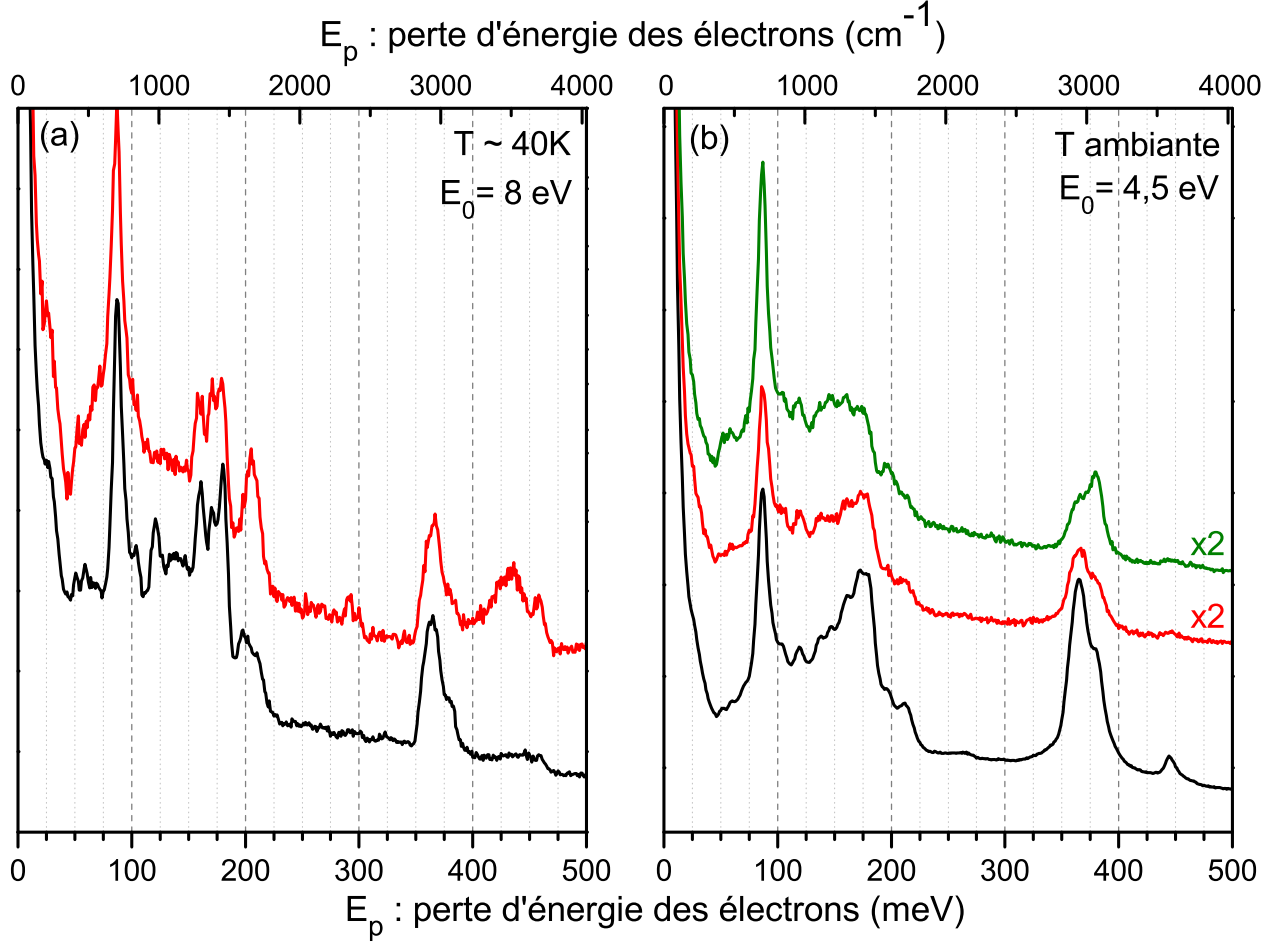


FIGURE 5.2.1 : (a) Spectres de pertes d'énergie ($E_0 = 8$ eV, $\Delta E_{FWHM} \approx 5,5$ meV, à $T \sim 40$ K) **avant** et **après** une irradiation à 20 eV sur un échantillon acide (fluence : $\Phi \sim 1,0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). (b) Spectres de pertes d'énergie ($E_0 = 4,5$ eV ; $\Delta E_{FWHM} \approx 6,0$ meV, à température ambiante) **avant**, **après** l'irradiation effectuée à $T \sim 40$ K et retour à température ambiante, et **après** une nouvelle irradiation à 20 eV (fluence cumulée : $\Phi \sim 3,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Les spectres sont décalés arbitrairement verticalement pour plus de clarté.

Après la deuxième irradiation à température ambiante avec une fluence cumulée $\Phi \sim 3,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (spectre vert Fig.5.2.1 b), on constate :

- le changement d'intensité relative entre le pic à 365 meV et le pic à 378 meV ;
- l'augmentation relative du pic à 87 meV ce qui est un comportement différent de celui observé après la première irradiation ;
- la diminution du pic à 213 meV pour une augmentation du pic à 196 meV.

Le changement d'intensité relative entre le pic à 365 meV et celui à 378 meV est difficilement attribuable. Lors de l'irradiation à 6 eV d'une SAM de TPT, on a observé une diminution du pic à 378 meV ($\nu(\text{CH})_{\text{ph}}$ carbonnes sp^2) relativement à une augmentation du pic à 367 meV (associé aux carbonnes sp^3), cette observation a été interprétée comme étant la conséquence de la réticulation [83]. Ce changement d'intensité relative n'a pas été observé lors d'une irradiation d'une SAM de TPT à 50 eV 3.4. Si ce pic à 365 meV est bien attribué à $\nu(\text{OH})_{\text{liée, COOH}}$ alors il devrait diminuer sur le spectre rouge Fig.5.2.1 (b). Les fragments d'eau à froid formés lors de l'irradiation consomment les fonctions terminales COOH ce qui empêche la formation de liaisons hydrogènes entre les COOH. Les deux évolutions possibles du pic sont contradictoires. L'irradiation ne nous permet pas de choisir à quel mode correspond ce pic à 365 meV.

5.3 Les différentes possibilités d'attribution du pic à 365 meV

Il y a trois possibilités pour interpréter la présence du pic à 365 meV.

Hypothèse 1 : le pic à 365 meV correspond à $\nu(\text{OH})_{\text{liée, COOH}}$

La présence de ce mode $\nu(\text{OH})_{\text{liée, COOH}}$ est en contradiction avec ce qui peut être trouvé dans la littérature, les études étant menées en infra-rouge. Creager et al. [90] ont étudié les SAMs de MBA en FTIR (Fourier Transform InfraRed). Ces spectres possèdent les signatures vibrationnelles de la fonction acide COOH ($\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COOH}}$ et $\nu(\text{OH})_{\text{libre, COOH}}$) présentes pour les molécules en phase gaz, c'est-à-dire sans liaison hydrogène. Ceci est en contraste avec les SAMs d'alcanethiols avec une fonction terminale COOH qui possèdent les signatures vibrationnelles de la formation de liaison hydrogène et/ou d'acide en dimère. Yang et al. [86] ont observé le même comportement spectral dans leurs études des SAMs de MUA et MBA sur or en FTIR-ERS (FTIR- External Reflectance Spectroscopy).

Il est postulé que ces caractéristiques reflètent des degrés de rigidité conformationnelle différents pour les deux mono-couches. Les mono-couches aromatiques sont suffisamment rigides/orientées ou désordonnées (sec.5.3 et sec.5.4) pour empêcher les liaisons hydrogènes intermoléculaires et/ou la dimérisation qui sont généralement observées pour les monocouches aliphatiques. Creager et al. [90] observent la présence (respectivement l'absence) d'un pic autour de 444 meV facilement attribuable à $\nu(\text{OH})_{\text{libre, COOH}}$ pour la SAM de MBA (respectivement la SAM de 16-mercaptohexadecanoic acid MHDA $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}$). Cette signature vibrationnelle n'est presque jamais observée en phase condensée à cause de la présence de liaisons hydrogènes. Une autre preuve est la position du pic des $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COOH}}$ qui

se décale de quelques meV si l'oxygène est en liaison hydrogène. De par notre moins bonne résolution en HREELS, nous ne pouvons pas utiliser cette information pour nos spectres.

