HAL open science

Etudes théorique et expérimentale du dépôt CVD de carbures

Guillaume Reinisch

To cite this version:

Guillaume Reinisch. Etudes théorique et expérimentale du dépôt CVD de carbures. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2010. Français. NNT : . tel-03622963

HAL Id: tel-03622963

https://hal.science/tel-03622963v1

Submitted on 29 Mar 2022

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

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

N° d'ordre : 4038

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par Guillaume REINISCH

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Etudes théorique et expérimentale du dépôt CVD de carbures

Directeur de recherche : Gérard VIGNOLES
Codirecteur de recherche : Nathalie Bertrand, Jean-Marc LEYSSALE

Soutenance le 18 juin 2010

Devant la commission d'examen formée de :

Pr. FOURNET René	LRGP Nancy	Rapporteur
Pr. HENON Eric	ICMR Reims	Rapporteur
Dr. de PERSIS Stéphanie	ICARE Orléans	Examinateur
Dr. DESCAMPS Cédric	Snecma Propulsion Solide, le Haillan	Examinateur
Pr. RAYEZ Jean-Claude	ISM, Talence	Examinateur
Pr. VIGNOLES Gérard L.	LCTS, Pessac	Examinateur
Dr. BERTRAND Nathalie	LCTS, Pessac	Invitée
Dr. LEYSSALE Jean-Marc	LCTS, Pessac	Invité

Université Bordeaux 1
Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'environnement

Cette étude a été conduite au laboratoire des composites ThermoStructuraux (LCTS, UMR 5801 CNRS-Snecma Propulsion Solide-CEA-Université Bordeaux 1). Tout d'abord, je tiens à exprimer mes remerciements à Alain Guette et à Francis Teyssandier, directeurs successifs du LCTS, pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire et m'avoir permis de réaliser ces travaux de recherche dans les meilleures conditions.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à Gérard Vignoles, Professeur au LCTS, qui a dirigé cette étude pendant 3 ans (et un peu plus…). Ses conseils, son soutien, ainsi que son optimisme ont été très importants à mes yeux. Je remercie également très vivement Jean-Marc Leyssale et Nathalie Bertrand, respectivement Chargé de Recherche et Professeur au LCTS, qui ont co-dirigés ces travaux. Je dois beaucoup à Jean-Marc Leyssale pour son accompagnement, son investissement, et notamment pour son temps passé à m'aider à la rédaction de ce mémoire et des différents articles. Je remercie chaleureusement Nathalie Bertrand pour m'avoir épaulé dans la bonne humeur durant ces années. Ce travail a également été suivi par Cédric Descamps, Docteur-Ingénieur à Snecma Propulsion Solide, je le remercie pour son aide et tous les échanges fructueux et constructifs concernant la modélisation des procédés CVD/CVI.

Je remercie Mesdames Stéphanie de Persis et Nathalie Bertrand, ainsi que Messieurs René Fournet, Eric Henon, Cédric Descamps, Jean-Claude Rayez, Gérard Vignoles et Jean Marc Leyssale de me faire l'honneur de constituer le jury de cette thèse. En particulier je rends hommage aux Professeurs René Fournet et Eric Henon d'avoir bien voulu accepter la tâche de rapporteur, et au Professeur Jean-Claude Rayez pour avoir présidé le jury.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont collaboré à cette étude. Je pense en particulier à George Chollon, Chargé de Recherche au LCTS, pour son aide sur les aspects expérimentaux, et à Raphaël Méreau, Chargé de Recherche à L'Institut des Sciences Moléculaires, pour son aide sur l'étude théorique des di-boranes. Je souhaite également associer à ce mémoire les stagiaires Daniel Alotta et Stéphanie Patel pour leur investissement et leur apport très importants.

Je finis d'un point de vue personnel par remercier les différentes personnes rencontrées au LCTS ayant participé à la vie intra, et extra, laboratoire : le sauveteur de South beach Soulac, Sophie, Zezette, le club des fanfarons (de l'Abc. jusqu'au Z. en n'oubliant pas Manu le 'chef d'orchestre' et Pierro le tromboniste), les membres assidus du LCTS football-club (Poulet et Symonne, vos progrès m'ont impressionnés…), à Thierry pour ses conseils toujours avisés, et à bien d'autres avec qui de très bons moments ont été partagés.

Enfin, un merci tout particulier à mes parents pour leur soutien et leurs encouragements pendant toutes ces années.

Sommaire

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Présentation du contexte 2
1.2 Propriétés physico-chimiques du système Si-B-C-Cl-H 10
1.3 Etat de l'art des études de la CVD/CVI des carbures Si-B-C 17
1.4 Plan de la thèse 34

Chapitre 2 : Présentation des méthodes de modélisation

2.1 Introduction 38
2.2 Etats propres électroniques 42
2.3 Etats propres moléculaires 57
2.4 Des états propres aux grandeurs macroscopiques 86
2.5 Calculs à l'échelle du procédé 107

Chapitre 3 : Etude thermodynamique du système Si-B-C-Cl-H

3.1 Recensement des espèces, état de l'art 112
3.2 Grandeurs thermodynamiques individuelles des molécules et radicaux 114
3.3 Calculs d'équilibre thermodynamique à l'échelle du procédé 131
3.4 Conclusions 142

Chapitre 4 : Etude des réactions élémentaires en phase gazeuse du système B/Cl/H

4.1 Présentation des réactions ____ 148
4.2 Mécanisme moléculaire ____ 151
4.3 Réactions radicalaires : étude détaillée du système B/3Cl/H ____ 154
4.4 Mécanisme global ____ 208

Chapitre 5 : Du sous-système B-Cl-H au système Si-B-C-Cl-H

5.1 Analyse de l'état de l'art ____ 214
5.2 Le MéthylDichloroBorane ____ 216
5.3 Etude de la réaction radicalaire $SiCl_3+BCl_3 \rightarrow SiCl_4+BCl_2$ ____ 219
5.4 Conclusions ____ 231
5.5 Perspectives ____ 233

Chapitre 6 : Mise en œuvre à l'échelle du procédé - Dépôt de carbure de bore -

6.1 Introduction ____ 238
6.2 Caractérisation du profil thermique ____ 239
6.3 Etude expérimentale de la phase homogène ____ 247
6.4 Etude théorique du procédé ____ 257
6.5 Conclusions ____ 273

Conclusions et perspectives ____ 277

Annexes ____ 287

Références ____ 305

Table des abréviations

1DHR : Unidimensional hindered rotor - Rotor empêché unidimensionnel

1DHRg : Unidimensional hindered rotor generalised - Rotor empêché unidimensionnel generalisé

AOH : Approximation d'oscillateurs harmoniques

B3LYP : Energie d'échange et de corrélation à 3 paramètres de Becke, Lee, Yang et Parr

B_4C : Carbure de Bore

BAC : Bond Additivity Correction - Correction des énergies de liaison

CCSDT : Coupled-cluster with single and double and perturbative Triple excitations - Clusters couplés avec excitations simple, double et triple par perturbation

CI : Configuration interaction - Interaction des configurations

CISD : Configuration interaction with single and double excitations - Interaction des configurations avec excitations simple et double

CMC : Composite à matrice céramique

CVD : Chemical vapor deposition - Dépôt chimique en phase vapeur

CVI : Chemical vapor infiltration - Infiltration chimique en phase vapeur

DFT : Density functional theory - Théorie de la fonctionnelle densité

DOS : Density of states - Densité d'états

FF : Fragment fixe

FGH1D : Fourier grid hamiltonian unidimensional

FM : Fragment mobile

GGA : Generalized gradient approximation - Approximation de gradients généralisés

GR : Groupe rotatif

HF : Hartree Fock

HSEP : Hyper surface d'énergie potentielle

IR : Infra rouge

IRTF : (spectromètre) Infra rouge à transformée de Fourier

LCTS : Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux

LDA : Local density approximation – Approximation de la densité locale

LFA : Laminaire faiblement anisotrope

LHA : Laminaire hautement anisotrope

MDB : Méthyldichloroborane

MEP : Minimum energy path - Chemin d'énergie minimum

MPn : Perturbation de Møller Plesset à l'ordre n

MTS : Méthyltrichlorosilane

OH : Oscillateur harmonique

P&G : Pitzer et Gwinn

PyC : Pyrocarbone

RRKM : Rice-Ramsperger-Kassel- Markus

SCF : Self-consistent field - Champ auto-cohérent

sccm : standard cubic centimeter per minute- cm^3 standard par minute

SD : Surface de division

SEP : Surface d'énergie potentielle

SiC : Carbure de Silicium

SiBC : Carbure borosilicié

ST : Surface de transition

STO : Slater type Orbital - Orbitale électronique de type Slater

TPS : Transition Path Sampling

TS : Transition State - Etat de transition

TST : Transition state theory - Théorie de l'état de transition

VTST : Variational transition state theory - Théorie variationnelle de l'état de transition

ZPE : Zero point energy - Energie de point zéro

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Présentation du contexte 2

1.1.1 Les matériaux composites 2

1.1.2 Présentation des procédés d'élaboration par voie gazeuse 7

1.1.3 Objectifs de la thèse 9

1.2 Propriétés physico-chimiques du système Si-B-C-Cl-H 10

1.2.1 Phases solides 10

1.2.2 Chimie homogène 14

1.3 Etat de l'art des études de la CVD/CVI des carbures Si-B-C: 17

1.3.1 Etudes expérimentales 17

1.3.2 Etudes théoriques 26

1.4 Plan de la thèse 34

1.1 Présentation du contexte

1.1.1 Les matériaux composites

Les matériaux composites thermo-structuraux proviennent dans une large mesure des besoins de l'industrie aérospatiale en matériaux toujours plus légers, rigides et résistants. Ils associent deux ou plusieurs constituants à l'échelle microscopique, dans le but de conférer au matériau final, à l'échelle macroscopique, un ensemble original de propriétés, que chacun des constituants pris séparément ne possède pas (gain de performance, de masse…)[Naslain 1985]. Ils sont constitués d'une matrice renforcée de manière unie ou multidirectionnelle par un agencement géométrique spécifique de fibres. La mise en parallèle des fibres permet en outre d'isoler les points faibles, et la structure de leur empilement permet de prendre en compte les spécificités des sollicitations prévues. La matrice, quant à elle, assure les fonctions de transfert de charge et de protection face à la corrosion.

On distingue 3 grandes familles de composites, chacune correspondant à un domaine thermique d'utilisation.

A basse température, on utilise des composites constitués d'une matrice polymère renforcée par des fibres minérales (verre, carbone) ou organique (polyamide aromatique : Kevlar). De loin les plus répandus, ils trouvent des applications dans de nombreux domaines. Au-delà de 300°C et jusqu'à 1000°C, des composites à matrice métallique et vitreuse sont envisageables, mais ils restent délicats à mettre en œuvre.

Pour les applications à très hautes températures, on utilise des composites à matrice carbone ou céramique (CMC), dont l'intérêt principal est leur extrême réfractivité. Les matrices céramiques possèdent en outre une forte rigidité et une résistance accrue à l'oxydation. Pour le développement des composites thermostructuraux (i.e. qui résistent à la fois mécaniquement et thermiquement à une température allant de 400°C à 3000°C), les renforts utilisés sont des fibres de carbone et de carbure de silicium (SiC). Aucun autre matériau disponible de faible densité ne présente une résistance mécanique suffisante à de telles températures. Dans la mesure où la fibre est protégée de l'oxydation, la fibre de carbone est certainement le meilleur matériau de renfort. Pour les applications sujettes à l'oxydation on utilise généralement une matrice et des fibres SiC, pour minimiser la sensibilité à l'oxydation. La figure 1.1 présente une vue d'ensemble des différents composites thermo-structuraux en fonction des applications. On constate que les composites carbone/carbone sont les seuls adaptés aux applications à très haute température (T>2000°C) ; ils sont cependant

limités en terme de durée d'utilisation. A l'opposé, pour des applications nécessitant une durée de vie élevée et soumis à des températures plus 'basses' (T<1500°C), on utilise des composites à renfort carbone ou carbure de silicium associés à une matrice SiC ou carbure borosilicié. Actuellement les recherches sur l'élaboration des CMC concernent l'ajout d'interphases fibre/matrice, dont le rôle mécanique est essentiel pour le matériau [Lamon 1993], ainsi que sur l'élaboration de nouvelles matrices, de nature et de structure plus élaborées [Goujard 1990]. Le rôle de l'interphase dans les composites thermo-structuraux est rapidement abordé ci après ; on présente ensuite les nouvelles matrices auto cicatrisantes mises en œuvres pour les applications à longue durée.

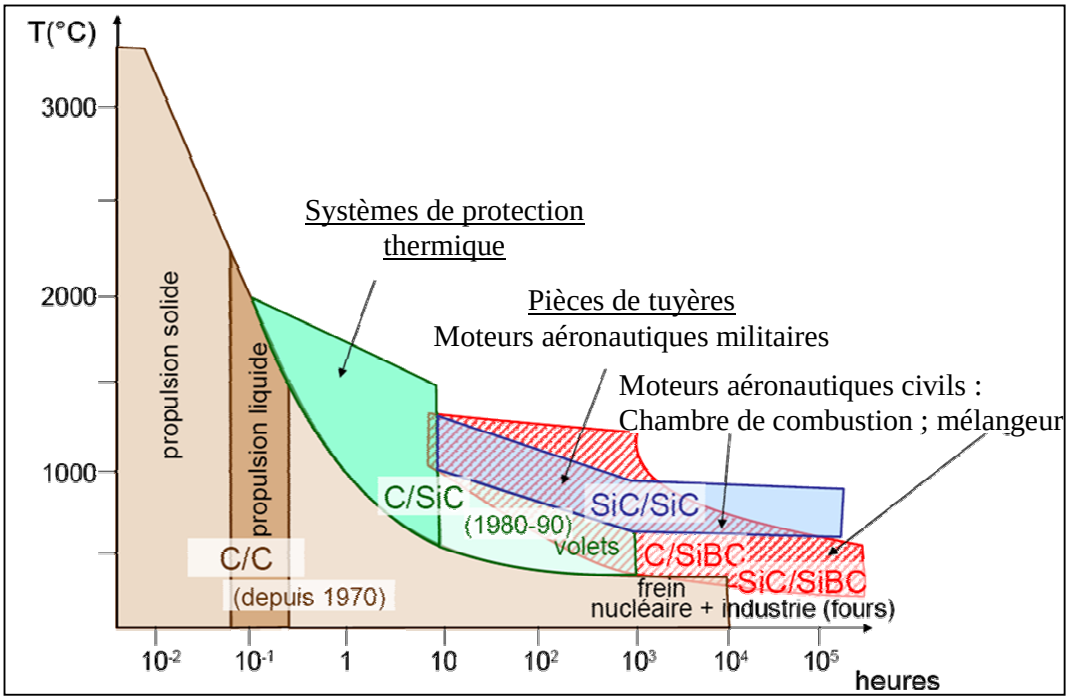


Figure 1.1 : domaines d'application des principaux composites thermo-structuraux. [Cavalier 2006]

a) L'interface fibre/matrice :

Les propriétés mécaniques d'un matériau composite sont fortement liées aux caractéristiques de l'interface fibre/matrice [Lamon 1993]. On ajoute aux composites une phase spécifique de quelques centaines de nanomètres entre la matrice et la fibre afin de contrôler et d'améliorer le comportement en sollicitation du matériau [Lamon 1993]. La figure 1.2.a illustre le rôle de l'interphase: elle permet de dévier les fissures atteignant la fibre le long de l'interface interphase/fibre. L'interphase assure donc un rôle de fusible mécanique

qui protège les fibres de la rupture. La force de la liaison fibre/matrice doit être contrôlée précisément, elle ne doit être ni trop forte pour que la fissure ne se propage pas dans les fibres, ni trop faible pour que le transfert de charge fibre/matrice soit suffisant [Pompidou 2007]. Le premier matériau utilisé avec succès comme interphase dans les composites C/SiC a été le pyrocarbone, sa texture lamellaire orientée dévie efficacement les fissures matricielles le long des fibres. En revanche, le pyrocarbone ne peut être utilisé dans un environnement oxydant du fait de sa faible résistance chimique de ce point de vue. Afin de pallier ce problème, certaines études se sont orientées vers la substitution du carbone par le nitrure de bore [Prouhet 1991] ou le pyrocarbone enrichi en bore [Jacques 1995]. Par ailleurs la structuration de l'interphase en multicouche est apparue intéressante afin de multiplier le nombre d'interfaces dans lesquelles peuvent être déviées les fissures [Lamon 1996]. La figure 1.2.b présente un cliché MEB d'un matériau SiC/SiC à interphase $(SiC/BN)_n$ dans lequel s'est propagée une fissure. On remarque la déviation de cette dernière à deux niveaux, d'abord au sein de l'interphase, puis au niveau de l'interface interphase/fibre. On peut citer d'autres exemples d'interphases multicouches : la superposition de couches de SiC ou de carbone au sein d'un SiC/SiC [Diefendorf 1988], l'interphase multicouche microséquencée ou encore nanoséquencée de type $(PyC/SiC)_n$ [Bertrand 1998].

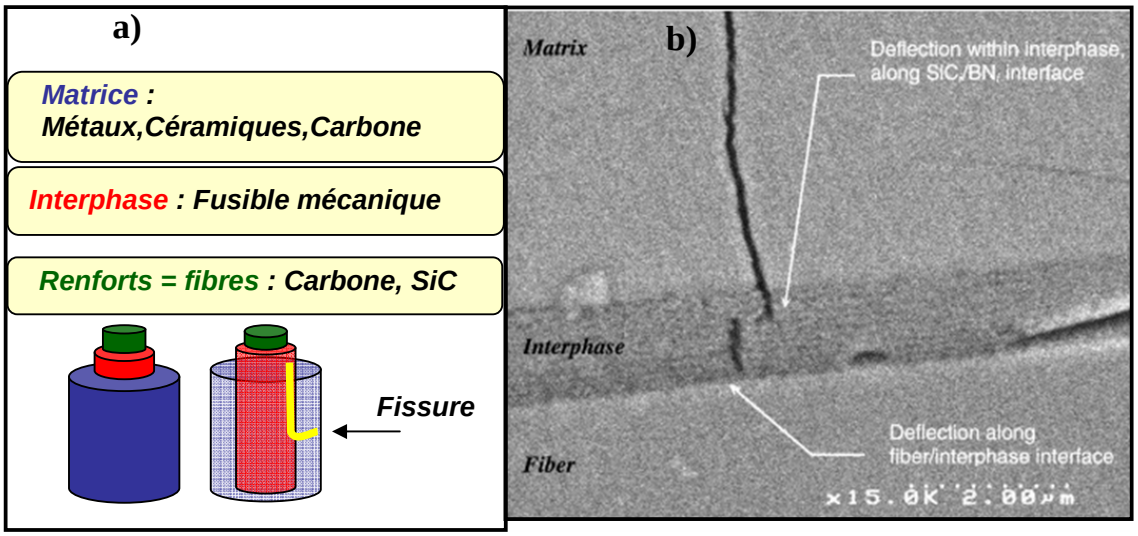


Figure 1.2 : a : représentation schématique du rôle de l'interface face à une fissure. b : illustration d'une déviation de fissure par une interface multicouche $(SiC/BN)_n$ dans un composite SiC/SiC [Pompidou 2007]

b) Les CMC à matrice séquencée auto cicatrisante

De la même manière que pour l'interphase, il est intéressant de structurer la matrice en multicouche. L'intérêt est double : (i) cela permet d'augmenter le nombre d'interfaces susceptibles de dévier les fissures [Lackey 1989] et ainsi de protéger les fibres, (ii) il est possible de conférer à certaines couches des propriétés spécifiques (résistance mécanique, résistance chimique, protection…). Cette approche a abouti à l'élaboration de composites à matrice séquencée auto cicatrisante [Goujard 1990(1), Goujard 1990(2), Goujard 1990(3), Goujard 1995(1), Goujard 1995(2)]. Elle consiste à alterner des couches de SiC avec des couches de carbure borosiliciée pour accroître la protection du matériau face à l'oxydation. La structuration de ces matrices est illustrée par la figure 1.3 qui présente un cliché MEB d'un matériau multicouches SiC/Si-B-C. L'élément bore est introduit aux côtés de la matrice sous deux formes différentes, l'une binaire B-C appelée carbure de bore, et l'autre ternaire Si-B-C appelée carbure borosilicié.

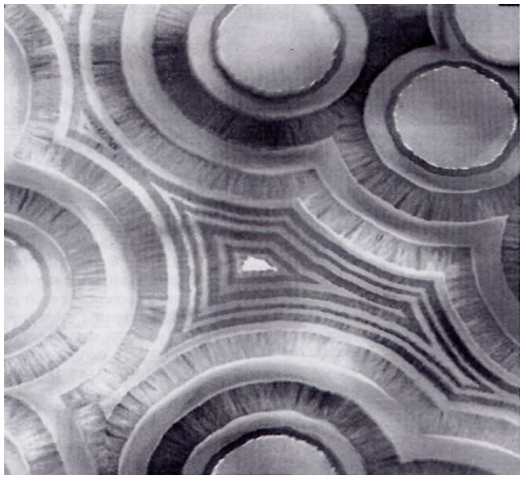


Figure 1.3 : Exemple de composite à matrice auto cicatrisante séquencée [Bourrat 2005]

Le carbure de bore permet une protection du matériau aux basses températures : lors de la présence d'une fissure dans la matrice, l'oxygène y pénétrant produit l'oxyde de bore B_2O_3, liquide dès 450°C. En s'écoulant à travers la fissure l'oxyde B_2O_3 limite efficacement l'accès de l'oxygène aux fibres et à l'interphase, les protégeant ainsi et augmentant la durée de vie du matériau. Les couches ternaires Si-B-C sont introduites pour protéger le matériau aux plus hautes températures (>900°C), l'oxydation produit dans ce cas un liquide d'oxyde de bore et de silicium possédant un pouvoir de cicatrisation encore plus important que l'oxyde B_2O_3 (car plus visqueux, [Guo 1999, Viricelle 2001]). La figure 1.4.a illustre

schématiquement ce processus de cicatrisation. La figure 1.4.b présente une photo MEB de matériaux protégés ou non soumis à une atmosphère oxydante. On observe clairement la production de verre borosilicatée dans le matériau multicouche Si-B-C, isolant efficacement les fibres de l'environnement au-delà d'une faible épaisseur de retrait de la matrice auto cicatrisante.

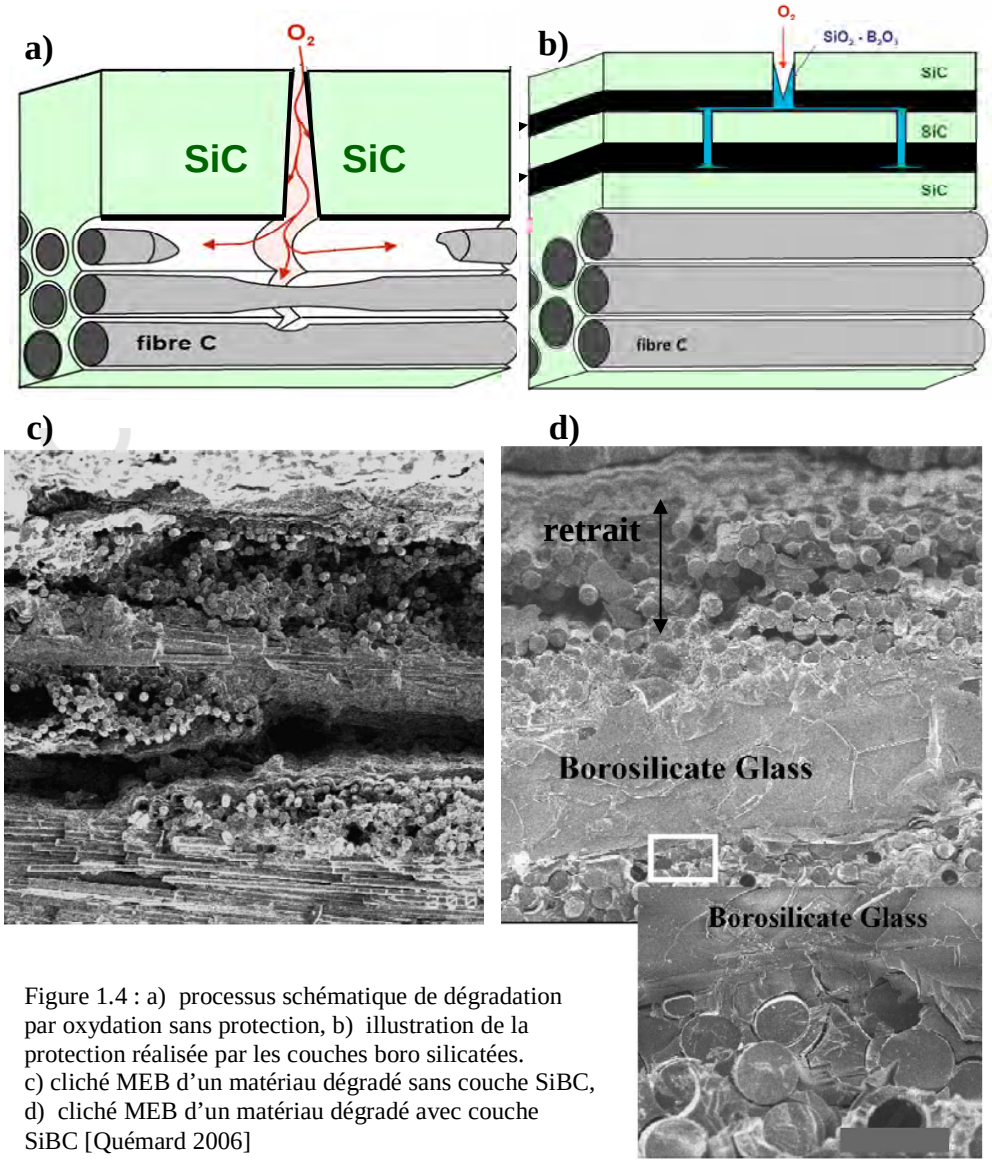


Figure 1.4 : a) processus schématique de dégradation par oxydation sans protection, b) illustration de la protection réalisée par les couches boro silicatées.
c) cliché MEB d'un matériau dégradé sans couche SiBC,
d) cliché MEB d'un matériau dégradé avec couche SiBC [Quémard 2006]

Ces matrices ont été utilisées pour densifier les renforts de SiC [Goujard 1990, Carrere 1996] et de carbone [Lamouroux 1994]. Elles sont actuellement produites à l'échelle industrielle [Bouillon 2000, Christin 2002], en particulier par un procédé en voie gazeuse, présenté dans les paragraphes suivant.

1.1.2 Présentation des procédés d'élaboration par voie gazeuse

L'élaboration par voie gazeuse est sans doute la technique la mieux adaptée pour élaborer des céramiques B-C ou Si-B-C, avec un bon contrôle de l'épaisseur déposée et la possibilité d'effectuer facilement un séquençage multicouche. C'est cette technique qui a permis le développement des générations successives de composites thermo-structuraux, tant à l'échelle du laboratoire, qu'à l'échelle industrielle.

Dans un procédé d'élaboration par voie gazeuse typique, le substrat est chauffé et exposé à un flux gazeux (préalablement chauffé ou non). Les molécules réagissent et se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Des sous-produits de réactions sont générés et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction. Il existe une grande variété de formes de matériaux déposables par voie gazeuse en fonction des conditions opératoires : monocristallins [Isberg 2004], polycristallins [Vepek 1998], amorphes [Berjonneau 2006], épitaxiés [Zhu 2006], nanotubes [Inami 2007]… Lorsque le dépôt a lieu à la surface d'un substrat, la technique employée est la CVD (Chemical Vapor Deposition); lorsque le dépôt a lieu au sein de la porosité d'un substrat, il s'agit de CVI (Chemical Vapor Infiltration). La CVD est employée en micro électronique et pour les revêtements d'outils de coupe, la CVI est principalement utilisée pour l'élaboration de CMC [Naslain 1985]. Ces techniques d'élaboration sont privilégiées car elles permettent la mise en forme de céramiques à des températures bien inférieures à leur température de fusion ou de frittage. Cependant, leur inconvénient majeur est qu'elles nécessitent des durées d'infiltration élevées [Li 2003].

On distingue deux types de réacteur suivant le dispositif de chauffage utilisé. Les réacteurs à parois chaudes sont caractérisés par un chauffage externe: le substrat, les gaz, ainsi que les parois du réacteur sont chauffés par rayonnement et conduction (figure 1.5.a). Une zone chaude est créée autour du substrat favorisant ainsi une transformation homogène du gaz avant les processus de dépôt. Dans le cas des réacteurs à parois froides, seul le substrat est chauffé et les gaz arrivant sur la préforme n'ont pas subi de transformation chimique importante depuis leur injection.

Les procédés d'élaboration par voie gazeuse mettent en jeu 3 familles de processus physico-chimiques de nature différente. Comme le présente la figure 1.5.b, la première étape est le transport des espèces gazeuses introduites. Ceci inclut : (i) la convection vers le substrat, (ii) la diffusion à travers les pores dans le cas de la CVI, (iii) la diffusion des espèces gazeuses à travers la couche limite environnant les surfaces de dépôt. Dans la zone chaude du four, les réactions chimiques entre les espèces gazeuses mènent à la formation des précurseurs du

dépôt. Finalement, la formation du film solide est réalisée par des processus physico-chimiques hétérogènes (adsorption, diffusion, réaction, désorption).

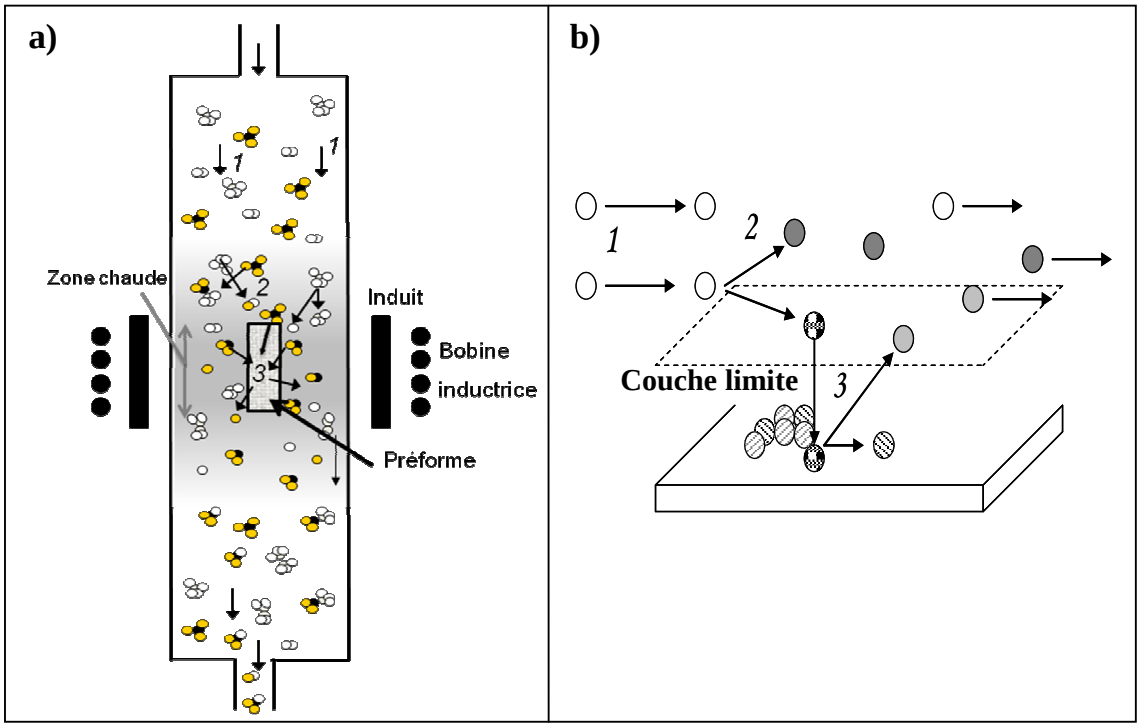


Figure 1.5 : a) Illustration d'un procédé CVI avec réacteur à parois chaudes. b) Les différents processus physico chimiques intervenant en CVI/CVD. (1) : transport des espèces gazeuses, (2) réactions chimiques homogènes, (3) réactions chimiques hétérogènes.

Tous ces processus interagissent de manière complexe et, suivant les conditions d'élaboration, peuvent posséder une influence plus ou moins importante sur la structure et la composition des dépôts. On distingue notamment deux régimes cinétiques de dépôt [Dobkin 2003]. On parle de régime contrôlé par les réactions chimiques lorsque celles-ci sont limitantes vis-à-vis de l'apport de matière (aux températures plutôt faibles, inférieures à 1000°C) ; dans le cas contraire, où l'apport de matière est limitant (aux températures plus élevées), on parle de régime de transfert de masse. Les procédés CVD/CVI sont réalisés sous contrôle chimique pour deux raisons. La première concerne la qualité du dépôt : un régime contrôlé par les réactions chimiques favorise la formation d'un matériau bien ordonné (mais au prix d'une vitesse de dépôt faible). La seconde est qu'en CVI le régime de transfert de masse conduit à une densification plus rapide des bords de la préforme, bouchant l'accès des gaz au cœur avant la densification complète (phénomène de percolation) [Besmann 2003].

1.1.3 Objectifs de la thèse

Le dépôt de carbure de bore ou de carbure borosilicié par des procédés CVD/CVI à parois chaudes reste très difficile à maîtriser du fait des nombreux mécanismes impliqués, couplés et très sensibles aux différents paramètres d'élaboration. En effet, la composition du mélange gazeux peut évoluer considérablement entre l'entrée du réacteur et l'interface gaz-substrat, lieu de la formation du film solide. La maîtrise du procédé passe donc par une très bonne connaissance de la concentration des espèces chimiques au voisinage immédiat de la surface de dépôt. La simulation numérique de la mécanique des fluides (CFD), qui permet de résoudre les équations mathématiques traduisant l'ensemble des phénomènes macroscopiques en jeu [Bird 1960, Jensen 1994, Kleijn 2000], semble être l'outil le plus approprié pour l'étude du fonctionnement des réacteurs CVD/CVI. Elle permet l'accès à des informations qu'il n'est pas possible d'obtenir expérimentalement, et à une meilleure compréhension des mécanismes impliqués. Les analyses expérimentales s'avèrent toutefois souvent indispensables pour obtenir des informations ou des données de base cruciales pour le développement, ou au moins la validation, d'un modèle de simulation.

C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse. L'étude mettra l'accent sur une modélisation détaillée de la phase gaseuze issue des précurseurs CH_4, BCl_3, CH_3SiCl_3 (MethylTrichloroSilane, 'MTS'), et H_2. La suite de ce chapitre présente l'étude bibliographique, permettant de positionner plus précisément nos travaux et d'identifier les problématiques sous jacentes.

Dans un premier temps, nous présenterons quelques propriétés physico-chimiques générales associées au système Bore-Carbone-Silicium. Comme une présentation complète sortirait du cadre de cette thèse, nous insisterons sur les aspects induits par le bore, originaux et généralement peu connus. Dans un second temps, nous aborderons les études expérimentales d'élaboration de carbures de bore et de borosilicium les plus en adéquation avec nos travaux. Ces études mettent en avant des pistes pour expliquer les résultats. Ils sont principalement rassemblés dans la thèse réalisée au LCTS par Berjonneau [Berjonneau 2006], dont nos travaux constituent une suite directe. On terminera l'étude bibliographique par la présentation des approches théoriques utilisées pour modéliser le procédé CVD en rapport avec le système Si-B-C-Cl-H. On détaillera la démarche adoptée ainsi que les lacunes identifiées à sa mise en œuvre.

Dans la dernière partie de ce chapitre, on présente le plan de cette thèse et les liens entre les différents chapitres.

1.2 Propriétés physico-chimiques du système Si-B-C-Cl-H

Dans cette partie on présente les propriétés générales des phases solides et des molécules susceptibles d'intervenir dans le système Si-B-C-Cl-H. La présence de bore conduit à des structures et à des propriétés originales qui se démarquent de celles mises en jeu dans le système Si-C-Cl-H. La chimie est dictée en grande partie par l'orbitale *p* vide faiblement liée du bore en situation moléculaire, aboutissant à des liaisons non conventionnelles, partageant souvent deux électrons sur 3 centres.

1.2.1 Les phases solides

Après le diamant, les matériaux les plus durs connus sont riches en bore : le nitrure de bore, le diborure de titane TiB_2, les carbures de bore B_4C, ou le 'superhard' BC_5 en sont l'exemple. Comme le diamant, les carbures et nitrures possèdent une faible densité, un haut point de fusion, de très bonnes propriétés mécaniques et sont chimiquement inertes, justifiant leur utilisation dans les applications aéronautiques et spatiales. Ces caractéristiques sont à relier à l'aptitude exceptionnelle du bore à former des complexes très stables, basés sur des unités icosaédriques ou polyédriques.

Dans le système B-C, à des pressions compatibles avec la CVD, trois phases sont susceptibles de se former : le graphite, le carbure de bore B_xC ($4 \leq x \leq 10$), et le bore rhomboédrique. La figure 1.6.a présente le diagramme de phases réalisé par Elliot [Elliot 1961], qui est aujourd'hui le plus utilisé, et les structures cristallines associées aux trois phases. Le graphite cristallise dans une structure hexagonale [Kelly 1981]. Les atomes de carbone dans l'état d'hybridation sp^2 s'organisent de manière bidimensionnelle en un système de couches planes aromatiques, appelées plans de graphène. Ceux-ci s'empilent dans la direction perpendiculaire aux plans suivant une séquence ABAB, et interagissent faiblement par des forces de Van der Waals. Suivant les conditions d'élaboration, le graphite peut être plus ou moins bien organisé, les défauts les plus courants sont : la présence de carbones hybridés sp^3, des cycles à 5 ou 7 atomes, des couches courbées, plissées, un désordre d'empilements… Les atomes de carbone peuvent être substitués par des atomes de bore à hauteur de quelques pourcents (2,35% selon Lowel [Lowel 1967], inférieur à 4% selon Serin [Serin 2000]). Ceci s'accompagne d'une diminution de la séparation inter planaire. Cependant des structures graphitiques contenant jusqu'à 25% de bore, notées BC_x, ont déjà été élaborées par CVD [Kouvetakis 1986]. Celles-

ci sont métastables et obtenues pour des conditions d'élaboration particulières, par exemple à partir des précurseurs BCl_3 et C_3H_8, et à basse température [Shirasaki 2000]. Très récemment la phase cubique BC_5, dont la stoechiométrie correspond à la limite de solubilité du bore dans le diamant a aussi été synthétisée [Solozendko 2009]. Cette structure apparaît extrêmement intéressante car elle présente des propriétés mécaniques similaires à celles du diamant, avec l'avantage d'être plus stable chimiquement [Lazar 2009].

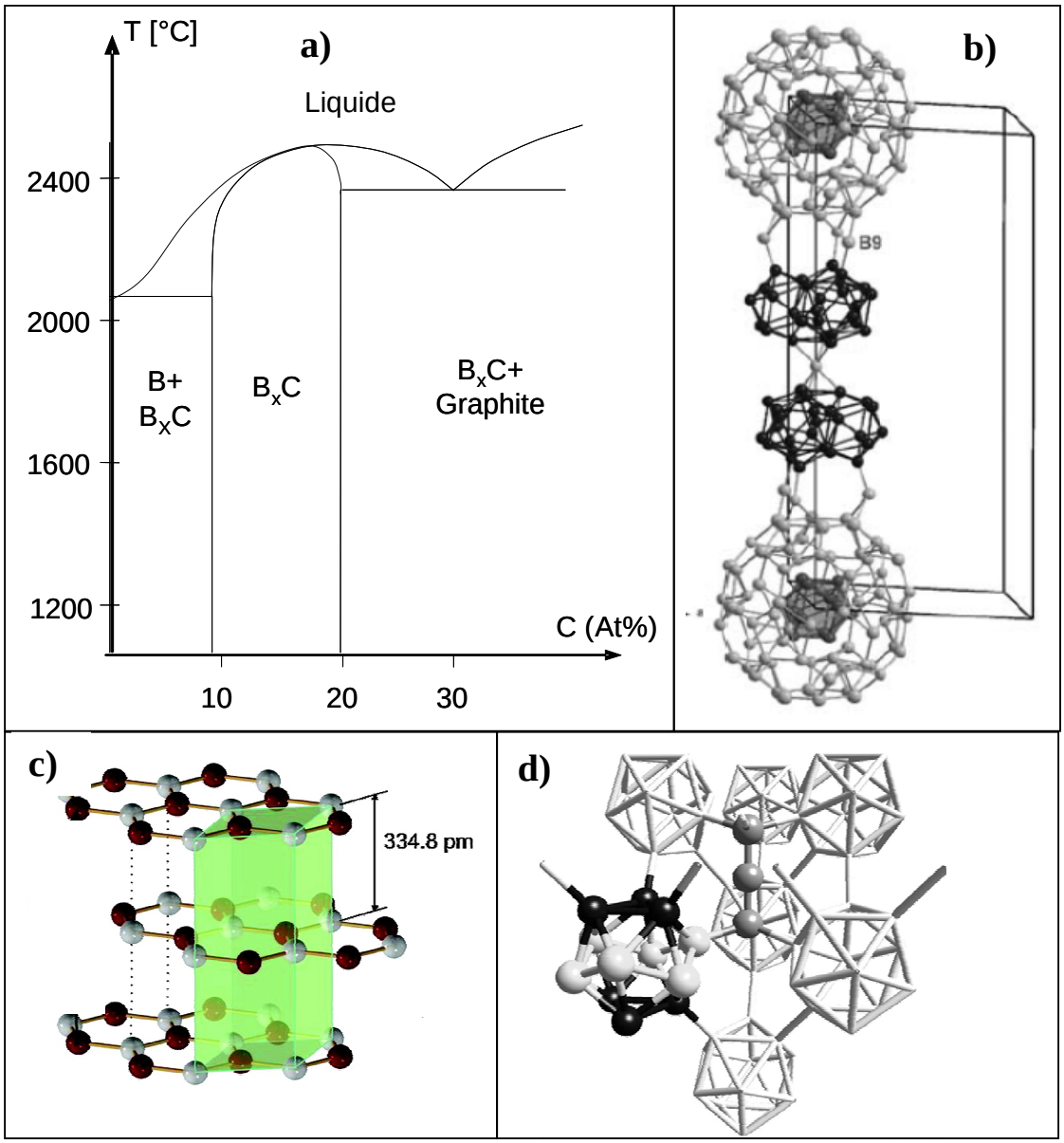


Figure 1.6 : a) Diagramme de phases du système bore-carbone. b) Structure cristalline du bore β rhomboédrique. c) Structure cristalline du graphite. d) Structure cristalline du carbure de bore : sites polaires des clusters B_{12} identifiés en noir, et la chaîne centrale par les trois atomes gris.

Le bore et le carbure de bore possèdent des structures atomiques plus complexes, toutes deux basées sur des icosaèdres, qui est la structure la plus favorable pour le bore [Favia 1996], et sur une maille unitaire rhomboédrique. Dans sa phase pure, le bore ne possède pas assez d'électrons pour stabiliser une structure icosaédrique : chaque icosaèdre B_{12} nécessite 38 électrons (12 pour les liaisons inter cluster et 26 pour les liaisons intra cluster) mais ne possède que 36 électrons de valence (3×12). Cette déficience électronique conduit à de nombreuses structures distordues [Favia 1996]. Le bore β rhomboédrique est la phase thermodynamiquement la plus stable. Sa structure est assez complexe : des « ballons de football » de 72 atomes entourant un icosaèdre et reliés par des structures B_{28} issues de la fusion de 3 icosaèdres B_{12} (figure 1.6.b).

La structure atomique du carbure de bore est plus simple. Les atomes de carbone fournissent des électrons supplémentaires qui permettent la formation d'un icosaèdre à chaque sommet d'une maille rhomboédrique, la structure étant complétée par une chaîne linéaire de trois atomes placés le long de la diagonale principale du rhomboèdre. Si on fait abstraction de la chaîne centrale, on peut considérer cette structure comme un empilement d'icosaèdres dans un réseau proche du réseau cubique à faces centrées [Ashbee 1971]. Cette phase originale a été abondamment étudiée expérimentalement [Elliot 1961, Amberger 1971, Ploog 1974, Thenvenot 1978, Sezer 2001], montrant que le carbure de bore cristallisé possède une large gamme d'homogénéité, avec une concentration en carbone pouvant varier suivant les auteurs de 9 % atomique à 20 % atomique. Les paramètres cristallins et la répartition des atomes de bore et de carbone sur les sites cristallographiques de cette structure dépendent de la composition. D'un point de vue théorique, l'étude de Lazzari [Lazzari 1999] montre que la structure du B_4C la plus favorable et la plus cohérente avec les observations expérimentales de diffraction de rayons X [Maurison 87, Larson 86] consiste en des icosaèdres $B_{11}C$ et une chaîne CBC. Des conclusions similaires sont obtenues par Mauri [Mauri 2001]. Les propriétés structurales expliquent selon les auteurs la capacité du carbure de bore à accommoder les contraintes et à prévenir la formation de phases quasi cristallines. De plus, les plans de maclage de la maille sont aussi des plans de symétrie miroir pour les icosaèdres [Favia 1996], ce qui explique les densités importantes de macles et de fautes d'empilement (interprétées comme une paire de macles [Favia 1996]) observés expérimentalement [Tavadze 1970, Mc Kelvy 1982, Miller 1987]. Le désordre structural et chimique associé au carbure de bore contribue fortement à la formation d'une phase amorphe, souvent obtenue à partir de procédés d'élaboration tels que la CVD [Berjonneau 2006, Forio 2000, Farizy 2002].

Dans le système Si-B-C, les phases susceptibles de se former sont les phases binaires des systèmes Si-B, C-B, et Si-C ; des phases ternaires ont déjà été suggérées telles que SiB_5C_2 ou $Si_2C_2B_3$ [Portnoi 1960] mais leur existence n'a jamais été confirmée par d'autres études. La figure 1.7 présente pour l'exemple les phases susceptibles de se former lors d'un dépôt CVD à partir d'un mélange $MTS/BCl_3/H_2$ à 1400K d'après les calculs thermodynamiques de Vandenbulcke et Leparoux [Vandenbulcke 1995].

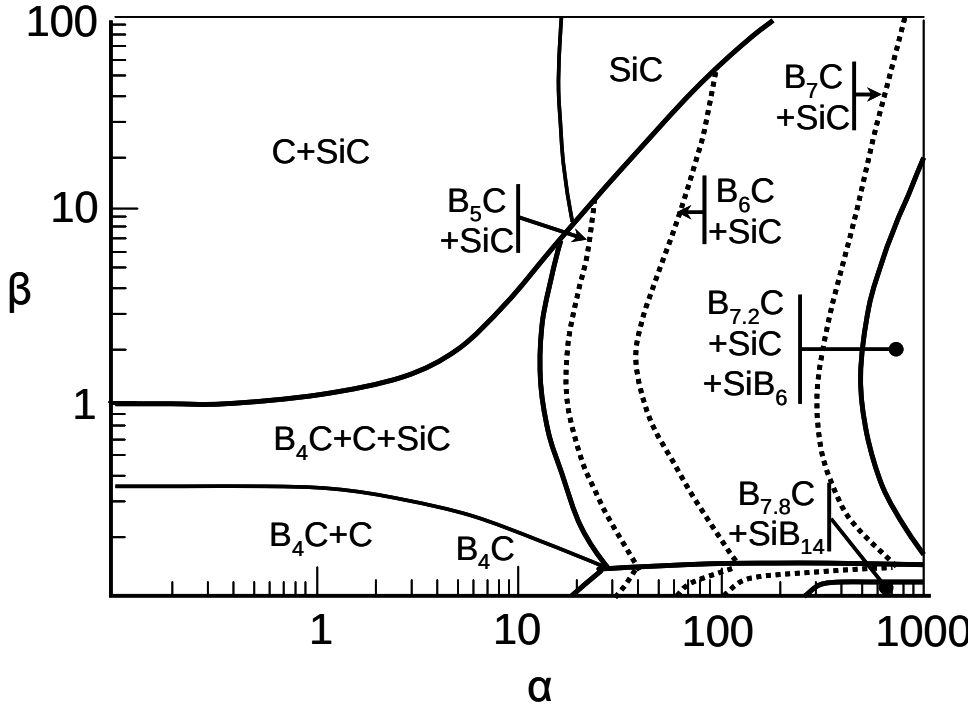


Figure 1.7 : Diagramme de dépôt calculé à l'équilibre thermodynamique en fonction de $\alpha=Q_{H2}/Q_{MTS}$ et $\beta= Q_{MTS}/Q_{BCl3}$ à 1400K et 0,395atm [Vandenbulcke 1995]

Dans le système Si-C la seule phase binaire est le carbure de silicium (SiC). Sa structure est basée uniquement sur des liaisons sp^3. Il existe un très grand nombre de polytypes (plus de 250 identifiés en 2006 [Cheung 2006]), différant par l'orientation relative des liaisons sp^3 adjacentes (éclipsées ou décalées).

Les études récentes des phases Si-B montrent la formation possible de deux phases binaires SiB_6 et SiB_3 [Aselage 1998]. Par ailleurs le silicium est soluble dans la phase β rhomboédrique du bore jusqu'à des concentrations de 7% [Armas 1981], c'est pourquoi elle est parfois nommée SiB_{14} dans des situations de saturation en silicium. La phase SiB_6 possède une structure cristalline complexe contenant environ 280 atomes dans sa maille élémentaire [Armas 1981]. Les principaux éléments constituant la maille sont (i) des clusters à 15 atomes

contenant du bore et du silicium ; (ii) des clusters icosaédriques riches en bore ; (iii) des tetraèdres de silicium. Malgré la complexité de la structure et de multiples possibilités d'échanges entre les atomes de bore et atomes de silicium, sa stœchiométrie est stable autour du rapport B/Si=6 [Vlasse 1986, Knarr 1959]. La dernière phase possible du système Si-B est SiB_3 ; elle possède une structure très proche de celle du carbure de bore, la chaine centrale à 3 atomes est, dans ce cas, remplacée par une chaîne à deux atomes de silicium [Lundstrom 1994]. Un domaine stœchiométrique assez grand lui est accessible, les études reportent des stœchiométries allant de $SiB_{2.8}$ à SiB_4 [Knarr 1959, Lundstrom 1994]. Cependant elle paraît être métastable et ne se forme que dans des conditions de sursaturation [Aselage 1998]. L'étude d'Aselage mentionne aussi que les diagrammes de phases Si-B sont en fait peu connus, et les résultats présentés dans les différents travaux sont souvent contradictoires [Dirkx 1987, Olesinski 1984].

1.2.2 La chimie homogène du bore

Un autre aspect particulier associé à la chimie du bore est qu'il est capable de former une série très grande d'hydrures (appelés boranes), de la même manière que le carbone le réalise sous forme de chaîne ou de cycles. Ce sont les deux seuls éléments capables de former des séries très étendues, menant pour le carbone aux hydrocarbures. Le silicium est en principe capable de former le même type de structure que les hydrocarbures, mais leur stabilité est beaucoup moins grande. Les hydrures de bore se distinguent par des formes complexes, comme l'illustre la figure 1.8 pour les molécules à 1, 2, 5 et 10 atomes de bore. Les molécules contenant plus d'un atome de bore sont très souvent ignorées dans les études CVD des carbures Si-B-C. Ce n'est que très récemment que de nouvelles espèces ont été envisagées théoriquement, et certaines sont apparues importantes [Zeng 2008]. Les liaisons chimiques mises en jeu dans les molécules borées sont particulières, déficientes en électrons, et conduisent par exemple à la formation de liaisons pontantes qui peuvent être simples, 'doubles' (comme dans B_2H_6), ou même 'triples' [Ho 1997]. Dans leur étude Yu et Bauer [Yu 1998] réalisent une compilation des données thermodynamiques de 26 boranes, allant de BH_3 à $B_{10}H_{14}$. Les équilibres thermodynamiques à $0{,}03<B/H<0{,}714$, à faible pression (de 0,03 à 2,5 bar) et faible température (<1000K) sont présentés et montrent que les trois boranes les plus présents sont $B_{10}H_{14}$, majoritaire jusqu'à 1000K, BH_3 et B_2H_6, dont la proportion augmente avec la température. Leur formation éventuelle dans un procédé CVD n'a, à notre connaissance, pas encore été examinée.

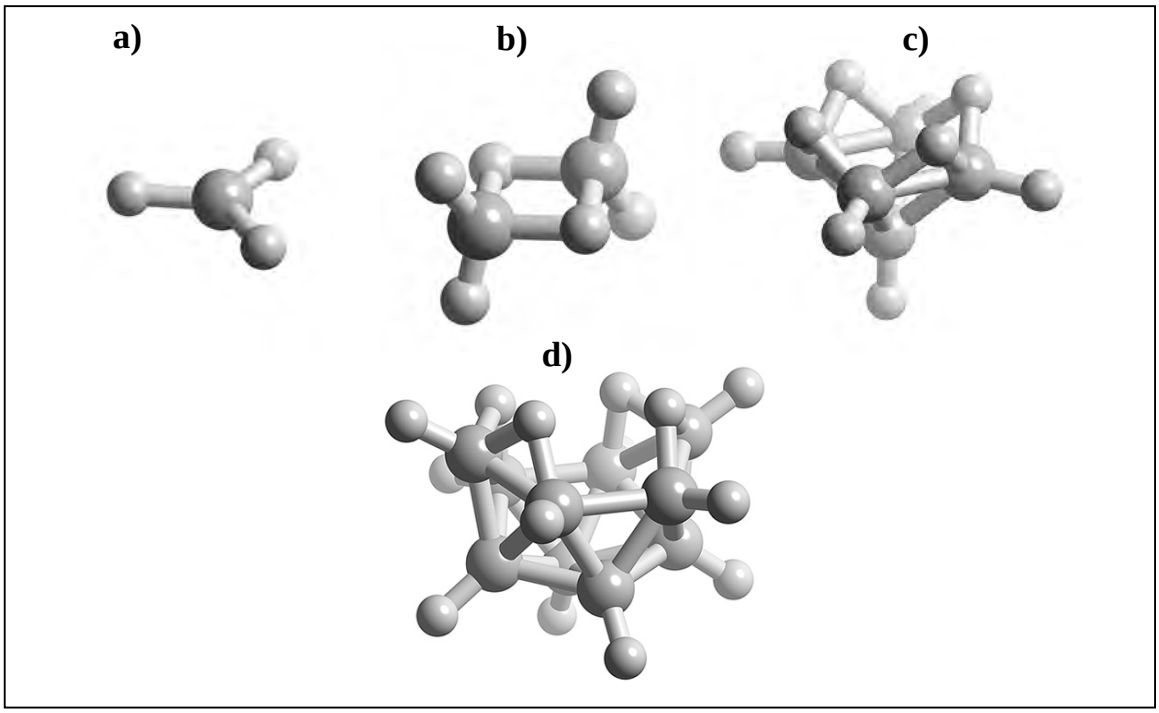


Figure 1.8 : a) Borane BH_3,b) Diborane B_2H_6. b) Dodecaborane B_5H_9. c) Decaborane $B_{10}H_{14}$

Les boranes peuvent incorporer beaucoup d'éléments chimiques, notamment le carbone (formant les carboranes) qui permet généralement une stabilisation des structures par l'apport d'électrons supplémentaires. L'exemple le plus connu est le cluster très stable $B_{10}C_2H_{12}$ illustré sur la figure 1.9.a. Les travaux de Bohumil [Bohumil 1992] dressent une compilation de différentes études théoriques et expérimentales des principaux carboranes à plus de 5 atomes de bore ou de carbone. La première étude à s'être intéressée à la formation de carboranes dans un procédé CVD est celle de Zeng [Zeng 2008], à partir d'une analyse thermodynamique. Il est montré notamment que l'espèce BCl_2CH_3 est susceptible d'être le premier produit carboné de la décomposition du méthane en présence de BCl_3.

Les atomes de silicium peuvent aussi remplacer des atomes de bore (silylboranes). Les études correspondantes sont moins nombreuses, celles que nous avons identifiées concernent des espèces légères (un ou deux atomes de bore ou de silicium [Bock 1985, Bock 1986]), éventuellement substituées par le chlore [Ho 1997]. Cette dernière étude présente des structures aux liaisons chimiques non conventionnelles (comme des ponts triples), et montre par ailleurs que le chlore peut aussi être impliqué dans des liaisons pontantes. De manière plus générale les liaisons bore chlore sont relativement fortes : outre les molécules BCl_3 et B_2Cl_4, dont l'importance a déjà été relatée dans les procédés CVD de carbure BC et SiBC, les cages neutres chlorées B_nCl_n en sont aussi l'exemple. Par opposition aux analogues boranes B_nH_n, le

chlore permet la stabilisation des espèces B_nCl_n sous une forme neutre alors que les clusters B_nH_n sont en fait observés sous leur forme de dianion $B_nH_n^{2-}$[Lebreton 1986]. L'étude de Davan [Davan 1985] a montré expérimentalement la formation et la stabilité des clusters B_nCl_n ($8<n<12$), et l'étude de Lebreton [Lebreton 1986] s'intéresse aux clusters B_4Cl_4, B_8Cl_8 et B_9Cl_9 sur le plan théorique. Malgré leur stabilité importante, jusqu'à plus de 700K pour B_9Cl_9, leur formation n'a pas été envisagée dans des procédés CVD.

La chimie extrêmement riche associée aux boranes est aujourd'hui mise à profit dans les métallacarboranes (un exemple est illustré figure 1.9.b) pour élaborer des structures aux diverses potentialités. Ils trouvent déjà des applications dans les domaines de la catalyse [Hawthorne 1988], de la médecine [Hatanaka 1991], et des céramiques [Sneddon 1991].

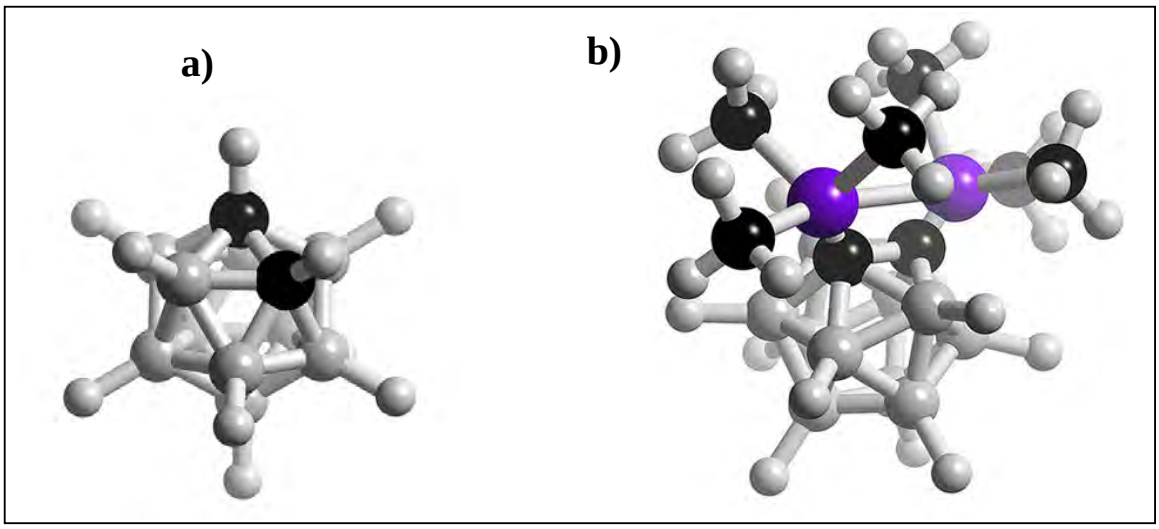


Figure 1.9: a : cluster 1,2 $B_{10}C_2H_{12}$. En noir: atomes de carbone, en gris: atome de bore, en blanc: hydrogène
b : Structure 1,2 $B_{10}C_2H_{10}(SiMe_3)_2$. Icosaèdres $B_{10}C_2$: même code couleur qu'en a), pour $(SiMe_3)_2$: atomes de silicium en violet et atomes de mercure en noir

1.3 Etat de l'art des études de la CVD/CVI des carbures Si-B-C:

1.3.1 Etudes expérimentales

Nous présentons dans cette partie les études expérimentales d'élaboration de carbure de bore et de carbure borosilicié utilisant un dispositif CVD/CVI à parois chaudes, et plus particulièrement celles s'intéressant au régime de contrôle chimique. La description des études concernant la CVD de carbure borosilicié se limite ici au point de vue homogène car c'est le seul aspect abordé pour ce système dans le cadre de cette thèse.

a) Dépôt CVD de carbure de bore

L'étude de la CVD du carbure de bore menée par Hannache [Hannache 1984] est une des rares études réalisée dans des conditions favorables à l'infiltration de préformes fibreuses. Les conditions expérimentales sont par conséquent relativement proches de celles qui seront utilisées dans notre étude. Le réacteur est à parois chaudes; les domaines de débit, de pression et de température sont les suivants : $10<Q(sccm)<120$, $1,3<P\ (kPa)<13,3$ et $850<T(°C)<1050$. Le gaz précurseur utilisé est un mélange $BCl_3/CH_4/H_2$ et les dépôts sont réalisés sur des substrats graphitiques. La figure 1.10 présente les vitesses de dépôts mesurées en mettant en avant l'influence du débit et de la pression. On remarque deux régimes cinétiques différents en fonction de la température. En dessous de 950°C, la vitesse de dépôt augmente fortement avec la température, et sa dépendance ne varie pas en fonction du débit et de la pression. La cinétique est contrôlée par les réactions chimiques et l'énergie d'activation globale est d'environ 400kJ/mol. Elle est similaire à celle mise en jeu dans d'autres systèmes, tel que $TiCl_4$-CH_4-H_2 pour le dépôt de TiC [Rossignol 1984], suggérant que le méthane jouerait un rôle important dans le mécanisme de dépôt. Au delà de 950°C la vitesse de dépôt devient moins activée thermiquement, et son augmentation importante avec le débit indique un régime contrôlé par l'apport de matière (régime de transfert de masse). Les observations réalisées par microscopie électronique montrent un solide de plus en plus cristallisé lorsque la température d'élaboration augmente, formé en général d'un carbure de bore (B_4C) accompagné ou non de carbone libre [Hannache 1984]. Plus récemment, l'étude réalisée par Moss ***et.al.*** [Moss 1998] s'intéresse aux mêmes précurseurs et au même substrat mais à des domaines de température plus élevée, de 1000°C à 1400°C. Les énergies d'activation relativement faibles mesurées (environ 100kJ/mol) peuvent suggérer une limitation par transfert de masse [Moss 1998], ou

un changement de mécanisme réactionnel. Ces résultats sont à considérer avec précaution car les énergies d'activation ne sont obtenues qu'à partir de 3 températures et à partir de valeurs de vitesse de dépôt assez dispersées.

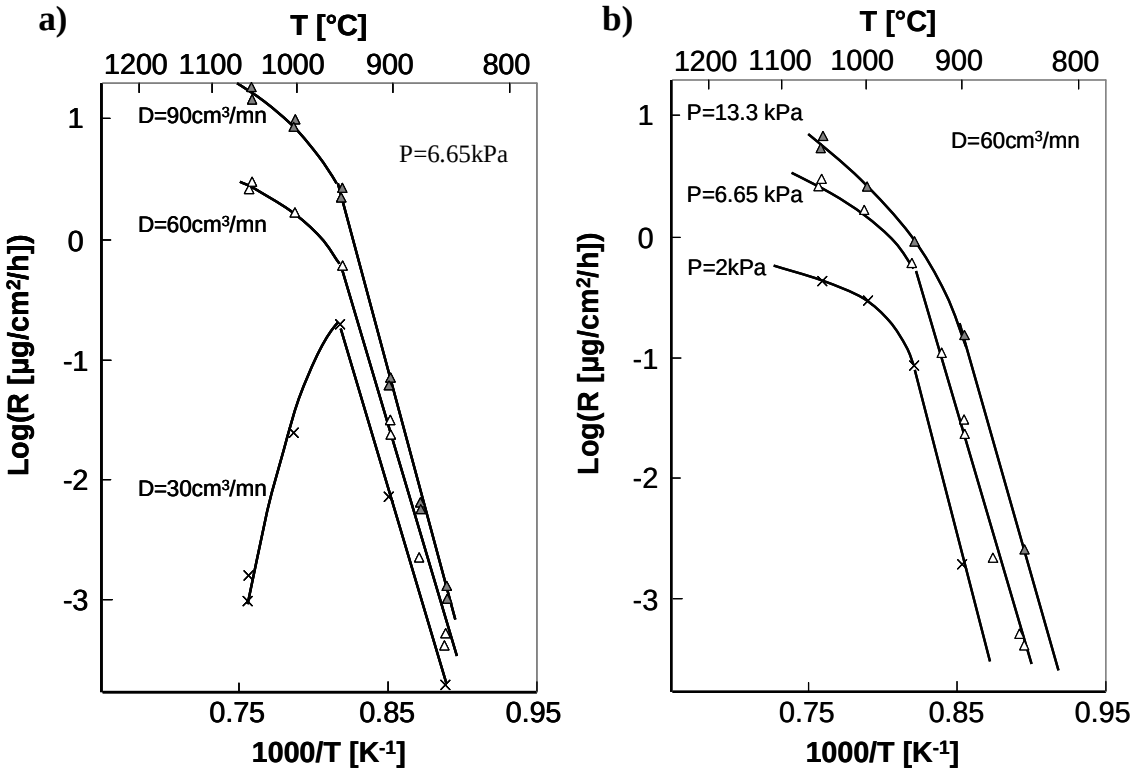


Figure 1.10 : Vitesse de prise de masse en fonction de la température [Hannache 1984]
a) pour 3 débits à 6,65 kPa. b) pour 3 pressions à 60cm^3/mn

A notre connaissance, l'étude la plus complète portant sur la CVD de carbure de bore à basse pression et basse température est celle réalisée dans le cadre des travaux de thèse de Berjonneau au LCTS [Berjonneau 2006]. Une étude conjointe de la phase gazeuse, par analyse IRTF *in-situ*, et de la cinétique des dépôts, par mesure directe de la masse déposée, a été réalisée. L'analyse de la phase gazeuse a mis en évidence les produits de réaction $BHCl_2$ et HCl, aussi observés dans d'autres études [Karaman 2006]. Il est suggéré logiquement que leur production se réalise par la réaction $BCl_3+H_2 \rightarrow BHCl_2+HCl$. Aucun produit carboné issu de la décomposition de CH_4 n'a été identifié. L'influence des mécanismes hétérogènes a été appréhendée en réalisant, en plus des mesures pour un réacteur vide, des mesures IRTF avec une préforme fibreuse placée dans la zone chaude du réacteur. La figure 1.11 présente les mesures d'absorbance relatif au pic IR à 2600 cm^{-1} de $BHCl_2$ en fonction de la température, avec et sans préforme fibreuse placée dans la zone chaude. On observe un avancement

d'environ 100°C sur la transformation homogène par l'influence de la préforme, ce qui suggère un effet de catalyse hétérogène de la décomposition de BCl_3. D'autre part les évolutions de la proportion de $BHCl_2$ présentent un maximum, issu de la compétition entre une formation par les processus homogènes, et d'une consommation plus ou moins directe par les processus hétérogènes (réalisés aussi sur les parois du four). Les analyses *in-situ* sont toutefois influencées par différents gradients (thermique, de concentration…) ce qui ne permet pas de déterminer les concentrations des espèces et rend parfois assez difficile une interprétation claire des résultats.

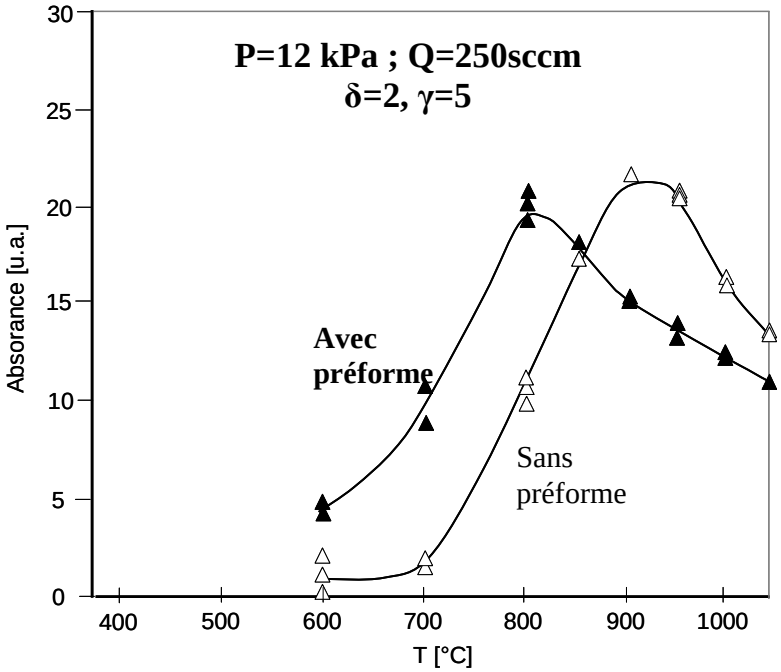


Figure 1.11 : Aire de pic IR à 2600cm^{-1}($BHCl_2$) *in-situ* en fonction de la température avec (triangles pleins) et sans (triangles vides) préforme dans le four. ($\delta=Q_{BCl3}/Q_{CH4}$; $\gamma=Q_{H2}/Q_{BCl3}$) [Berjonneau 2006]

Les études de cinétique de prise de masse ont été réalisées à deux pressions, 2kPa et 12kPa, des débits inférieurs à 500 sccm, et un mélange initial défini par $0,1< Q_{BCl3}/Q_{CH4} <20$ et $0,1 < Q_{H2}/Q_{BCl3} <20$. La dépendance de la vitesse de dépôt avec le débit est illustré figure 1.12 pour les études à 12kPa. Les mesures montrent une dépendance faible, ou négative, avec l'augmentation du débit. Ces relations sont interprétées par un contrôle chimique, de plus la dépendance négative pour les conditions (1) et (2) figure 1.12 est reliée à une production des précurseurs du dépôt augmentant avec la maturation de la phase gazeuse et/ou par un refroidissement de la préforme par le gaz. Par contre, à 2kPa, l'évolution des vitesses de prise de masse avec le débit traduit un régime contrôlé en partie par les transferts de masse.

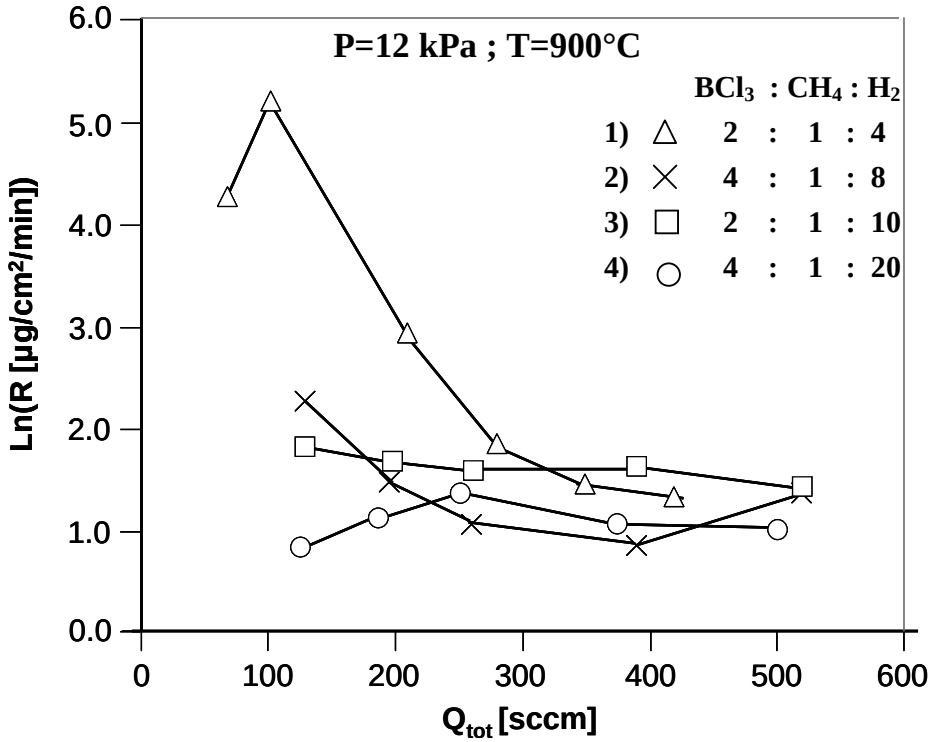


Figure 1.12 : Vitesse de dépôt pour 4 conditions de mélange à T=900°C et P=12 kPa [Berjonneau 2006]

Les analyses en fonction de la température ont été réalisées pour 6 conditions opératoires, deux à 2kPa et 4 à 12kPa, elles sont présentées sur les figures 1.13.a et 1.13.b. A 12kPa les énergies d'activation calculées se regroupent en deux familles, l'une est associée à des énergies d'activation élevées (environ 400kJ/mol, en accord avec l'étude de Hannache [Hannache 1984]) et l'autre à des énergies d'activation plus faibles, d'environ 300kJ/mol. Il est intéressant de noter que la condition (3) sur la figure 1.13.a est associée à énergie d'activation d'environ 300kJ/mol à des températures inférieures à 900°C et d'environ 400kJ/mol à des températures supérieures. A 2kPa, la condition (2) présentée figure 1.13.b se distingue par une énergie d'activation encore plus faible (190kJ/mol) ; la condition (1) est associée à un comportement singulier qui ne permet pas de déterminer d'énergie d'activation, elle expose notamment un minimum relatif des vitesses de dépôt à 900°C. Ce type de minimum, déjà observé dans la CVD d'autres systèmes chlorés (dépôt de Si à partir de Si_2Cl_2 ou de SiC à partir de MTS/H_2 [Prebende 1989]), pourrait être attribué aux espèces chlorées produites provoquant une inhibition du dépôt. Berjonneau évoque aussi l'hypothèse d'une transition entre deux solides de nature physico-chimique différente. L'état de surface du dépôt obtenu à 1000°C montre par ailleurs une morphologie particulièrement rugueuse, alors qu'elle est lisse pour toutes les autres conditions étudiées.

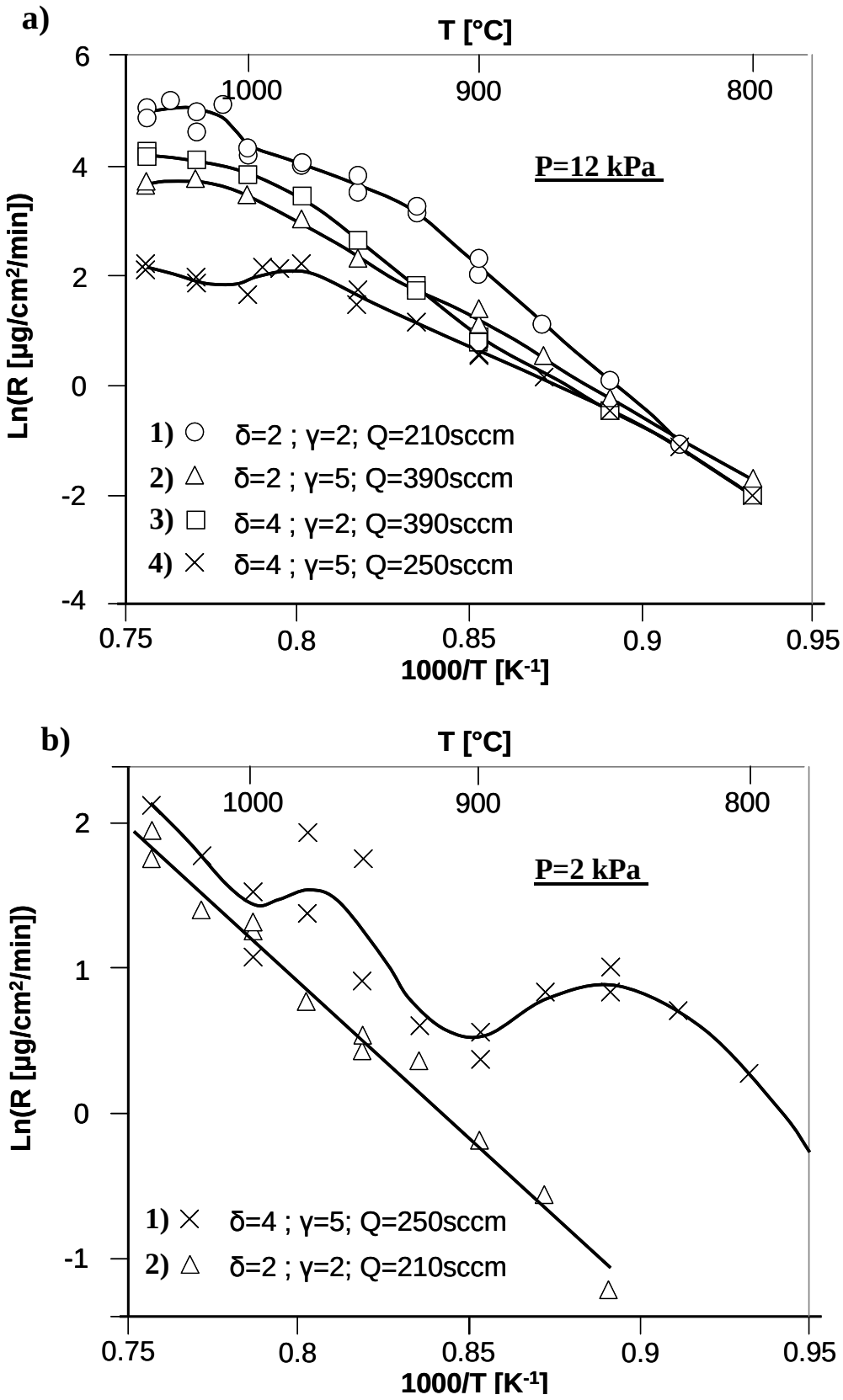


Figure 1.13 : Vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température à 12kPa (a) et 2kPa (b) ($\delta=Q_{BCl3}/Q_{CH4}$; $\gamma=Q_{H2}/Q_{BCl3}$) [Berjonneau 2006]

L'étude des ordres réactionnels a aussi été réalisée pour des pressions supérieures à 10kPa (figure 1.14). Les ordres réactionnels associés à BCl_3 et HCl sont négatifs. Selon Berjonneau ils sont tous deux reliés au caractère inhibiteur de l'espèce HCl, produit direct de décomposition de BCl_3 dans H_2. Pour l'hydrogène l'ordre réactionnel est quasiment nul, c'est à dire qu'il est sans influence apparente sur les vitesses de dépôt. L'évolution de la vitesse de dépôt avec la pression partielle de CH_4 parait plus complexe. A faible pression partielle, l'ordre réactionnel est proche de 0, et pour une pression partielle plus élevée l'ordre réactionnel est proche de 1. Les ordres réactionnels positifs relatifs à la pression partielle de BCl_3, mis en avant dans d'autres études [Noyan 2001, Moss 1998] ne sont pas comparables à ceux de Berjonneau. L'étude de Noyan a été réalisée à plus haute température (T>1000°C), et la cinétique est vraisemblablement influencée par une limitation par l'apport de matière. L'étude de Moss a été réalisée avec un réacteur à parois froides, donc, en présence de gradients importants.

L'analyse de la composition des dépôts par spectrométrie Auger révèle un rapport B/C relativement stable autour de 3 dans presque toutes les conditions, donc une tendance générale à un excès de carbone par rapport à la stoechiométrie B_4C [Berjonneau 2006]. Les analyses structurales par micro spectroscopie Raman révèlent de larges bandes d'absorption aux environs de 800-1400 cm^{-1} suggérant selon Berjonneau une organisation limitée aux courtes distances, sous la forme d'icosaèdres distordus. Il n'est par ailleurs pas observé de pics attribuables au carbone libre.

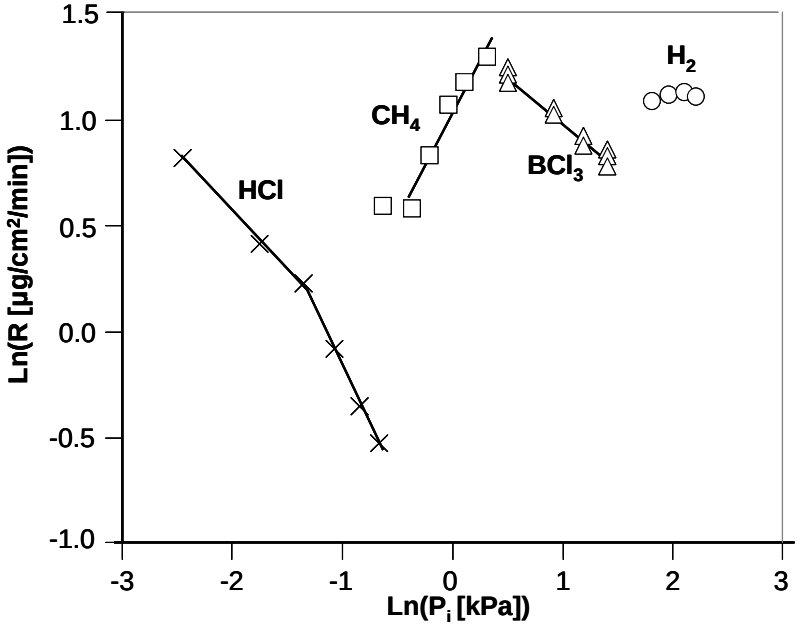


Figure 1.14 : Vitesse de dépôt en fonction des pressions partielles en précurseurs. [Berjonneau 2006]

b) Dépôt CVD de carbure Si-B-C

Il existe peu de travaux sur la CVD de carbures borosilicatées, nous n'avons identifié que ceux de Goujard [Goujard 1995, Goujard 1994(1), Goujard 1994(2), Goujard 1994(3)], avec une étude thermodynamique et cinétique des dépôts, et de Berjonneau [Berjonneau 2006], qui s'est en plus intéressé à l'analyse Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) de la phase gazeuse (avec et sans préforme fibreuse). Nous ne présentons que les résultats expérimentaux obtenus par Berjonneau concernant la phase gazeuse car c'est le seul aspect que nous abordons dans cette thèse pour ce système. Les différentes espèces détectées à la suite de la décomposition du MTS (MéthylTrichloroSilane) et de BCl_3 sont les produits $BHCl_2$, HCl, CH_4, $SiCl_4$ et SiH_iCl_{4-i} ($0<i<4$, rassemblées dans un même pic d'absorption IR).
A 12kPa, et pour les compositions initiales étudiées, la décomposition du MTS débute à environ 700°C (avec préforme) soit 200°C de plus que celle de BCl_3. Elle est accompagnée de production de CH_4, $SiCl_4$ et des chlorosilanes. La concentration de ces produits passe par un maximum aux alentours de 1000°C (similaire à celui observé pour $BHCl_2$ figure 1.11), résultant vraisemblablement de la compétition d'une formation par des processus homogènes et d'une consommation par des processus hétérogènes.
Un aspect intéressant concerne la dépendance de la décomposition du MTS avec la pression dans les études sans préforme. Les quantités produites de chlorosilanes en fonction de la température à 2,5 et 12 kPa sont présentées pour l'étude sans préforme (figure 1.15.a) et avec préforme figure (1.15.b) [Berjonneau 2006]. Dans le premier cas, sans préforme, la température d'apparition des chlorosilanes évolue d'environ 750°C à 12kPa à 850°C à 2 kPa, alors que pour les expériences menées avec préforme les températures d'apparition ne sont pas, ou en tous cas beaucoup moins, sensibles à la pression. L'étude de Berjonneau conclut à une consommation hétérogène augmentant avec la pression. Une autre hypothèse, non contradictoire, est que la pression favorise la décomposition du MTS, ce qui traduirait la nature unimoléculaire de la réaction impliquée. En effet, les réactions de dissociation nécessitent une activation énergétique, réalisée en phase gazeuse par les collisions inter moléculaires et menant à une décomposition plus importante à haute pression. Dans le cas des expériences avec préforme, l'activation énergétique peut aussi se réaliser grâce aux collisions avec les surfaces, nombreuses pour une préforme, et pouvant justifier une influence de la pression beaucoup moins perceptible. L'augmentation de la pression permet une décomposition plus importante du MTS en phase gazeuse, et peut donc aussi mener à l'enrichissement des dépôts (sur substrat massif) en silicium et en carbone observé.

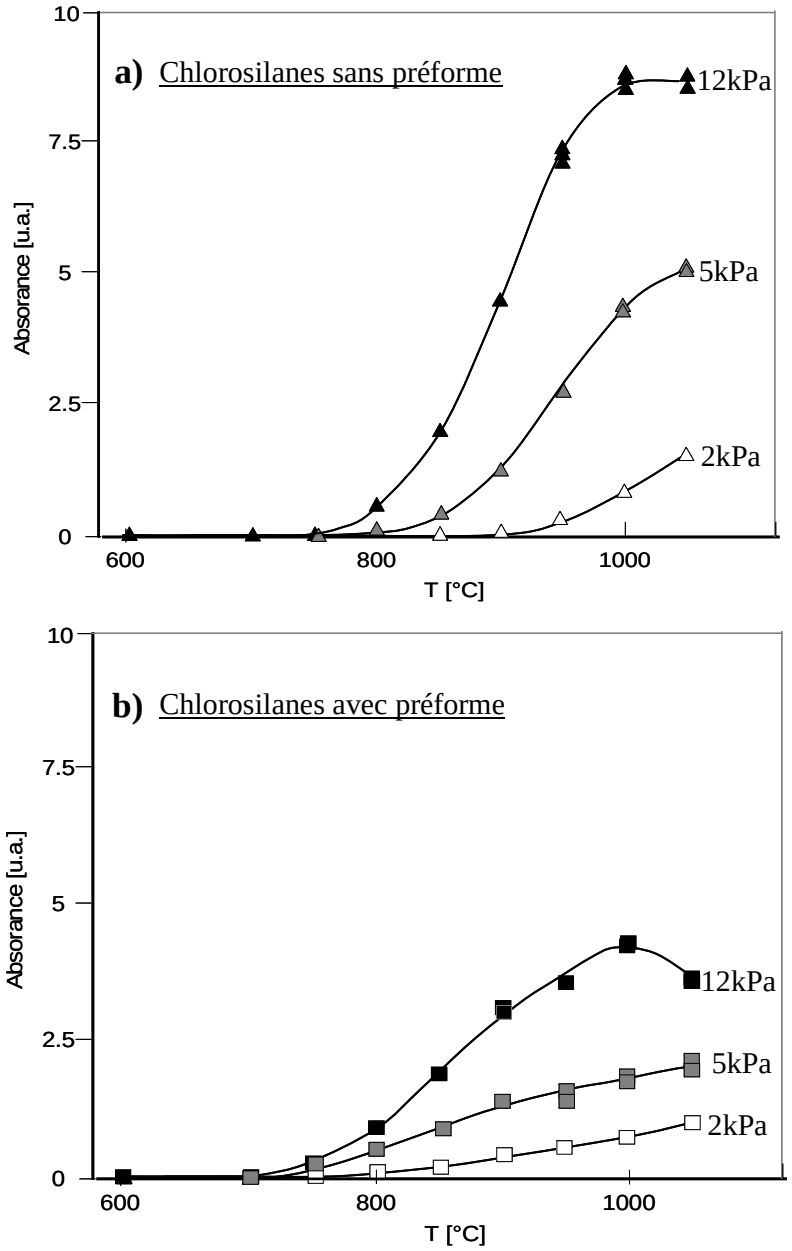


Figure 1.15 : Quantité formée des chlorosilanes à 12kPa, 5kPa, et 2 kPa en fonction de la température a) Sans préforme, b) Avec préforme. [Berjonneau 2006]

La présence de BCl_3 en tant que précurseur est aussi associée à une influence importante sur la cinétique de formation des chlorosilanes. Comme la figure 1.16 le présente, on observe une formation plus précoce et plus importante lorsque le trichlorure de bore est présent en phase gazeuse, par opposition à la production de CH_4 qui est légèrement moins produit. Comme le méthane provient de la décomposition du MTS, on peut se demander dans quelle molécule sont recyclés les atomes de silicium entre 750°C et 800°C lorsque BCl_3 n'est pas présent, car le taux de silicium dans les dépôts est quasiment nul à ces températures.

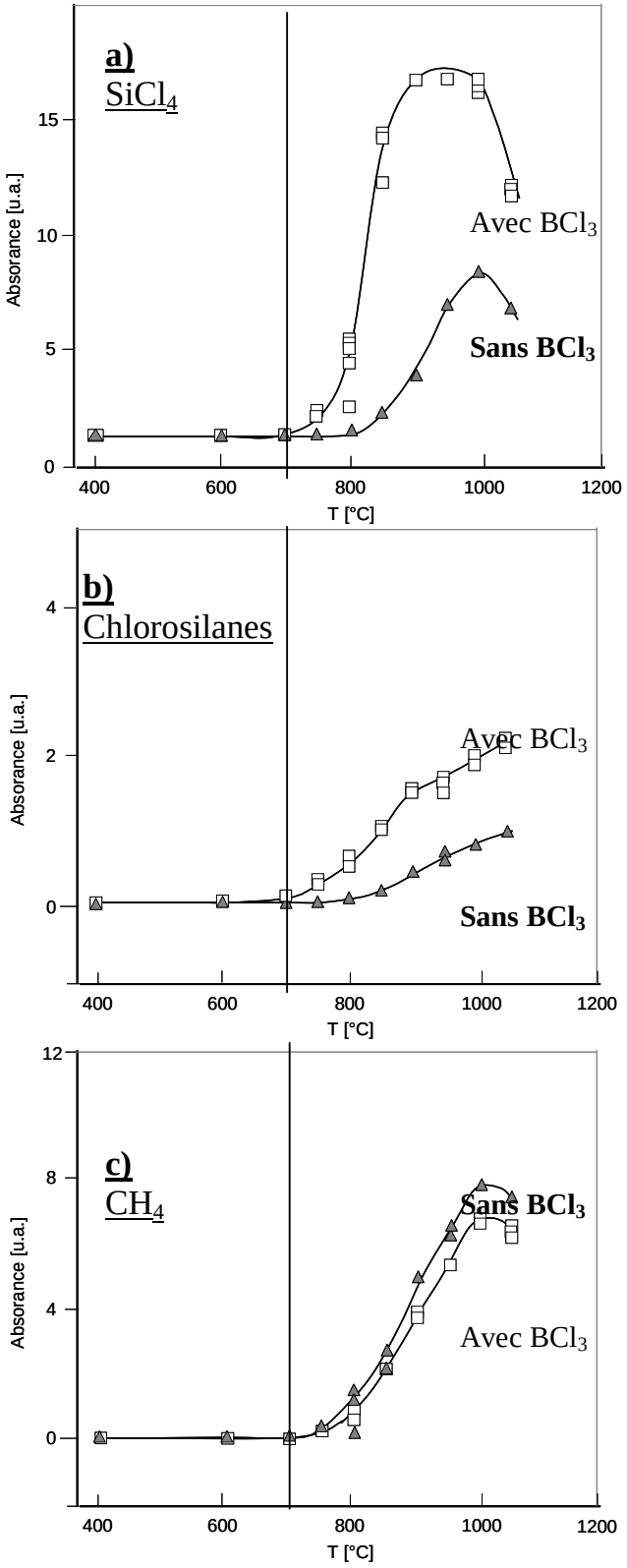


Figure 1.16 : Quantités produites avec préforme de $SiCl_4$ (a), Chlorosilanes (b) et CH_4 (c) en fonction de la température. Triangles : sans BCl_3, carrés : avec BCl_3(Q_{BCl3}/Q_{MTS}=1) . P=5kPa, Q=245sccm. Q_{H2}/Q_{MTS}=12 [Berjonneau 2006]

1.3.2 Etudes théoriques

Les études théoriques concernant la CVD, et plus particulièrement celle du carbure de bore et borosilicium, sont présentées dans cette partie. Deux types d'approche se distinguent. L'une thermodynamique, est facile à mettre en œuvre mais de capacité prédictive assez faible, et la seconde, dynamique, est beaucoup plus adéquate pour la CVD mais aussi plus délicate à réaliser. Même si l'approche thermodynamique n'est généralement pas suffisante à elle seule pour permettre des prévisions fiables, elle est cependant souvent une étape préalable indispensable à une modélisation dynamique.

a) Etudes de l'état d'équilibre thermodynamique

Cette approche, qui repose sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique, consiste à minimiser l'enthalpie libre du système gaz-solide considéré pour déterminer la composition la plus favorable en fonction de la température et de la pression. Le principal avantage d'un calcul thermodynamique provient de sa relative simplicité. Cette étude est par ailleurs souvent un préalable à l'étude de systèmes complexes, tels que ceux intervenant dans la CVD de carbures. Les données thermodynamiques nécessaires au calcul de l'état d'équilibre peuvent provenir de mesures expérimentales (généralement issues des tables JANAF [JANAF 1985, JANAF 1998] ou de Gurvich [Gurvich 1994]), délicates à mener et parfois remises en question, ou de calculs théoriques par des méthodes de chimie quantique. Les progrès importants réalisés dans le domaine théorique depuis un peu plus d'une décennie permettent aujourd'hui l'obtention de données relativement fiables, ce qui a motivé de nombreuses études. Les plus importantes pour nos travaux sont les études sur les systèmes B-N-Cl-H ([Allendorf 1997]), B-Cl-H ([Schlegel 1994]), Si-B-H-Cl ([Ho 1997]), Si-C-Cl-H ([Ge 2007], [Deng 2009]), B-C-Cl-H ([Zeng 2008]) elles sont regroupées tableau 1.1. Les données théoriques obtenues sont généralement en bon accord avec l'expérience, suggérant la validité des démarches et outils. Outre le fait qu'elles conditionnent la validité des états d'équilibre, les données thermodynamiques sont aussi nécessaires dans les approches cinétiques de modélisation du procédé CVD. L'étude de l'équilibre thermodynamique dans le système $BCl_3/H_2/CH_4$ a été effectuée par différents auteurs ([Ducarroir 1975, Vandenbulcke 1979, Jansson 1989, Oliveira 1997, Berjonneau 2006]). Ces études s'intéressent particulièrement aux phases solides et montrent que celles susceptibles de se former sont le bore β rhomboédrique, le carbure de bore $B_{13}C_2$ et le graphite. Par ailleurs, les principaux produits

gazeux mis en évidence sont $BHCl_2$, BH_2Cl, C_2H_4 et C_2H_2 (aucun carborane n'a été pris en compte). La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux montre que les prédictions thermodynamiques sur la composition des dépôts ne deviennent valables qu'à partir de 1400°C [Vandenbulcke 1979]. Cela traduit vraisemblablement qu'à des températures plus basses l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint.

SYSTEME	REFERENCE	METHODE	MOLECULES
Etude générale	[Curtiss 1998]	G2, G3	148
	[Anantharaman 2005]	BAC-G3B3	155
B-H-Cl	[Allendorf 1997]	BAC-MP4	BH_iCl_j ($i+j\leq3$) + molécules avec N
	[Schlegel 1994]	G2	BH_iCl_j ($i+j\leq3$)
Si-C-Cl-H	[Ge 2007(1)]	CCSDT	50 espèces légères
	[Deng 2009]	G3B3	163 espèces légères
B-C-Cl-H	[Zeng 2008]	G3B3/G3MP2	154 espèces légères
Si-B-H-Cl	[Ho 1997]	BAC-MP4	$Si_iB_jH_\alpha Cl_\beta$ ($i\leq2,j\leq2$)

Tableau 1.1: Principales études théoriques du calcul des données thermodynamiques suivant le sous-système considéré.

Plus récemment, dans des études plus spécifiques à la phase gazeuse (la non stœchiométrie des phases solides n'est pas envisagée), les études de Zeng [Zeng 2008] et de Deng [Deng 2009] se sont intéressées aux états d'équilibre thermodynamique des systèmes $BCl_3/CH_4/H_2$ et MTS/H_2. Dans ces deux études les données thermodynamiques de plus de 150 molécules sont calculées, dont un nombre important d'espèces qui n'avaient jamais été envisagées dans les études antérieures. L'équipe de Zeng considère plusieurs carboranes originaux et montre notamment que la molécule BCl_2CH_3 est, à l'équilibre thermodynamique, le produit carboné majoritaire à basse température, suivi de $BHClCH_3$. La principale espèce uniquement carbonée apparaissant est la molécule CH_3Cl, mais elle est produite à des concentrations très faibles. Il faut cependant noter que l'étude de Zeng ne tient pas compte des espèces à deux atomes de carbone ou plus, alors que, au moins pour C_2H_4 et C_2H_2, elles s'avèrent être les produits principaux carbonés dans les autres études thermodynamiques ([Berjonneau 2006, Oliveira 1997, Jansson 1989, Ducarroir 1975]). Concernant les espèces borées, l'équipe de Zeng insiste aussi sur les espèces B_2Cl_4, BCl_2 et BCl, majoritaires à haute température.

Les études des états d'équilibre thermodynamique du système $MTS\text{-}BCl_3\text{-}H_2$ sont très peu nombreuses. Nous n'avons identifié que les travaux de Goujard [Goujard 1994 (1)] sur ce

sujet. Les principaux produits gazeux formés à hautes températures (T=1400K) en conditions CVD sont $BHCl_2$, $SiCl_4$, CH_4, $SiCl_2$, $SiCl_3$, BCl_2, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2, C_2H_2, ce qui montre la formation privilégiée des espèces chlorosiliciées. L'étude est basée sur des données thermodynamiques reportées dans des tables expérimentales. Il existe pour certaines molécules des désaccords importants entre théorie et mesures. C'est notamment le cas pour les espèces MTS [Ge 2007(1), Zeng 2006, Deng 2009] et BCl_2 [Schlegel 1994, Zeng 2008, Allendorf 1997]. Par ailleurs, aucun carborane ni sylilborane ne sont envisagés. La composition des dépôts a aussi été étudiée et la comparaison avec les mesures expérimentales montre des désaccords assez importants en dessous de 1300K [Goujard 1994 (1)]. Ces études ne deviennent valables que pour des températures assez élevées, qui ne correspondent pas aux conditions d'élaboration de dépôts de qualité.

b) Etudes dynamiques

Lorsque les données nécessaires sont disponibles, il est préférable de décrire entièrement le comportement du réacteur d'un point de vue dynamique, et de prendre en compte la cinétique des réactions chimiques homogènes et hétérogènes, ainsi que les phénomènes de transport. Les modèles numériques correspondants permettent la résolution des équations couplées de conservation de la quantité de mouvement, de l'énergie, et de matière [Bird 1960]. La figure 1.17 présente les différents degrés de complexité d'un modèle de simulation de dépôt par voie gazeuse, et les possibilités de prédiction envisageables [Jensen 1994]. Dans le cas de la CVD (faibles pressions, faibles débits), et spécialement pour les dispositifs tubulaires utilisés dans nos travaux, l'écoulement des gaz n'est en général pas difficile à prendre en compte car il correspond à un régime laminaire. De plus, les performances actuelles des ordinateurs permettent de prendre en compte des modèles de réacteur CVD 2D et 3D traités de manière relativement rigoureuse [Kleijn 2000]. L'étude de l'écoulement en condition CVI est par contre toujours d'actualité : il reste encore des difficultés importantes à résoudre qui proviennent de la diffusion des gaz à travers les pores de la préforme [Vignoles 2006].

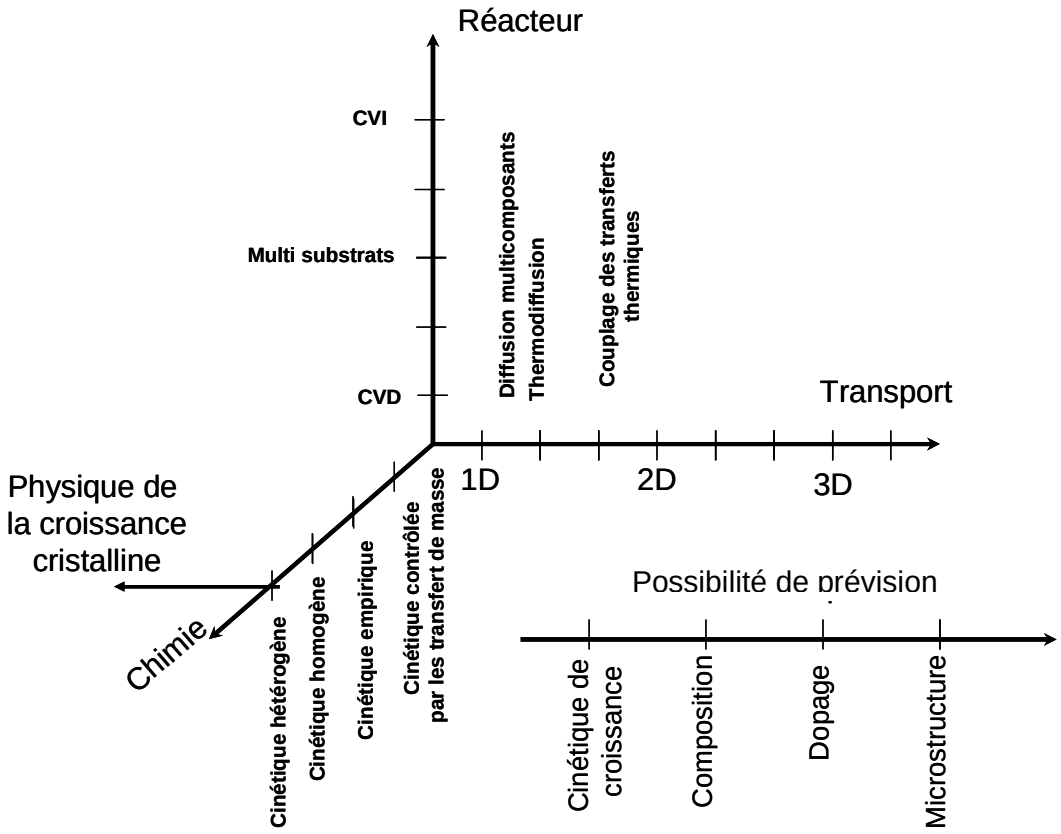


Figure 1.17 : Niveaux de complexité et potentialités de modèles de simulation d'opération de CVD. Schéma inspiré de Jensen [Jensen 1994]

- b1 : Réactions chimiques en phase gazeuse

Les réactions chimiques en phase gazeuse possèdent un rôle central dans les procédés CVD/CVI ; néanmoins, les mécanismes chimiques mis en jeu demeurent encore assez mal connus. La raison principale est que les mesures expérimentales des constantes réactionnelles sont extrêmement délicates à obtenir car elles nécessitent l'utilisation de techniques spectroscopiques très performantes et difficiles à mettre en œuvre (illustré par exemple par les travaux de Jourdain *et.al.* [Jourdain 1981]). De plus, le nombre de réactions susceptibles de se produire est généralement très élevé, et les constantes réactionnelles peuvent s'étaler sur plusieurs ordres de grandeur. Cette difficulté expérimentale a motivé depuis les années 1950 le calcul des vitesses de réaction grâce aux théories de la physico-chimie quantique et des outils statistiques. Cependant, ce n'est que récemment, grâce à l'augmentation des moyens

numériques, que cette approche est devenue suffisamment mature pour être prédictive. Elle est dorénavant privilégiée dans de nombreux cas.

Le tableau 1.2 regroupe les principaux travaux présentant des mécanismes réactionnels pour les systèmes étudiés dans cette thèse.

Système	Référence	Nature du travail	Contexte
C-H	[Ziegler 2005]	Compilation détaillée	Pyrolyse C_3H_8
	[Descamps 2005]	Mécanisme réduit	Pyrolyse C_3H_8
	[Mouchon 2004]	Mécanisme réduit	Pyrolyse CH_4
C-H-Cl	[Pitz 1990]	Compilation	Pyrolyse du Chloroéthane
	[Karra 1998]	Compilation	Pyrolyse oxydante CH_3Cl
	[Marquaire 1998]	Compilation	Chloro pyrolyse du méthane
B-H-Cl	[Harris 1998]	Théorique-G2 31 réactions radicalaires	CVD BCl_3+H_2
	[Jourdain 1981]	Mesures exp. BCl_3+H→BCl_2+HCl	Taux de réaction BCl_3+[H/O/OH]
Si-C-Cl-H	[Ge 2007 (2)]	Théorique-CCSDT 74 réactions	CVD MTS/H2
	[Osterheld	BAC-MP4//RRKM	Dissociation du MTS
Si-B-Cl-H	[Lengyel 2000]	Théorique-DFT	CVD Si doppé B avec $SiCl_2H_2/B_2H_6/H_2$

Tableau 1.2 : Principales études présentant les cinétiques des réactions élémentaires en fonction du sous système considéré

Les mécanismes réactionnels associés à la pyrolyse des hydrocarbures ont été historiquement les premiers étudiés, tant d'un point de vue expérimental que théorique. L'état de l'art semble aujourd'hui relativement abouti, au moins jusqu'à la prise en compte de molécules n'excédant pas une dizaine d'atomes de carbone. Une compilation critique des réactions les plus importantes a été réalisée par Ziegler *et.al.* [Ziegler 2005]. Cette équipe présente un mécanisme détaillé reprenant les contributions de plus de 40 études. Elle a réalisé une validation quantitative avec la pyrolyse du propane grâce à des expériences menées dans un réacteur parfaitement agité. Plus tôt, au LCTS, un mécanisme réduit sur la base d'étude de sensibilité a aussi été proposé par Descamps [Descamps 1999, Descamps 2001] pour la décomposition du propane. Il a été utilisé pour prévoir la pyrolyse du méthane en condition

CVD par Mouchon [Mouchon 2004]. La transformation chimique est initiée par la décomposition unimoléculaire de CH_4 pour mener dans un premier temps à la formation des espèces C_2H_6, C_2H_4 et C_2H_2. A des temps de séjour plus grands, la maturation de la phase gazeuse conduit à former des espèces plus lourdes, comme le benzène ou les composés aromatiques polycyliques (HAP). L'influence du chlore sur ces mécanismes réactionnels a déjà été étudiée [Marquaire 1998, Karra 1988, Pitz 1990], mais d'après les analyses thermodynamiques des systèmes MTS+H_2 [Deng 2009] et BCl_3+CH_4+H_2 [Zeng 2008] elle ne paraît pas être importante pour les systèmes et conditions étudiés dans cette thèse car la production d'espèces chloro-carbonées est très faible.

Les mécanismes réactionnels associés au dépôt de carbure de bore et de carbure Si-B-C sont bien moins connus, nous n'avons pas identifié d'étude s'y rapportant. Il existe par contre des mécanismes réactionnels pour les sous systèmes B-Cl-H et Si-C-Cl-H, ils sont théoriques et aucun n'a été validé expérimentalement, même qualitativement. Un mécanisme du système BCl_3+H_2 est présenté par Harris [Harris 1998], constitué de 31 réactions radicalaires. Dans ce mécanisme l'initiation de la décomposition de BCl_3 se réalise par une réaction d'abstraction BCl_3+H→BCl_2+HCl. Cependant, pour cette réaction, qui constitue avec BH_3→BH+H_2 les deux seules étudiées expérimentalement dans le système B-Cl-H, un désaccord très important sépare la constante cinétique théorique (d'énergie d'activation 25.1kcal/mol) de celle expérimentale (d'énergie d'activation 2.5kcal/mol [Jourdain 1981]). L'équipe de Zhang [Zhang 2003] a réalisé une étude théorique de cette réaction, sans obtenir une meilleure correspondance. Ce désaccord est d'autant plus problématique qu'une réaction d'initiation est très importante dans un mécanisme réactionnel. Par ailleurs, une étude récente par dynamique moléculaire *ab initio* [Qi 2006] a mis en avant une nouvelle voie de réaction possible d'addition élimination de BCl_3 avec H, moins énergétique que la réaction d'abstraction directe. Cependant aucune constante cinétique n'est calculée. L'initiation de la décomposition de BCl_3 dans un gaz d'hydrogène par la réaction BCl_3+H ne semble, quelle que soit sa nature, pas cohérente avec les mesures expérimentales. En effet la réaction nécessite la dissociation préalable de H_2 ou de CH_4 dans la CVD de BCl_3/H_2/CH_4. Près de 100kcal/mol sont nécessaires dans les deux cas, cette énergie élevée est incompatible avec la disparition dès 600°C de BCl_3 observée dans les études expérimentales. Ces dernières suggèrent une transformation de la phase gazeuse par la réaction BCl_3+H_2→$BHCl_2$+HCl. Cette réaction, ainsi que les deux réactions $BHCl_2$+H_2→BH_2Cl+HCl et BH_2Cl+H_2→BH_3+HCl, sont étudiées numériquement dans les travaux de Lengyel [Lengyel 2000] dans le cadre du dépôt CVD de Silicium dopé au bore (construit pour la CVD de Si doppé B à partir de $SiCl_2H_2$/B_2H_6/H_2).

En ce qui concerne l'étude de la CVD de carbure de silicium, un mécanisme de 74 réactions bimoléculaires élémentaires a été récemment mis en place [Ge 2007 (2)]. Par ailleurs, plus anciennement, l'équipe d'Osterheld [Osterheld 1994] avait étudié spécifiquement les voies de dissociation du MTS, montrant que les réactions MTS→$SiCl_3$+CH_3, MTS→CH_2SiCl_3+H et MTS→CH_2SiCl_2 dominent la décomposition du MTS. D'un point de vue expérimental, les travaux de Josiek [Josiek 1995] et de Loumagne [Loumagne 1993] confirment la nature unimoléculaire de la dissociation du MTS.

- b2 : Réactions chimiques hétérogènes

Les mécanismes de formation des dépôts CVD sont encore plus complexes à étudier que les mécanismes de transformation homogène et sont, sauf exception (le dépôt de pyrocarbone par exemple [Lacroix 2009]), quasiment inconnus. La démarche qui a été suivie pendant longtemps pour essayer de contrôler les propriétés des dépôts CVD a consisté à établir des corrélations directes entre les propriétés des dépôts (cinétique, microstructure…) et les conditions opératoires utilisées pour leurs élaborations. Ce type de démarche peut être correctement mis en œuvre pour les réacteurs à parois froides. Les études de Karaman [Karaman 2006] l'utilisent par exemple pour prévoir les lois cinétiques de dépôt de B_4C. Les cinétiques de dépôt sont mises sous la forme d'une loi d'Arrhenius en fonction des pressions partielles des précurseurs et permettent de bonnes prévisions. Cependant, dans le cas de réacteurs à parois chaudes, les mécanismes hétérogènes sont liés beaucoup plus indirectement aux précurseurs. Dans ce cas, des relations empiriques basées sur les précurseurs sont beaucoup plus limitées et dépendent du dispositif utilisé.

Dans une autre approche, certaines études se basent sur des corrélations entre l'état d'équilibre thermodynamique, supposé atteint au voisinage du substrat, et des caractéristiques des dépôts. Certains raffinements sont possibles, par exemple de manière à prendre en compte une partie des transferts de masse [Vandenbulcke 1979]. La comparaison avec les mesures expérimentales [Vandenbulcke 1981 (1)] montre pour le dépôt de carbure de bore un bon accord aux mesures pour des températures supérieures à 1400K. Ce type d'approche reste toutefois limité à des températures assez élevées (supérieures à 1200K pour le dépôt Si/B/C [Goujard 1995 (2)]) pour lesquelles l'écart à l'état d'équilibre thermodynamique est faible.

La démarche empirique qui est la mieux adaptée pour construire un mécanisme hétérogène, applicable aux procédés CVD à parois chaudes dans des conditions de contrôle chimique, est de relier les propriétés des dépôts à l'état de la phase gazeuse à l'interface avec le substrat,

lieu exact de la transformation gaz-solide. Ces corrélations sont justifiées dans la mesure où elles sont d'une part indépendantes du dispositif utilisé, et où d'autre part elles mettent généralement en avant les mécanismes physico chimiques impliqués. Ce type de méthode a été utilisé avec succès pour décrire le dépôt CVD de pyrocarbone [Féron 1998, Féron 1999, Descamps 1999, Le Poche 2003, Vignoles 2008], les mesures de vitesse de prise de masse, ainsi que la nature des dépôts, sont mis en relation avec la maturation de la phase gazeuse. La figure 1.18 présente le schéma simplifié mis en place par Le Poche [Le Poche 2003] reliant la texture du dépôt, la maturation de la phase gazeuse et les vitesses de dépôt. Des lois cinétiques sont ensuite calculées selon une loi de type Arrhenius à partir des espèces clés identifiées et des mesures expérimentales de vitesses de prise de masse. Dans le cadre du dépôt de carbure de bore ou de borosilicium aucun mécanisme de ce type n'a été identifié dans la littérature.

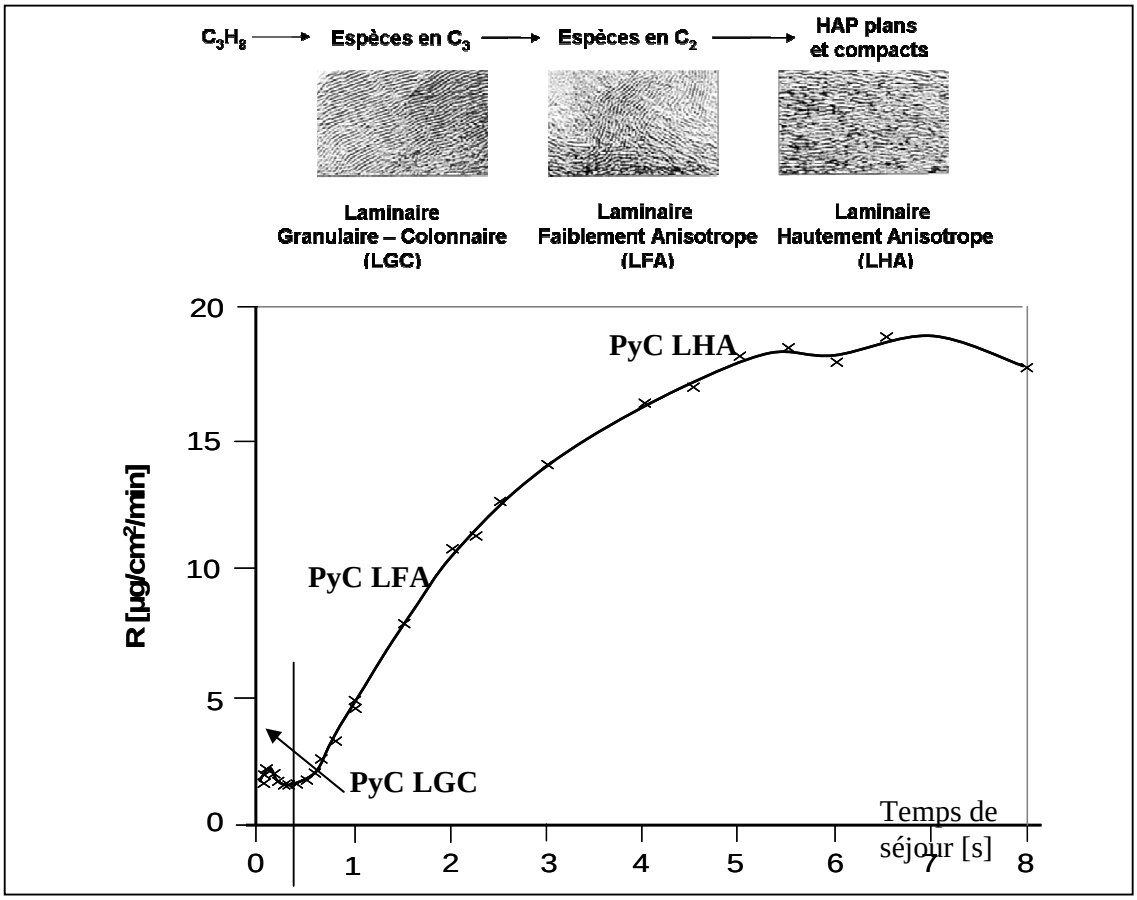


Figure 1.18 : Lien simplifié pour le dépôt de pyrocarbone entre la maturation de la phase gazeuse, la texture des dépôts, et la vitesse de dépôt du pyrocarbone à partir de propane [Lepoche 2003]

Aujourd'hui des méthodes de chimie quantique commencent aussi à être utilisées dans l'étude des processus hétérogènes. Celles-ci sont toutefois très difficiles à mener. D'une part, parce

que beaucoup de mécanismes élémentaires sont impliqués dans les processus hétérogènes (adsorption, diffusion, élimination), et d'autre part, parce que la structure atomique des surfaces de dépôt, en plus de n'être que rarement connue, est modifiée par chaque processus élémentaire. A ces difficultés s'ajoutent aussi les limitations intrinsèques aux méthodes de chimie quantique qui interviennent à plusieurs niveaux (calcul de l'énergie électronique, effet de taille…). Cependant ce type de démarche a pu être en partie utilisé pour l'étude du dépôt de pyrocarbone à partir de propane [Lacroix 2009]. Les mécanismes de dépôt sont supposés être réalisés sur les bords de plan du graphène. Les constantes des réactions hétérogènes sont obtenues à partir de calculs théoriques sur les mécanismes homogènes 'équivalents' avec le benzène et ses dérivés. Dans les conditions étudiées, les lois de dépôt ont été validées quantitativement vis-à-vis des mesures expérimentales et elles montrent que la vitesse de dépôt est dictée par la concentration des molécules insaturées C_2H_2, C_2H_4 et CH_3. Dans les cas des carbures B-C et Si-B-C la tâche est plus difficile, essentiellement parce que les structures atomiques des surfaces de dépôt sont complexes et peu connues. Cela explique pourquoi aucun mécanisme hétérogène de ce type n'a été identifié pour les systèmes étudiés dans cette thèse.

1.4 Plan de la thèse

Dans le cadre de la CVD de carbures de bore ou de borosilicium nous avons montré que les réactions chimiques homogènes mises en jeu sont encore incomplètement connues, alors qu'elles sont primordiales pour la modélisation du procédé CVD. C'est donc à ce niveau que s'est porté l'essentiel de nos efforts, visant à améliorer la compréhension des mécanismes chimiques homogènes impliqués dans la CVD des carbures B-C et Si-B-C.

Le chapitre 2 présente les différents outils théoriques utilisés pour modéliser le procédé CVD. L'essentiel du chapitre est voué à la description des calculs des données thermodynamiques des molécules et des vitesses des réactions élémentaires. Ces calculs ne peuvent être réalisés qu'à partir d'approches basées sur la chimie quantique. La plupart des calculs effectués dans ce cadre l'ont été à l'aide du logiciel commercial Gaussian03 [Gaussian 2003]. Nous n'avons pas trouvé de programme suffisamment général et pratique permettant de réaliser le lien entre les résultats issus des codes de chimie quantique et l'obtention des données statistiques (thermodynamiques pour les molécules et cinétiques pour les réactions). Cet aspect nous a motivé à mettre en place un logiciel adapté à nos besoins, intégrant dans un cadre commun

diverses méthodes utilisées au cours de cette thèse. La description de ces dernières y est également détaillée. Le chapitre 2 se termine en présentant brièvement les équations régissant l'évolution d'une phase gazeuse dans un procédé CVD, en faisant le lien avec les données thermodynamiques et cinétiques.

Le chapitre 3 présente dans un premier temps les molécules étudiées et les données thermodynamiques obtenues. La comparaison des valeurs théoriques avec les valeurs expérimentales permet d'évaluer la précision des démarches *ab initio*. Les états d'équilibre thermodynamique ont ensuite été calculés par le code de calcul libre Cantera [Goodwin 2007]. L'étude est réalisée successivement pour les systèmes BCl_3/H_2, $BCl_3/CH_4/H_2$ et $MTS/BCl_3/H_2$, à faible pression et à température modérée (inférieure à 1500K). Sur la base des résultats obtenus, les réactions chimiques paraissant les plus importantes sont suggérées.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude de 13 réactions chimiques du système B-Cl-H. Trois d'entre elles sont les réactions moléculaires $BH_iCl_{3-i}+H_2 \leftrightarrow BH_{i+1}Cl_{2-i}+HCl$ ($0 \leq i \leq 3$) déjà étudiées par Lengyel [Lengyel 2000]. Nous reprenons leur étude à un niveau de théorie plus précis. Les 10 autres réactions, radicalaires, n'ont encore jamais été caractérisées d'un point de vue cinétique. Leur influence paraît cependant importante : elles procèdent par un schéma d'addition-élimination qui permet une diminution importante de l'énergie d'activation par rapport aux voies d'abstraction directe, précédemment étudiées dans les travaux de Harris [Harris 1998].

Le cinquième chapitre présente l'étude de cinq réactions de couplage entre le sous système BCl_3/H_2 et les sous systèmes CH_4/H_2 et MTS/H_2. On s'intéresse particulièrement à l'espèce BCl_2CH_3 mise en avant dans l'étude thermodynamique de Zeng [Zeng 2008]. Sa formation dans un réacteur CVD n'a pas encore été étudiée, ni théoriquement ni expérimentalement. Une étude de la réaction $SiCl_3+BCl_3 \rightarrow SiCl_4+BCl_2$ est aussi réalisée car elle est particulièrement cohérente avec les conclusions thermodynamiques du chapitre 3, et à notre connaissance aucune référence bibliographique n'y fait mention.

Le sixième chapitre associe le mécanisme réactionnel homogène mis en place pour la CVD du carbure de bore à un modèle unidimensionnel du réacteur expérimental. L'état de la phase gazeuse à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle est calculé grâce au code de calcul libre Cantera, en fonction de la température et pour des conditions typiques de CVD. Afin de valider, au moins partiellement, le mécanisme réactionnel, les concentrations obtenues en sortie de réacteur sont comparées aux mesures de spectres IRTF réalisées également au cours de cette thèse. Finalement, l'état de la phase gazeuse en zone chaude est corrélé aux lois cinétiques expérimentales des dépôts présentés par Berjonneau [Berjonneau 2006].

La figure 1.19 résume schématiquement le lien entre les différentes parties de cette thèse. Trois travaux théoriques sont préalables à la simulation de la cinétique chimique homogène : (i) le calcul des données thermodynamiques (chapitre 3), (ii) le calcul des taux de réaction (chapitre 4 et 5), (iii) la description aérothermique du réacteur (chapitre 6). La simulation de la cinétique chimique homogène dans un procédé CVD (chapitre 6) permet alors d'une part de valider les résultats vis-à-vis des mesures expérimentales IRTF que nous avons réalisées, et d'autre part, de mettre en avant un mécanisme réactionnel hétérogène à partir des mesures expérimentales de Berjonneau [Berjonneau 2006].

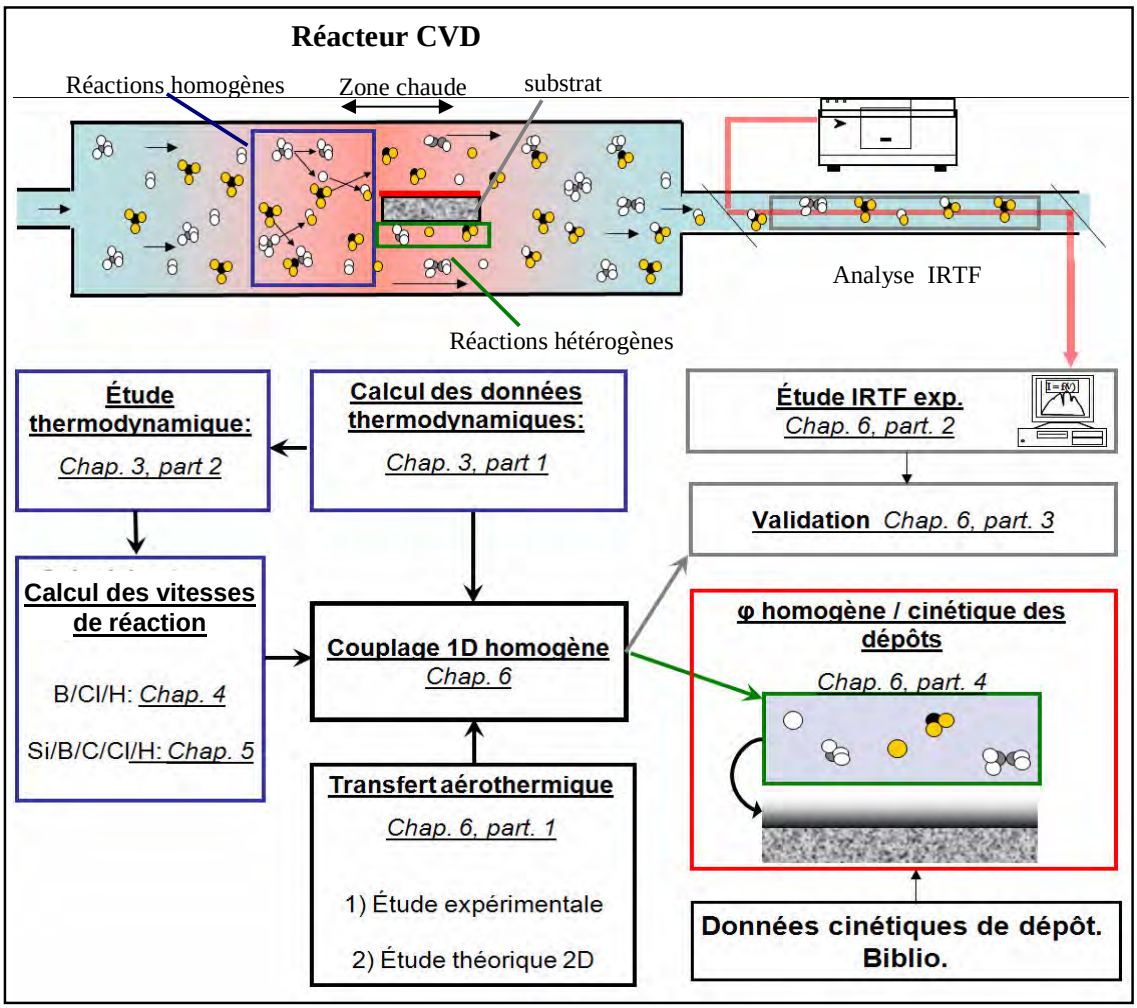


Figure 1.19 : Présentation illustrée du contenu des chapitres de cette thèse et de leur rôle dans la modélisation du procédé CVD.

Chapitre 2 :
Présentation des méthodes de modélisation

2.1 Introduction : 38

2.2 Etats propres électroniques 42

2.2.1 Description d'un électron 43

2.2.2 Description de plusieurs électrons indépendants 46

2.2.3 Modèle de résolution Hartree Fock (HF) 48

2.2.4 Prise en compte de la corrélation électronique :
Interaction des configurations 49

2.2.5 Prise en compte de la corrélation électronique:
Perturbations de type Møller Plesset (MP) 51

2.2.6 Théorie de la fonctionnelle densité (DFT) 52

2.2.7 Méthodes composites 54

2.3 Etats propres moléculaires 57

2.3.1 Modes de mouvement externes : translations et rotations 59

2.3.2 Modes de mouvements internes : vibrations 63

2.4 Des états propres aux grandeurs macroscopiques 86

2.4.1 Calcul des données thermodynamique 88

2.4.2 Calcul des données cinétiques 89

2.5 Calculs à l'échelle du procédé 107

2.1 Introduction :

On présente dans ce chapitre les méthodes numériques utilisées pour modéliser de façon globale un procédé CVD. Comme nous l'avons présenté en introduction, notre travail s'est essentiellement porté sur la mise en place d'un mécanisme réactionnel, comportant une description des données thermodynamiques des espèces et une description des constantes cinétiques des réactions élémentaires mises jeu. Ces propriétés sont le reflet du comportement électronique et nucléaire des molécules, qui ne peut être décrit adéquatement qu'à partir de l'équation de Schrödinger et des autres postulats fondamentaux de la mécanique quantique. Cette nécessité a motivé le développement de concepts et de méthodes de calcul numérique qui ont permis à la chimie moderne de faire des progrès considérables tant en ce qui concerne la compréhension des phénomènes que des applications. La description de ces méthodes est l'objet de ce chapitre. Elles ont pour objectif de permettre la résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système poly-atomique, définie à partir de son énergie totale (Hamiltonien). En négligeant les aspects relativistes, qui possèdent dans la plupart des cas une influence mineure, l'Hamiltonien contient cinq termes [Jensen 2007]:

1) Energie cinétique des noyaux : $T_n = \sum_{A=noyaux} \frac{P_A^2}{2M_A}$ (2.1)

2) Energie cinétique des électrons : $T_e = \frac{1}{2m_e} \sum_{i=électrons} \boldsymbol{p}_i^2$ (2.2)

3) Energie d'interaction coulombienne électrons – noyaux :

$$U_{e-n} = -\sum_{i=électrons} \sum_{A=noyaux} \frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\boldsymbol{R}_A - \boldsymbol{r}_i\right|} \quad (2.3)$$

4) Energie d'interaction coulombienne électrons – électrons

$$U_{e-e} = \sum_{i,j=électrons, i>j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\right|} \quad (2.4)$$

5) Energie d'interaction coulombienne noyaux – noyaux

$$U_{n-n} = \sum_{A,B=noyaux, A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B\right|} \quad (2.5)$$

Où M_A est la masse du noyau A, Z_A son numéro atomique, $\boldsymbol{R}_A$ sa position et $\boldsymbol{P}_A$ son impulsion. m_e est la masse d'un électron, $\boldsymbol{r}_i$ la position de l'électron i et $\boldsymbol{p}_i$ son impulsion.

D'un point de vue quantique on représente le système par une fonction d'onde $\Omega(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_A\},t)$ dont le carré de la norme représente la densité de probabilité que ce système soit dans un volume élémentaire de l'espace des configurations autour de $\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_A\}$ à l'instant t :

$$P(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_A\},t)=|\,\Omega(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_A\},t)\,|^2\,\{d\mathbf{r}_i\},\{d\mathbf{R}_A\} \tag{2.6}$$

L'état d'un système est donc représenté comme un champ de probabilité dans l'espace des configurations. Les observables (positions, quantités de mouvement, énergies…) deviennent des opérateurs qui agissent sur les fonctions d'onde. Les opérateurs positions et impulsions des électrons et des noyaux intervenant dans les termes (2.1) à (2.5) sont définies dans la représentation des positions par :

$$\begin{aligned}
&\hat{r}_i\Omega(\{r_i\},\{R_A\},t)=r_i\Omega(\{r_i\},\{R_A\},t)\\
&\hat{R}_A\Omega(\{r_i\},\{R_A\},t)=R_A\Omega(\{r_i\},\{R_A\},t)\\
&\hat{p}_i\Omega(\{r_i\},\{R_A\},t)=-i\hbar\nabla_i\Omega(\{r_i\},\{R_A\},t)\\
&\hat{P}_A\Omega(\{r_i\},\{R_A\},t)=-i\hbar\nabla_A\Omega(\{r_i\},\{R_A\},t)
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Ces définitions mènent à l'opérateur Hamiltonien quantique d'un système poly atomique défini en unités atomiques :

$$\hat{H}=\underbrace{-\sum_{i=1}^{N_e}\frac{1}{2}\nabla_i^2}_{\hat{T}_e}\underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{N_N}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2}_{\hat{T}_n}\underbrace{-\sum_{i=1;A=1}^{N_e,N_N}\frac{Z_A}{\hat{\mathbf{r}}_{iA}}}_{\hat{U}_{e-n}}\underbrace{+\sum_{i=1;j>i}^{N_e,N_e}\frac{1}{\hat{\mathbf{r}}_{ij}}}_{\hat{U}_{e-e}}\underbrace{+\sum_{A=1;B>A}^{N_N,N_N}\frac{Z_AZ_B}{\hat{\mathbf{r}}_{AB}}}_{\hat{U}_{n-n}} \tag{2.8}$$

L'équation de Schrödinger qui définit la dynamique du système est donnée par l'équation :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\Omega(t)\right\rangle=\hat{H}\left|\Omega(t)\right\rangle \tag{2.9}$$

Où $\left|\Omega(t)\right\rangle$ est la notation de Dirac d'une fonction d'onde, indépendamment d'une représentation. Dans la représentation des positions, elle est obtenue par la projection de $\left|\Omega(t)\right\rangle$ sur le point de l'espace des configurations $\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_A\}$:

$$\Omega(\{r_i\},\{R_A\},t)=\left\langle\{r_i\},\{R_A\}\middle|\Omega(t)\right\rangle \tag{2.10}$$

L'équation (2.9) n'est pas d'un intérêt pratique dans nos travaux qui utilisent une approche indépendante du temps. Les méthodes utilisées se basent sur les états propres et énergies propres de $\hat{H}$, notés $|\Omega_n\rangle$ et E_n, définis par :

$$\hat{H}|\Omega_n\rangle = E_n|\Omega_n\rangle \tag{2.11}$$

Les états propres de $\hat{H}$ sont dits stationnaires car d'après 2.9 leur évolution temporelle se réduit à une variation de phase en $\exp(-\frac{iE_n t}{\hbar})$, qui n'est pas associée à un changement d'énergie. Ils possèdent une signification physique très importante car les valeurs propres de l'Hamiltonien (ou en général d'une observable) sont les seules valeurs pouvant résulter d'une mesure de l'énergie (ou de la propriété observée). La probabilité de mesurer l'énergie E_n à l'instant t d'un état $|\Omega(t)\rangle$ est donnée par $|\langle\Omega_n|\Omega(t)\rangle|^2$; juste après la mesure, le système est alors dans l'état propre correspondant à l'énergie mesurée : $|\Omega(t+dt)\rangle = |\Omega_{i_{mesurée}}\rangle$ (cela correspond au postulat de la mesure de la mécanique quantique). Le calcul du spectre de $\hat{H}$ permet de déterminer toutes les propriétés physico-chimiques du système. Hormis pour quelques cas très simples, la détermination des énergies propres ne peut être qu'approchée numériquement à partir de différentes approximations.

La grande majorité des codes de calcul des états propres moléculaires est basée sur la séparation de l'Hamiltonien (2.8) selon l'approximation de Born Oppenheimer. On considère dans ce cas que les électrons s'adaptent instantanément à la position des noyaux, du fait de leur masse beaucoup plus faible. Les électrons sont alors considérés dans le problème seulement comme des générateurs d'un potentiel électrostatique dans lequel les noyaux se meuvent selon les lois de la mécanique quantique. Il est donc possible de découpler l'étude des électrons, dont l'Hamiltonien est défini par :

$$\hat{H}_{elec}^{R_i} = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-n} + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-n} \tag{2.12}$$

de celle des noyaux pour lequel l'Hamiltonien (2.8) se réécrit en :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{H}_{elec}^{R_i} \tag{2.13}$$

En pratique, le spectre de $\hat{H}_{elec}^{R_i}$ montre que dans la plupart des cas le premier niveau électronique excité possède une énergie suffisamment élevée (en général supérieure à 25 kcal/mol) pour qu'il ne joue aucun rôle dans des conditions CVD (RT≈2 kcal/mol à 1000K). Ainsi seul l'état fondamental est occupé, et l'énergie électronique peut être considérée comme

uniquement fonction des coordonnées nucléaires. Elle définit un champ d'énergie potentielle V($\mathbf{R}_i$), ou surface d'énergie potentielle (SEP), en fonction de la position des noyaux:

$$V(\boldsymbol{R}_i) = \left\langle \chi_0^{\boldsymbol{R}_i} \middle| \hat{H}_{elec}^{R_i} \middle| \chi_0^{\boldsymbol{R}_i} \right\rangle \tag{2.14}$$

Où $\left| \chi_0^{R_i} \right\rangle$ est l'état fondamental de $\hat{H}_{elec}^{R_i}$

La définition (2.13) se récrit donc en :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}(\boldsymbol{R}_i) \tag{2.15}$$

Les systèmes moléculaires étudiés sont considérés isolés ce qui signifie que $V(\boldsymbol{R}_i)$ ne dépend que de la position relative des atomes. L'objectif principal des codes de chimie quantique est le calcul de $V(\boldsymbol{R}_i)$, qui permet par exemple la détermination des structures stables en identifiant les minima de la SEP. Son calcul est relativement difficile, et ce n'est qu'assez récemment, grâce à l'augmentation des performances numériques et à l'amélioration des méthodes théoriques, qu'une précision suffisante a pu être obtenue (de l'ordre du kcal/mol).

Nous réalisons une rapide présentation des méthodes utilisées dans nos travaux en première partie, permettant une compréhension des problématiques et des moyens mis en œuvre pour les résoudre. Le lecteur pourra se référer à des ouvrages spécialisés pour obtenir plus de précisions [Jensen 2007, Szabo 1996]. Par ailleurs, c'est le calcul de $V(\boldsymbol{R}_i)$ qui limite principalement la précision des démarches théoriques d'évaluation des données thermodynamiques et cinétiques.

Contrairement à la partie électronique, la séparation énergétique des états propres de $\hat{H}$ est faible devant l'énergie thermique mise en jeu en CVD (ΔE_{vib}≈0,1kcal/mol), et les propriétés thermodynamiques du système sont dictées par la répartition des niveaux énergétiques excités. Nous n'avons pas trouvé de logiciels suffisamment généraux permettant le calcul du spectre de $\hat{H}$ à partir d'une SEP. Nous avons donc repris différentes méthodologies existantes, et également mis en place une nouvelle démarche, dans un programme que nous avons développé. Nous décrivons dans la deuxième partie de ce chapitre les différentes approches utilisées.

Le passage de la description des propriétés individuelles des molécules (états propres) aux propriétés macroscopiques d'un gaz (données thermodynamiques et constantes cinétiques) est le sujet de la troisième partie. Ce changement d'échelle est réalisé à partir d'une approche statistique, qui découle des densités d'états associées à l'Hamiltonien (2.15) et des probabilités d'occupation. On présente les méthodes utilisées dans nos travaux qui ont aussi

été intégrées à notre programme, qui propose un cadre de travail cohérent allant de la détermination des états propres nucléaires en fonction de la SEP au calcul des données thermodynamiques et cinétiques.

La dernière partie de ce chapitre décrit le lien entre les propriétés macroscopiques d'un gaz et les lois régissant son évolution temporelle. L'état du gaz, intermédiaire entre l'état initial (gaz constitué des précurseurs) et l'état d'équilibre thermodynamique, est obtenu en couplant les lois des cinétiques réactionnelles aux propriétés de transport. Nous présentons les bases d'une approche relativement simple de modélisation d'écoulements réactifs en régime stationnaire, bien adaptée aux conditions aérodynamiques s'établissant dans un procédé CVD en réacteur tubulaire. Ces calculs seront réalisés à l'aide du logiciel libre Cantera [Goodwin 2007].

2.2 Etats propres électroniques

L' Hamiltonien électronique décrit l'énergie des électrons dans le champ électrostatique des noyaux, qui sont considérés fixes. Nous avons vu en introduction qu'il se mettait sous la forme de l'équation 2.12:

$$\hat{H}_{elec}^{R_i} = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-n} + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-n} \qquad (2.12)$$

L'objectif est ici de déterminer son état propre fondamental, fonction de la position et de la nature des noyaux (qui ne sont que des paramètres), ainsi que du nombre d'électrons du système. L'Hamiltonien contient un terme différentiel du second ordre (dans $\hat{T}_e$), un terme multiplicatif multidimensionnel ($\hat{U}_{e-n}$) ainsi qu'un terme de couplage électronique ($\hat{U}_{e-e}$), ce qui rend très difficile la détermination de ses états propres. L'approche de base utilisée par l'ensemble des méthodes de chimie quantique est de se ramener au problème d'un électron soumis au champ des noyaux et à un champ moyen crée par les autres électrons [Hartree 1928, Fock 1930]. Elle permet rapidement d'obtenir des informations importantes avec une bonne précision, comme les géométries d'équilibre ou les fréquences propres. Par contre, pour les calculs énergétiques, elle nécessite des raffinements pour prendre en compte de manière plus rigoureuse de l'énergie de corrélation électronique.

Dans cette partie, nous commençons par décrire les représentations utilisées pour décrire les électrons, d'un point de vue physique et numérique, base de la spécification de l'Hamiltonien. On aborde ensuite la méthode de résolution à champ moyen Hartree Fock [Hartree 1928, Fock 1930], qui sert de base à la majorité des méthodes permettant une prise en compte plus précise

des effets de corrélation électronique. Nous présentons succinctement deux méthodes utilisées dans nos travaux : l'interaction des configurations (CI) et les perturbations de Møller Plesset (MP, [Møller 1934]). Nous abordons ensuite la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), méthode un peu particulière qui est d'un très bon rapport précision/temps de calcul. Malgré leur degré de sophistication, ces méthodes ne permettent pas individuellement d'obtenir une précision suffisante, à des temps de calcul acceptables pour les molécules étudiées. Nous terminons en présentant la méthode hybride G3B3, qui tire profit des avantages de différentes méthodes (MP, DFT, CI) pour permettre une évaluation de l'énergie électronique de manière relativement précise et à des temps de calcul abordables pour une analyse systématique (du moins pour les petites molécules).

2.2.1 Description d'un électron

En mécanique quantique, chaque particule n'est plus représentée par une position et une vitesse mais par une fonction d'onde dont le carré de la norme en un point de l'espace des configurations définit la probabilité d'observer la particule en ce point. Cet aspect ondulatoire est d'autant plus marqué que la masse des entités mises en jeu est faible, les électrons y étant particulièrement sujets. En chimie quantique numérique, la description des fonctions d'onde est effectuée au moyen d'un ensemble fini de fonctions de base orthogonales (notés $\{|n_i\rangle\}_i$). Une fonction d'onde spatiale mono électronique $|\psi\rangle$ est alors décrite par un vecteur, dont les composantes $\{c_i\}_i$ sont les projections de la fonction d'onde sur les $\{|n_i\rangle\}_i$ (à 3 degrés de liberté) :

$$c_i = \langle n_i | \psi \rangle \tag{2.16}$$

Pour une base infinie, ces coefficients décrivent complètement l'état $|\psi\rangle$ d'un électron, dans une représentation alternative à celle dite de position $\psi(\boldsymbol{r})$. Tout comme $|\psi(\boldsymbol{r})|^2 = |\langle \boldsymbol{r} | \psi \rangle|^2$ représente la densité de probabilité d'observer l'électron à la position **r**, $|c_i|^2$ représente la probabilité d'observer l'électron dans l'état $|n_i\rangle$. Comme il n'est pas possible de considérer une base infinie, et que le temps de calcul augmente très vite avec la taille de la base, il est important de choisir des fonctions de base adaptées. Il est assez naturel pour l'étude des molécules d'utiliser une base d'orbitales électroniques atomiques, centrées sur les différents atomes. On distingue trois zones autour d'un atome, qui sont représentées figure 2.1.

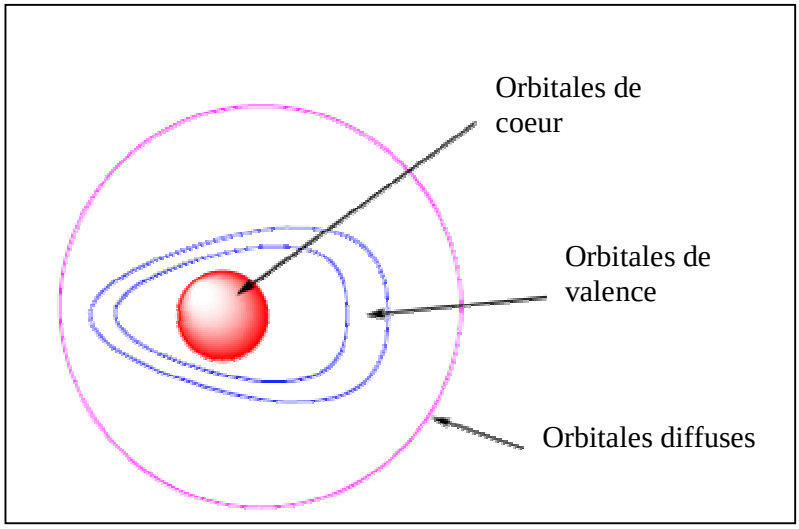


Figure 2.1 : représentation des trois types de couches électroniques

- Les orbitales de coeur

Elles permettent de décrire les électrons qui sont proches d'un seul noyau, où le potentiel nucléaire est pratiquement à symétrie sphérique. Les orbitales de type hydrogénoïde sont très bien adaptées à leur représentation, on utilise souvent une formulation similaire pour décrire les orbitales de cœur appelée 'Slater Type Orbital' (STO). Pour des raisons de difficulté de calcul des intégrales, les STO sont souvent développées en fonction d'un certain nombre de gaussiennes primitives (car les gaussiennes sont plus appropriées pour les calculs numériques). Les fonctions STO peuvent aussi permettre une description très rudimentaire des orbitales de valence.

- Les orbitales de valence

Ces orbitales décrivent la zone correspondant aux liaisons chimiques de la molécule, où la densité de charge est délocalisée entre plusieurs atomes et ne possèdent plus de symétrie sphérique. Afin de donner le maximum de flexibilité à la densité électronique, on ajoute des fonctions de polarisation (à moment angulaire supérieur à celui de la dernière couche électronique de l'atome considéré) ou en démultipliant la description de la couche de valence (en deux modèles ou plus). Ici aussi les fonctions sont généralement développées sur un certain nombre de gaussiennes primitives.

- Les fonctions diffuses

Elles sont utilisées pour des interactions à longue portée, utiles pour les complexes de type Van der Waals ou les anions.

Dans nos travaux nous utilisons les fonctions de base présentées par Pople [Pople 1969], dont la spécification est contractée sous la forme **n - n'n''… ++ G(α,β)**

où **n** est le nombre de gaussiennes primitives utilisées pour les STO des couches internes

n', n''… : indiquent le nombre de gaussiennes primitives pour chaque modèle de la couche de valence.

++: désigne l'ajout d'une (+) ou deux (++) fonctions diffuses

α : désigne le type et le nombre de fonctions de polarisation qui sont ajoutées aux atomes (hors hydrogène et hélium). Par exemple α=2df signifie l'ajout à la base de deux fonctions à moment angulaire d pour les atomes possédant une couche de valence p, et une fonction de polarisation f pour les atomes possédant une couche de valence d.

β : est similaire à alpha pour les atomes d'hydrogène et d'hélium.

La base 6-31G(d,p) est la plus souvent utilisée dans cette thèse. Sa notation signifie que chacune des orbitales de cœur est décrite par 6 gaussiennes primitives, que les orbitales de valence sont décrites par deux ensembles : l'un constitué de 3 gaussiennes primitives et l'autre d'une gaussienne primitive; et enfin des orbitales de polarisation *d* (*p* sur les atomes hydrogène) sont ajoutées.

Une fois une base de fonctions d'onde choisie (de dimension noté N_{base}), un état électronique spatial $|\psi\rangle$ est décrit par un vecteur de dimension N_{base} défini par :

$$|\psi\rangle \approx \left| \begin{array}{l} c_1 = \langle n_1 | \psi \rangle \\ c_2 = \langle n_2 | \psi \rangle \\ \vdots \\ c_{N_{base}} = \langle n_K | \psi \rangle \end{array} \right. \qquad (2.17)$$

La description spatiale d'un électron ne suffit cependant pas à le caractériser complètement car possédant un spin s=1/2, deux états de spin existent, que l'on note $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Chaque état de base spatial $|n_i\rangle$ est associé à un des deux états de spin possibles pour former une base mono électronique complète, dite de spinorbitales, de dimension $2N_{base}$:

$$\left|\chi_{2i-1}^{base}\right\rangle = \left|n_i\right\rangle\left|+\right\rangle \qquad \text{i=1,…, } N_{base} \qquad (2.18)$$
$$\left|\chi_{2i}^{base}\right\rangle = \left|n_i\right\rangle\left|-\right\rangle$$

Tout état mono électronique se décrit comme une combinaison de ces éléments de base.

Il existe une influence directe de l'état de spin sur $\hat{H}_{elec}^{R_i}$, par un couplage d'origine relativiste dit de spin-orbite. Son influence est faible et il est très souvent négligé. Comme nous allons le voir, il existe aussi une interaction indirecte entre les électrons de même spin, qui apparaît alors même qu'aucune énergie potentielle ne les relie. Celle-ci est par contre importante à prendre en compte. Nous l'introduisons dans la partie suivante, qui présente la manière de représenter une fonction d'onde multiélectronique.

2.2.2 Description de plusieurs électrons indépendants

Nous venons de voir que la fonction d'onde d'un électron est une combinaison de spinorbitales. Pour aborder la représentation d'une fonction d'onde multiélectronique, on considère dans cette partie le problème de N_e électrons sans interaction. L'Hamiltonien total de ce type de système se met sous la forme :

$$\hat{H}^{poly\,elec} = \sum_{i}^{N_e} \hat{h}^i \qquad (2.19)$$

Où les $\hat{h}^i$ sont identiques : chacun décrit l'Hamiltonien partiel de l'électron i

Un Hamiltonien de cette forme est obtenu si l'on néglige la répulsion électron-électron, où si elle est représentée par un champ moyen. Les états et énergies propres sont des spin orbitales définies par :

$$\hat{h}^i\left|\chi_j\right\rangle = \varepsilon_j\left|\chi_j\right\rangle \qquad (2.20)$$

On souhaite décrire la fonction électronique d'un état où les N_e électrons occupent chacun les états $\left|\chi_i\right\rangle, \left|\chi_j\right\rangle, \ldots \left|\chi_k\right\rangle$. Intuitivement on aurait tendance à former l'état poly électronique à partir du produit des différentes spinorbitales :

$$\left|\Psi^{HP}\right\rangle = \left|\chi_i\right\rangle^1 \left|\chi_j\right\rangle^2 \ldots \left|\chi_k\right\rangle^{N_e} \qquad (2.21)$$

C'est-à-dire que l'électron 1 est dans l'état $\left|\chi_i\right\rangle$, l'électron 2 dans l'état $\left|\chi_j\right\rangle$, …, et l'électron N_e dans l'état $\left|\chi_k\right\rangle$. La fonction multiélectronique est appelée Hartree Product, elle est

fonction propre de l'Hamiltonien (2.19) avec l'énergie $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + ... + \varepsilon_k$. Cette définition de la fonction d'onde multiélectronique suppose implicitement que les électrons sont totalement indépendants les uns des autres. Cependant, même en l'absence de potentiel d'interaction, ce n'est pas tout à fait le cas car ils sont indiscernables : il n'est donc pas possible de définir quel électron occupe quel spinorbitale. Pour traduire cette contrainte, on définit la fonction d'onde multiélectronique à partir des spinorbitales occupées par le déterminant de Slater (Slat. Det.):

$$\left|\Psi^{Slat.\,Det.}\right\rangle = (N_e!)^{-1/2} \det \begin{vmatrix} |\chi_i\rangle^1 & |\chi_j\rangle^1 & \cdots & |\chi_k\rangle^1 \\ |\chi_i\rangle^2 & |\chi_j\rangle^2 & \cdots & |\chi_k\rangle^2 \\ \vdots & \vdots & & \\ |\chi_i\rangle^{N_e} & |\chi_j\rangle^{N_e} & \cdots & |\chi_k\rangle^{N_e} \end{vmatrix} \tag{2.22}$$

Pour simplifier les écritures on suppose que les électrons sont toujours notés dans le même ordre 1,2,…N_e (l'exposant n'est donc plus indiqué), la représentation du déterminant de Slater est raccourcie en indiquant seulement les termes diagonaux :

$$\left|\Psi^{Slat.\,Det.}\right\rangle = \left|\chi_i \chi_j \cdot\cdot \chi_k\right\rangle \tag{2.23}$$

Pour comprendre les aspects sous-jacents, et notamment l'origine d'une interaction d'échange, il est intéressant de présenter le cas de deux électrons décrits par les spinorbitales $|\chi_i\rangle$ et $|\chi_j\rangle$. La fonction d'onde multiélectronique est selon (2.22):

$$\left|\Psi^{Slat.Det.}\right\rangle = \left|\chi_i \chi_j\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\chi_i\rangle|\chi_j\rangle - |\chi_j\rangle|\chi_i\rangle\right) \tag{2.24}$$

Elle vérifie bien le principe d'indiscernabilité (fonction d'onde antisymétrique), et si *i*=*j* alors la fonction d'onde est nulle (deux électrons ne peuvent être dans une même spinorbitale). On montre facilement que pour le cas de deux états de spin différents, la probabilité de trouver l'électron 1 à la position $\boldsymbol{r}_1$ et l'électron 2 à la position $\boldsymbol{r}_2$ est donnée par:

$$P(r_1, r_2) = \frac{1}{2}\left(|\psi_i(r_1)|^2 |\psi_j(r_2)|^2 + |\psi_j(r_1)|^2 |\psi_i(r_2)|^2\right) dr_1 dr_2 \tag{2.25}$$

La premier terme est le produit des densités de probabilités de trouver l'électron 1 dans l'état *i* et l'électron 2 dans l'état *j*, le second terme correspond au produit des densités de probabilités de trouver l'électron 1 dans l'état *j* et l'électron 2 dans l'état *i*. Comme les électrons ne sont pas discernables, le résultat final est la moyenne des deux termes, ce qui traduit que les

électrons ne sont pas corrélés. Si par contre les deux spinorbitales $|\chi_i\rangle$ et $|\chi_j\rangle$ possèdent une projection de spin identique on trouve :

$$P(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \left\{ |\psi_i(r_1)|^2 |\psi_j(r_2)|^2 + |\psi_i(r_1)|^2 |\psi_j(r_2)|^2 - \left[\psi_i^*(r_1)\psi_j^*(r_2)\psi_j(r_1)\psi_i(r_2) + \psi_j^*(r_1)\psi_i^*(r_2)\psi_i(r_1)\psi_j(r_2) \right] \right\} \quad (2.26)$$

Il apparaît en plus un terme croisé qui corrèle les électrons, tel que notamment *P(r, r)* =0 : il est impossible de trouver deux électrons au même endroit avec le même spin (contrairement au cas 2.25). On dit qu'un trou de Fermi existe autour d'un électron. Cette corrélation provient uniquement de l'indiscernabilité des électrons et est nommée corrélation d'échange.

2.2.3 Modèle de résolution Hartree Fock (HF)

La méthode Hartree Fock [Hartree 1928, Fock 1930] est basée sur une approche de champ moyen dans laquelle on détermine les états propres possibles d'un électron (notés $|\chi_i\rangle$) soumis au champ des noyaux fixes et à un champ moyen créé par les N_e-1 autres électrons. Cette méthode permet d'obtenir des informations importantes, comme la géométrie d'équilibre ou les fréquences propres d'une molécule. Elle n'est cependant pas suffisante pour le calcul de l'énergie dans la majorité des applications. On montre que l'Hamiltonien d'un électron (indicé 1) occupant un état noté $|\chi_a\rangle$, soumis au potentiel des noyaux et au champ moyen des autres électrons occupant les états $|\chi_b\rangle$ ($b \neq a$) est défini par l'opérateur de Fock:

$$\hat{F}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 + \hat{V}_{1-n} + \hat{v}_1^{HF} \quad \text{avec} \quad \hat{v}_1^{HF} = \sum_{b \neq a} \left(\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right) \quad (2.27)$$

L'opérateur $\hat{V}_{1-n}$ décrit l'interaction coulombienne de l'électron 1 avec les noyaux. L'opérateur v^{HF} est un potentiel effectif à un électron, il s'exprime en fonction des états propres recherchés. L'opérateur $\hat{J}_b$, ou opérateur coulombien, représente le potentiel électrostatique créé par un électron occupant l'état propre *b*. L'opérateur $\hat{K}_j$, appelé opérateur d'échange, provient de la nature antisymétrique de la fonction d'onde multiélectronique. La méthode HF permet le calcul (approximatif) de l'état fondamental du système en postulant qu'il est décrit par l'occupation électronique des N_e premiers états propres de (2.27). L'opérateur de Fock dépendant des solutions recherchées, on utilise une méthode itérative à

champ auto cohérent (SCF, Self Consistent Field) : l'état fondamental est identifié lorsque les N_e premiers états $|\chi_i\rangle$ sont à l'origine d'un champ moyen ayant les mêmes états propres. Cette procédure est équivalente à rechercher l'état multiélectronique représenté par un déterminant de Slater minimisant l'énergie fondamentale du système.

En faisant l'hypothèse que l'état fondamental multiélectronique est obtenu en plaçant les N_e électrons dans les N_e premiers $|\chi_i\rangle$, la méthode HF perd une partie de la corrélation électronique. Sa contribution est évaluée à partir des solutions $|\chi_i\rangle$, en considérant les situations où des électrons occupent des états excités (au-delà des N_e premiers états $|\chi_i\rangle$). Leur prise en compte donne la possibilité de diminuer l'énergie fondamentale calculée, qui dans un traitement exact est minimum (principe variationnel).

2.2.4 Prise en compte de la corrélation électronique : Interaction des configurations

Dans le modèle HF précédemment présenté on utilise à chaque étape de convergence un état multi électronique défini à partir des N_e premiers états propres de (2.27) (figure 2.2.a):

$$\left|\Psi_0^{HF}\right\rangle = \left|\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_{N_e}\right\rangle \tag{2.28}$$

Cependant il existe beaucoup d'autres fonctions multiélectroniques possibles obtenues en considérant des états occupés au dessus de l'état $\left|\chi_{N_e}\right\rangle$ (appelés spinorbitales virtuelles). Leur prise en compte, qui reflète la corrélation électronique, donne la possibilité de minimiser l'énergie fondamentale et donc de se rapprocher de la solution exacte. Les états excités sont décrits à partir de l'état fondamental $\left|\Psi_0^{HF}\right\rangle$ où un certain nombre d'électrons sont excités dans des spinorbitales virtuelles. La figure 2.2.b représente un état multiélectronique issu de l'excitation d'un électron du niveau 'a' au niveau 'r' (exposant S pour excitation Simple) :

$$\left|\Psi_{a\to r}^{S}\right\rangle = \left|\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\right\rangle. \tag{2.29}$$

Pour une fonction multiélectronique issue d'une excitation double, on obtient (figure 2.2.c) :

$$\left|\Psi_{a\to r,b\to s}^{D}\right\rangle = \left|\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_N\right\rangle \tag{2.30}$$

Le nombre total de fonctions d'onde multiélectroniques qu'il est possible de construire est le nombre d'arrangements possibles des N_e électrons dans les $2N_{base}$ états propres. Ils se regroupent en excitation simple, double, triple…

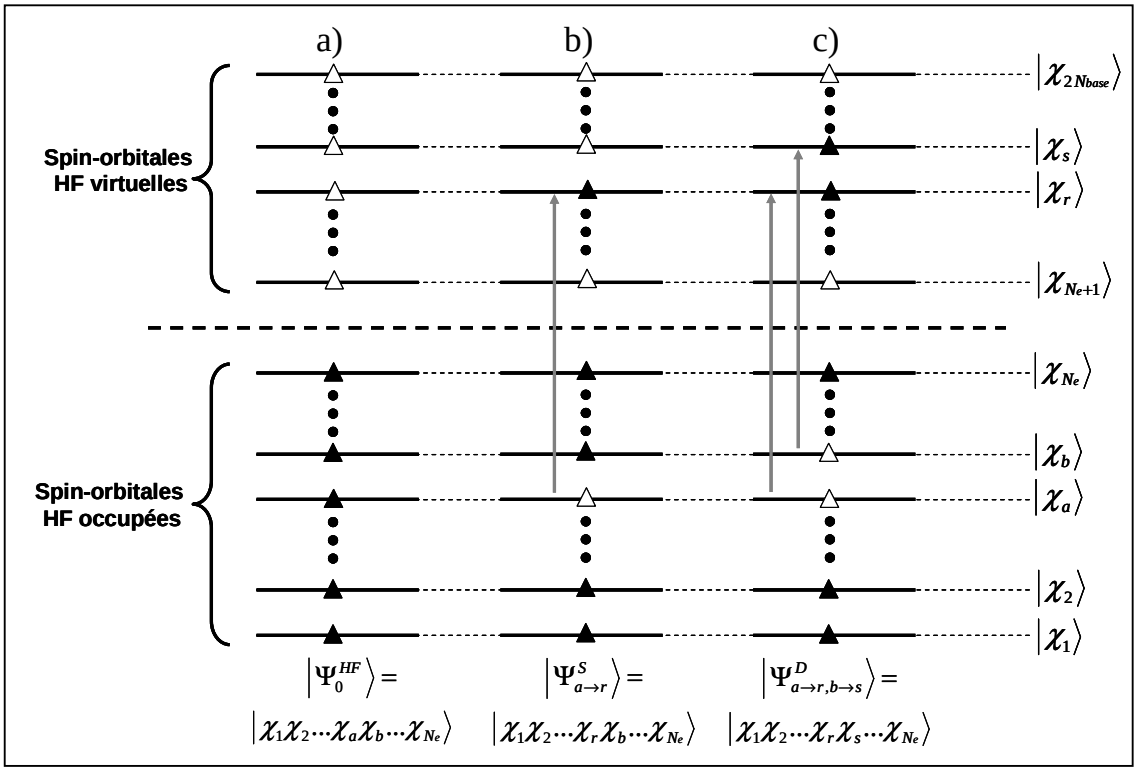


Figure 2.2 : représentation de la fonction électronique Hartree Fock (a gauche),
d'une configuration excité simplement (au milieu) et d'une configuration excité doublement (à droite).
Triangles pleins : états occupés, triangles vides : états vacants

La considération des états excités permet de construire une base multi électronique $\{\Psi_i\} = \{\Psi_0^{HF}, \{\Psi^S\}_a, \{\Psi^D\}_{a,b}, \{\Psi^T\}_{a,b,c}, ...\}$ à partir de laquelle on souhaite calculer les états propres de (2.12) dont les éléments sont $H_{ij} = \langle \psi_i | H_{elec} | \psi_j \rangle$. Comme chacun des éléments de base multiélectronique spécifie une configuration d'excitation, on appelle la procédure Interaction de Configurations (CI en anglais) [Szabo 1996]. En considérant toutes les excitations possibles (full CI) et à la limite d'une base complète d'orbitales monoélectroniques, l'énergie obtenue est exacte (dans l'approximation de Born Oppenheimer non relativiste).

Cependant, même pour les systèmes de très petite taille, le nombre de déterminants à inclure est extrêmement grand et il est nécessaire en pratique de le limiter. Tout d'abord il est rare d'inclure des excitations d'ordre supérieur à 2, ordre à partir duquel les interactions de configurations deviennent bien plus faibles. D'autre part il est aussi possible de limiter l'espace actif d'excitations en gelant des électrons associés à des orbitales monoélectroniques fortement liées, et en ne considérant pas des orbitales virtuelles très excitées.

L'interaction de configurations est conceptuellement (mais pas numériquement) la méthode la plus simple pour tenir compte de l'énergie de corrélation. Pour des petits systèmes elle donne de bons résultats en se restreignant aux excitations simples et doubles (noté CISD dans les méthodes de chimie quantique). Un des désavantages principal des méthodes CI incomplète est de ne pas être 'size consistency' à la taille du problème (sauf à la limite « full CI ») : en effet, l'énergie d'un système composé de deux sous-systèmes sans interaction n'est pas la somme des énergies de deux sous-systèmes étudiés individuellement. Cet inconvénient est corrigé dans la méthode QCISD (Quadratic Configuration Interaction with Single and Double excitation).

2.2.5 Prise en compte de la corrélation électronique: Perturbations de type Møller Plesset (MP)

La méthode de perturbation de Møller Plesset [Møller 1934] aborde la corrélation électronique d'un point de vue différent en supposant qu'elle peut être considérée comme une perturbation (d'influence faible) d'un Hamiltonien. Cette perturbation est artificiellement rendue fonction d'un paramètre λ (ultérieurement fixé à l'unité):

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \qquad (2.31)$$

Dans lequel $\hat{H}_0$ est l'Hamiltonien Hartree-Fock: $\hat{H}_0 = \sum_i^{N_e} (F_i)$

Où les F_i sont définis selon (2.27), et d'après (2.14) l'opérateur $\hat{V}$ est donné par :

$$\hat{V} = \sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{N_e} v_{HF}^i$$

On suppose que les énergies propres et fonctions propres de $\hat{H}$ peuvent se mettre sous la forme d'un développement de Taylor en λ :

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \ldots \quad et \quad \left|\Phi_i\right\rangle = \left|i\right\rangle + \lambda\left|\Psi_i^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|\Psi_i^{(2)}\right\rangle + \ldots \qquad (2.32)$$

Où $E_i^{(0)}$ et $\left|i\right\rangle$ sont respectivement les énergies propres et fonctions propres de l'Hamiltonien HF non perturbé (λ=0).

En développant l'égalité $\hat{H}\left|\Phi_0\right\rangle = \varepsilon_i\left|\Phi_0\right\rangle$ à partir des expressions (2.31) et (2.32), et en identifiant les termes associés aux mêmes puissances de λ (ce qui justifie l'intérêt du paramètre λ) on obtient un système d'équations qui définit l'énergie fondamentale du système. Il a été montré que les méthodes Møller Plesset sont cohérentes à la taille du système au moins jusqu'à l'ordre 6. En théorie, il est possible d'obtenir les contributions de l'énergie de corrélation à tout ordre, mais en pratique on se limite généralement à l'ordre 4 du fait de la complexité et des coûts de calcul. La méthode s'utilise généralement en considérant l'espace des excitations SDTQ (Simple, Double, Triple, Quadruple). Les méthodes MP2(SDTQ) ou MP4(SDTQ) sont souvent utilisées. Elles ne sont cependant valables que lorsque l'effet de corrélation électronique n'est pas trop grand, pour que l'Hamiltonien puisse effectivement se représenter comme une petite perturbation. Par ailleurs, la convergence de ε_0 avec l'ordre de la perturbation n'est pas nécessairement assurée, de même que le principe variationnel (ε_0 peut être inférieure à l'énergie exacte).

2.2.6 Théorie de la fonctionnelle densité (DFT)

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et ses méthodes dérivées, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. La théorie de la fonctionnelle de densité remplace la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique spatiale dépend de $3N_e$ variables, la densité électronique est seulement fonction de trois variables (d'espace). Il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. L'avantage pratique de ce type de méthode est de permettre un bon rapport entre temps de calcul et précision, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. La contrepartie est qu'il est dans le cadre de la DFT beaucoup plus difficile d'exprimer rigoureusement l'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité de charge; sa formulation contient souvent une part empirique.

Ce sont les travaux de Hohenberg et Kohn [Hohenberg 1964] qui ont ouvert la formulation de la DFT en énonçant deux théorèmes : (i) pour tout système, l'énergie associée à un état fondamental non dégénéré est une fonctionnelle unique de la densité électronique noté ***n(r)***, et (ii) la densité électronique exacte correspond à une énergie minimale. Kohn et Sham [Kohn 1965] ont décrit un développement permettant d'obtenir un ensemble d'équations de travail. En appliquant le principe variationnel à la détermination des fonctions $\chi_i(\boldsymbol{r})$ telles que :

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \left|\chi_i(\boldsymbol{r})\right|^2 \tag{2.33}$$

on montre qu'elles correspondent aux fonctions propres de l'Hamiltonien à un électron défini par :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_N + V_C[n] + V_{XC}[n]\right)\chi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i \chi_i(\boldsymbol{r}) \tag{2.34}$$

Où V_N est le potentiel électrostatique créé par les noyaux

$V_c[n]$ est le potentiel électrostatique créé par les électrons :

$$V_{xc}[n](r) = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \tag{2.35}$$

Le terme $V_{xc}[n]$ contient les contributions d'échange et de corrélation

On se ramène donc comme dans la théorie d'Hartree Fock à un problème de champ moyen qui est ici exprimé par le biais de la densité de charge. L'Hamiltonien dépendant, par l'intermédiaire de la densité de charge, des fonctions propres recherchées de facon non linéaire, on utilise aussi une procédure auto cohérente (itérative).