Cependant, lors de l'irradiation à 20 eV (sec.5.2, Fig.5.2.1), on constate que l'aire sous le pic des $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ est beaucoup plus importante que celle mesurée pour l'irradiation à 1 eV des SAM de MUA (sec.4.3.3). On a donc formé beaucoup plus d'eau qu'il n'y a de fonctions terminales disponibles. Pour expliquer cette observation, on peut faire l'hypothèse qu'on a plutôt élaboré une SAM multicouche avec formation de liaisons hydrogènes par dimères entre la première et la deuxième couche de molécules. Sun et al.[105] ont prouvé par spectroscopie FTIR-ERS qu'ils pouvaient créer des liaisons hydrogènes entre une SAM de $\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ sur or et des molécules de $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$ déposées en phase gaz. La formation de multicouches de MBA serait donc envisageable et la présence du mode correspondant à $\nu(\text{OH})_{\text{liée, COOH}}$ se justifie.

Hypothèse 2 : le pic à 365 meV est dû à la contamination par le solvant

Le pic à 365 meV pourrait également être attribué à $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ et $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ qui sont des signatures caractéristiques de l'éthanol, notre solvant [118, 117]. Karsi et al. [119] montrent que l'organisation et la densité plus faible de leur SAM acide peut laisser l'eau, qui est leur solvant, s'introduire dans la SAM.

Arnold et al. [93] ont étudié des SAMs de MHDA par IRRAS (InfraRed Reflection-Absorption Spectroscopy) et XPS. Par XPS, ils ont évalué le ratio C/O qui n'est pas toujours correct par rapport aux proportions stœchiométriques attendues. Ils ont interprété cela par la présence de contamination contenant des oxygènes et provenant de l'environnement lors de la préparation des SAMs. De plus, la présence d'un cation Na^+ observé en XPS, pourrait expliquer la stabilisation des contaminations adsorbées. Ces cations Na^+ pourraient s'adsorber sur la SAM et pourraient former des carboxylates de sodium ($\text{Na}^+, \text{COO}^-$) très stables. Les auteurs font l'hypothèse que ces cations proviendraient des parois en verre des bouteilles d'éthanol utilisées lors de la préparation des SAMs.

Hypothèse 3 : le pic à 365 meV est dû aux groupements phényles en interaction avec le substrat métallique

Différentes interprétations physiques ont été proposées pour expliquer l'élargissement, voire le dédoublement du pic des $\nu(\text{CH})$ associé à des dérivés benzéniques adsorbés sur des surfaces métalliques.

De nombreuses études en HREELS ont montré la chimisorption du benzène sur des substrats métalliques tels que le platine Pt (111) [120, 121], le nickel Ni(111) [121], le palladium Pd(111) et Pd(100) [26]. Quel que soit le substrat, le benzène se chimisorbe « à plat » c'est-à-dire parallèle au substrat. Cette configuration permet de maximiser les interactions faibles entre le groupement phényle au niveau du système π délocalisé du cycle aromatique et le substrat métallique.

Lehwald et al. [121] ainsi que Waddill et al. [26] observent que les pic attribuables aux CH aromatiques à 372 meV et 370 meV sont légèrement décalés par rapport à la valeur attendue à 380 meV dans la phase gaz. Ces valeurs restent cependant intermédiaires par rapport au $\nu(\text{CH})$ aliphatique du cyclohexane à 363 meV. D'après

eux, le benzène est bien chimisorbé sur le substrat, l'interaction π prédomine et, à cause de ce faible décalage, ne subit pas une hybridation considérable.

Demers-Carpentier et al. [120] observent deux pics dans la région des $\nu(\text{CH})$: un à 366 meV et l'autre à 373 meV. L'intensité relative de ces pics varient en fonction du taux de couverture en benzène. Selon ces auteurs, la chimisorption de cycles aromatiques sur le métal implique, en fonction de la force d'interaction, une distorsion moléculaire et une *vaste relocalisation de la densité électronique à la fois dans le métal et dans la molécule*. De plus, malgré la chimisorption de la molécule parallèle au substrat, des modes dans le plan peuvent devenir des dipôles actifs (sec.1.1.2), la technique HREELS étant suffisamment sensible pour détecter la plupart de ces modes. Ils observent le même comportement dans la région des $\nu(\text{CH})$ lorsqu'ils chimisorbent un benzène substitué : la 2,2,2-trifluoroacétophénone ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCF}_3$). La présence de ces deux pics est donc bien due à l'interaction entre le cycle aromatique et le substrat métallique.

Pour que la comparaison soit plus réaliste avec nos systèmes, nous avons cherché des études sur le benzénethiol ($\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_5$) chimisorbé sur le nickel Ni(111) [122], l'or Au(111) [123, 124], l'or Au(322) [123] et le cuivre Cu(110) [125]. Toutes ces études en HREELS confirment que malgré la présence d'un thiol SH qui a une interaction privilégiée avec les substrats métalliques, le benzène est parallèle à la surface pour de faibles taux de couverture. L'absence du mode de vibration $\nu(\text{SH})$ indique un greffage quasi covalent des molécules. Les mono-couches, attendues auto-assemblées, sont désordonnées sur de grands domaines [123, 124, 125].

D'après Whelan et al. [124], dans les mono-couches préparées par adsorption en phase gaz, une faible inclinaison ($\sim 20^\circ$) du groupement phényle par rapport à la normale du substrat est observée pour les substrats de Rh(111), Cu(111), Cu(110), Mo(110), Ni(100), Ni(110) et Ni(111) à l'exception d'une géométrie parallèle pour les substrats de Au(110), Au(111) et Au(322).

Rufael et al. [122] observent deux pics à 361 meV et 373 meV pour les faibles taux de couverture d'adsorption du benzénethiol sur Ni(111). Pour les plus grands taux de couverture à saturation, ils n'observent qu'un seul pic symétrique à 379 meV. La fréquence de vibration de l'élongation des CH aliphatiques provenant du cyclohexane adsorbé sur le Ni(111) est à 360 meV. Ils supposent que *les centres carbonés du groupement phényle peuvent se rehybrider partiellement* lors de sa chimisorption sur le substrat donnant lieu au mode de vibration à 361 meV. D'après Barnes et al. [123], l'élongation des CH aliphatiques sur le Au(111) serait à 367 meV. De façon similaire, ils observent un épaulement au mode des $\nu(\text{CH})$ aromatiques à 380 meV. Mais pour eux, l'asymétrie de ce mode des CH pourrait être dû à de faibles dégâts causés par le faisceau HREELS lors de l'accumulation des spectres enregistrés à $E_0 = 5$ eV.

Barnes et al. [123] ont également montré que l'utilisation du substrat d'or Au(322), composé de micro-terrasses d'orientation (111) et de marches atomiques de géométrie locale (100), modifie *l'orientation de la molécule*. A l'endroit des défauts, le benzénethiol aurait tendance à ne pas être à plat sur la surface. Nous utilisons des Arrandee comme substrat, ces substrats ne sont d'orientation (111) que par domaines [77] formés lors de l'étape de flammage (sec.2.4). Le nombre de terrasses est donc très dépendant de chaque substrat. Cela explique peut-être pourquoi nous n'obtenons pas toujours la même intensité relative entre le pic à 365 meV et celui à 379 meV.

Tous ces auteurs ne sont pas d'accord sur la nature de l'interaction avec le substrat et sur l'interprétation de la présence d'un pic à plus basse énergie mais ils observent bien tous un pic à plus basse énergie pour l'élongation des $\nu(\text{CH})$.

De plus, ce phénomène n'est pas seulement observé pour l'interaction d'un cycle aromatique avec un substrat métallique. Demuth et al. [126] ont étudié l'adsorption en sub-monocouche du cyclohexane sur le nickel Ni(111) et le platine Pt(111). Ils observent un pic supplémentaire au pic des $\nu(\text{CH})$ aliphatique attendu. Ce pic n'est pas vu pour les molécules en phase gaz. Il est plus large et décalé vers les plus basses énergies. Ce pic proviendrait d'une interaction électronique entre certains des atomes d'hydrogènes de la molécule et la surface, *de façon similaire à une liaison hydrogène en phase liquide* (sec.4.2).

5.4 Étude d'autres SAMs aromatiques

Afin d'identifier quelles sont les hypothèses plausibles, nous avons préparé, dans l'éthanol, d'autres SAMs thiolées possédant des nombres variables de groupements phényles dans l'espaceur et présentant des fonctions terminales variées. Toutes les molécules sélectionnées sont commerciales. Il est à noter que de nombreux travaux de la littérature portent sur des SAMs de biphényles avec une fonction terminale nitro NO_2 ([44, 42, 127, 10]), molécules non commerciales. Nous n'avons trouvé qu'une seule étude de réactivité avec une SAM de biphényles avec pour fonction terminale NH_2 [128]. Aucune de ces SAMs n'a été étudiée par spectroscopie HREEL.

Sur la figure 5.4.1, j'ai représenté les différentes SAMs que l'on a testées :

- figure 5.4.1 a : SAMs comportant un seul groupement phényle (ph) et avec des fonctions terminales NH_2 (SAMs d'aminothiophenol) et NO_2 (SAMs de nitrothiophénol). J'ai pointé les positions attendues des signatures vibrationnelles de NH_2 [129, 130] et NO_2 [131] .
- figure 5.4.1 b : SAMs comportant deux groupements phényles et avec des fonctions terminales CN (SAMs de mercaptobiphénylcarbonitrile) et Br (SAMs de bromomercaptobiphényle). J'ai pointé la position attendue de l'élongation de CN [132] et de C-Br [133, 134].
- figure 5.4.1 c : SAMs de TPT considérées comme de mauvaise qualité et donc non utilisées pour les irradiations.

Tous ces échantillons présentent un pic à 379 meV attribuable à du $\nu(\text{CH})$ aromatique ainsi qu'un pic à 365 meV plus ou moins affirmé.

Comme aucune des SAMs ne présente de fonction terminale COOH , l'hypothèse 1 (sec.5.3) ne peut pas justifier la présence de ce pic. Par contre, les points communs entre tous ces échantillons sont (i) la présence d'au moins un groupement phényle et (ii) leur préparation dans l'éthanol. Les hypothèses 2 et 3 sont à considérer pour expliquer la présence du pic à 365 meV. L'hypothèse 2 sera discutée à la section 5.5. Sont présentées ci-dessous les arguments en faveur de l'hypothèse 3.

Dhirani et al. [136] ont étudié par STM des SAMs sur or comportant un nombre variable de groupements phényles (plus précisément des oligophényléthynyl benzenethiols). Ils ont démontré que le degré d'ordre de ces SAMs augmentait avec le nombre de cycles aromatiques. De plus, la création de nanomembranes de carbone par réticulation sous irradiation électronique à 50 ou 100 eV ne s'avère réalisable que pour des SAMs composées initialement de molécules à espaceur bi ou tri-phényle [43]. Kong et al. [73] précisent même que pour éviter toute ambiguïté sur la qualité

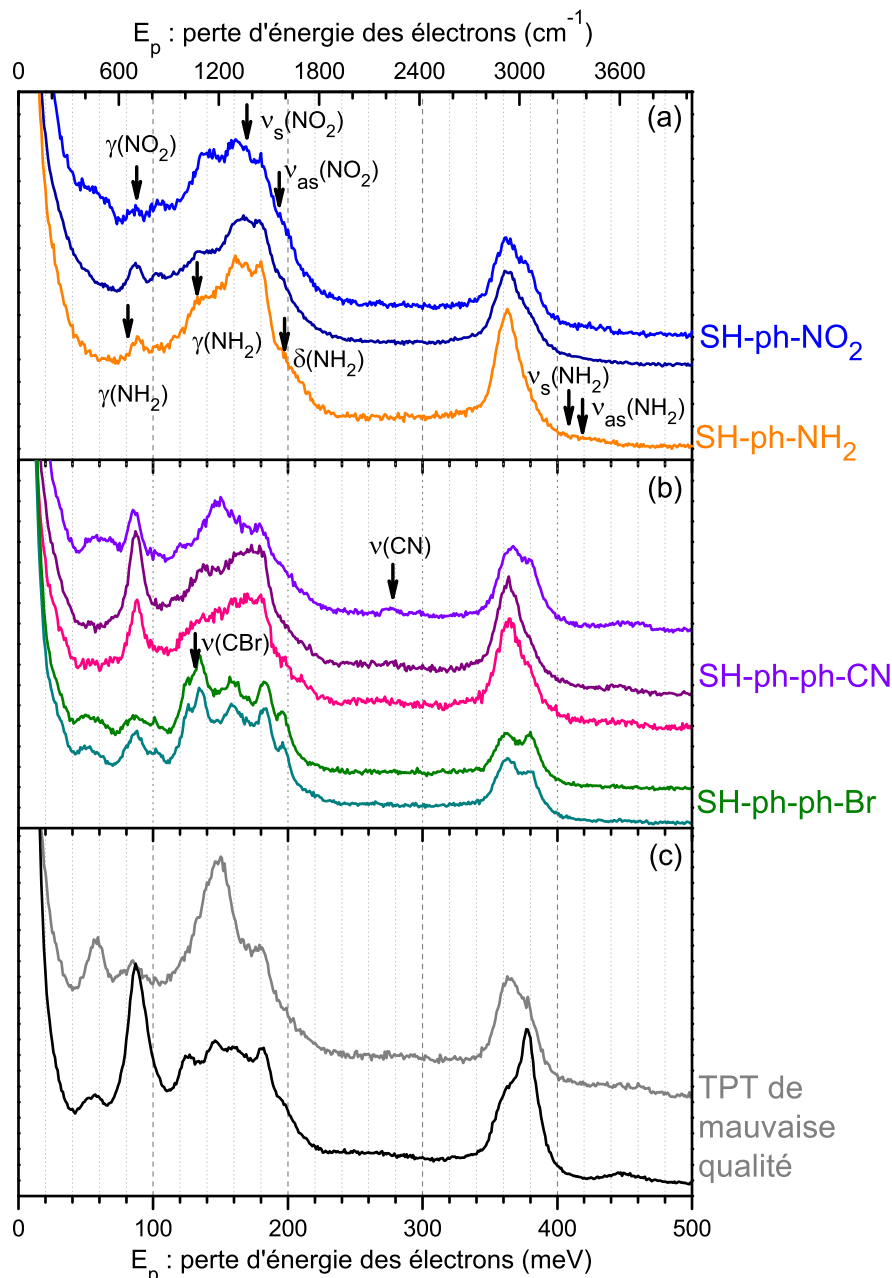


FIGURE 5.4.1 : Spectres vibrationnels HREELS enregistrés à température ambiante pour une énergie incidente des électrons valant $E_0 = 6$ eV. (a) SAMs d'aminothiophénol et de nitrothiophénol qui n'ont qu'un groupement phényle. Attribution du groupement NO₂ d'après le spectre HREELS d'une glace de nitrobenzène (ph – NO₂) [131]. Attribution du groupement NH₂ d'après le spectre HREELS d'une multi-couche d'aniline (ph – NH₂) déposée sur Cu(110) [130]. Ces modes sont attendues de faible intensité [135] (b) SAMs de mercaptobiphenyl-carbonitrile et de bromomercaptobiphenyl qui ont deux groupements phényles. Attribution du groupement CN grâce à une glace d'acéto-nitrile (CH₃CN) déposée sur du diamant [132]. Attribution du groupement CBr grâce aux spectres IR des dérivés bromobenzéniques [133, 134] (c) SAMs de TPT. ph : groupement phényle.

des SAMs aromatiques, ils décident de travailler avec des molécules à longue chaîne telles que le TPT et le TP3 ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{C}_6\text{H}_5$).

Les mécanismes de formation des SAMs proposés consistent en une première étape rapide de déshydrogénation du thiol et d'adsorption du soufre sur la surface métallique. Puis, il y a une étape plus lente où les interactions de van de Waals entre les chaînes sont maximisées [124]. Cela suggère que plus il y a de groupements phényles, plus les interactions de van der Waals entre groupements phényles sont fortes, ce qui favorise l'organisation de la SAM sous forme de molécules plutôt perpendiculaires à la surface. Cela valide l'hypothèse 3 proposée pour expliquer nos observations sur SAMs comportant moins de trois groupements phényles espaceur.

5.5 Vers d'autres méthodes de préparation

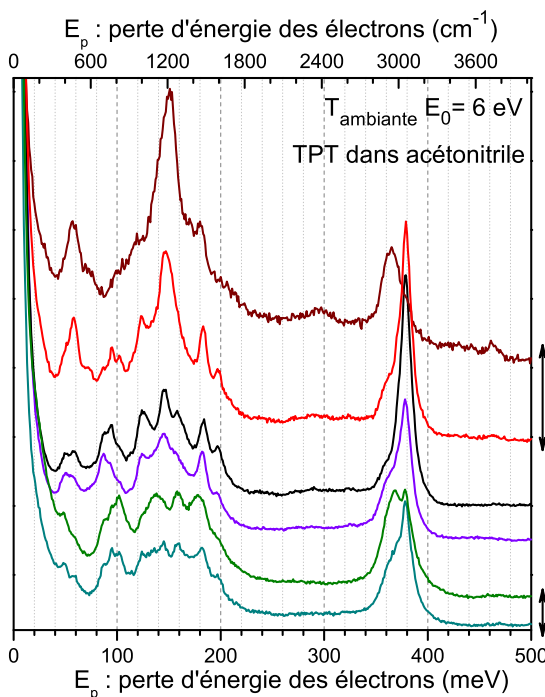


FIGURE 5.5.1 : SAMs de TPT préparées dans l'acétonitrile. Spectres vibrationnels HREELS enregistrés à température ambiante pour une énergie incidente des électrons valant $E_0 = 6$ eV. La flèche représente le même échantillon sondée dans deux zones différentes : les surfaces de ces échantillons ne sont donc pas homogènes.