La théorie DFT est, au stade des équations de Khon-Sham, une théorie parfaitement exacte (dans l'approximation de Born-Oppenheimer non relativiste), dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N_e électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable à ce stade car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également une correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent :

- l'approximation de la densité locale ou LDA : l'énergie d'échange et de corrélation en ***r*** est supposée égale à celle d'un gaz de densité de charge constante égale à ***n(r)***

- l'approximation du gradient généralisé ou GGA, qui prend en compte, en plus de la densité locale, son gradient.

Un degré de précision supplémentaire est atteint en combinant l'énergie d'échange et de corrélation obtenue par des méthodes GGA avec un certain pourcentage de l'énergie d'échange décrite rigoureusement par la théorie Hartree-Fock. Dans ce cadre la fonctionnelle B3LYP [Becke 1993] est l'une des plus performante [Jensen 2007]. Elle est basée sur 3 paramètres spécifiant dans quelle proportion l'énergie d'échange Hartree Fock est incorporée. Ces paramètres ont été ajustés de manière à reproduire au mieux les propriétés d'un certain nombre de molécules-test. L'énergie d'échange et de corrélation B3LYP (pour Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr) est évaluée selon l'expression :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (2.36)$$

Où l'indice *x* indique l'énergie d'échange, et l'indice *c* l'énergie de corrélation

C'est cette fonctionnelle que nous utilisons dans nos travaux lors des calculs DFT. Elle permet un très bon rapport entre le temps de calcul et la précision des résultats, notamment sur les structures géométriques et sur les fréquences propres. En général, sa qualité se situe au niveau du traitement Møller Plesset à l'ordre 2 (voire à l'ordre 4) pour un temps de calcul très inférieur. Comme nous le montrerons, cette précision n'est cependant pas encore suffisante pour le calcul des enthalpies de formation et des constantes cinétiques réactionnelles.

2.2.7 Méthodes composites

En fin de compte, le niveau d'approximation d'un calcul de chimie quantique dépend du choix de la base mono électronique, et de la méthode de calcul utilisée. La figure 2.3 illustre certains couples base - méthode. La méthode QCISD(T,E4T) est similaire à la méthode QCISD mais il y est en plus évalué la contribution d'une excitation triple par la méthode MP4, et sans rentrer dans plus de détails, la base GTLarge est relativement complète. Malgré le degré de raffinement des méthodes prenant en compte la corrélation électronique (MP4, QCISD,…), elles ne permettent pas encore d'obtenir des résultats énergétiques suffisamment précis, ou alors à des temps de calcul prohibitifs.

Depuis une dizaine d'années sont apparues des méthodes hybrides, combinant des calculs énergétiques à différents niveaux de théorie et différentes bases de fonctions d'onde. A partir des résultats individuels est extrapolée l'énergie d'échange et de corrélation ainsi que les

erreurs dues aux effets de la base mono électronique finie. Jusqu'en 2005, trois générations sont apparues (G1 [Pople 1989, Curtiss 1990] , G2 [Curtiss 1991], G3 [Curtiss 1998]), dans nos travaux nous utilisons la variante G3B3 [Baboul 1999] qui présente une erreur moyenne inférieure à 2 kcal/mol [Anantharaman 2005]. La géométrie de référence est optimisée au niveau DFT B3LYP/6-31G(d), et à partir de celle-ci, sont effectués quatre calculs énergétiques (illustrés figure 2.3).

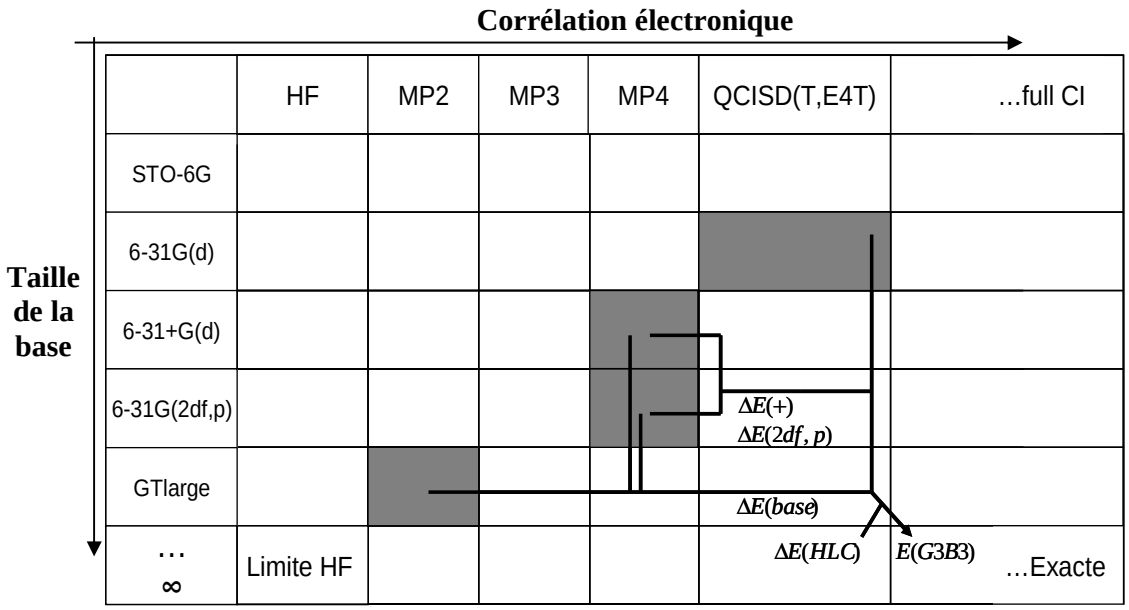


Figure 2.3 : Présentation de couples méthode –base illustrant la prise en compte de la corrélation électronique et de la taille de la base. Les cases grises sont les 4 étapes de calculs de la méthode G3B3.

Le premier calcul QCISD(T,E4T) sert de référence. Les second et troisième calculs, respectivement MP4(SDTQ$_{FC}$)/6-31+G(d) et MP4(SDTQ$_{FC}$)/6-31G(2df,p), permettent de prendre en compte les effets des fonctions de base diffuses et de polarisation :

$$\Delta E(+) = E\left[MP4(SDTQ_{FC})/6-31+G(d)\right] - E\left[MP4(SDTQ_{FC})/6-31G(d,p)\right]$$
$$\Delta E(2df,p) = E\left[MP4(SDTQ_{FC})/6-31G(2df,p)\right] - E\left[MP4(SDTQ_{FC})/6-31G(d,p)\right]$$

L'indice *FC* signifie que les électrons de cœur ne génèrent pas de configurations excitées. Il s'oppose à l'indice '*full*' utilisé dans le quatrième calcul, qui évalue principalement l'erreur provenant de la taille finie de la base monoélectronique :

$$\Delta E(base) = E\left[\mathrm{MP2(SDTQ_{Full})\ /GTLarge}\right] - E\left[\mathrm{MP2(SDTQ_{FC})\ /6\text{ - }31G(2df\ ,\ p)}\right]$$
$$- E\left[\mathrm{MP2(SDTQ_{FC})\ /6\text{ -}31+G(\ p)}\right] - E\left[\mathrm{MP2(SDTQ_{FC})\ /6\text{ -}31G(p)}\right]$$

Enfin une dernière correction, dite de haut niveau, est déterminée en fonction de la population de chaque état de spin n_α et n_β :

$$\Delta E(HLC) = An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta) \qquad \text{(HLC : High Level Correction)}$$

Les coefficients A et B ont été optimisées grâce à des valeurs expérimentales.

Finalement l'énergie potentielle fondamentale du système est obtenue par :

$$E(G3B3) = \left[\text{QCISD(T,E4T)}\right] + \Delta E(+) + \Delta E(2df, p) + \Delta E(base) + \Delta E(HLC) \qquad (2.37)$$

De nouvelles méthodes hybrides continuent à être élaborées et permettent d'obtenir des résultats toujours plus précis, incorporant des corrections relativistes, de couplage spin-orbite…Elles permettent d'atteindre des précisions remarquables. Les études des dernières méthodes (W4.4 [Karton 2007]), HEAT [Harding 2008]) présentent des erreurs inférieures à 0,25 kcal/Mol dans presque tous les cas étudiés (95% dans l'étude de Karton [Karton 2007]). Cette précision, qui paraît aujourd'hui difficilement dépassable [Harding 2008], est très largement suffisante pour la majorité des applications, notamment pour les calculs des données thermodynamiques et cinétiques dans un procédé CVD.

2.3 Etats propres moléculaires

Compte tenu de l'approximation de Born Oppenheimer, les électrons ne sont plus associés à des degrés de liberté, ils fixent simplement l'énergie fondamentale du système en fonction de la position des atomes. La dynamique de ces derniers peut donc se décrire à partir de la SEP $V(\boldsymbol{R}_i)$ (définie équation 2.14). L'Hamiltonien total du système (2.15) s'explicite en :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}(\mathbf{R}_1,...,\mathbf{R}_{N_n}) = -\frac{1}{2}\sum_{A}^{N_n}\sum_{\alpha=1}^{3}\frac{1}{M_A}\frac{\partial^2}{\partial R_{A\alpha}^2} + \hat{V}(\mathbf{R}_1,...,\mathbf{R}_{N_n}) \qquad (2.38)$$

Où M_A est la masse du noyau A, $\boldsymbol{R}_A$ sa position, $R_{A\alpha}$ la composante x (α=1), y (α=2), z (α=3) de $\boldsymbol{R}_A$ et N le nombre de noyaux du système.

Cependant, pour un système de plus de trois atomes, il n'est pas envisageable en pratique de déterminer la SEP afin de réaliser une étude dynamique. Les démarches utilisées aujourd'hui pour calculer (avec suffisamment de précision) les propriétés thermodynamiques et cinétiques associées au comportement d'une phase gazeuse sont en fait fondées sur une approche statistique. Elles se basent sur une description de la SEP restreinte aux zones de l'espace des $\{\boldsymbol{R}_i\}$ effectivement influentes, situées au voisinage des états stables pour l'étude des propriétés d'une molécule, et au voisinage des chemins de réaction pour le calcul des vitesses de réactions. Les propriétés moyennes du système sont ensuite déduites de la forme de la SEP restreinte, sans avoir besoin de considérer des évolutions dynamiques particulières. La description des méthodes permettant d'évaluer efficacement (en minimisant le nombre d'évaluation de $V(\{\boldsymbol{R}_i\})$) la forme de la SEP restreinte est le sujet de cette partie.

Tout d'abord, parmi les 3N degrés de liberté d'un système de N atomes, 6 degrés de liberté pour les molécules non linéaires (3 translations et 3 rotations) et 5 pour les molécules linéaires (3 translations et 2 rotations), correspondent à des mouvements d'ensemble. Les forces centrifuge et de Coriolis, responsables du couplage entre ces modes et les modes de mouvements internes, possèdent une influence relativement faible qui est négligée en pratique [Jensen 2007]. Dans l'hypothèse de modes de mouvement 1D séparables à chacun des 3N-6 (ou 3N-5 pour une molécule linéaire) degrés de liberté restants correspond un mode propre interne de la molécule que l'on appelle vibration. Cette hypothèse a déjà montré ses limites dans le cas de systèmes complexes [Speybroeck 2005, Cauter 2006] ; cependant, les ressources numériques nécessaires à un traitement couplé sont telles que les approches découplées sont, et resteront dans un futur proche, privilégiées [Pfaendtner 2007]. On

distingue généralement 6 types de mode de vibration (présentés figure 2.4, certains sont désignés selon leur dénomination anglaise) : élongation, bending (‘déformation plane’), rocking (‘rotation plane’), torsion, wagging (‘rotation hors de plan’) et out of plane (‘parapluie’).

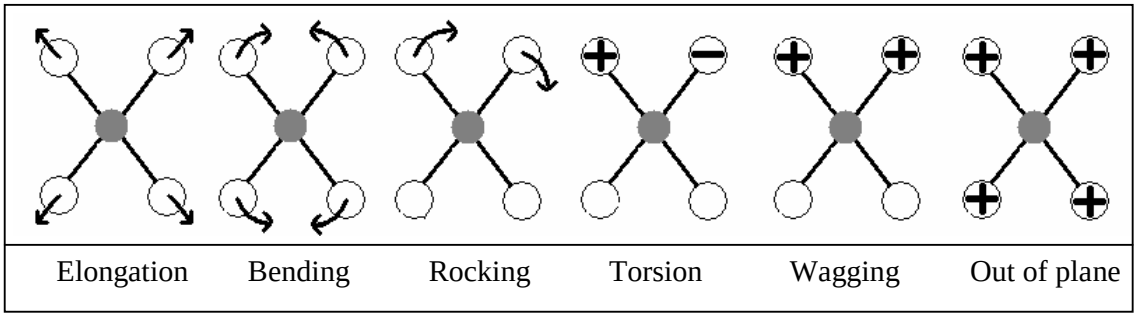


Figure 2.4 : Type et dénomination des modes propres d’une molécule.

Le découplage des modes de mouvement d’ensemble d’une part, et le découplage des modes de vibration d’autre part, permet de réécrire l’Hamiltonien 2.38 sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}^{3}_{trans} + \hat{H}^{2/3}_{rot} + \hat{H}^{3N-6/3N-5}_{vib} \qquad (2.39)$$

Où les exposants indiquent le nombre de degrés de liberté impliqué.

$\hat{H}^{3}_{trans}$ est l’Hamiltonien des mouvements de translation

$\hat{H}^{2/3}_{rot}$ est l’Hamiltonien des mouvements de rotation

$\hat{H}^{3N-6/3N-5}_{vib} = \sum_{s=0}^{3N-6/3N-5} \hat{H}^{1}_{s}$ est l’Hamiltonien des modes de vibration

Toutes les propriétés physico-chimiques du système sont dictées par les états propres de $\hat{H}$. A la différence de la partie électronique, c’est la répartition énergétique des états excités qui va définir le comportement thermodynamique du système vis-à-vis de la température. Nous montrerons dans la partie 2.4 que les densités d’états d’une molécule sont reliées aux différentes propriétés thermodynamiques d’un gaz à partir d’une fonction de partition, s’exprimant sous la forme :

$$Q = g_{elec} Q_{rot} Q_{trans} Q_{vib} \qquad (2.40)$$

Où g_{elec} est la dégénérescence du niveau électronique fondamental.

Et Q_X est la fonction de partition du mode de type X≡{translation, rotation, vibration}:

$$Q_X = \sum_{i=état\ propres\ de\ X} \exp\left(-\frac{E_i - E_0}{RT}\right) \tag{2.41}$$

Cette partie présente les méthodes de calcul des fonctions de partition pour chaque type de mouvement. Les modes de mouvements externes, translations et rotations, sont libres et ne dépendent que de la répartition des masses. Ils ne posent pas de difficultés particulières à calculer et leur étude est réalisée dans la première partie. La principale difficulté, que l'on rencontrera souvent au cours de nos travaux, est d'obtenir l'Hamiltonien interne H_{vib} et de déterminer ses états propres. La détermination des états propres des modes de vibration constitue de plus un point central pour tous les calculs, qu'ils soient thermodynamiques ou cinétiques. Nous présentons dans la deuxième partie les méthodes que nous utilisons dans ce mémoire et qui nous apparaissent comme les plus adaptées à leur domaine d'application. Il y est aussi décrit une démarche originale que nous avons mise en place, permettant de compléter et généraliser certains modèles existants.

2.3.1 Modes de mouvement externes : translations et rotations

2.3.1.1 Translations

Les degrés de liberté de translation n'ont rigoureusement aucune influence sur les autres modes de mouvement et peuvent être étudiés séparément. Les états quantiques sont déterminés en étudiant la molécule dans une « boîte », *i.e.* le potentiel est nul à l'intérieur et infini à l'extérieur. L'Hamiltonien à l'intérieur de la boîte est défini par :

$$\hat{H} = \hat{T}_{trans} = \frac{\hat{\vec{p}}^{\,2}_{trans}}{2m_{totale}} \tag{2.42}$$

C'est l'Hamiltonien d'une particule libre de masse m_{totale} dont les fonctions propres sont les ondes planes. Les vecteurs d'onde sont déterminés en appliquant les conditions aux limites à la fonction d'onde. Ils sont caractérisés par 3 entiers positifs n_x, n_y, n_z,:

$$\vec{p}^{\,nx,ny,nz}_{trans} = \begin{matrix} n_x\pi / L_x \\ n_y\pi / L_y \\ n_z\pi / L_z \end{matrix} \tag{2.43}$$

Où n_x, n_y, n_z sont des entiers positifs et L_x, L_y, L_z sont les dimensions de la boite.

Les énergies propres sont données par :

$$E_{trans.}^{nx,ny,nz} = \frac{\left(\vec{p}_{trans.}^{\,nx,ny,nz}\right)^2}{2m_{totale}} \tag{2.44}$$

La différence énergétique entre deux niveaux d'énergie consécutifs est suffisamment faible pour pouvoir considérer la distribution comme continue. La sommation impliquée dans la fonction de partition (2.41) peut alors être remplacée par une intégrale, et on obtient:

$$Q_{trans} = \left(\frac{2\pi m_{totale} kT}{h^2}\right) V \tag{2.45}$$

Où $V = L_x L_y L_z$

Le seul paramètre moléculaire entrant en jeu est donc la masse totale. Le volume dépend du nombre de particules. En travaillant avec une échelle molaire on identifie V au volume d'une mole de gaz idéal. Les états translationnels sont de loin la plus grande contribution à la fonction de partition totale. Cependant, comme ils ne dépendent que de la masse totale du système, ils ne possèdent aucune influence lors d'une réaction chimique.

2.3.1.2 Rotations

Les rotations posent déjà plus de difficultés à appréhender : les solutions quantiques exactes du cas général ne semblant pas avoir été trouvées [Holbrook 1996]. L'étude est basée sur les moments d'inertie principaux de la molécule, valeurs propres de la matrice d'inertie définie par :

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} \sum_{at} m_{at}(y_{at}^2 + z_{at}^2) & -\sum_{at} m_{at} x_{at} y_{at} & -\sum_{at} m_{at} x_{at} z_{at} \\ -\sum_{at} m_{at} x_{at} y_{at} & \sum_{at} m_{at}(x_{at}^2 + z_{at}^2) & -\sum_{at} m_{at} y_{at} z_{at} \\ -\sum_{at} m_{at} x_{at} z_{at} & -\sum_{at} m_{at} y_{at} z_{at} & \sum_{at} m_{at}(x_{at}^2 + y_{at}^2) \end{pmatrix} \tag{2.46}$$

On note I_1, I_2, I_3 les moments d'inertie principaux, et $\vec{I}_1, \vec{I}_2, \vec{I}_3$ les vecteurs propres associés.

Trois cas de figures se distinguent :

- $\hat{I}$ ne possède qu'une valeur propre, dégénérée deux fois : c'est le cas des molécules linéaires (2 degrés de libertés de rotation, par exemple HCl dans notre étude).
- $\hat{I}$ possède trois valeurs propres dont deux sont identiques (dégénérescence double) C'est le cas des molécules oblates ou prolates (par exemple BCl_3)
- $\hat{I}$ possède trois valeurs propres différentes (par exemple $BHCl_2$)

Les modes de rotation associés à des moments d'inertie différents sont traités indépendamment et l'on montre [Holbrook 1996] que cette approximation est très bonne. Le traitement quantique exact des molécules oblates ou prolates peut aussi être réalisé, mais n'améliore pas de manière significative l'approche présentée.

Les énergies propres d'un rotor rigide libre unidimensionnel (correspondant à un moment d'inertie I_{1D} unique) sont données par :

$$E_K = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I_{1D}}\right) K^2 \qquad (K=0,\ 1,\ 2,\ \ldots) \tag{2.47}$$

La dégénérescence des niveaux d'énergie est donnée par:

$g(K)=1$ si $K=0$

$g(K)=2$ si $K>0$

Et pour un rotor bidimensionnel (cas de deux moments d'inertie égaux, notés I_{2D}) par:

$$E_{J,M} = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I_{2D}}\right) J(J+1) \qquad (J=0,\ 1,\ 2,\ \ldots.)\ ;\ M=(-J,\ldots.,0,\ \ldots..,\ J) \tag{2.48}$$

Les niveaux d'énergies $E_{J,M}$ sont indépendants de M et donc dégénérés 2J+1 fois

L'écart entre les niveaux d'énergie rotationnels est en pratique beaucoup plus petit que RT dès la température ambiante, ce qui justifie l'utilisation de l'approximation classique pour le calcul des densités d'états et de la fonction de partition. Cette démarche permet d'aboutir à des expressions analytiques simples, obtenues en approximant $J(J+1)$ par J^2 et $2J+1$ par $2J$. Dans ces conditions on réécrit les niveaux d'énergie (2.47) et (2.48) d'une façon commune:

$$E_J = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right) J^2 \quad \text{avec } g(E_J)=(2J)^{d-1} \tag{2.49}$$

Où d est la dégénérescence du rotor (simple ou double).

Il faut faire attention à distinguer la dégénérescence du rotor (dégénérescence du moment d'inertie propre) de celle des états propres du rotor ($g(E_J)$).

On montre que la fonction de partition est donnée par [Holbrook 1996]:

$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma_{ext}} \prod_{i=1}^{p} Q_i \qquad \text{avec } Q_i = \left(\frac{8\pi^2 I_i kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}d_i} \Gamma\left(\frac{d_i}{2}\right) \tag{2.50}$$

Où p est le nombre de rotors, d_i est la dégénérescence du i^{ème} rotor, et les valeurs utiles de la fonction $\Gamma(n)$ (fonction factorielle généralisée) sont données au tableau 2.1.

σ_{ext} est le nombre d'opérations de symétrie de la molécule

Le nombre de symétrie correspond au nombre d'opérations de symétrie menant à des géométries non discernables. Le tableau 2.2 liste les valeurs de σ_{ext} pour les groupes de symétrie les plus courants.

Le nombre d'états d'énergie inférieure à E est donné par :

$$W_{rot}(E) = \frac{Q_{rot}}{\Gamma\left(1+\frac{r}{2}\right)}\left(\frac{E}{kT}\right)^{r/2} \quad \text{Où } r = \sum_i d_i \tag{2.51}$$

Malgré les apparences $W_{rot}(E)$ ne dépend pas de T, car le terme présent dans (2.51) est exactement compensé dans Q_{rot}. La densité d'états, qui est obtenue par simple dérivation de $W_{rot}(E)$, est:

$$n_{rot}(E) = \frac{dW_{rot}(E)}{dE} = \frac{Q_{rot}}{(kT)^{\frac{r}{2}}\Gamma\left(\frac{r}{2}\right)} E^{\frac{r}{2}-1} \tag{2.52}$$

N	$\Gamma(n)$
0.5	$\sqrt{\pi}\approx 1.7725$
1	0 !=1
1.5	$\sqrt{\pi}/2\approx 0.8862$
2	1 !=1
2.5	$3\sqrt{\pi}/4\approx 1.3293$

Tableau 2.1 : Valeurs utiles de la fonction factorielle généralisée

GROUPE DE SYMETRIE	σ_{EXT}
$C_{\infty v}$	1
$D_{\infty h}$	2
C_s	1
C_2, C_{2v}, C_{2h}	2
C_3, C_{3v}, C_{3h}	3
D_2, D_{2d}, D_{2h}	6
T, T_d	12
O_H	24

Tableau 2.2 : Valeurs du nombre de symétrie pour les groupes de symétrie les plus courants

2.3.2 Modes de mouvements internes : vibrations

Comme nous l'avons présenté dans l'introduction de la partie 2.3, en utilisant l'approximation de modes séparables l'Hamiltonien des modes de vibration se met sous la forme :

$$\hat{H}_{vib} = \sum_{s=0}^{3N-6/3N-5} \hat{H}_s \qquad (2.53)$$

Où $\hat{H}_s$ est l'Hamiltonien du mode de vibration

La construction des $\hat{H}_s$ ainsi que le calcul de leurs états propres et de leur fonction de partition sont l'objet de cette partie. La méthode la plus simple, qui est largement utilisée, consiste à utiliser l'approximation d'oscillateurs harmoniques (AOH). Elle utilise un développement au second ordre du potentiel à la position d'équilibre, permettant d'identifier les modes de mouvement à des oscillateurs harmoniques. L'expression et le calcul de la densité d'états (DOS pour 'Density Of State') et de la fonction de partition sont faciles; on les présente dans la première partie. Dans la plupart des cas, cette approximation est relativement bonne pour traiter des modes de vibration. Cependant, elle n'est pas toujours adaptée pour traiter certaines déformations, notamment les torsions, ainsi que les mouvements de rocking ('rotation plane') et de wagging ('rotation hors de plan'). Prendre en compte correctement ces modes de mouvement est important car ils sont associés à des fréquences propres faibles qui traduisent un potentiel peu liant, et donc une contribution importante à la fonction de partition. Par ailleurs, ils sont aussi cruciaux pour déterminer les constantes cinétiques de certaines réactions, notamment de dissociation car ce sont ces modes de mouvement qui se libèrent lors de la séparation des fragments [Holbrook 1996]. Nous présentons dans la partie 2.3.2.2 les méthodes utilisées pour traiter des modes de torsion. Nous nous basons sur l'étude récente de Pfaendtner ***et.al.*** [Pfaendtner 2007] qui réalisent une description complète du modèle 1DHR (1D Hindered Rotation), permettant de traiter rigoureusement les modes de torsion. Cependant, l'hypothèse d'une fonction cinétique constante ne nous a pas permis d'utiliser les méthodes présentées pour caractériser certains modes de vibration (notamment ceux de wagging et rocking). Nos réflexions sur ces problématiques ont abouti à une généralisation du modèle 1DHR à tout type de mode de rotation interne, dont la démarche est présentée et étudiée dans la partie 2.3.2.3.

2.3.2.1 Approximation harmonique

L'approximation harmonique s'introduit en revenant à l'Hamiltonien total du système polyatomique présenté en (2.38) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{A}^{N}\sum_{\alpha=1}^{3}\frac{1}{M_A}\frac{\partial^2}{\partial R_{A\alpha}^2} + \hat{V}(\mathbf{R}_1,...,\mathbf{R}_N)$$

On souhaite étudier cet Hamiltonien autour d'un minimum énergétique de la SEP (état d'équilibre stable, associé à l'origine des énergies) dont la position est notée $\{\boldsymbol{R}_A^0\}$. L'opérateur d'énergie cinétique se simplifie en utilisant les coordonnées pondérées par les masses:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\sum_{A}^{N}\sum_{\alpha=1}^{3}\frac{\partial^2}{\partial \rho_{A\alpha}^2} \qquad \text{Avec} \quad \rho_A \equiv \sqrt{M_A}\left(\boldsymbol{R}_A - \boldsymbol{R}_A^0\right) \qquad (2.54)$$

L'approximation harmonique consiste à développer sous une forme de Taylor la SEP à l'ordre 2 en $\{\boldsymbol{R}_A^0\}$:

$$\hat{V}(\mathbf{R}_1,...,\mathbf{R}_N) = \sum_{A,B}^{N}\sum_{\alpha,\beta}^{3}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \rho_{A\alpha}\partial \rho_{B\alpha}}\right)_{\rho^0}\rho_{A\alpha}\rho_{B\alpha} \qquad (2.55)$$

On note que le terme à l'ordre 1 est nul car le développement est réalisé à la position d'équilibre. Les éléments $\frac{\partial^2 V}{\partial \rho_{A\alpha}\partial \rho_{B\alpha}}$ définissent la matrice Hessienne **F** de *V*. Elle est symétrique et peut être diagonalisée par une matrice orthogonale noté *Q* (de dimension 3*N* x 3*N*):

$$\boldsymbol{\Phi} = \boldsymbol{QFQ^T} \qquad (2.56)$$

Les éléments diagonaux de $\boldsymbol{\Phi}$ sont les fréquences propres du système, et il peut être montré à partir de l'invariance de *V* par rotation et translation que six d'entre elles (ou 5 pour les molécules linéaires) sont nulles. Les modes de mouvement correspondants concernent l'espace extérieur, ce sont ceux de rotation et translation précédemment étudiés. Les $3N_n$-6 (ou $3N_n$-5) lignes de $\boldsymbol{Q}$ associées à une valeur propre non nulle définissent les coordonnées des modes propres internes (modes de vibration):

$$q_s \equiv \sum_{A}^{N}\sum_{\alpha=1}^{3} Q_{s,i\alpha}\rho_{i\alpha} \qquad (2.57)$$

Elles forment une base orthonormée pour un sous-espace de dimension $3N_n$-6 (ou $3N_n$-5) de l'espace des configurations nucléaires $\mathbf{R}^{3N}$, appelé l'espace interne. La partie vibrationnelle de l'Hamiltonien avec l'approximation harmonique devient, en unités SI:

$$\hat{H}^{\text{int}} = \frac{1}{2}\sum_{s=1}^{3N-6/3N-5}\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial q_s^2} + m_s\omega_s^2 q_s^2\right) \tag{2.58}$$

Où ω_s est la fréquence propre angulaire du mode s, et m_s sa masse réduite

Le calcul du Hessien nécessite de dériver la SEP électronique, il est effectué par la grande majorité des codes de chimie quantique qui fournissent entre autres les fréquences propres et la définition des modes de vibration (déplacements linéaires des atomes par rapport aux positions d'équilibres). Chacun des termes impliqués (2.58) s'identifie à l'Hamiltonien d'un oscillateur harmonique 1D dont les énergies propres sont données par:

$$E_s^{O.H.} = \hbar\omega_s(n + 1/2) \tag{2.59}$$

A l'état fondamental (n=0) l'énergie n'est donc pas nulle, elle est égale à l'énergie de point zéro (ZPE, pour « Zero Point Energy »). En tenant compte de tous les modes, on obtient:

$$ZPE = \sum_{s=0}^{N^{O.H.}} \hbar\omega_s(n + 1/2) \tag{2.60}$$

Où $N^{O.H}$=3N_n-6 (ou 3N_n-5 pour une molécule linéaire)

On montre [Holbrook 1996] que la densité d'états et la fonction de partition d'un ensemble de $N^{O.H}$ oscillateurs harmoniques sont données respectivement par :

$$\rho_{vib}(E) = \frac{E^{N^{O.H}-1}}{(N^{O.H}-1)!\prod_{s=1}^{N^{O.H}}\hbar\omega_s} \tag{2.61}$$

$$Q_{vib} = \prod_{s=1}^{N^{O.H.}} Q_s^{O.H.} = \frac{1}{\beta^{N^{O.H.}}}\frac{1}{\prod_{s=1}^{N^{O.H.}}\hbar\omega_s} \tag{2.62}$$

où $\beta=(k_BT)^{-1}$

2.3.2.2 Mode de Torsion

Nous présentons dans cette partie l'étude des modes de torsion, qui sont les types de modes de vibration anharmoniques que l'on rencontre le plus souvent dans les molécules stables. Trois méthodologies sont abordées ici et utilisées dans nos travaux, de la plus rudimentaire où l'on considère les modes libres, à la plus élaborée qui peut être utilisée pour n'importe quel type de torsion (modèle 1DHR). La figure 2.4 illustre le mode de torsion de deux fragments AB et CD autour de la liaison BC. On définit l'angle de torsion (ou dièdre) par l'angle (noté θ) entre les plans ABC et BCD.

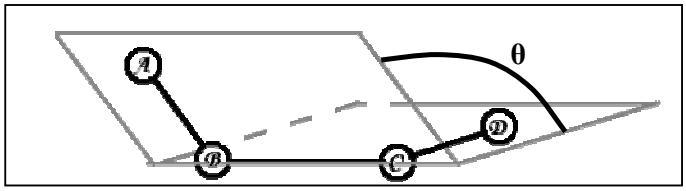


Figure 2.4 : Représentation de l'angle de torsion autour de la liaison B-C d'une molécule ABCD.

On montre [McQuarrie 1976] que l'Hamiltonien décrivant ce type de mode de mouvement s'approxime par :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2I_{red}}\frac{d^2}{d\theta^2} + V(\theta) \qquad (2.63)$$

I_{red} est le moment d'inertie réduit de la molécule par rapport à l'axe de torsion. Il définit la fonction cinétique de l'Hamiltonien et représente le lien entre une variation $d\theta$ et le déplacement associé des atomes. En théorie ces déplacements ne sont pas forcément de norme constante en fonction de θ, ce qui signifie que le moment d'inertie peut varier avec θ. En pratique, pour les modes de torsion, ces variations sont très réduites et il est possible de le considérer comme constant ([McClurg 1997]); on le vérifiera tout au long de nos travaux. Avec cette approximation il est possible de calculer I_{red} par l'approche populaire qui a été introduite par Herschbach [Herschbach 1956] et rediscutée plus récemment par East [East 1997]. Nous la présentons rapidement dans un premier temps. L'Hamiltonien (2.63) est ensuite étudié pour 3 cas de fonction potentielle : nulle, sinusoïdale, et quelconque.

- **<u>Calcul du moment d'inertie réduit</u>**

Selon la méthode introduite par Herschbach [Herschbach 1956] le moment d'inertie réduit est déterminé à partir de fonctions analytiques basées sur le moment d'inertie de chaque fragment (AB et CD figure 2.4) par rapport à un axe de rotation effectif, qui n'est pas forcément l'axe de torsion (BC figure 2.4). Différents niveaux d'approximation permettent une évaluation de plus en plus précise du moment d'inertie réduit. Ils sont représentés par la notation $I_{red}^{(m,n)}$. L'indice n indique le niveau de couplage du mode de torsion avec la rotation d'ensemble de la molécule et l'indice m indique le niveau de couplage pris en compte entre la rotation des deux fragments. La méthodologie est basée sur la réduction du moment d'inertie (noté I_{GR}) d'un groupe rotatif (noté *G.R.*), choisi arbitrairement, en fonction du second. En théorie, la démarche doit aboutir à la même valeur de I_{GR} que l'on considère l'un ou l'autre des fragments comme groupe rotatif (AB ou CD figure 2.4).

Si n=1, I_{GR} est calculé pour un axe de rotation défini par l'axe de torsion (axe BC figure 2.4) et le couplage avec la rotation externe n'est pas pris en compte. Si n=2, deux approches différentes sont présentées dans la littérature. Dans l'étude de East *et.al.* [East 1997], le moment d'inertie est calculé pour une rotation autour de l'axe parallèle à l'axe de torsion et passant par le centre de masse du *G.R.*. L'étude de Pfaendtner [Pfaendtner 2007] le définit différemment : il est calculé à partir d'un axe parallèle à l'axe de torsion mais passant par le centre de masse de la partie la plus légère. Nous avons choisi d'utiliser la définition proposée par East. L'ambiguïté est de toute façon levée pour le cas n=3 qui réalise une meilleure prédiction (du moins en théorie). Si n=3, I_{GR} est calculé pour une rotation du groupe rotatif autour de l'axe passant par le centre de masse des deux fragments.

Si m=1, le couplage entre les deux fragments n'est pas pris en compte.

Si m=2, une première approximation est utilisée [Herschbach 1956]:

$$1/I^{(2,n)} = 1/I_L^{(1,n)} + 1/I_R^{(1,n)} \tag{2.64}$$

Où les indices L et R spécifie chacun un groupe rotatif.

Si m=3, le moment d'inertie réduit du *G.R.* est donnée par:

$$\begin{aligned} I_{G.R.}^{(3,n)} &= I_{G.R.}^{(1,n)} - \Lambda_{G.R.}^{(n)}, \\ \Lambda_{G.R.}^{(n)} &= I_{G.R.}^{(1,n)^2}\left(\lambda_{G.R.1}^2 / I_1 + \lambda_{G.R.2}^2 / I_2 + \lambda_{G.R.3}^2 / I_3\right) \end{aligned} \tag{2.65}$$

Où n<4, les I_i sont les moments d'inertie principaux de la molécule, et les $\lambda_{G.R.i}$ les cosinus des angles entre les axes principaux d'inertie de la molécule et l'axe de rotation pris en compte pour le calcul de $I_{G.R.}^{(1,n)}$.

Nous ne présentons pas les approximations suivantes, où n ou m sont supérieurs à 3, car les formules deviennent complexes et nous ne les avons pas intégrées. Le tableau 2.3 présente les résultats obtenus pour le mode de torsion du méthanol, comparés à ceux présentés par East [East 1997]. La structure utilisée a été optimisée dans les deux cas au niveau MP2/6-31G(d). La réduction du moment d'inertie des deux parties aboutit au niveau d'approximation (3,3) à un moment d'inertie réduit très bien défini à 0.63 amu.A^2. Il apparaît de légères différences entre les valeurs que nous avons calculées et celles issues de l'étude de East *et.al.*, qui sont dans notre cas toujours légèrement inférieures (peut être en raison de critères de convergence légèrement différents lors de l'optimisation de la géométrie). Par défaut, nous utilisons dans nos travaux l'approximation I^{23} (noté $I_{analytique}$) qui permet généralement une bonne approximation ([East 1997]). De plus elle ne définit qu'un moment d'inertie réduit, sans avoir à choisir un *G.R.*.

	CH_3		OH
I^{11}	3,176 (3,179)		0,853 (0,864)
I^{12}	3,176 (3,179)		0,802 (0,812)
I^{13}	3,177 (3,184)		0,782 (0,791)
I^{21}		0,672 (0,679)	
I^{22}		0,640 (0,647)	
I^{23}		0,627 (0,634)	
I^{31}	0,631 (0,640)		0,669 (0,676)
I^{32}	0,631 (0,640)		0,640 (0,647)
I^{33}	0,625 (0,632)		0,627 (0,633)

Tableau 2.3 : Moment d'inertie réduit ([amu.A^2]) du méthanol aux différents niveaux d'approximations
Entre parenthèses : valeurs présentées dans l'étude de East [East 1997].

La convergence des résultats à une valeur commune n'est pas toujours assurée au niveau I^{33}. Par exemple dans l'étude du dimethylether les moments d'inertie réduits obtenus sont I^{33}_{CH3}=2,39 amu.A^2 et I^{33}_{OCH3}=1,46 amu.A^2 [East 1997]. Dans ce cas, l'approximation I^{34} permet d'aboutir à une valeur identique pour les deux fragments : I^{34}_{CH3}= I^{34}_{OCH3}=2,59 amu.A^2. Nous ne poursuivons pas plus la description de cette démarche analytique car la méthode numérique présentée partie 2.3.2.3 est à notre sens plus robuste pour calculer le moment d'inertie réduit d'un mode de torsion.

- **<u>Rotation libre</u>**

La première approximation pour traiter un mode de torsion est de le considérer libre ($V(\theta)$=0 dans (2.74)). Dans ce cas on montre que la fonction de partition est donnée par :

$$Q_{fr} = \sqrt{\frac{8\pi^3 kTI_{red}}{\sigma_r^2 h^2}} \qquad (2.66)$$

Où I_{red} est le moment d'inertie réduit de la molécule

σ_r est le nombre de structures équivalentes associées à l'axe de torsion

Dans les articles de [Ayala 1998] et [Pfaendter 2007] le nombre de symétrie σ_r est défini différemment : il est identifié comme le nombre de minima dans la fonction potentielle. Nous trouvons cette définition problématique dans certains cas, notamment pour une fonction potentielle assumée nulle. Nous proposons plus loin une discussion qui permettra de justifier la définition introduite dans (2.66).

- **Rotation empêchée par une fonction sinusoïdale**

La seconde approximation pour traiter d'un mode de torsion permet de prendre en compte un potentiel de torsion de type :

$$V(\theta) = \frac{V_0}{2}\left(1 - \cos(n\theta)\right) \tag{2.67}$$

Où n est un entier positif.

Dans ce cas, le potentiel parfaitement sinusoïdal implique implicitement n structures équivalentes (égal au nombre de symétrie de torsion). La barrière énergétique à la torsion, V_0, peut être évaluée explicitement par des calculs de minimisation de l'énergie en fonction de l'angle dièdre. Elle peut aussi être évaluée approximativement à partir de la fréquence propre du mode de torsion :

$$V_0 \approx \frac{8\pi^2 I_{red} \nu^2}{n^2} \tag{2.68}$$

où ν est le nombre d'onde du mode de torsion dans l'approximation harmonique

La méthode de Pitzer et Gwinn [Pitzer 1942] permet d'évaluer simplement et précisément les données thermodynamiques associées aux potentiels de type (2.67). Ils ont notamment tabulé les valeurs entropiques d'un rotor lié en fonction de deux variables sans unité $x=1/Q_{fr}$ et $y=V_0/(RT)$. Afin de faciliter son utilisation d'un point de vue numérique, nous l'avons développé en polynôme de x et y :

$$S^{P\&G}(x,y) = \sum_{i+j=0}^{i+j=3} a_{ij} x^i y^k \tag{2.69}$$

Où $x=1/Q_{fr}$ et $y=V_0/(RT)$.

Dans les cas où le potentiel s'approxime bien par (2.67), l'approximation de l'entropie est alors très bonne. Outre la forme imposée du potentiel, la méthode de Pitzer et Gwinn présente l'inconvénient de fournir directement l'entropie du mode de mouvement. Les densités d'états ne sont pas calculables immédiatement alors qu'elles sont nécessaires pour certains types de calculs (RRKM par exemple).

- **Rotations empêchées – méthode 1DHR**

Le modèle 1DHR est en principe applicable à tous les modes de torsion, il est présenté dans sa globalité par l'étude de Pfaendtner [Pfaendtner 2007] avec une description des algorithmes à mettre en place. Nous avons aussi repris dans notre programme cette démarche; qui constitue en outre la base de la méthodologie plus générale présentée dans la prochaine partie. La description réalisée ici ne présente que les points nous paraissant essentiels : nous renvoyons le lecteur à l'article original pour plus de détails.

Les états propres de l'Hamiltonien (2.63) sont maintenant déterminés rigoureusement pour une fonction potentielle arbitraire. Cette dernière peut être obtenue grâce à un logiciel de chimie quantique en évaluant l'énergie associée aux différentes géométries relatives de la torsion (il est généralement choisi par pas de 20° ou 30°). Les énergies calculées servent ensuite au développement en série de Fourier de la fonction $V(\theta)$. Le calcul de la fonction de partition est directement réalisé à partir des états propres de (2.63). Ils sont obtenus grâce à la méthode FGH1D (Fourier Grid Hamiltonian 1D) de Martson [Martson 1989] qui est applicable pour des fonctions potentielles 1D quelconques, facile à mettre en œuvre et qui converge rapidement. La méthode de résolution est basée sur la discrétisation dans l'espace des θ de l'Hamiltonien (2.63). La matrice Hamiltonienne définie par $H_{ij} = <\theta_i|\hat{H}|\theta_j>$ est mise en place grâce à une représentation en ondes planes, et sa diagonalisation fournit les énergies propres et les fonctions propres. Le nombre de points $\{\theta_i\}$ utilisé pour la discrétisation doit être suffisamment grand pour permettre la convergence des valeurs propres. Pratiquement, en utilisant 501 points (le nombre de points doit toujours être impair), les fonctions thermodynamiques sont largement convergées pour tous les cas étudiés (T<1500K). La fonction de partition est calculée facilement à partir des états propres [Pfaendtner 2007]:

$$Q_{1DHR} = \frac{1}{\sigma_r} \sum_{\text{états propres } i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \qquad (2.70)$$

Le diagramme présenté figure 2.5 illustre le fonctionnement de la méthode. Les entrées sont la définition des deux fragments, les énergies $V(\theta_k)$ calculées par les logiciels de chimie quantique, et le nombre σ_r d'opérations de symétrie associées à l'axe de torsion. Le traitement est ensuite automatique.

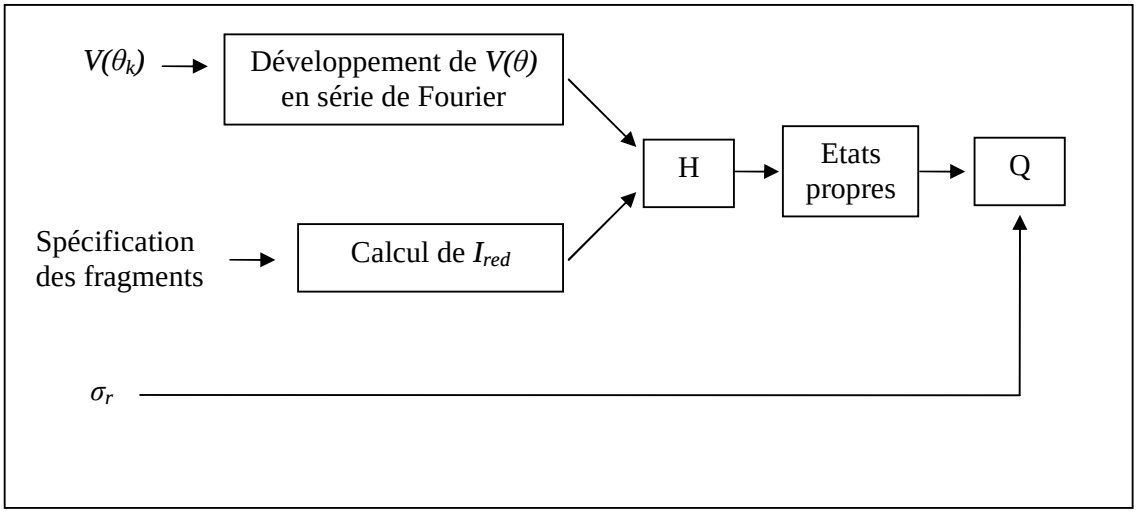


Figure 2.5 : Schéma de principe du modèle 1DHR

Nous illustrons le propos avec le cas de C_2H_6 dont la fonction potentielle, les états propres et énergies propres sont présentés sur la figure 2.6. Le moment d'inertie réduit du mode de torsion est de 5,63 amu.Bohr^2, compte tenu de la symétrie de la molécule toutes les approximation à partir de I^{21} sont identiques. La fonction potentielle $V(\theta)$ est déterminée en utilisant l'expression (2.67) avec la fréquence propre du mode de torsion (312,1 cm^{-1} avec la méthode B3Lyp/6-31G(d,p)) associée à n=3. Les trois premiers niveaux d'énergie dans l'approximation harmonique sont aussi illustrés (traits horizontaux gris figure 2.6). A basse énergie (E<2kcal/mol) les états propres sont dégénérés trois fois car il y a trois puits de potentiel équivalents, que l'on peut considérer comme indépendants à ces énergies. L'énergie propre du niveau fondamental (ZPE du mode de torsion) est en très bon accord avec la valeur issue de l'approximation harmonique, mais dès le niveau énergétique suivant il commence à apparaître une différence. Dans un premier temps la DOS (Density Of State) du mode de torsion augmente avec l'énergie car le potentiel libère de plus en plus le système. Dans un second temps, à partir de 3kcal/mol, la densité d'états se met à diminuer et la dégénérescence des niveaux d'énergie devient double. Ces aspects sont caractéristiques des modes de rotation libre 1D : augmentation de l'écart entre niveaux d'énergie, associée à une dégénérescence double (c.f. expression (2.47)). La transition de la vibration de type oscillateur harmonique à la rotation libre est réalisée rapidement entre 2,5 et 3 kcal/mol, ce qui justifie certaines approximations qui utilisent un modèle spécifique pour des énergies inférieures et supérieures à V_0 [Knyazev 1994, McClurg 1997].

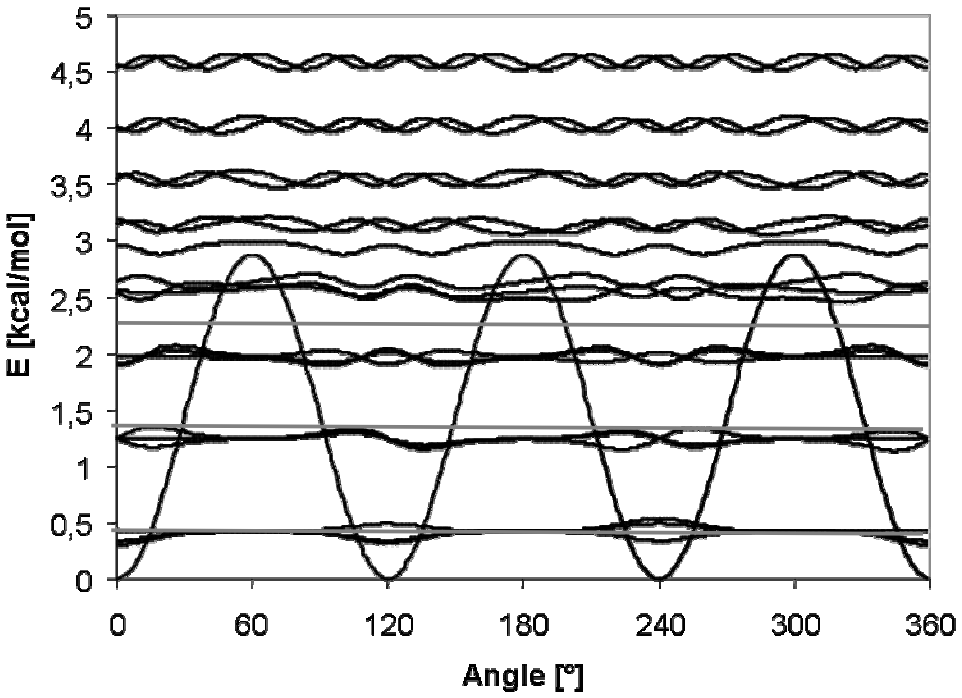


Figure 2.6: Energie potentielle de torsion de C_2H_6 et les 21 premiers états propres.

En gris : 3 premières énergies propres dans l'approximation harmonique

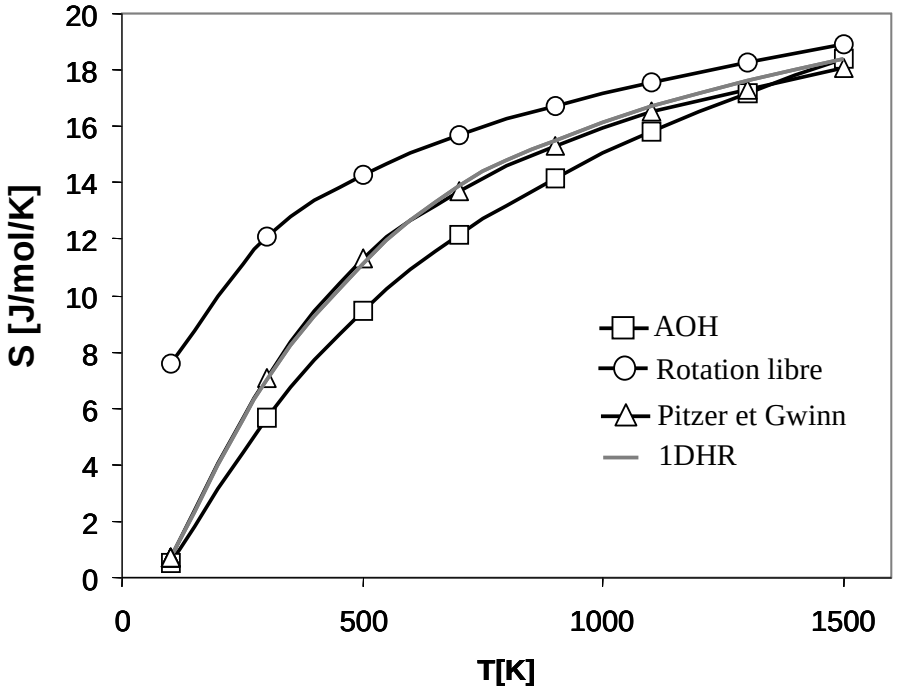


Figure 2.7 : Entropie du mode de Torsion de C_2H_6. Ligne grise : 1DHR, Triangles : Pitzer et Gwinn, Carrés : Approximation harmonique, Cercles : Rotation libre

La figure 2.7 présente l'entropie de C_2H_6 obtenue en considérant le mode de torsion par les quatre traitements précédemment définis : approximation harmonique, torsion libre, torsion empêchée par la méthode de Pitzer et Gwinn (P&G), torsion empêchée par la méthode 1DHR. Comme nous le présenterons dans la partie 2.4, l'entropie s'exprime simplement en fonction de la fonction de partition $\left(S(T) = R + R\ln(Q) + RT \ \frac{\partial \ln(Q)}{\partial T} \right)$. On constate sur la figure 2.7 que l'effet de l'empêchement de la rotation est important à basse température, le mode de mouvement se rapprochant plus d'une vibration harmonique que d'une rotation libre. Lorsque la température augmente l'entropie de la torsion empêchée se rapproche de celle associée à la torsion libre. La discussion précédente sur les densités d'états explique pourquoi l'approximation harmonique sous estime à basse température l'entropie et la surestime à plus hautes températures. On note aussi la très bonne correspondance entre les modèles de torsion 1DHR et P&G.

Pour terminer, nous revenons sur la définition de σ_r introduite équation 2.66. On examine le cas de C_2H_6 dans lequel on suppose qu'un hydrogène (noté H^*) de chaque partie méthyle est un isotope différent des deux autres atomes d'hydrogène. Selon notre définition σ_r=1 car les trois structures sont différentes : une correspond aux deux liaisons C-H^* opposées, les deux autres sont deux isomères optiques. Selon la définition de Ayala [Ayala 1998] et Pfaendtner [Pfaendtner 2007] σ_r=3 (nombre de puits de potentiel). On suppose de plus que le potentiel de torsion reste identique à celui présenté figure 2.6. Dans ce cas l'approximation harmonique doit considérer 3 'molécules' différentes, chacune correspond à l'une des trois structures différentes. Pour chacune des 'molécules' les énergies propres sont identiques, elles sont présentées par les lignes grises figure 2.6. En considérant les 3 'molécules', chacun des états est donc dégénéré trois fois.

En traitant le mode de torsion par la méthode 1DHR on tient compte directement des 3 puits de potentiels (sans avoir besoin de considérer 3 'molécules'), et les états propres sont ceux présentés figure 2.6. En prenant σ_r=1 la fonction de partition n'est pas divisée (c'est-à-dire que la DOS n'est pas divisée), donc à basse énergie ($E \ll V_0$) la dégénérescence des états est de 3. Ainsi l'approximation harmonique et le traitement 1DHR de la torsion sont équivalents à ces énergies (où l'approximation harmonique est correcte). En prenant σ_r=3 la densité d'états est divisée par trois, et la dégénérescence des états de torsion à basse énergie est donc de 1. Ce résultat n'est pas cohérent avec l'approximation harmonique à faible énergie, ce qui paraît incorrect.

2.3.2.3 Modes de rotation interne - méthode 1DHRg

Dans cette partie on présente une méthode (notée 1DHRg) qui généralise la formulation 1DHR présentée précédemment à tous les modes de rotation interne 1D (rocking, wagging, torsion…). Ces modes de mouvement sont cruciaux dans certaines théories de calcul des taux de réaction (VTST, RRKM), car ce sont eux qui se libèrent lors de la séparation de deux fragments. Nous n'avons pas trouvé d'étude claire sur la manière de traiter ces modes.

Les études VTST de Pacey [Pacey 1998] et Mousavipour [Mousavipour 2003(1), Mousavipour 2003(2)], utilisent une approximation de modes séparables. Dans ces études, la fonction de partition d'un mode de rocking ou de wagging est exprimée sous la forme $Q=(k_BT)/(h\nu)$ [Benson 1976], où la fréquence ν est déterminée à partir d'une constante de force et d'un moment d'inertie. Cette approche parait rudimentaire, car d'une part la SEP associée au mode de rotation n'est pas évaluée, et d'autre part le moment d'inertie associé à un mode de rotation interne n'est généralement pas constant.

D'autres études, réalisées dans le cadre de dissociations [Robertson 2002, Klippenstein 2003], utilisent au contraire des approches multidimensionnelles à partir de la spécification d'une SEP. Ces méthodes sont *a priori* très précises (limitées cependant par le point de vue classique), mais elles sont très lourdes à utiliser car elles nécessitent de déterminer la SEP multidimensionnelle (de dimension 5 dans le cas de deux fragments non linéaires).

La méthode que nous présentons ici est un compromis entre ces deux approches. Ainsi, si l'on conserve une approximation de modes séparables, chacun de ces derniers est spécifié précisément, à partir d'une fonction potentielle obtenue de manière *ab-initio* et d'une fonction cinétique calculée rigoureusement. Compte tenu des moyens informatiques actuels, il est tout à fait possible de déterminer les potentiels 1D de liaison, même dans le cas de deux fragments non linéaires (5 potentiels 1D à calculer). La validité de la méthode aura l'occasion d'être vérifiée au cours de ce mémoire, et par ailleurs elle trouve une utilisation directe dans les théories de calcul de cinétique réactionnelle à coordonnée de réaction variable.

La démarche s'applique pour tout mode de mouvement que l'on peut considérer comme une rotation d'une partie de la molécule autour d'un point et d'une direction fixés par rapport au reste de la molécule. Pour décrire la position relative des atomes lors de la rotation, on choisit arbitrairement un fragment mobile (noté FM), tournant autour d'un axe $\mathbf{v}$ passant par un point $\mathbf{P}_{\text{pivot}}$ du second fragment, considéré fixe (noté FF). On illustre la méthode dans le cas

hypothétique d'une molécule BSiCl illustrée figure 2.8.a dont on veut modéliser le mouvement de flexion (associé à l'angle BSiCl). On choisit arbitrairement comme FF les atomes Si et B, le FM étant donc l'atome Cl (les résultats sont indépendants de ce choix), l'axe de rotation est perpendiculaire au plan de la feuille, et il passe par l'atome de silicium qui est le point de pivot.

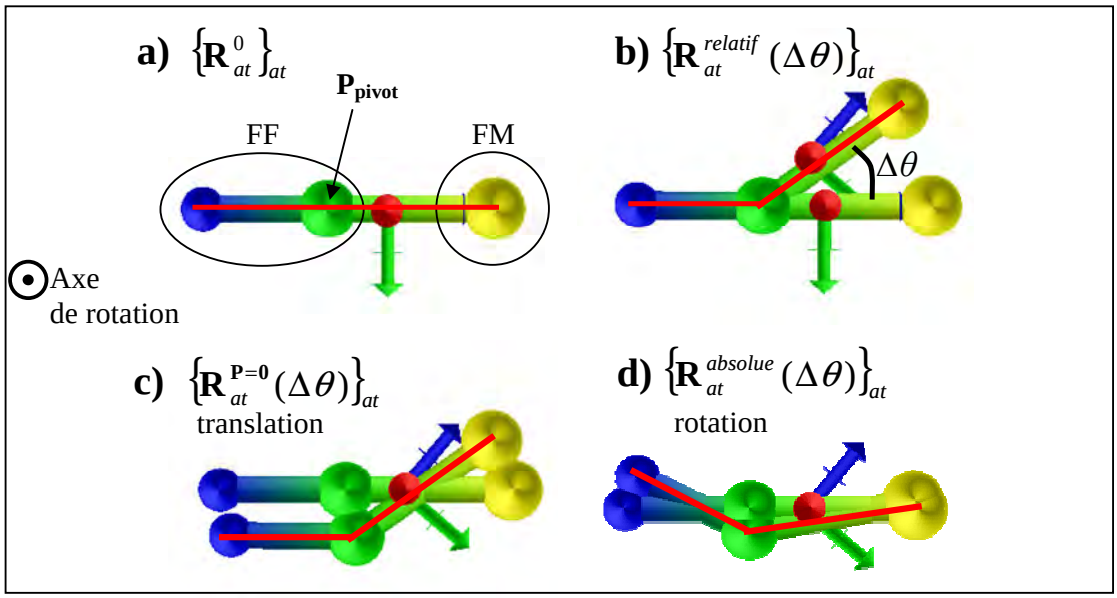


Figure 2.8 : Illustration avec une molécule BSiCl des géométries intervenantes dans le calcul de la fonction cinétique avec Δθ=36°. En bleu : atome de Bore, en vert : atome de Silicium, en jaune : atome de Chlore.

a) état initial $\{\mathbf{R}_{at}^{0}\}_{at}$. b) $\{\mathbf{R}_{at}^{relatif}(\Delta\theta)\}_{at}$ c) $\{\mathbf{R}_{at}^{\mathbf{P=0}}(\Delta\theta)\}_{at}$ c) $\{\mathbf{R}_{at}^{absolue}(\Delta\theta)\}_{at}$

La géométrie initiale est reproduite sur les figures b, c, d ; les lignes rouges indiquent la géométrie à considérer.

En notant $\{\mathbf{R}_{at}^{0}\}_{at}$ la géométrie de référence, que l'on associe sur la figure 2.8.a à θ=0, la position relative des atomes en fonction de θ est simplement donnée par:

$$\mathbf{R}_{at}^{relatif}(\theta) = \hat{P}_R \mathbf{R}_{at}^{0} \quad \text{avec} \quad \hat{P}_R = \hat{M}_{\mathbf{v},P_{pivot},\theta}^{rot} \quad si \quad at \in FM; \; \hat{P}_R = Id \quad si \quad at \in FF \qquad (2.71)$$

Où $\hat{M}_{\mathbf{v},P_{pivot},\theta}^{rot}$ est la matrice de rotation de θ autour du vecteur **v** passant par P_{pivot}.

La figure 2.8.b illustre $\{\mathbf{R}_{at}^{relatif}(36°)\}_{at}$. Pour mettre en place l'Hamiltonien du mode de rotation, on commence par écrire le Lagrangien du système, différence de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du système. La fonction cinétique, dépendant du déplacement des atomes en fonction de θ, fait intervenir la position absolue des atomes (définie à partir d'une position initiale), et non relative comme définie selon (2.71) (et illustré figure 2.8.b). Pour mieux comprendre la différence, la figure 2.8.d présente la position absolue des atomes issue de la géométrie initiale et d'une rotation de 36° de l'atome de chlore. On note que le lien entre

les deux géométries (absolue et relative) est réalisé par le biais d'une rotation et d'une translation globales. Pour terminer la mise en place des équations, on suppose que la géométrie $\left\{\mathbf{R}_{at}^{absolue}(\theta)\right\}_{at}$ est connue.

Le Lagrangien du système s'écrit:

$$L(\theta,\dot{\theta}) = T(\theta,\dot{\theta}) - V(\theta) = \frac{1}{2}\sum_{at=1}^{N} m_{at}\left(\frac{d\mathbf{R}_{at}^{absolue}(\theta)}{dt}\right)^2 - V(\theta) \qquad (2.72.a)$$

$$L(\theta,\dot{\theta}) = \frac{\dot{\theta}^2}{2}\left(\sum_{at=1}^{N} m_{at}\left(\frac{\partial\mathbf{R}_{at}^{absolue}(\theta)}{\partial\theta}\right)^2\right) - V(\theta) = \frac{\dot{\theta}^2 f(\theta)}{2} - V(\theta) \qquad (2.72.b)$$

Où $f(\theta) = \sum_{at=1}^{N} m_{at}\left(\frac{\partial\mathbf{R}_{at}^{absolue}(\theta)}{\partial\theta}\right)^2$ (2.73)

La fonction *f(θ)* est appelée fonction cinétique, elle fait le lien entre le déplacement virtuel *dθ* et le déplacement réel des atomes associé. Son calcul est basé sur les positions $\left\{\mathbf{R}_{at}^{absolue}(\theta)\right\}_{at}$, et la manière de les obtenir est présentée dans la première sous partie.

Une fois la fonction cinétique obtenue il ne reste plus qu'à mettre en place et à résoudre l'équation de Schrödinger. La variable *θ* définissant la position relative des atomes, la détermination de *V(θ)* ne pose pas de difficultés par les méthodes de chimie quantique. Comme pour la méthode 1DHR un certain nombre de points sont utilisés pour réaliser un développement sur une base de sinus ou de polynôme suivant les cas. En général un développement en série de Fourier est plus adéquat pour les torsions, alors qu'un développement polynomial est plus adapté aux modes de rocking et wagging.

L'évolution temporelle des variables $\{\theta,\dot{\theta}\}$ est définie par les solutions de l'équation différentielle du second ordre :

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial\dot{\theta}} - \frac{\partial L}{\partial\theta} = 0 \qquad (2.74)$$

Pour permettre la résolution du problème par un traitement quantique, on calcule l'Hamiltonien du système à partir de l'impulsion *p* définie par $p = \frac{\partial L}{\partial\dot{\theta}} = f(\theta)\dot{\theta}$. On obtient :

$$H(\theta,p,t) = p\dot{\theta}(p,t) - L(\theta,\dot{\theta},t) = \frac{p^2}{f(\theta)} - \frac{f(\theta)}{2}\frac{p^2}{f(\theta)^2} + V(\theta)$$
$$H(\theta,p,t) = \frac{p^2}{2f(\theta)} + V(\theta) \qquad (2.75)$$

Avec le formalisme Hamiltonien les solutions *θ(t)* et *p(t)* sont définies par les deux équations différentielles du premier ordre :

$$\begin{cases} \dot{\theta}(t) = \dfrac{\partial H\big(\theta(t), p(t)\big)}{\partial p} = \dfrac{p(t)}{f(\theta(t))} \\ \dot{p}(t) = -\dfrac{\partial H\big(\theta(t), p(t)\big)}{\partial \theta} \end{cases} \tag{2.76}$$

Ces équations ne sont pas utilisées pour la caractérisation statistique des modes de mouvement car nous souhaitons la réaliser dans le cadre quantique (ce qui permet de mieux appréhender les modes liés). Elles permettent cependant dans notre programme la visualisation de la dynamique classique du mode de rotation étudié.

Le passage à la formulation quantique dans la représentation θ s'obtient en posant $\hat{p} = -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial \theta}$. L'Hamiltonien 2.75 devient :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2f(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + V(\theta) \tag{2.77}$$

On remarque la grande similitude avec l'expression (2.63). En effet, pour une torsion rigide paramétrée par l'angle dièdre, *f(θ)* peut généralement s'approximer par une constante qui s'identifie au moment d'inertie réduit de la torsion.

La détermination des états propres de l'hamiltonien (2.77) ne peut pas être directement réalisée par la méthode FGH1D car la fonction cinétique n'est pas constante. Nous présentons dans la deuxième partie une approche basée sur une fonction cinétique effective.

- **<u>détermination de la fonction cinétique *f(θ)*</u>**

Le calcul de *f(θ)* est réalisé en déterminant la position des atomes en fonction de θ à partir d'une position initiale fixée. Dans l'approximation de rotor rigide, les modes externes (mouvements d'ensemble) sont étudiés séparément (partie 2.3.1) : nous nous intéressons au mouvement défini par une quantité de mouvement totale (notée $\mathbf{P_{tot}}$) et un moment angulaire total (noté $\mathbf{J_{tot}}$) nuls. Comme nous l'avons déjà mentionné, la position absolue des atomes (géométrie illustrée 2.8.d) est reliée à la position relative (géométrie illustrée figure 2.8.b, définie par (2.71)) par une translation et une rotation d'ensemble. Ces deux contributions sont déterminées de manière à ce que, appliquées à la géométrie relative, ils définissent un état final qui assure $\mathbf{P}_{tot} = \mathbf{J}_{tot} = \mathbf{0}$ par rapport à l'état initial (figure 2.8.a).

On détermine tout d'abord une géométrie intermédiaire, notée $\left\{\mathbf{R}_{at}^{\mathbf{P=0}}(d\theta)\right\}_{at}$ (figure 2.8.c), correspondant à la structure $\left\{\mathbf{R}_{at}^{relatif}(d\theta)\right\}_{at}$ translatée de manière à satisfaire une quantité de

mouvement globale nulle par rapport à la géométrie initiale $\left\{\mathbf{R}_{at}^{0}\right\}_{at}$ pour une variation $d\theta$. La géométrie $\left\{\mathbf{R}_{at}^{\mathbf{P=0}}(d\theta)\right\}_{at}$ est triviale à obtenir : $\mathbf{P_{tot}=0}$ implique un déplacement nul du centre de masse de la molécule. $\left\{\mathbf{R}_{at}^{\mathbf{P=0}}(d\theta)\right\}_{at}$ est donc définie par :

$$\mathbf{R}_{at}^{\vec{P}=\vec{0}}(d\theta) = \mathbf{R}_{at}^{relatif}(d\theta) - \mathbf{G}^{1} + \mathbf{G}^{0} \tag{2.78}$$

Où $\mathbf{G^0}$ et $\mathbf{G^1}$ sont respectivement le centre de masse de $\left\{\mathbf{R}_{at}^{0}\right\}_{at}$ et $\left\{\mathbf{R}_{at}^{relatif}(d\theta)\right\}_{at}$

On note **G** le centre de masse de $\left\{\mathbf{R}_{at}^{\mathbf{P=0}}(d\theta)\right\}_{at}$, et par définition $\mathbf{G=G^0}$.

A partir de $\left\{\mathbf{R}_{at}^{\mathbf{P=0}}(d\theta)\right\}_{at}$ la géométrie finale $\left\{\mathbf{R}_{at}^{absolue}(d\theta)\right\}_{at} = \left\{\mathbf{R}_{at}^{\mathbf{P=0}\,\&\,\mathbf{J=0}}(d\theta)\right\}_{at}$ est obtenue en appliquant une rotation d'ensemble autour du centre de gravité **G** de $\left\{\mathbf{R}_{at}^{\mathbf{P=0}}(d\theta)\right\}_{at}$ de manière à satisfaire à un moment angulaire total nul par rapport à $\left\{\mathbf{R}_{at}^{0}\right\}_{at}$. La géométrie finale est donc définie par :

$$\left\{\mathbf{R}_{at}^{absolue}(d\theta)\right\}_{at} = \left\{M_{\mathbf{G},d\alpha,\mathbf{v}'}^{rot} \times \mathbf{R}_{at}^{\mathbf{P=0}}(d\theta)\right\}_{at} \tag{2.79}$$

Avec l'angle de rotation dα et l'axe de rotation **v'** à déterminer tel que

$$d\mathbf{J} = \sum_{at}\left(\mathbf{R}_{at}^{0} - M_{\mathbf{G},d\alpha,\mathbf{v}'}^{rot} \times \mathbf{R}_{at}^{\mathbf{P=0}}(d\theta)\right) \wedge \left(\mathbf{R}_{at}^{0} - \mathbf{G}\right) = \mathbf{0} \tag{2.80}$$

Où $\hat{M}_{G,d\alpha,v'}$ est la matrice de rotation de l'angle $d\alpha$ autour de l'axe **v'** passant par **G**

A partir de 2.79 on évalue directement la fonction cinétique définie par (2.73):

$$f(\theta_0) = \sum_{at}^{N_n}\left(\frac{\mathbf{R}_{at}^{absolue}(\theta_0 + d\theta) - \mathbf{R}_{at}^{absolue}(\theta_0)}{d\theta}\right)^2 \tag{2.81}$$

Comme le déplacement des atomes lors d'une rotation $d\theta$ est par construction contenu dans le plan perpendiculaire à **v** (axe de la rotation relative, c.f. 2.71) on a nécessairement **v'**=**v**. Dans la suite, les rotations sont implicitement réalisées autour de **G** par rapport à **v** (on omet les indices **G** et **v** des matrices de rotation). Ainsi, seul l'angle dα est une inconnue, il est compris entre $-d\theta$ et $d\theta$. Il est possible de discrétiser l'intervalle [– dθ, dθ] pour identifier l'angle $d\alpha$ qui minimise la variation du moment angulaire définie par 2.80. Nous avons mis en œuvre une méthode un peu plus fine, qui raffine l'angle $d\alpha$ par étapes successives pour que le moment angulaire (2.80) soit inférieur à un résidu choisi (noté ε) (semblable à une méthode de type dichotomie).

La figure 2.9 présente schématiquement l'algorithme mis en œuvre avec un pas de rotation relative Δθ (la figure 2.8 sert d'illustration avec $\Delta\theta$=36°).

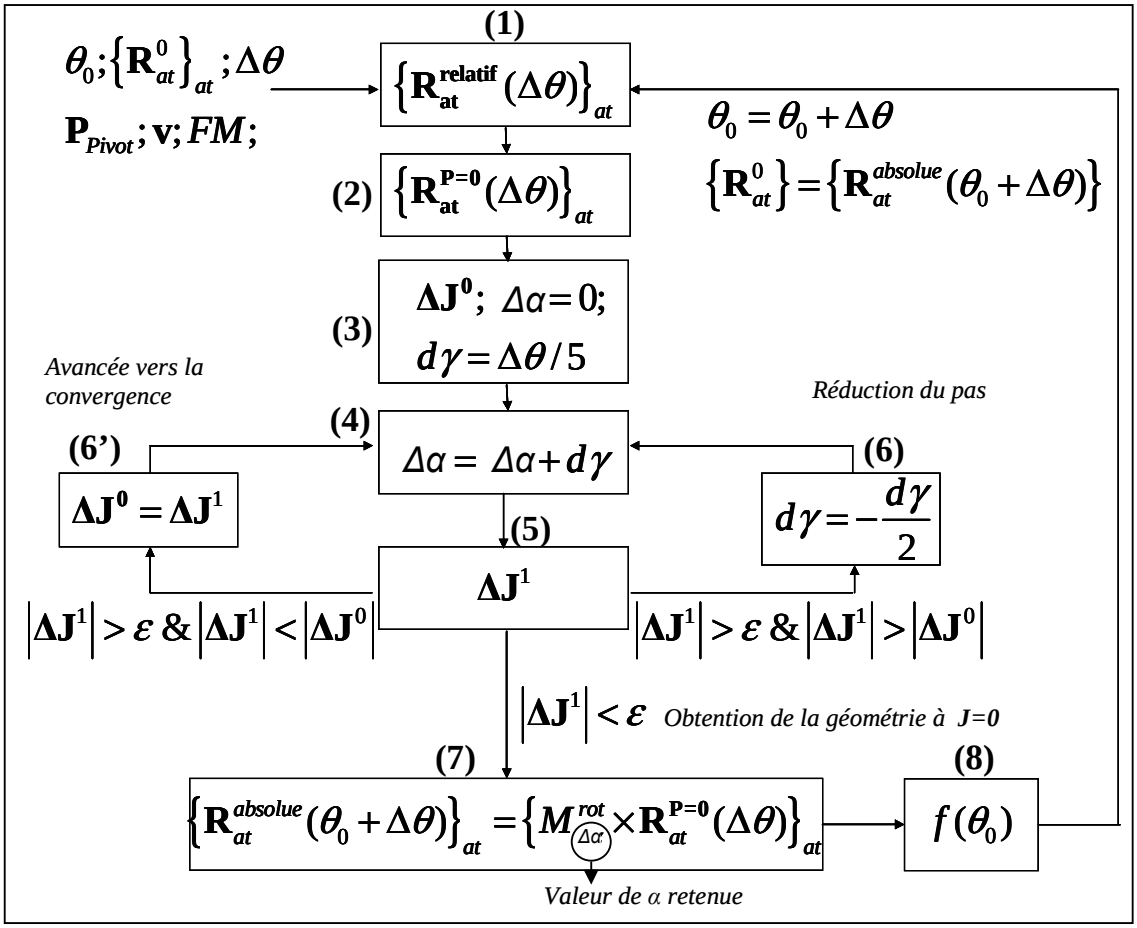


Figure 2.9 : Schéma de principe du calcul de la fonction cinétique

A partir de l'état initial (figure 2.8.a) on calcule la position relative des atomes $\{\mathbf{R}_{at}^{relatif}(\Delta\theta)\}_{at}$ (illustré figure 2.8.b, définie selon 2.71, étape (1) figure 2.9), puis $\{\mathbf{R}_{at}^{P=0}(\Delta\theta)\}_{at}$ (illustré figure 2.8.c, et définie selon 2.78, étape (2) figure 2.9). On pose $\Delta\alpha$=0 et on détermine la variation du moment angulaire (étape (3) figure 2.9):

$$\Delta\mathbf{J}^0=\sum_{at}\left(\mathbf{R}_{at}^0-\mathbf{R}_{at}^{P=0}(\Delta\theta)\right)\wedge\left(\mathbf{R}_{at}^0-\mathbf{G}\right) \qquad (2.82)$$

Une rotation élémentaire initiale est choisie arbitrairement, elle n'influence pas le résultat final. Dans notre algorithme nous prenons par défaut $d\gamma=\Delta\theta/5$ (en pratique on choisira $\Delta\theta$ suffisamment faible pour pouvoir considérer tous les angles comme élémentaires).

On itère $\Delta\alpha$ (étape (4) figure 2.9):

$$\Delta\alpha=\Delta\alpha+d\gamma \qquad (2.83)$$

Et on calcule la variation du moment angulaire (étape (5) figure 2.9) :

$$\Delta\mathbf{J}^1 = \sum_{at}\left(\mathbf{R}_{at}^0 - \hat{M}_{d\alpha=d\gamma}^{rot} \times \mathbf{R}_{at}^{\mathbf{P=0}}(\Delta\theta)\right) \wedge \left(\mathbf{R}_{at}^0 - \mathbf{G}\right) \qquad (2.84)$$

Deux cas de figure se présentent :

- $\left|\mathbf{\Delta J^1}\right| > \left|\mathbf{\Delta J^0}\right|$ dans ce cas, la rotation externe appliquée augmente la variation du moment angulaire, ce qui traduit un mauvais sens de rotation. Cette situation se rencontre quand on dépasse la rotation d'ensemble nécessaire pour $\mathbf{J_{tot}=0}$. On prend donc dγ=-dγ/2, la division par 2 servant à affiner la recherche (étape (6) figure 2.9).
- $\left|\mathbf{\Delta J^1}\right| < \left|\mathbf{\Delta J^0}\right|$ dans ce cas la rotation externe appliquée diminue la variation du moment angulaire, la géométrie s'est rapprochée de la solution. On pose $\mathbf{\Delta J}^0 = \mathbf{\Delta J}^1$ (étape (6') figure 2.9).

On recommence l'opération à partir de l'équation (2.83) jusqu'à ce que $\left|\mathbf{dJ^1}\right| \leq \varepsilon$. La géométrie finale est alors donnée selon (2.79) (avec **v'**=**v**, étape (7) figure 2.9), et la fonction cinétique par (2.81) (étape (8) figure 2.9). La précision du résultat dépend du résidu choisi et de l'angle élémentaire $\Delta\theta$. Nous utilisons dans la suite un angle $\Delta\theta$=0.5° et un résidu ε de 0,001 Bohr^2, largement suffisants pour obtenir une fonction cinétique convergée.

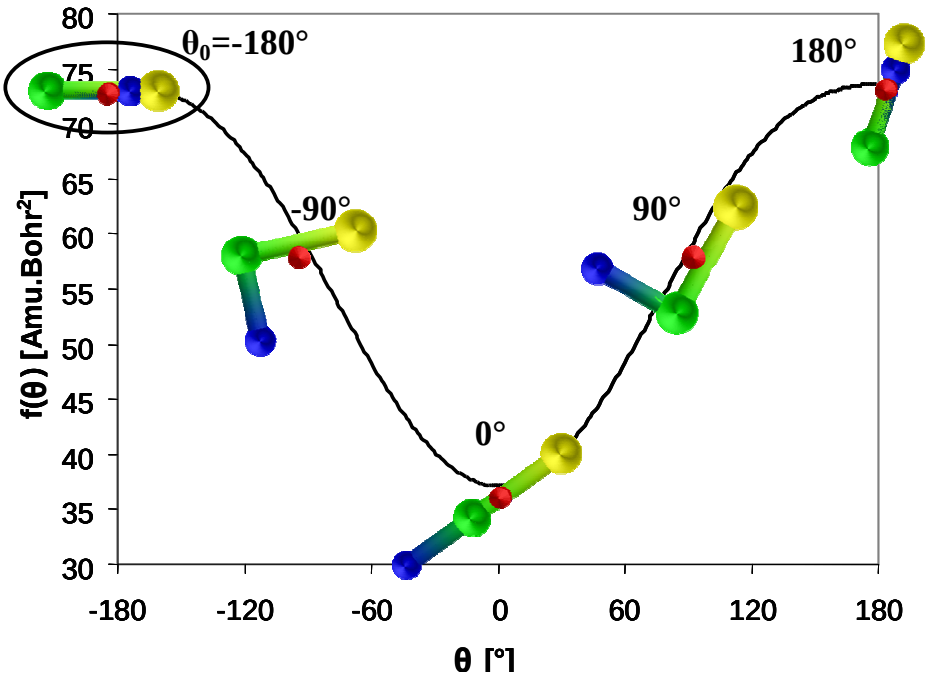


Figure 2.10 : Fonction cinétique du mode de flexion de la molécule fictive BSiCl en fonction de θ_{SiBCl}. Illustration des géométries à θ=-180°, θ=0° et θ=180°, l'état initial est θ=-180°. Même code couleur que sur la figure 2.8 pour les atomes. Le disque rouge indique le centre de masse (immobile lors de la rotation).

La figure 2.10 présente la fonction cinétique obtenue pour la molécule BSiCl. On constate qu'elle dépend de manière importante de θ et est périodique sur 360°. Cependant, la rotation relative de 360° ne ramène pas le système à sa position initiale, montrant le couplage entre la rotation relative et la rotation externe. La fonction cinétique est minimale quand le système est le plus étendu (θ_{ClSiB}=0°) et est maximale quand le système est le plus compact (θ_{ClSiB}=180°). Elle est obtenue avec une seule hypothèse sur le type de mouvement : il s'identifie à une rotation relative de l'atome de chlore autour de l'atome de Silicium (ou à une rotation de l'atome de bore autour du Silicium). Quel que soit le groupe rotatif que l'on considère, on obtient les mêmes résultats. Cela en fait une méthode moins ambiguë - et nous pensons plus précise - que celle présentée spécifiquement pour l'étude des modes de torsion. Dans le cas des modes de torsion nous avons toujours obtenu une fonction cinétique quasiment constante, qui s'identifie dans la plupart des cas au moment d'inertie réduit calculé analytiquement. Par exemple, dans le cas du mode de torsion du méthanol, nous obtenons un moment d'inertie numérique compris entre 2,3416 et 2,3439 amu.Bohr^2 (environ 0,656 amu.A^2), qui est en bon accord avec les valeurs de I^{33} présentées tableau 2.3 (0,625 amu.A^2).

Dans le cas de BCl_2CH_2Cl nous obtenons une fonction cinétique légèrement variable avec θ (figure 2.11) dont la valeur moyenne (environ 174 Amu.Bohr^2) est différente des valeurs analytiques présentées tableau 2.4. Comme le moment d'inertie numérique est obtenu à partir du mouvement vérifiant la définition du mode de torsion ainsi que $\mathbf{P_{tot}=J_{tot}=0}$, nous pensons que notre démarche est meilleure.

	BCl_2		CH_2Cl
I^{21}		210.6	
I^{22}		92.1	
I^{23}		59.2	
I^{31}	93.9		171.0
I^{32}	94.6		92.1
I^{33}	25.4		58.5

Tableau 2.4 : Moment d'inertie réduit de BCl_2CH_2Cl. [amu.Bohr^2]. c.f. partie 2.3.2.2

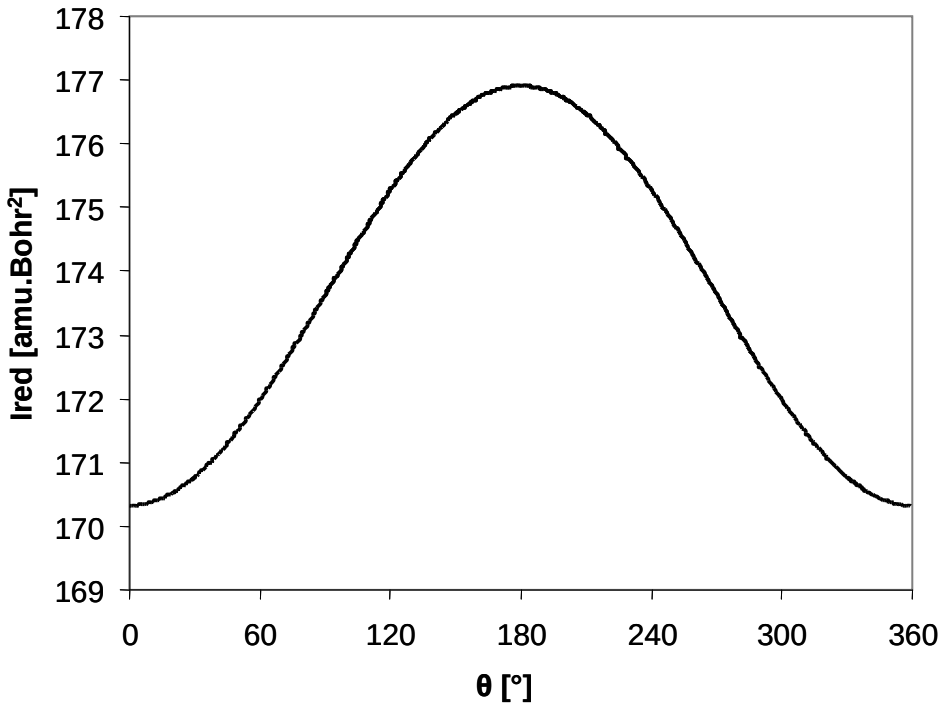


Figure 2.11 : Fonction cinétique du mode de torsion de la molécule BCl_2CH_2Cl.