Afin d'éliminer l'hypothèse 2 pour expliquer la présence de ce pic à 365 meV, nous avons cherché à modifier le protocole expérimental. L'objectif est d'utiliser un solvant ne possédant pas de groupement CH_2 ni CH_3 qui ont une signature vibrationnelle autour de 362 meV. L'idée a donc été d'utiliser l'acétonitrile deutéré CD_3-CN . Les expériences ont été effectuées avec la molécule de TPT. Pour ces molécules, si le pic à 365 meV est dû aux modes $\nu(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{CH}_3)$ d'une contamination par le solvant, avec l'acétonitrile deutéré, ce pic se trouverait décalé aux alentours de 270 meV par déplacement isotopique.

Étant donné que l'acétonitrile deutéré coûte relativement cher, nous avons, dans un premier temps, préparé les échantillons dans l'acétonitrile non deutéré. Ainsi, la différence de solubilité du TPT dans l'éthanol et dans l'acétonitrile a été testée. Des spectres HREELS dans l'acétonitrile non deutéré sont représentés à la figure 5.5.1. On constate que les échantillons ne sont toujours pas reproductibles mais que des SAMs avec une signature $\nu(\text{CH})$ aromatique pure ont pu être obtenues (spectre noir et violet). Les études dans l'acétonitrile deutéré sont en cours.

D'autres pistes pour améliorer le protocole de fabrication des SAMs sont envisageables. Arnold et al. [93] ont étudié les SAMs de MMTA. $(\text{HS}-(\text{CH}_2)-(\text{C}_6\text{H}_4)_3-\text{COOH})$. Ils observent que, quand les SAMs sont préparées avec de fortes concentrations ($\sim 0,05$ mM de MMTA dans le THF (acide trifluoroacétique)) les pics sont deux fois plus intenses en IRRAS. Ils interprètent cela comme la formation d'une bi-couche liée par liaison hydrogène entre les molécules. Mes échantillons de MBA sont préparés dans une solution de concentration inférieure à 10 mM. Nous sommes donc dans les conditions qui favorisent la formation de la bi-couche. Puis, ces auteurs suggèrent d'ajouter 10 % d'acide acétique à une solution de MMTA faiblement concentrée afin de favoriser les liaisons hydrogènes entre les molécules de MMTA et les molécules d'acide acétique. Cela évite la formation de liaisons hydrogènes en dimères cycliques entre les molécules de MMTA ce qui favorise la désorganisation de la SAM.

5.6 Conclusions

Les SAMs de MBA sont donc des systèmes trop délicats pour effectuer une étude de faisabilité de chimie induite couche par couche. De plus, lors de la préparation de ces échantillons, il a été très difficile de former des SAMs de MBA basiques. Le vieillissement de ces échantillons semble également plus rapide.

Un pic non attendu, au vu de la composition de la SAM de MBA, a été observé à 365 meV. Trois hypothèses ont pu être proposées. L'interaction entre la molécule de MBA et le substrat métallique pourrait engendrer une réhybridation partielle des centres carbonés du groupement phényle et même peut être une interaction similaire à une liaison hydrogène. Cette hypothèse est confortée par le constat que très peu d'études ont été menées sur des SAMs ne comportant qu'un seul groupement phényle alors que les systèmes à plusieurs phényles ont été intensivement étudiés. Cela est certainement dû au fait que l'organisation de la SAM est favorisée lorsqu'elle est composée d'un grand nombre de groupements phényles. Il est tentant alors d'étudier les SAMs comportant trois cycles aromatiques avec une fonction terminale acide carboxylique. Malheureusement, cette molécule n'est pas commercialisée.

Afin d'approfondir cette étude et de préciser la nature du pic à 365 meV, nous envisageons d'effectuer des fonctions d'excitation sur ces échantillons.

Conclusions et perspectives

Les SAMs sont des systèmes de choix pour le développement de plateformes moléculaires aux propriétés physico-chimiques contrôlées et ajustées. Plusieurs méthodes de structuration chimique (fonctionnalisation de surface) mettent en œuvre des irradiations. Dans cette thèse, les électrons lents (0-20 eV) sont utilisés. Ils permettent via l'AE (i) d'identifier par auto-détachement les résonances et d'évaluer dans les cas favorables (ii) leurs largeurs d'AE et d'induire des processus de dissociation sélectifs. Les fragments réactifs créés peuvent ensuite induire des réactions qui vont aboutir à la modification chimique de l'interface. La technique vibrationnelle HREELS utilisée est une technique très sensible à la surface, permettant une étude en sub mono-couche. Elle permet à la fois de caractériser les SAMs étudiées et de sonder les processus d'interaction électrons-molécules.

Trois types de SAMs variant espaceur et fonction terminale ont été étudiées.

Les SAMs de TPT, SAMs aromatiques modèles composées de trois cycles aromatiques, sont intéressantes pour leurs espaceurs aromatiques qui peuvent être stabilisés par réticulation intermoléculaire. La signature des modes d'élongation $\nu(\text{CH})$ joue un rôle central dans les études menées. Elle est en effet bien isolée et sensible à l'hybridation des centres carbonés hydrogénés. Les SAMs de TPT ont été étudiés selon trois axes :

- *spectre de pertes d'énergie* : par comparaison avec un spectre simulé IR de la molécule isolée, une ré-attribution du spectre vibrationnel expérimental HREELS a été proposée. Le mode observé autour de 379 meV, attribué aux élongations non résolues des liaisons CH $\nu(\text{CH})$, est modélisable par un simple oscillateur anharmonique effectif. Des données physico-chimiques sur cet oscillateur, telles que les constantes harmonique et anharmonique ainsi que l'énergie de dissociation, ont alors été déterminées.
- *fonctions d'excitation élastique et inélastique* : grâce à la calibration en énergie effectuée, l'énergie des électrons incidents a pu être référencée par rapport au niveau du vide de la SAM. La réflectivité élastique a été reliée à la densité d'états inoccupés obtenue par d'autres groupes en NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) pour la SAMs de TPT et en ISEELS (Inner Shell Electron Energy Loss Spectroscopy) pour le benzène gazeux. Ces fonctions d'excitation permettent de sonder les différents mécanismes d'excitation vibrationnelle : interaction dipolaire et interaction d'impact pouvant mener au processus d'attachement électronique. La contribution purement résonnante à l'excitation du mode $\nu(\text{CH})$ à 379 meV a pu être extraite des fonctions d'excitation effectuées sur ce mode et sur ses harmoniques. La position et la largeur de la résonance ont été évaluées.
- *réactivité induite à 50 eV* : la formation de réticulation est généralement étudiée

dans la littérature pour des énergies d'irradiation valant 50 eV ou plus. Nous avons, ici, cherché à déterminer le mécanisme primaire d'interaction électron-molécule dominant à 50 eV et à évaluer le rôle des électrons secondaires. La réactivité observée est très différente de celle engendrée par irradiation à l'énergie de résonance bien connue de 7,2 eV au dessus du niveau du vide. Une section efficace effective de disparition des hydrogènes à 50 eV a été estimée. A hautes doses d'irradiation, la signature vibrationnelle du film change fortement et est cohérente avec la formation d'une matrice carbonée hydrogénée.

Les SAMs de MUA, SAMs composées de chaînes alkyles et d'une fonction terminale acide carboxylique COOH/COO^- , possèdent des fonctions terminales intéressantes pour le greffage de protéines, d'enzymes et de brins d'ADN. Elles ont été étudiées selon deux axes :

- *interaction de la SAM avec l'eau et quantification en régime de formation de la couche de mouillage* : une courbe de calibration représentant la position d'un des pics caractéristiques de l'eau $\nu(\text{OH})_{\text{lié, H}_2\text{O}}$ en fonction de la quantité d'eau déposée θ a été déterminée expérimentalement. En pratique, elle permet de connaître la quantité d'eau déposée en mesurant la position d'un pic, mesure indépendante des réglages du HREELS. Une étude plus quantitative nous a permis d'obtenir le taux de recouvrement de la SAM en eau en fonction de la quantité d'eau déposée. Grâce à cette étude, la jauge de mesure de pression a été calibrée. Deux régimes de dépôts ont été observés : un premier où le dépôt des molécules d'eau est conditionné par le pavage des fonctions terminales et un deuxième où on dépose de l'eau sur de l'eau jusqu'à former une glace amorphe. La morphologie de la première couche d'eau est donc guidée par celle de la SAM, elle ne procède pas par la formation d'une mono-couche.
- *réactivité induite à 1 eV* : les fonctions acides COOH sont sélectivement ciblées à 1 eV par le mécanisme d'Attachement Electronique Dissociatif (AED) résonnant. Des fragments d'eau (H_2O), de dioxyde de carbone (CO_2) et de monoxyde de carbone (CO) sont formés. L'étude précédente a permis d'évaluer la quantité de fragments d'eau produits sous irradiation. La section efficace de formation de molécules reste cependant difficile à évaluer car les quantités de réactifs disponibles sont très limitées (au moins deux fonctions terminales COOH pour la formation d'une molécule d'eau).

Les SAMs de MBA, SAMs composées de cycles aromatiques et de fonctions acides carboxyliques COOH , sont des SAMs combinant les caractéristiques des deux précédentes. L'objectif était de réaliser une chimie sélective couche par couche, c'est-à-dire au niveau des espaceurs et au niveau des fonctions terminales, en choisissant l'énergie d'irradiation. Comme ces SAMs ne possèdent qu'un seul cycle aromatique, nous avons observé une qualité médiocre de l'auto-organisation. De premières études de réactivité à 20 eV ont montré la formation de molécules d'eau (H_2O) et de molécules de dioxyde de carbone (CO_2).

A court terme, différentes pistes de poursuite des travaux effectués sur ces SAMs sont envisagées :

- essayer, pour la SAM de TPT, de mieux caractériser la réticulation entre chaînes qui est difficile à observer par spectroscopie vibrationnelle. Par exemple, la sta-

bilité des couches irradiées (qui pourrait être différente selon l'énergie d'irradiation) pourrait être testé par TPD (désorption programmée en température).

- identifier la nature de la SAM de MUA après irradiation par des méthodes spectroscopiques complémentaires (IR par exemple).
- synthétiser une molécule thiolée comportant trois cycles aromatiques et une fonction terminale COOH afin de pouvoir démontrer la faisabilité d'une réactivité induite couche par couche. Cette piste nécessitera d'établir une collaboration avec un groupe de chimistes de synthèse.

A plus long terme, deux pistes pourraient être envisagées :

- obtenir une résolution spatiale 2D des modifications chimiques induites soit en utilisant un masque, soit avec un faisceau d'électrons focalisé. Ceci pourrait être mené à bien dans le cadre d'une ANR franco-allemande qui démarre dans le groupe. L'accès à une méthode de microscopie permettant une caractérisation locale (par exemple AFM et STM suivant l'échelle d'étude) serait alors nécessaire.
- étudier d'autres types de films minces utilisés en lithographie sous faisceau énergétique pour la préparation de plateformes moléculaires tels que des résines de polymères (exemples : PMMA et PEG). L'étude des modifications chimiques induites par les électrons lents permettrait de proposer des pistes d'optimisation des procédés.

Enfin dans un cadre plus général, afin d'exploiter les méthodes mises en place durant ma thèse ainsi que la grande sensibilité du HREELS, l'étude de l'interaction de l'eau avec la SAM de MUA pourra être transposée à celle du mouillage d'autres systèmes tels que des SAMs hydrophobes ou des substrats carbonés.

Bibliographie

- [1] C. T. Nottbohm, S. Wiegmann, A. Beyer, and A. Götzhäuser, "Holey nano-sheets by patterning with UV/ozone," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 17, pp. 4324–4328, 2010.
- [2] I. Utke, P. Hoffmann, and J. Melngailis, "Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 26, no. 4, pp. 1197–1276, 2008.
- [3] I. Martin, M. Bertin, A. Domaracka, R. Azria, E. Illenberger, and A. Lafosse, "Chemistry induced by low-energy electrons in condensed multilayers of pure small organic acids," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 277, no. 1, pp. 262–268, 2008.
- [4] M. Bertin, *Processus induits par les électrons de basse énergie (0-20 eV) dans les systèmes condensés*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2007.
- [5] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, "Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology," *Chemical reviews*, vol. 105, no. 4, pp. 1103–1170, 2005.
- [6] A.-S. Duwez, "Exploiting electron spectroscopies to probe the structure and organization of self-assembled monolayers : a review," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 134, no. 2, pp. 97–138, 2004.
- [7] N. Ballav, C.-H. Chen, and M. Zharnikov, "Electron beam and soft X-ray lithography with a monomolecular resist," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 21, no. 4, pp. 511–517, 2008.
- [8] M. Zharnikov, A. Shaporenko, A. Paul, A. Götzhäuser, and A. Scholl, "X-ray absorption spectromicroscopy studies for the development of lithography with a monomolecular resist," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 11, pp. 5168–5174, 2005.
- [9] M. Zharnikov, S. Frey, K. Heister, and M. Grunze, "Modification of alkane-thiolate monolayers by low energy electron irradiation : Dependence on the substrate material and on the length and isotopic composition of the alkyl chains," *Langmuir*, vol. 16, no. 6, pp. 2697–2705, 2000.
- [10] A. Turchanin, A. Tinazli, M. El-Desawy, H. Grossmann, M. Schnietz, H. H. Solak, R. Tampe, and A. Götzhäuser, "Molecular self-assembly, chemical lithography, and biochemical tweezers : A path for the fabrication of functional nanometer-scale protein arrays," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 3, pp. 471–477, 2008.
- [11] C. R. Arumainayagam, H.-L. Lee, R. B. Nelson, D. R. Haines, and R. P. Gunawardane, "Low-energy electron-induced reactions in condensed matter," *Surface Science Reports*, vol. 65, no. 1, pp. 1–44, 2010.

- [12] I. Bald, J. Langer, P. Tegeder, and O. Ingólfsson, "From isolated molecules through clusters and condensates to the building blocks of life," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 277, no. 1, pp. 4–25, 2008.
- [13] A. Lafosse, M. Bertin, and R. Azria, "Electron driven processes in ices : Surface functionalization and synthesis reactions," *Progress in Surface Science*, vol. 84, no. 5, pp. 177–198, 2009.
- [14] E. Böhler, J. Warneke, and P. Swiderek, "Control of chemical reactions and synthesis by low-energy electrons," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 24, pp. 9219–9231, 2013.
- [15] S. Denifl, P. Sulzer, D. Huber, F. Zappa, M. Probst, T. D. Märk, P. Scheier, N. Injan, J. Limtrakul, R. Abouaf, *et al.*, "Influence of functional groups on the site-selective dissociation of adenine upon low-energy electron attachment," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 27, pp. 5238–5241, 2007.
- [16] V. S. Prabhudesai, A. H. Kelkar, D. Nandi, and E. Krishnakumar, "Functional group dependent site specific fragmentation of molecules by low energy electrons," *Physical review letters*, vol. 95, no. 14, p. 143202, 2005.
- [17] V. S. Prabhudesai, D. Nandi, A. H. Kelkar, and E. Krishnakumar, "Functional group dependent dissociative electron attachment to simple organic molecules," *Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 15, pp. 154309–154309, 2008.
- [18] H. Abdoul-Carime, S. Gohlke, and E. Illenberger, "Site-specific dissociation of DNA bases by slow electrons at early stages of irradiation," *Physical review letters*, vol. 92, no. 16, p. 168103, 2004.
- [19] S. Ptasíńska, S. Denifl, V. Grill, T. D. Märk, P. Scheier, S. Gohlke, M. A. Huels, and E. Illenberger, "Bond-selective H⁻ ion abstraction from thymine," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 11, pp. 1647–1650, 2005.
- [20] R. Palmer and P. Rous, "Resonances in electron scattering by molecules on surfaces," *Reviews of modern physics*, vol. 64, no. 2, p. 383, 1992.
- [21] N. V. Richardson, "High resolution electron energy loss spectroscopy," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 2, no. 5, pp. 517–524, 1997.
- [22] P. Thiry, M. Liehr, J. Pireaux, and R. Caudano, "Electron interaction mechanisms in high resolution electron energy loss spectroscopy," *Physica Scripta*, vol. 35, no. 3, p. 368, 1987.
- [23] A. Kudelski, "Characterization of thiolate-based mono-and bilayers by vibrational spectroscopy : A review," *Vibrational spectroscopy*, vol. 39, no. 2, pp. 200–213, 2005.
- [24] E. Salomon, T. Angot, N. Papageorgiou, and J.-M. Layet, "Adsorption of metal-free phthalocyanine on InSb and InAs(001)-4× 2/c(8× 2) surface," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 15, pp. 5721–5725, 2007.
- [25] M. R. Vilar, P. Lang, G. Horowitz, C. Nogues, Y. Jugnet, O. Pellegrino, and A. Botelho do Rego, "HREELS study of self-assembled monolayers of alkyl-thiols functionalized with oligothiophene moieties : Extreme surface analysis and evidence for intermolecular interactions," *Langmuir*, vol. 19, no. 7, pp. 2649–2657, 2003.