La méthode numérique peut facilement se généraliser pour tenir compte des variations de la géométrie des fragments en fonction de θ (relaxation) ; cependant, l'hypothèse d'indépendance du mode de rotation doit normalement être associée à une faible relaxation. Il doit être aussi possible, par le même type de méthode, de calculer une fonction cinétique multidimensionnelle, à partir de laquelle le traitement de modes couplés devient possible.

- **<u>résolution de l'équation de Schrödinger</u>**

Les deux fonctions, cinétique et potentielle, étant déterminées, il reste à résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire définie par l'Hamiltonien 2.77. La difficulté est ici de tenir compte de la fonction cinétique variable, qui ne permet pas d'utiliser directement la méthode FGH1D [Martson 1989].

L'algorithme FGH1D doit pouvoir s'adapter à la résolution rigoureuse de (2.77): cependant, nous réalisons ici un traitement plus simple. Nous avons défini une fonction cinétique effective, appelé moment d'inertie effectif, dépendant de la température, à partir de la relation:

$$I_{eff}(T) = \int_{\theta=0}^{2\pi} f(\theta)P(\theta,T)d\theta = \frac{1}{Z}\int_{\theta=0}^{2\pi} f(\theta)\exp(-V(\theta)/RT)d\theta$$
$$avec \quad P(\theta,T) = \frac{\exp(-V(\theta)/RT)}{Z} \quad et \quad Z(T) = \int_{\theta=0}^{2\pi}\exp(-V(\theta)/RT)d\theta \tag{2.85}$$

On identifie donc le moment d'inertie effectif à la température T au moment d'inertie défini à partir de *f(θ)* selon la statistique de Maxwell Boltzmann réduite à l'espace des configurations à la température T.

Cette définition amène à l'Hamiltonien effectif:

$$H_{eff}(T) = -\frac{\hbar^2}{2I_{eff}(T)}\frac{d^2}{d\theta^2} + V(\theta) \tag{2.86}$$

Les états propres et la fonction de partition peuvent maintenant être calculés de la même manière que pour le modèle 1DHR. Pour illustrer le propos, nous définissons une fonction potentielle pour le système BSiCl précédemment étudié, en forme de double puits pour mieux illustrer certains aspects. Elle est présentée figure 2.12.

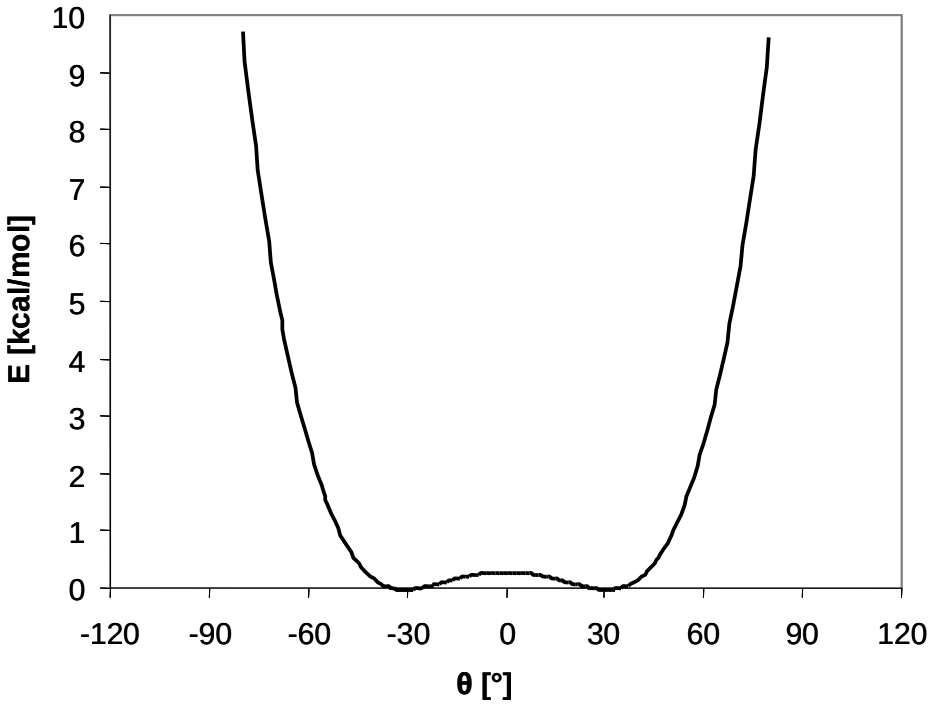


Figure 2.12 : Energie potentielle fictive associée au mode de flexion de la molécule SiBCl

Le moment d'inertie effectif associé à ce potentiel et à la fonction cinétique présentée figure 2.10, est illustré figure 2.13. A très basse température, le système est confiné dans les deux minima à +/-30°. La valeur du moment d'inertie effectif est très proche de la valeur

$I_{eff}(30°)=I_{eff}(-30°)=40,21$ amu.Bohr^2. Lorsque la température augmente, mais reste faible, le système est moins confiné. Il a d'abord tendance à appréhender les situations proches de 0°, de moment d'inertie minimum, induisant une baisse du moment d'inertie effectif. Lorsque la température augmente encore, ce sont les contributions des angles de plus en plus élevés qui viennent s'ajouter, ce qui explique l'augmentation du moment d'inertie effectif.

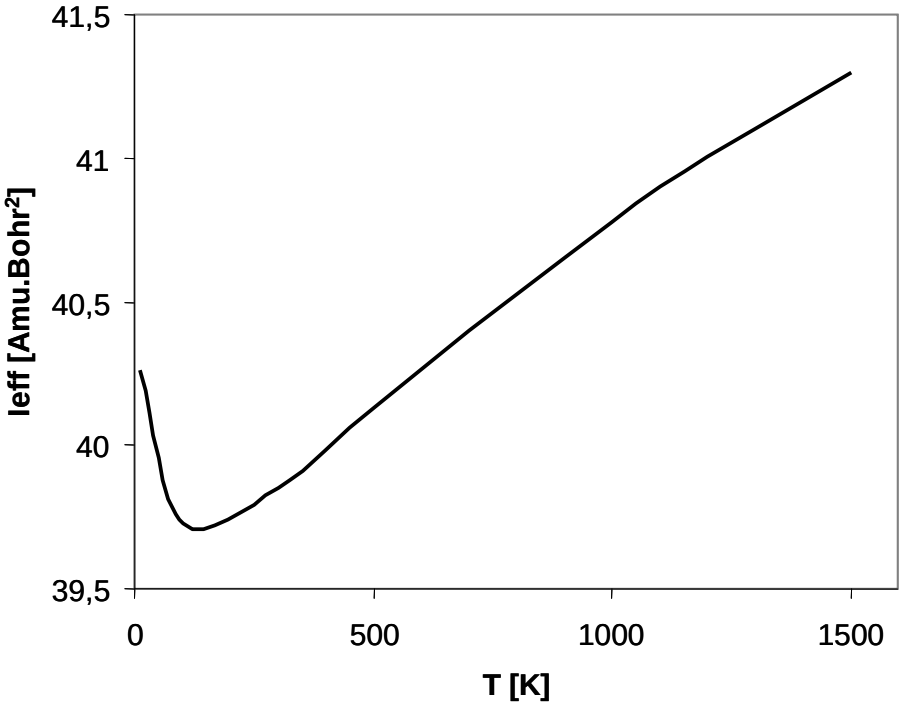


Figure 2.13 : Moment d'inertie effectif du mode de flexion de SiBCl en fonction de la température

On s'aperçoit aussi que la variation du moment d'inertie effectif reste limitée car la remontée du potentiel est très abrupte. Dans le cas opposé d'un potentiel nul, le moment d'inertie effectif est constant en fonction de la température, et est donné par :

$$I_{eff}(T) = \frac{1}{2\pi}\int_{\theta=0}^{2\pi} f(\theta)d\theta \qquad (2.87)$$

Dans le cas du mode de flexion de SiBCl, il vaut 57,0Amu.Bohr^2. Ainsi, dans tous les cas (potentiel confinant ou non) le moment d'inertie effectif semble être peu dépendant de la température.

On évalue l'approximation du moment d'inertie effectif grâce au traitement classique, dans lequel la prise en compte d'une fonction cinétique variable ne pose aucune difficulté. L'erreur est évaluée à partir du rapport des fonctions de partition correspondant à l'Hamiltonien classique exact à l'Hamiltonien classique défini à partir du moment d'inertie effectif:

$$R(T)=\frac{Q_{exacte}^{classique}}{Q_{Ie_{ff}}^{classique}}=\frac{\int_{\theta=0}^{2\pi}\int_{p=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{1}{RT}\left(\frac{p^2}{2f(\theta)}+V(\theta)\right)\right)d\theta dp}{\int_{\theta=0}^{2\pi}\int_{p=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{1}{RT}\left(\frac{p^2}{2I_{eff}(T)}+V(\theta)\right)\right)d\theta dp} \tag{2.88}$$

La figure 2.14 présente le rapport obtenu pour la fonction potentielle présentée figure 2.12 et pour une fonction potentielle nulle (I_{eff}=57,0Amu.Bohr^2). L'approximation du moment d'inertie effectif est excellente dans le cadre classique (erreur toujours inférieure à 1%), que le potentiel soit confinant ou nul. On suppose donc ici que cette approximation est valable dans tous les cas, y compris dans un traitement quantique. La résolution de (2.86) est réalisée grâce à l'algorithme FGH1D à chaque température. Les énergies propres, et la densité d'états, sont effectives, c'est-à-dire qu'elles dépendent de la température. Dans certains cas il est nécessaire d'obtenir la densité d'états, qui ne s'identifie pas en général à la densité d'états effective. Cependant, dans tous les cas que nous avons eu à considérer, le moment d'inertie effectif varie peu avec la température, permettant d'approximer $I_{eff}(T)$ par une constante. Dans ce cas la densité d'états effective est très peu dépendante de la température, et on peut donc l'assimiler à la densité d'états réelle.

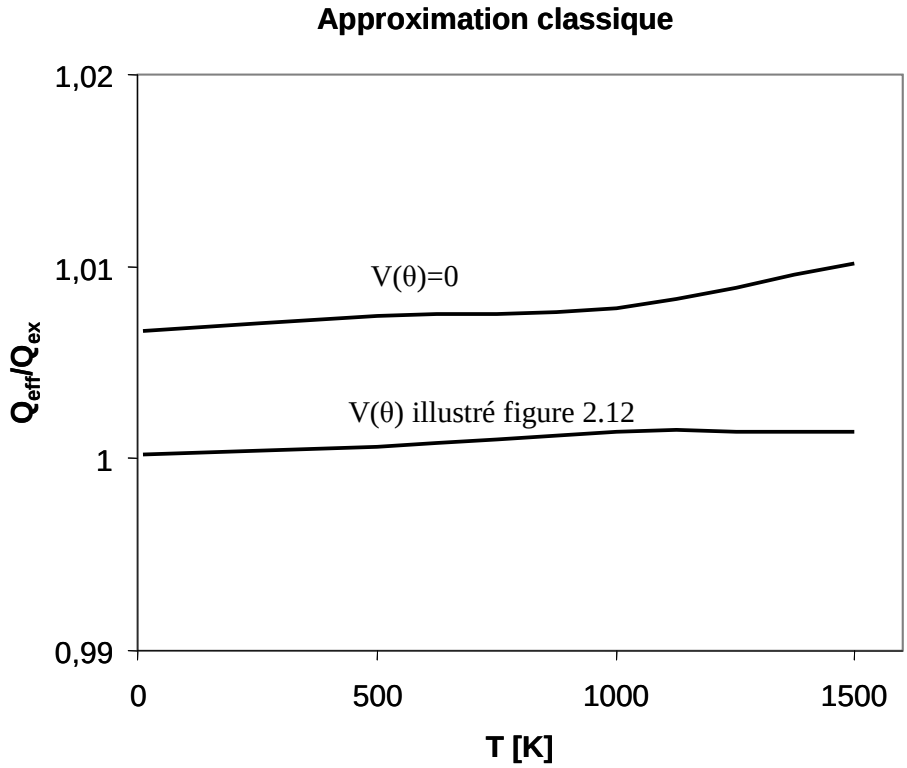


Figure 2.14 : Rapport des fonctions de partition calculées à partir du moment d'inertie effectif et à partir de la fonction cinétique exacte. Deux cas analysés : un potentiel nul, et le potentiel illustré fig. 2.12.

2.4 Des états propres aux grandeurs macroscopiques

La partie précédente nous a permis de déterminer les états possibles d'une molécule. Ils sont quantifiés et définis par une famille d'entiers spécifiant le degré d'excitation de chacun des modes de mouvement. L'occupation des états en fonction de la température est à l'origine des différentes propriétés thermodynamiques du gaz.

Pour simplifier les écritures, on représente un état propre d'une molécule à partir d'un seul entier noté j, qui spécifie une combinaison particulière d'un état pour chaque mode de mouvement :

$$j \equiv \{j_{trans}\}^{3}, \{j_{rot}\}^{2\ ou\ 3}, \{j_{vib}\}^{3N\text{-}6\ ou\ 3N\text{-}5}, \{j_{elec}\}^{1} \tag{2.89}$$

Les exposants indiquent le nombre de degrés de liberté impliqué.

La partie électronique n'est pas réellement un degré de liberté dans le sens où seule l'énergie fondamentale électronique est accessible, mais comme elle peut être dégénérée l'indice j_{elec} spécifie l'un des états.

Tous les états sont distingués, y compris ceux de même énergie. La dégénérescence de chacun est donc de 1, mais plusieurs peuvent posséder la même énergie. L'état d'un système composé de N_m molécules identiques peut se définir à l'aide des nombres d'occupation qui sont N_m entiers $\{j_1, \ldots, j_n\}$, dont chacun défini l'état de la molécule $i \in \{1, \ldots, N_m\}$; l'ensemble spécifiant un micro état du gaz. On considère que chaque molécule du système est isolée des autres, ce qui permet d'écrire l'énergie totale comme la somme des énergies internes individuelles de chaque molécule :

$$E_{j_1,\ldots,j_n} = \sum_i E_{j_i} \tag{2.90}$$

Le nombre d'états accessibles au système à une énergie comprise entre E et E+dE est :

$$n(E) = \sum_{j_1,\ldots,j_n} \delta(E_{j_1,\ldots,j_n} - E) \tag{2.91}$$

Où $\delta(x)$ est la fonction de Dirac

Les théories statistiques reposent sur le postulat fondamental que chacun des états définis par un ensemble $\{j_1, \ldots, j_n\}$ dont l'énergie est comprise entre E et $E+dE$ possèdent la même probabilité d'être observé :

$$P_{j_1,\ldots,j_{Nmol}} = \frac{1}{n(E_{j_1,\ldots,j_N})} \tag{2.92}$$

L'entropie statistique est définie par le logarithme du nombre d'états accessibles. Elle reflète le désordre du système, son expression est :

$$S(E) = k_B \ln(n(E)) \tag{2.93}$$

En considérant un volume et un nombre de particules fixes, pouvant échanger de l'énergie avec un thermostat (définissant l'ensemble canonique), on montre que la probabilité que le système possède une énergie E à la température T est donnée par :

$$P(E,T) = \frac{1}{Z(T)} n(E) \exp(-E/RT) \tag{2.94}$$

Où $Z(T)$ est la fonction de partition du gaz unimoléculaire:

$$Z(T) = \sum_{j_1,\ldots,j_{N_m}} \exp(-E_{j_1,\ldots,j_{N_m}} / k_B T) = \sum_{j_1,\ldots,j_{N_m}} \exp(-E_{j_1,\ldots,j_{N_m}} / k_B T) \tag{2.95}$$

La probabilité que le gaz soit dans un micro état particulier est :

$$P_{j_1,\ldots,j_{N_m}}(T) = \frac{1}{Z(T)} \exp(-E_{j_1,\ldots,j_{N_m}} / RT) \tag{2.96}$$

La fonction de partition permet de réaliser le lien entre l'énergie des micro-états et les propriétés thermodynamiques du gaz. Par exemple l'énergie moyenne du gaz est simplement donnée par :

$$E(T) = \sum_{j_1,\ldots,j_{N_m}} E_{j_1,\ldots,j_{N_m}} P(E_{j_1,\ldots,j_{N_m}}, T) = k_b T^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \tag{2.97}$$

Grâce à l'hypothèse de molécules sans interaction, la fonction de partition totale du gaz s'exprime simplement à partir du produit des fonctions de partition individuelles à chaque molécule :

$$Z^{discernable}(T) = \prod_{i=1}^{N_m} Q_i(T) = Q\ (T)^{N_m} \tag{2.98}$$

Cette dernière expression n'est exacte que s'il est possible de distinguer les N_m particules. Comme elles sont identiques il est intrinsèquement impossible de les distinguer, et ceci conduit à $N_m!$ micros états dans (2.98) qui s'assimilent en fait à un seul état. La fonction de partition s'exprime finalement :

$$Z\ (T) = \frac{Q\ (T)^{N_m}}{N_m!} \tag{2.99}$$

La plupart des variables thermodynamiques du système, telles que l'énergie totale, l'entropie, l'énergie libre ou la pression s'expriment simplement avec cette fonction et ses dérivées. La partie suivante en présente les expressions.

2.4.1 Calcul des données thermodynamiques

Le calcul des données thermodynamiques est très important pour plusieurs raisons. Tout d'abord c'est la première étape, et quasiment la seule, qui permet d'évaluer la précision des méthodes de calcul quantique utilisées. Les mesures expérimentales des données thermodynamiques sont en effet bien fournies, à l'opposé des taux de réaction pour lesquels il est rare qu'une mesure soit disponible. D'autre part, les données thermodynamiques permettent la détermination de l'état d'équilibre thermodynamique du système, qui donne de précieuses informations sur les tendances chimiques attendues. Enfin, elles sont directement impliquées dans les calculs théoriques des taux de réaction, et elles sont aussi utilisées dans les logiciels de simulation de cinétique chimique.

Cette partie présente un lexique des expressions des variables thermodynamiques (pour des gaz parfaits) que nous utilisons dans ce mémoire. Elles s'expriment toutes à partir de la fonction de partition Q de la molécule considérée. Tout d'abord, à partir de (2.97) et (2.99), et en prenant N_m=N_A, on obtient l'énergie thermodynamique E_{TD} d'une mole d'un corps pur :

$$< E_{TD}(T) >= RT^2 \frac{\partial \ln(Q)}{\partial T} \qquad (2.100)$$

L'entropie et la capacité calorifique du système se définissent par :

$$S(T) = R + R\ln(Q) + \frac{< E_{TD}(T) >}{T} \qquad (2.100)$$

$$C_p = \frac{\partial < E_{TD}(T) >}{\partial T} + R \qquad (2.101)$$

La comparaison de ces deux variables aux mesures expérimentales permet de valider le calcul de la fonction de partition, soit la détermination des états propres atomiques. Elles sont par contre totalement indépendantes de l'énergie électronique.

L'enthalpie s'obtient simplement à partir des expressions précédentes:

$$H = E_0 + < E_{TD} > + PV_m = E_0 + < E_{TD} > + RT \quad (gaz \quad parfait) \qquad (2.102)$$

Ainsi définie, l'enthalpie se réfère à une énergie nulle pour l'état « noyaux et électrons infiniment séparés et immobiles ». On préfère généralement prendre comme origine l'état standard des éléments, ce qui définit l'enthalpie de formation. Elle sert de base enthalpique à la majorité des codes de thermodynamique/cinétique. C'est notamment elle qui est utilisée dans les formats classiques des polynômes NASA [Chemkin 2004]. On utilise pour ce faire les enthalpies de formation expérimentales des atomes à 298 K :

$$\Delta H_f(T) = H(T) + \sum_{at} n_{at}\left(H_{at}^{f\,\exp}(298K) - H_{at}(298K)\right) \qquad (2.103)$$

Sa comparaison aux mesures expérimentales permet de valider les calculs d'énergie électroniques. Cependant, elle incorpore les enthalpies de formation atomiques expérimentales, qui peuvent parfois être sujettes à caution. Il est plus judicieux pour valider les calculs d'énergie électroniques d'utiliser l'enthalpie d'atomisation:

$$E_{at} = -H(T) + \sum_{at} n_{at} H_{at}(T) \qquad (2.104)$$

Enfin, l'enthalpie libre du gaz, dont nous verrons qu'elle possède un rôle central, autant au niveau de la détermination de l'état d'équilibre thermodynamique que pour la production des données de cinétique réactionnelles, est notée.

$$G = H - TS \qquad (2.105)$$

2.4.2 Calcul des données cinétiques

Dans la partie précédente nous avons étudié la SEP autour d'un minimum énergétique pour caractériser les états stables. L'objectif est ici d'étudier la SEP au voisinage du chemin réactionnel reliant réactifs à produits pour calculer les taux de réaction. La figure 2.15 présente une SEP illustrative à deux dimensions. Les différentes théories cinétiques statistiques sont basées sur le chemin réactionnel, noté MEP (Minimum Energy Path), qui relie les réactifs aux produits à des énergies minimales (illustré en tirets figure 2.15). Lorsque l'on étale sur un plan la section verticale de la SEP qui suit ce chemin, nous obtenons le profil réactionnel, dont l'abscisse se nomme « coordonnée de réaction ». Les points du MEP correspondent à un minimum énergétique pour tous les modes de vibration excepté pour le mode associé au chemin de réaction. Le mode propre lui correspondant est le mode de réaction et sa fréquence propre est généralement imaginaire. L'évolution dynamique du système à partir d'une configuration initiale se décrit par une trajectoire sur la SEP. Toutes celles qui relient les réactifs aux produits sont dites réactives ; un exemple est présenté en bleu figure 2.15. C'est en obtenant le nombre total de ces trajectoires réactives par unité d'énergie que l'on calcule le taux de réaction.

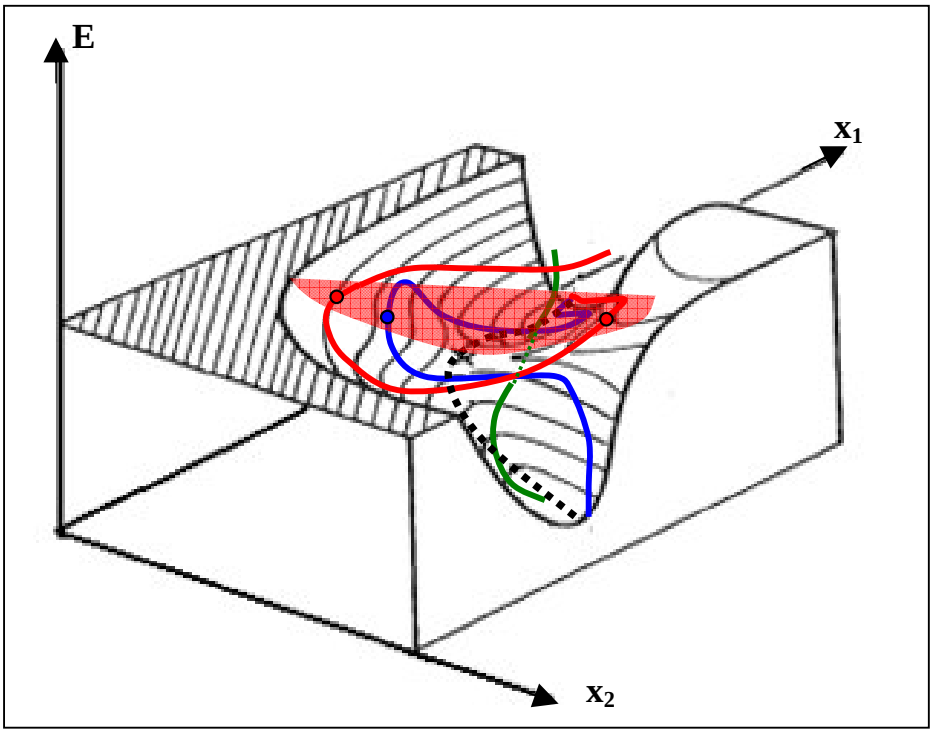


Figure 2.15 : SEP 2D illustrative d'une réaction, le MEP est représenté en pointillés.
La surface rouge représente la surface de transition. Trois types de trajectoire sont aussi représentés.
En bleu : trajectoire réactive « normale ». En vert : trajectoire réactive passant par effet tunnel.
En rouge : trajectoire non réactive croisant la surface de division

Dans les théories statistiques, le nombre de trajectoires réactives est identifié au nombre d'états contenus dans une surface, dite de transition (noté *ST*, de DOS $n_{ST}(E_{tot})$), qui sépare les réactifs des produits (illustrée figure 2.15). La *ST* détermine un ensemble de configurations du système associées à une valeur donnée de la coordonnée de réaction. La configuration d'énergie minimum de cet ensemble est appelée état de transition (*TS*). A énergie fixée (notée E_{tot}), la constante réactionnelle est fonction de la densité de trajectoires réactives ($n_{ST}(E_{tot})$) sur la DOS des réactifs $n_{A+B}(E_{tot})$) [Holbrook 1996]:

$$k_a(E_{tot}) = k^+ \frac{n_{ST}(E_{tot})}{n_{A+B.}(E_{tot})} \qquad (2.106)$$

Où k^+ est la vitesse de décomposition d'un état de la *ST* (de l'ordre d'une vitesse de vibration)

La vitesse de décomposition d'un état de la *ST* dépend de la part énergétique spécifique au mode dissociatif. En déconvoluant la densité d'états du mode de dissociation dans $n_{ST}(E_{tot})$ on montre que [Holbrook 1996]:

$$k_a(E_{tot}) = \frac{W_{ST}^*(E_{tot} - \Delta E)}{hn_{A+B}(E_{tot})} \qquad (2.107)$$

Où $W_{ST}^*(E_{tot} - \Delta E)$ est le nombre d'états du TS d'énergie inférieure à E_{tot}, sans considérer le mode dissociatif. $\Delta E = E_{TS} - E_{A+B}$, en incluant la ZPE.

Finalement la constante réactionnelle est obtenue par intégration sur E_{tot}:

$$k(T) = \int_{E_{tot}=E_a}^{\infty} P(E_{tot}, T) k_a(E_{tot}) dE_{tot} \qquad (2.108)$$

Où $P(E_{tot}, T)$ est la probabilité que les réactifs possèdent l'énergie E_{tot} à la température T.

Pour des réactions bimoléculaires, la répartition énergétique du système peut être supposée à l'équilibre [Holbrook 1996] et dans ce cas :

$$P(E_{tot}, T) = \frac{n_{A+B}(E_{tot})}{Q_{A+B}} \exp(-E_{tot} / RT) \qquad \text{(c.f. 2.94).}$$

Suivant la forme de la SEP, l'identification de la surface de transition et le calcul de la densité d'états associée est plus ou moins facile, et nécessite plus ou moins d'informations sur la SEP. Dans le cas le plus simple où il existe une barrière d'énergie potentielle bien affirmée, la surface de transition est identifiée comme le plan perpendiculaire au MEP au niveau du *TS*. Le calcul de $n_{ST}^*(E_{tot} - E_a)$ (densité d'états de l'état de transition sans considérer le mode dissociatif) est réalisé simplement en omettant la contribution du mode de réaction. On illustrera ce cas de figure en présentant la théorie de l'état de transition (TST, pour « Transition State Theory »). Cependant, certaines classes de réactions nécessitent une exploration plus complète de la SEP car la donnée du point selle, si tant est qu'il en existe un, ne suffit pas pour déterminer la *ST*. Ces situations nécessitent de compléter la TST en lui associant une définition plus générale de la *ST*. Nous présentons donc dans la suite la théorie variationnelle de l'état de transition à coordonnée de réaction variable VTST-VRC [Klippenstein 1994]. Elle fournit un cadre rigoureux et général, et permet de comprendre plus finement les processus statistiques à l'origine des vitesses de réactions. Finalement, on présente le cas particulier des dissociations, qui se distingue par une répartition énergétique des réactifs hors équilibre.

Avant de présenter ces théories, nous examinons les trois hypothèses de base inhérentes à toutes les théories statistiques, justifiant la relation (2.106) [Jensen 2007].

La première hypothèse est que toutes les trajectoires réactives passent par la surface de transition. Si d'un point de vue classique cette hypothèse est exacte, ce n'est pas le cas d'un point de vue quantique, à cause du passage possible à travers la barrière énergétique par effet tunnel. Une trajectoire réactive de ce type est illustrée en vert sur la figure 2.15. La contribution associée peut ne pas être négligeable, principalement pour les atomes légers et les basses températures. Toutefois, pour les températures utilisées en CVD, son influence est *a priori* faible.

La seconde hypothèse utilisée est que tous les états contenus dans la *ST* appartiennent à des trajectoires réactives. Ce n'est pas *a priori* exact car certaines trajectoires peuvent réaliser un demi tour après la surface de transition. Une trajectoire de ce type est illustrée en rouge figure 2.15. Pour chacune de ces trajectoires deux états (4 en considérant aussi la trajectoire en sens inverse) seront comptés comme appartenant à des trajectoires réactives, alors qu'ils ne le sont pas. Dans le cas général ces trajectoires sont peu nombreuses en comparaison aux trajectoires réactives. Cependant, des cas particuliers font par exemple intervenir des complexes stabilisés qui peuvent influencer de manière non négligeable le retour des trajectoires. Les réactions ne faisant pas apparaître de maximum énergétique sont aussi sujettes à cet aspect. La dernière hypothèse est l'équipartition de l'énergie interne. Les restrictions à ce niveau sont issues de considérations dynamiques : une forme particulière de la SEP peut influencer les trajectoires réactives à passer dans une sous partie de la *ST*. La statistique de Boltzmann, qui suppose tous les états de même énergie de la *ST* équiprobables, ne permet pas de représenter correctement le taux de trajectoires réactives. Ce cas est par exemple favorisé par la présence de complexes stabilisés.

Ces différents aspects peuvent être intégrés par un facteur correctif. Néanmoins, en pratique, seule la contribution de l'effet tunnel est parfois incluse. Nous présentons l'approximation la plus rudimentaire dans le paragraphe suivant. Il ne semble pas qu'il existe de démarche générale pour corriger les deux autres hypothèses, qui nécessitent donc un traitement au cas par cas. Dans ce cadre, des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* peuvent être intéressantes pour décrire plus précisément des trajectoires dynamiques associées à une réaction chimique. Néanmoins, les temps de calcul mis en jeu, la rareté des événements réactionnels, ainsi que la nécessité d'utiliser des descriptions énergétiques de bas niveau, font que ces méthodes sont peu utilisées. On leur préfère les approches telles que présentées dans la suite.

2.4.2.1 Réactions bi-moléculaire présentant un point selle

Dans le cas des réactions présentant un maximum énergétique sur le chemin réactionnel (d'énergie supérieure aux réactifs et aux produits), l'état de transition peut être en première approximation supposé être situé au maximum énergétique. C'est la situation que nous avons illustrée sur la SEP 2D figure 2.15. La figure 2.16 présente le profil réactionnel le long du MEP d'une réaction A+B→Produits. La relation 2.106 s'illustre sur la figure par les rapports des lignes rouge et bleue. L'hypothèse de surface de division perpendiculaire au MEP permet de calculer $W_{ST}^{*}(E_{tot}-\Delta E)$ en omettant simplement le mode propre de dissociation du Hessien du TS dans le calcul de la somme d'états (pour la relation 2.107). On note le nombre d'états $W_{TS}^{*}(E_{tot}-\Delta E)$.

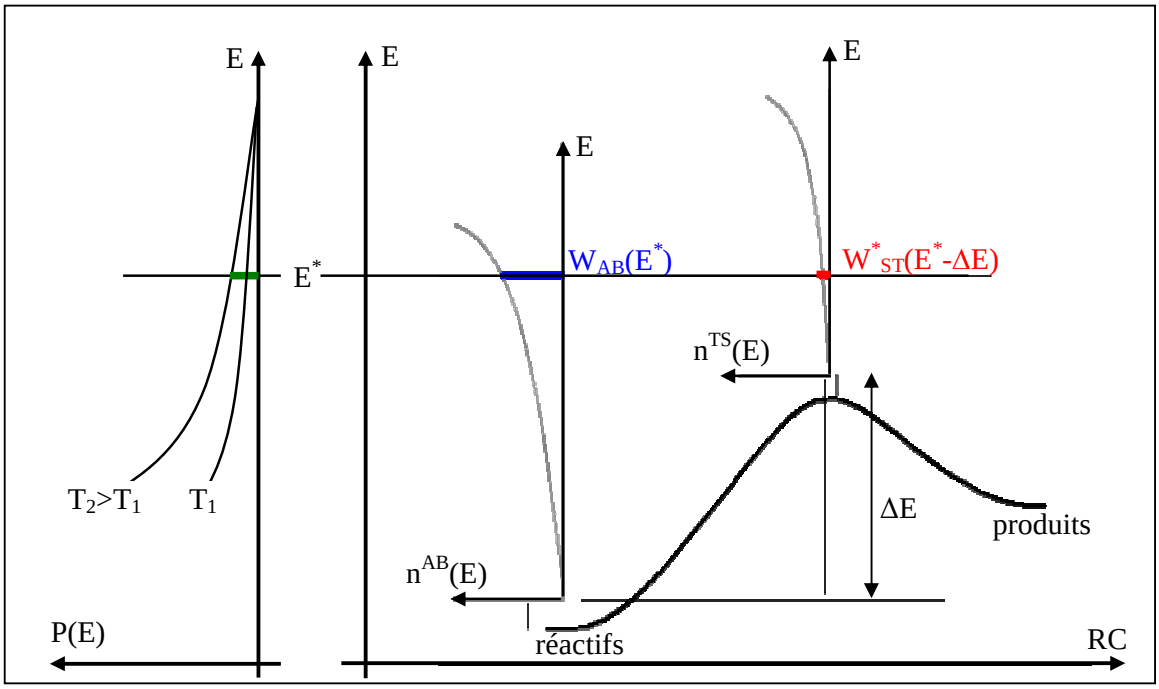


Figure 2.16 : A gauche est représentée la loi d'occupation de Maxwell Boltzmann à deux températures. A droite on illustre le MEP d'une réaction A+B→Produits. Les densités d'états sont présentées au niveau des réactifs et de l'état de transition, elles sont indépendantes de la température.

De plus, pour une réaction bimoléculaire, la répartition énergétique du système peut être considérée à l'équilibre thermique [Holbrook 1996], elle est dans ce cas donnée par (2.94) (et illustrée à gauche figure 2.16). En utilisant les expressions 2.107 et 2.94, l'expression 2.108 devient donc :

$$k(T) = \frac{1}{h} \int_{E_{tot}=\Delta E}^{\infty} \frac{\exp(-E_{tot}/RT)}{Q_{A+B}} W_{TS}^{*}(E_{tot} - \Delta E)dE_{tot}$$

$$k(T) = \frac{\exp(-\Delta E/RT)}{hQ_{A+B}} \int_{E_{tot\,TS}=0}^{\infty} W_{TS}^{*}(E_{tot\,TS})\exp(-E_{tot\,TS}/RT)dE_{tot} \qquad (2.109)$$

Où $E_{tot\,TS} = E_{tot} - \Delta E$

Le terme dans l'intégrale peut se réécrire :

$$\int_{E_{tot\,TS}=0}^{\infty} W_{TS}^{*}(E_{tot\,TS})\exp(-E_{tot\,TS}/RT)dE_{tot} = \int_{E_{tot\,TS}=0}^{\infty} \exp(-E_{tot\,TS}/RT)\left[\sum_{E=0}^{E_{tot\,TS}} n_{TS}^{*}(E)\right]dE_{tot}$$

$$= \sum_{E=0}^{\infty}\left[n_{TS}^{*}(E) \int_{E_{tot\,TS}=E}^{\infty} \exp(-E_{tot\,TS}/RT)dE_{tot}\right] = RT\sum_{E=0}^{\infty} n_{TS}^{*}(E)\exp(-E/RT) = RTQ_{TS}^{*} \qquad (2.110)$$

Où $n_{TS}^{*}(E)$ est la densité d'état du TS à l'énergie E, sans considérer le mode dissociatif.

Ainsi (2.109) devient:

$$k(T) = \frac{RTQ_{TS}^{*}}{hQ_{A+B}} \exp(-\Delta E/RT) \qquad (2.111)$$

Les réactifs étant considérés isolés ($Q_{A+B} = Q_A Q_B$), nous obtenons la formulation TST du taux de réaction:

$$k = L\frac{RT}{h}\frac{Q_{TS}^{*}}{Q_A Q_B}\exp\left(-\Delta E/RT\right) \qquad (2.112)$$

Le facteur L intègre des corrections diverses, comme la contribution du passage par effet tunnel, ou la contribution des isomères optiques. Ces aspects sont précisés à la fin de cette section.

Pour des raisons qui sont introduites dans le paragraphe suivant, il est intéressant de présenter la formulation suivante, qui lui est strictement équivalente:

$$k = L\frac{(RT)^2}{hP_0}\exp\left(-\Delta G^0(T)/RT\right) \qquad (2.113)$$

Avec $\Delta G^0(T) = G^{0,TS}(T) - G^{0,AB}(T) = G^{0,TS}(T) - G^{0,A}(T) - G^{0,B}(T)$

Les enthalpies libres sont calculées dans l'état standard, on omet le mode dissociatif pour le calcul de $G^{0,TS}$

Le facteur L peut prendre en compte différentes corrections, la plus importante concerne la détermination du nombre de chemins réactionnels équivalents. Cet aspect est naturellement présent dans les fonctions de partition à travers les nombres de symétrie rotationnels,

impliquant L=1. Cependant, lorsque l'une des espèces présente des isomères optiques, la constante réactionnelle doit être corrigée par le nombre L donné par [Fernandez-Ramoz 2007] :

$$L = \frac{n_{TS}^{iso}}{n_A^{iso} n_B^{iso}} \tag{2.114}$$

Où n_A^{iso} , n_B^{iso} , n_{TS}^{iso} sont les nombres d'isomères optiques des deux réactifs et de l'état de transition

Le facteur correctif L peut aussi incorporer la contribution du passage de la barrière énergétique par effet tunnel. On utilise dans nos travaux la correction de Wigner [Wigner 1932], donnée par l'expression très simple :

$$\chi(T) = 1 + \frac{1}{24}\left|\frac{h\nu^*}{k_b T}\right|^2 \tag{2.115}$$

Il existe de nombreuses méthodes [Isaacson 1982, Truong 1994, Boughton 1997], dont certaines très élaborées, pour évaluer plus précisément ce coefficient. Leur utilisation peut être justifiée à basse température pour les réactions impliquant un atome d'hydrogène.

Avant de présenter les limites de la théorie de l'état de transition et les théories qui ont permis de la dépasser, il est intéressant de présenter l'erreur sur les taux de réactions introduite par une erreur sur *ΔE*.

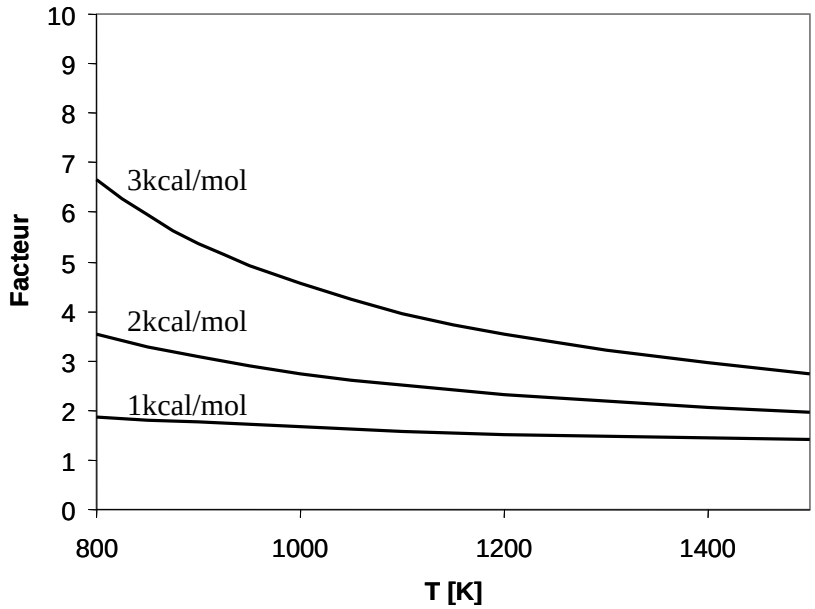


Figure 2.17 : Facteur exp(ΔE_i/RT) pour une erreur ΔE_1=1 kcal/mol, ΔE_2=2kcal/mol et ΔE_3=3kcal/mol

La figure 2.17 présente le rapport des taux de réactions pour une erreur de 1, 2, 3kcal/mol sur ΔE ($E_1=E_0+1$ *kcal/mol*, $E_2=E_0+2$ *kcal/mol* et $E_3=E_0+3$ *kcal/mol*), les rapports étant indépendants de ΔE. On constate qu'une surestimation de 2kcal/mol sur ΔE, ordre de grandeur présagé pour la méthode G3B3, engendre une vitesse de réaction entre 2 (1500K) et 3.5 (800K) fois trop rapide. Il est difficile de présager de l'effet final de tels facteurs sur une simulation cinétique dans un modèle de four CVD, qui doit dépendre de manière importante du rôle de la réaction.

L'identification de l'état de transition et de la *ST* n'est pas toujours aussi simple que dans la TST. C'est notamment le cas pour les réactions qui ne présentent pas de point selle dont l'énergie est supérieure aux réactifs et aux produits. Comme nous l'avons dit, l'une des limitations des théories statistiques est que certaines trajectoires peuvent réaliser des demi tours après le passage de la surface de transition, entraînant forcément une surestimation du nombre de trajectoires réactives calculé à partir de $n_{ST}(E_{tot})$. En définissant une surface de transition en fonction de la coordonnée de réaction, noté *ST(s)*, la densité d'état associée $n^{ST(s)}(E)$ est donc aussi une surestimation du nombre de trajectoires réactives, quel que soit *s*. Donc, la meilleure approximation du nombre de trajectoires réactives est forcément le minimum de $n_{ST}(E_{tot})$ selon la coordonnée de réaction :

$$n^{opt}(E_{tot}) = \min_s(n^{ST(s)}(E)) \qquad (2.116)$$

On note s^{opt} et ST^{opt} la coordonnée de réaction et la *ST* associées au minimum.

Ce raisonnement est la base des théories dites variationnelles, permettant l'optimisation de la constante réactionnelle en fonction de la coordonnée de réaction. Au vu de ces arguments, la TST suppose donc que la densité d'états minimale est située à l'endroit où l'énergie disponible au système (E^*-$E_{potentielle}$) est minimale (soit à une énergie potentielle maximum). Cette hypothèse peut devenir erronée quand les aspects entropiques et ZPE sont en concurrences avec les aspects énergétiques. C'est le cas pour les réactions de recombinaisons qui ne présentent pas en général de barrière énergétique. La localisation de l'état de transition est issue de la compétition de l'énergie potentielle le long du MEP, qui en augmentant tend à diminuer la densité d'états, et de l'ouverture du potentiel autour du MEP (l'entropie) qui en s'élargissant tend à augmenter la densité d'états.

2.4.2.2 Théorie VTST-VRC

Le raisonnement précédent introduit naturellement la théorie VTST [Truhlar 1996] (pour « Variational Transition State Theory ») : la meilleure *ST* à température fixée, $ST^{opt}(T)$, est celle qui minimise la constante réactionnelle le long du MEP. Ce critère est donc équivalent à maximiser la variation d'enthalpie libre le long du MEP, l'expression (2.111) pour une réaction de dissociation, en fonction de *s*, se met sous la forme:

$$k\ (T,s) = L\frac{RT}{h}\exp\left(-\Delta G^{0}(T,s)/RT\right) \qquad (2.117)$$

Et la meilleure approximation de la constante cinétique est donnée par:

$$k^{opt}(T) = \min_{s}\ k(T,s) \qquad (2.118)$$

On définit la place de l'état de transition sur le MEP par $s^{opt}(T)$ tel que :

$$k^{opt}(T) = k(T,s^{opt}) \qquad (2.119)$$

La position de l'état de transition et de la *ST* sont donc dépendantes de la température. A faible température, l'énergie potentielle est la contribution principale à l'enthalpie libre, et l'état de transition se localise vers les énergies potentielles minimales (vers les produits pour une dissociation). Lorsque la température augmente, l'entropie contribue de plus en plus à l'enthalpie libre et a pour effet de déplacer l'état de transition vers les structures les plus compactes (vers les réactifs pour les dissociations). Dans la suite nous restreignons l'étude aux dissociations, qui sont en général les réactions nécessitant l'emploi des théories VTST.

L'évaluation de l'énergie libre le long du MEP constitue un second problème car les dissociations sont généralement associées à des états de transition lâches (où s^{opt} est grand) pour lesquels l'approximation harmonique ne peut pas toujours être appliquée à tous les modes de mouvement internes. La figure 2.18 présente les fréquences propres de la réaction $BHCl_3 \rightarrow BCl_3 + H$. On remarque que les fréquences de trois des modes propres évoluent de manière conséquente le long du MEP et tendent vers 0, ce qui implique une divergence de l'entropie dans le modèle O.H (c.f. (2.71)). Ces trois modes propres, que l'on nomme transitoires, sont associés aux degrés de liberté qui se libèrent lors de la dissociation. Ce sont eux qui sont principalement à l'origine des variations entropiques le long du MEP. Dans le cas présenté (séparation d'un atome), deux modes transitoires correspondent aux rotations relatives de l'atome se dissociant par rapport à un axe situé dans l'autre fragment, et un au mode de réaction défini par la translation relative de cet atome par rapport au reste de la molécule. Dans le cas général d'une dissociation en deux fragments non linéaires, il existe 6

modes propres de mouvement transitoires, dont un est le mode de réaction. Nous avons vu que la méthode 1DHRg était particulièrement adaptée pour traiter des modes transitoires dans l'hypothèse de modes indépendants (hors mode de réaction, qui n'est pas à prendre en compte). Les modes de mouvement conservés peuvent se traiter avec l'approximation harmonique tout au long du MEP. Leur influence sur la position de l'état de transition est très limitée car ce ne sont pas eux qui sont à l'origine des variations entropiques le long du MEP.

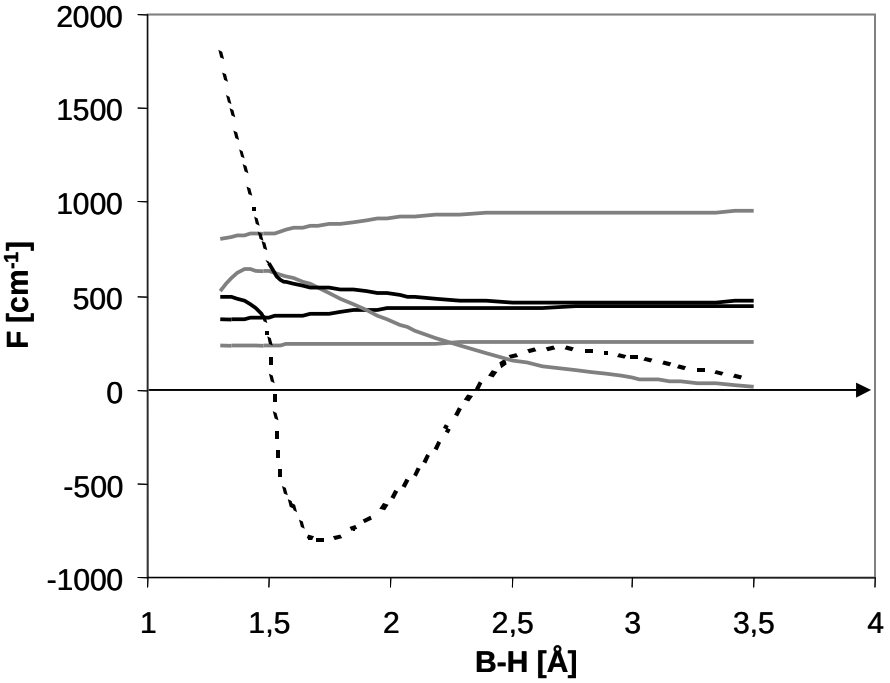


Figure 2.18 : Evolution des fréquences propres le long du MEP pour la dissociation $BHCl_3 \rightarrow BCl_3+H$. En gris : modes dégénérés deux fois ; En pointillés : Coordonnée de réaction.

Dans la présentation réalisée jusqu'à présent on a supposé que la *ST* était perpendiculaire au MEP, ce qui permet un calcul facile de $W^*_{ST}(E_{tot} - \Delta E)$ en omettant le mode dissociatif du Hessien du TS. Si cette approximation est suffisante quand le système reste localisé autour du MEP (état de transition compact), elle devient insuffisante quand il est trop libéré (état de transition lâche). Une définition plus générale de la surface de division est donc nécessaire, et elle est donnée par la théorie VTST-VRC (théorie variationnelle de l'état de transition à coordonnée de réaction variable [Klippenstein 1994]). L'approche présentée par cette théorie permet d'amener à une compréhension plus fine des aspects statistiques impliqués dans le calcul des taux de réaction.

La figure 2.15 présentait une SEP 2D dans laquelle la réaction se décrit par l'évolution d'un point dans une vallée réactionnelle. Une représentation plus appropriée est obtenue en prenant

en compte un troisième degré de liberté. Dans ce cas l'énergie potentielle, qui est une 4ème dimension, est représentée grâce à des iso-surfaces, qui contiennent les points de l'espace des phases de même énergie potentielle. La figure 2.19 présente une iso-surface d'énergie potentielle correspondant à une réaction fictive décrite par trois degrés de liberté caractéristiques X, Y, Z. Le MEP est représenté par la ligne pointillée. A énergie totale fixée, la vallée réactionnelle correspond en fait à un canal tubulaire, délimitant la zone de l'espace (X, Y, Z) accessible au système lors de la réaction. Lorsque l'énergie totale augmente, le système peut s'écarter de plus en plus du MEP, ce qui augmente le 'diamètre' du canal de réaction. Pour identifier la *ST*, la théorie VRC (Varitional Reaction Coordinate) introduit des surfaces de division paramétrées (notées *SD*), permettant de déterminer la meilleure approximation de la *ST* par une approche variationnelle. Pour introduire la théorie à partir de la figure 2.19, on suppose pour l'instant que les *SD* correspondent à des plans définis par leur normale **n** dans l'espace défini par les axes X, Y, Z. Une surface de division en un point M du MEP, définie par un vecteur **n**, est notée $SD_M^{\mathbf{n}}$, et la figure 2.19 en présente un exemple. Chaque point de la surface définit une configuration du système, à laquelle correspondent une valeur d'une fonction d'énergie potentielle et une valeur d'une fonction cinétique. La surface de division $SD_M^{\mathbf{n}}$ définit donc un Hamiltonien $\hat{H}_M^{\mathbf{n}}$, à partir duquel il est possible de déterminer $W_M^{*\mathbf{n}}(E_{tot})$ (qui peut se représenter de manière illustrée par l'aire de l'intersection de la *SD* avec le canal réactionnel sur la figure 2.19) et donc le taux de réaction $k_{a,M}^{\mathbf{n}}(E_{tot})$ (voir eq. 2.107).

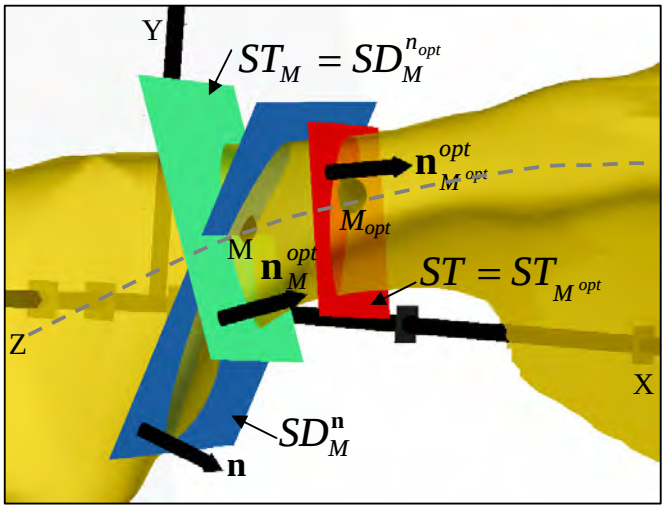


Figure 2.19 : Illustration d'un canal réactionnel d'une SEP 3D et de trois surfaces de division (c.f. texte). Tirets gris: représentation du MEP

La surface de division définissant l'intermédiaire d'énergie E_{tot} en un point M du MEP (notée $ST_M^t(E)$, voir figure 2.19) est caractérisée par le vecteur $\mathbf{n}^{\text{opt}}$ minimisant $W_M^{*\mathbf{n}^{opt}}(E_{tot})$ (et donc le taux de réaction associé). La surface de transition (ST, illustrée figure 2.19) de la réaction est finalement obtenue grâce à la VTST : elle est celle associée au point M_{opt} qui minimise $W_{M_{opt}}^{*\mathbf{n}^{opt}}(E_{tot})$.

Cependant, les surfaces de division ne sont en fait pas forcements planes. La théorie VRC définit les formes possibles pour une réaction de dissociation de deux fragments, appelés F_1 et F_2 (de géométrie $\{\mathbf{R}_{at}^{F_1}(M)\}_{at}$ et $\{\mathbf{R}_{at}^{F_2}(M)\}_{at}$). Les surfaces de division sont définies par deux points, dits de pivot, chacun fixé à l'un des deux fragments (notés $\mathbf{P}_1$ pour F_1, et $\mathbf{P}_2$ pour F_2). Ils correspondent à une coordonnée de réaction $s=|\mathbf{P_1P_2}|$. Les configurations associées à la $SD_M^{\mathbf{P}_1,\mathbf{P}_2}$ sont issues de toutes les rotations possibles de $\{\mathbf{R}_{at}^{F_1}(M)\}_{at}$ autour de $\mathbf{P}_1$ et de $\{\mathbf{R}_{at}^{F_2}(M)\}_{at}$ autour de $\mathbf{P}_2$**.** Elles définissent une hypersurface de dimension 3*N*-7 (ou 3*N*-6 pour les molécules linéaires) qui intercepte le canal réactionnel dans l'espace des phases. L'Hamiltonien de la $SD_M^{\mathbf{P}_1,\mathbf{P}_2}$, noté $\hat{H}_M^{\mathbf{P}_1,\mathbf{P}_2}$, permet le calcul des densités d'états et donc de la constante réactionnelle définie selon 2.107. L'optimisation de la surface de transition à énergie fixée est finalement réalisée suivant les deux étapes :

1) optimisation de la surface de division en fonction de la position sur le MEP:

$$k(M,E) = k\left(SD_M^{opt}(E),E\right) = \min_{\mathbf{P}_1,\mathbf{P}_2}\left[k\left(SD_M^{\mathbf{P}_1,\mathbf{P}_2},E\right)\right] \tag{2.120}$$

2) optimisation du point du MEP:

$$k(E) = k\left(M^{opt}(E),E\right) = \min_M\left[k(M,E)\right] \tag{2.121}$$

A température fixée, ces relations deviennent:

1) $$k(M,T) = k\left(SD_M^{opt}(T),T\right) = \min_{\mathbf{P}_1,\mathbf{P}_2}\left[k\left(SD_M^{\mathbf{P}_1,\mathbf{P}_2},T\right)\right] \tag{2.122}$$

2) $$k(T) = k\left(M^{opt}(T),T\right) = \min_M\left[k(M,T)\right] \tag{2.123}$$

La théorie VTST-VRC est en pratique limitée par la nécessité de connaître l'énergie potentielle associée à n'importe quelle surface de division. Dans le cas général de la dissociation de deux fragments non linéaires, et en traitant les modes conservés séparément, il est donc nécessaire de déterminer une SEP de dimension 6 (5 rotations relatives et un mode de réaction). Cette démarche est implémentée dans le code de calcul Variflex [Klippenstein 1999]: la fonction cinétique y est définie analytiquement en fonction de la position des atomes

du système ([Robertson 2002]), et les données thermodynamiques sont obtenues dans le cadre de la mécanique classique.

L'étude que nous réalisons au chapitre 4 permettra d'illustrer les différents points présentés ici assez formellement. Elle concerne la dissociation d'un atome d'une molécule non linéaire, dans ce cas un seul point de pivot est à optimiser car le second correspond à l'atome se dissociant. Pour des raisons que nous présenterons, il nous est apparu possible d'identifier la coordonnée de réaction (surface de division) à partir d'une étude dans un plan particulier, identifié comme le plus influent chimiquement. A partir d'une SEP *ab initio* de dimension 2, l'étude VTST-VRC est conduite dans le cadre de la mécanique quantique grâce à la méthode 1DHR généralisée.

2.4.2.3 Dissociations unimoléculaires

Les dissociations unimoléculaires constituent un cas particulier des réactions chimiques. Si dans le cas d'une réaction bimoléculaire l'apport de l'énergie nécessaire est réalisé par la rencontre des deux molécules, dans le cas d'une réaction unimoléculaire c'est la collision avec une tierce espèce (notée M) qui est le processus énergisant. A la limite des hautes pressions la répartition énergétique du réactif correspond à celle de l'équilibre thermique, et on retrouve le taux de réaction calculé par les théories de type TST.

Le mécanisme élémentaire, résolu en énergie, se présente de la manière suivante :

1) $A + M \underset{k_2}{\overset{\delta k_1(E^*)}{\longleftrightarrow}} A_{E*} + M$

2) $A_{E*} \xrightarrow{ka(E*)} A^+_{E*} \xrightarrow{k^+} \text{Produits}$

La molécule A est dans la première étape excitée grâce à une collision avec une espèce du gaz ; après collision, elle possède une énergie interne notée E^*. La constante d'équilibre de cette étape est définie par :

$$\frac{\delta k_1(E^*)}{k_2} = \frac{n(E^*)\exp\left(-E^*/RT\right)}{Q} \qquad (2.124)$$

Où Q est la fonction de partition de A

Le taux de désexcitation k_2 peut être calculé de différentes manières (Gaussian [Quack 1977], ou StepLadder [Quack 1977], ou biased random walk [Lim 1986, Lim 1990]). L'approximation la plus rudimentaire, utilisée ici pour présenter la théorie RRKM, est de

supposer que les processus d'excitation/désexcitation se déroulent en une étape. On montre [Holbrook 1996] que dans ce cas l'expression de k_2 est donnée par :

$$k_2 = \sigma_d^2 N_a \left(\frac{8\pi RT}{m} \right)^{1/2} \tag{2.125}$$

Où σ_d est le diamètre de Lennard Jones de la molécule, et m sa masse.

Cette approximation permet d'obtenir généralement un taux de réaction du bon ordre de grandeur [Holbrook 1996].

Après excitation à l'énergie E_{tot}, et si E_{tot} est supérieure à l'énergie de dissociation (notée E_{diss}), la molécule possède suffisamment d'énergie pour se dissocier. Cependant, la répartition de E_{tot} entre les différents modes de mouvement ne permet pas généralement une dissociation directe : celle-ci ne se déroule que si la part énergétique spécifique au mode de dissociation (noté E_{RC}) est suffisante ($E_{RC}>E_{diss}$). Sur tout les états excités de la molécule (noté $n(E_{tot})$) seulement une petite partie (noté $n_{react}(E_{tot})$) satisfont $E_{RC}>E_{diss}$. Comme nous l'avons déjà présenté, le nombre d'états dissociatifs est assimilé au nombre d'états accessibles à la surface de transition : $n_{react}(E_{tot})=n_{ST}(E_{tot})$.

On montre [Holbrook 1996] que pour un schéma réactionnel défini par les étapes (1) et (2) précédentes, la constante réactionnelle se met sous la forme :

$$k = -\frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt} = \int_{E_{tot}=E_{diss}}^{\infty} \frac{k_a(E_{tot})\, dk_1(E_{tot},T)/k_2}{1+k_a(E_{tot})/k_2[M]}\, dE_{tot} \tag{2.126}$$

En comparant cette expression avec l'expression (2.108), on constate que la répartition énergétique du réactant pour une dissociation ne correspond pas en général à celle de l'équilibre thermique. Elle est donnée par :

$$P(E_{tot},T) = \frac{dk_1(E_{tot},T)/k_2}{1+k_a(E_{tot})/k_2[M]} \tag{2.127}$$

Cependant, à la limite des hautes pressions ([M]→∞) on retrouve une répartition énergétique définie à l'équilibre thermique (eq. 2.94). C'est pourquoi l'expression (2.126) converge à la limite des hautes pressions vers l'expression de la TST (eq. 2.111).

Une distinction est réalisée à ce niveau entre les différentes contributions énergétiques, car certains modes ne peuvent pas échanger de l'énergie avec le reste du système. C'est par exemple le cas de la translation globale : la conservation de la quantité de mouvement totale implique que la molécule excitée A^* garde exactement la même énergie de translation lors de

la réaction. L'énergie ne pouvant pas être redistribuée, la translation globale de la molécule n'a aucune influence sur le taux de réaction. Le cas des rotations d'ensemble pose plus de difficulté. D'un côté, il y a bien des échanges d'énergie possibles entre les rotations et les modes de mouvement internes (force centrifuge par exemple), mais ceux-ci ne sont pas totalement libres, car la conservation du moment angulaire total doit être respectée. Cette influence n'est pas négligeable quand les moments d'inertie varient de manière importante entre réactif et état de transition. Cependant, considérer toutes les rotations d'ensemble comme inactives constituent une première approximation acceptable : on ne les prend pas en compte et on multiplie simplement 2.126 par Q_{rot}^{+}/Q_{rot}. La figure 2.21 illustre les différentes contributions énergétiques à E_{tot}.

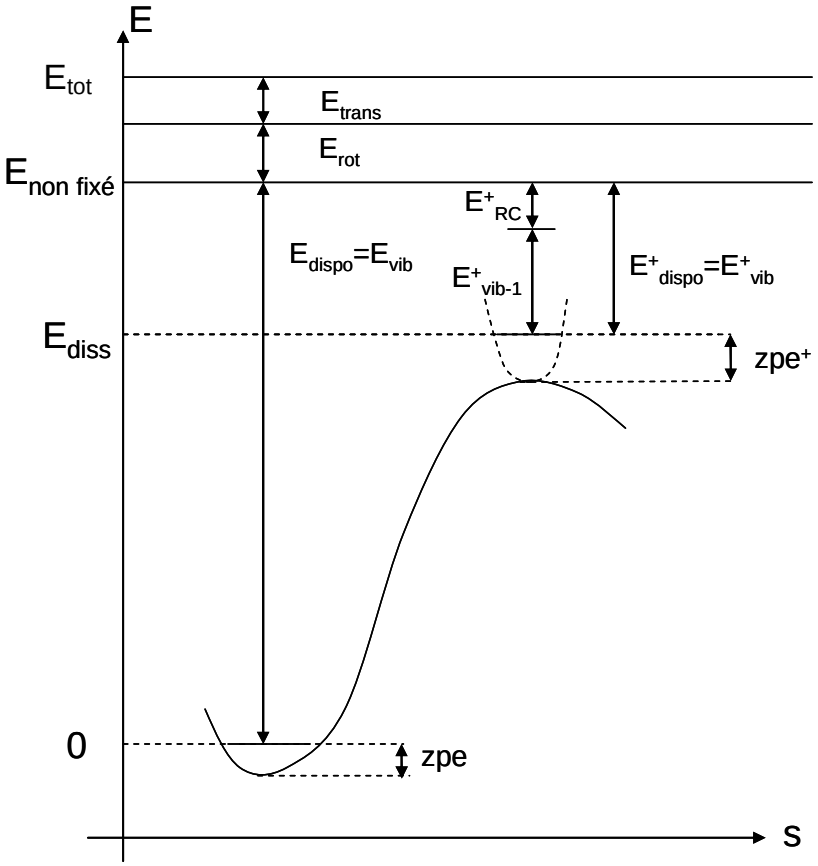


Figure 2.21 : Illustration de la terminologie énergétique, les rotations externes sont supposées adiabatiques.

La contribution des modes de rotation et de translation n'étant pas prise en compte, les équations (2.107), (2.124) et (2.126) se réécrivent en fonction de E_{vib} par respectivement :

$$k_a(E_{vib}) = \frac{W^*_{ST,vib}(E_{vib} - E_{diss})}{hn_{vib}(E_{vib})} \; ; \qquad (2.128)$$

$$\frac{dk_1(E_{vib})}{k_2} = \frac{n_{vib}(E_{vib})\exp\left(-E_{vib}/RT\right)}{Q_{vib}} \tag{2.129}$$

$$k(T) = \frac{Q_{rot}^{+}}{hQ_{vib}Q_{rot}}\exp\left(-E_{diss}/RT\right)\int_{E_{vib,TS}=0}^{\infty}\frac{W_{ST,vib}^{*}(E_{TS,vib})\exp\left(-E_{TS,vib}/RT\right)}{1+k_a(E_{TS,vib}+E_{diss})/k_2[M]}dE \tag{2.130}$$

<u>Prise en compte des rotations</u>

Comme nous l'avons précisé, les rotations moléculaires possèdent une influence sur le taux de réaction des dissociations. Elles sont associées à une variation énergétique au cours de la séparation, dictée d'une part par la variation des moments d'inertie et d'autre part par la conservation du moment angulaire. Dans le cas où un moment d'inertie principal est conservé le long du MEP, il n'y a pas d'évolution énergétique. Lorsque le moment d'inertie d'un mode de rotation varie lors de la dissociation, l'énergie correspondante n'est plus conservée. Elle a tendance à diminuer le long du MEP car le moment d'inertie augmente avec la séparation des fragments. Cette perte énergétique est alors redistribuée dans les modes de mouvement internes, qui aident à la dissociation. Une formulation rigoureuse du taux de dissociation doit être écrite aussi en fonction de *J*, car le moment angulaire constitue, comme l'énergie, une grandeur conservée lors de la dissociation.

La description que nous réalisons ici est spécifique au cas usuel de la dissociation d'une partie d'une molécule selon la direction d'un axe propre d'inertie. Dans ce cas le moment d'inertie selon cet axe (noté I_A) évolue peu lors de la dissociation, et il est possible de le considérer inactif [Holbrook 1996]. On suppose de plus que les deux autres degrés de liberté de rotation correspondent à une même valeur du moment d'inertie (noté I_B, rotor doublement dégénéré). Dans ce cas, nous avons déjà présenté une bonne approximation des énergies propres du rotor (expressions (2.47) et (2.48)):

$$E_{J,K,M}^{indépendants} = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I_B}\right)J(J+1) + \frac{h^2}{8\pi^2 I_A}K^2 \tag{2.131}$$

Avec $J \geq 0$; K=0,+/-1,+/-2… ; et $-J \leq M \leq J$

La conservation du moment angulaire total se traduit par la conservation de *J*, associé à la rotation doublement dégénérée, et celle de *K*, associé à la rotation selon l'axe de séparation. Comme I_A n'évolue pas au cours de la dissociation (ou peu s'il y a des relaxations), le mode de rotation associé peut être ignoré Ce n'est pas le cas de la rotation associée au nombre

quantique J pour laquelle le moment d'inertie I_B (noté I à présent) varie lors de la dissociation. La figure 2.22 illustre la situation à une énergie totale (E_{tot}) à moment angulaire (J) fixés. On relie l'énergie disponible au TS à l'énergie disponible à A^* :

$$E_{vib}^{+}(J) = E_{non\ fixée} - E_{diss} - E_J^{+} \qquad \text{et} \qquad E_{vib}(J) = E_{non\ fixée} - E_J \qquad (2.132)$$

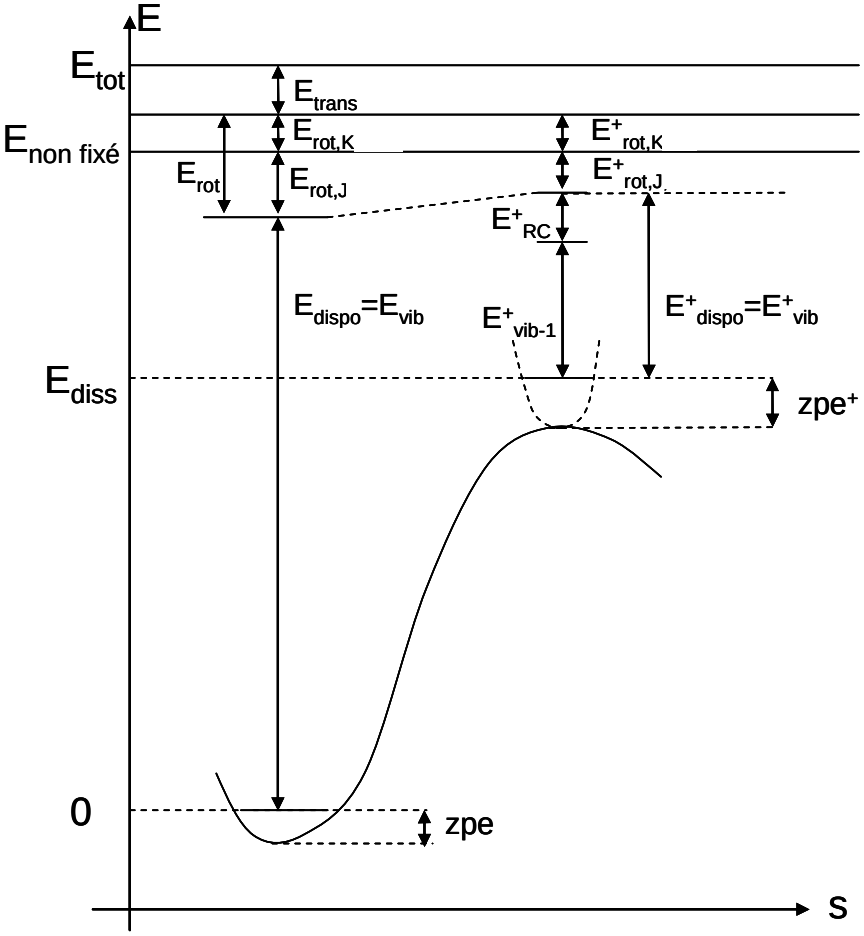


Figure 2.22 : Illustration de la terminologie énergétique pour une réaction unimoléculaire, les rotations externes sont supposées actives.

L'expression 2.107 se réécrit en fonction de J:

$$k_a(E_{vib+rot_{2D}}, J) = \frac{W^*_{TS,vib+rot^J}(E_{vib+rot} - E_{diss}, J)}{hn_{vib+rot^J}(E_{vib+rot}, J)} = \frac{(2J+1)W^*_{TS,vib}(E_{vib+rot} - E_{diss} - E_J^{+})}{(2J+1)hn_{vib}(E_{vib+rot} - E_J)}$$

$$k_a(E_{vib+rot_{2D}}, J) = \frac{W^*_{TS,vib}(E_{vib+rot} - E_{diss} - E_J^{+})}{hn_{vib}(E_{vib+rot} - E_J)}$$

(2.133)

Où $W^{*}_{TS,vib+rot^{J}}(E,J)$ est le nombre d'états du TS d'énergie inférieure à E et possédant le nombre de rotation J (sans prendre en compte le mode de dissociation) ; $n_{vib+rot^{J}}(E,J)$ est la DOS du réactant d'énergie E et de nombre de rotation J.

Et l'expression 2.124 se réécrit en fonction de J :

$$\frac{\delta k_1(E_{non\ fixée},J)}{k_2} = \frac{n_{vib/rot^{J}_{2D}}(E_{non\ fixée})}{Q_{vib/rot_{2D}}}$$

$$\frac{\delta k_1(E_{non\ fixée},J)}{k_2} = \frac{(2J+1)n_{vib}(E_{non\ fixée}-E_J)\exp\left(-E_{non\ fixée}/RT\right)}{Q_{vib}Q_{rot_{2D}}} \qquad (2.134)$$

.

On réécrit l'intégrale 2.126 avec E^{+}_{vib} comme variable d'intégration :

$$k(T,J) = \frac{L(2J+1)}{hQ_{vib-rot_{2D}}}\exp\left(-(E_{diss}+E^{+}_{J})/RT\right)\int_{E^{+}_{vib}=0}^{\infty}\frac{W^{+}_{vib-1}(E^{+}_{vib})\exp\left(-E^{+}_{vib}/RT\right)}{1+k_a(E_{diss}+E^{+}_{vib}+E^{+}_{J})/k_2[M]}dE_{vib}$$

(2.135)

La constante finale est obtenue en réalisant la somme sur chaque niveau J de *k(J) :*

$$k(T) = \sum_{J=0}^{\infty} k(T,J) \qquad (2.136)$$

2.5 Calculs à l'échelle du procédé

La présentation réalisée dans cette partie a pour objet de décrire les méthodes permettant de déterminer les propriétés macroscopiques d'un gaz (température, pression et composition), et leurs évolutions temporelles, en fonction des conditions externes imposées. C'est la considération des lois de conservation fondamentales (énergie, quantité de mouvement, masse), basées sur les propriétés thermodynamiques du gaz, qui permet la description des différents échanges à l'origine de l'évolution d'une phase gazeuse. La modélisation mathématique requiert la résolution d'un système d'équations différentielles associées à chacune des grandeurs conservatives : masse, énergie, quantité de mouvement et espèces. Les phénomènes de transfert impliqués ont été abondamment traités dans la littérature [Bird 1960, Vidal 1994, Barrère 1973, Prud'homme 1983], et les équations peuvent se mettre sous une forme générale comportant quatre termes :

- L'évolution temporelle
- La convection
- La diffusion
- La production locale

Pour chacune des grandeurs conservatives (notées Φ), on peut écrire l'équation de conservation sous la forme suivante :

$$\underbrace{\frac{\partial \rho \Phi}{\partial t}}_{\substack{\text{accumulation}\\ \text{temporelle}}} = \underbrace{\nabla.(\rho \vec{v} \Phi)}_{\text{convection}} + \underbrace{\nabla.(D_\Phi \nabla \Psi(\Phi))}_{\text{diffusion}} + \underbrace{S_\Phi}_{\text{production}} \qquad (2.137)$$

Comme on s'intéresse à des écoulements stationnaires, le terme d'accumulation temporelle est fixé à 0. Il n'est généralement pas possible d'obtenir analytiquement les solutions de l'équation et des méthodes numériques sont utilisées pour s'en approcher. Elles nécessitent la discrétisation du domaine de calcul, et des équations différentielles pour transformer un système d'équations aux dérivées partielles en un système algébrique que l'on peut résoudre numériquement. Différents couplages interviennent, qui peuvent être directs (une inconnue apparaît directement dans plusieurs équations du système) ou indirectes (par l'intermédiaire d'une propriété du gaz). La figure 2.23 présente schématiquement les principaux couplages entre les différentes variables mises en jeu dans la CVD.

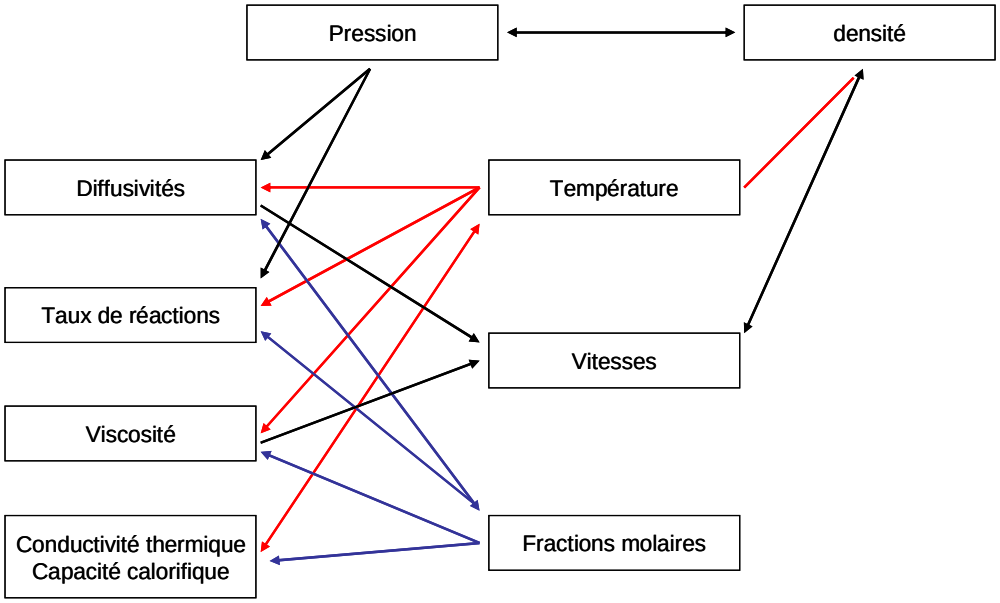


Figure 2.23 : Principaux couplages impliqués dans la modélisation du procédé CVD

Il nous semble intéressant de détailler légèrement l'évaluation du taux de production des espèces, basée sur les taux de réaction élémentaires et les données thermodynamiques des espèces. Une loi cinétique pour une réaction élémentaire indicée l s'écrit :

$$\sum_i \upsilon_{il}^- C_i \rightarrow \sum_i \upsilon_{il}^+ C_i \qquad (2.138)$$

Où C_i est la concentration de l'espèce i, υ_{il}^- et υ_{il}^+ sont respectivement les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits dans la réaction l.

La vitesse de production ou de consommation de l'espèce i par la réaction l vaut :

$$S_i^l = \upsilon_{il}^- k_l \prod_j C_j^{\upsilon_{jl}^-} \qquad (2.139)$$

Où k_l est la constante de vitesse de la réaction l.

Pour les réactions bimoléculaires k_l est généralement mis sous la forme d'une loi d'Arrhenius Kooij :

$$k_l = AT^{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad (2.140)$$

Pour les réactions unimoléculaires, nous avons vu que k_l dépendait de la pression, la constante réactionnelle est généralement mise sous une forme de Lindemann :

$$k_l = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) \tag{2.141}$$

La pression réduite P_r est définie par :

$$\mathrm{P}_r = \frac{k_0 [M]}{k_\infty} \tag{2.142}$$

Où k_0 et k_∞ sont les constantes de vitesses associées respectivement aux basses et aux hautes pressions.

La constante cinétique inverse k_l^r est calculée à partir de la constante cinétique directe et de la constante d'équilibre thermodynamique :

$$k_l^r = \frac{k_l^f}{K_l^C} \tag{2.143}$$

Où K_l^C est la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction l exprimée en unités de concentration.

La variable K_l^C est reliée à la constante d'équilibre thermodynamique en terme de pression par :

$$\begin{aligned} K_l^C &= K_l^P \left(\frac{P_{atm}}{RT} \right)^{\sum_j \upsilon_j^l} \\ K_l^P &= \exp\left(\frac{-\Delta G_l}{RT} \right) \end{aligned} \tag{2.144}$$

Du fait du faible diamètre du réacteur que nous utilisons (3,6cm) on peut raisonnablement estimer qu'il n'y a pas d'effets radiaux : la composition gazeuse est supposée homogène à une côte donnée et le réacteur est considéré comme unidimensionnel. Comme hypothèse simplificatrice supplémentaire nous avons considéré que le champ de température est fixé : on néglige d'une part l'effet des réactions chimiques sur l'énergie du système (justifié par les faibles pressions mises en jeu en CVD et par leur exothermicité assez faible), et d'autre part l'effet du champ de vitesse sur celui de la température. Il s'agit donc d'un réacteur piston unidimensionnel à profil thermique imposé.

Chapitre 3 :

Etude thermodynamique du système Si-B-C-Cl-H

3.1 Recensement des espèces, état de l'art 112

3.2 Grandeurs thermodynamiques individuelles des molécules et radicaux 114

3.2.1 Sous système B/Cl/H 115

3.2.2 Ajout des espèces carbonées 125

3.2.3 Ajout des espèces siliciées 128

3.3 Calculs d'équilibre thermodynamique à l'échelle du procédé 131

3.3.1 Système B/Cl/H 132

3.3.2 Ajout des espèces carbonées 136

3.3.3 Ajout des espèces siliciées 139

3.4 Conclusions 142

3.1 Recensement des espèces, état de l'art

Ce chapitre présente l'ensemble des espèces chimiques stables prises en compte dans notre travail, ainsi que les études des états d'équilibre thermodynamique en phase gazeuse. Nous considérons des conditions spécifiques aux procédés CVD étudiés : basse pression (de l'ordre de 10kPa), 500<T<1500K, avec les systèmes BCl_3/H_2, $CH_4/BCl_3/H_2$ et enfin $MTS/BCl_3/H_2$. L'objectif principal est de sélectionner un jeu de molécules relativement exhaustif, en compilant les espèces identifiées dans différents travaux et celles susceptibles à notre avis de jouer un rôle important dans les conditions de notre étude. Le second objet de ce chapitre est d'évaluer la précision des méthodes utilisées pour la caractérisation des données thermodynamiques. On compare ainsi les résultats obtenus à ceux de la littérature, expérimentaux et théoriques.

Les bases de données thermodynamiques expérimentales les plus complètes sont les tables JANAF [JANAF 1985, JANAF 1998] et de Gurvich *et.al.* [Gurvich 1994]. Elles représentent un travail colossal; leur première version publique date des années 1960. Cependant, comme nous allons le voir, les valeurs expérimentales ne sont pas toujours disponibles ; elles sont aussi parfois incohérentes suivant les sources ou affectées d'incertitudes telles qu'elles deviennent inutilisables. Ces aspects ont motivé la mise en place de bases de données thermodynamiques théoriques à partir de calculs *ab initio* [Burcat 2005]. Ce n'est qu'assez récemment que ces méthodes ont atteint un niveau de précision suffisant pour permettre une quantification systématique, au moins pour les petites molécules. Il existe plusieurs études théoriques antérieures suivant le système chimique considéré, dont les plus importantes pour nos travaux sont présentées tableau 3.1. On y indique les paramètres et options choisis pour le calcul des données thermodynamiques. Le choix de la méthode de calcul de l'énergie électronique est discuté dans la première partie de ce chapitre. Mais d'abord, on note des différences concernant la valeur expérimentale prise en compte pour l'enthalpie de formation de l'atome de Bore. La valeur présentée dans les tables JANAF est soumise à une incertitude assez élevée (133,8+/-2.9kcal/mol). Schlegel et Harris [Schlegel 1994], dans leur étude au niveau G2, utilisent la valeur de 137,4 kcal/mol reportée par Storms et Mueller [Storm 1977], en accord avec la valeur théorique obtenue par Ochterski en utilisant la méthode de « Complete Basis Set » (CBS) (136,9+-0.7kcal/mol [Ochterski 1995]). Dans nos travaux nous utilisons la valeur recommandée par Gurvich (135,0 kcal/mol [Gurvich 1994]), basée sur une évaluation critique des données expérimentales de la littérature. Cette valeur est notamment en très bon accord avec la mesure de Nordine (134,8+-0.5kcal/mol) [Nordine 1991]. Les

études se distinguent aussi par la méthode utilisée pour l'optimisation des géométries et pour le calcul des fréquences propres. On note aussi l'utilisation d'éventuel facteur correctif sur les fréquences, les entropies et les capacités calorifiques.