- [26] G. Waddill and L. Kesmodel, "Benzene chemisorption on palladium surfaces. I. High-resolution electron-energy-loss vibrational spectra and structural models," *Physical Review B*, vol. 31, no. 8, p. 4940, 1985.
- [27] M. Bertin, I. Martin, F. Duvernay, P. Theule, J.-B. Bossa, F. Borget, E. Illenberger, A. Lafosse, T. Chiavassa, and R. Azria, "Chemistry induced by low-energy electrons in condensed multilayers of ammonia and carbon dioxide," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 11, pp. 1838–1845, 2009.
- [28] I. Bald, I. Dąbkowska, E. Illenberger, and O. Ingólfsson, "Energy selective excision of CN^- following electron attachment to hexafluoroacetone azine $((\text{CF}_3)_2 - \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C}(\text{CF}_3)_2)$," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 23, pp. 2983–2990, 2007.
- [29] J. Kopyra, C. Koenig-Lehmann, I. Bald, and E. Illenberger, "A single slow electron triggers the loss of both chlorine atoms from the anticancer drug cisplatin : Implications for chemoradiation therapy," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 42, pp. 7904–7907, 2009.
- [30] M. Allan, "Measuring and modeling absolute data for electron-induced processes," in *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 388, p. 012001, IOP Publishing, 2012.
- [31] F. Schreiber, "Self-assembled monolayers : from 'simple' model systems to biofunctionalized interfaces," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 16, no. 28, p. R881, 2004.
- [32] F. Schreiber, "Structure and growth of self-assembling monolayers," *Progress in surface science*, vol. 65, no. 5, pp. 151–257, 2000.
- [33] A. Turchanin and A. Götzhäuser, "Carbon nanomembranes from self-assembled monolayers : Functional surfaces without bulk," *Progress in Surface Science*, vol. 87, no. 5, pp. 108–162, 2012.
- [34] E. Bulard, Z. Guo, W. Zheng, H. Dubost, M.-P. Fontaine-Aupart, M.-N. Bellon-Fontaine, J.-M. Herry, R. Briandet, and B. Bourguignon, "Non-invasive vibrational sfg spectroscopy reveals that bacterial adhesion can alter the conformation of grafted brush chains on SAM," *Langmuir*, vol. 27, no. 8, pp. 4928–4935, 2011.
- [35] O. Boulanouar, A. Khatyr, G. Herlem, F. Palmino, L. Sanche, and M. Fromm, "Soft adsorption of densely packed layers of DNA-plasmid. 1, 3-diaminopropane complexes onto highly oriented pyrolytic graphite designed to erode in water," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 43, pp. 21291–21298, 2011.
- [36] N. Ballav, A. Shaporenko, A. Terfort, and M. Zharnikov, "A flexible approach to the fabrication of chemical gradients," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 7, pp. 998–1000, 2007.
- [37] H.-J. Himmel, A. Terfort, and C. Wöll, "Fabrication of a carboxyl-terminated organic surface with self-assembly of functionalized terphenylthiols : The importance of hydrogen bond formation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 46, pp. 12069–12074, 1998.
- [38] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, and D. L. Allara, "Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characteriza-

- tion of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 112, no. 2, pp. 558–569, 1990.
- [39] Q. Chen, B. Frederick, and N. Richardson, “An HREELS study of π^* and σ^* negative ion resonances of $c(8 \times 2)$ benzoate on Cu(110),” *The Journal of chemical physics*, vol. 108, no. 14, pp. 5942–5947, 1998.
- [40] W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, and M. Grunze, “Electron-induced crosslinking of aromatic self-assembled monolayers : Negative resists for nanolithography,” *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 16, pp. 2401–2403, 1999.
- [41] A. Turchanin, D. Käfer, M. El-Desawy, C. Woll, G. Witte, and A. Götzhäuser, “Molecular mechanisms of electron-induced cross-linking in aromatic sams,” *Langmuir*, vol. 25, no. 13, pp. 7342–7352, 2009.
- [42] A. Götzhäuser, W. Eck, W. Geyer, V. Stadler, T. Weimann, P. Hinze, and M. Grunze, “Chemical nanolithography with electron beams,” *Advanced Materials*, vol. 13, no. 11, pp. 803–806, 2001.
- [43] P. Angelova, H. Vieker, N.-E. Weber, D. Matei, O. Reimer, I. Meier, S. Kurasch, J. Biskupek, D. Lorbach, K. Wunderlich, *et al.*, “A universal scheme to convert aromatic molecular monolayers into functional carbon nanomembranes,” *ACS nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6489–6497, 2013.
- [44] W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, and M. Grunze, “Generation of surface amino groups on aromatic self-assembled monolayers by low energy electron beams. a first step towards chemical lithography,” *Advanced Materials*, vol. 12, no. 11, pp. 805–808, 2000.
- [45] J. Houplin, L. Amiaud, V. Humblot, I. Martin, E. Matar, R. Azria, C.-M. Pradier, and A. Lafosse, “Selective terminal function modification of SAMs driven by low-energy electrons (0–15 eV),” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 19, pp. 7220–7227, 2013.
- [46] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, and A. Terfort, “Structure of thioaromatic self-assembled monolayers on gold and silver,” *Langmuir*, vol. 17, no. 8, pp. 2408–2415, 2001.
- [47] H. Hamoudi, Z. Guo, M. Prato, C. Dablemont, W. Q. Zheng, B. Bourguignon, M. Canepa, and V. A. Esaulov, “On the self assembly of short chain alkanedithiols,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 45, pp. 6836–6841, 2008.
- [48] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, and C. E. Chidsey, “Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, no. 12, pp. 3559–3568, 1987.
- [49] N. Nishi, D. Hobara, M. Yamamoto, and T. Kakiuchi, “Chain-length-dependent change in the structure of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on Au(111) probed by broad-bandwidth sum frequency generation spectroscopy,” *The Journal of chemical physics*, vol. 118, no. 4, pp. 1904–1911, 2003.

- [50] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, and R. G. Nuzzo, "Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, no. 19, pp. 7152–7167, 1991.
- [51] L. Rodríguez, J. Gayone, M. Martiarena, E. Sánchez, O. Grizzi, B. Blum, R. Salvarezza, L. Xi, W. Lau, *et al.*, "Direct recoil spectroscopy of alkanethiol covered surfaces," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 258, no. 1, pp. 183–188, 2007.
- [52] B. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, and K. Siegbahn, "Molecular spectroscopy by means of ESCA II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure," *Physica Scripta*, vol. 1, no. 5-6, p. 286, 1970.
- [53] H. Hamoudi, C. Dablemont, and V. A. Esaulov, "Disorder, solvent effects and substitutional self-assembly of alkane dithiols from alkane thiol sams," *Surface Science*, vol. 605, no. 1, pp. 116–120, 2011.
- [54] C. Fuxen, W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort, and C. Wöll, "Structural characterization of organothiolate adlayers on gold : The case of rigid, aromatic backbones," *Langmuir*, vol. 17, no. 12, pp. 3689–3695, 2001.
- [55] F. Tielens, D. Costa, V. Humblot, and C.-M. Pradier, "Characterization of ω -functionalized undecanethiol mixed self-assembled monolayers on Au(111) : A Combined Polarization Modulation Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy/X-ray Photoelectron Spectroscopy/Periodic Density Functional Theory Study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 1, pp. 182–190, 2008.
- [56] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo, "Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, no. 1, pp. 321–335, 1989.
- [57] S. M. Mendoza, I. Arfaoui, S. Zanarini, F. Paolucci, and P. Rudolf, "Improvements in the characterization of the crystalline structure of acid-terminated alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111)," *Langmuir*, vol. 23, no. 2, pp. 582–588, 2007.
- [58] R. Magnée, M. Maazouz, C. Doneux, F. Bodino, P. Rudolf, D. Teillet-Billy, and J.-J. Pireaux, "Resonant electron scattering of 11-mercaptoundecanoic acid self-assembled monolayer adsorbed on Au(111)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 19, pp. 4567–4572, 2003.
- [59] A. Vallée, V. Humblot, R. Al Housseiny, S. Boujday, and C.-M. Pradier, "BSA adsorption on aliphatic and aromatic acid SAMs : Investigating the effect of residual surface charge and sublayer nature," *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 109, pp. 136–142, 2013.
- [60] K. Physics, *Kimball Physics, User Manuals, ELG-2/ EGPS-1022 : Electron gun and power supply system*.
- [61] analytical HIDEN, *RC PIC System Iser Manuals, Document number : HA-111-260 ISSUE A*.