	Ce travail	[Zeng 2008] [Deng 2009]	[Schlegel 1994]	[Allendorf 1997]	[Ho 1985] [Allendorf 1993]
Système	Si/B/C/Cl/H	Zeng:B/C/Cl/H Deng:Si/C/Cl/H	B/Cl/H	B/N/Cl/H	Si/C/Cl/H
Géométries	B3Lyp/ 6.31G(d)	B3PW91/ 6-31G(d)	HF/6-31G(d), MP2(full)/ 6-31G(d)	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)
Fréquences	B3Lyp/ 6.31G(d,p)	B3PW91/ 6-31G(d)	HF/ 6-31G(d)	HF/ 6-31G(d)	HF/ 6-31G(d)
Facteur correctif	Fréquence : 1 ZPE : 0.96	Zeng : Fréq.: 0.9573 ZPE : 0.9573 Deng : Cp=0.9885 S=0.9920 Freq=0.9573	ZPE : 0.8929 Fréquence : 1	Freq : 0.8929 ZPE : 0.8929	Freq :0.8929 ZPE :0.8929
Energie électronique	G3B3	G3B3 et G3MP2	G1, G2	Bac-MP4	Bac-MP4
Excitation électronique	Non Sauf pour SiCl	Oui	Non	Non	Non
Torsion	Oui	Non	Non	Non	Non
H_f^{298} B	135.0[a]	135.0	137.4[c]	135.0	135.0
H_f^{298} C	171.2[b]	171.2			
H_f^{298} Si	107.4[b]	107.5			107.7
H_f^{298} Cl	28.92[b]	28.98	28.92	28.92	29.59
H_f^{298} H	52.07[b]	52.08	52.1	52.1	51.53
Etude des états d'éq. T.D.	Oui BCl_3+H_2 $CH_4+BCl_3+H_2$ $MTS+BCl_3+H_2$	Oui + phases solides Zeng : $CH_4+BCl_3+H_2$ Deng : $MTS+H_2$	non	non	non

Tableau 3.1 : Valeur des paramètres du calcul des données thermodynamique des principales études théoriques mentionnées dans ce chapitre. [a] [Gurvich 1994], [b] [JANAF 1985] [c] [Storm 1977]

Des diagrammes d'équilibre thermodynamique sont aussi présentés dans les études de Zeng [Zeng 2008] pour le système $BCl_3/CH_4/H_2$ et de Deng [Deng 2009] pour le système MTS/H_2. Ces travaux représentent les études thermodynamiques les plus à jour que nous ayons identifiées, prenant en compte respectivement 157 espèces (154 molécules et 3 phases solides) et 226 espèces (221 molécules et 5 phases solides). Cependant, dans l'étude de Zeng, les hydrocarbures à deux atomes de carbone ou plus ne sont pas considérés. C'est une limitation importante car selon l'étude thermodynamique de Berjonneau [Berjonneau 2006] les molécules C_2H_2 et C_2H_4 sont les deux principaux produits de décomposition du méthane. On reprend donc dans ce chapitre une étude similaire à celle de Zeng, avec une sélection d'espèces moins importante mais incorporant les molécules en C_2. Les études d'équilibre thermodynamique du système $MTS/BCl_3/H_2$ sont peu nombreuses : nous n'avons identifié que les travaux de Goujard [Goujard 1994(2)], basés sur des données thermodynamiques expérimentales. L'étude des états d'équilibre de ce système est aussi reprise, quelques espèces étant ajoutées, dans nos travaux. De plus, les données thermodynamiques théoriques s'avèrent différentes des valeurs expérimentales pour certaines espèces clés, notamment pour le MTS [Ge 2007 (1), Zang 2006, Deng2009] et BCl_2 [Schlegel 1994, Zeng 2008, Allendorf 1997].
Deux grandes parties composent ce chapitre. La présentation des molécules et le calcul des données thermodynamiques sont réalisés dans un premier temps. La validité des résultats obtenus est discutée sur la base des différents travaux théoriques et expérimentaux. Ensuite, les données thermodynamiques sont utilisées pour réaliser l'étude des états d'équilibre thermodynamique dans des conditions de CVD. Chacune des deux parties considère séquentiellement les systèmes BCl_3/H_2, $BCl_3/CH_4/H_2$, et enfin $MTS/BCl_3/H_2$.

3.2 Grandeurs thermodynamiques individuelles des molécules et radicaux

Cette partie présente l'ensemble des espèces chimiques prises en compte, ainsi que les données thermodynamiques calculées. Outre les molécules présentées classiquement dans les études CVD, nous avons aussi intégré quelques boranes, boranes substitués et carboranes (révélés récemment dans l'étude de Zeng [Zeng 2008]). La précision de nos calculs est évaluée par comparaison aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, cette étape constitue souvent l'une des seules opportunités de validation des méthodes *ab initio* avant l'intégration finale du mécanisme

réactionnel. Les différentes spécifications géométriques et fréquentielles des molécules étudiées dans ce chapitre sont présentées en annexe A, et leurs données thermodynamiques (entropie, capacité calorifique, et enthalpie de formation) sont fournies en annexe B sous le format NASA [Chemkin 2004].

3.2.1 Sous système B/Cl/H

Les études sur la chimie mise en jeu dans les procédés CVD impliquant les précurseurs BCl_3 et H_2 révèlent essentiellement des molécules et radicaux BH_iCl_j ($i+j\leq3$) [Schlegel 1994, Berjonneau 2006, Zeng 2008]. Du point de vue expérimental, les seules espèces observées sont BCl_3 et $BHCl_2$ (par analyse IRTF [Berjonneau 2006, Karaman 2006]). Du point de vue théorique, les études thermodynamiques réalisées par Zeng sur le système CH_4+BCl_3+H_2 montrent la production majoritaire des molécules BCl_3, $BHCl_2$, BH_2Cl, B_2Cl_4 et des radicaux BCl_2, H, Cl et BCl.

Cette apparente simplicité est surprenante car la chimie du Bore est généralement riche et originale, générant notamment une grande série d'hydrures aux structures complexes [Ho 1997, Bohumil 1992]. Dans le contexte de la CVD réalisée à partir de BCl_3, l'étude de Zeng [Zeng 2008] considère quelques diboranes : tous les $B_2H_iCl_j$ ($i+j\leq4$), ainsi que B_2H_5 et B_2H_6. Nous avons étudié deux autres groupes d'espèces. D'une part, nous considérons 8 diboranes substitués $B_2H_iCl_j$ ($i+j\geq4$) pontés par des atomes d'hydrogène ou de chlore. D'autre part, nous étudions aussi la formation de clusters borés afin de révéler une éventuelle tendance à la nucléation homogène. Dans ce cadre, nous intégrons directement la base de données thermodynamiques de Yu [Yu 1998] qui compile des études sur 26 boranes (hypercloso, closo et arachno – borane), de BH_2 à $B_{10}H_{14}$. On complète la base de données par la caractérisation théorique de 3 clusters chlorés : B_9Cl_9, $B_{12}Cl_{12}$, et $B_{12}H_6Cl_6$. Les deux premiers sont mis en avant dans les études de Davan [Davan 1985] et de Lebreton [Lebreton 1985], respectivement sur le plan expérimental et théorique. Le troisième, $B_{12}H_6Cl_6$, est considéré pour révéler un éventuel effet de substitution sur les clusters.

On présente dans un premier temps les résultats obtenus sur les espèces à un atome de Bore, *a priori* les plus impliquées dans la CVD. Ces espèces ont déjà été amplement étudiées, théoriquement et expérimentalement, et nous comparons nos résultats aux données disponibles les plus pertinentes. Dans un second temps, nous présentons les données thermodynamiques obtenues sur les diboranes substitués et les clusters chlorés. Les références

bibliographiques disponibles pour ces espèces étant peu nombreuses, la validation des résultats est donc réalisée partiellement au niveau des états d'équilibre thermodynamique.

a) Espèces à 1 atome de bore

Les variations d'enthalpies de formation obtenues pour les espèces à un atome de bore sont présentées au tableau 3.2. Deux sources expérimentales sont utilisées pour valider les calculs, d'une part les tables JANAF [JANAF 1985] et d'autre part celles de Gurvich [Gurvich 1994]. Hormis pour les espèces BCl_3, $BHCl_2$, et BH, les valeurs expérimentales présentées dans ces deux études différent de 4 à 20 kcal/mol, et sont parfois associées à des incertitudes relativement élevées. Les résultats que nous obtenons sont, sauf pour BCl_2 et BHCl, en bon accord avec les valeurs expérimentales présentées par Gurvich.

ΔH_f^{298K} [kcal/mol]	B3Lyp/ 6-31G(d,p) Ce travail	G3B3 Ce travail	G2[a]	BAC-MP4(SDTQ)/ 6-31G** [b]	G3B3[c]	Exp.
BCl_3	-89,41	-97,58	-98,63	-96,69	-97,9	-96, 68+/-0,31[d] 96,3+-0,5[e]
$BHCl_2$	-58,70	-60,36	-60,68	-60,59	60,58	-60,2[d] -59,3+/-1[e]
BH_2Cl	-23,22	-19,6	-18,98	-20,29	-19,73	-19,3+/-4,8[d]
BH_3	15,46	23,17	24,89	22,35	23,1	21,0+/-2,4[d] 25,5+/-2,4[e]
BCl_2	-5,7	-7,55	-6,79	-7,53	-7,83	-19+/-3[d] -14,6+/-2,4[e]
BClH	29,58	32,59	34,53	32,22	32,4	31,27+/-5 [d] 27,5[e]
BH_2	69,44	76,19	79,43	75,55	76,06	76,1+/-2,6[d] 48,0+/-15[e]
BCl		41,58	42,52	43,71	41,33	41,2+/-6[d] 33,8+/-4[e]
BH		103,48	105,83	102,39	103,3	106,6+/-1,7[d] 105,8+/-2[e]

Tableau 3.2 : enthalpies de formation à 298K des molécules borées. [a] :[Schlegel 1994]; [b] :[Allendorf 1997]; [c] : [Zeng 2008] ; [d] : [Gurvich 1994]; [e]: [JANAF 1985]

Par ailleurs, l'ensemble des études théoriques présentent des valeurs similaires, à l'exception de celles que nous avons calculées à partir de la méthode B3Lyp/6.31G(d,p), qui s'avère insuffisamment précise. Comme nous l'avons indiqué dans la partie 2.4.1, il est en fait préférable de comparer les enthalpies d'atomisation plutôt que les enthalpies de formation afin d'estimer la précision des méthodes de calculs. Le tableau 3.3 présente les enthalpies d'atomisation à 298K (D_0^{298K}) calculées dans ce travail, celles disponibles dans les différentes études théoriques et celles présentées par les tables de Gurvich.

D_0^{298K}[kcal/mol]	G3B3 Ce travail	G2[a]	CCSD(T)[b]	BAC-MP4[c](SDTQ) /6-31G**	Exp.
BCl_3	316,9	320,14	318,9	316,0*	316,0[d]
BCl_2	198,74	200,3	200,41	198,5	205,8±2,9[d]
BCl	121,49	122,95	121,49	119,4	121,9±4,8[d] 121,3±1,1[e]
$BHCl_2$	302,2	304,86		302,5	302,1[d]
BH_2Cl	284,2	286,05		284,9	284,1[d]
BHCl	181,14	181,9		181,8	182,8[d]
BH_3	264,4	265,29		265,3*	265,3±-1,7[f]
BH_2	160,8	160,12		161,4	
BH	82,6	82,78		83,7	79,6±1,2[d]

Tableau 3.3: Enthalpies d'atomisation. [a]: [Schlegel 1994]; [b]:[Baushlicher 1999]; [c]:[Allendorf 1997] [d]:[Gurvich 1994]; [e]: [Hildenbrand 1997] ; [f] :[Nordine 1991]. Valeurs d'ajustement.*

Pour les molécules BCl_3, $BHCl_2$, BH_2Cl, l'accord est excellent entre nos valeurs et celles conseillées par Gurvich, la méthode G3B3 réalise les meilleures prédictions (la valeur BAC-MP4 pour BCl_3 n'est pas considérée car elle sert d'ajustement aux corrections de la méthode BAC). La figure 3.1 présente l'histogramme des écarts entre valeurs théoriques et expérimentales [Gurvich 1994] des enthalpies de dissociation. La méthode G3B3 produit les meilleures prédictions si on ne tient pas compte de BCl_2, pour laquelle aucune méthode théorique ne permet d'expliquer la valeur mesurée. Pour toutes les autres espèces, les erreurs se situent en dessous de 2.5kcal/mol et même 2kcal/mol sans BH, qui, dans le cas d'applications envisagées ici, n'apparaît pas être très important [Zeng 2008, Berjonneau 2006]. La méthode BAC MP4 présente des résultats assez similaires à ceux de la méthode G3B3, sauf pour la molécule BH dont la prévision de D_0^{298K} est moins bonne. On note aussi que pour les espèces BCl_3 et BH_3 les erreurs sont nulles car elles servent de référence aux

corrections BAC. Enfin la méthode G2 produit les moins bonnes prévisions, notamment pour BCl_3 et $BHCl_2$; or, ces espèces sont prépondérantes pour nos études. En effet, d'une part BCl_3 est un précurseur utilisé, mais en plus BCl_3 et $BHCl_2$ sont les deux principales espèces borées à l'équilibre thermodynamique pour une stoechiométrie B/Cl=3 [Berjonneau 2006].

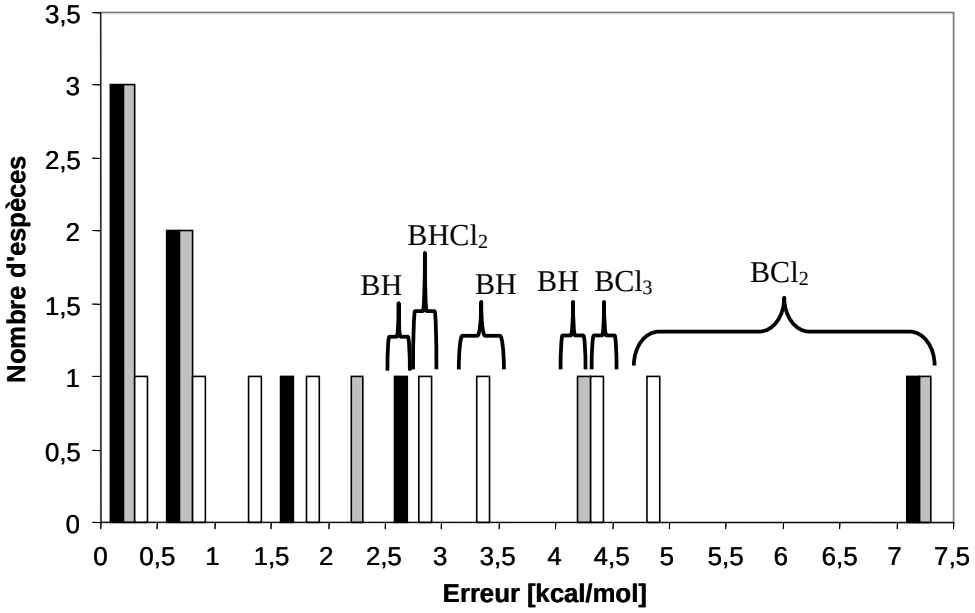


Figure 3.1 : Histogramme des erreurs $|D^{th}(298)-D^{exp}(298)|$ pour les espèces à un atome de bore. En noir : G3B3. En gris : BAC-MP4 [Allendorf 1997]. En blanc : G2 [Schlegel 1994]

Le tableau 3.4 présente les enthalpies de dissociation des liaisons B-Cl et B-H. Elles permettent déjà de mettre en avant certaines propriétés chimiques. Dans tous les cas on remarque que c'est l'élimination du chlore qui limite d'un point de vue énergétique la réduction des espèces. L'élimination la plus favorable du dernier atome de chlore est réalisée à partir de BHCl. A l'opposé, comme BCl est fortement stabilisée de par sa capacité à créer une liaison π, sa formation par dissociation de BCl_2 ou BHCl est énergétiquement facilitée.

D_0	BCl_3	$BHCl_2$	BH_2Cl	BH_3	BCl_2	BHCl	BH_2	BH	BCl
B-H		103,44	102,81	103,6		59,9	78,2	82,6	
B-Cl	118,1	120,8	123,4		77,3	98,8			121,5

Tableau 3.4 : Energies de dissociation des liaisons B-H et B-Cl [kcal/mol]

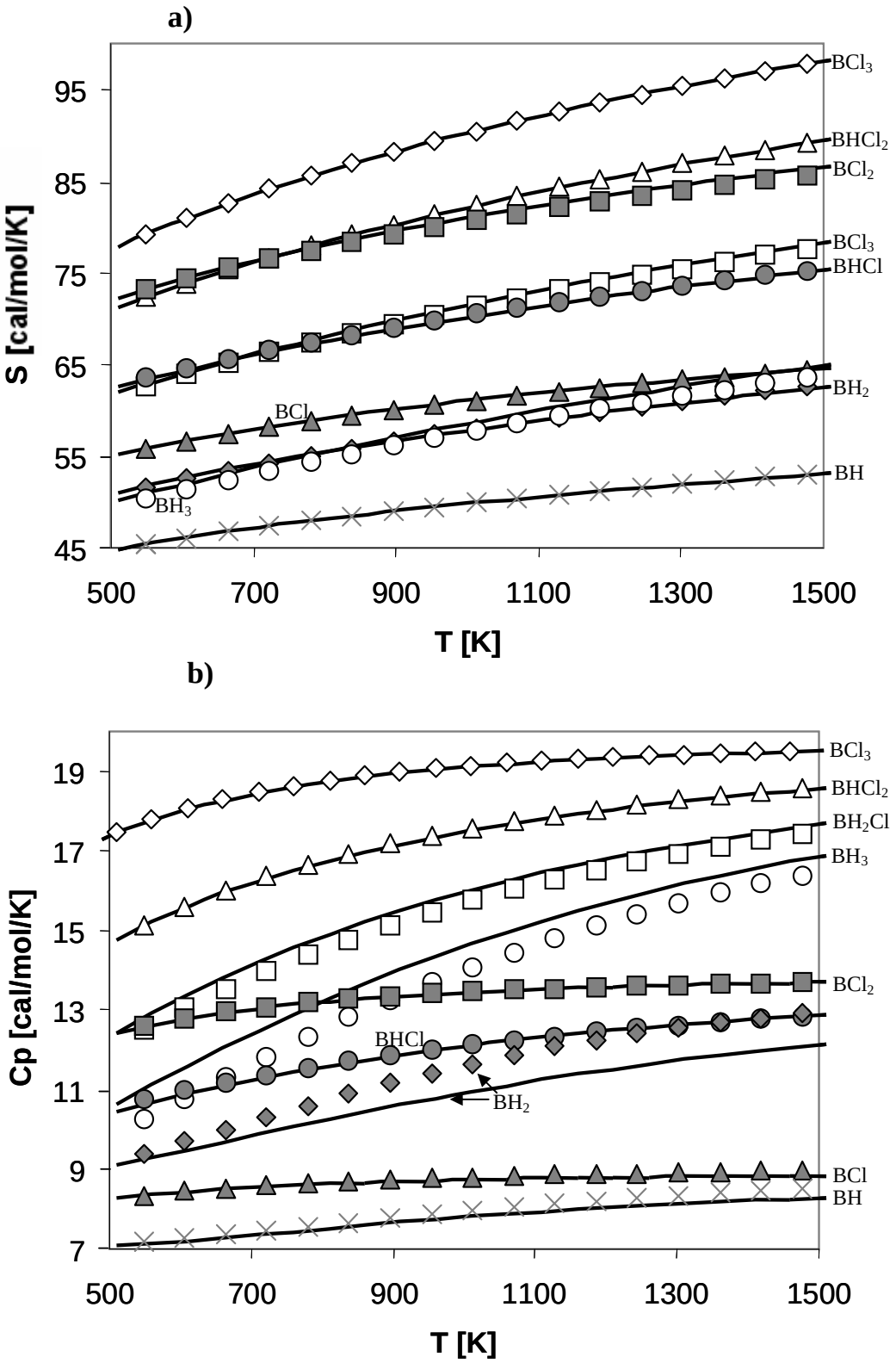


Figure 3.2 : Entropie (a) et capacité calorifique (b) des espèces à un atome de bore.
Symboles : valeurs expérimentales [Gurvich1994]. Lignes : valeurs calculées.
Symboles vides : Losanges : BCl_3 ; Triangles : $BHCl_2$; Carrées : BH_2Cl ; Cercles : BH_3
Symboles pleins : Losanges : BH_2 ; Triangles : BCl ; Carrées : BCl_2 ; Cercles : BHCl ; Croix : BH

La figure 3.2 présente les entropies (3.2.a) et capacités calorifiques (3.2.b) obtenues sur la plage de température 500 -1500 K. L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales recommandées par Gurvich [Gurvich 1994] est en général très bon: seules les capacités calorifiques de BH_2 et BH_3 sont moins bien prédites. Ces désaccords ne sont pas réellement problématiques dans la mesure où ces espèces sont très minoritaires dans les conditions de CVD étudiées [Berjonneau 2006, Zeng 2008].

Le calcul des données entropiques ne pose donc pas de réelles difficultés, en tous cas tant que les modes propres de vibrations s'identifient à des oscillateurs harmoniques. Les fréquences propres obtenues au niveau B3Lyp/6-31G(d,p) sont suffisamment précises pour permettre le calcul des données entropiques, sans qu'une quelconque correction ne soit nécessaire sur les fréquences propres, contrairement à l'usage général reporté au tableau 3.1.

b) Diboranes & Clusters

Cette partie présente les résultats obtenus sur les di-boranes substitués pontés ainsi que les clusters chlorés. Ils viennent compléter la base de données thermodynamique de 26 boranes, issue de l'étude assez complète de Yu [Yu 1998]. Nous utilisons directement les données présentées pour les espèces à plus de deux atomes de bore : B_3H_9, B_4H_4, B_4H_{10}, B_4H_{12}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10}, B_8H_{12}, B_9H_{15}, $B_{10}H_{14}$. L'étude présente aussi des diagrammes d'équilibre thermodynamique spécifiques à l'étude des boranes, et non représentatifs des applications CVD à partir de BCl_3. C'est au niveau des boranes substitués que s'est focalisé notre travail, d'une part pour les espèces à deux atomes de bore, qui correspondent à une première étape de nucléation homogène, et d'autre part pour les clusters à 9 et 12 atomes de bore, étapes plus avancées de la nucléation.

- <u>Di-boranes substitués</u>

L'étude des di-boranes substitués $B_2H_iCl_j$ est réalisée pour $i+j \geq 4$, les cas $i+j<4$ étant défavorables en conditions CVD [Zeng 2008]. Nous n'avons pas trouvé d'étude théorique ou expérimentale mentionnant des espèces contenant au moins un atome de chlore pour $i+j>4$. Compte tenu de la variété des liaisons chimiques pouvant être mises en jeu, plusieurs conformations stables sont possibles pour chaque sous système. Seule la conformation la plus stable de chaque sous système est prise en compte dans les études des états d'équilibre

thermodynamique. Le système B/H/4Cl a été étudié complètement au niveau MP2, les différentes géométries identifiées et leur énergie électronique sont présentées figure 3.3. Les structures se différencient par le nombre de ponts (simple ou double) et par la nature du, ou des, éléments pontants (hydrogène ou chlore).

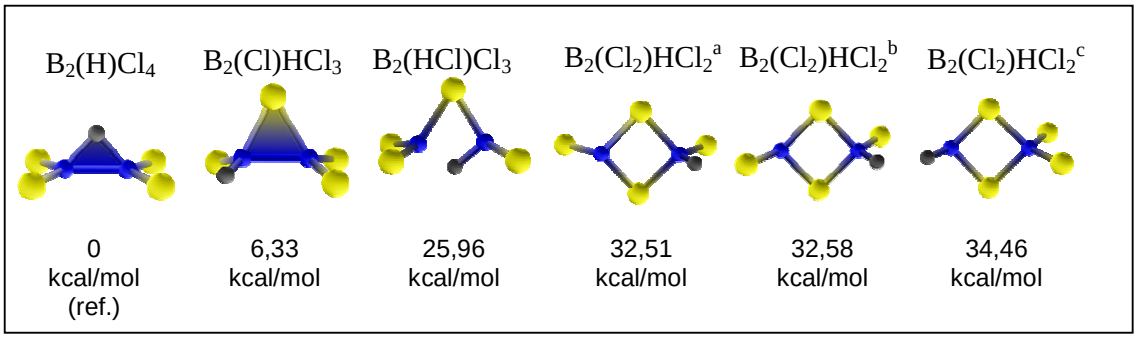


Figure 3.3 : Conformations stables du système 2B/4Cl/H et énergies électroniques relatives associées au niveau MP2.
En jaune : atomes de chlore ; en bleu : atomes de bore ; en noire : atome d'hydrogène

Deux caractéristiques semblent se dégager. Tout d'abord, les structures à une liaison tricentrique sont nettement favorisées par rapport à celles impliquant deux atomes pontants. Ensuite, on constate qu'il est plus favorable de créer une liaison tricentrique BHB que BClB (+6kcal/mol). C'est à partir de ces conclusions que nous avons optimisé la géométrie des autres diboranes, qui sont illustrées figure 3.4.

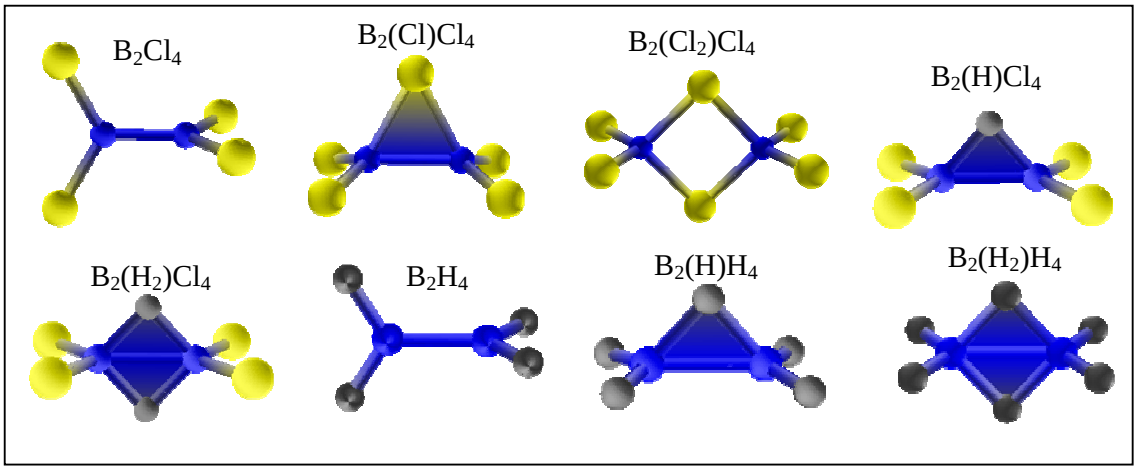


Figure 3.4 : Géométries des diboranes substitués considérés. Même code couleur que figure 3.3

Les tableaux 3.5.a et 3.5.b présentent respectivement les enthalpies de formation et les entropies des diboranes. Nos résultats sont comparés à ceux obtenus par Zeng [Zeng 2008] pour les molécules B_2Cl_4, B_2H_4, B_2H_5 et B_2H_6, ainsi qu'aux valeurs expérimentales disponibles pour les espèces B_2H_6 et B_2Cl_4.

a) H_f^{298}	G3B3 Ce travail	G3B3[a]	Exp.
B_2Cl_4	-116,41	-117,	-117,05[b], 116,8[c]
B_2HCl_4	-90,85		
$B_2H_2Cl_4$	-123,13		
B_2Cl_5	-118,65		
B_2Cl_6	-181,		
B_2H_4	47,56	49,7	
B_2H_5	55,46	55,3	
B_2H_6	7,4	7,4	8,5[d] ; 9,79[e]

b) S^{298}	G3B3 Ce travail	G3B3 [a]	Exp.
B_2Cl_4	89,0	88,56	88,69[b]; 85,37[d]
B_2HCl_4	87,09		
$B_2H_2Cl_4$	85,06		
B_2Cl_5	95,74		
B_2Cl_6	102,42		
B_2H_4	55,3	55,3	
B_2H_5	59,22	59,7	
B_2H_6	55,45	55,51	55,7[b] ; 55,44[d]

Tableau 3.5 : Enthalpies de formation [kcal/mol] (a) et entropies [cal/mol/K] (b) à 298K.
[a]: [Zeng 2008]; [b] :[NIST WebBook] ; [c] :[JANAF 1998]; [d]:[Lide 1997]; [e]: [Gurvich 1989]

Pour B_2Cl_4, qui apparaît comme l'une des espèces majoritaires à l'équilibre pour la CVD de carbure de bore [Zeng 2008], un mode propre est une torsion qui n'est pas forcément bien prise en compte par l'approximation harmonique. Nous avons utilisé trois modèles présentés au chapitre 2 pour calculer son entropie: (i) rotation libre, (ii) rotation empêchée par la méthode FGH1D, et (iii) oscillateur harmonique. Le moment d'inertie réduit calculé par les méthodes numérique ou analytique sont en très bon accord (I_{num}=289.1 amu.Bohr^2; I_{ana}=288.1 amu.Bohr^2). La dégénérescence de la rotation est de 2 et sa barrière énergétique évaluée par (2.68) est de 1.7kcal/mol. La figure 3.5 présente les entropies obtenues. A condition de considérer suffisamment de fonctions de base (501 dans notre étude jusqu'à 1500K), la méthode FGH1D permet un excellent accord au modèle harmonique à basse température et au modèle de rotation libre à haute température. Avec 301 fonctions de base les résultats ne sont convergés que jusqu'à 600K. Au final, sur toute la plage de température effective pour la CVD, la différence entre un traitement harmonique et un traitement plus rigoureux 1DHR reste cependant faible.

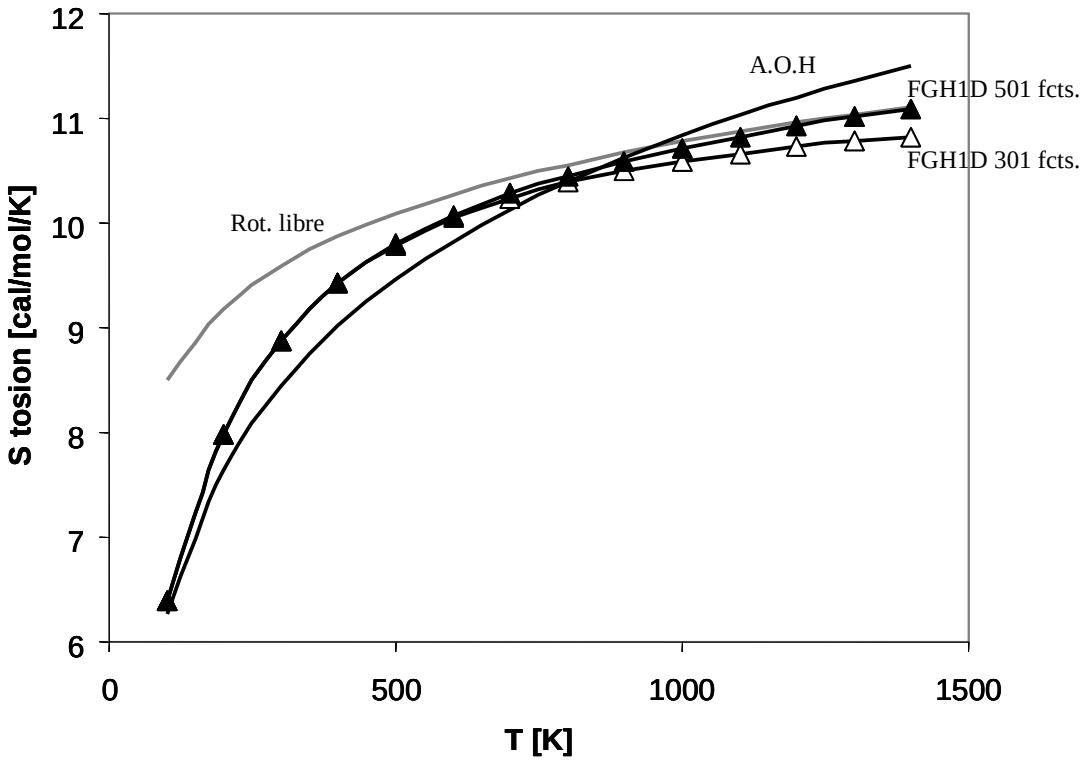


Figure 3.5 : Entropie du mode de torsion de B_2Cl_4. Ligne grise : libre. Ligne noir : A.O.H. Triangles vides, pleins: FGH1D avec respectivement 301 et 501 fonctions de base

De manière générale, l'accord entre nos valeurs et celles calculées par le groupe de Zeng est très bon, que ce soit au niveau enthalpique ou au niveau entropique. Ce n'est pas étonnant car les méthodes utilisées sont très proches (c.f. tableau 3.1). Une exception concerne B_2H_4, fait étonnant car le désaccord ne porte que sur l'enthalpie de formation, et nous ne sommes pas en mesure de l'expliquer.

- <u>Clusters borés</u>

Les données thermodynamiques de nombreux clusters hydrogénés sont présentées dans l'étude de Yu et Bauer [Yu 1998]. On souhaite compléter cette base de données par l'apport de quelques clusters chlorés, pour lesquels nous n'avons pas trouvé de références bibliographiques thermodynamiques. Nous nous basons sur l'étude expérimentale de Davan et Morrison [Davan 1985], qui observent à partir de B_2Cl_4 la formation d'une famille de clusters B_nCl_n (n=8 à 12). On considère les deux clusters $B_{12}Cl_{12}$ et B_9Cl_9 apparaissant dans leur étude en quantité significative respectivement à basse (<100°C) et plus haute température (entre 400°C et 500°C).

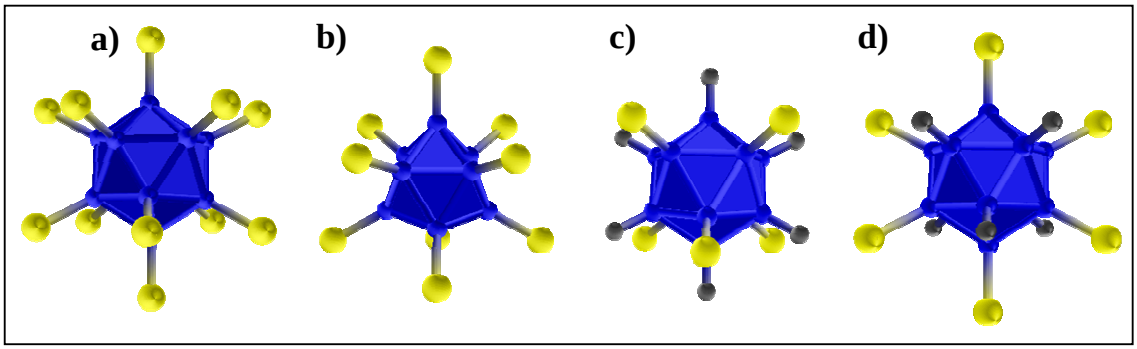


Figure 3.6 : Illustrations des différents clusters étudiés. a: $B_{12}Cl_{12}$, ; b: B_9Cl_9; c: $B_{12}H_6Cl_6$ ^{polaire} ; d: $B_{12}H_6Cl_6$ $^{eq.}$
Même code couleur que figure 3.3

	$B_{12}Cl_{12}$	B_9Cl_9	$B_{12}H_6Cl_6^{polaire}$	$B_{12}H_6Cl_6^{equ.}$
E_{at}^{298} [kcal/mol]	2271,1	1697,5	2260,3	2259,5
H_f^{298} [kcal/mol]	-304,13	-222,27	-154,9	-154,0
S^{298} [cal/mol/K]	170,7	147,3	130,9	134,8

Tableau 3.6: Enthalpie d'atomisation, enthalpie de formation et entropie des clusters étudiés.
Calculs énergétiques et fréquentielles réalisés au niveau B3LYP/6-31G(d,p)

La géométrie initiale utilisée pour l'optimisation de la structure B_{12} est l'icosaèdre (polyèdre à 12 sommets), et pour la structure B_9 le polyèdre à 9 sommets. Les structures optimisées sont illustrées figure 3.6.a et 3.6.b. Afin de révéler un éventuel effet de composition, nous étudions aussi deux clusters $B_{12}H_6Cl_6$ se différenciant par les sites occupés par les atomes de chlore: sur les sites polaires (noté $B_{12}H_6Cl_6^{pol.}$, figure 3.6.c) ou équatoriaux (noté $B_{12}H_6Cl_6^{equ.}$ figure 3.6.d). L'énergie électronique des 4 clusters est calculée au niveau B3Lyp/6-31G(d,p) car leur nombre d'atomes, principalement de chlore, est trop important pour utiliser la méthode G3B3. Les enthalpies de dissociation, les enthalpies de formation et les entropies à 298K sont présentées tableau 3.6. Pour l'analyse thermodynamique, nous prenons en compte le cluster $B_{12}H_6Cl_6$ dans sa conformation équatoriale car il est énergétiquement le plus favorable.

3.2.2 Ajout des espèces carbonées

Les espèces carbonées prises en compte sont essentiellement les molécules et radicaux majoritaires présentés dans l'étude thermodynamique de Zeng du système CH_4+BCl_3+H_2 [Zeng 2008] : CH_4, CH_3, BCl_2CH_3, $BHClCH_3$, BCl_2CH_2Cl, BCl_2CHCl_2, BCl_2CH_2. Cependant, comme nous l'avons précisé dans l'étude bibliographique, les espèces à plus d'un atome de carbone ne sont pas prises en compte dans les travaux de Zeng. Pour différentes raisons, les molécules C_2H_i ($2 \leq i \leq 6$) sont pourtant importantes à considérer. Tout d'abord les molécules C_2H_2 et C_2H_4 sont mentionnées dans l'étude thermodynamique de Berjonneau [Berjonneau 2006] comme produits majoritaires de CH_4. De plus, diverses études [Becker 1998, Mouchon 2004] montrent le rôle essentiel des C_2H_i ($2 \leq i \leq 6$) dans le mécanisme réactionnel homogène de décomposition du méthane. Enfin, d'un point de vue hétérogène, les espèces C_2H_4 et C_2H_2 sont cruciales pour expliquer les vitesses de dépôt du PyC à partir de propane pour des temps de séjour de l'ordre de la seconde [Lacroix 2009]. Les espèces à plus de deux atomes de carbone ne sont par contre pas considérées dans nos travaux. D'une part, l'étude de Mouchon [Mouchon 2004] montre que ce sont essentiellement les espèces en C_1 et C_2 qui participent au mécanisme réactionnel homogène de décomposition du méthane. D'autre part, les espèces C_iH_j ($i>2$) ne semblent pas posséder un rôle hétérogène important : même dans le cas de la pyrolyse du propane, favorisant leur formation par rapport à la pyrolyse du méthane, le dépôt CVD de PyC est contrôlé par les espèces CH_3, C_2H_4, et C_2H_2 [Lacroix 2009]. Par ailleurs, nous avons aussi intégré les espèces CH_3Cl, $CHCl_3$, CCl_4 pour vérifier la faible production des espèces carbonées substituées [Zeng 2008]. Enfin, on considère aussi le carborane $B_{10}C_2H_{12}$, très souvent mentionné car possédant une stabilité étonnamment élevée [Plesek 1992].

Les tableaux 3.6.a et 3.6.b présentent respectivement l'enthalpie de formation et l'entropie à 298K des espèces ne contenant pas d'atome de bore; nos résultats sont comparés aux valeurs expérimentales, et théoriques pour les enthalpies de formation (obtenues au niveau G2 par Curtiss [Curtiss 1997]). Les deux espèces C_2H_6 et C_2H_5 possèdent un mode de torsion que nous traitons par la méthode FGH1D. Les moments d'inertie réduits calculés à partir des méthodes numérique et analytique sont identiques à 0.01amu.Bohr^2 près (pour C_2H_6 I_{ana}=I_{num}=5.63 amu.Bohr^2, pour C_2H_5 I_{ana}=I_{num}=4.01 amu.Bohr^2). Pour C_2H_6, la barrière de rotation est évaluée à partir de l'équation (2.68) à 2.9kcal/mol (σ_r=3). Pour C_2H_5, elle est évaluée explicitement par des calculs B3Lyp/6-31G(d,p) à partir de la structure possédant une plan H-C-C-H. Nous obtenons une barrière à la rotation de 0.07kcal/mol, autrement dit une

torsion presque libre. Comme on le constate tableau 3.6, la méthode 1DHR permet d'obtenir une entropie à 298K en excellent accord avec la valeur expérimentale pour les deux espèces. Les prévisions issues de l'utilisation de l'approximation harmonique sont aussi indiquées tableau 3.6. Si pour C_2H_6 la différence entre des traitements 1DHR et harmonique est faible, elle est beaucoup plus importante pour C_2H_5 (environ 2cal/mol/K à 298K).

a) H_f(298K)	G3B3 Ce travail	G2 [Curtiss 1997]	Exp.
CH_4	-17,94	-18,6	-17,82[a]
CH_3	34,26	35,1	35,09[b]
C_2H_2	54,7	55,8	54,61[d]
C_2H_3	70,3	72,7	71,6 [f]
C_2H_4	12,32	12,8	12,54 [e]
C_2H_5	28,6	29,9	28,7[d]
C_2H_6	-20,08	-20,6	-20,03[c]
CH_3Cl	-19,13		-19,56[a]
$CHCl_3$	-23,5	-25,7	-24,5[a]
CCl_4	-23,08		-22,84[a]

b) S(298K)	Ce travail G3B3	Exp.
CH_4	44,49	44,52[a]
CH_3	46,7	46,34[b]
C_2H_2	46,99	47,99[d]
C_2H_3	55,84	55,87[f]
C_2H_4	53,73	52,39[e]
C_2H_5	59,2 (61,13)	59,03[d]
C_2H_6	54,75 (54,4)	54,75[c]
CH_3Cl	55,99	55,99[a]
$CHCl_3$	70,73	70,79[a]
CCl_4	74,12	73,92[a]

Tableau 3.6 : Enthalpies de formations (a, [kcal/mol]) et entropies (b, [cal/mol/K]) à 298K.

[a] : [Gurvich 1991]; [b] :[TRC 1989]; [c] :[JANAF 1982]; [d] :[Feng 1993] ; [e]: [JANAF 1985]; [f]:[JACS 1990]

Valeurs entre parenthèses : approximation harmonique utilisée aussi pour le mode de torsion

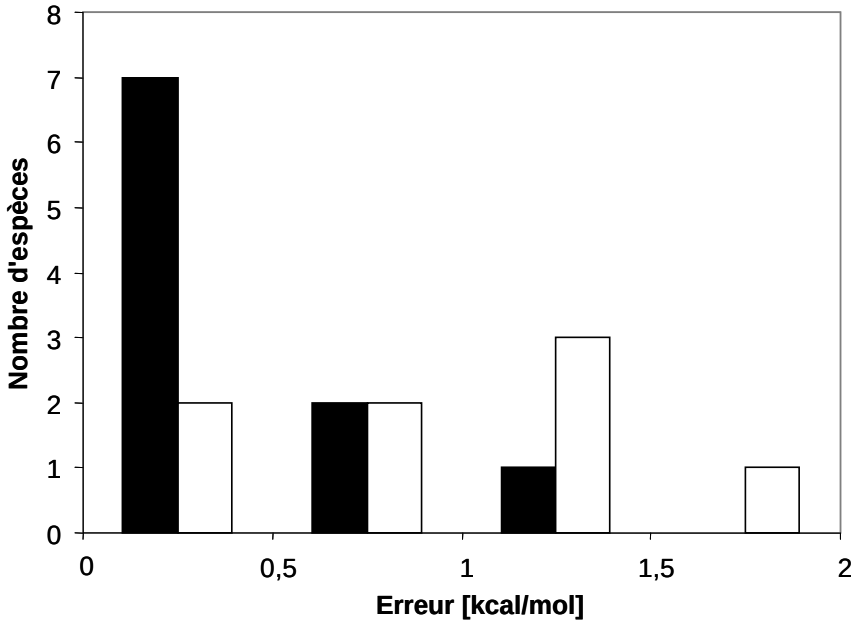


Figure 3.7 : Histogramme des écarts entre enthalpies de formation théoriques et expérimentales.

En noir : G3B3 (ce travail). En blanc G2 [Curtiss 1997]. Valeurs expérimentales présentées au tableau 3.6.

La figure 3.7 présente l'histogramme des écarts entre les enthalpies de formation théoriques (nos résultats et ceux de Curtiss) et expérimentales. Les résultats théoriques sont pour toutes les espèces en très bon accord avec les valeurs issues de la littérature. L'erreur maximale sur l'enthalpie de formation concerne C_2H_3 (1.3kcal/mol). Par ailleurs, la méthode G3B3 réalise également dans ce système de meilleures prédictions que la méthode G2.

Les carboranes étudiés sont présentés figure 3.8. Hormis le cluster $B_{12}C_{10}H_{12}$, chacune des molécules possède un mode de torsion autour de la liaison B - C, pris en compte par l'approximation harmonique dans l'étude de Zeng [Zeng 2008].

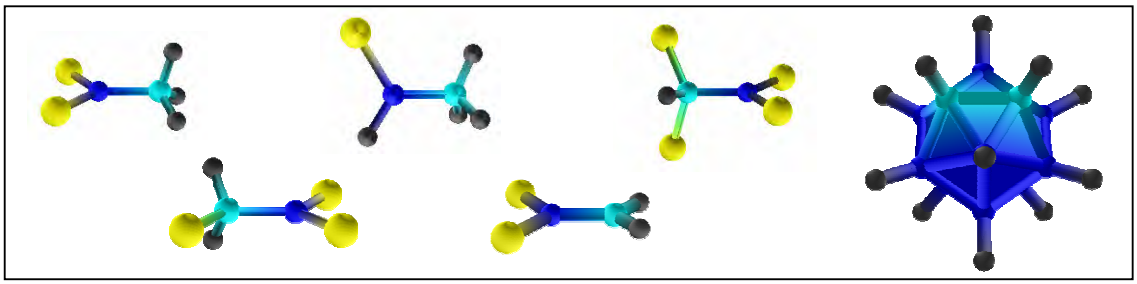


Fig. 3.8 : Géométries des carboranes étudiés. En jaune : atomes de chlore ; en bleu : atomes de bore ; en noire : atome d'hydrogène ; en turquoise : atome de carbone.

	H_F^{298}	H_F^{298} [ZENG 2008]	S^{298}	S^{298} [ZENG 2008]
BCl_2CH_3 (11.0 ; 11.0 ; 6 ; 0.13)	-78,68	*-78,76*	73,5 ; *76,36*	*76,5*
BCl_2CH_2Cl (174 ; 59,3 ; 2 ; 5,15)	-79,64	*-79,83*	82,2 ; *82,1*	*82,03*
BCl_2CHCl_2 (307; 285 ; 1; 1,05)	-82,44	*-82,7*	90,7 ; *90,31*	*89,5*
BCl_2CH_2 (6,09; 6,03 ; 2; 5,3) $V_{torsion}$=5,3 kcal/mol	-34,2	*-34,6*	72,7 ; *72,6*	*72,72*
$BHClCH_3$ (10,4; 8,43 ; 1 ; 0,24)	-37,9	*-37,9*	67,5 ; *68,31*	*68,44*
$B_{10}C_2H_{12}$	-38,68		82,96	

Tableau 3.7 : Enthalpies de formations [kcal/mol] et entropies [cal/mol/K] à 298K des molécules boro-carbonées prises en comptes (G3B3). En italique: approximation harmonique utilisée pour les modes de torsion. Entre parenthèses : (I_{num} (Amu.Bohr^2) ; I^{23}(Amu.Bohr^2) ; dégénérescence de la torsion ; V_m).

Dans nos travaux nous utilisons la méthode 1DHR, plus adaptée pour ce type de vibration. Les moments d'inertie réduits analytiques et numériques, ainsi que les dégénérescences des axes de torsion, sont indiqués dans le tableau 3.7. La barrière de rotation pour BCl_2CH_3, évaluée explicitement à partir de la méthode B3Lyp/6-31G(d,p), est de 0.13kcal/mol. Elle est obtenue par la différence énergétique entre la conformation stable et la conformation possédant un plan composé de 4 atomes Cl-B-C-H. Elle est suffisamment faible pour approximer le mode de torsion à une rotation libre. Pour toutes les autres espèces (BCl_2CH_2Cl, BCl_2CHCl_2, $BHClCH_3$, BCl_2CH_2) la barrière énergétique est évaluée à partir de l'équation (2.68). Pour deux molécules, BCl_2CH_2Cl et BCl_2CHCl_2, on observe une différence importante entre les moments d'inertie calculés analytiquement et numériquement (différences respectives de 114 et 22 amu.Bohr^2). Ces désaccords sont peut être reliés au fait que le centre de masse du fragment carboné ne se situe pas sur l'axe de torsion (surtout pour BCl_2CH_2Cl), ce qui provoque un couplage du mouvement de torsion avec un mouvement de translation. Comme nous l'avons expliqué au chapitre 2, nous avons plus confiance en la méthode numérique qui est utilisée ici pour les calculs entropiques. Le tableau 3.7 présente les valeurs des enthalpies de formation et des entropies (avec le modèle O.H. et 1DHR) obtenues. Elles sont comparées aux résultats présentés dans l'étude de Zeng [Zeng 2008], qui est la seule référence à notre connaissance sur ce sujet. Pour l'espèce BCl_2CH_3, de loin la plus présente à l'équilibre thermodynamique selon Zeng, la différence d'entropie à 298K issue d'un traitement O.H. ou 1DHR est la plus importante (2.86 cal/mol/K). Cette différence s'explique par le caractère très libre de la torsion. Pour les espèces BCl_2CH_2Cl et BCl_2CHCl_2 et BCl_2CH_2, la différence entre un traitement 1DHR et OH est beaucoup plus faible car les barrières de rotation sont plus importantes, particulièrement pour l'espèce BCl_2CH_2Cl.

3.2.3 Ajout des espèces siliciées

Les molécules siliciées considérées sont en majorité les espèces prédominantes présentées dans l'étude thermodynamique de Goujard du système MTS/BCl_3/H_2 [Goujard 1994] : MTS, $SiCl_4$, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2, SiH_4, $SiCl_3$, SiH_3, $SiCl_2$, SiHCl, SiCl. La liste est relativement restreinte, mais suffisante pour donner un premier point de vue des propriétés thermodynamiques du système MTS+BCl_3+H_2. Les silylboranes présentés dans l'étude théorique de Ho [Ho 2007] ne sont pas envisagés dans nos travaux. La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux des enthalpies de formation est réalisée tableau 3.8, la

correspondance entre les différentes valeurs est bonne en général. Le MTS est la seule molécule qui possède un mode de torsion, il est traité avec la méthode 1DHR (I_{num}=11 amu.Bohr^2, $V_{torsion}$=1.7kcal/mol avec eq. 2.68, n=3). Les différences les plus importantes entre nos résultats et les valeurs expérimentales concernent les espèces pour lesquelles les mesures expérimentales ne sont pas en accord (MTS, $SiCl_3$, SiCl et SiH_2Cl_2).

H_f^{298} [kcal/mol]	G3B3 Ce travail	G3B3 [Dang 2009]	Bac MP4 [Ho 1985]	Exp.
$SiCl_4$	-156,3	-156,6	-158,4	-158,32[a] ; -158,19[c]
$SiHCl_3$	-115,6	-115,81	-117,0	-118,54[a, c]
SiH_4	7,14	7,33	8,2	8,2[a] ; 8,3[c]
$SiCl_3$	-74,8	-75,1	-76,5	-77,8[f] ;-93,25[a]
SiH_3	46,7	46,8	47,8	48,5[d] ; 48,86[c]
CH_3SiCl_3 I_{red}=11,4 amu.Bohr^2, $V_{torsion}$=1,7kcal/mol	-135,4	-135,69	-137,8[g]	-131,15[c] ; -126,34[a]
$SiCl_2$	-39,5	-39,6	-37,6	-38,98[a]; -40,31[e]
SiCl	34,9	34,9	37,9	33,46[e] ; 47,4[a]
SiH_2Cl_2	-73,7	-73,8	-74,5	-76,56[a, c]; -80,0[d]
SiHCl	13,6	13,5	17,0	13,1[e]

Tableau 3.8 : Enthalpies de formations à 298K des espèces siliciées considérées

[a] :[JANAF 1998], [b] : [JANAF 1985], [c] : [Cox 1989], [d]: [Lias 1988],[e]: [Gurvich 1989], [f]: [Fischer 1991]; [g]:[Allendorf 1993]

Concernant le MTS, précurseur silicié du dépôt, une différence importante sépare la valeur présentée par les tables JANAF [JANAF 1998] des résultats théoriques. Etant donné le meilleur accord avec la valeur présentée par Cox [Cox 1989], l'ancienneté de la mesure JANAF (1960), et la similitude des résultats théoriques, on suppose que les valeurs théoriques sont de meilleure qualité que les mesures expérimentales. Pour SiCl nous obtenons un bon accord avec les valeurs recommandées par Gurvich [Gurvich 1989]. La mesure JANAF est aussi remise en cause pour $SiCl_3$, les prévisions théoriques se situant dans le domaine d'incertitude de la mesure réalisée par Fischer [Fischer 1991]. La comparaison des méthodes théoriques G3B3 et BAC MP4 montre en général un bon accord, sauf pour les espèces $SiCl_2$, SiCl et SiHCl. Ce sont nos résultats (G3B3) qui réalisent les meilleures prédictions: les différences avec les valeurs recommandées par Gurvich sont pour nos travaux de 0.81 ($SiCl_2$) et 1.4 kcal/mol (SiCl) contre respectivement 4.1 et 4.3 kcal/mol pour les travaux de Allendorf [Allendorf 1997].

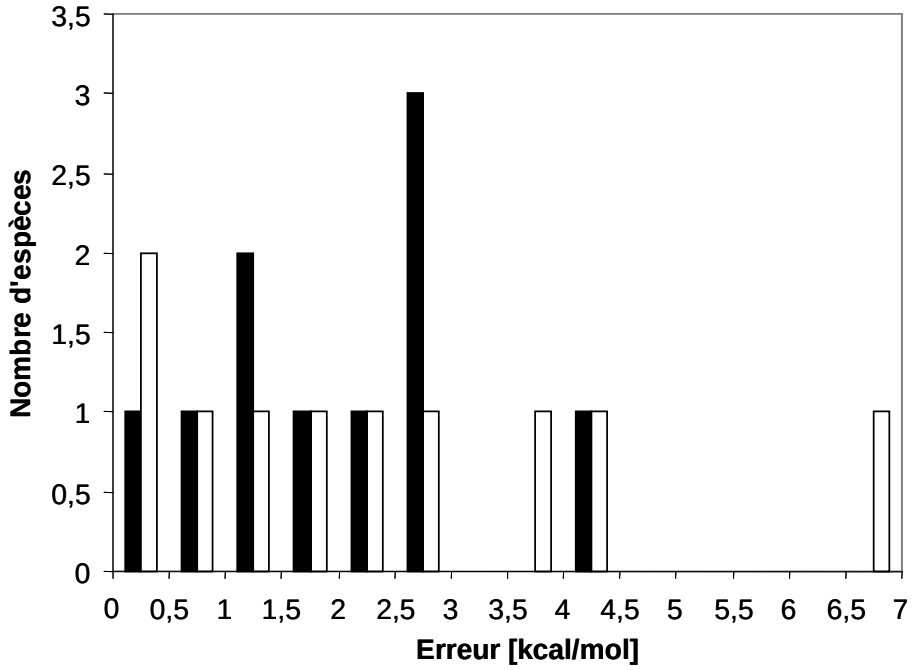


Figure 3.9 : Histogramme des écarts entre enthalpies de formation théoriques et expérimentales. En noir : G3B (ce travail). En blanc BAC-MP4 [Allendorf 1993, Ho 1985]. Valeurs expérimentales : première valeur expérimentale présentée au tableau 3.8.

S^{298K} J/mol/K	G3B3 Ce travail	G3B3 [Dang 2009]	Exp.
$SiCl_4$	79,3	79,3	79,0[c] ; 79,2[b]
$SiHCl_3$	75,18	75,2	74,9 [a,b]; 75,0[c]
SiH_4	48,9	48,9	48,8[b]; 48,9[c]
$SiCl_3$	76,7	76,6	75,6[e]; 76,0[a]
SiH_3	51,85	51,9	51,8 [b,d]
CH_3SiCl_3 Ired=11,4 amu.Bohr^2; $V_{torsion}$=1,7kcal/mol	84,0 (A.O.H.: 83,58)	83,5	83,9[b]; 83,9[a]
$SiCl_2$	67,54	67,5	67,2[a]; 67,3[d]
SiCl	57,08	57,1	56,8[a]; 56,8[b]
SiH_2Cl_2	68,63	68,7	68,3[c]; 68,5[a, b]
SiHCl	60,15	60,1	60,0[d]

Tableau 3.9 : Entropies à 298K des molécules siliciées prises en compte

[a] : [JANAF 1998], [b] : [Cox 1989] ; [c] : [Lide 1997]; [d]: [Gurvich 1989]

La figure 3.9 présente l'histogramme des écarts entre les enthalpies de formation théoriques (nos résultats et ceux de Ho et Allendorf) et expérimentales (celles présentées tableau 3.8 qui permettent la meilleure correspondance avec nos résultats). Les erreurs sont plus dispersées pour ce système que pour les deux systèmes précédents, mais restent acceptables compte tenu des incertitudes expérimentales. Si l'on fait abstraction de BCl_3 et SiH_4, qui servent de références aux corrections BAC de la méthode BAC-MP4, la méthode G3B3 réalise en moyenne de meilleures prédictions (ΔE_{moy}=2,07 kcal/mol) que la méthode BAC-MP4 (ΔE_{moy}=2,92 kcal/mol). Le tableau 3.9 présente les entropies que nous avons calculées, celles présentées dans l'étude de Zeng [Zeng 2008], et les valeurs expérimentales. L'accord entre théorie et expérience est excellent pour toutes les espèces ; on remarque que l'entropie du MTS est mieux prévue par la méthode 1DHR (notre étude) que par l'approximation harmonique. Par ailleurs, SiCl est la seule molécule pour laquelle il a été nécessaire de considérer le premier niveau électronique excité pour obtenir un bon résultat. Les deux paramètres nécessaires, énergie et dégénérescence (E_1=0,276 kcal/mol, g=2), sont directement issus de l'étude de Zeng [Zeng 2008]. Ce mode excité contribue pour près d'1cal/mol/K à l'entropie à 298K.

3.3 Calculs d'équilibre thermodynamique à l'échelle du procédé

Nous présentons dans cette partie les états d'équilibre thermodynamique en phase gazeuse, calculés avec le logiciel Cantera [Goodwin 2007], en prenant en compte les espèces étudiées précédemment. On souhaite notamment mettre en avant les voies chimiques susceptibles d'être les plus influentes dans la CVD de carbure B/C et Si/B/C. Dans un premier temps, on réalise l'étude du système B/Cl/H, tout d'abord à partir d'une stœchiométrie B/3Cl/10H représentative des applications CVD (BCl_3+5H_2), et ensuite pour des stœchiométries B/2Cl et B/2Cl/H, propices à la nucléation homogène [Davan 1985]. Dans un second temps, on s'intéresse au système $BCl_3/H_2/CH_4$. Cette étude est relativement semblable à celle de Zeng [Zeng 2008], cependant nos travaux considèrent en plus les espèces C_2H_i ($2 \leq i \leq 6$) tout en se restreignant à l'étude de la phase gazeuse. Enfin nous terminons ce chapitre par le système BCl_3/MTS/H_2. A notre connaissance, notre étude constitue pour ce cas la première à être réalisée à partir de données thermodynamiques théoriques, intégrant notamment les carboranes et clusters précédemment étudiés.

3.3.1 Système B/Cl/H

La figure 3.10 présente les fractions molaires des molécules majoritaires du système B/Cl/H à l'équilibre thermodynamique, à P=12kPa et une stoechiométrie B/3Cl/10H, conditions représentatives du procédé CVD BCl_3+5H_2. A T<600K le gaz est composé de BCl_3 et H_2 (les précurseurs pour nos études CVD). Lorsque la température augmente, BCl_3 et H_2 sont consommés pour produire $BHCl_2$ et HCl, et dans une moindre mesure BH_2Cl puis BH_3. On remarque que les productions de $BHCl_2$ et HCl sont très similaires, HCl est légèrement plus présente aux hautes températures car elle accompagne la production de BH_2Cl.

Ces résultats permettent de suggérer un premier mécanisme homogène, basé sur 3 réactions moléculaires :

1) $BCl_3+H_2 \leftrightarrow BHCl_2+HCl$
2) $BHCl_2+H_2 \leftrightarrow BH_2Cl+HCl$
3) $BH_2Cl+H_2 \leftrightarrow BH_3+HCl$

Ces réactions ont déjà été étudiées théoriquement par Lengyel [Lengyel 2000] au niveau B3Lyp/6-31G(2d,p) dans le cadre du dépôt CVD de silicium dopé au Bore.

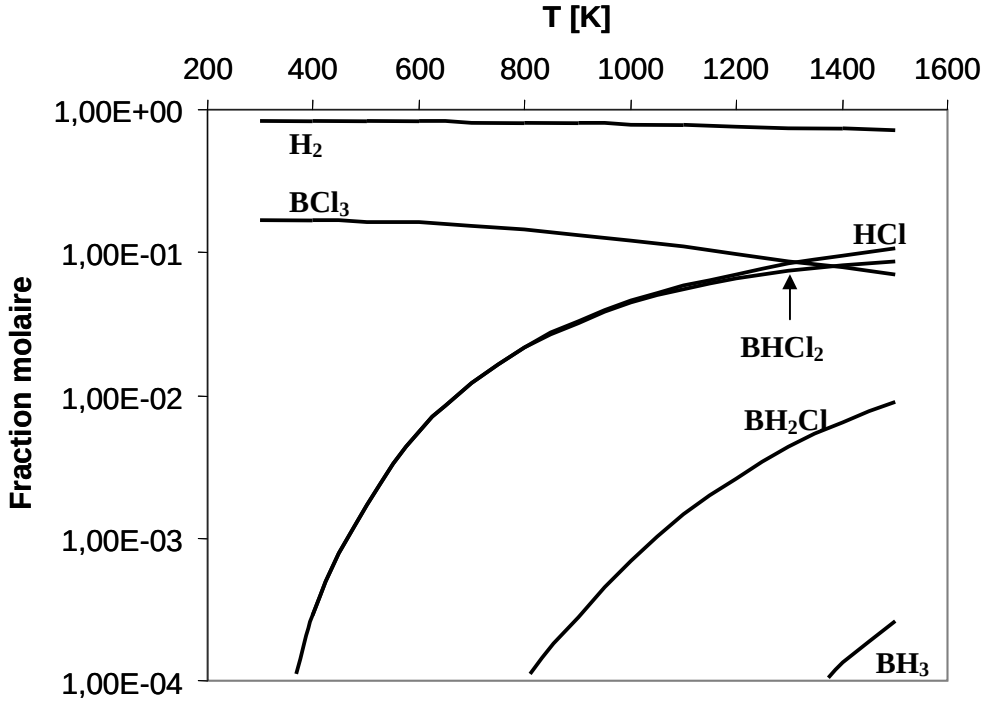


Figure 3.10 : Fraction molaire à l'équilibre thermodynamique des molécules BH_iCl_j (i+j=3), H_2, HCl. P=12kPa, [B : Cl : H]=[1:3:10] (BCl_3+5H_2)

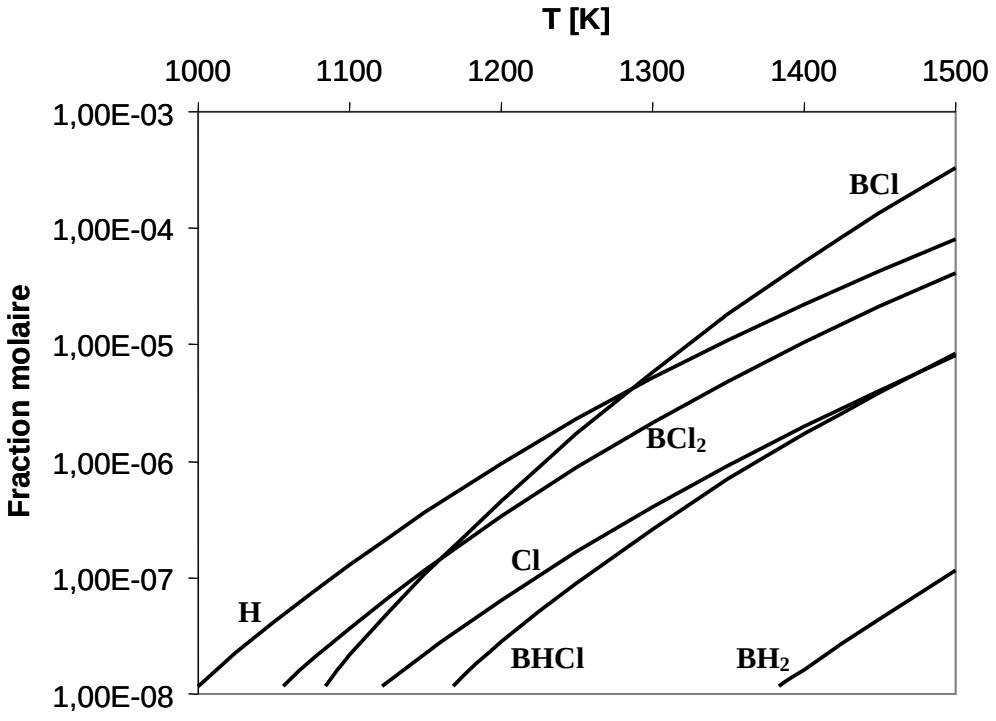


Figure 3.11 : Fraction molaire à l'équilibre thermodynamique des radicaux possédant au plus un atome de bore. P=12kPa, [B:Cl:H]=[1:3:10] (BCl_3+5H_2)

Les énergies d'activation calculées, respectivement 43,2, 38,4 et 31,2kcal/mol pour les réactions 1, 2, 3 [Harris 1998], permettent de présager une activation à des températures modérées (de l'ordre de 800K) de la transformation, en accord avec les conclusions expérimentales [Berjonneau 2006]. Cependant, comme nous l'avons présenté au chapitre 2, le niveau de théorie utilisé peut être insuffisant pour les calculs d'énergie électronique. Nous réalisons donc une étude de ces réactions à un niveau de théorie plus fin dans le prochain chapitre.

La fraction molaire à l'équilibre thermodynamique des espèces radicalaires à un atome de bore est présentée figure 3.11, mais les espèces BH et B ne sont pas représentées car leurs fractions molaires sont inférieures à 10^{-8}. Deux conclusions sont tirées au vue des figures 3.10 et 3.11 : (i) jusqu'à 1500K ce sont les espèces BCl_3 et $BHCl_2$ qui constituent l'essentiel de la phase gazeuse, (ii) les principales espèces radicalaires sont BCl, BCl_2, BHCl, H et Cl. L'équipe de Harris [Harris 1998] a déjà obtenu des valeurs cinétiques pour une trentaine de réactions radicalaires; cependant, des voies de réaction essentielles n'ont pas été considérées. Leur étude est réalisée dans le chapitre 4.

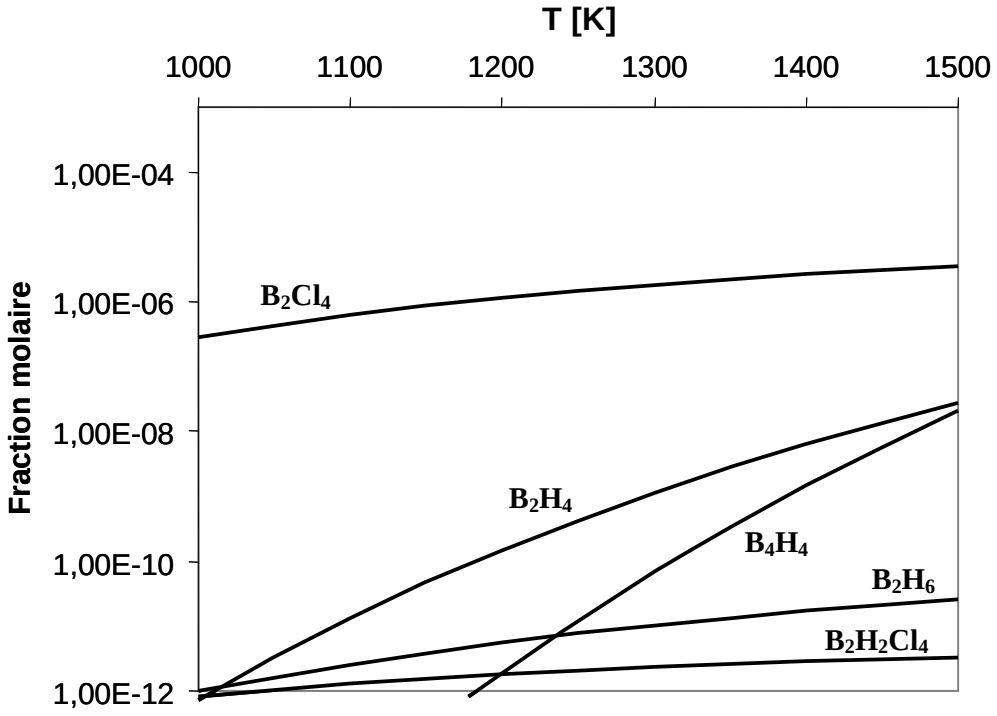


Figure 3.12 : Fractions molaires à l'équilibre thermodynamique des di borures. P=12kPa, [B:Cl:H]=[1:3:10] (BCl_3+5H_2)

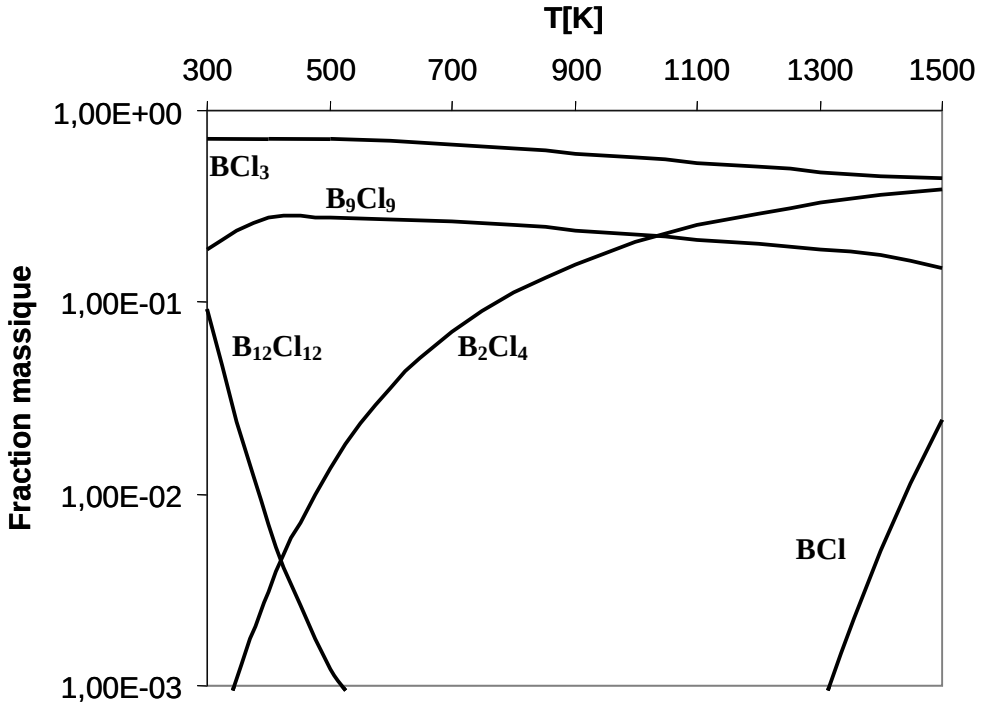


Figure 3.13 : Fraction massique à l'équilibre thermodynamique des espèces les plus présentes. P=12kPa, [B:Cl]=[1:2]

La figure 3.12 présente les fractions molaires des boranes substitués à deux atomes de bore ou plus. Hormis B_2Cl_4, toutes les autres espèces sont produites en quantités négligeables. Comme il a déjà été constaté dans l'étude de Zeng [Zeng 2008], les $B_2H_iCl_j$ (non considérées dans notre étude) apparaissent d'autant plus favorisés qu'ils sont chlorés : les espèces B_2HCl_3, $B_2H_2Cl_2$, B_2H_3Cl s'insèrent dans l'ordre entre B_2Cl_4 et B_2H_4 pour un mélange initial $BCl_3/CH_4/H_2$.

Avant d'étudier le système $BCl_3+CH_4+4H_2$, nous présentons brièvement le cas de la stœchiométrie B/2Cl, connue pour être favorable à la formation de cluster B_nCl_n ($8<n<12$) [Davan 1985]. La figure 3.13 présente les états d'équilibre à 12 kPa, qui confirment la tendance à la nucléation homogène: on observe la production de B_9Cl_9 à toutes les températures, et de $B_{12}Cl_{12}$ à basse température. Même si cette étude est très rudimentaire, elle montre le caractère favorable des clusters B_nCl_n pour la stoechiométrie B/2Cl. Les résultats sont cohérents avec l'étude expérimentale de Davan et Morrison [Davan 1985] qui analysent la formation des clusters issus de BCl_2 en fonction de la température. Ils observent bien la production à basse température de $B_{12}Cl_{12}$ ($T<400K$), et de B_9Cl_9 à plus hautes températures. Ce dernier devient le seul représentant des clusters à 750K, température maximale de leur étude.

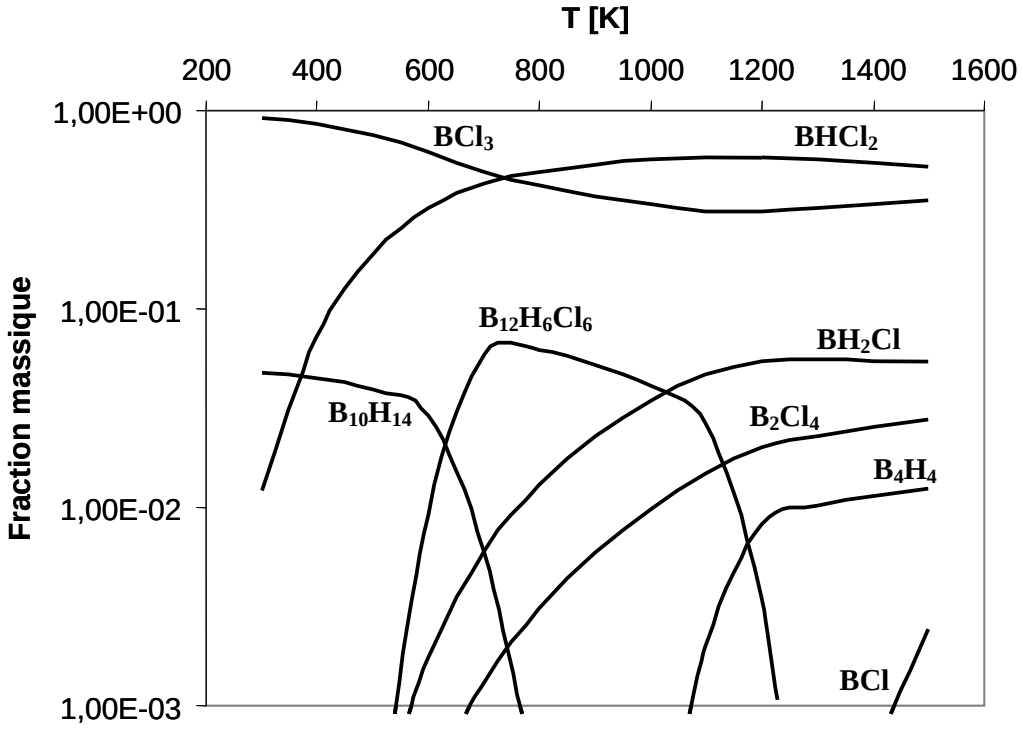


Figure 3.14 : Fraction massique à l'équilibre thermodynamique des espèces les plus présentes. P=12kPa, [B:Cl:H]=[1:2:2]

Il est aussi intéressant d'évaluer la compétition entre la formation de clusters hydrogénés ou chlorés en ajoutant à la stoechiométrie B/2Cl une molécule d'hydrogène. L'état d'équilibre est présenté figure 3.14, il montre clairement que ce sont les clusters hydrogénés qui sont privilégiés, les molécules B_9Cl_9 et $B_{12}Cl_{12}$ n'étant formées qu'à des proportions inférieures à 10^{-9}. A basse température le decaborane représente près d'un dixième de la masse de la phase gazeuse. Il est remplacé par le cluster $B_{12}H_6Cl_6$ à partir de 600K, qui disparaît à sont tour vers 1100K pour laisser place à B_4H_4 et B_2Cl_4. Ces résultats suggèrent un comportement complexe de la phase gazeuse, qui jusqu'à plus de 1000K favorise la formation de gros clusters. En particulier, la production importante de $B_{12}H_6Cl_6$ traduit probablement le caractère stable des boranes substitués.

Bien que notre objectif ne soit pas de traiter de la problématique de nucléation en phase homogène, nous avons cependant montré l'importance du rapport Cl/B sur le type de comportement chimique attendu. Un rapport égal à 2 favorise la nucléation en phase homogène, alors qu'un rapport de 3 privilégie une chimie entres petites espèces.

3.3.2 Ajout des espèces carbonées

L'ajout de CH_4 comme précurseur à la phase gazeuse permet de considérer le cas concret de la CVD du Carbure de Bore. L'étude de l'équilibre thermodynamique est réalisée en fonction de la température, à faible pression (12kPa), pour un mélange BCl_3+CH_4+4H_2. Les fractions molaires des espèces majoritaires sont présentées figure 3.15. Le comportement est relativement semblable à celui des systèmes CH_4+H_2 et BCl_3+H_2 pris séparément : consommation dès les basses températures de BCl_3 associée aux productions de $BHCl_2$ et BH_2Cl, et consommation de CH_4 pour produire C_2H_2 et C_2H_4. On observe cependant la production importante de BCl_2CH_3 qui devient la principale espèce carbonée produite à basse température (en accord avec l'étude de Zeng [Zeng 2008]). La fraction molaire des autres carboranes est présentée figure 3.16. La formation en très faible quantité de BCl_2CH_2Cl traduit le caractère défavorable des liaisons C-Cl. Plus généralement, la molécule chloro-carbonée la plus présente est CH_3Cl, mais sa fraction molaire ne dépasse pas 10^{-5} dans les conditions étudiées (figure 3.15).

La proportion des espèces radicalaires ou insaturées à l'équilibre thermodynamique (en englobant toutefois C_2H_6 et en omettant BCl_2CH_2) est présentée figure 3.17 pour les espèces carbonées et figure 3.18 pour les espèces borées.

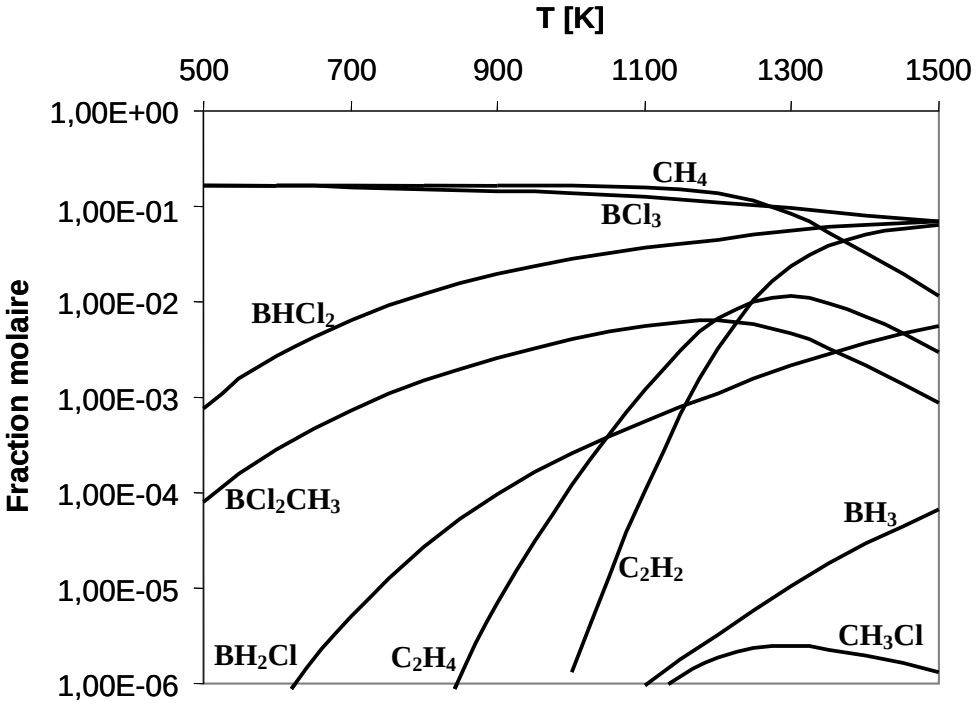


Figure 3.15 : Fraction molaire à l'équilibre thermodynamique des espèces principales.

P=12kPa, [B:C:Cl:H]=[1:1:3:12] (BCl_3+4H_2+CH_4)

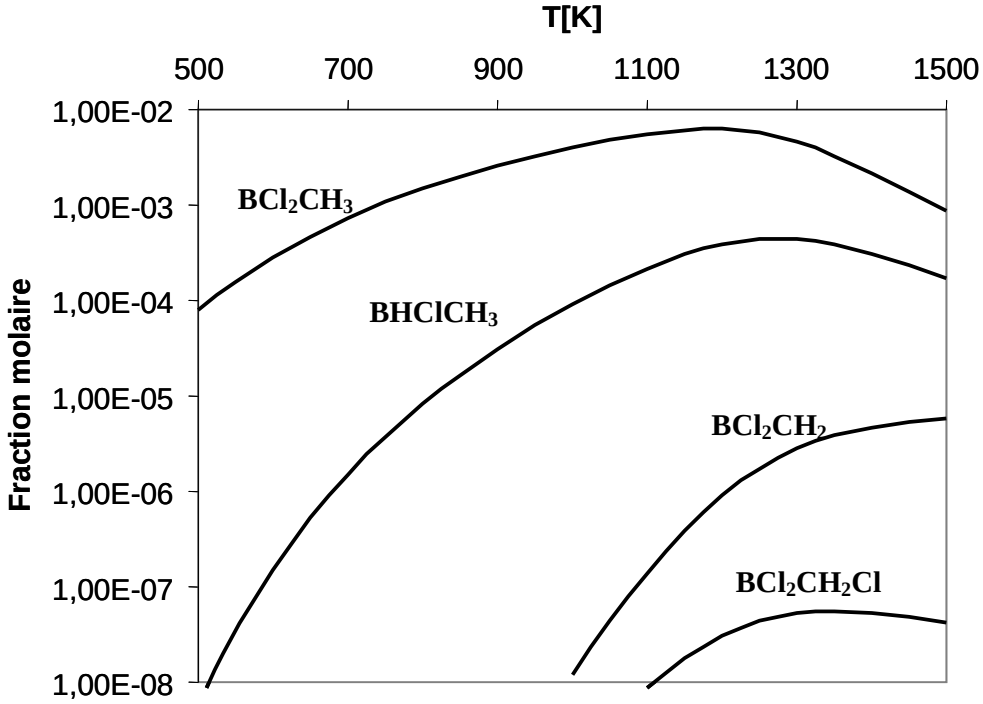


Figure 3.16 : Fraction molaire à l'équilibre thermodynamique des carboranes principaux

[B:C:Cl:H]=[1:1:3:12] (BCl_3+4H_2+CH_4)

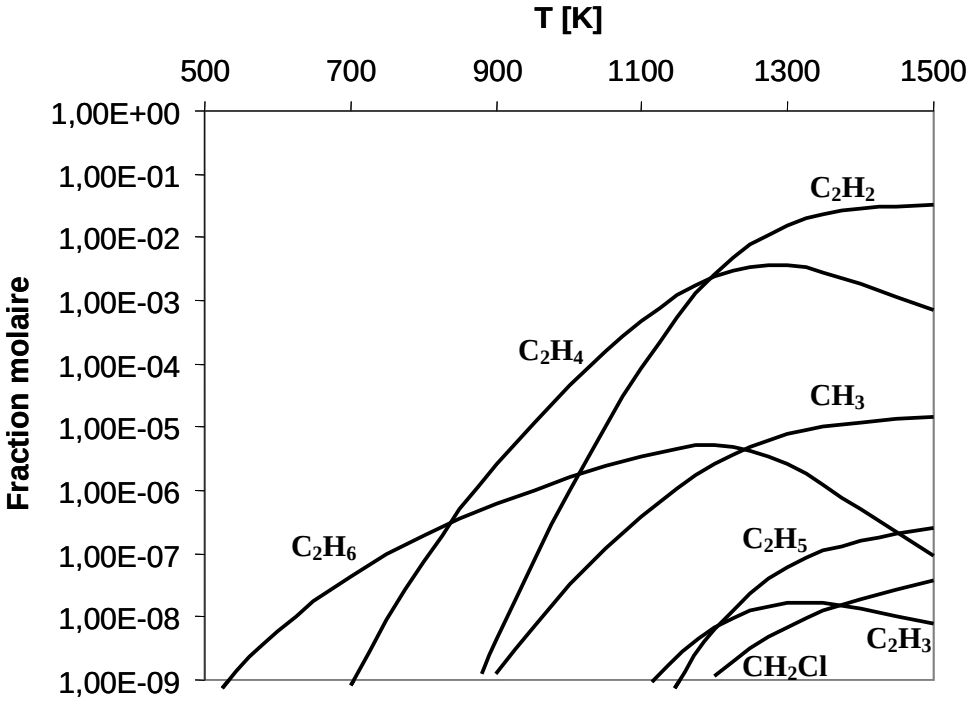


Figure 3.17 : Fraction molaire des principales espèces carbonées à l'équilibre thermodynamique.

P=12kPa, [B:C:Cl:H]=[1:1:3:12] (BCl_3+$4H_2$+CH_4)

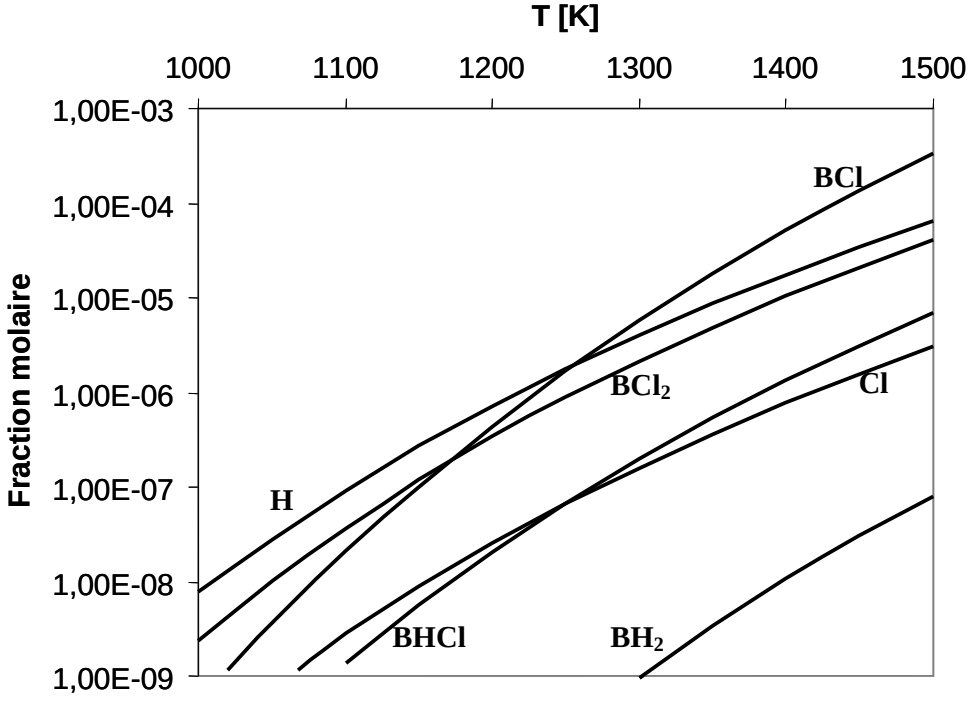


Figure 3.18 : Fraction molaire des espèces radicalaires borées à l'équilibre thermodynamique.

P=12kPa, [B:C:Cl:H]=[1:1:3:12] (BCl_3+$4H_2$+CH_4)

Concernant les espèces carbonées, on retrouve un comportement semblable au système CH_4/H_2 : production de C_2H_2, C_2H_4 et CH_3, (responsables entre autre du dépôt CVD de pyrocarbone [Lacroix 2009 ; Mouchon 2004]). De même, on observe sur la figure 3.18 un comportement du système BCl_3/H_2 faiblement affecté par la présence des espèces carbonées : on retrouve des états d'équilibre très similaires à ceux présentés figure 3.11, dans lesquels les radicaux principaux sont BCl_2, BCl, BHCl, H et Cl.

Le couplage thermodynamique des sous-systèmes boré et carboné n'est donc pas très important : il résulte principalement en la formation de BCl_2CH_3 (Methyl Dichloro Borane, MDB). Dans le chapitre 5 on étudie deux réactions permettant sa formation et mettant en jeu les principales espèces présentent à l'équilibre: (i) $BCl_3+CH_4 \leftrightarrow BCl_2CH_3+HCl$ et (ii) $BHCl_2+CH_4 \leftrightarrow BCl_2CH_3+H_2$. Il peut aussi exister un couplage 'réactionnel' à l'origine de nouvelles voies de transformation, et permettant une maturation plus rapide du gaz. L'étude de Becker [Becker 1998] montre que l'étape cinétiquement limitante à la formation des espèces en C_2 à partir du méthane est la formation de C_2H_6. Nous étudions donc dans le chapitre 5 la réaction $BCl_2CH_3+CH_4 \leftrightarrow C_2H_6+BHCl_2$, susceptible de permettre une formation plus facile des espèces en C_2.

3.3.3 Ajout des espèces siliciées

L'étude de l'état d'équilibre thermodynamique est maintenant réalisée pour le cas de la CVD à partir d'un mélange $MTS+BCl_3+4H_2$. Les figures 3.19 et 3.20 présentent les fractions molaires des espèces, respectivement majoritaires et minoritaires, en fonction de la température à 12kPa. Le comportement est très différent de celui observé pour le précédent système : davantage d'espèces apparaissent et l'évolution de leur concentration est plus complexe. De plus, alors que dans le système $BCl_3/CH_4/H_2$ les précurseurs sont les espèces majoritaires à l'équilibre thermodynamique, on constate que dans le système $MTS/BCl_3/4H_2$ le MTS est très largement consommé. A partir des précurseurs mentionnés, la force thermodynamique homogène associée au dépôt CVD de carbure boro-silicié est donc beaucoup plus importante que celle associée au dépôt de carbure de bore.

On distingue sur la figure 3.19 deux régimes suivant la température, avec une transition à environ 1200K. A plus basse température, la décomposition du MTS est associée à la formation de CH_4 et $SiCl_4$, et dans une moindre mesure à $SiHCl_3$. Les atomes de chlore nécessaires à la transformation sont fournis par BCl_3 qui est beaucoup plus consommée que dans le cas du système $BCl_3/CH_4/H_2$.

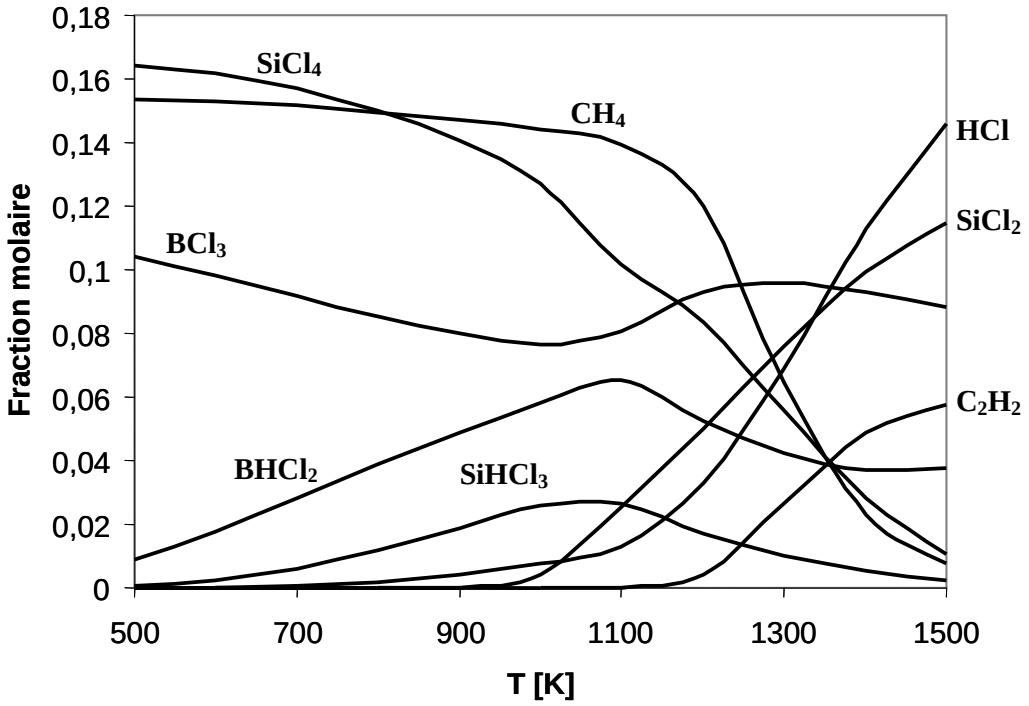


Figure 3.19 : Fractions molaires des espèces de fractions molaires supérieures à 0.01

P=12kPa, [B:Si:C:Cl:H]=[1:1:1:6:11] (BCl_3+4H_2+MTS)

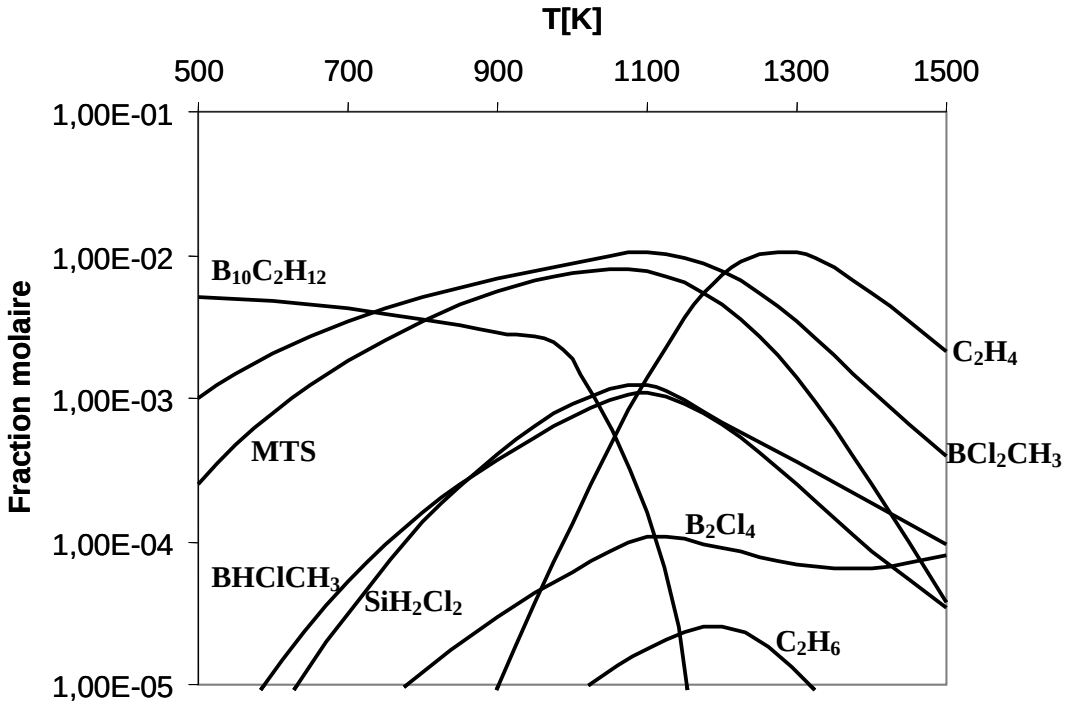


Figure 3.20 : Fractions molaires des espèces de fractions molaires comprises entre 10^{-4} et 10^{-1}

P=12kPa, [B:Si:C:Cl:H]=[1:1:1:6:11] (BCl_3+4H_2+MTS)

Le bore étant « forcé » d'éliminer des atomes de chlore, les espèces $BHCl_2$, BH_2Cl et BCl_2CH_3 sont formées en quantité plus importante. Par ailleurs, on remarque aussi la production très importante du carborane $B_{10}C_2H_{12}$ à T<1000K (figure 3.20), traduisant une nucléation homogène favorisée dans ces conditions. Comme les procédés CVD se réalisent à des températures supérieures, la nucléation homogène doit posséder une influence relativement faible sur la transformation de la phase gazeuse. De ces résultats nous identifions deux réactions potentiellement importantes, car reliant les molécules très impliquées dans la transformation du gaz: (i) $MTS+BCl_3 \rightarrow BCl_2CH_3+SiCl_4$ et (ii) $MTS+BHCl_2 \rightarrow BCl_2CH_3+SiHCl_3$. Elles n'ont à notre connaissance jamais été envisagées auparavant, et leur caractérisation est réalisée dans le chapitre 5.

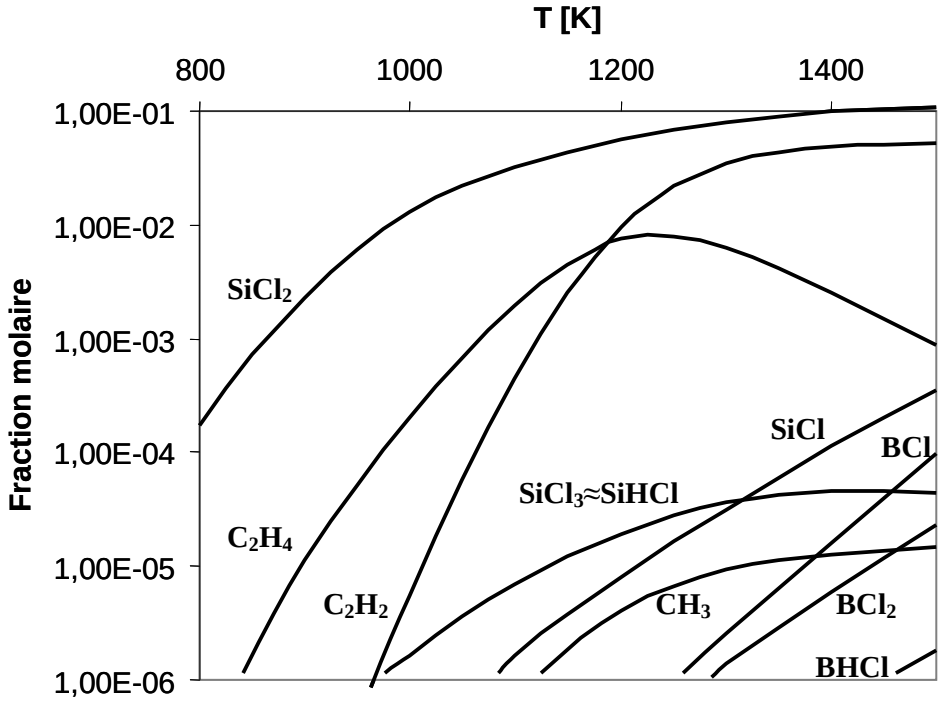


Figure 3.21 : Fraction molaire des principaux radicaux et espèces insaturées.
P=12kPa, [B:Si:C:Cl:H]=[1:1:1:6:11] (BCl_3+4H_2+MTS)

La fraction molaire des principales espèces radicalaires à l'équilibre thermodynamique est présentée figure 3.21. A plus de 1200K, CH_4 disparaît pour laisser place à C_2H_2 et C_2H_4 ; de même, $SiCl_4$ et $SiHCl_3$ laissent place à $SiCl_2$. Le comportement associé aux radicaux carbonés et borés est très similaire au système $BCl_3/CH_4/H_2$ et nous ne les commentons pas. Concernant le système silicié, les espèces $SiCl_3$, SiHCl et SiCl sont aussi produites, mais en quantités très inférieures à celle de $SiCl_2$. La production importante de $SiCl_2$ suggère d'envisager la présence de mécanismes permettant la réduction de $SiCl_4$. Dans ce contexte,

nous étudions dans le chapitre 5 la réaction $SiCl_4$+BCl_2→ $SiCl_3$+BCl_3. Dans le sens directe elle permet la réduction de $SiCl_4$ (pour les hautes températures), et dans le sens inverse elle permet la formation de $SiCl_4$ suite à la voie de décomposition la plus favorable du MTS (MTS→$SiCl_3$+CH_3) pour T<1200K [Osterheld 1994].

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons commencé par présenter les données thermodynamiques calculées pour les 49 espèces répertoriées dans le tableau 3.20. Ces données sont fournies en annexe C sous forme de polynômes NASA. La base de données contient les molécules que nous avons supposées être les plus importantes dans les procédés CVD : celles relatées dans les études similaires, les carboranes récemment identifiés par le groupe de Zeng [Zeng 2008], ainsi que 8 nouvelles espèces (4 diboranes et 4 clusters borés). Le calcul des énergies électroniques a été réalisé par la méthode G3B3, sauf pour les clusters B_9Cl_9, $B_{12}Cl_{12}$ et $B_{12}H_6Cl_6$ pour lesquels nous avons utilisé la méthode B3LYP/6-31G(d,p). Le calcul des entropies a été réalisé grâce aux méthodes présentées au chapitre 2, car nous avons notamment pris en compte spécifiquement les modes de torsion par la méthode 1DHR. Cet aspect constitue la principale différence entre nos méthodes de calcul et celles de Zeng, qui utilise l'approximation harmonique pour traiter tous les modes de vibration, y compris les torsions. Pour les espèces C_2H_6, C_2H_5 et CH_3SiCl_3, dont les entropies expérimentales sont disponibles et paraissent bien établies, la méthode 1DHR permet un très bon accord aux valeurs expérimentales : nous obtenons des erreurs respectives de 0, 0,22 et 0,1 cal/mol/K. L'amélioration est sensible, particulièrement pour C_2H_5, car l'approximation harmonique engendre des erreurs sur l'entropie respectivement de 0,35, 2,1 et 0,32 cal/mol/K. Pour B_2Cl_4, seule autre espèce à posséder un mode de torsion et des valeurs expérimentales de l'entropie, la différence entre les mesures reportées par le NIST (88.69cal/mol/K [NIST WebBook]) et Lide (85.37cal/mol/K [Lide 1997]) ne permet pas réellement de conclure sur l'apport de la méthode 1DHR ($S_{1DHR}^{298K}(B_2Cl_4) = 89{,}0\ cal/mol/K$). Par ailleurs, les carboranes de type BCH_iCl_j sont aussi concernés par un mode de torsion, mais aucune donnée expérimentale n'est disponible à notre connaissance. Nous avons montré que pour l'espèce BCl_2CH_3, et dans une moindre mesure pour $BHClCH_3$, l'approximation harmonique surestimait de manière importante l'entropie (de respectivement 2,9 et 0,8 cal/mol/K).

B/Cl/H	B_2	Clusters borées	C/Cl/H	Carboranes	Si/C/Cl/H
H_2	B_2Cl_4	$B_{12}Cl_{12}$	CH_4	BCl_2CH_3	$SiCl_4$
HCl	B_2HCl_4	B_9Cl_9	CH_3	BCl_2CH_2Cl	$SiHCl_3$
BCl_3	$B_2H_2Cl_4$	$B_{12}H_6Cl_6$ pol.	C_2H_2	BCl_2CHCl_2	SiH_4
BCl_2	B_2Cl_5	$B_{12}H_6Cl_6$ équ.	C_2H_3	BCl_2CH_2	$SiCl_3$
BCl	B_2Cl_6		C_2H_4	$BHClCH_3$	SiH_3
$BHCl_2$	B_2H_4		C_2H_5	$B_{10}C_2H_{12}$	CH_3SiCl_3
BH_2Cl	B_2H_5		C_2H_6		$SiCl_2$
BH_3	B_2H_6		CH_3Cl		SiCl
BHCl			$CHCl_3$		SiH_2Cl_2
BH_2			CCl_4		SiHCl
BH					

Tableau 3.20: Liste des espèces étudiées théoriquement dans ce chapitre

Par comparaison avec les enthalpies expérimentales et théoriques disponibles, nous avons montré que nos calculs aboutissent à des résultats qui font partie des plus précis pour ce type d'étude. La figure 3.22 rassemble les histogrammes des erreurs d'enthalpies présentés dans ce chapitre (figure 3.1, 3.7 et 3.9) pour les méthodes de calcul G3B3, BAC - MP4 et G2. Les erreurs moyennes pour les méthodes G3B3 (nos résultats), G2 et BAC-MP4 sont respectivement de 1,5, 1,8 et 2,6kcal/mol. Nous ne présentons pas les erreurs associées aux résultats G3B3 de l'étude de Zeng [Zeng 2008] car les enthalpies présentées sont très similaires à nos valeurs. La méthode BAC-MP4 produit les moins bonnes prévisions alors que quatre des espèces (BCl_3, BH_3, SiH_4 et $SiCl_4$) servent de références aux corrections empiriques BAC (erreur nulle pour ces molécules). La méthode G2 réalise des prédictions d'une précision similaire à celles de la méthode G3B3. Cependant, nous n'avons pas trouvé d'étude au niveau G2 sur les molécules du système Si/C/Cl/H alors qu'elles sont à l'origine des plus grosses différences (sans les considérer, l'erreur moyenne au niveau G3B3 est de 1,2 kcal/mol). De plus, la méthode G2 produit des erreurs importantes sur les enthalpies de dissociation des espèces BCl_3 et $BHCl_2$ (respectivement de 4,14kcal/mol et 2,76 kcal/mol) alors qu'elles sont primordiales pour les conditions CVD étudiées. Au niveau G3B3 les différences les plus importantes entre valeurs théoriques et expérimentales concernent les espèces MTS et BCl_2. Comme aucune des méthodes de calcul *ab initio* ne permet réellement une meilleure correspondance, nous suggérons que les valeurs expérimentales de ces espèces seraient à reconsidérer.

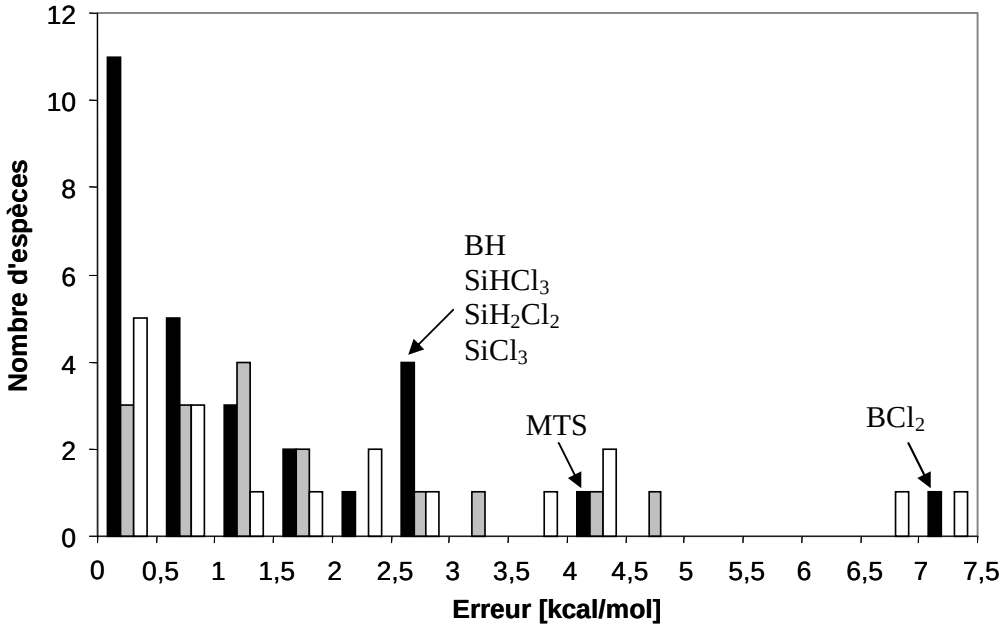


Figure 3.22 : Histogramme des écarts entre enthalpies théoriques et expérimentales des molécules étudiées.
Valeurs expérimentales utilisées: c.f. figure 3.1, 3.7 et 3.9. En noir : G3B3 (ce travail).
En blanc BAC-MP4, B/Cl/H [Allendorf 1994], Si/Cl/H : [Ho 1985], MTS :[Allendorf 1993]
En gris G2, B/Cl/H : [Schlegel 1994], C/Cl/H : [Curtiss 1997].

Les données thermodynamiques obtenues ont permis l'étude des états d'équilibre thermodynamique pour plusieurs situations de CVD, notamment celles associées au dépôt de carbure de bore et de carbure boro-siliciée. Pour le cas du dépôt de carbure de bore à partir d'un mélange $CH_4/BCl_3/H_2$, nous avons montré que le couplage des systèmes CH_4+H_2 et BCl_3+H_2 était d'un point de vue thermodynamique assez faible. D'un côté, on observe le comportement classique de la décomposition du méthane, avec principalement la production à haute température de CH_3, C_2H_4 et C_2H_2. De l'autre côté, le sous système BCl_3+H_2 amène à la production des molécules $BHCl_2$, BH_2Cl, HCl et des radicaux H, Cl, BCl_2 et BCl. Le couplage se résume à la formation de l'espèce BCl_2CH_3, déjà identifiée dans l'étude de Zeng [Zeng 2008] comme produit principal à l'équilibre thermodynamique. Cependant, l'interaction des systèmes carboné et boré peut aussi se traduire par des voies de réaction homogène nouvelles, catalysant éventuellement la formation de certaines espèces. Le système $MTS+BCl_3+H_2$ présente un comportement plus complexe. Le MTS est presque totalement consommé au profit de $SiCl_4$ et CH_4 à basse température, et $SiCl_2$ et C_2H_2 à plus haute température. Les espèces borées accompagnent la transformation en fournissant les atomes de chlore nécessaires, et à basse température l'élimination des atomes de chlore de BCl_3 conduit à une formation importante de $BHCl_2$ et BCl_2CH_3.

Les principales conclusions tirées pour les sous système BCl_3/H_2, $BCl_3/CH_4/H_2$ et $MTS/BCl_3/H_2$, ainsi que les réactions étudiées dans les deux prochains chapitres, sont présentées au tableau 3.21.

Système	Conclusions principales	Réactions étudiées
BCl_3/H_2	Chimie entre petites espèces (0 ou 1 atome de bore) Radicaux principaux: BCl_2, BHCl, H, Cl, BCl	<u>Réactions moléculaires :</u> Chapitre 4 $BH_iCl_j+H_2 \rightarrow BH_iCl_j+HCl$ <u>Réactions radicalaires :</u> Chapitre 4 Formation de BCl_2, BHCl, H, Cl, BCl
$BCl_3/CH_4/H_2$	Comportement à l'équilibre similaire à ceux de BCl_3/H_2 + CH_4/H_2 Production de C_2H_2, C_2H_4 et CH_3 Formation du MDB Formation des CH_iCl_j *a priori* négligeable Voies de catalyse éventuelles	<u>Formation du MDB :</u> Chapitre 5 $BCl_3+CH_4 \leftrightarrow BCl_2CH_3+HCl$ $BHCl_2+CH_4 \leftrightarrow BCl_2CH_3+H_2$ <u>Voie de catalyse de formation de C_2H_6 :</u> Chapitre 5 $BCl_2CH_3+CH_4 \leftrightarrow C_2H_6+BHCl_2$
$MTS/BCl_3/CH_4$	Comportement complexe, disparition du MTS T<1100K: formation de $SiCl_4$, $SiHCl_3$ et CH_4 Déchloration "forte" du bore T>1100K: formation de $SiCl_2$ et des radicaux borés et carbonés.	<u>Réactions moléculaires:</u> Chapitre 5 $MTS+BCl_3 \rightarrow BCl_2CH_3+SiCl_4$ $MTS+BHCl_2 \rightarrow BCl_2CH_3+SiHCl_3$ <u>Réaction radicalaire:</u> Chapitre 5 $SiCl_4+BCl_2 \rightarrow SiCl_3+BCl_3$

Tableau 3.21 : Principales conclusions et réactions étudiées dans les chapitres 4 et 5.

Chapitre 4 : Etude des réactions élémentaires en phase gazeuse du système B/Cl/H

4.1 Présentation des réactions _____ 148

4.2 Mécanisme moléculaire_____ 151

4.3 Réactions radicalaires : étude détaillée du système B/3Cl/H _____ 154

4.3.1 Introduction _____ 154

4.3.2 Etude de la réaction d'addition BCl_3+H→$BHCl_3$ _____ 159

4.3.3 De $BHCl_3$ à $BHCl_2$+Cl :
quel état de transition, quelle coordonnée de réaction ? _____ 167

4.3.4 De $BHCl_3$ à BCl_2+HCl :
problématique de la bifurcation d'une vallée réactionnelle _____ 192

4.3.5 Et l'abstraction directe ? _____ 205

4.3.6 Discussion des résultats_____ 206

4.4 Mécanisme global _____ 208

4.1 Présentation des réactions

Dans ce chapitre on présente l'étude du système réactionnel issu de l'évolution d'un mélange BCl_3+H_2. Malgré son rôle majeur dans des procédés chimiques tels que la CVD de carbures B/C et Si/B/C, peu d'études se sont réellement intéressées au mécanisme réactionnel homogène mis en jeu. Parmi celles-ci, nous n'avons identifié que deux articles présentant des mécanismes réactionnels avec leurs données cinétiques sur lesquels baser notre étude [Lengyel 2000, Harris 1998].

L'étude théorique de Lengyel [Lengyel 2000] présente les vitesses des 3 réactions moléculaires $BH_iCl_{3-i}+H_2 \rightarrow BH_{i+1}Cl_{2-i}+HCl$ ($0 \leq i < 3$) calculées au niveau B3Lyp/6-31G(2d,p). La réaction $BCl_3+H_2 \rightarrow BHCl_2+HCl$ (i=0) est par ailleurs mise en avant dans les études expérimentales pour expliquer la disparition de BCl_3 dès les basses températures [Berjonneau 2006, Karaman 2006]. L'étude de ces 3 réactions moléculaires est reprise dans nos travaux au niveau de théorie G3B3 car les calculs DFT réalisés par Lengyel peuvent s'avérer trop imprécis (voir chapitre 3.2.1.a), et aucune validation expérimentale ou théorique des taux de réaction calculés n'est réalisée. Ce travail est le sujet de la première partie de ce chapitre. Il ne présente pas de difficultés théoriques particulières et illustre le cas de réactions chimiques pouvant se traiter simplement grâce à la théorie de l'état de transition.

L'étude théorique de Harris [Harris 1998] présente d'un autre côté un mécanisme réactionnel B/Cl/H uniquement basé sur des réactions radicalaires. Les énergies électroniques sont obtenues au niveau de théorie G2, et les vitesses de 31 réactions (19 bimoléculaires et 12 unimoléculaires) sont calculées grâce aux théories TST et RRKM dans l'approximation harmonique. Des simulations de cinétique chimique ont été entreprises (avec un modèle de four 0D), et l'étude des flux réactionnels conclut notamment au rôle activateur de la réaction d'abstraction directe $BCl_3+H \rightarrow BCl_2+HCl$. Cependant, pour cette réaction, l'énergie d'activation théorique (25.1 kcal/mol) et l'énergie d'activation expérimentale présentée par Jourdain [Jourdain 1981] (2.7 kcal/mol) sont en fort désaccord. Une étude théorique plus récente [Zhang 2003], utilisant de multiples méthodes de haut niveau, s'est focalisée sur la réaction $BCl_3+H \rightarrow BCl_2+HCl$, sans obtenir une meilleure correspondance à l'expérience. En 2005 une nouvelle piste a été ouverte par les travaux de Qi [Qi 2006]. A partir de dynamique moléculaire *ab initio* est proposé un chemin d'addition élimination de basse énergie, basé sur un intermédiaire $BHCl_3$ tétraédrique. Néanmoins, aucune donnée cinétique n'est fournie.

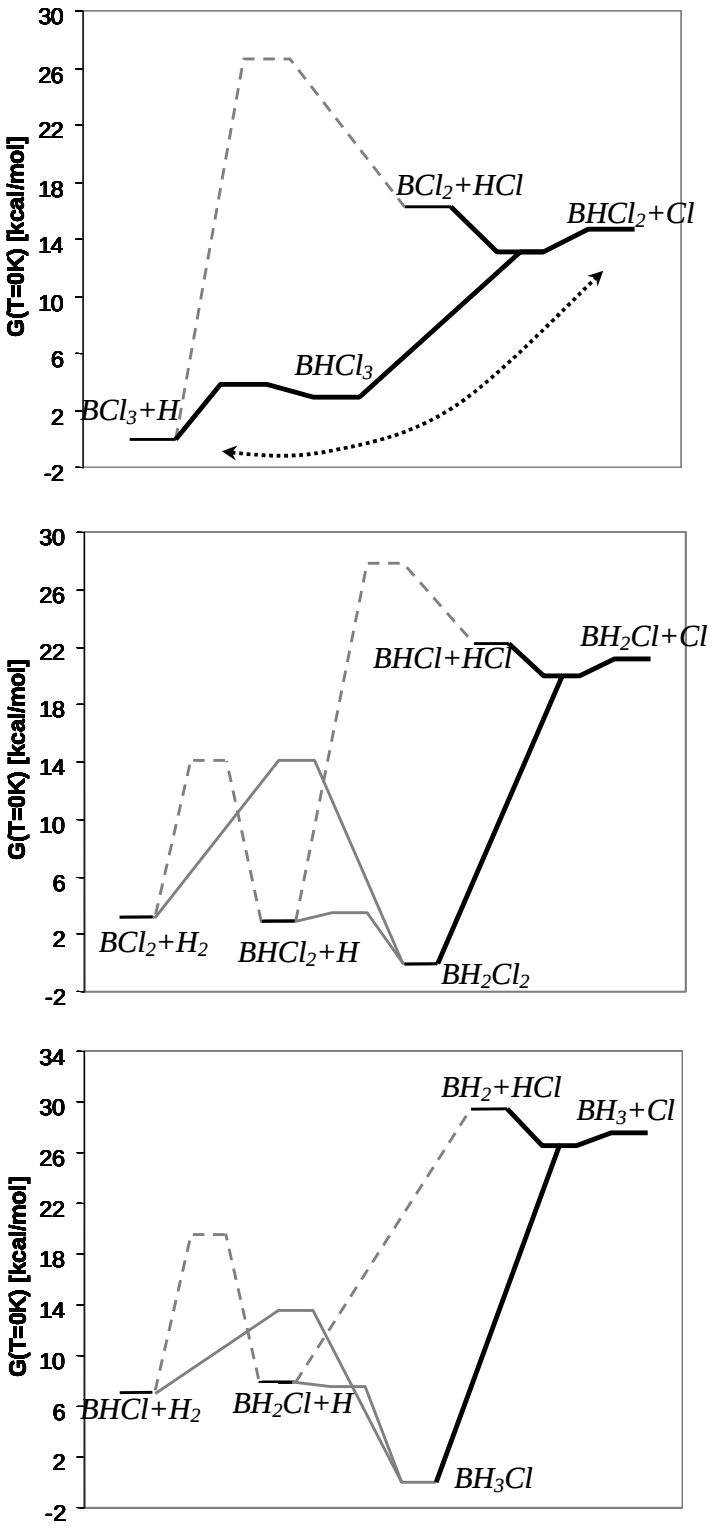


Figure 4.1 : SEP (+ZPE) calculée au niveau G3B3 des sous système B/3Cl/H (a), B/2Cl/2H (b), B/Cl/3H (c). Lignes grises : mécanismes d'addition-élimination de Harris [Harris 1998]. Tirets : mécanismes d'abstraction direct de Harris. Flèche pointillée : voie observée par Qi [Qi 2006]. Lignes noires : nos travaux.

Des complexes similaires BH_2Cl_2, BH_3Cl et BH_4 ont été pris en compte dans l'étude de Harris, mais ces derniers ne concernent que les voies d'addition-élimination de type $H+BHX_2 \rightarrow BH_2X_2 \rightarrow BX_2+H_2$ ($X_2=H_2/HCl/Cl_2$).

Pour illustrer les objectifs de la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons figure 4.1 les diagrammes énergétiques des 3 sous systèmes B/3Cl/H, B/2Cl/2H et B/Cl/3H que nous avons recalculés au niveau G3B3. Les voies de réaction étudiées par Harris sont indiquées par les lignes grises (tiretées pour les réactions d'abstraction directe et continues pour celles d'addition-élimination), et la voie d'addition-élimination dans le système B/3Cl/H observée par le groupe de Qi est représentée par la flèche pointillée. Ce mécanisme d'addition élimination nous a motivé à mener une étude des chemins de dissociation de l'atome de chlore depuis les molécules sp^3 (BH_iCl_{4-i}, $0<i<4$) dans les trois sous-systèmes. Cela nous permet de proposer un mécanisme réactionnel complétant celui de Harris, énergétiquement favorable, et similaire pour les trois sous systèmes (lignes noires épaisses figure 4.1). On voit notamment que la dissociation des BX_2HCl peut conduire soit à BX_2+HCl ou à BHX_2+Cl.

On réalise d'ores et déjà l'importance de ces réactions qui permettent l'abstraction d'un atome de chlore du bore avec des énergies d'activation en général très inférieures à la voie d'abstraction directe. Les mécanismes mis en jeu sont complexes car (i) ils ne présentent pas d'état de transition au sens de la TST (énergie supérieure à la fois aux réactifs et aux produits) et (ii) ils font intervenir plusieurs complexes stabilisés ainsi que des embranchements de voies réactionnelles. Leur étude, présentée section 4.3, constitue donc une part importante de ce chapitre. En particulier, nous avons focalisé nos efforts sur le système B/3Cl/H. Il est le plus important d'une part d'un point de vue cinétique car il contient la réaction d'initiation radicalaire, et d'autre part d'un point de vue thermodynamique car il implique les couples molécule – radical les plus présents à l'équilibre thermodynamique (BCl_3+H, $BHCl_2+Cl$, BCl_2+HCl). Par ailleurs la réaction $BCl_3+H \rightarrow BCl_2+HCl$ est l'une des deux seules réactions dont le taux de réaction expérimentale est disponible, et pour l'instant inexpliqué théoriquement. Nous abordons ce problème par une approche statistique basée sur une hyper surface d'énergie potentielle (HSEP) à trois dimensions. Cette dernière est complétée par une approche basée sur la dynamique moléculaire *ab initio*.

Le chapitre se termine avec la présentation du mécanisme global B/Cl/H considéré, qui est composé des trois réactions moléculaires réétudiées, des 10 nouvelles réactions radicalaires caractérisées à partir des résultats obtenus sur le système B/3Cl/H, et des 29 réactions radicalaires présentées par Harris.

4.2 Mécanisme moléculaire

Le mécanisme moléculaire regroupe trois réactions :

(1) $BCl_3+H_2 \rightarrow BHCl_2+HCl$

(2) $BHCl_2+H_2 \rightarrow BH_2Cl+HCl$

(3) $BH_2Cl+H_2 \rightarrow BH_3+HCl$

Les trois états de transition compacts sont présentés figure 4.2. On constate que le dihydrogène vient s'insérer dans une liaison bore chlore, un hydrogène réalisant une liaison avec le bore, et le second avec le chlore. Ces états de transition ne possèdent pas de modes propres de rotation interne, et le calcul des fonctions de partition de vibration peut donc être réalisé dans l'approximation d'oscillateurs harmoniques.

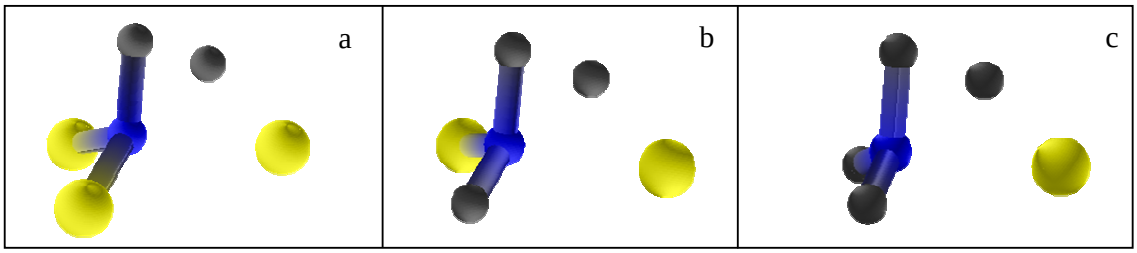


Figure 4.2. Etat de transition des 3 réactions moléculaires $BH_{3-i}Cl_i+H_2 \rightarrow BH_{4-i}Cl_{i-1}+HCl$ (i=1 (a), i=2 (b), i=3)

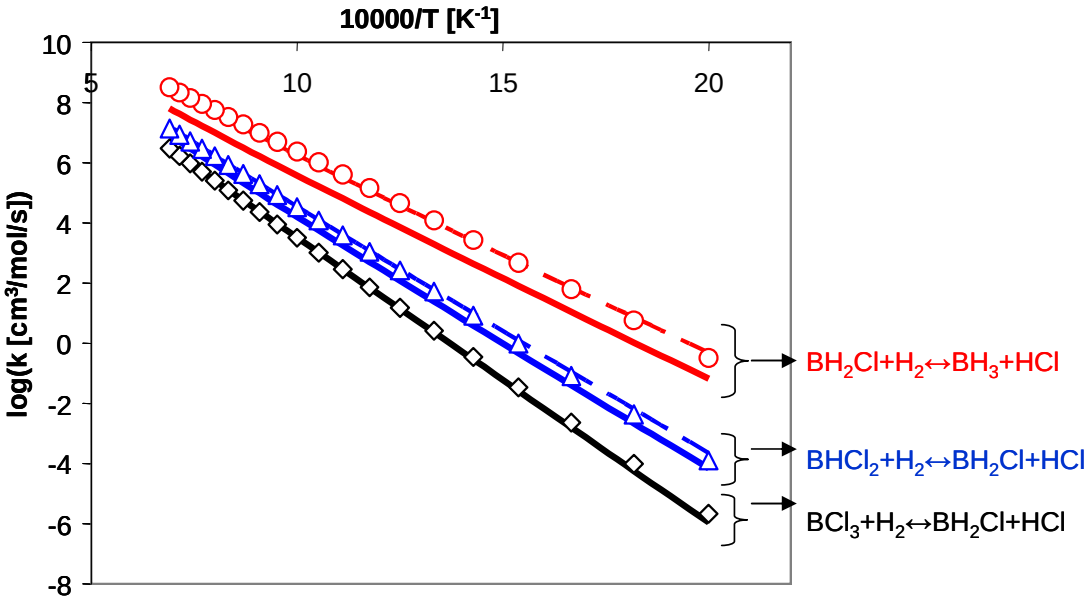


Figure 4.3 : constantes de vitesse des réactions moléculaires.
Traits pleins : LCTS (G3B3), symboles: DFT [Lengyel 2000], tirets : LCTS avec une dégénérescence du chemin réactionnel de 12 pour les trois réactions

La figure 4.3 présente les taux de réaction que nous avons calculé et ceux présentés par Lengyel. L'accord, très bon pour les réactions (1) et (2), l'est beaucoup moins pour la réaction (3). Comme les taux de réaction sont quasiment linéaires en fonction de 1/T dans la plage de température 500K-1500K nous les avons représentés par une loi d'Arrhenius dont les constantes sont présentées au tableau 4.1.

	Ea [kcal/mol]	*A [$10^{12}cm^3$/mol/s]*
(1) $BCl_3+H_2 \rightarrow BHCl_2+HCl$	43.1 (43.2)	6.06 (9.81)
(2) $BHCl_2+H_2 \rightarrow BH_2Cl+HCl$	38.8(38.4)	4.77(8.86)
(3) $BH_2Cl+H_2 \rightarrow BH_3+HCl$	30.5(31.3)	2.8(17.4)

Tableau 4.1 : Constantes d'Arrhenius des trois réactions. Entre parenthèses : [Lengyel 1998].

La comparaison avec les résultats de Lengyel montre que les différences interviennent principalement au niveau du facteur pré exponentiel, les énergies d'activation étant en très bon accord. Cet aspect est assez surprenant car les facteurs pré-exponentiels sont issus de calculs très similaires. En effet, parmi les trois contributions à ce terme (modes de vibration, modes de rotation et dégénérescence du chemin réactionnel), deux d'entre elles (modes de vibration et modes de rotation) sont calculées à des niveaux de théorie quasiment identiques (B3Lyp/6-31G(2d,p) pour les travaux de Lengyel et B3Lyp/6-31G(d,p) pour nos travaux). Par exemple, les fréquences propres et moments d'inertie des molécules impliquées dans la réaction (3) (pour laquelle la différence est la plus importante) aux deux niveaux de théorie sont indiquées tableau 4.2, et ne diffèrent que très peu entre les deux études.

Ainsi l'erreur ne semble pouvoir venir que de la manière dont est évaluée la dégénérescence du chemin réactionnel, une source fréquente d'erreurs [Fernandez-Ramos 2007]. Ce terme, intervenant dans le calcul du facteur pré-exponentiel, n'est pas précisé dans l'article de Lengyel [Lengyel 2000]. L'expression de *L* est fournie par l'équation (2.114), dans laquelle la contribution des isomères optiques n'est pas toujours prise en compte car non présente implicitement dans les fonctions de partition de rotation. Les deux premières colonnes du tableau 4.3 présentent le facteur *L* calculé en prenant ou non en compte les isomères optiques. Seul l'état de transition de la réaction (2) possède un isomère optique, ce qui entraîne le doublement de *L* (et donc la constante de vitesse). Le nombre de chemins réactionnels équivalents peut aussi être compté directement : cette approche est intéressante car elle permet de mieux comprendre l'origine des valeurs de *L*. Pour la réaction BCl_3+H_2, H_2 peut venir s'insérer sur les trois atomes de chlore, au dessus ou au dessous de BCl_3, et avec un échange

possible entre les deux atomes d'hydrogène, on obtient $3\times2\times2=12$ chemins pour la réaction. Pour la réaction $BHCl_2+H_2$ il y a deux atomes de chlore possibles pour réaliser la réaction, soit $2\times2\times2=8$ chemins de réaction, et enfin pour la dernière réaction on trouve $1\times2\times2=4$ chemins de réaction. Les résultats obtenus par un comptage direct ou par l'expression (2.114) sont identiques.

BH_2Cl	B3Lyp/6-31G(d,p)	B3Lyp/6-31G(2d,p)
Fréquences propres	820 ; 881 ; 1007 ;1241 ; 2643 ; 2757	811 ; 872 ; 1005 ; 1230 ;2642 ; 2756
Moment d'inertie	8 ; 116 ; 124	8 ; 117 ; 125
H_2		
Fréquences propres	4450	4465
Moment d'inertie (g=2)	1	1
TS **$BH_2Cl+H_2 \leftrightarrow BH_3+HCl$**		
Fréquences propres	754 (*i*) 501 ; 736 ; 814 ;1020 ; 1110 ;1165 ; 1356 ; 1623 ; 2290 ;2668 ;2790 ;	777 (*i*) 494 ; 727 ; 799 ;1012 ; 1103 ;1158 ; 1355 ; 1618 ;2276 ;2663 ; 2785
Moment d'inertie	19 ; 186 ; 188	19 ; 185 ; 188

Tableau 4.2. Fréquences propres [cm^{-1}] et moments d'inertie [amu.$Å^2$]

	L^{σ}	$L^{\sigma n}$	$L^{comptés}$
(1) $BCl_3+H_2 \rightarrow BHCl_2+HCl$	12	12	12
(2) $BHCl_2+H_2 \rightarrow BH_2Cl+HCl$	4	8	8
(3) $BH_2Cl+H_2 \rightarrow BH_3+HCl$	4	4	4

Tableau 4.3 : Dégénérescence du chemin réactionnel obtenue implicitement (L^{σ}), avec la formule 2.114 ($L^{\sigma n}$), et par un comptage direct ($L^{comptés}$).

L'évolution des constantes pré-exponentielles des réactions (1) à (3) semble finalement plus cohérente dans notre étude (c.f. tableau 4.1), car elle reflète principalement la diminution du nombre d'atomes de chlore permettant la réaction. Par ailleurs, en prenant une dégénérescence de 12 pour les trois réactions (tirets figure 4.3), nous obtenons des résultats très similaires à ceux de Lengyel. Il est donc possible que les valeurs publiées dans cette référence soient basées sur l'hypothèse erronée L=12.

Ceci conclut notre traitement des réactions homogènes moléculaires, qui nous a permis d'apporter quelques précisions vis-à-vis des résultats existant dans la littérature.

4.3 Réactions radicalaires : étude détaillée du système B/3Cl/H

4.3.1 Introduction

Nous présentons en détail dans cette partie l'étude du sous système B/3Cl/H, car comme nous l'avons déjà dit, il est très certainement le plus important du point de vue de la chimie radicalaire pour la CVD d'un mélange BCl_3+H_2. La figure 4.4 présente la SEP au niveau G3B3 du sous-système B/3Cl/H. La ligne grise correspond à la voie d'abstraction directe (passant par le TS énergétique $TS^{Abs.\ directe}$) et la ligne noire à la voie « addition de H – élimination de Cl ou HCl » identifiée par nos travaux. Leur étude est l'objet de cette partie.

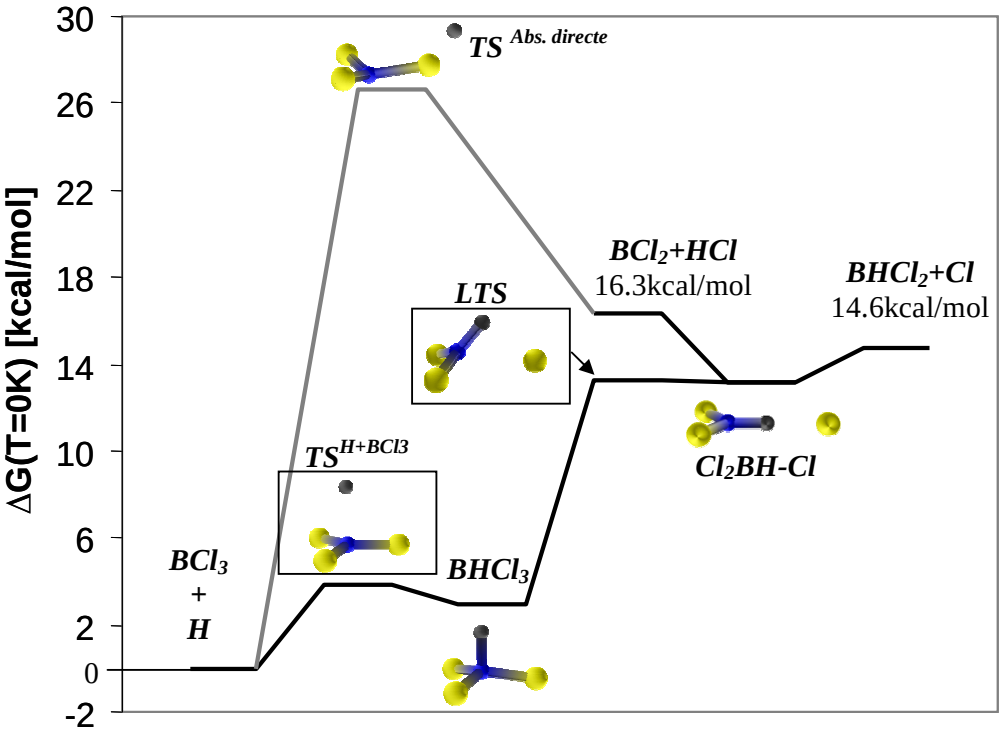


Figure 4.4 : PES(+ZPE) du système B/3Cl/H (G3B3). Les énergies des complexes sont présentées tableau 4.4.

Trois mécanismes sont impliqués dans la voie d'addition élimination. Dans un premier temps la molécule $BHCl_3$ est formée par addition de l'hydrogène à BCl_3, en passant par un état de transition TS^{H+BCl3}. A partir de $BHCl_3$, la séparation d'un atome de chlore se réalise en passant par la formation d'un état de transition local (noté 'LTS') et forme un complexe plan Cl_2BH-Cl , légèrement stabilisé. Ce dernier peut finalement se dissocier vers $BHCl_2$+Cl ou

BCl_2+HCl, le complexe Cl_2BH-Cl se situant à l'embranchement des deux vallées réactionnelles. Les énergies et paramètres géométriques principaux des intermédiaires sont présentés au tableau 4.4.

Compte tenu de l'énergie de liaison infime du complexe plan (moins de 0.1kcal/mol au niveau G3B3), on néglige sa stabilisation. Le mécanisme réactionnel global B/3Cl/H comprend finalement 5 réactions élémentaires distinctes:

Addition/élimination de H: $BCl_3+H \leftrightarrow BHCl_3^*$

Excitation/stabilisation de $BHCl_3$: $BHCl_3^*+M \leftrightarrow BHCl_3+M^*$

Addition/élimination de HCl : $BHCl_3^* \leftrightarrow BCl_2+HCl$

Addition/élimination de Cl : $BHCl_3^* \leftrightarrow BHCl_2+Cl$

Abstraction directe : $BCl_3+H \rightarrow BCl_2+HCl$

	TS^{H+BCl3}	$BHCl_3$	LTS	Cl_2BH-Cl	$TS^{Abs.\ directe}$
Energie+ZPE (G3B3)	3,86	2,92	13,5	13,4	26,7
Energie+ZPE (DFT)	2,3	-5,33	5,7	4,75	31,3
Paramètres géométriques	R_{BH}=2.04Å θ_{HBCl*}=99°	R_{BH}=1.29Å θ_{HBCl*}=93°	R_{BH}=1.22Å R_{BCl*}=2.67 Å θ_{HBCl*}=46°	R_{BH}=1.23Å R_{BCl*}=3.13 Å	R_{BH}=3.18Å R_{BCl*}=2.01 Å θ_{HBCl*}=18°

Tableau 4.4 : Energies (+ZPE) [kcal/mol] des complexes particuliers et paramètres géométriques remarquables

Les quatre premiers mécanismes sont couplés par $BHCl_3$; de plus, les deux dissociations sont également couplées car elles partagent une partie commune du chemin réactionnel. La voie d'abstraction directe sera rapidement discutée après les autres, d'une part car elle est déjà caractérisée dans la littérature [Harris 1998, Zhang 2003], et d'autre part car elle est ***a priori*** négligeable devant les voies d'addition élimination étant donné les énergies mises en jeu (figure 4.4). La figure 4.5 présente les variations d'enthalpie libre depuis BCl_3+H des différents produits en fonction de la température. Elles ont été calculées à partir des énergies obtenues par la méthode G3B3 et dans l'approximation des modes de vibration harmonique. On remarque la contribution entropique très défavorable de $BHCl_3$; la situation Cl+$BHCl_2$ est plus favorable à basse température que la situation HCl+BCl_2, tendance qui s'inverse dès 300K. Enfin, l'état BCl_3+H demeure le plus favorable jusqu'à un peu plus de 1500K.

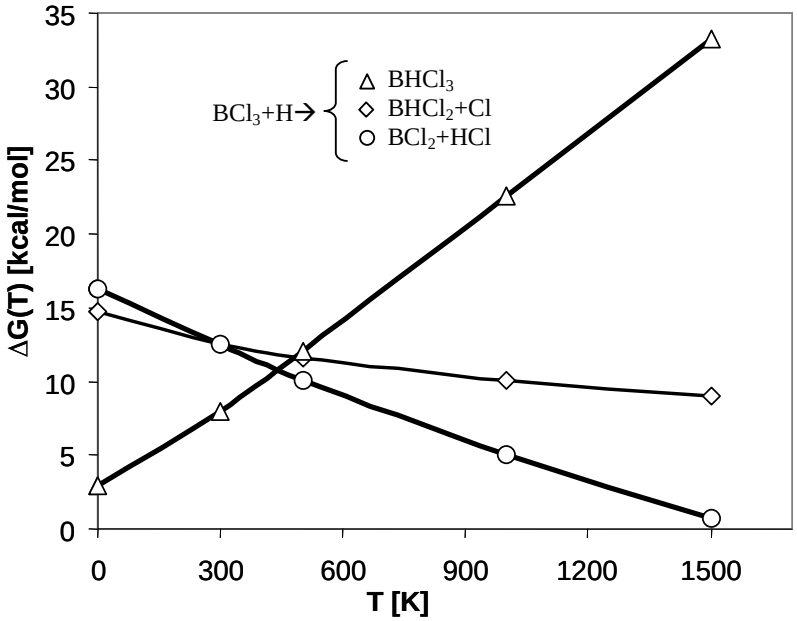


Figure 4.5. Variation d'enthalpie libre pour les réactions BCl_3+H→$BHCl_3$ (triangles) BCl_3+H→$BHCl_2$+Cl (losanges), BCl_3+H→BCl_2+HCl (cercles). Calculs G3B3//A.O.H.

Les mécanismes physico-chimiques impliqués dans ce système sont plus délicats à étudier que ceux rencontrés dans la partie moléculaire, notamment à cause : (i) de l'absence d'état de transition au sens de la TST, (ii) du couplage des étapes élémentaires, et (iii) de l'embranchement des voies réactionnelles. Nous verrons de plus que certaines des étapes réactionnelles ($BHCl_3$→$BHCl_2$+Cl/BCl_2+HCl) ne peuvent être appréhendées par la TST et nécessitent l'utilisation de théories plus élaborées (VTST, VRC). Celles-ci nécessitent le calcul d'une Hyper Surface d'Energie Potentielle (HSEP) multidimensionnelle. Les dimensions de cette dernière sont données par les degrés de libertés caractérisant au mieux les réactions. Dans notre cas, nous avons choisi la représentation illustrée figure 4.6. Les degrés de libertés choisis pour représenter le système au cours des réactions sont les distances Bore-Hydrogène (R_{B-H}) et Bore-Chlore (R_{B-Cl*}, l'astérisque identifie le chlore concerné par la réaction), ainsi que l'angle Hydrogène-Bore-Chlore (θ_{HBCl*}). Le plan horizontal (X,Y) sert à une représentation polaire des variables R_{B-H} et θ_{HBCl*}, et l'axe Z correspond à la variable R_{B-Cl*}. A chaque point de cet espace est associée une valeur de l'énergie potentielle correspondant au minimum énergétique obtenu après optimisation des autres coordonnées internes. En guise d'illustration, nous présentons sur la figure 4.7 l'iso surface d'énergie potentielle à 20 kcal/mol de l'HSEP. Nous ne la détaillons pas ici car elle sera présentée au fur et à mesure dans les prochaines parties de ce chapitre.

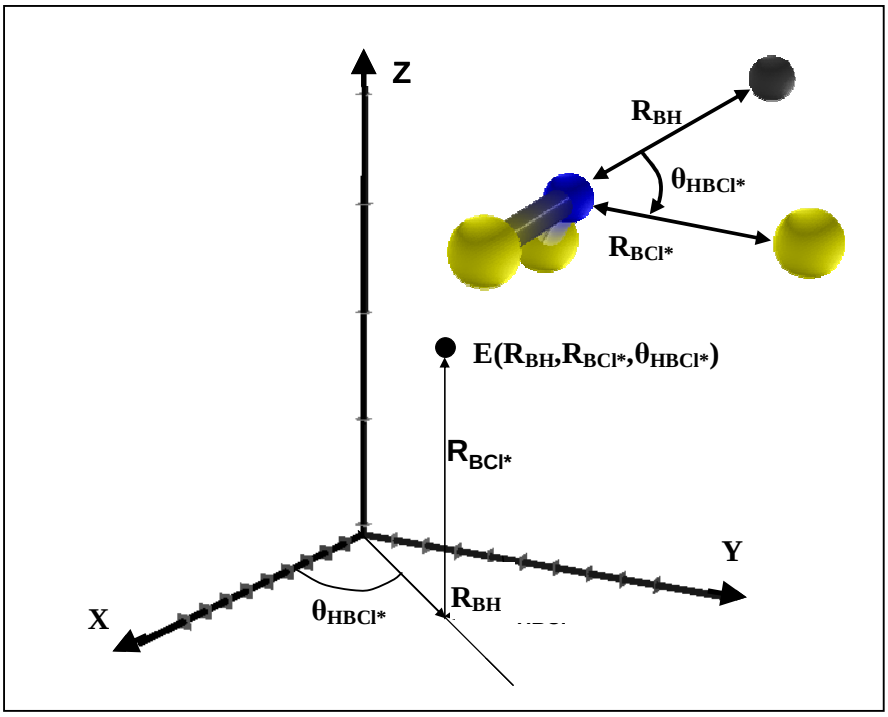


Figure 4.6 : Présentation de la représentation choisie pour illustrer l'HSEP.

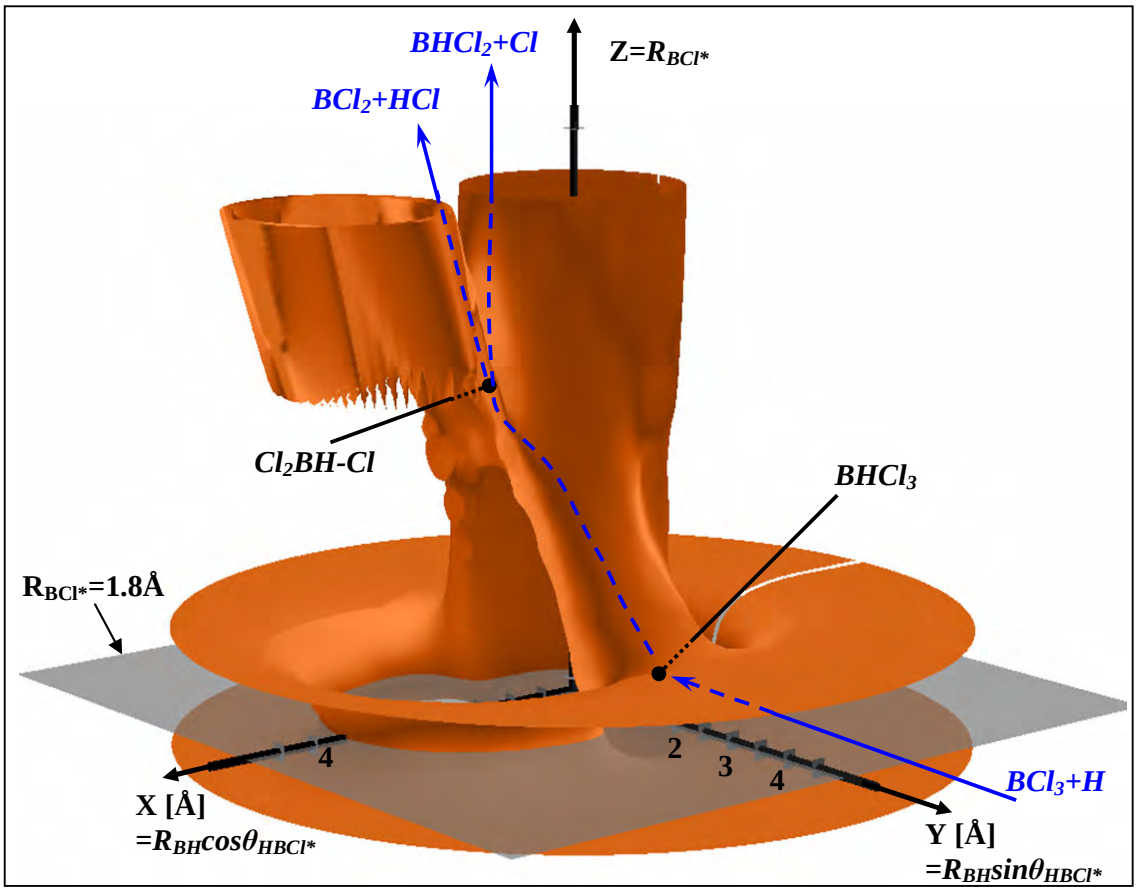


Figure 4.7 : Isosurface d'énergie potentielle à 20kcal/mol de l'HSEP.

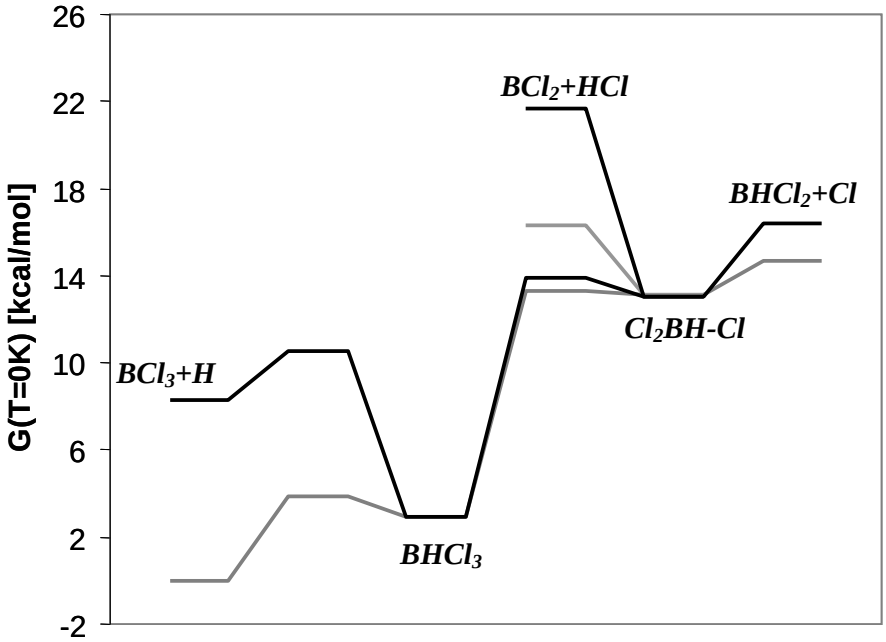


Figure 4.8 : PES du système B/3Cl/H au niveau B3Lyp/6-31G(d,p) (en noir) et G3B3(en gris).

Elle permet cependant de localiser dans l'HSEP les voies de réactions et les complexes impliqués dans la voie d'addition élimination. En raison du coût élevé des calculs au niveau G3B3, et du nombre important de calculs à effectuer pour déterminer une HSEP 3D (*de l'ordre de* 10^3), nous avons utilisé le niveau de calcul bien moins coûteux B3Lyp/6-31G(d,p). La figure 4.8 compare les PES aux niveaux B3Lyp/6-31G(d,p) et G3B3. On note qu'elles sont assez différentes sur la portion BCl_3+H→$BHCl_3$, pour laquelle l'utilisation des théories VTST-VRC n'est pas requise. Par contre dans la portion $BHCl_3$→Cl_2BH-Cl, déterminante pour le calcul des taux de dissociation de Cl et de HCl, on constate que ces méthodes présentent des résultats similaires. De plus, l'HSEP est utilisée essentiellement pour déterminer les contributions entropiques des mécanismes et les géométries des états transition dont les énergies sont ensuite recalculées au niveau de théorie G3B3.

L'étude que nous réalisons dans la suite de ce chapitre aborde dans un premier temps la réaction BCl_3+H→$BHCl_3$. L'attention est ensuite portée sur la réaction BCl_3+H→$BHCl_2$+Cl, qui nécessite pour être étudiée l'utilisation de la théorie variationnelle de l'état de transition a chemin de réaction variable (présentée au chapitre 2). La constante cinétique associée ne peut être en fait directement obtenue car la réaction BCl_3+H→$BHCl_2$+Cl partage une partie cruciale de son chemin réactionnel avec la réaction BCl_3+H→BCl_2+HCl. Leur couplage est donc étudié dans un dernier temps et permet le calcul final des constantes de vitesse.

4.3.2 Etude de la réaction d'addition BCl_3+H→$BHCl_3$

Dans cette partie on étudie la réaction de formation de $BHCl_3$, première réaction énergétiquement accessible depuis BCl_3+H. Elle se décrit par les deux étapes réversibles suivantes:

1) Formation de $BHCl_3$: BCl_3+H←→$BHCl_3$*
2) Stabilisation de $BHCl_3$: $BHCl_3$*+M←→$BHCl_3$+M*

La barrière énergétique de dissociation B-H dans $BHCl_3$ est très faible au niveau G3B3 (0.93kcal/mol), laissant supposer une stabilisation négligeable. Cependant sa formation depuis BCl_3+H est la seule alternative compatible avec l'énergie d'activation mesurée par Jourdain pour la disparition de BCl_3 dans H (E_a =2.7 kcal/mol, [Jourdain 1981]). Les autres réactions possèdent des variations d'enthalpie beaucoup trop élevées, d'au moins 14.7 kcal/mol (formation de $BHCl_2$+Cl), qui les rendent incompatibles avec la mesure.

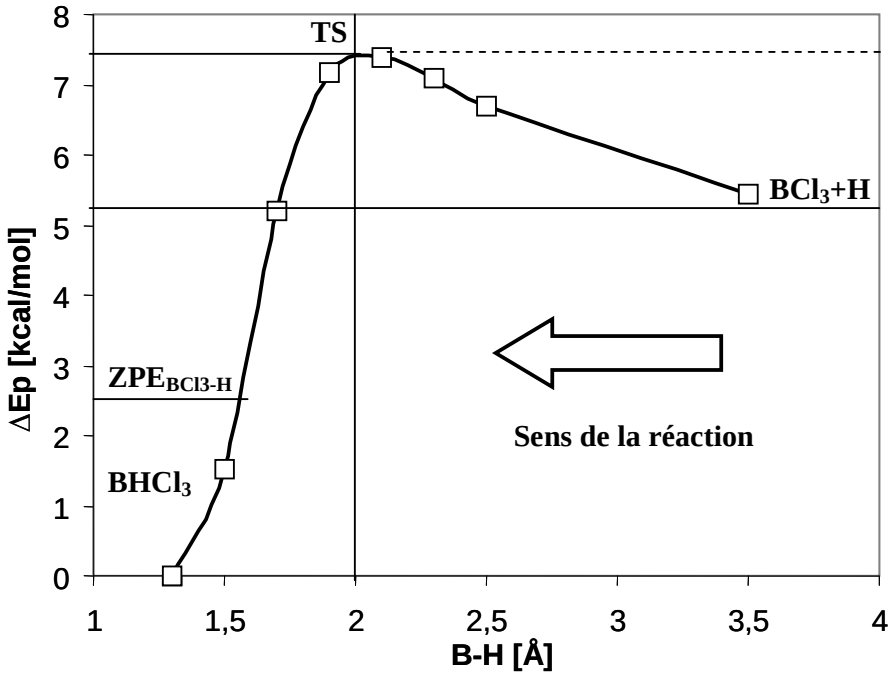


Figure 4.9 : MEP BCl_3+H→$BHCl_3$ au niveau B3Lyp/6-31G(d,p) ;

La figure 4.9 présente le chemin d'énergie minimum de BCl_3+H→$BHCl_3$ en fonction de la séparation B-H au niveau B3Lyp/6-31G(d,p). Il apparaît une légère barrière d'énergie potentielle de 2,1 kcal/mol à une séparation H-B de 2.04Å. La barrière énergétique de

dissociation de l'hydrogène de $BHCl_3$ est de 7,4 kcal/mol, valeur beaucoup plus élevée que celle obtenue au niveau G3B3 (0.93kcal/mol).

Pour mieux illustrer le type de mécanisme mis en jeu lors de la réaction, nous présentons sur la figure 4.10 deux iso-surfaces de l'HSEP à 7 kcal/mol et 9 kcal/mol par rapport au minimum énergétique de $BHCl_3$. On observe sur cette figure que pour des séparations B-H grandes θ_{HBCl*} décrit le mode de rotation libre de BCl_3 / H (dans le plan de symétrie).

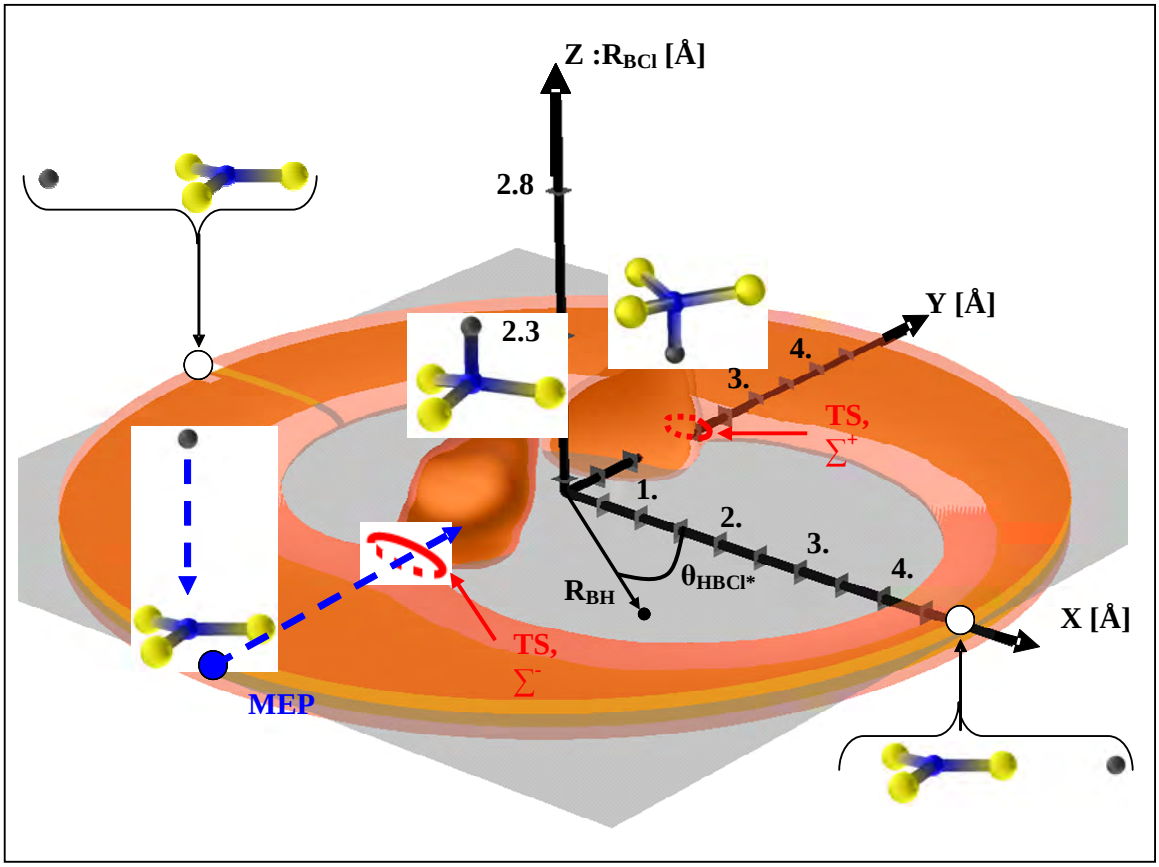


Figure 4.10 : HSEP à 7 kcal/mol (orange) et 9 kcal/mol (rouge et transparente) au dessus de $BHCl_3$. Référence des énergies : $BHCl_3$, calculs niveau B3Lyp/6-31G(d,p)

L'épaisseur des disques de base correspond aux domaines de valeurs de $R_{B\text{-}Cl*}$ accessibles à ces énergies : ils reflètent l'ampleur de la vibration B-Cl* dans BCl_3. Lorsque R_{BH} diminue, les situations à θ_{HBCl*}=0° et θ_{HBCl*}=180° deviennent défavorables : elles restreignent de plus en plus la rotation BCl_3 / H et donnent naissance à un entonnoir autour des deux approches polaires dans l'HSEP. Au niveau de l'état de transition ($R_{B\text{-}Cl*}$≈2Å) l'énergie cinétique est minimum, limitant au plus les variations possibles des degrés de liberté. Cela correspond à la formation de deux goulots, notés $\sum^+$ pour l'approche à θ~90° et $\sum^-$ pour l'approche à θ~-90°

(entourés en rouge figure 4.10), qui identifient les points sur le chemin réactionnel où la somme d'états est minimale. A des séparations plus faibles, l'énergie potentielle diminue et donne naissance à deux 'poches' d'états accessibles. Celles-ci, notées Θ^+ (θ~90°) et Θ^- (θ~-90°), correspondent aux deux configurations possibles de $BHCl_3$ dans cette représentation (l'hydrogène étant au-dessus ou au-dessous de BCl_3).

Pour les deux iso surfaces présentées figure 4.10, seule celle à 9kcal/mol permet la réaction au sens de la mécanique classique car elle joint les situations BCl_3+H à $BHCl_3$. La réaction BCl_3+H→ $BHCl_3$ est décrite dans l'HSEP par les trajectoires reliant les situations BCl_3+H aux volumes Θ^+ ou Θ^-. A $E_{potentielle}$=9kcal/mol, toutes les trajectoires sont confinées dans l'iso surface rouge; parmi celles-ci, les trajectoires réactives passent obligatoirement par les goulots $\sum^+$ ou $\sum^-$ (au sens de la mécanique classique). Cependant, il existe aussi une contribution au taux de réaction par des trajectoires passant à travers la barrière énergétique par effet tunnel, qui permet des trajectoires réactives même à 7kcal/mol. Cette contribution peut s'avérer importante aux basses températures, spécialement car l'atome d'hydrogène est très léger.

4.3.2.1 Calcul des fonctions de partition

Les fréquences propres le long du chemin réactionnel sont présentées figure 4.11. Elles permettent d'étudier les aspects entropiques d'un point de vue différent: à partir d'une analyse des forces locales à la position d'énergie minimum. Six des modes de vibration sont conservés, et ils jouent des rôles mineurs car ils correspondent à des densités d'états à peu près constantes, dont les contributions se simplifient dans le rapport $Q_{TS}/Q_{Reactant}$ de l'expression du taux de réaction. Trois des modes internes ne sont pas conservés : dans la situation $BHCl_3$ ils s'apparentent à des vibrations, et ils se transforment au fur et à mesure de la dissociation en deux rotations relatives BCl_3/H de plus en plus libres (représentées en gris, doublement dégénérées) et en une translation relative BCl_3/H (ligne pointillée), coordonnée de réaction. Par ailleurs, les fonctions de partition de translation et de rotation d'ensemble se simplifient aussi dans le rapport $Q_{TS}/Q_{Reactant}$, car la masse de l'hydrogène est négligeable devant celle de BCl_3.

Le calcul de la fonction de partition de $BHCl_3$ est réalisé grâce à l'approximation harmonique, cependant, sa validité pour le mode de vibration H-BCl_3 (à environ 1800cm^{-1}) est assez ambiguë étant donnée la faible énergie de dissociation de la liaison B-H.

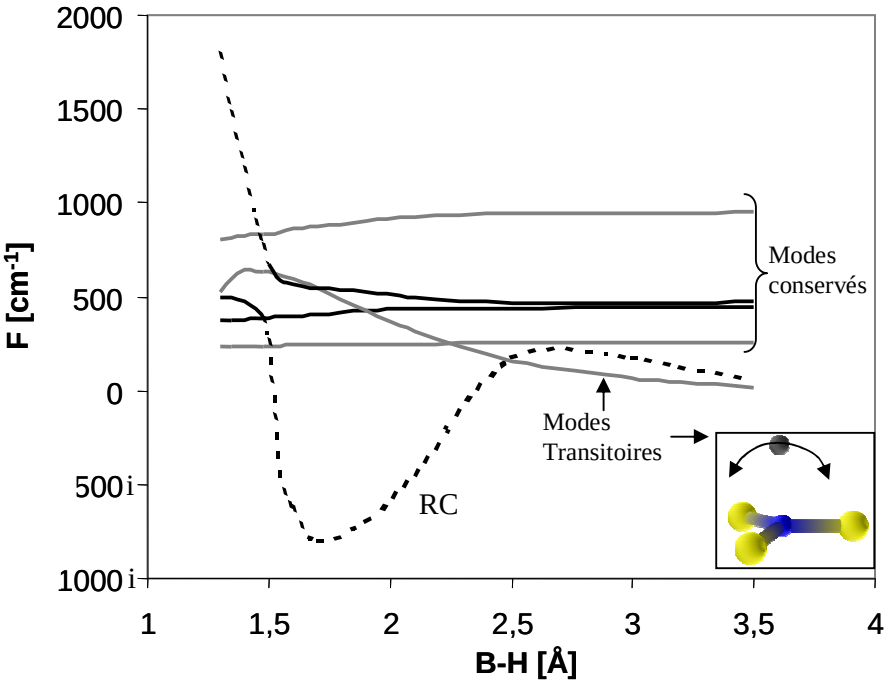


Fig 4.11 : Fréquences propres le long du MEP (B3Lyp/6-31G(d,p)),
en pointillés : mode de réaction, en gris : fréquences doublement dégénérées

Dans l'approximation harmonique, la fréquence propre élevée de ce mode le rend très énergétique et la fonction de partition correspondante est proche de l'unité encore à 1500K ($Q_{HO\text{-}1800cm\text{-}1}$(1500K)=1.2). Cela signifie approximativement que seul l'état fondamental est occupé (dans ce cas Q=1). Pour dissiper le doute lié à l'utilisation de l'approximation harmonique, la fonction de partition est calculée en déterminant les énergies propres du système par la méthode de résolution FGH1D (présentée chapitre 2). L'Hamiltonien est défini à partir d'un potentiel de Morse, relativement proche, au moins jusqu'à l'état de transition, du potentiel de dissociation (au niveau DFT). Par ailleurs, la masse réduite du système est pratiquement égale à celle de l'hydrogène. La figure 4.12 présente le potentiel de Morse et les résultats obtenus : le spectre est composé de deux états liés, le premier à 2.73 kcal/mol (en bon accord avec le ZPE de l'approximation harmonique : 2.6 kcal/mol), le second, très faiblement lié, à environ 6kcal/mol. A 1500K la fonction de partition de ces deux états liés est égale à 1.3, justifiant ainsi l'utilisation de l'approximation harmonique pour calculer la fonction de partition des modes de vibration de $BHCl_3$. La figure 4.13, qui présente la PES en fonction de R_{BH} et θ_{HBCl*} à R_{BCl*}=1.8A, montre qu'au niveau de l'état de transition le potentiel est parabolique selon θ_{HBCl*}. On peut donc utiliser également l'approximation harmonique pour calculer la fonction de partition des modes de vibration du TS.