- [62] G. G. Somorjai and M.-P. Delplancke, *Chimie des surfaces et catalyse*. Ediscience international, 1995.
- [63] O. Kröhl and P. Swiderek, “Solid phase electron-energy-loss spectroscopy of allowed transitions in benzene,” *Journal of molecular structure*, vol. 480, pp. 237–240, 1999.
- [64] P. Swiderek and H. Winterling, “Spin-forbidden transitions in amorphous and crystalline thin films of benzene,” *Chemical physics*, vol. 229, no. 2, pp. 295–307, 1998.
- [65] M. R. Vilar, G. Horowitz, P. Lang, O. Pellegrino, and A. Botelho do Rego, “Surface analysis of oligothiophene films using HREELS : molecular orientation effects,” *Advanced Materials for Optics and Electronics*, vol. 9, no. 5, pp. 211–218, 1999.
- [66] M. Piantek, G. Schulze, M. Koch, K. J. Franke, F. Leyssner, A. Kruger, C. Navio, J. Miguel, M. Bernien, M. Wolf, *et al.*, “Reversing the thermal stability of a molecular switch on a gold surface : ring-opening reaction of nitrospiropyran,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 35, pp. 12729–12735, 2009.
- [67] H. Ibach, *Electron energy loss spectrometers*. Springer, 1991.
- [68] OMICRON, *IB500 User’s Guide*, 2000.
- [69] M. Rocca and F. Moresco, “LEED fine structures and trapping phenomena in inelastic scattering of electrons off Ag(001) and Ag(110),” *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, p. 18621, 1994.
- [70] K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, and M. Katayama, *Surface science : an introduction*. Springer Berlin, 2003.
- [71] G. Waddill and L. Kesmodel, “Benzene chemisorption on palladium surfaces. II. Resonance electron scattering and overtone vibrations,” *Physical Review B*, vol. 32, no. 4, p. 2107, 1985.
- [72] R. Schlaf, “Calibration of photoemission spectra and work function determination, [http ://rsl.eng.usf.edu/documents/tutorials/pescalibration.pdf](http://rsl.eng.usf.edu/documents/tutorials/pescalibration.pdf).”
- [73] L. Kong, F. Chesneau, Z. Zhang, F. Staier, A. Terfort, P. Dowben, and M. Zharnikov, “Electronic structure of aromatic monomolecular films : The effect of molecular spacers and interfacial dipoles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 45, pp. 22422–22428, 2011.
- [74] D. Käfer, *Characterization and Optimization of Growth and Electronic Structure of Organic Thin Films for Applications in Organic Electronics*. PhD thesis, 2008.
- [75] G. Heimel, L. Romaner, J.-L. Brédas, and E. Zojer, “Organic/metal interfaces in self-assembled monolayers of conjugated thiols : A first-principles benchmark study,” *Surface science*, vol. 600, no. 19, pp. 4548–4562, 2006.
- [76] D. Fragouli, T. N. Kitsopoulos, L. Chiodo, F. Della Sala, R. Cingolani, S. G. Ray, and R. Naaman, “Imaging photoelectron transmission through self-assembled monolayers : The work-function of alkanethiols coated gold,” *Langmuir*, vol. 23, no. 11, pp. 6156–6162, 2007.
- [77] Arrandee, “[http ://arrandee.com/usage.html](http://arrandee.com/usage.html).”

- [78] M. H. Dishner, M. M. Ivey, S. Gorer, J. C. Hemminger, and F. J. Feher, "Preparation of gold thin films by epitaxial growth on mica and the effect of flame annealing," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 16, no. 6, pp. 3295–3300, 1998.
- [79] ADF2013, "SCM, theoretical chemistry, vrije universiteit, amsterdam, the netherlands, <http://www.scm.com>."
- [80] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993.
- [81] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Physical Review B*, vol. 37, no. 2, p. 785, 1988.
- [82] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory," *Journal of computational chemistry*, vol. 32, no. 7, pp. 1456–1465, 2011.
- [83] L. Amiaud, J. Houplin, M. Bourdier, V. Humblot, R. Azria, C.-M. Pradier, and A. Lafosse, "Low-energy electron induced resonant loss of aromaticity : consequences on cross-linking in terphenylthiol SAMs," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 3, pp. 1050–1059, 2014.
- [84] M. Zharnikov and M. Grunze, "Spectroscopic characterization of thiol-derived self-assembling monolayers," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, no. 49, p. 11333, 2001.
- [85] D. Duflot, J.-P. Flament, J. Heinesch, and M.-J. Hubin-Franskin, "Re-analysis of the k-shell spectrum of benzene," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 113, no. 1, pp. 79–90, 2000.
- [86] H. C. Yang, D. L. Dermody, C. Xu, A. J. Ricco, and R. M. Crooks, "Molecular interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules. 8. Reactions between acid-terminated self-assembled monolayers and vapor-phase bases," *Langmuir*, vol. 12, no. 3, pp. 726–735, 1996.
- [87] P. E. Cade, "Hartree-fock wavefunctions, potential curves, and molecular properties for OH^- ($^1\Sigma^+$) and SH^- ($^1\Sigma^+$)," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 47, no. 7, pp. 2390–2406, 1967.
- [88] J. Noh, H. S. Kato, M. Kawai, and M. Hara, "Surface structure and interface dynamics of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 6, pp. 2793–2797, 2006.
- [89] H. S. Kato, J. Noh, M. Hara, and M. Kawai, "An HREELS study of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 37, pp. 9655–9658, 2002.
- [90] S. E. Creager and C. M. Steiger, "Conformational rigidity in a self-assembled monolayer of 4-mercaptobenzoic acid on gold," *Langmuir*, vol. 11, no. 6, pp. 1852–1854, 1995.
- [91] L. Sun, R. M. Crooks, and A. J. Ricco, "Molecular interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules. 5. Acid-base interactions," *Langmuir*, vol. 9, no. 7, pp. 1775–1780, 1993.

- [92] R. V. Duevel and R. M. Corn, "Amide and ester surface attachment reactions for alkanethiol monolayers at gold surfaces as studied by polarization modulation fourier transform infrared spectroscopy," *Analytical Chemistry*, vol. 64, no. 4, pp. 337–342, 1992.
- [93] R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, and C. Wöll, "Preparation, modification, and crystallinity of aliphatic and aromatic carboxylic acid terminated self-assembled monolayers," *Langmuir*, vol. 18, no. 10, pp. 3980–3992, 2002.
- [94] M. Yamaguchi, "Calculation of infrared absorption intensities of combination bands of cyclic acid dimers by vibrational second order perturbation theory," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1022, pp. 70–74, 2013.
- [95] M. Allan, "Electron collisions with formic acid monomer and dimer," *Physical review letters*, vol. 98, no. 12, p. 123201, 2007.
- [96] D. Brown, S. George, C. Huang, E. Wong, K. B. Rider, R. S. Smith, and B. D. Kay, "H₂O condensation coefficient and refractive index for vapor-deposited ice from molecular beam and optical interference measurements," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 12, pp. 4988–4995, 1996.
- [97] V. V. Technologies, *Multi-Gauge Controller Part No. L8350301*, 2000.
- [98] G. A. Kimmel, K. P. Stevenson, Z. Dohnálek, R. S. Smith, and B. D. Kay, "Control of amorphous solid water morphology using molecular beams- I : Experimental results," *Journal of Chemical Physics*, 114 (12) : 5284-5294, vol. 114, 2001.
- [99] Z. Dohnálek, G. A. Kimmel, P. Ayotte, R. S. Smith, and B. D. Kay, "The deposition angle-dependent density of amorphous solid water films," *The Journal of chemical physics*, vol. 118, no. 1, pp. 364–372, 2003.
- [100] I. Engquist, M. Lestelius, and B. Liedberg, "Hydrogen bond interaction between self-assembled monolayers and adsorbed water molecules and its implications for cluster formation," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 39, pp. 14198–14200, 1995.
- [101] M. Michaud and L. Sanche, "Absolute vibrational excitation cross sections for slow-electron (1–18 eV) scattering in solid H₂O," *Physical Review A*, vol. 36, no. 10, p. 4684, 1987.
- [102] M. E. Palumbo, "The morphology of interstellar water ice," in *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 6, p. 211, IOP Publishing, 2005.
- [103] Z. Dohnálek, R. L. Ciolli, G. A. Kimmel, K. P. Stevenson, R. S. Smith, and B. D. Kay, "Substrate induced crystallization of amorphous solid water at low temperatures," *The Journal of chemical physics*, vol. 110, no. 12, pp. 5489–5492, 1999.
- [104] B. D. Kay, K. R. Lykke, J. R. Creighton, and S. J. Ward, "The influence of adsorbate–absorbate hydrogen bonding in molecular chemisorption : NH₃, HF, and H₂O on Au(111)," *The Journal of chemical physics*, vol. 91, no. 8, pp. 5120–5121, 1989.
- [105] L. Sun, L. J. Kepley, and R. M. Crooks, "Molecular interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules : Hydrogen-bonding interactions," *Langmuir*, vol. 8, no. 9, pp. 2101–2103, 1992.