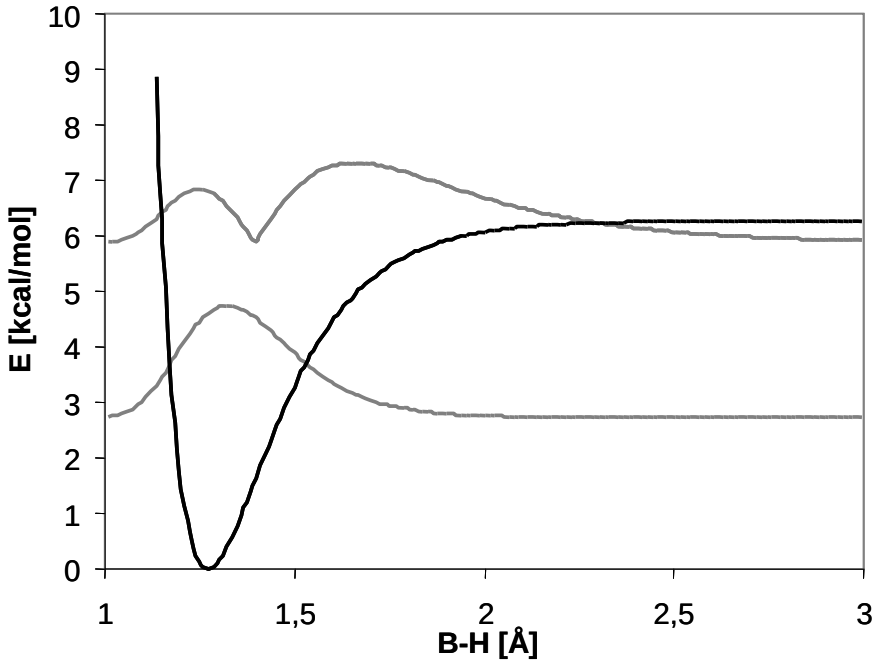


Figure 4.12 : Potentiel de Morse approximatif du MEP B3Lyp/6-31G(d,p) de BCl_3+H→$BHCl_3$

Représentation des deux états propres liés

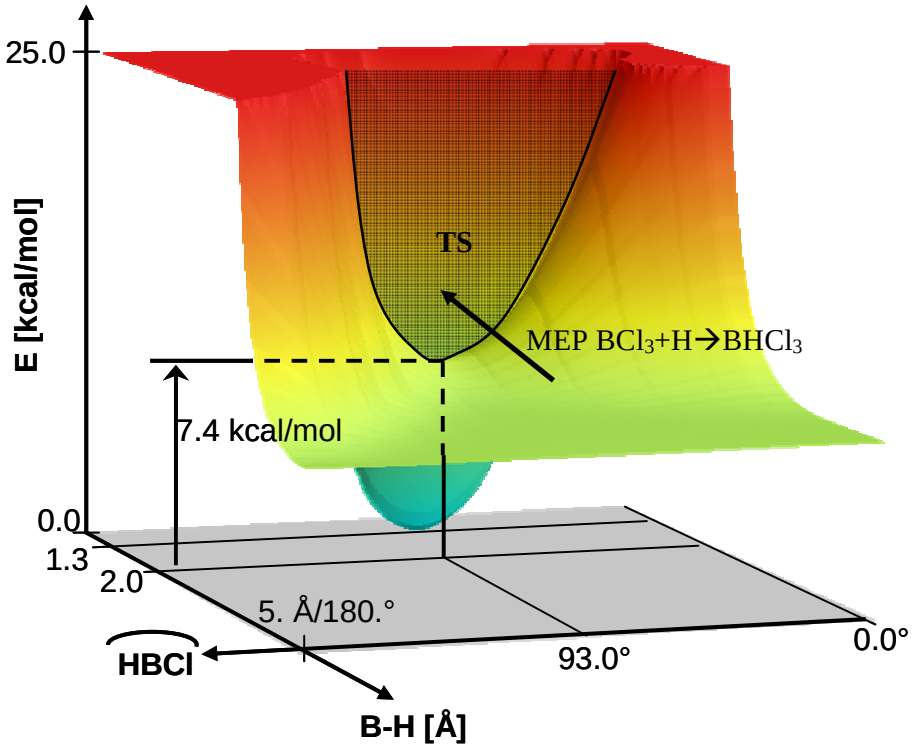


Fig 4.13 : PES 2D R_{BH}-θ_{HBCl} à R_{BCl*}=1.8Å. B3Lyp/6-31G(d,p)

4.3.2.2 Calcul des taux de réaction

Comme nous l'avons présenté au chapitre 2, les réactions de dissociation se distinguent des réactions bimoléculaires par la nécessité d'activer la molécule par un troisième corps. Lorsque celui-ci est une molécule du gaz, le facteur pré-exponentiel devient dépendant de la pression (régime fall-off). Le régime fall-off de BCl_3+H→$BHCl_3$ est calculé avec le logiciel ChemRate [Mokrushin 2006] qui utilise la théorie RRKM. Les paramètres énergétiques utilisés sont issus de calculs G3B3, les moments d'inertie et les fréquences propres proviennent de calculs B3Lyp/6-31G(d,p), et les paramètres RRKM utilisés sont du même ordre que ceux présentées par Harris [Harris 1998] pour les décompositions des BH_iCl_{3-i} (i=0,1,2,3). Les différents paramètres nécessaires aux calculs sont indiqués au tableau 4.5, le gaz diluant et l'argon et le modèle de collision est de type 'Exponantial down' basé sur α=100cm^{-1}.

	$BHCl_3$	TS
E+ZPE [hartree] (G3B3)	-1405.62283	-1405.62134
Freq [cm^{-1}] (B3Lyp/6-31G(d))	233, 233, 371, 497,514, 516, 806, 807, 1836	483*i*, 248, 248, 322, 323 433, 500, 923,923,
Moment d inertie actif (g=2) [au]	610	597
ε (K)	300	
Diamètre Lennard Jones [A]	4	

Tableau 4.5 : paramètres de calculs RRKM $BHCl_3$→BCl_3+H

Deux hypothèses de la théorie RRKM semblent incertaines dans le cas de la réaction $BHCl_3$→BCl_3+H. D'une part, pour établir l'équation 2.129, il est supposé que la distribution des états vibrationnels de $BHCl_3$ est continue au niveau énergétique du TS. Dans le cas présent, où la barrière énergétique est inférieure à 1kcal/mol, cette hypothèse est vraisemblablement erronée. D'autre part, la théorie RRKM suppose une redistribution instantanée de l'énergie interne de la molécule lors de la réaction. Dans le sens de l'association, cela signifie que l'énergie translationnelle de l'atome d'hydrogène est redistribuée de manière statistique dans les modes de vibration du TS. Or, comme la masse de l'atome d'hydrogène est beaucoup plus faible que pour le reste du système, cette redistribution peut être en fait assez faible. Dans le cas limite d'une redistribution nulle (couplage nul), l'atome d'hydrogène garde toute son énergie dans l'association, et $BHCl_3$ se

re-dissocie directement après avoir été formé. Il est donc probable que le calcul RRKM surestime la constante de vitesse de cette réaction. La figure 4.14 présente le régime fall-off de la réaction BCl_3+H←→$BHCl_3$ à 300K. A 2 torr, pression de l'étude expérimentale de Jourdain, la constante de vitesse RRKM calculée est de quatre à cinq ordres de grandeurs inférieures à la mesure.

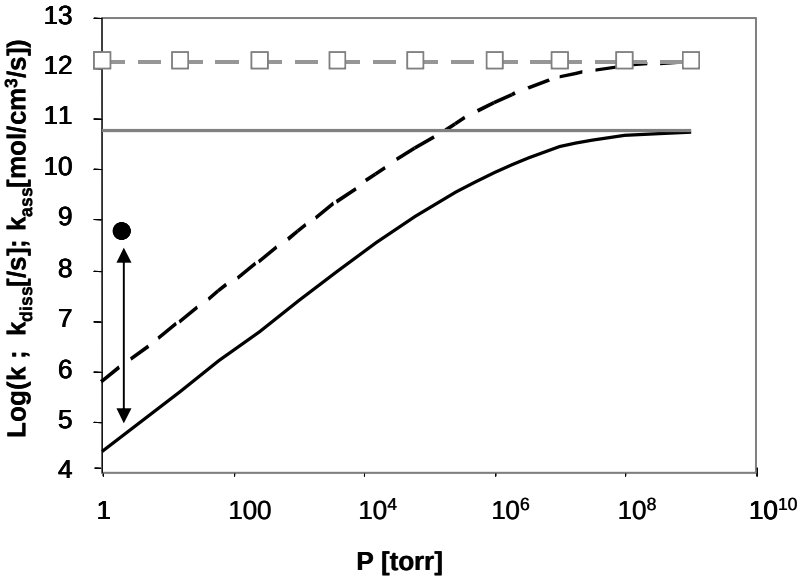


Fig 4.14 : Taux de réaction RRKM $BHCl_3$←→BCl_3+H à 300K (G3B3)

Ligne continue : BCl_3+H→ $BHCl_3$. Ligne en tiret : $BHCl_3$→BCl_3+H. Rond noir : valeur expérimentale

Lignes noires : régime fall-off, lignes grises : limite haute pression (TST).

Jusqu'à présent nous avons omis l'alternative d'une formation de $BHCl_3$ par des trajectoires traversant la barrière énergétique par effet tunnel. Ce type de mécanisme se distingue sur un point essentiel par rapport au passage classique : il concerne les trajectoires dont l'énergie est inférieure à l'énergie d'activation, qui peuvent ainsi directement former un état lié de $BHCl_3$. La molécule n'ayant pas besoin d'évacuer de l'énergie pour se stabiliser, la contribution du passage par effet tunnel ne présente pas de régime de fall-off. En première approximation, cette contribution peut être évaluée à partir du coefficient de transmission de Wigner (eq. 2.115). La figure 4.15 présente le taux de réaction mesuré par Jourdain à 2 torr de 300 à 800K, ainsi que 4 taux de réaction calculés de BCl_3+H→$BHCl_3$: (i) le taux RRKM calculé précédemment (à 2 torr), (ii) la limite haute pression, (iii) la contribution du passage par effet tunnel avec ν_{diss}=480i cm^{-1} (fréquence de dissociation, calculée au niveau B3Lyp/6-31G(d,p)), (iv) la contribution du passage par effet tunnel avec ν_{diss}=250i cm^{-1} (ajustée par rapport aux valeurs expérimentales). On constate que les trajectoires passant par effet tunnel constituent

une petite part des trajectoires classiques réactives, mais comme elles n'ont pas besoin d'étape de stabilisation, elles sont en pratique les seules voies de formation de $BHCl_3$ à 2 torr.

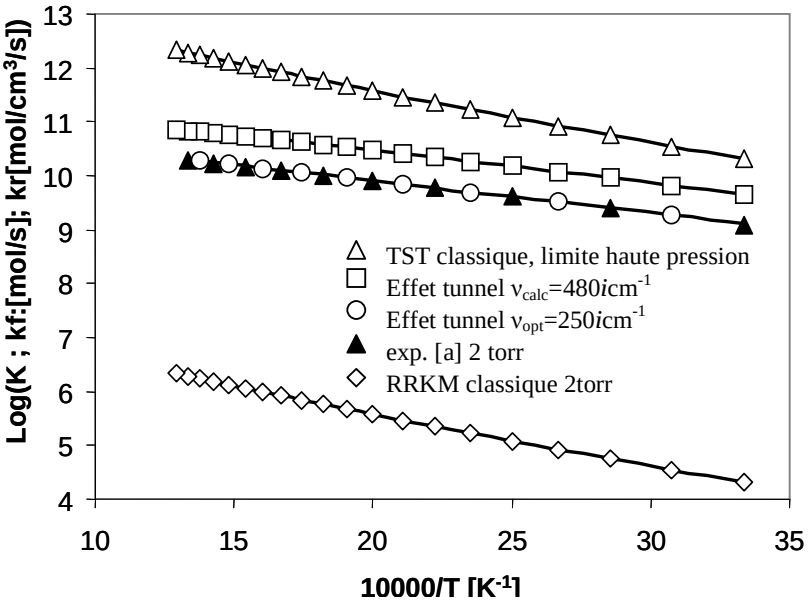


Fig 4.15 : Taux de réaction BCl_3+H→$BHCl_3$.(G3B3)

[a] : taux de disparition expérimental de BCl_3 dans H [Jourdain 1980]

La constante cinétique associée au passage par effet tunnel obtenue avec ν_{diss}=480cm^{-1} est en bon accord avec la mesure : l'énergie d'activation est identique, et un facteur 3 sépare les mesures des calculs. En utilisant une fréquence du mode de dissociation ajustée à 250i cm^{-1}, l'accord est excellent avec les mesures de Jourdain. Comme la formule de Wigner est une expression très approximative pour calculer la contribution du passage par effet tunnel, il n'est pas surprenant de devoir utiliser une correction pour obtenir une meilleure correspondance.

Sur la base de ces résultats, il paraît plausible que l'étape réactionnelle BCl_3+H→$BHCl_3$ réalisée par effet tunnel soit associée à la constante cinétique mesurée. En effet, elle possède les deux caractéristiques recherchées : une barrière énergétique très faible associée à une barrière entropique très forte. Cependant, la réaction BCl_3+H→$BHCl_3$ ne peut être la seule impliquée car l'équipe de Jourdain observe bien la formation de HCl. Il est probable que $BHCl_3$ se re-dissocie par une réaction secondaire: nous pensons à $BHCl_3$+H→$BHCl_2$+HCl car sa variation enthalpique (-90.4kcal/mol) suggère une réaction très favorable, qui peut ne pas constituer l'étape limitante. Ce type de mécanisme, associé à une forte dilution de BCl_3 dans H, n'a cependant pas à être considéré pour nos études CVD car la production du radical hydrogène y est très faible (voir chapitre 3).

4.3.3 De $BHCl_3$ à $BHCl_2$+Cl : quel état de transition, quelle coordonnée de réaction ?

4.3.3.1 Présentation de l'HSEP et des problématiques

La dissociation de $BHCl_3$ vers $BHCl_2$+Cl procède en deux étapes, sans faire apparaître de barrière énergétique globale. La figure 4.16 présente l'énergie potentielle au niveau B3Lyp/6-31G(d,p) le long du chemin réactionnel d'énergie minimum (MEP), ainsi que quelques géométries illustratives. Jusqu'à environ R_{BCl*}=2.5Å, la séparation du chlore s'accompagne d'une augmentation importante de l'énergie potentielle. Au cours de cette séparation le groupe $BHCl_2$ s'aplanit, l'hydrogène se rapprochant du chlore dissocié. A R_{BCl*}=3.14Å un complexe plan légèrement stabilisé Cl_2BH-Cl est formé. A partir de celui-ci, le chlore se sépare dans l'axe B-H de $BHCl_2$, l'énergie potentielle augmentant lentement jusqu'aux produits $BHCl_2$+Cl.

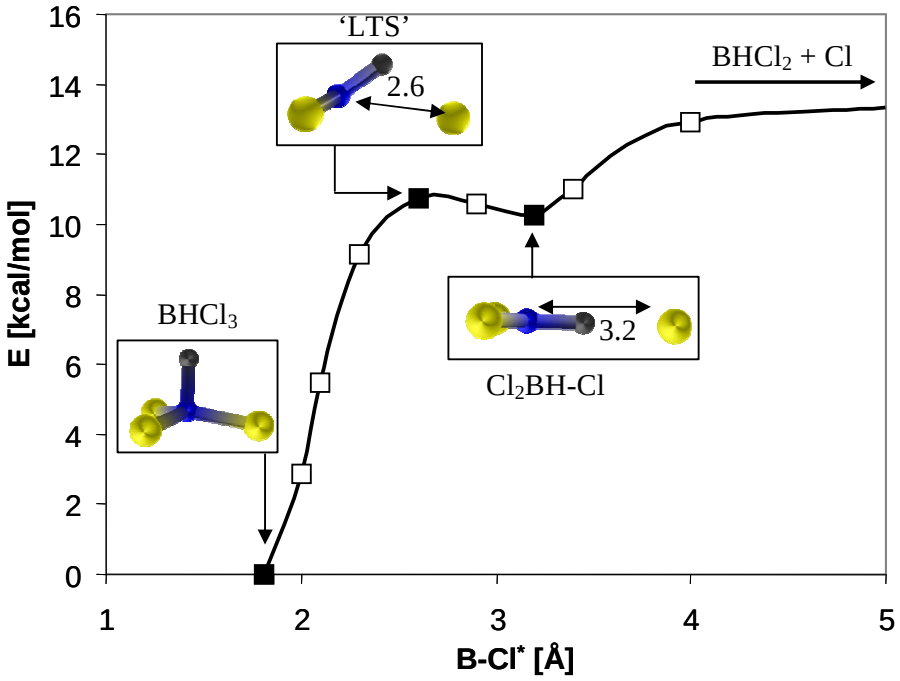


Figure 4.16 : MEP $BHCl_3$ → $BHCl_2$+Cl au niveau B3Lyp/6-31G(d,p)

Dans le cas des réactions ne présentant pas de maximum énergétique global, l'identification de l'état de transition est réalisée grâce à la théorie variationnelle de l'état de transition (VTST, voir chapitre 2): sur le chemin réactionnel, l'état de transition est l'intermédiaire associé à un taux de réaction minimum (où de manière équivalente, à un

maximum d'enthalpie libre). Les aspects entropiques (et ZPE) deviennent dans ce cas très importants pour localiser le TS, dont la position dépend de la température.

L'évolution des fréquences propres le long du chemin réactionnel est présentée figure 4.17. Le mode de vibration B-H n'est pas illustré car sa fréquence élevée (environ 1800cm^{-1}) le rend peu influent.

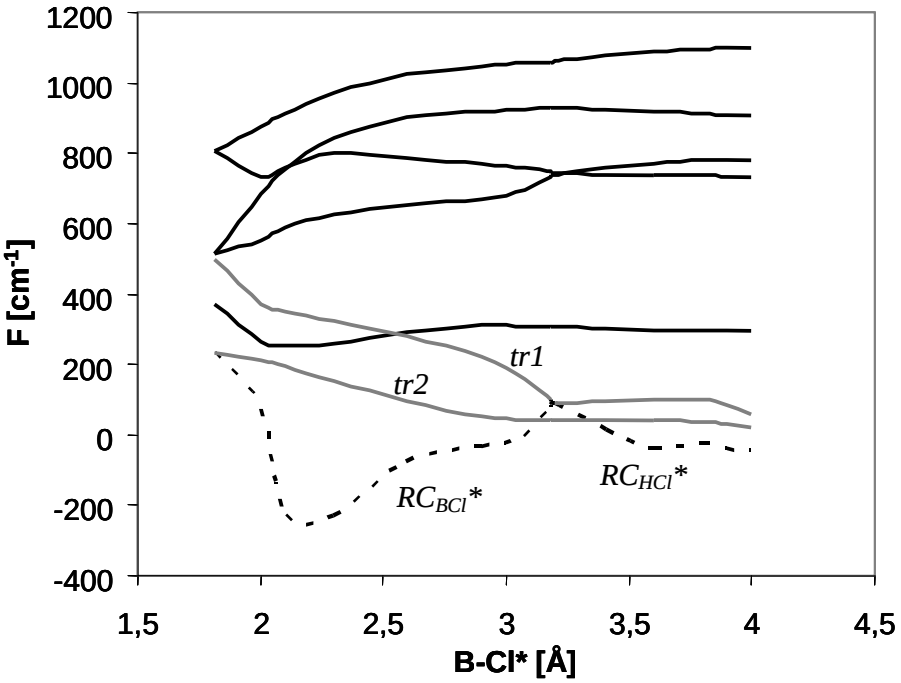


Figure 4.17 : Evolution des fréquences propres le long du MEP $BHCl_3 \rightarrow BHCl_2$+Cl (B3Lyp/6-31G(d,p)) . En gris : modes transitoires. tr1 : mouvement dans le plan de symétrie BHCl*, tr2 : mouvement hors du plan de symétrie. Ligne tirets : coordonnées de réaction

La ligne tiretée correspond à la coordonnée de réaction. Elle présente une discontinuité à R_{BCl*}≈3.2Å à cause d'un changement de mode réactionnel. En dessous de cette séparation, la coordonnée de réaction (notée RC_{BCl}*) correspond à la rupture de la liaison BCl* amenant à la formation du complexe plan Cl_2BH-Cl*. Cela correspond à l'éloignement de l'atome de chlore accompagné par l'insertion de l'atome d'hydrogène dans la liaison B-Cl*, ce dernier se trouvant partiellement lié à la fois au bore et au chlore. Une fois le complexe plan formé, la coordonnée de réaction (notée RC_{HCl*}) correspond à la dissociation de la liaison HCl* (translation de Cl* le long de l'axe BH), dont la fréquence s'annule aux grandes séparations (mode de mouvement libre). Les fréquences propres de deux autres modes de mouvement varient aussi de manière importante lors de la réaction. Elles sont représentées en gris figure 4.17 et sont notées *tr1*(mouvement dans le plan HBCl*) et *tr2* (mouvement hors plan HBCl).

Au niveau de $BHCl_3$, ces deux modes correspondent à des vibrations. Au fur et à mesure de la dissociation ils deviennent deux rotations relatives $Cl/BHCl_2$ de plus en plus libres. Ce sont ces modes de mouvement qui influent le plus sur les aspects entropiques mis en jeu lors de la réaction. Le calcul de leurs fonctions thermodynamiques est problématique, car au-delà d'une certaine séparation l'approximation harmonique n'est plus valable. Les fréquences propres des autres modes de mouvement, illustrées en noir à la figure 4.17, varient peu lors de la réaction. Comme nous l'avons vu (chapitre 2), ceux-ci sont moins importants car leur densité d'états est relativement constante le long du MEP. Ils sont traités à l'aide du modèle OH.

La figure 4.18 présente deux iso-surfaces de l'HSEP à 11 et 14kcal/mol. On observe toujours le disque de base correspondant à l'approche de l'hydrogène sur le bore : avec les deux attaques polaires il se forme $BHCl_3$. A ces énergies, la vibration $B\text{-}Cl^*$ dans les situations BCl_3+H est beaucoup plus ample que dans les illustrations de l'HSEP figure 4.10 (reflétée par l'épaisseur du disque de base). A partir des deux configurations équivalentes de $BHCl_3$ ($\boldsymbol{\Theta}^+$ et $\boldsymbol{\Theta}^-$) part une nouvelle voie réactionnelle menant à la dissociation de Cl^*. Les deux voies se rejoignent au niveau du complexe plan $Cl_2BH\text{-}Cl^*$ pour former un canal unique, qui prend ensuite la forme d'un tube.

Les figures 4.18.a,b,c,d,e présentent des coupes de l'HSEP perpendiculaires à l'axe **z** (séparation $B\text{-}Cl^*$ constante). A $R_{B\text{-}Cl*}$= 2.2Å (figure 4.18.a), on observe deux canaux réactionnels symétriques et distincts aux deux énergies. Les canaux correspondant à *E*=11kcal/mol délimitent des domaines accessibles (orange) inférieurs à ceux obtenus à 14kcal/mol (rouge). Cette situation évolue peu à R_{BCl*}=2.5Å (figure 4.18.b). A R_{BCl*}=2.8Å (figure 4.18.d), les domaines correspondant à l'HSEP de haute énergie s'élargissent considérablement jusqu'à se rejoindre pour ne former plus qu'un seul canal. Ce processus se poursuit à R_{BCl*}=3.3Å (figure 4.18.c), où l'on assiste également à la fusion des deux domaines de basse énergie. A cette séparation et à *E*=14kcal/mol, l'angle θ_{HBCl*} peut prendre quasiment toutes les valeurs de son domaine de définition (0-360°), même si certaines sont plus probables que d'autres. Finalement, à R_{BCl*}=3.8Å (figure 4.18.e), toutes les valeurs de θ_{HBCl*} sont equiprobables à 14kcal/mol. Au contraire, et comme indiqué figure 4.16, l'espace des configurations à 11kcal/mol s'est annulé, indiquant que la réaction ne peut plus se poursuivre à cette énergie.

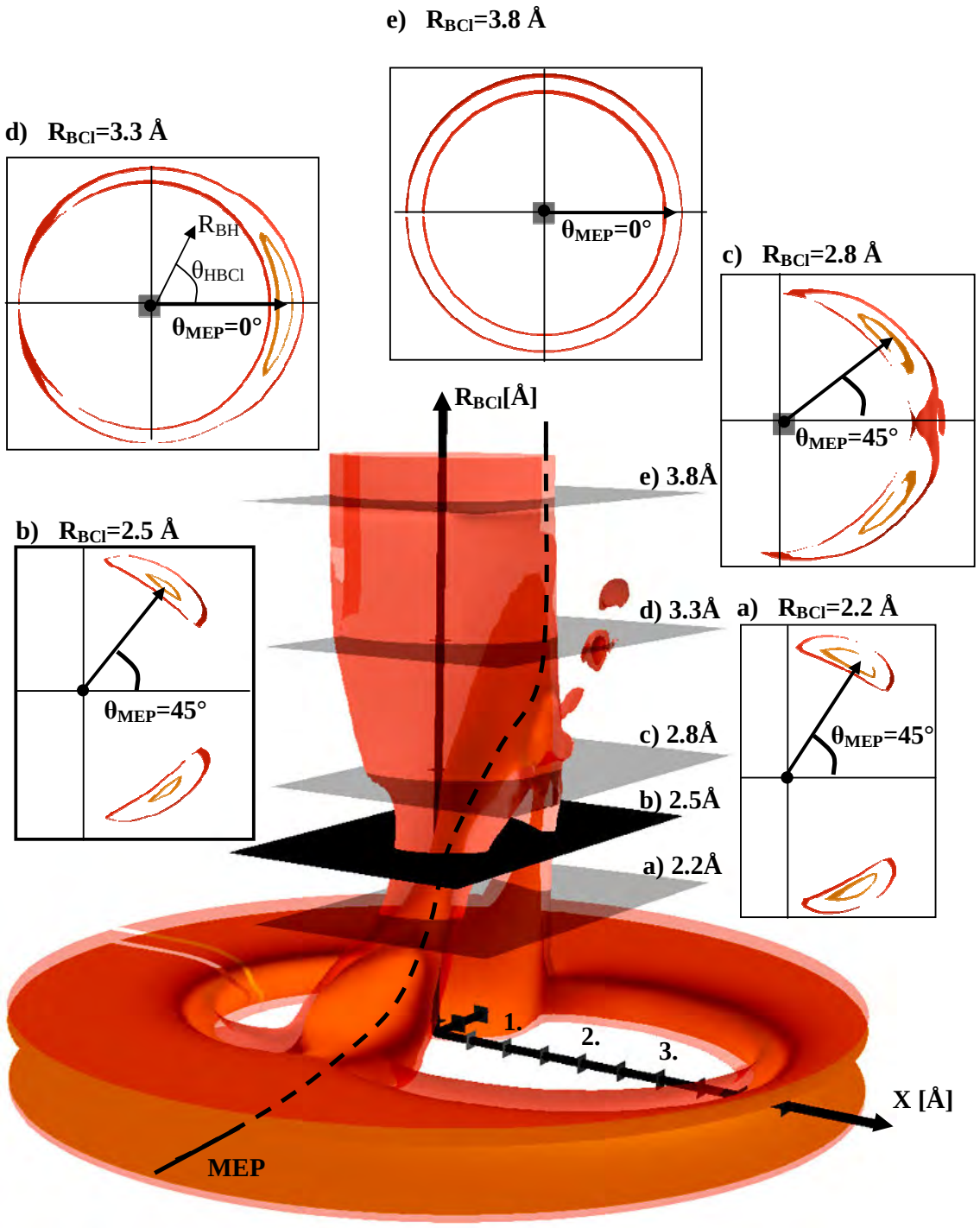


Fig 4.18 : Iso surfaces d'énergie potentielle de l'HSEP B3LYP/6-31G(d,p) à 11kcal/mol (orange) et 14 kcal/mol (rouge). Référence énergétique : $BHCl_3$. Figure a, b, c, d, e : intersection avec les plans à R_{BCl*} fixée respectivement à 2.2, 2.5, 2.8, 3.3, 3.8 Å

L'état de transition à énergie fixée au sens de la VTST est défini par le point sur le MEP de densité d'état (en fait de $W_{ST}^{*}(E)$, voir équation 2.107) minimale. En supposant que la coordonnée de réaction est la séparation B-Cl* et que la densité d'états $W_{ST}^{*}(E)$ se représente bien par l'aire accessible dans l'espace des configurations (à R_{BCl*} fixée), on constate figure 4.18 qu'à 14kcal/mol l'état de transition se situe aux faibles séparations. En effet, les aires accessibles à 2.2 et 2.5Å (figure 4.18.a,b) sont bien inférieures à celles observées à fortes séparations (figure 4.18.e). L'état de transition à cette énergie est donc semblable au complexe compact coudé 'LTS' de la figure 4.16. Lorsque l'énergie diminue et se rapproche du minimum énergétique nécessaire à la réaction (énergie des produits), l'état de transition se déplace au niveau des produits (état de transition lâche ; voir chapitre 2). En particulier, à la limite où l'énergie E est celle des produits, l'anneau illustré figure 4.18.e devient d'épaisseur nulle lorsque $BHCl_3$ est complètement dissocié. Pour ce type d'état de transition (lâche), la coordonnée de réaction n'est plus en général définie par l'énergie potentielle, mais grâce au centre de gravité des deux fragments [Holbrook 1996].

Finalement, les différentes difficultés intervenant dans le calcul du taux de réaction $BHCl_3 \rightarrow BHCl_2+Cl$ sont : (i) la présence de deux types d'état de transition (lâche et compact) en fonction de l'énergie ; (ii) le fait d'avoir plusieurs coordonnées de réaction possibles (RC_{BCl*} : dissociation de la liaison BCl* dans $BHCl_3$ avec formation du complexe Cl_2BH-Cl* - RC_{HCl*} : dissociation de la liaison HCl* dans Cl_2BH-Cl* - RC_{cdm} : associée à l'état de transition lâche, à basse température) ; et (iii) deux modes de vibration transitoires pour lesquels l'approximation harmonique n'est pas utilisable sur tout le MEP.

Dans ce paragraphe nous avons basé notre raisonnement sur l'intersection de l'HSEP avec des plans définis par R_{BCl*} constante (illustrés figures 4.18 a,b,c,d,e). Ces plans correspondent en fait à des surfaces de division associées à une coordonnée de réaction définie par la distance B-Cl*. Si elles nous ont ici permis d'illustrer nos propos, nous allons montrer qu'elles ne sont pas les surfaces de division optimales : il existe d'autres surfaces dont l'intersection avec l'HSEP définie une aire (en fait une densité d'état) plus faible que celle associée aux plans perpendiculaires à l'axe B-Cl*.

En particulier, et à partir d'un raisonnement basé uniquement sur l'espace des configurations, il semble raisonnable de penser que les surfaces de division seraient mieux définies par des plans perpendiculaires à l'axe des canaux réactionnels de la figure 4.18. Nous montrons dans la partie suivante, en utilisant la méthode VTST-VRC afin de déterminer l'état de transition ainsi que la vitesse de réaction, que ce n'est pas forcement le cas.

3.3.3.2 Traitement VTST-VRC

L'étude VTST-VRC est réalisée en prenant en compte tous les degrés de liberté. La présentation est cependant focalisée sur les deux modes de vibration transitoires *tr1* et *tr2* car les modes de vibration conservés possèdent une influence moindre et se traitent facilement grâce à l'approximation harmonique. Les modes de rotation (d'ensemble) possèdent aussi une influence. En effet, lors de la dissociation, les moments d'inertie - et donc l'entropie - augmentent. Cette contribution a pour effet de déplacer l'état de transition vers $BHCl_3$. Son calcul est simple et sera réalisé à la fin de cette partie.

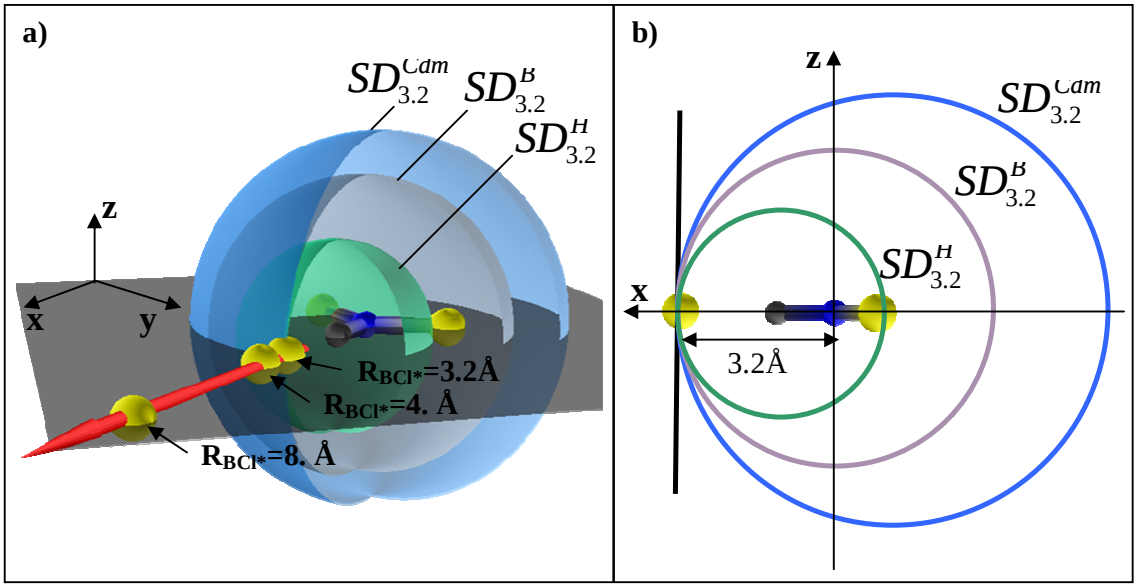


Fig 4.19 : a) : Surfaces de division 2D à $\mathbf{R_{MEP}}$ (R_{BCl}=3.2Å) associées aux points de pivot H, B, Cdm,
b) : Cercles de division dans le plan $HBCl^*$ pour le traitement séparé,
ligne noire : ligne de division de l'approximation harmonique

Dans le cas présent, de la dissociation d'un atome, les coordonnées de réaction possibles sont définies par un seul point de pivot, fixé dans notre cas au fragment $BHCl_2$. La surface de division, pour un point de pivot $\mathbf{P}_{piv}$ et pour un atome de chlore Cl^* situé à $\mathbf{R}_{MEP}$ sur le MEP, est définie par la sphère centrée en $\mathbf{P}_{piv}$ et passant par $\mathbf{R}_{MEP}$. On note les surfaces de division $SD_{R_{BCl*}}^{\mathbf{P}_{pivot}}$, où l'indice R_{BCl*} spécifie le point du MEP. Pour illustrer notre propos, la figure 4.19.a présente trois surfaces de division sur le point du chemin réactionnel R_{BCl}=3.2Å. Les sphères verte, grise et bleue sont respectivement les surfaces de division $SD_{3.2}^{B}$, $SD_{3.2}^{H}$ et $SD_{3.2}^{Cdm}$ (*Cdm* indique la position du centre de masse de $BHCl_2$). Elles sont associées

respectivement à un point de pivot défini par $\mathbf{P}_{piv}$= $\mathbf{R}_B$, $\mathbf{R}_H$, $\mathbf{R}_{Cdm}$. Ils définissent les coordonnées de réaction s=||$\mathbf{R}_H$-$\mathbf{R}_{Cl*}$||, ||$\mathbf{R}_B$-$\mathbf{R}_{Cl*}$|| et ||$\mathbf{R}_{cdm}$-$\mathbf{R}_{Cl*}$||. Chacune des sphères représente l'ensemble des positions relatives de l'atome de chlore Cl^* par rapport à $BHCl_2$, considéré fixe. A chaque point de ces sphères correspond une énergie potentielle, et un moment d'inertie réduit. Les deux fonctions 2D correspondantes définissent un Hamiltonien à partir duquel les densités d'états des SD sont calculées. La théorie VTST-VRC consiste à identifier le point du MEP et la sphère associée minimisant la densité d'états (équations 2.120 et 2.121).

Ce point du MEP définit l'état de transition et cette sphère est la surface de transition. L'étude VRC réalisée ici est restreinte au plan de symétrie $HBCl^*$ car c'est dans celui ci que s'exprime la chimie mise en jeu le long du MEP: (i) il contient toutes les positions de Cl^* sur le MEP, (ii) les liaisons chimiques intervenant entre les atomes H, B et Cl^* sont toutes créées dans le plan HBCl*, enfin (iii) le point de pivot est forcement localisé dans le plan $HBCl^*$ (car c'est un plan de symétrie). Par ailleurs, l'HSEP n'a pas été déterminée pour les situations ne possédant pas le plan $HBCl^*$ comme plan de symétrie. La figure 4.19.b illustre l'équivalent des surfaces de division présentées figure 4.19.a restreintes au plan $HBCl^*$: ce sont des cercles centrés sur les atomes d'hydrogène (en vert), de bore (en gris), et sur le centre de masse (en bleu). A chacun de ces cercles correspondent une fonction d'énergie potentielle 1D et une fonction cinétique 1D. Les modes de mouvement associés appartiennent au type 'rotation interne' défini partie 2.3, et leurs données thermodynamiques sont obtenues grâce à la méthode 1DHR généralisée.

Afin de calculer la fonction cinétique, il est tout d'abord nécessaire d'examiner l'évolution de la géométrie du fragment $BHCl_2$ en fonction de la position de l'atome Cl^* sur le MEP. Les points de pivot sont ensuite identifiés, ainsi que les différents états de transition, grâce à la théorie VTST-VRC restreinte au plan $HBCl^*$. L'étude est alors terminée en prenant en compte tous les autres modes de mouvement, notamment le second mode transitoire (*tr2*).

a) Spécification géométrique :

Afin de calculer les fonctions cinétiques associées aux surfaces de division, il faut déterminer la géométrie du fragment $BHCl_2$ en fonction de la position de Cl^* sur le MEP de la voie $BHCl_3 \rightarrow BHCl_2$+Cl. Pour contrôler la géométrie, on introduit le point X (illustré figure 4.20), situé au milieu des deux atomes de chlore inactif. On constate sur la figure 4.21 que seule la variable θ_{HXB} évolue de manière conséquente le long du MEP, de 30° à R_{BCl*}=2Å à 0°

à partir de 3.Å. Cette variation s'explique par la transformation de l'hybridation sp^3 du bore dans $BHCl_3$ à sp^2 dans $BHCl_2$. La fonction cinétique dépendant de la répartition des masses, et l'angle θ_{HXB} étant associé à une longueur R_{XB} relativement faible (environ 0.75Å), θ_{HXB} ne possède pas en fait une influence importante sur la fonction cinétique. En effet, la différence sur la fonction cinétique entre θ_{HBCl*}=20° et θ_{HBCl*}=0° à R_{BCl*}=2.2Å reste raisonnable : pour une rotation autour de l'atome de bore la différence maximale est de 8amu/$Å^2$ (soit 10%). En pratique, nous faisons donc l'approximation que $BHCl_2$ est plan (θ_{HXB}=0°) sur tout le MEP (à $R_{BCl*}\geq$2.2Å) et nous fixons par ailleurs les autres degrés de libertés à : R_{BH}=1.2Å, R_{BCl}=1.8Å, θ_{ClBCl}=120° car ils évoluent peu autour de ces valeurs tout au long du MEP.

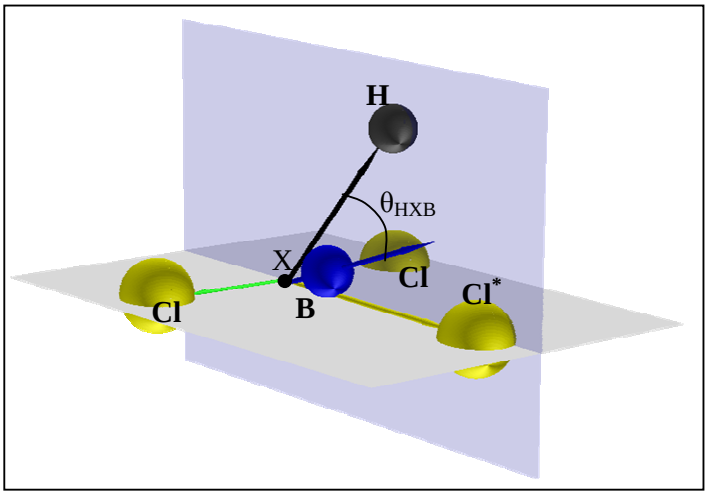


Figure 4.20: Définition du point X, au centre des deux atomes de chlore inactif.

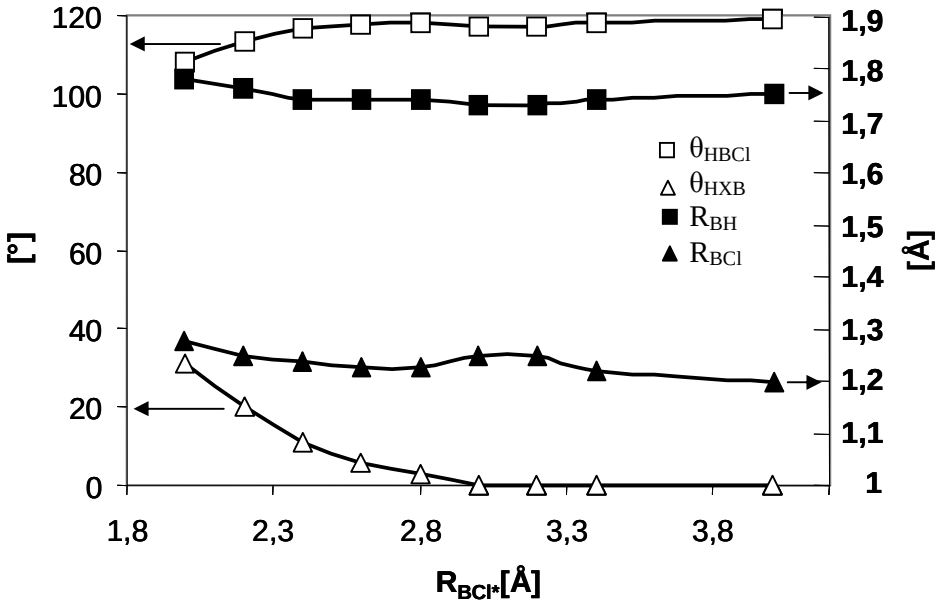


Figure 4.21 : Valeurs des degrés de liberté internes conservés en fonction de la position du système sur le MEP.

b) Présentation générale

La méthode utilisée pour calculer l'enthalpie libre en fonction de la position du point de pivot est présentée sur la figure 4.22. Elle est illustrée par le cas d'un point de pivot situé sur l'atome de bore pour une position de l'atome Cl^* sur le MEP à R_{BCl^*}=3.2Å (c'est-à-dire définissant la $SD^B_{3.2}$). Dans la suite, l'atome de bore définit l'origine des axes *x* et *z*.

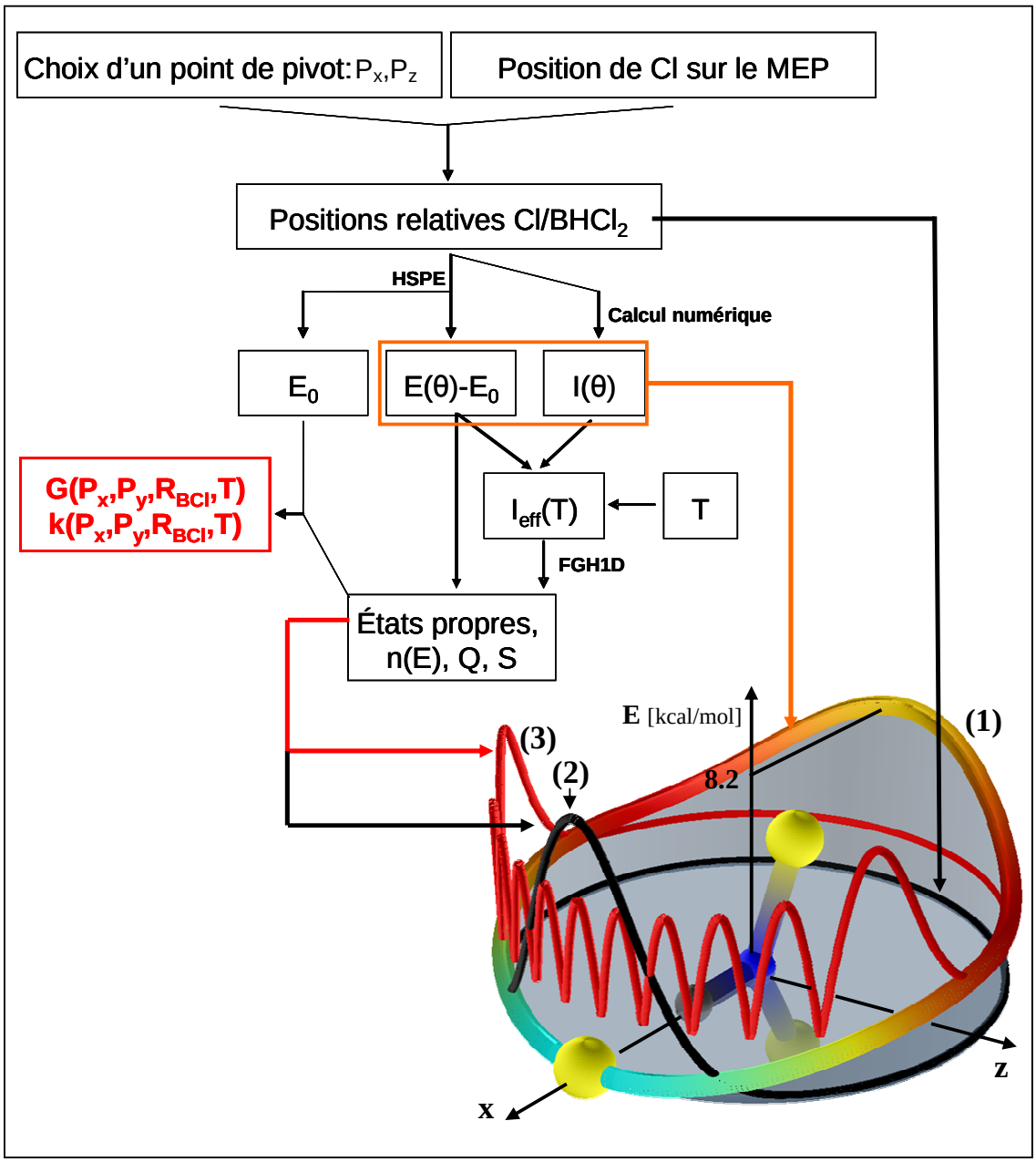


Fig 4.22 : Principe du calcul de l'énergie libre, illustration avec la $SD^B_{3.2}$.

La surface de division (cercle de base figure 4.22) définit l'ensemble des positions relatives de Cl^* par rapport à $BHCl_2$ de la $SD^B_{3.2}$. L'HSEP permet de déterminer la fonction potentielle $E(\theta)$ associée de minimum E_0 (illustrée par la hauteur de la courbe (1)) et la fonction cinétique est obtenue grâce à la méthode décrite partie 2.3 (illustrée par la couleur de la courbe (1)). A partir des fonctions cinétique et potentielle, le moment d'inertie effectif est calculé (2.85). La résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire est alors réalisée grâce à la méthode FGH1D et les énergies propres obtenues permettent le calcul des données thermodynamiques et finalement de la constante cinétique. En guise d'illustration, les premier et onzième états propres de la $SD^B_{3.2}$ sont illustrés figure 4.22, respectivement par les courbes (2) et (3).

Comme nous l'avons présenté au chapitre 2, deux critères équivalents peuvent être utilisés pour déterminer les surfaces de division optimales: (i) la minimisation de la constante réactionnelle ; et (ii) la maximisation de l'énergie libre. Nous préférons travailler avec l'énergie libre, car il est possible de distinguer pour celle-ci les effets énergétiques et entropiques, ce qui rend plus aisée l'interprétation physique des résultats.

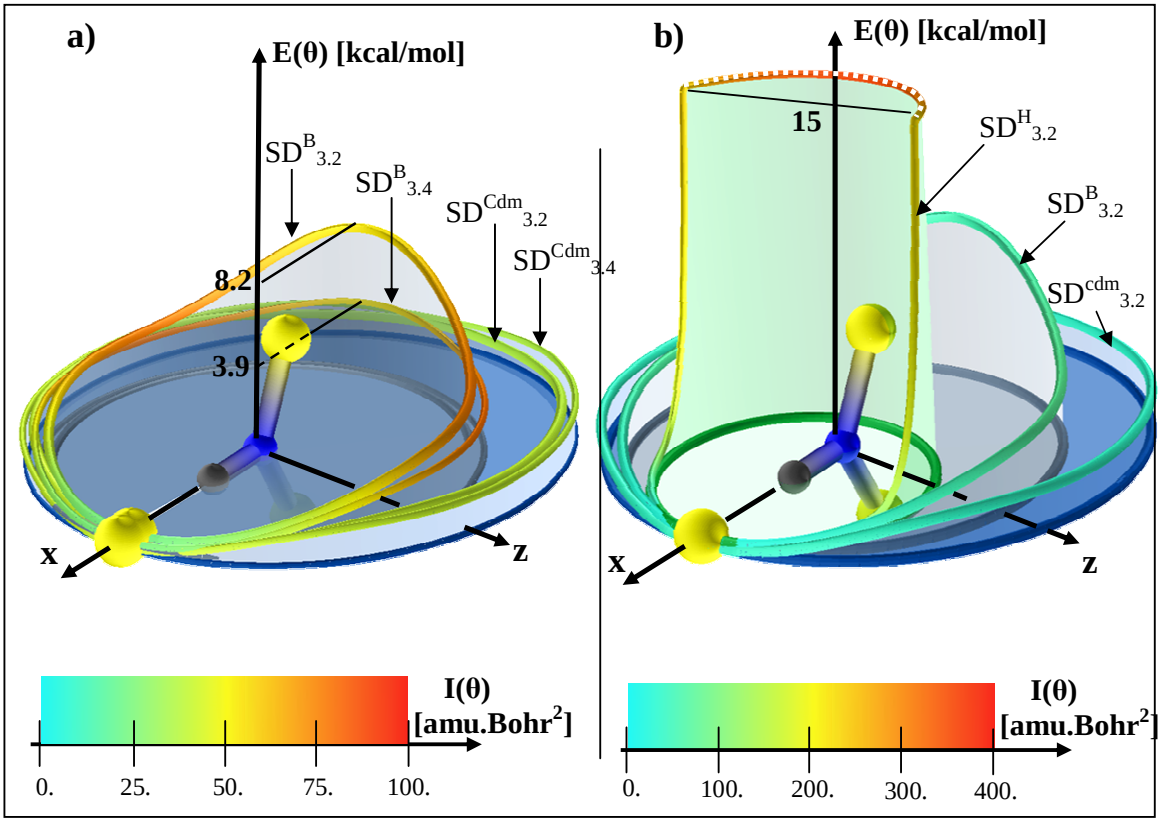


Fig. 4.23 : Illustration de quelques surface de division particulières. Hauteur des courbes : énergies potentielles (coupée à 15kcal/mol pour $SD^H_{3.2}$), échelle de couleur : fonction cinétique.

La figure 4.23.a montre l'évolution des surfaces de division SD^B et SD^{cdm} entre les points du MEP à R_{BCl*}=3.2 Å et à R_{BCl*}=3.4 Å. Pour la SD^B, on remarque que la fonction d'énergie potentielle évolue de manière importante entre ces deux séparations, alors que la fonction cinétique varie très peu. En ce qui concerne la SD^{cdm} on observe qu'à la fois les fonctions cinétique et potentielle évoluent peu que ce soit en fonction de R_{BCl*} ou θ_{HBCl*}. Il s'agit dans les deux cas d'une rotation presque libre. La figure 4.23.b présente les trois surfaces de division SD^H, SD^B et SD^{cdm} à R_{BCl*}=3.2Å. On constate que la fonction potentielle est plus faible pour un point de pivot situé sur l'atome d'hydrogène dans le domaine [-50° ;50°], alors qu'au-delà c'est le point de pivot situé sur le centre de masse qui minimise l'énergie potentielle. Par ailleurs, on note que la fonction cinétique est en moyenne minimum pour le point de pivot situé sur le centre de masse, et qu'elle augmente lorsque le point de pivot se rapproche de l'hydrogène.

Il est intéressant d'étudier l'évolution de la fonction cinétique en fonction de la position du point de pivot. La figure 4.24 présente les bornes de la fonction cinétique à R_{BCl*}=3.2Å sur le MEP, en fonction de la position du point de pivot sur l'axe x. Le mouvement des atomes lors de la rotation interne est aussi présenté pour un point de pivot situé sur le point X et sur l'atome de bore.

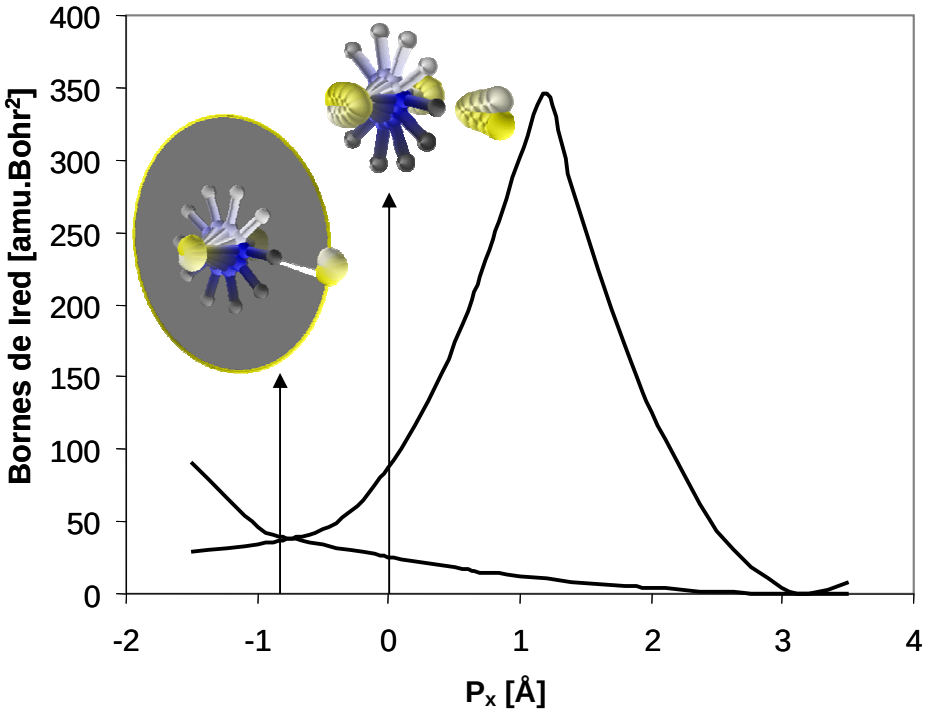


Fig. 4.24 : Bornes minimum et maximum de la fonction cinétique en fonction de P_x à R_{BCl*}=3.2Å. Le zéro correspond à l'atome de Bore.

Il apparaît deux points de pivot qui minimisent en moyenne la fonction cinétique : le centre de masse et l'atome de chlore actif (dont la fonction cinétique est nulle). Le deuxième minimum correspond au centre de masse du fragment $BHCl_2$. Comme une fonction cinétique minimale entraîne une densité d'états minimale (pour une fonction potentielle fixée), les point de pivot à grande séparation sont donc les centres de masse des fragments (théorie FTST).

La figure 4.25 présente l'enthalpie libre du système à 500K, en fonction de la position du point de pivot dans le plan (*x*,*z*) et aux positions sur le MEP définies par R_{BCl*}=2.6 (a), 3.2(b), 4 Å (c). Nous avons systématiquement utilisé 401 fonctions de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger des noyaux, ce qui garantit pour nos systèmes des données thermodynamiques convergées jusqu'à 1500K au moins.

Les points de pivot associés à un maximum de l'énergie libre définissent une coordonnée de réaction. Plusieurs se distinguent, dont l'importance relative dépend de la position sur le chemin réactionnel (et de la température). Ils sont illustrés figure 4.25 et notés $\mathbf{P}^{BCl+}$, $\mathbf{P}^{BCl}$, $\mathbf{P}^{HCl}$, $\mathbf{P}^{Cdm}$, on représente aussi sur la figure les surfaces de division associées.

Les deux points de pivot $\mathbf{P}^{BCl+}$, $\mathbf{P}^{BCl}$ (visibles sur la figure 4.25.a) maximisent l'énergie libre à des séparations BCl^* faibles. Ils correspondent donc à la formation ou à la rupture de la liaison BCl^*. Du fait de la symétrie du système par rapport à l'axe *x*, il existe aussi un point de pivot $\mathbf{P}^{BCl-}$, symétrique de $\mathbf{P}^{BCl+}$ par rapport à l'axe *x*. Les points de pivot $\mathbf{P}^{BCl+}$ et $\mathbf{P}^{BCl-}$ représentent les coordonnées de réaction associées aux deux voies de réaction équivalentes de Cl^*, respectivement par le 'haut' (à $\theta_{HBCl*}>0°$) ou par le 'bas' (à $\theta_{HBCl*}<0°$). Le point de pivot $\mathbf{P}^{BCl}$ prend en compte les deux voies de réaction, ensemble, avec une surface de division symétrique par rapport à l'axe *x*. Ce type de comportement se rencontre lorsque deux côtés d'approche vers le centre de liaison sont possibles [Robertson 2003]. La figure 4.26 présente l'énergie potentielle le long des surfaces de division SD^{BCl+}, SD^{BCl-} et SD^{BCl} à R_{BCl*}=2.6 Å sur le MEP. On constate que les surfaces SD^{BCl+} et SD^{BCl-} ne prennent en compte qu'un coté de réaction, c'est pourquoi individuellement elles possèdent une énergie libre plus élevée que la surface SD^{BCl}. Cette dernière confine légèrement plus le système, ce qui implique des densités d'états plus faibles. Cela en fait donc une meilleure surface de division que celle issue de l'union de SD^{BCl+} et SD^{BCl-} .

Le point de pivot $\mathbf{P}^{HCl}$ (apparaissant sur la figure 4.25.b) maximise l'énergie libre à des séparations $B\text{-}Cl^*$ intermédiaires. Il semble correspondre à la formation ou à la rupture d'une liaison $H\text{-}Cl^*$ (ou $B\text{-}H\text{-}Cl^*$). Il est unique car une seule approche est possible.

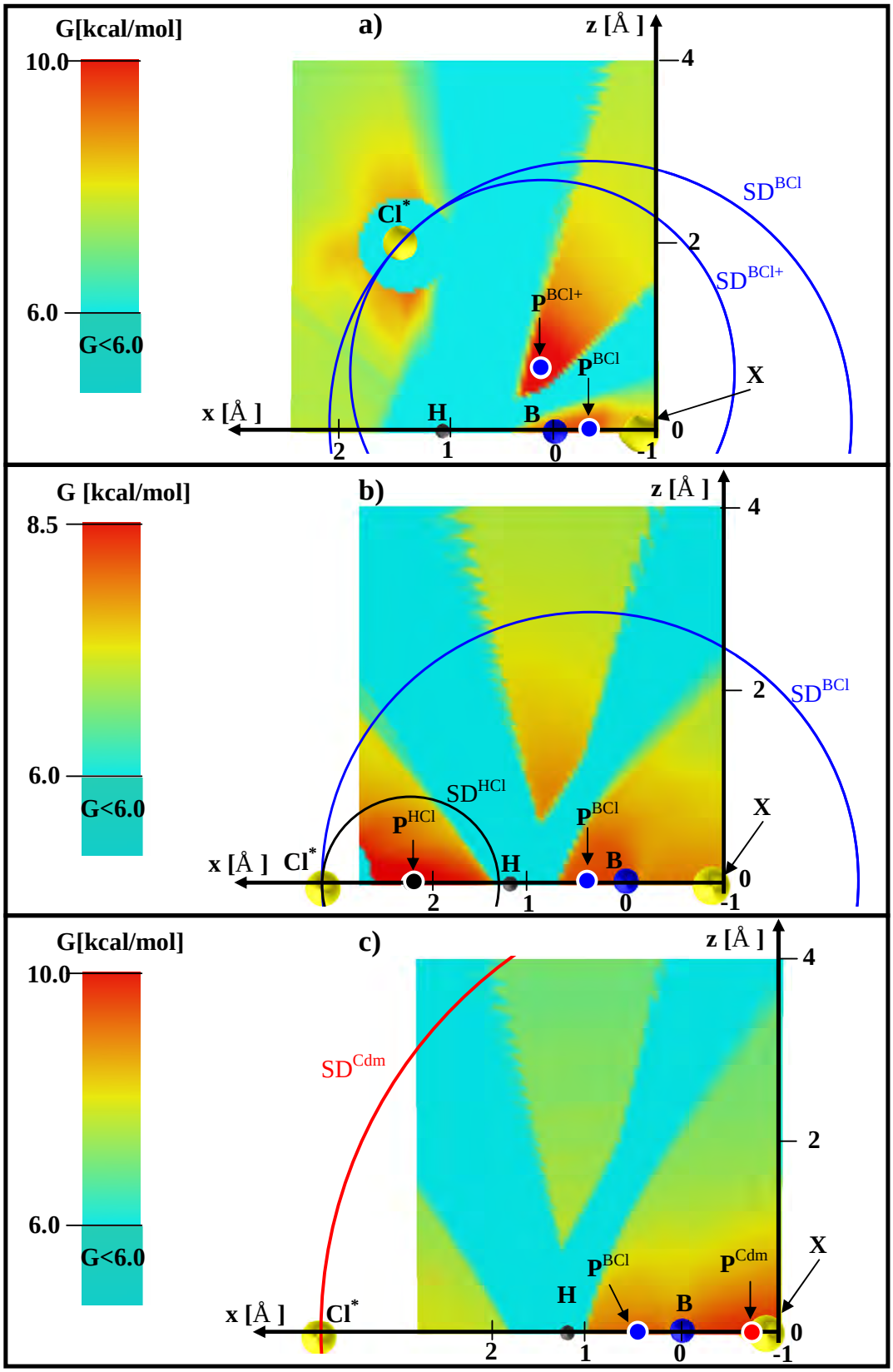


Figure 4.25 : Enthalpie libre en fonction de la position du point de pivot dans le plan (*x*,*z*) à 500K.

a) R_{BCl}=2.6Å ; b) à R_{BCl}=3.2Å c) à R_{BCl}=4Å. Calculs énergétiques niveau B3LYP/6-31G(d,p)

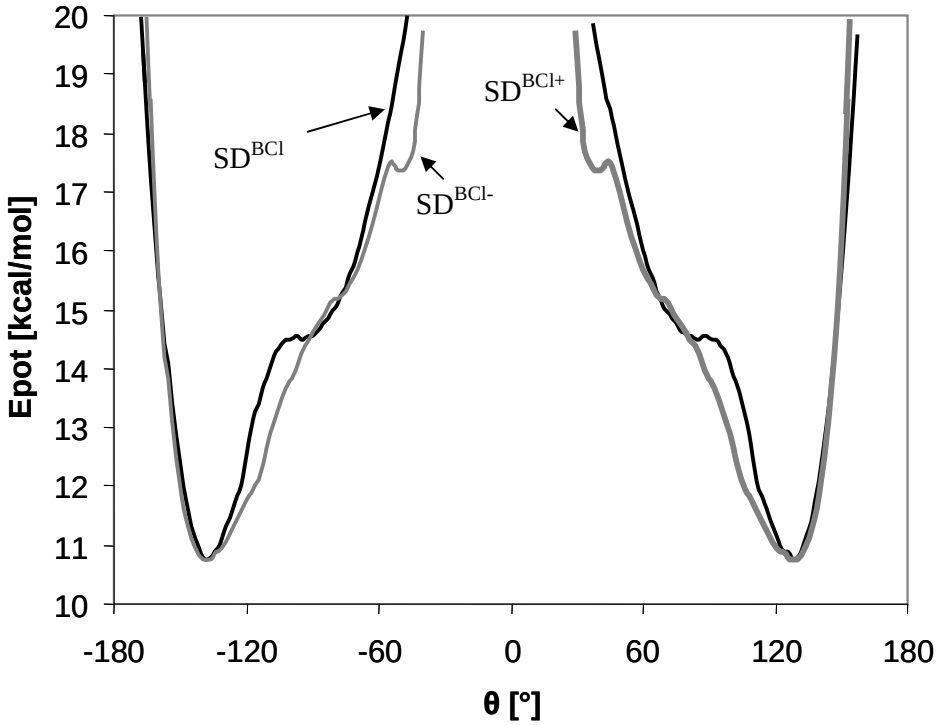


Figure 4.26 : Energie potentielle associée à SD^{BCl+} (en gris et gras), SD^{BCl-} (en gris et fin) et SD^{BCl} (en noir) à R_{BCl*}=2.6Å sur le MEP et à 500K.

Le point de pivot $\mathbf{P}^{Cdm}$, situé au niveau du centre de gravité de $BHCl_2$, est visible sur la figure 4.25.c. Il est le point qui maximise l'énergie libre aux grandes séparations et correspond à la coordonnée de réaction introduite par la FTST pour l'étude des complexes lâches [Holbrook 1996].

Ainsi, en considérant la réaction qui nous intéresse ($BHCl_3 \rightarrow BHCl_2 + Cl^*$), la coordonnée de réaction est dans un premier temps définie par la dissociation de la liaison B-Cl^* ($\mathbf{P}^{BCl}$). Dans un deuxième temps la réaction est gouvernée par la dissociation de la liaison HCl^* ($\mathbf{P}^{BCl}$), puis c'est finalement l'éloignement des deux fragments caractérisés par leur centre de masse ($\mathbf{P}^{Cdm}$) qui gouverne la fin du processus réactionnel. La possibilité de réaliser une liaison chimique sur deux atomes différents (ici H et B) le long d'un même chemin réactionnel est originale, et nous n'avons pas identifié d'étude de ce type s'y rapportant. La difficulté est d'apprécier l'influence des deux liaisons dans la formation/dissociation de $BHCl_3$. Par ailleurs, comme tous les points de pivot optimaux sont situés à P_z=0, seule la coordonnée P_x est à optimiser.

Dans un premier temps, on réalise l'étude des points de pivots $\mathbf{P}^{BCl}$ et $\mathbf{P}^{Cdm}$, situés sur un même 'îlot' d'énergie libre (c.f. figure 4.25). On s'intéresse notamment à leur évolution en

fonction de la température. Comme le point de pivot associé à la liaison BCl^* concerne le comportement aux faibles séparations, nous comparons les résultats entropiques obtenus à ceux issus de l'approximation harmonique, qui constitue la seule référence à ce niveau. Dans un second temps l'étude de la liaison HCl^* est entreprise. Enfin le rôle de chacune des liaisons est discuté et la constante cinétique finale de la réaction est présentée.

c) Etude de la liaison B-Cl^*

La figure 4.27 présentent l'énergie libre du système à 300K, 800K, 1200K et 1500K en fonction de la position $\mathbf{P}_x$ du point de pivot et de la position de l'atome Cl^* sur le MEP (s=R_{BCl*}). Les surfaces illustrent la théorie VTST-VRC : l'un des axes correspond à l'optimisation VRC (axe P_x) et l'autre à l'optimisation VTST (axe s). L'état de transition de la réaction correspond à la situation possédant l'énergie libre la plus grande pour n'importe quel point de pivot et coordonnée de réaction (c'est-à-dire sur toute la surface à température fixée). A 300K (figure 4.27.a) l'état de transition est localisé à des séparations R_{BCl*} supérieures à 4Å, avec un point de pivot situé au niveau du centre de masse de $BHCl_2$. L'énergie libre de vibration est en fait quasiment convergée et les points situés à R_{BCl}>4Å correspondent à un taux de réaction presque constant. A 800K (figure 4.27.b) la situation est totalement différente: l'état de transition est compact (R_{BCl*}=2.4Å, très proche de la molécule coudée 'LTS' présentée 4.15) et le point de pivot localisé aux environs de l'atome de bore. A des températures encore plus élevées (1200K et 1500K respectivement sur les figures 4.27.c et 4.26.d), l'état de transition est quasiment identique, le point de pivot évoluant très légèrement vers le bore.

La figure 4.27.b présente également les points de pivot optimaux à différentes positions de l'atome Cl^* sur le MEP (points gris). L'évolution de leur position suivant R_{BCl*} présente deux régimes, délimités à R_{BCl*}≈3.5Å. A des séparations plus faibles, P_x augmente progressivement avec s, de P_x=-0.5Å à R_{BCl*}=2.2Å jusqu'à P_x=0.2Å pour R_{BCl*}=3.4Å. Aux fortes séparations, P_x bascule à une valeur inférieure et constante de -0.8Å.

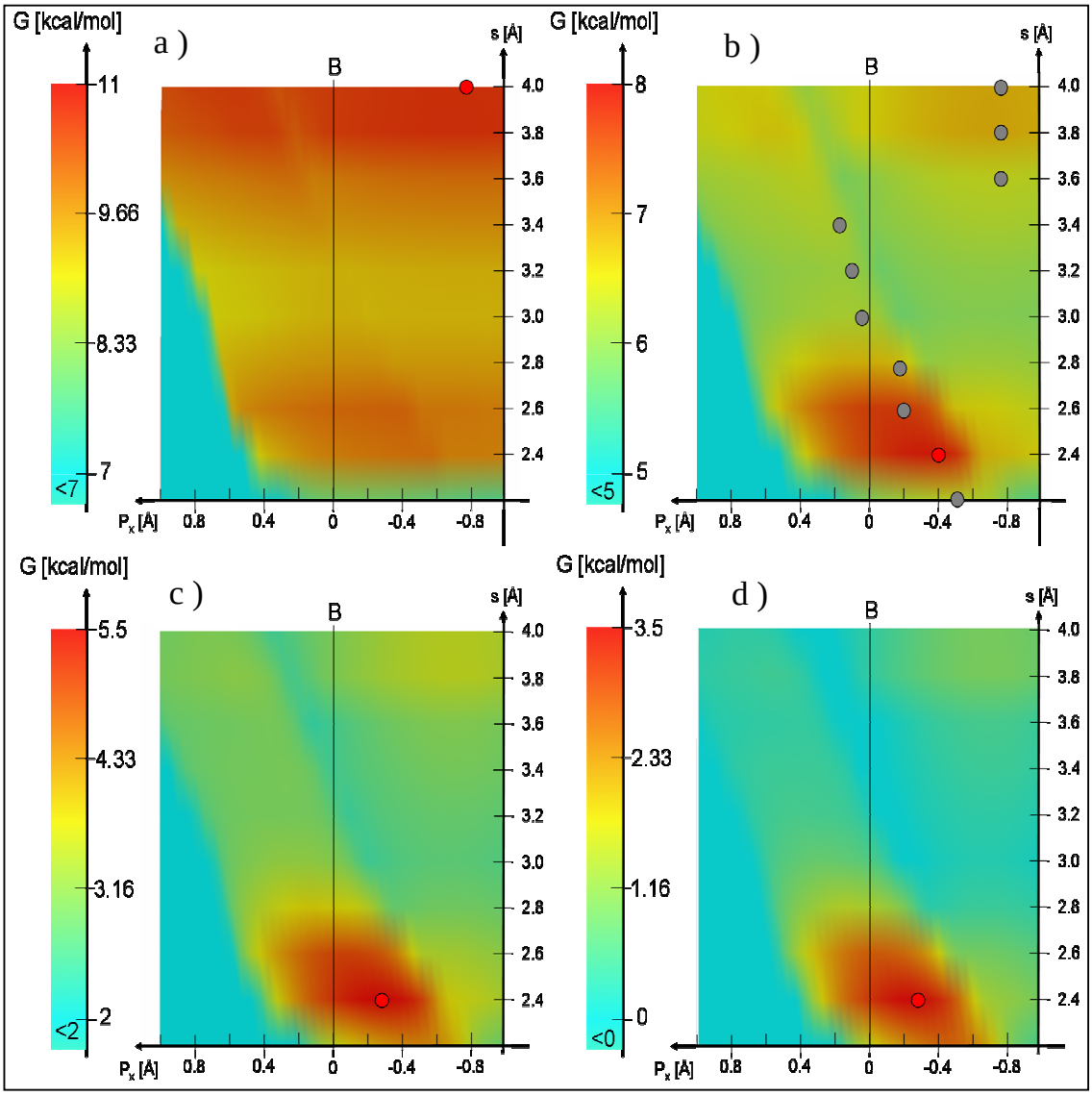


Fig 4.27 : Energies libres en fonction de la position sur le chemin réactionnel et de P_x. a) 300K, b) 800K, c) 1200, d) 1500K. Disques rouges: pivot du TS. Cercles gris: pivots optimisés à R_{BCl*} fixées

Les surfaces de division optimales à R_{BCl*}=2.2, 2.6, 3.2 et 3.8 Å et à 1200K (température typique de la CVD) sont présentées sur l'HSEP à 14kcal/mol figure 4.28. Leur intersection avec l'HSEP définissent les 'sections' du canal réactionnel. Aux faibles séparations, la forme des surfaces de divisions est gouvernée par l'énergie potentielle (vibrateurs harmoniques), rendant ces dernières perpendiculaires au MEP. Ce n'est plus le cas aux grandes séparations, car l'Hamiltonien des surfaces de division est gouverné par la répartition des masses.

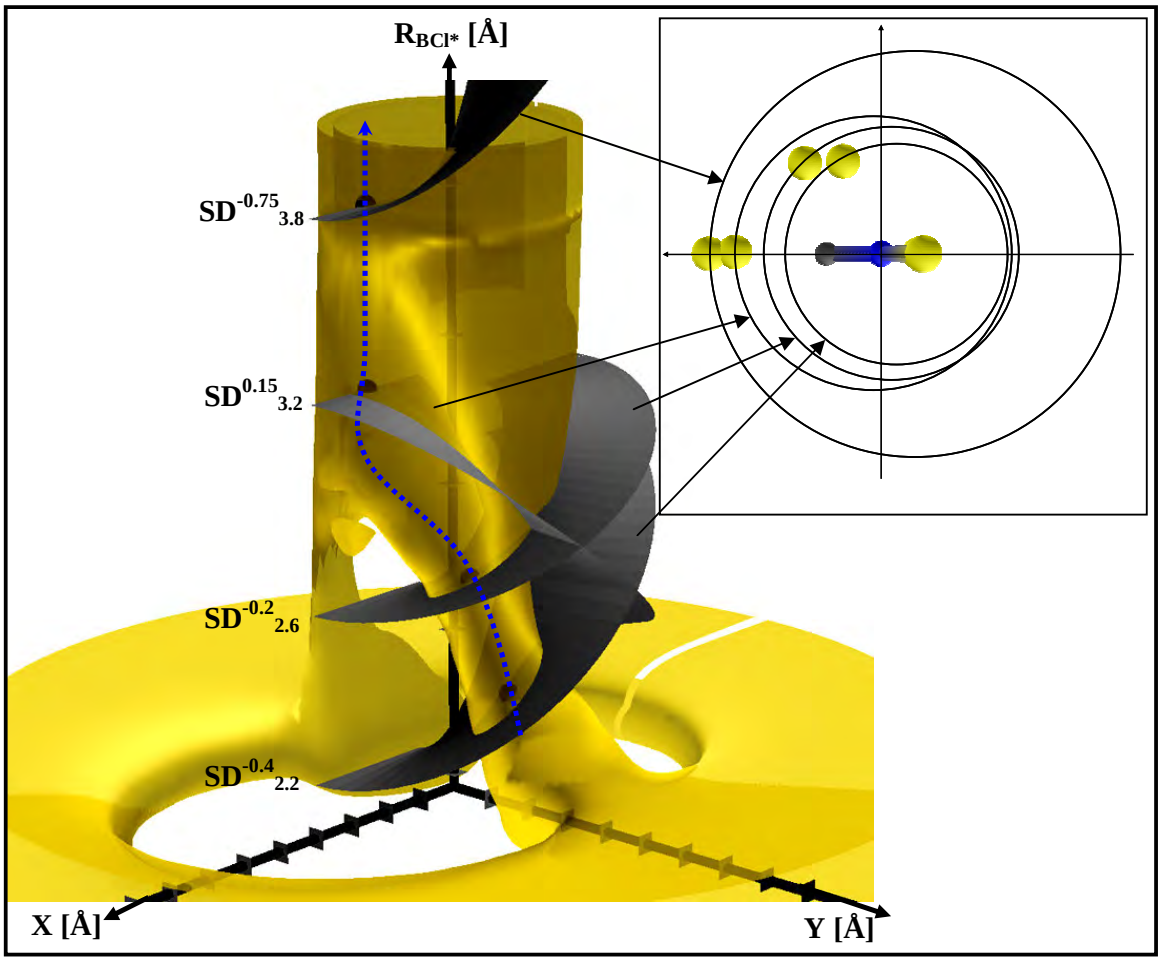


Figure 4.28 : HSEP à 14kcal/mol et illustration des SD^{Px}_{RBCl*} à 1200K à R_{BCl*}=2.2, 2.6, 3.2, 3.8Å.
Les SD ne sont illustrées que pour θ_{HBCl*}>0°, les surfaces sont symétriques par rapport à θ_{HBCl*}=0°.
En haut à droite : représentation des SD dans l'espace réel, la position de l'atome Cl^*correspondant à la géométrie d'énergie minimale de la SD (sphères noires dans l'HSEP)

L'analyse effectuée ici du mode transitoire *tr1* (mouvement dans le plan $HBCl^*$) à permis de montrer qu'à partir de 800K l'état de transition est compact. La prise en compte du second mode transitoire *tr2* (mouvement hors du plan de $HBCl^*$), ainsi que des rotations d'ensembles, ne peuvent que déplacer le TS vers des séparations plus faibles. En effet, ces modes de mouvement sont caractérisés par une entropie qui augmente au cours de la dissociation. Ainsi la distance R_{BCl*}=2.4Å constitue une borne maximale pour la définition de l'état de transition. D'autre part, étant donnée la baisse brutale du potentiel en dessous de R_{BCl*}=2.4 Å sur le MEP (c.f. figure 4.16), trop forte pour être compensée par la prise en compte de ces mouvements, nous considérons dans la suite l'état de transition associé à la liaison BCl^* fixe à R_{BCl*}=2.4Å.

Discussions

La liaison B-Cl* étant impliquée à des séparations R_{BCl*} faibles, il est possible de comparer les données entropiques obtenues par la méthode VRC//1DHRg (coordonnée de réaction variable avec calcul des états propres par la méthode 1DHRg) à celles issues de l'approximation harmonique. Cette comparaison constitue la seule alternative possible pour valider notre démarche, mais il est difficile de connaître *a priori* le domaine de validité (température et séparation) de l'approximation harmonique. Avec le modèle VRC, l'entropie est calculée à partir du point de pivot minimisant l'énergie libre, pour chaque température et position sur le chemin réactionnel. Avec le modèle OH, l'entropie est calculée à partir de la fréquence propre du mode *tr1*. Son évolution en fonction de la position sur le chemin réactionnel a déjà été présentée figure 4.17. La fréquence propre du mode *tr1* n'est cependant pas suffisante pour obtenir l'entropie avec le modèle OH car elle doit aussi intégrer pour ce mode la dégénérescence du chemin réactionnel. Cet aspect est pris en compte dans les nombres de symétrie de $BHCl_3$ et des intermédiaires, et il conduit à une double dégénérescence du chemin réactionnel par atome de chlore quand R_{BCl*}<3.2Å (avant la formation de la structure C_{2v} Cl_2BH-Cl). Ce dernier n'est pas dégénéré au delà de cette séparation. Sur l'HSEP présentée figure 4.28, on constate bien l'existence des deux voies de dissociation de Cl*, qui se rejoignent au niveau du complexe plan. En pratique, la dégénérescence double conduit à ajouter 1.36cal/mol/K à l'entropie calculée à partir de la fréquence propre du mode *tr1*.

La figure 4.29 présente les entropies calculées avec les modèles VRC//1DHRg et OH à R_{BCl*}=2.2 (a), 2.4 (b) et 2.6Å (c) sur le MEP. On indique aussi pour chaque point de calcul VRC la position P_x du point de pivot. On constate sur ces figures que l'accord est excellent quelle que soit la température à 2.2Å (dans la situation où $BHCl_3$ est le plus lié). Pour des séparations B-Cl* supérieures, les courbes VRC//1DHRg et celles issues de l'Approximation d'Oscillateur Harmonique (AOH) s'éloignent progressivement au fur et à mesure que la température augmente, le modèle d'oscillateurs harmoniques sous estimant l'entropie. Ceci est d'autant plus vrai que R_{BCl*} augmente.

Enfin, nous avons également représenté figure 4.29.c l'entropie du modèle OH à R_{BCl*}=2.2Å : on constate que celui-ci prévoit une entropie qui évolue très peu entre R_{BCl*}=2.2Å et R_{BCl*}=2.6Å, quelle que soit la température. A basse température, le modèle VRC//1DHRg prévoit aussi une variation entropique faible entre ces deux points du MEP. Cependant, à des températures plus élevées, l'entropie augmente de manière beaucoup plus prononcée qu'avec le modèle AOH.

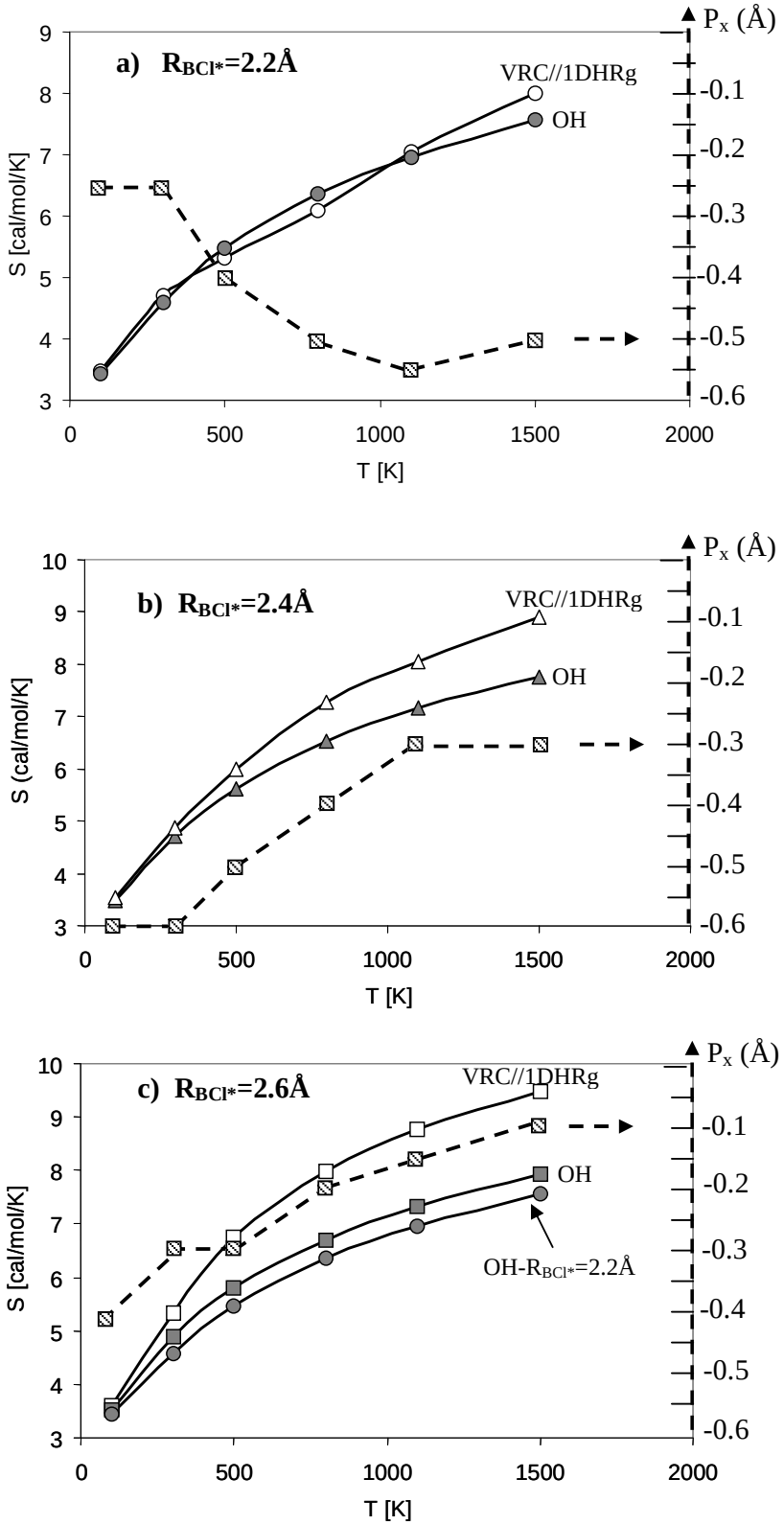


Figure 4.29 : Entropies calculées avec les modèles OH (symboles pleins) et VRC//1DHRg (symboles vides).

Ronds : R_{BCl*}=2.2Å (a), triangles : R_{BCl*}=2.4Å (b), carrés : R_{BCl*}=2.6Å (c).

Ligne tiretées avec symboles : Positions P_x des pivots de calcul VRC.

Ces aspects se comprennent mieux en comparant les potentiels associés à la coordonnée de réaction à R_{BCl*}=2.2Å et R_{BCl*}=2.6Å, ils sont illustrés figure 4.30 (pour un point de pivot déterminé à 500K).