- [106] V. Molinero and B. D. Kay, "Preface : Special topic on interfacial and confined water," *The Journal of chemical physics*, vol. 141, no. 18, p. 18C101, 2014.
- [107] B. Guillot and Y. Guissani, "Investigation of vapor-deposited amorphous ice and irradiated ice by molecular dynamics simulation," *The Journal of chemical physics*, vol. 120, no. 9, pp. 4366–4382, 2004.
- [108] K. Jousten, "Ultrahigh vacuum gauges, CAS - CERN Accelerator School and ALBA Synchrotron Light Facility : Course on Vacuum in Accelerators, Platja d'Aro, Spain," 16 - 24 May 2006.
- [109] K. Jousten, "Pressure measurement with ionization gauges, in : CAS - CERN Accelerator School : Vacuum technology, Snekersten, Denmark," 28 May - 3 Jun 1999.
- [110] M. A. Huels, P.-C. Dugal, and L. Sanche, "Degradation of functionalized alkanethiolate monolayers by 0–18 eV electrons," *The Journal of chemical physics*, vol. 118, no. 24, pp. 11168–11178, 2003.
- [111] NIST, "National institute of standards and technology, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>."
- [112] E. Burean and P. Swiderek, "Electron-induced reactions in condensed acetaldehyde : Identification of products and energy-dependent cross sections," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 49, pp. 19456–19464, 2008.
- [113] E. Burean and P. Swiderek, "Thermal desorption measurement of cross section for reactions in condensed acetaldehyde induced by low-energy electrons," *Surface Science*, vol. 602, no. 20, pp. 3194–3198, 2008.
- [114] M. Lepage, M. Michaud, and L. Sanche, "Low-energy electron scattering cross section for the production of CO within condensed acetone," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 9, pp. 3602–3608, 2000.
- [115] J. Fedor, P. Cicman, B. Coupier, S. Feil, M. Winkler, K. Gluch, J. Husarik, D. Jaksch, B. Farizon, N. Mason, *et al.*, "Fragmentation of transient water anions following low-energy electron capture by H₂O/D₂O," *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 39, no. 18, p. 3935, 2006.
- [116] P. Rawat, V. S. Prabhudesai, G. Aravind, M. Rahman, and E. Krishnakumar, "Absolute cross sections for dissociative electron attachment to H₂O and D₂O," *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 40, no. 24, p. 4625, 2007.
- [117] A. Farkas and F. Solymosi, "Adsorption and reactions of ethanol on Mo₂C/Mo(100)," *Surface science*, vol. 601, no. 1, pp. 193–200, 2007.
- [118] M. Capitan, J. Alvarez, J. J. Calvente, and R. Andreu, "Onset of crystalline order in 1-nonanethiol monolayers deposited from solution," *Angewandte Chemie*, vol. 118, no. 37, pp. 6312–6315, 2006.
- [119] N. Karsi, P. Lang, M. Chehimi, M. Delamar, and G. Horowitz, "Modification of indium tin oxide films by alkanethiol and fatty acid self-assembled monolayers : A comparative study," *Langmuir*, vol. 22, no. 7, pp. 3118–3124, 2006.
- [120] V. Demers-Carpentier and P. H. McBreen, "Surface vibrational spectroscopy study of benzene and 2,2,2-trifluoroacetophenone on Pt(111)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 14, pp. 6513–6520, 2011.

- [121] S. Lehwald, H. Ibach, and J. Demuth, "Vibration spectroscopy of benzene adsorbed on Pt(111) and Ni(111)," *Surface Science*, vol. 78, no. 3, pp. 577–590, 1978.
- [122] T. Rufael, D. Huntley, D. Mullins, and J. Gland, "Adsorption and reactions of benzenethiol on the Ni(111) surface," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 49, pp. 13022–13027, 1994.
- [123] C. J. Barnes, C. M. Whelan, C. Gregoire, and J.-J. Pireaux, "A HREELS study of benzenethiol adsorption on Au(111) and Au(322)," *Surface Review and Letters*, vol. 6, no. 02, pp. 193–203, 1999.
- [124] C. M. Whelan, M. R. Smyth, and C. J. Barnes, "HREELS, XPS, and electrochemical study of benzenethiol adsorption on Au(111)," *Langmuir*, vol. 15, no. 1, pp. 116–126, 1999.
- [125] W. Shen, G. Nyberg, and J. Liesegang, "An electron spectroscopic study of the adsorption of benzenethiol and 1, 2-benzenedithiol on the Cu(110) surface," *Surface science*, vol. 298, no. 1, pp. 143–160, 1993.
- [126] J. Demuth, H. Ibach, and S. Lehwald, "CH vibration softening and the dehydrogenation of hydrocarbon molecules on Ni(111) and Pt(111)," *Physical Review Letters*, vol. 40, no. 15, p. 1044, 1978.
- [127] L. Kankate, A. Turchanin, and A. Götzhäuser, "On the release of hydrogen from the S-H groups in the formation of Self-Assembled Monolayers of thiols," *Langmuir*, vol. 25, no. 18, pp. 10435–10438, 2009.
- [128] N. Meyerbroeker, P. Waske, and M. Zharnikov, "Amino-terminated biphenylthiol self-assembled monolayers as highly reactive molecular templates," *The Journal of chemical physics*, vol. 142, no. 10, p. 101919, 2015.
- [129] T. Bitzer, T. Alkumshalie, and N. Richardson, "An HREELS investigation of the adsorption of benzoic acid and aniline on Si(100)-2×1," *Surface science*, vol. 368, no. 1, pp. 202–207, 1996.
- [130] R. Plank, N. DiNardo, and J. Vohs, "HREELS study of the interaction of aniline with Cu(110)," *Surface science*, vol. 340, no. 1, pp. L971–L977, 1995.
- [131] O. Kröhl, K. Malsch, and P. Swiderek, "The electronic states of nitrobenzene : electron-energy-loss spectroscopy and CASPT2 calculations," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, no. 5, pp. 947–953, 2000.
- [132] A. Lafosse, M. Bertin, D. Caceres, C. Jäggle, P. Swiderek, D. Pliszka, and R. Azria, "Electron induced functionalization of diamond by small organic groups," *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 35, no. 2, pp. 363–366, 2005.
- [133] E. Mooney, "The infrared spectra of chlorobenzene and bromobenzene derivatives III. Toluenes," *Spectrochimica Acta*, vol. 20, no. 9, pp. 1343–1348, 1964.
- [134] E. Mooney, "The infra-red spectra of chloro-and bromobenzene derivatives II. Nitrobenzenes," *Spectrochimica Acta*, vol. 20, no. 6, pp. 1021–1032, 1964.
- [135] T. Hamann, L. Kankate, E. Böhler, J. Bredehöft, F. Zhang, A. Götzhäuser, and P. Swiderek, "Functionalization of a self-assembled monolayer driven by low-energy electron exposure," *Langmuir*, vol. 28, no. 1, pp. 367–376, 2011.
- [136] A.-A. Dhirani, R. W. Zehner, R. P. Hsung, P. Guyot-Sionnest, and L. R. Sita, "Self-assembly of conjugated molecular rods : A high-resolution STM study,"

Journal of the American Chemical Society, vol. 118, no. 13, pp. 3319–3320, 1996.