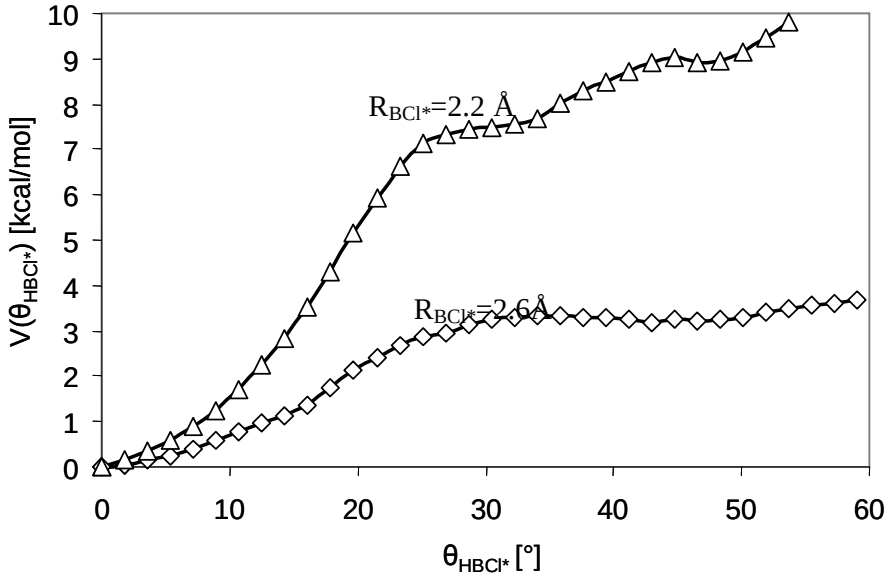


Figure 4.30 : Energie potentielle des SD^{BCl*} à R_{BCl*}=2.2Å (triangles) et R_{BCl*}=2.6Å (losanges) en fonction de θ.

On constate que la forme des deux courbes est assez similaire autour de la position d'équilibre (θ_{HBCl*}=0°), ce qui explique pourquoi le modèle OH et VRC//1DHRg prévoient une entropie qui évolue peu entre R_{BCl*}=2.2Å et R_{BCl*}=2.6Å à basse température. Par contre, à plus haute énergie, le potentiel à R_{BCl*}=2.6Å confine beaucoup moins le système qu'à R_{BCl*}=2.2Å. Le modèle OH, basé sur la dérivée seconde de l'énergie à la position d'équilibre ne voit pas cette libération : c'est pourquoi il sous-estime de manière importante l'entropie lorsque la température augmente.

La limite de validité du modèle OH est estimée à environ R_{BCl*}=2.4Å : pour des températures inférieures à 1300K l'erreur sur l'entropie reste raisonnable (inférieure 1cal/mol/K). A plus grande séparation, l'utilisation de l'approximation harmonique devient problématique.

La figure 4.31 présente l'entropie VRC//1DHRg en fonction de la séparation R_{BCl*} sur le MEP à 100K, 300K et 800K. Elle permet d'étudier la transition entre un mode de vibration de type oscillateur harmonique à une vibration de type rotation libre. A 100K, la transition est réalisée de façon très abrupte entre 3.6Å et 3.8Å. C'est normal car le moindre puits de potentiel est suffisant pour confiner le système; par contre, dès lors que la barrière de rotation s'annule, l'entropie augmente de manière conséquente. On note aussi la baisse entropique lors de la formation du complexe plan (du fait de la création de la liaison H-Cl^*). A 300K, la transition

de vibration harmonique à rotation est réalisée de façon plus douce entre 3.2 et 3.8Å. A 800K, les résultats montrent que dès 3.4Å le mode de mouvement peut être considéré comme une rotation libre (l'entropie étant égale à celle d'une rotation libre).

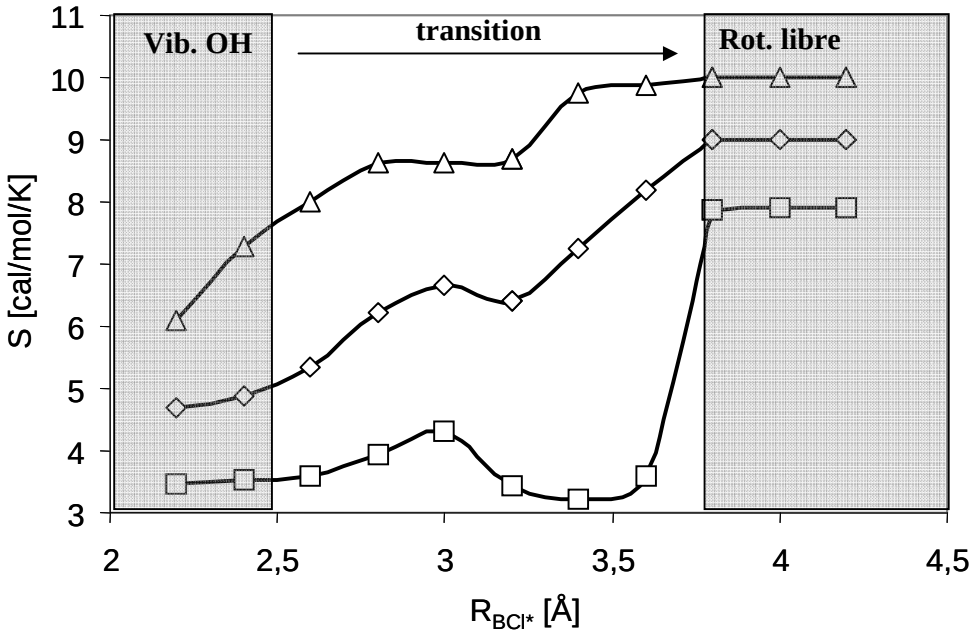


Figure 4.31 : Entropies VRC//1DHRg le long du MEP à 100K (carrés), 300K (losanges) et 800K (triangles)

Le modèle VRC//1DHRg permet donc de traiter aussi bien de vibrations de type oscillateur harmonique que de vibrations de type rotation libre. La transition de l'une à l'autre des situations est réalisée de manière progressive et cohérente, et permet une investigation rigoureuse des propriétés du mouvement en fonction de la position du système sur le MEP. De plus, le bon accord avec les résultats issus de l'approximation harmonique à faible séparation permet à notre sens de valider la démarche présentée, ou en tout cas de démontrer son bon comportement asymptotique.

d) Etude de la liaison HCl^*

On étudie dans cette partie le point de pivot associé à la liaison $H\text{-}Cl^*$. D'après la figure 4.25 il se situe vers R_{BCl*}=3.2Å et pour des points de pivot tel que P_x>1.5Å. La figure 4.32 présente l'énergie libre du système, à 800 (a) et 1200K (b), en fonction de la position de P_x, et à des positions sur le MEP définies par R_{BCl*}=2.8, 3.0, 3.2 et 3.4Å. Les profils d'énergie libre associés à R_{BCl*}>3.0Å présentent un pic à P_x=R_{BCl*}, il correspond à un point de pivot situé exactement sur l'atome Cl^*. La fonction cinétique étant dans ce cas nulle (c.f. figure 4.24),

l'entropie et l'énergie thermique sont minimales (respectivement égales à R=1.98cal/mol/K, et 0). Cet aspect rend difficile l'identification précise de l'état de transition qui semble néanmoins se situer entre R_{BCl*}=3.0Å et R_{BCl*}=3.2Å. Nous n'avons pas trouvé de travaux mentionnant ce type de difficulté. Il peut provenir du fait que la liaison H-Cl* est très faible, et à peine formée sur le MEP.

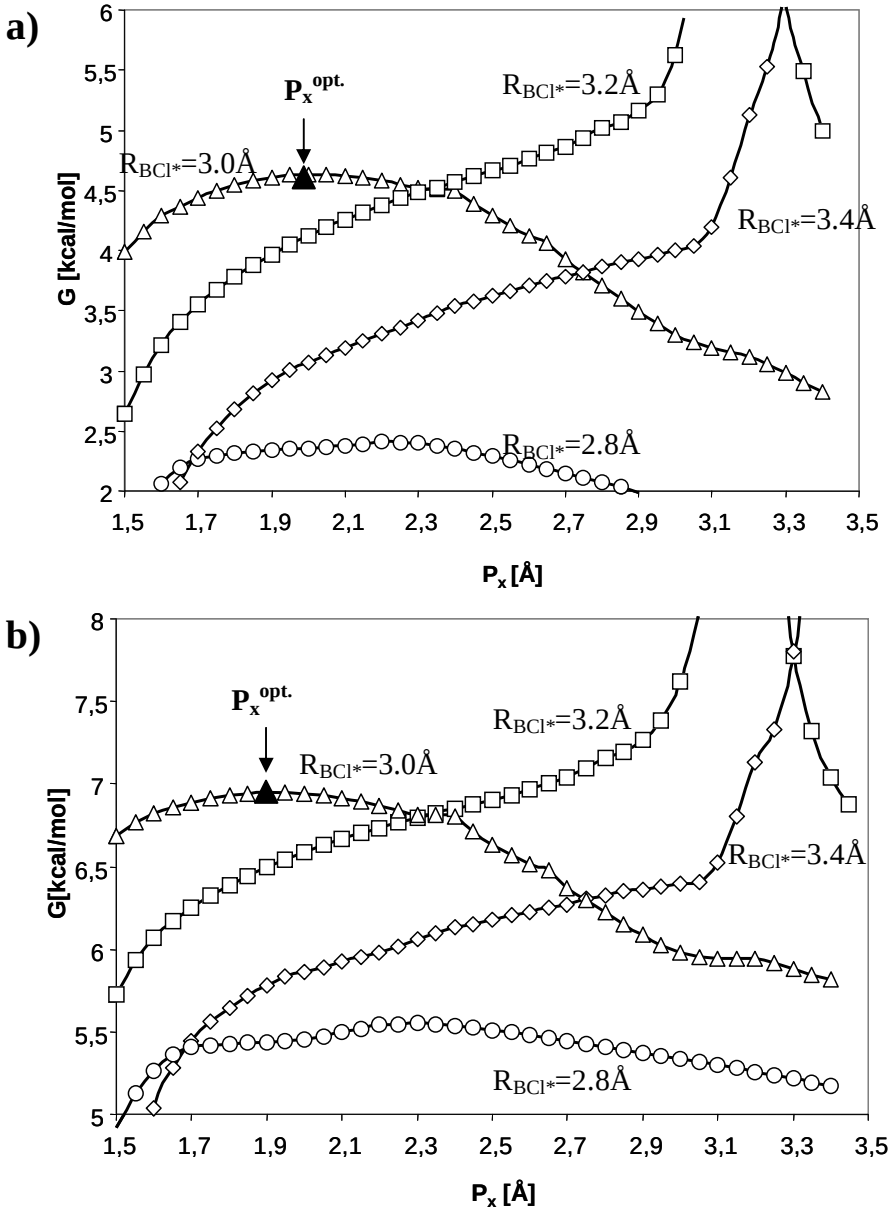


Figure 4.32 : Energies libres à 800K (a) et 1200K (b) en fonction de Px à 4 position du chemin réactionnel.

L'étude de la surface de division associée au maximum d'énergie libre (R_{BCl*}=3.0Å et P_x=2.Å) permet de clarifier la situation. Elle est représentée, avec la ST^{BCl*} à 800K, sur

l'HSEP à 14kcal/mol figure 4.33 (les surfaces de divisions ne sont illustrées que pour $\theta_{HBCl*}>0$, l'autre moitié $\theta_{HBCl*}<0$ lui étant identique).

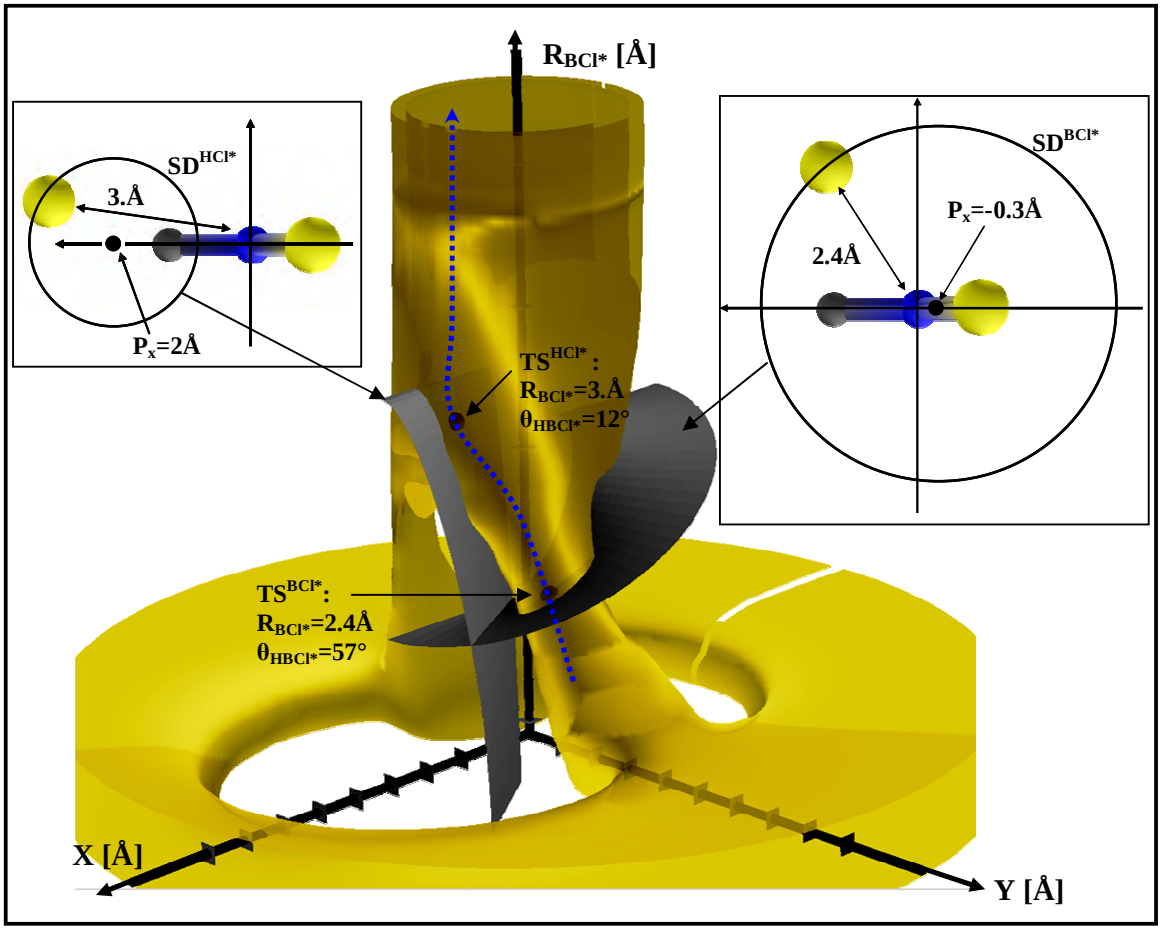


Figure 4.33 :HSEP à14 kcal/mol et surfaces de division SD^{BCl*} et SD^{HCl*} à 800K

On constate que la SD^{HCl*} n'est pas en fait reliée à la formation/dissociation de $BHCl_3$: elle délimite une zone de l'espace des configurations correspondant plutôt à la formation d'une liaison H-Cl* (ou B-H-Cl*) faible. On note aussi que cette surface de transition n'est pas traversée par le MEP. L'état de transition TS^{HCl*} n'est donc pas pertinent pour étudier la cinétique de la réaction $BHCl_3$→Produits. Par contre, la zone de l'espace des configurations enfermée par la surface de division SD^{HCl*}, correspond à l'endroit où naît une seconde voie de dissociation vers BCl_2+HCl (à plus haute énergie). Son étude est réalisée dans la partie 4.3.4, où nous nous intéresserons à l'influence de la séparation B-H sur la formation de la liaison H-Cl*. Comme la séparation des voies de dissociation $BHCl_3$→BCl_2+HCl/$BHCl_2$+Cl se réalise après la SD^{BCl*} (qui est donc la ST^{BCl*}) cette dernière caractérise en fait le flux total $BHCl_3$→ BCl_2+HCl/$BHCl_2$+Cl.

e) Conclusions

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré que trois états de transition éventuels se distinguaient selon la position du système sur le MEP et la température: le TS^{Cdm} situé à grandes séparations (>4Å), le TS^{BCl*} associé à la liaison B-Cl^*, et le TS^{HCl*} associé à une liaison faible H-Cl^*. Chacun des états de transition est défini par un point de pivot. Ceux obtenus à 800K et associés à une liaison chimique sont représentés sur la figure 4.34. On montre aussi sur cette figure les points de pivots $\mathbf{P}^{BCl+}$ et $\mathbf{P}^{BCl-}$, associés aux approches de Cl^* par un côté spécifique de $BHCl_3$. On constate, en accord avec les études VTST/VRC [Robertson 2003], que ces points de pivot sont situés dans les orbitales des liaisons mises en jeu lors de la dissociation (sauf pour le point de pivot $\mathbf{P}^{BCl}$, pour les raisons déjà présentées).

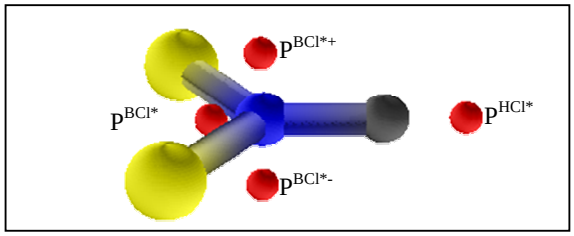


Figure 4.34 : Illustration des points de pivot chimique de $BHCl_2$ mis en évidence (T=800K).

Nous avons vu que l'état de transition lâche limitait la constante cinétique uniquement aux basses températures: une étude à 800K basé sur le mode *tr1* a montré que l'état de transition TS^{BCl*} devenait, au moins dès cette température, l'état de transition de la réaction. En prenant en compte l'influence du mode *tr2* et celle des rotations d'ensemble, la température de transition est encore plus faible. Ainsi, le TS^{Cdm} ne possède pas d'influence dans les procédés CVD que nous étudions.

Nous avons montré d'autre part que le TS^{HCl*} n'était pas caractéristique de la dissociation de Cl^* de $BHCl_3$, mais qu'il était relatif à la formation d'une liaison H-Cl^*. L'étude de cette liaison, qui est le sujet de la prochaine partie, ne peut se réaliser sans considérer la variable B-H comme degré de liberté. La création de la liaison H-Cl*, pouvant mener à la dissociation de BH, se réalise après franchissement de la ST^{BCl*}. Cette dernière caractérise donc la réaction $BHCl_3 \rightarrow BCl_2+HCl/BHCl_2+Cl$. Compte tenu de la place du TS^{BCl*} sur le chemin réactionnel (R_{BCl*}=2.4Å, illustré figure 4.35), nous utilisons l'approximation harmonique pour traiter tous les modes de vibration. Nous avons vu que la sous estimation de l'entropie par le modèle OH pour le mode *tr1* (le plus problématique) restait acceptable à ces séparations.

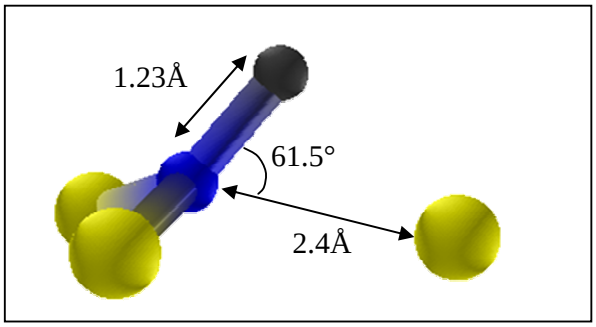


Figure 4.35 : Etat de transition de la réaction $BHCl_3$→Produits (BCl_2+HCl/$BHCl_2$+Cl). Niveau B3Lyp/6-31G(d,p)

Les données énergétiques de l'état de transition sont re-calculées aux niveaux de théorie élevés G3B3, QCISD(T,E4T)/6-311G(2df,2dp) et MP4-6-311G(2d,p). Comme on ne considère pas la stabilisation de $BHCl_3$, la ST^{BCl*} est aussi caractéristique de la réaction BCl_3+H→Produits. La figure 4.36 présente les taux de réaction obtenus. Les trois niveaux de théorie présentent des résultats en bon accord : un facteur 2.5 sépare la valeur minimale et maximale à 500 K, facteur réduit à moins de 1.6 à partir de 1000 K. Les données d'Arrhenius, développées sur le domaine de température 500-1500K à partir des résultats G3B3, sont E_a=13.5kcal/mol/K et A=5.94 10^{13}cm^3/mol/s.

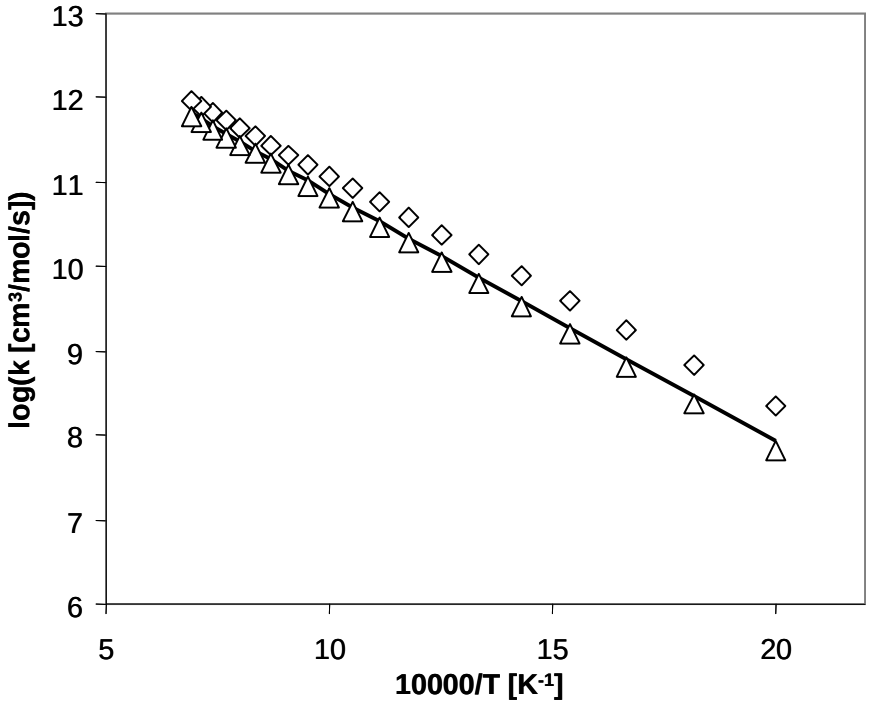


Figure 4.36 : Taux de réaction BCl_3+H→$BHCl_2$+Cl/BCl_2+HCl. Losanges : QCISD(T,E4T)/6-311G(2df,2dp) ; Triangles : MP4-6-311G(2d,p), Ligne : G3B3

4.3.4 De $BHCl_3$ à BCl_2+HCl : problématique de la bifurcation d'une vallée réactionnelle

4.3.4.1 Présentation de l'HSEP et des problématiques

Cette partie termine l'étude du système B/3Cl/H par la réaction BCl_3+H→BCl_2+HCl. Elle se déroule à des énergies plus élevées que la précédente (BCl_3+H→$BHCl_2$+HCl). Son enthalpie de réaction au niveau G3B3 est de 16.3kcal/mol (voir figure 4.4). La littérature présente cette réaction comme une abstraction directe de l'atome de chlore par l'atome d'hydrogène, avec une énergie d'activation d'environ 25kcal/mol [Harris 1998, Zhang 2003]. Nous avons identifié un nouveau chemin de réaction mettant en jeu, comme dans le cas précédent, la formation du complexe $BHCl_3$ par addition d'hydrogène suivi de l'élimination de HCl. La figure 4.37 présente les chemins réactionnels des dissociations de Cl et HCl depuis $BHCl_3$.

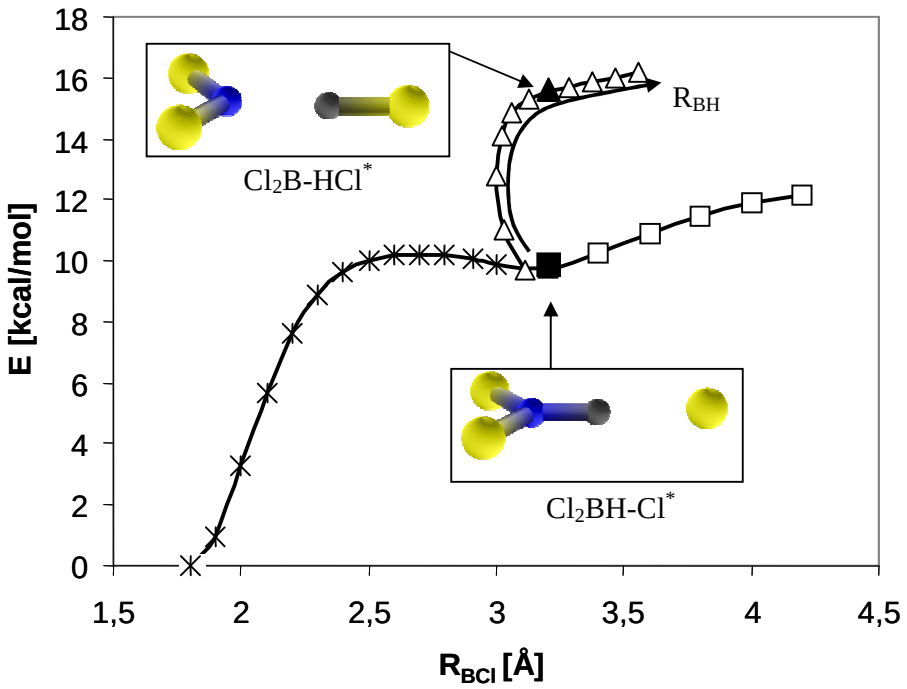


Figure 4.37 : MEP au niveau B3Lyp/6-31G(d,p) des réactions $BHCl_3$→Cl_2BH-Cl (croix) ; Cl_2BH-Cl→$BHCl_2$+Cl(carrés) Cl_2BH-Cl→BCl_2+HCl(triangles)

Jusqu'à R_{BCl}=3.2Å le chemin réactionnel est le même, puis un embranchement se crée au niveau du complexe plan stabilisé Cl_2BH-Cl^* à partir duquel on assiste soit à l'élimination de HCl^* soit à celle de Cl^*. On note que la dissociation vers HCl s'accompagne dans un premier

temps d'une légère diminution de R_{BCl*}. Le MEP ne fait pas, là non plus, apparaître d'état de transition au sens de la TST; de plus, l'embranchement entre les voies réactionnelles constitue un aspect particulier que l'on traite dans cette partie.

La figure 4.37 suggère, à tort, que la voie de dissociation vers HCl est dynamiquement défavorisée car, sur le MEP, l'atome de chlore doit réaliser un demi tour au niveau du complexe plan $Cl_2BH\text{-}Cl^*$. La situation est mieux décrite par la PES présentée figure 4.38, qui correspond aux énergies des configurations optimisées vis-à-vis de R_{BCl*} et R_{BH}. Nous montrons également une trajectoire issue d'une dynamique moléculaire *ab initio* (obtenue avec CPMD) superposée à la PES. Elle ne sert pour l'instant que de support à la discussion.

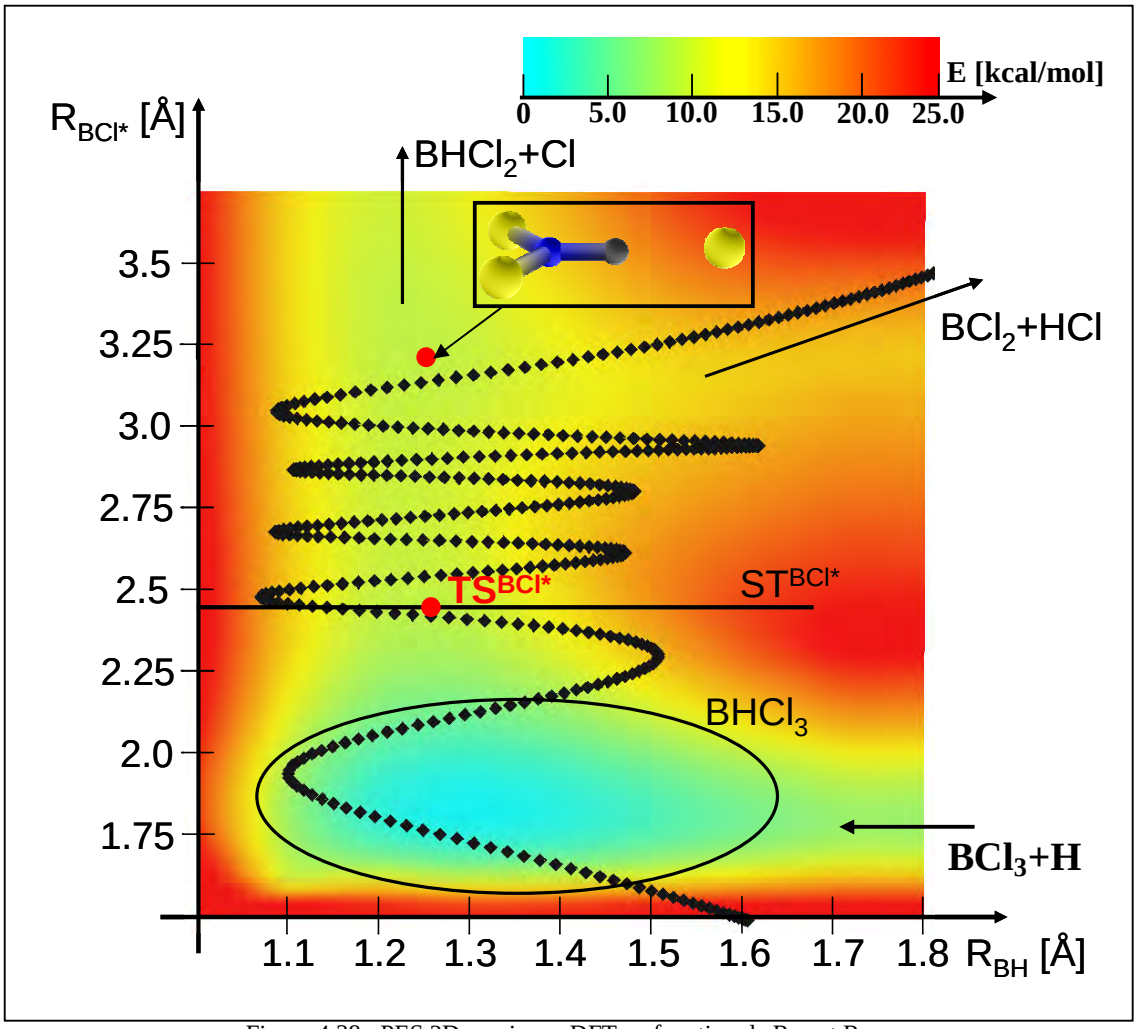


Figure 4.38 : PES 2D au niveau DFT en fonction de R_{BH} et R_{BCl*}.
Losanges : trajectoire dynamique *ab initio* (CPMD)

On distingue quatre voies réactionnelles: (i) l'approche de l'atome d'hydrogène sur BCl_3 qui aboutit au puits de potentiel de $BHCl_3$, (ii) la séparation d'un atome de chlore pour mener à la formation du complexe $Cl_2BH\text{-}Cl^*$ et sa dissociation vers (iii) BCl_2+HCl ou (iv) $BHCl_2$+Cl.

Dans tous les cas les dissociations passent par la surface de transition identifiée dans la partie précédente, représentée schématiquement figure 4.38. Dans le chapitre précédent, nous avons considéré que c'est cette surface de transition qui limite le flux réactionnel $BHCl_3 \rightarrow BHCl_2+Cl$. Ce flux était donc utilisé pour déterminer la vitesse de réaction. On voit ici que l'embranchement des voies réactionnelles se fait après le franchissement de cette surface de transition. Elle caractérise donc en fait la réaction d'ensemble $BHCl_3 \rightarrow$Produits d'élimination ($BHCl_2+Cl$ et BCl_2+HCl). L'objectif de cette partie est de déterminer le partage du flux réactionnel entre les deux voies de dissociation.

L'association d'un complexe stabilisé et d'un embranchement de voies réactionnelles peut aboutir à une non équipartition de l'énergie interne le long du MEP, c'est-à-dire qu'une dynamique particulière influence le taux de partage (par rapport à une statistique de Maxwell Boltzmann). Pour appréhender l'éventualité d'une influence dynamique sur le taux de partage, nous avons réalisé un calcul de dynamique moléculaire *ab initio* qui permet d'illustrer les aspects dynamiques de la dissociation de $BHCl_3$. La trajectoire présentée figure 4.38 montre que l'éloignement de l'atome de chlore est accompagné d'une vibration B-H plus rapide. En arrivant au niveau du complexe plan stabilisé, l'atome d'hydrogène a déjà vibré de nombreuses fois, suggérant qu'il n'y a plus de corrélation entre l'état initial et la voie de dissociation empruntée. De plus, la direction du canal de dissociation vers BCl_2+HCl se trouve dans l'axe des vibrations B-H. Cette voie n'apparaît donc pas nécessairement défavorisée dynamiquement. Ces résultats permettent de supposer une équipartition de l'énergie interne et autorise l'utilisation des théories statistiques (TST, VTST, …) pour évaluer le coefficient de partage. C'est ce qui est réalisé dans un premier temps. Dans un second temps, nous utilisons une approche totalement différente, basée sur la résolution de la dynamique des réactions de dissociations de $BHCl_3$ par dynamique moléculaire *ab initio* et sur l'analyse statistique des trajectoires réactives par une approche « transition path sampling » [Dellago 1998 (1), Dellago 2002].

4.3.4.2 Analyse statistique

La PES 2D présentée figure 4.38 ne permet pas d'appréhender l'influence des modes transitoires, pourtant déterminants, sur les vitesses de réaction. L'hyper surface d'énergie potentielle est plus appropriée pour étudier la transition entre les deux voies. La figure 4.39 présente l'HSEP, introduite figure 4.6 et 4.7, à 18 et 22kcal/mol (a), ainsi que la section des canaux réactionnels au niveau de l'embranchement (b) et la PES 2D associée (c).

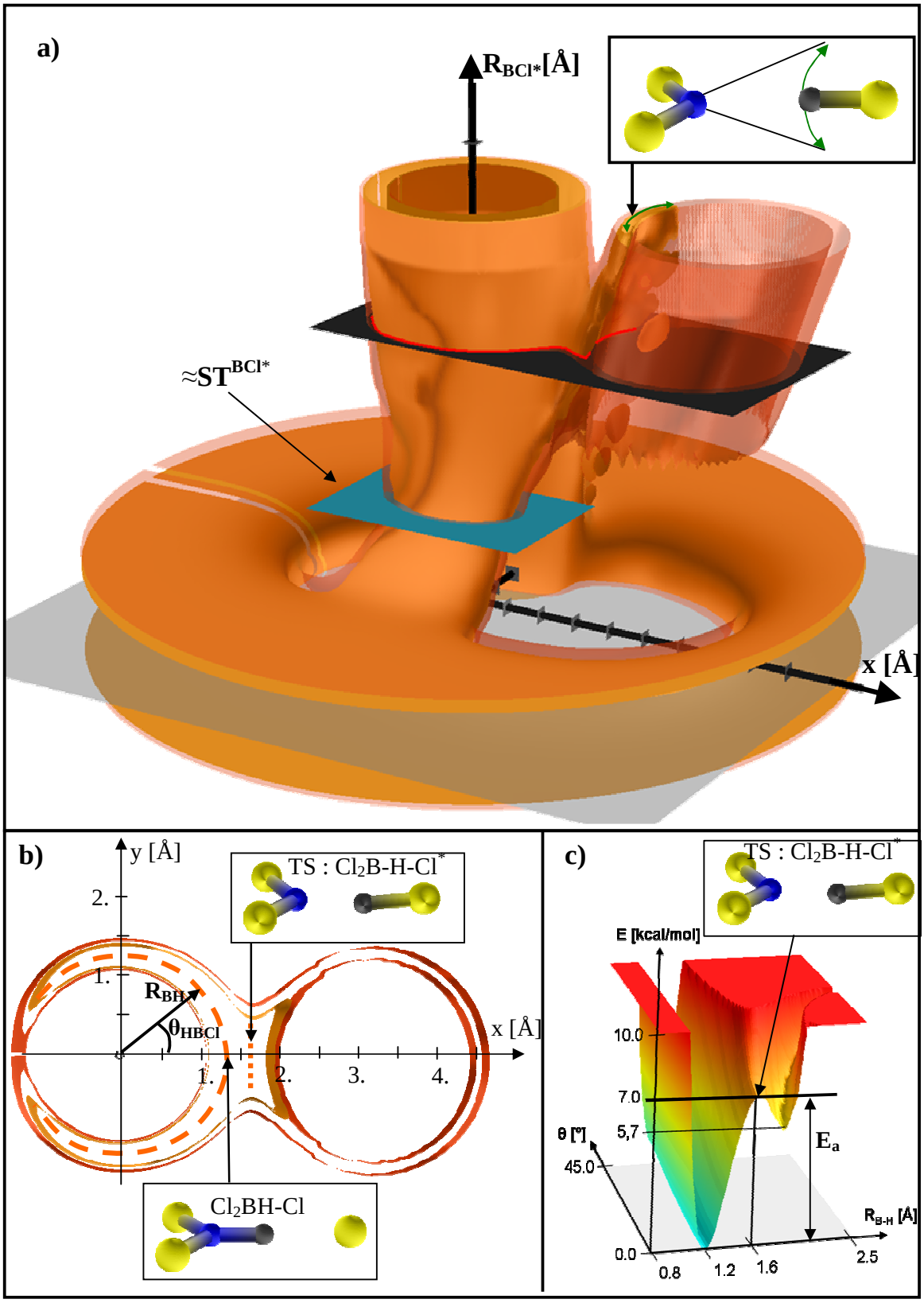


Figure 4.39 : a) Iso surfaces d'énergie potentielle à 18kcal/mol (surface orange) et 22kcal/mol (surface transparente rouge). b) limite accessible dans l'espace des configurations à R_{BCl*}=3.2Å. c) PES 2D à R_{BCl*}=3.2Å.en fonction de R_{BH} et θ_{HBCl*}. Référence des énergies : $BHCl_3$, calculs B3LYP/6-31G(d,p)

Le plan bleu figure 4.39.a correspond à la surface de transition ST^{BCl*} de la partie 4.3.3 (pour des raisons de simplification nous avons identifié la coordonnée de réaction à R_{BCl*}), et le plan noir situe l'embranchement des deux vallées de dissociation. Par rapport aux iso-énergies de la figure 4.18 (11 et 14kcal/mol), on observe l'apparition d'un nouveau canal réactionnel correspondant à la dissociation de HCl. A 18 kcal/mol ce canal n'autorise que les configurations à faibles valeurs de θ_{HBCl*} (approximativement de -15° à 15°). A 22kcal/mol, ce canal prend la forme d'un tube qui permet la rotation totale de l'atome d'hydrogène autour du chlore. Les domaines accessibles à θ_{HBCl*} et R_{BH} à la valeur de R_{BCl*} correspondant au niveau de l'embranchement permettent d'illustrer le rôle de la vibration de θ_{HBCl*} (*tr1*) sur le partage entre les deux voies de dissociation. Un important domaine de θ_{HBCl*} est disponible au niveau du complexe plan $BHCl_2$-Cl^* (ligne tiretée orange à 18kcal/mol sur la figure 4.39.b) alors qu'il est beaucoup plus réduit au niveau du TS Cl_2B-H-Cl^* (ligne pointillée orange à 18kcal/mol sur la figure 4.39.b). Qualitativement, le rapport entre les deux domaines nous renseigne sur la probabilité de transition Cl_2BH-Cl^* à Cl_2B-HCl^* pour le mode *tr1* ; le même raisonnement peut être conduit pour le mode *tr2*. Comme la dissociation de HCl met en jeu un fragment linéaire et un fragment non linéaire, il existe également deux autres modes transitoires, notés *tr3* et *tr4*, en plus du mode de réaction (lié à la coordonnée R_{BH}). L'évolution des fréquences propres au cours de la transition Cl_2BH-Cl→Cl_2B-HCl est donnée figure 4.40.

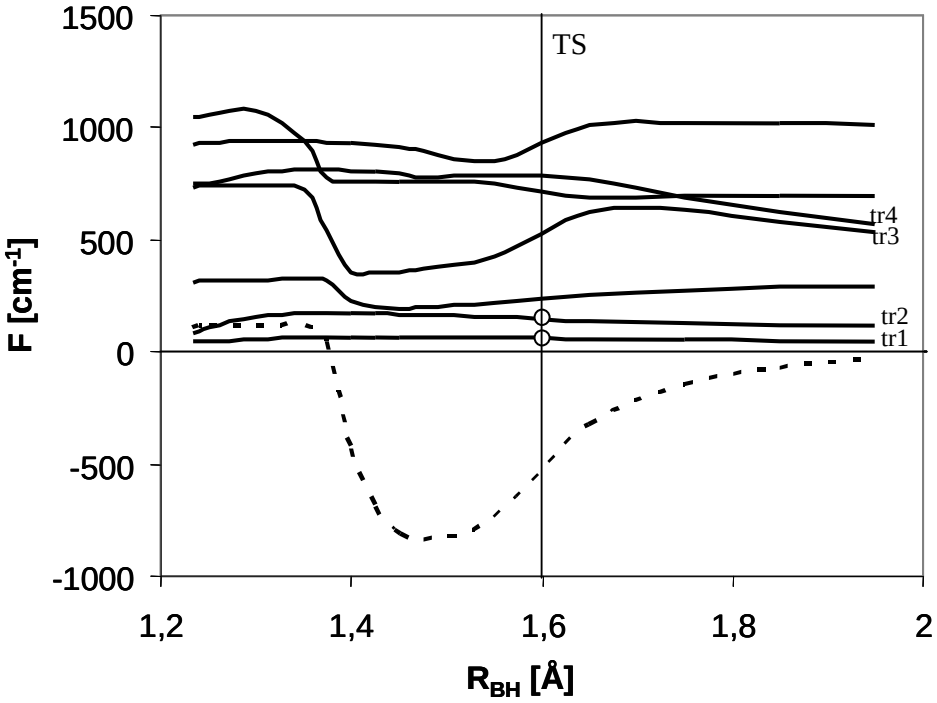


Figure 4.40 : évolution des fréquences propres sur le MEP Cl_2BH-Cl→BCl_2+HCl

On constate que les fréquences propres des modes *tr3* et *tr4* sont élevées au niveau de l'état de transition. Ces derniers ne sont donc probablement pas encore vraiment libérés et ils doivent posséder une influence moindre que les modes *tr1* et *tr2*. Le coefficient de partage est donc évalué simplement à partir des modes *tr1* et *tr2,* à partir du rapport des fonctions de partition :

$$\alpha = \frac{Q_{tr1}^{TS} Q_{tr2}^{TS} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{Q_{tr1}^{Cl_2BH-Cl} Q_{tr2}^{Cl_2BH-Cl}{}_{B-Cl*} + Q_{tr1}^{TS} Q_{tr2}^{TS} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

Où Q_X^Y est la fonction de partition de l'espèce Y associée au mouvement X.

Etant donnée la forme harmonique du potentiel pour le mode *tr1* au niveau de l'état de transition (figure 4.40) nous utilisons le modèle OH pour calculer Q_{tr1}^{TS}. La même approximation est utilisée pour le mode *tr2*. Les deux fréquences propres utilisées pour l'état de transition (F_{tr2}=60cm^{-1} F_{tr1}=140cm^{-1}) sont indiquées par les cercles sur la figure 4.40. Nous avons vu en revanche que l'approximation harmonique n'est pas valable pour le mode *tr1* du complexe plan Cl_2BH-Cl. On utilise donc ici le modèle 1DHRg en supposant que la transition Cl_2BH-Cl*→Cl_2B-HCl* se réalise à R_{BCl*} fixé (indiqué par le symbole B-Cl* dans les expressions $Q_X^{Cl_2BH-Cl}{}_{B-Cl*}$). Cela se justifie par la masse beaucoup plus faible de l'hydrogène par rapport au chlore. La fonction de partition est calculée en utilisant le modèle 1DHR généralisé avec le bore comme centre de rotation de Cl*. La fonction de partition du mode *tr2* (rotation hors du plan de symétrie) est évaluée par la même méthode et la fonction potentielle est calculée au niveau B3Lyp/6-31G(d,p) en relaxant les degrés de libertés transitoires (elle est présentée figure 4.41).

La figure 4.42 présente les coefficients de partage associés à différentes contributions, aux niveaux B3Lyp/6-31G(d,p) et G3B3. Les courbes avec les symboles vides présentent les coefficients de partage à haute température (en posant E_a=0kcal/mol) associés aux modes *tr1* (triangles), *tr2* (carrés) et aux deux (losanges), elles permettent d'examiner l'influence entropique des deux modes séparément. Comme on peut le constater le coefficient de partage associé au mode transitoire *tr2* n'a quasiment aucune influence : il est légèrement inférieur à 0.5 quelle que soit la température (signifiant que $Q^{TS}_{tr2}(T) \approx Q^{Cl2BH-Cl}_{tr2}(T)$). Par contre pour le mode *tr1* l'influence est importante: le coefficient de partage décroît rapidement de 0.5 pour tendre vers 0.2 à haute température.

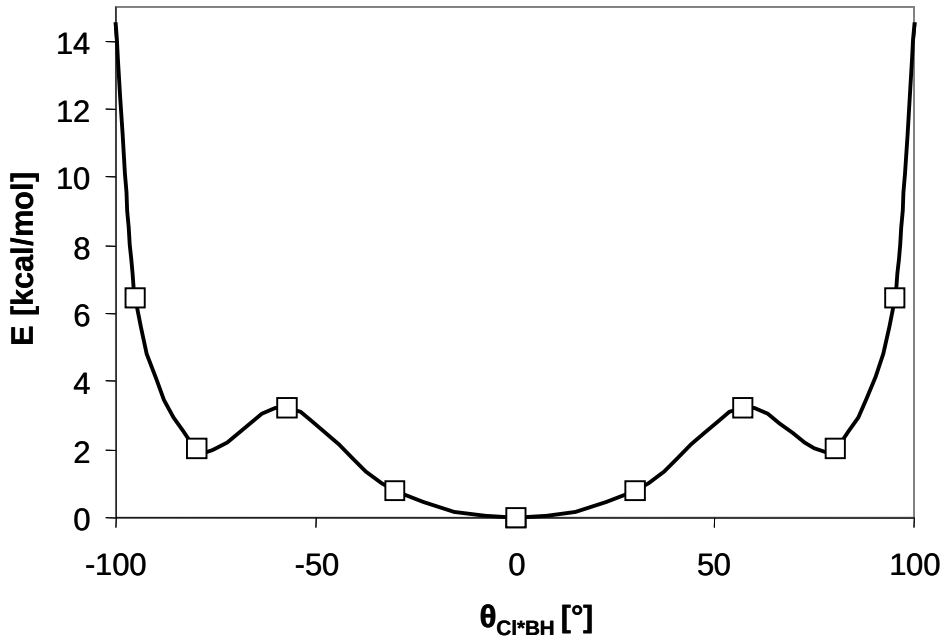


Figure 4.41 : Energie potentielle associée au mode tr2 pour Cl_2BH-Cl. Calculs B3Lyp/6-31G(d,p).

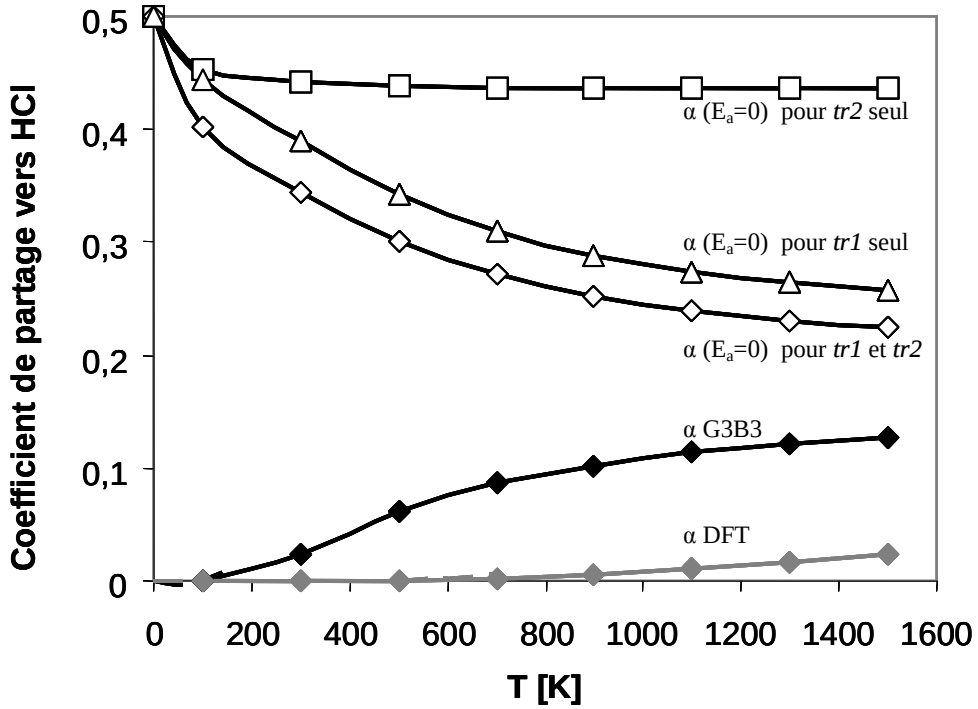


Figure 4.42 : coefficient de partage vers BCl_2+HCl.

Symboles vides : contribution entropique (Ea=0kcal/mol). Triangles : tr1, Carrés : tr2, Losanges : tr1+tr2

Losanges noirs : coefficient de partage G3B3 ; Losanges gris : coefficient de partage DFT ;

La prise en compte du terme énergétique d'activation conduit à présenter deux autres séries de résultats. Pour chacune des méthodes, B3Lyp/6-31G(d,p) et G3B3, la figure 4.42 présente le coefficient de partage obtenu. La grande différence entre les énergies d'activation calculées au niveau G3B3 (1.8kcal/mol) et DFT (7.2 kcal/mol) conduit à un coefficient de partage vers HCl beaucoup plus faible au niveau DFT. Au niveau G3B3, et pour les températures d'intérêt pour la CVD (1000-1500K), le coefficient s'établit autour de 0.1 : cette valeur sera utilisée comme une constante dans la suite. Les taux de réaction spécifiques aux deux réactions sont donc simplement obtenus en multipliant la constante cinétique associée à $BHCl_3 \rightarrow BCl_2+HCl$/ $BHCl_2+Cl$ par 0.1 pour la dissociation vers BCl_2+HCl et par 0.9 pour $BHCl_2+Cl$.

4.3.4.3 Analyse dynamique : CPMD et TPS

Dans la partie précédente les mécanismes moléculaires ont été appréhendés de manière statistique à partir des propriétés thermodynamiques de différentes situations clés. Une autre démarche, complètement différente dans l'essence, peut être réalisée à partir de simulations de dynamique moléculaire. En effet, les réactions chimiques, événements rares aux échelles de temps accessibles par dynamique moléculaire (de quelques picosecondes à quelques nanosecondes selon la taille du système et la description énergétique utilisée, quantique ou classique), peuvent être étudiées à l'aide de méthodes statistico-dynamiques adaptées à ce type de problèmes. Les méthodes de type « Transition Path Sampling (TPS) » [Dellago 1998 (1), Dellago 2002] sont très populaires à cet effet. Elles ont été appliquées à diverses problématiques comme les réarrangements structuraux dans des clusters de gaz rares [Dellago 1998 (2)], l'échange de protons dans des clusters d'eau [Geissler 1999], la cristallisation d'un liquide surfondu [Moroni 2005] et des réactions chimiques, en solution [Erp 2004] ou dans une zéolithe [Lo 2005]. Nous présentons ici une étude TPS basée sur de la dynamique moléculaire *ab initio*.

Ces méthodes (TPS) consistent à réaliser un échantillonnage statistique de trajectoires dynamiques réactives par marche aléatoire de type Monte-Carlo. Leur principe est le suivant :

(i) Définir les produits (P) et réactifs (R) à l'aide d'un paramètre d'ordre O prenant des valeurs O_r et O_p pour respectivement les réactifs et produits.

(ii) Obtenir une trajectoire (de dynamique moléculaire) initiale T_0 de longueur $L = m\times \Delta t$ telle que $O(t=0) = O_r$ et $O(L) = O_p$.

(iii) Appliquer une perturbation aléatoire à T_0 de manière a créer une nouvelle trajectoire dynamique $T_{1'}$ de même longueur L, légèrement différente de T_0.

(iv) Accepter ou rejeter la trajectoire $T_{1'}$ avec la probabilité P_{acc} (choisir un nombre aléatoire x dans [0 :1] ; si $x < P_{acc}$ $T_1=T_1'$, sinon $T_1=T_0$).

(v) Répéter (M fois) la procédure en partant de T_1 $(T_2, T_3, \ldots T_{M-1})$.

Si l'on se place dans le cadre de dynamique moléculaire Newtonienne dans l'ensemble microcanonique (nombre d'atomes N et énergie E constants) et si les perturbations appliquées (étape iii) sont symétriques (la probabilité de proposer T_B lorsqu'on se trouve en T_A est égale à la probabilité de proposer T_A lorsqu'on se trouve en T_B), on peut montrer [Dellago 2002] que :

$$P_{acc} = \delta[O(0) - O_r]\delta[O(m) - O_p]$$

Où $O(0)$ et $O(m)$ sont respectivement les paramètres d'ordre des configurations initiale (0) et finale (m).

C'est-à-dire que toutes les trajectoires réactives (débutant aux réactifs et aboutissant aux produits) sont acceptées et toutes les autres rejetées. L'intérêt de ce type d'approche est double par rapport à de la dynamique moléculaire standard : (i) le Transition Path Sampling permet de générer efficacement (rapidement) un ensemble de trajectoires réactives ; (ii) cet ensemble est représentatif car les trajectoires sont générées selon leur poids statistique dans l'ensemble thermodynamique considéré (microcanonique dans notre cas).

Nous décrivons maintenant la manière dont nous avons appliqué le TPS à l'étude des réactions $BHCl_3 \rightarrow HBCl_2+Cl$ et $BHCl_3 \rightarrow BCl_2+HCl$ et en particulier au calcul du coefficient de partage entre les deux réactions.

Les états réactif ($BHCl_3$) et produit ($BHCl_2$+Cl ou BCl_2+HCl) sont définis de la manière suivante :

- $O = O_r$ lorsque les distances entre le bore et les quatre autres atomes sont toutes inférieures à 2.1 Å.
- $O = O_p$ lorsqu'une distance B-Cl est au moins égale à 3.5 Å et les deux autres sont inférieures à 2.1 Å.

Les trajectoires sont obtenues par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer selon l'équation du mouvement suivante :

$$m_I \frac{d^2 R_I}{dt^2} = -\nabla_I \left[\min_{\{\phi_i\}} E^{KS}\left(\phi_i, \mathbf{R}^N\right) \right]$$

Dans cette équation, m_I est la masse du noyau I, $\mathbf{R}_I$ sa position, ∇_I représente le gradient par rapport à la position de l'atome I de l'énergie au niveau DFT $\min_{\{\phi_i\}} E^{KS}\left(\phi_i, \mathbf{R}^N\right)$ pour la géométrie moléculaire $\mathbf{R}^N$. En fait, à chaque pas de dynamique moléculaire, l'énergie électronique $(\min_{\{\phi_i\}} E^{KS}(\phi_i, \mathbf{R}^N))$ correspondant à la géométrie $\mathbf{R}^N$ ainsi que les forces subies par les noyaux atomiques $(-\nabla_I\left[\min_{\{\phi_i\}} E^{KS}\left(\phi_i, \mathbf{R}^N\right)\right])$ sont obtenues en résolvant les équations de Kohn-Sham.

Cette équation est intégrée à l'aide de l'algorithme « Verlet-Vitesse » [Allen 1987] avec un pas de temps Δt = 20 u.a. (0.48 fs).

Dans nos calculs, réalisés à l'aide du logiciel CPMD [CPMD 3.13], la fonctionnelle DFT BLYP et les pseudopotentiels de Goedecker (représentation implicite des électrons de cœur) sont utilisés. La densité électronique est développée sur une base d'ondes planes tronquée à 80 Ry (dans le cas d'une base d'ondes planes, la taille de la base est définie par la plus haute énergie présente dans la base, donc une énergie de cutoff) et seul le point Gamma est considéré sur la zone de Brillouin (pas de périodicité du système dans l'espace réciproque).

Deux types de perturbation (« shooting » et « shifting »), illustrés figure 4.43 sont effectuées afin de générer une nouvelle trajectoire à partir d'une trajectoire existante:

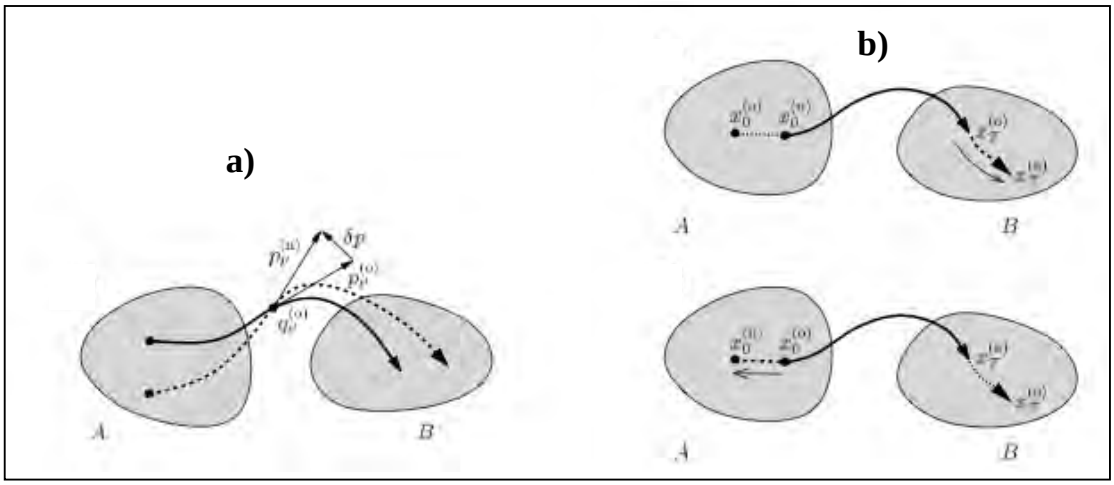


Figure 4.43 : Perturbations de type 'Shooting' (a) et 'Shifting' (b).

- Dans un essai de type « shooting » (figure 4.43.a), un instant $t = i \times \Delta t$ ou i est un nombre aléatoire dans [0 :m] est choisi, et les vitesses atomiques de la configuration correspondante sont modifiées aléatoirement (avec la contrainte de conserver la nullité des moments linéaires et angulaires du système). Une nouvelle trajectoire est ensuite

construite en propageant l'équation de Newton à partir de *i*, de *m-i* pas dans le sens du temps et de *i* pas après inversion du temps (en pratique, on inverse l'ensemble des vitesses atomiques).

- Dans un essai de type « shifting » (fig.4.43.b), l'origine de la trajectoire courante est décalée de *i* pas de temps (ou *i* est un nombre aléatoire dans [-*Q*,*Q*] avec *Q*<*L*) et les trajectoires sont « avancées » ou « reculées » de *i* pas de temps en fonction du signe de *i*.

La longueur des trajectoires doit être choisie suffisamment grande pour contenir les trajectoires réactives les plus importantes tout en étant de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la durée de vie des réactifs et produits. Dans notre cas nous avons travaillé avec des dynamiques moléculaires de *m*=360 pas de temps (c'est-à-dire $L \approx 175$ fs). On peut voir (par exemple figure 4.44) que cette durée est suffisante pour que les trajectoires visitent la vallée des réactifs, effectuent la transition et terminent leur course « tranquillement » dans la vallée des produits. L'amplitude des perturbations effectuées sur les vitesses atomiques (shooting) et le choix du déplacement maximum d'origine *Q* (shifting) ont été ajustés de manière à obtenir un taux de succès des pas de TPS situé entre 20 et 40%. Afin d'augmenter la probabilité de passer d'un produit à un autre lors d'un pas de TPS nous n'avons « shooté » que dans les *m/2* premières configurations d'une trajectoire - un shoot effectué dans la vallée d'un produit (BCl_2 + HCl) par exemple ne peut générer qu'une trajectoire menant à ce même produit – ce qui conserve tout de même le caractère symétrique de l'algorithme TPS. Nous avons effectué 208 pas TPS à une énergie totale fixe de 38 kcal/mol au-dessus du minimum d'énergie potentielle de $BHCl_3$. Cette énergie correspond à une température d'environ 2000K dans l'hypothèse d'une énergie équipartitionnée entre les modes de vibration. Bien que plus élevée que celle à laquelle se font les expériences de CVD/CVI, cette énergie (température) permet un échantillonnage raisonnable du coefficient de partage entre les produits avec un nombre relativement restreint de pas de TPS. Nous présentons maintenant les résultats de ces simulations.

La figure 4.44 présente neuf trajectoires réactives décorrélées obtenues par TPS ainsi que les surfaces de transition (à 800K) ST^{BCl*} et ST^{HCl*} déterminées précédemment. On observe dans un premier temps que les trajectoires se divisent selon trois scénarios de réaction très différents. Les courbes en pointillés sont caractéristiques d'une dissociation directe de la liaison B-Cl* lors de la réaction $BHCl_3 \rightarrow BHCl_2 + Cl^*$. Elles représentent 44.5% des trajectoires réactives. Elles se distinguent par des séparations $H\text{-}Cl^*$ importantes tout au long

des trajectoires, et n'impliquent donc pas la formation d'une liaison H-Cl* et du complexe plan Cl_2BH-Cl (voir domaines accessibles à fortes valeurs de θ_{HBCl*} sur les surfaces de division de la figure 4.18). En conséquence, l'évolution de la distance B-Cl* est assez linéaire et indépendante de la valeur de la distance H-Cl*. Ce n'est pas le cas des deux autres types de trajectoires représentés en traits pleins et tirets. Ainsi, la plupart (toutes sauf la trajectoire jaune) de ces six autres trajectoires commencent par montrer une diminution de la distance H-Cl* lorsque la séparation B-Cl* augmente, traduisant le passage par l'état de transition coudé figure 4.35 (R_{BCl*}=2.4Å, R_{HCl*}=2.1Å). Ce processus se poursuit avec l'augmentation de la distance B-Cl*, et à 3.1Å l'ensemble des six trajectoires passe par un domaine de distance HCl* très restreint (entre 1.6 et 1.9Å) correspondant au complexe plan Cl_2BH-Cl*. Au-delà de ce point on assiste à la séparation des trajectoires en deux voies différentes : en traits pleins les trajectoires amenant à l'élimination de HCl* (27.5% de l'ensemble des trajectoires), et en tirets celles amenant à l'élimination de Cl* (28%).

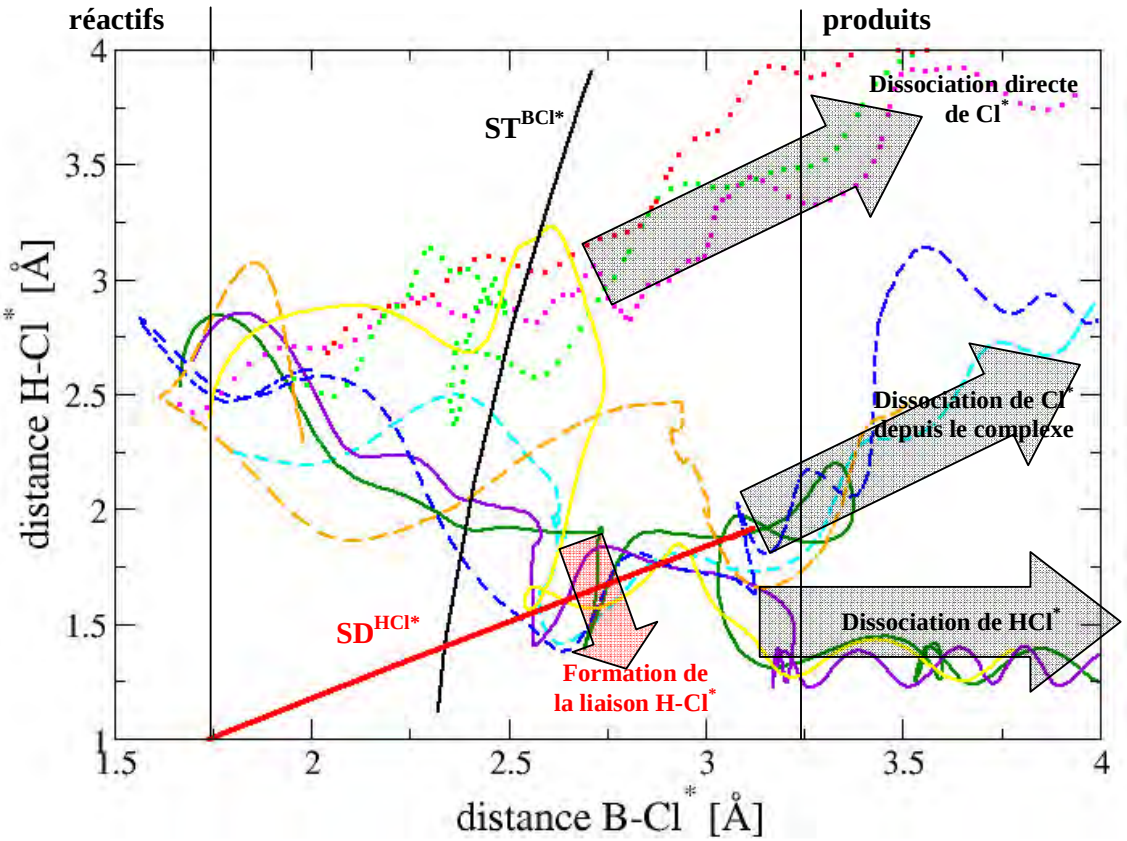


Figure 4.44: Neufs trajectoires réactives HBCl3 -> produits obtenues par Transition Path Sampling et tracées en fonction des distance B-Cl*(abscisse) et H-Cl* (ordonnée). Traits pleins : trajectoires menant à HCl ; Tirets : trajectoires menant à Cl* après insertion de l'hydrogène dans la liaison B-Cl* ; Pointillés : trajectoires menant à Cl* par dissociation directe. (l'astérique désigne l'atome de chlore se dissociant).

Il est intéressant de remarquer que dans la région du complexe plan ($R_{B\text{-}Cl*}$ ≈ 3.2 Å), l'évolution de la coordonnée $R_{B\text{-}Cl*}$ n'est pas monotone et que certaines trajectoires présente un rebroussement. Ainsi la trajectoire en trait plein violet, qui correspond à l'élimination de HCl^*, effectue un léger rebroussement lorsque R_{BCl*}≈3.4Å, sans sortir de la voie d'élimination de HCl^* (avec 1.2<R_{HCl*}<1.4Å). De même, au niveau du complexe plan (R_{BCl*}≈3.1Å), la trajectoire en tirets bleus effectue un léger rebroussement avant de poursuivre sa course dans la voie d'élimination de Cl^*. Enfin, la trajectoire la plus remarquable illustrée en trait plein vert, commence sa course dans la voie d'élimination de Cl jusqu'à atteindre des valeurs de R_{BCl*}≈3.4Å avec R_{HCl*}>2Å, avant de réaliser un demi tour et de repasser par le complexe plan ($R_{B\text{-}Cl*}$≈3.2 Å, R_{HCl*}≈1.7Å) et finalement finir sa course en éliminant HCl^*.

Enfin, en visualisant l'ensemble des trajectoires obtenues, nous avons pu observer que la répartition de l'énergie cinétique sur les différents modes de vibration en sortie de réaction est extrêmement variable d'une trajectoire à une autre. Par exemple, la réaction est gouvernée dans certains cas par un mouvement des centres de masse des deux fragments, et dans d'autre cas par le mouvement de rotation d'un fragment par rapport à l'autre.

Finalement, le coefficient de partage α vers HCl^* est de 27.5%. Il est difficile de comparer directement cette valeur à celle obtenue par la méthode statistique de la section précédente (environ 10% en G3B3, et 1% en B3Lyp/6-31G(d,p)). En effet, la valeur obtenue par l'approche TPS est probablement loin d'être convergée (seulement 200 pas de TPS, ce qui correspond environ à une vingtaine de trajectoires dé-corrélées), et la description énergétique (BLyp//Pseudo Potentiel//base d'ondes planes) diffère probablement à la fois de la méthode B3Lyp/6-31G(d,p) et G3B3.

4.3.5 Et l'abstraction directe ?

Pour terminer l'étude du système B/3Cl/H, nous présentons l'HSEP à 25 kcal/mol sur la figure 4.45. Elle permet de présenter la voie d'abstraction directe de l'atome d'hydrogène par le Chlore. Celle-ci a déjà été caractérisée dans les travaux de Harris [Harris 1998] et Zhang [Zhang 2003] : l'hydrogène vient arracher l'atome de chlore sans passer par la formation de $BHCl_3$. L'état de transition est compact (R_{BCl*}=2.01Å) et la constante réactionnelle est obtenue simplement en invoquant la TST dans l'approximation harmonique. La constante cinétique obtenue, en très bon accord avec celle calculée par Harris, est présentée et discutée dans la partie suivante. Sur le domaine thermique 500-1500K on obtient les paramètres d'Arrhenius suivants: E_a=28.1kcal/mol et A=2.9 10^{14} cm^3/mol/s.

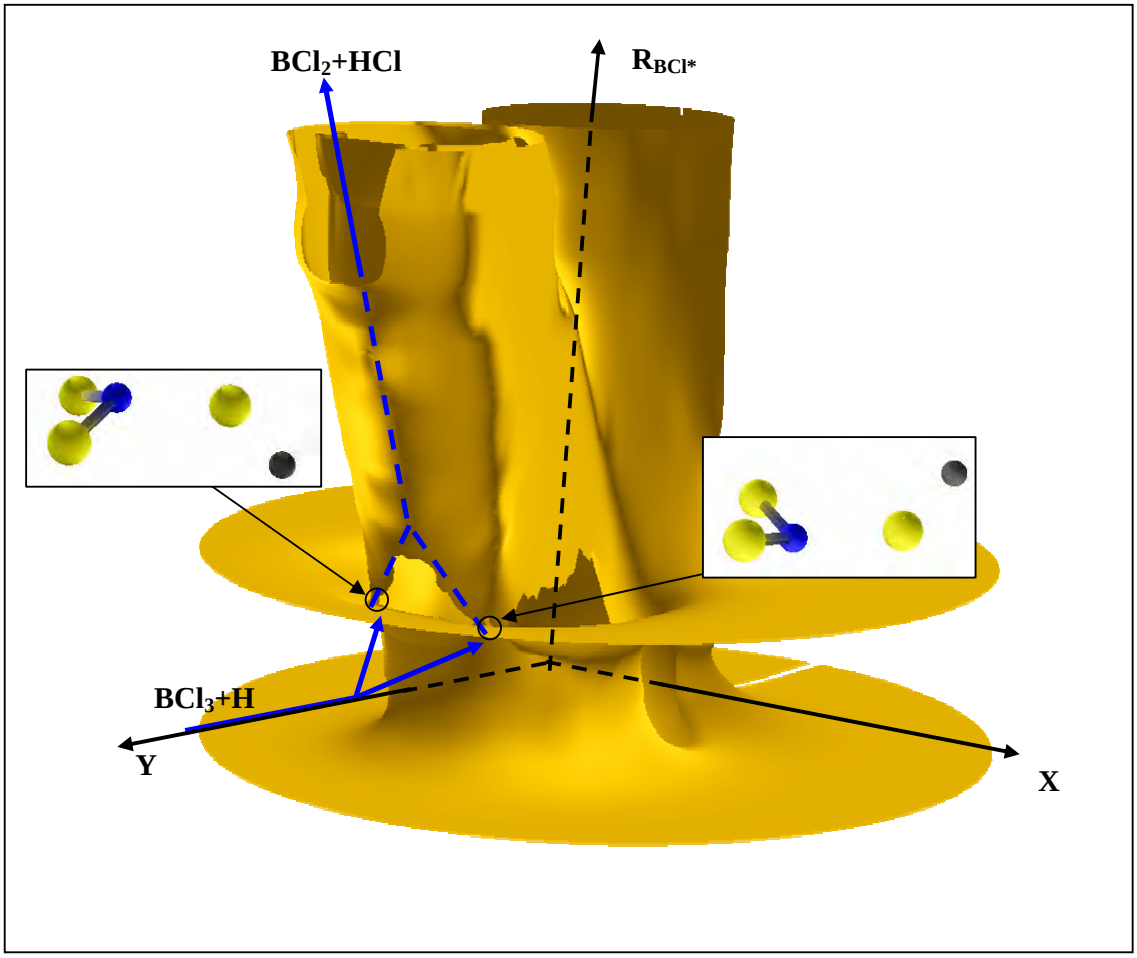


Figure 4.45 : HSEP à 25 kcal/mol. Le MEP d'abstraction directe est schématisé par les lignes bleues. Référence des énergies : $BHCl_3$, calculs niveau B3LYP/6-31G(d,p)

4.3.6 Discussion des résultats

Dans cette partie nous avons présenté l'étude du système réactionnel B/3Cl/H. Les différentes constantes cinétiques calculées sont présentées figure 4.46.

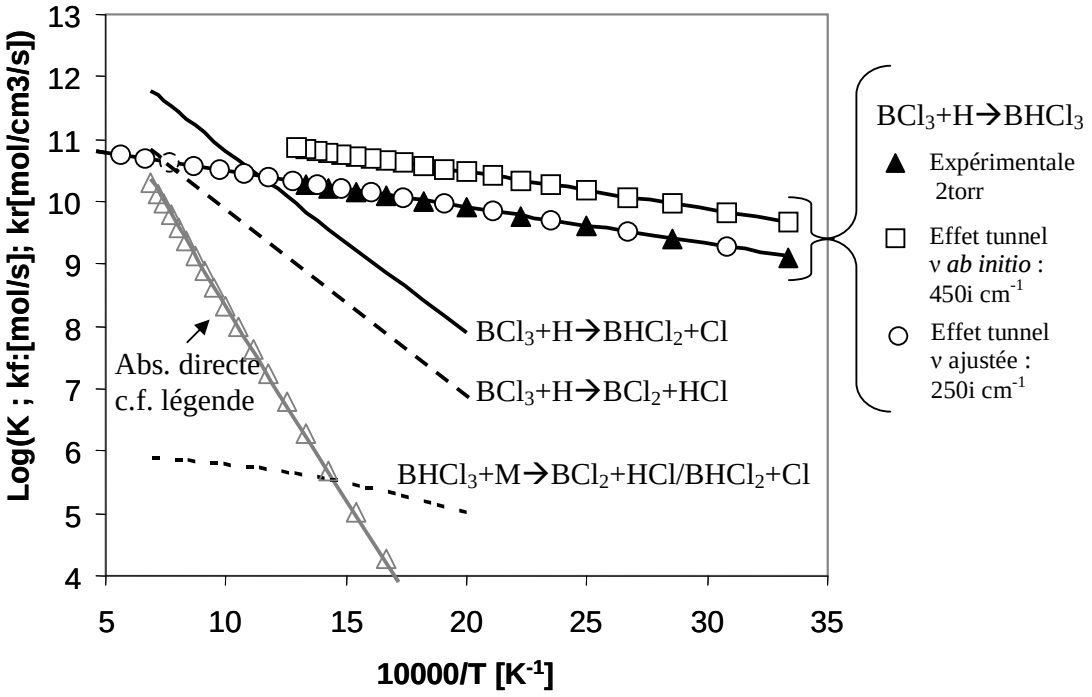


Fig. 4.46: Taux des réactions BCl_3+H.

Triangles : taux de disparition expérimental de BCl_3 dans H [Jourdain 1969].

Triangles gris : abstraction directe [Harris 1998] ; Ligne grise : abstraction directe (G3B3, ce travail)

Concernant la formation de $BHCl_3$, nous avons montré qu'à 2 torr, la seule contribution à la formation de $BHCl_3$ est réalisée par le passage de la barrière énergétique par effet tunnel. Son importance, évaluée grâce à l'expression de Wigner (carrés vides), montre un assez bon accord avec les mesures expérimentales de Jourdain. L'énergie d'activation est identique et un facteur 3 sépare les facteurs pré exponentiels. Nous avons également montré que cet accord devient excellent en utilisant une fréquence de dissociation ajustée sur les valeurs expérimentales (250 *i* cm^{-1}, cercles vides). Ces résultats tendent à confirmer l'implication de $BHCl_3$ dans le mécanisme réactionnel caractérisé par Jourdain. Cependant, afin de correspondre à ce mécanisme, cette espèce doit ensuite être impliquée dans la formation de HCl par une voie non identifiée ici, par exemple $BHCl_3$+H→$BHCl_2$+HCl, dont l'énergie d'activation doit sans doute être très faible (combinaison radicalaire).

Dans un second temps, nous avons étudié les voies de dissociation vers Cl et HCl depuis $BHCl_3$. L'absence de point selle au dessus des produits, les limites de l'approximation harmonique, l'existence de plusieurs coordonnées de réaction ainsi que l'embranchement de deux vallées réactionnelles sur le MEP, nous ont conduits à réaliser une étude approfondie. Nous avons montré, grâce à l'utilisation de la théorie VTST-VRC et de la méthode 1DHR généralisée, que l'état de transition des réactions est commun et se situe à R_{BCl*}=2.4Å sur le MEP, pour toutes les températures d'intérêt en CVD (T>800K). Notre étude a aussi permis de valider la méthode 1DHR généralisée par comparaison des entropies calculées avec l'approximation harmonique. L'analyse des énergies potentielles associées aux surfaces de division à ces séparations a permis de confirmer l'insuffisance de l'approximation harmonique au-delà de R_{BCl*}=2.4Å.

La problématique du partage du flux réactionnel total entre les deux vallées de dissociation vers Cl ou HCl a été abordée à partir des fonctions de partition des deux modes *a priori* les plus influents (au niveau de l'embranchement des deux vallées).En fait, un seul de ces deux modes, le mouvement dans le plan HBCl*, possède une influence importante. La méthode 1DHR généralisée a permis le calcul des fonctions de partition et nous avons abouti à un coefficient de partage relativement stable de 800 à 1300K. Nous l'avons approximé par une constante, fixée à 0.1 pour la dissociation de HCl et à 0.9 pour la dissociation de Cl. De plus l'étude de Transition Path Sampling (TPS) a permis de renforcer cette étude statistique par une description dynamique qualitative de la réactivité dans ce système. Elle a mis en avant l'existence de trois scénari de réaction : (i) élimination directe de Cl et l'élimination de (ii) Cl et (iii) HCl, après insertion de l'hydrogène dans la liaison B-Cl. Les taux de réaction de dissociation vers HCl et Cl sont respectivement représentés par les lignes et tirets noirs. Il est intéressant de noter que les mesures de Jourdain n'ont pas été réalisées au-delà de 800K à cause d'un changement de régime cinétique. Ce n'est peut-être qu'une coïncidence, mais nos calculs montrent qu'effectivement à 800K les réactions $BCl_3+H \rightarrow BCl_2+HCl/BHCl_2+Cl$ supplantent le taux de réaction mesuré par Jourdain. Nous avons aussi représenté sur la figure 4.46 le taux de réaction $BHCl_3+M \rightarrow BCl_2+HCl/BHCl_2+Cl$ calculé à 5kPa grâce à la théorie RRKM avec le logiciel ChemRate (les rotations d'ensemble sont toutes considérées inactives). Ce dernier est clairement négligeable par rapport aux réactions depuis BCl_3+H dès 500K, permettant de négliger les voies de réactions issues de $BHCl_3$.

Par ailleurs, la voie d'abstraction directe $BCl_3+H \rightarrow BCl_2+HCl$ déjà étudiée par Harris [Harris 1998] et Zhang [Zhang 2002] possède pour T<1300K une influence très faible devant la voie d'addition élimination.

4.4 Mécanisme global

Les résultats obtenus pour les réactions BCl_3+H→BCl_2+HCl et BCl_3+H→$BHCl_2$+Cl concernant la localisation de l'état de transition et le calcul du coefficient de partage sont utilisés directement pour étudier les dissociations de Cl et HCl depuis BH_2Cl_2 et BH_3Cl. Les chemins d'énergie minimum de dissociation $BHClX_2$ →BHX_2+Cl (X_2=Cl_2, HCl, H_2), obtenus avec la méthode B3Lyp/6-31G(d,p), sont présentés figure 4.47.

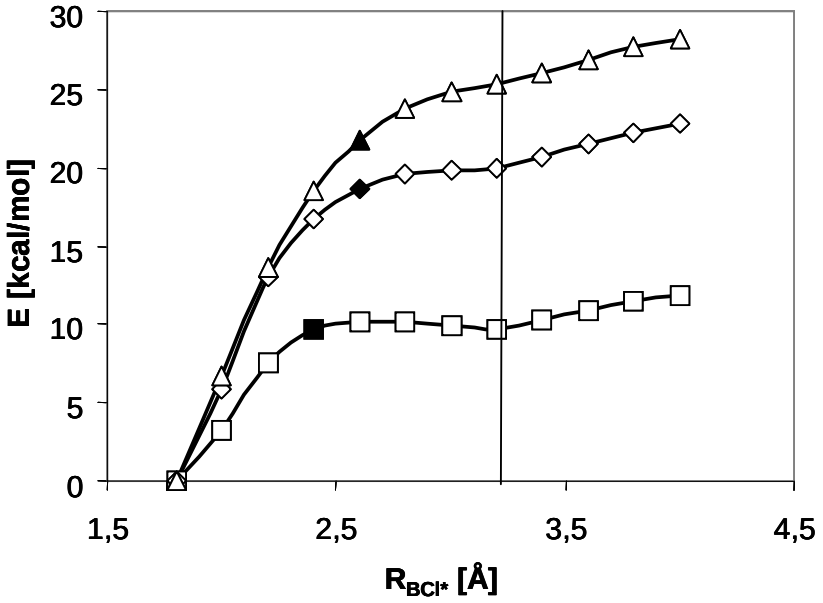


Figure 4.47 : MEP au niveau B3Lyp/6-31G(d,p) de $BHCl_3$→$BHCl_2$+Cl (carrés), BH_2Cl_2→BH_2Cl+Cl (losanges) BH_3Cl→BH_3+Cl (triangles). Symboles noirs : états de transition considérés.

On remarque que la stabilité de BX_4 est d'autant plus grande qu'il contient d'avantage d'hydrogène. L'énergie de dissociation d'un atome de chlore au niveau DFT passe de 13.5kcal/mol pour $BHCl_3$ à 24.6 et 29.1kcal/mol respectivement pour BH_2Cl_2 et BH_3Cl. On distingue toujours deux phases dans la dissociation, délimitées par la ligne figure 4.47. Comme dans le cas B/3Cl/H, la première phase correspond à la formation d'une structure plane X_2BHCl, la seconde caractérise la dissociation de X_2BHCl vers X_2BH+Cl. Si pour la dissociation de $BHCl_3$ l'énergie potentielle marque un palier dès une séparation de 2.4Å, ce dernier devient de moins en moins marqué, et se décale vers des séparations légèrement plus grandes pour les deux autres sous systèmes. Les états de transition sont supposés être situés au début de la baisse brutale du potentiel, dans le sens de l'association. Nous les prendrons dans les deux cas à R_{BCl*}=2.6Å. Les taux de réaction sont calculés grâce à l'approximation

harmonique, même si nous avons vu que pour la dissociation de $BHCl_3$ son utilisation commence à être problématique à cette séparation. Par ailleurs, nous supposons le coefficient de partage entre les voies de dissociation vers Cl ou HCl toujours égal respectivement à 0.9 et 0.1. C'est peut être une approximation grossière qui nécessiterait probablement d'être proprement recalculé, mais nous montrons au chapitre 6 que ces réactions jouent un rôle mineur dans le procédé CVD.

La figure 4.48 conclut ce chapitre en présentant le diagramme énergétique (G3B3) de l'ensemble des voies moléculaires, ou de type radical-molécule, du système B/3Cl/6H (BCl_3+$3H_2$). Les réactions étudiées dans ce chapitre sont illustrées par les lignes rouges; les autres voies de réactions sont caractérisées dans l'étude de Harris [Harris 1998].

Le calcul des taux des réactions moléculaires a été basé sur les travaux de Lengyel [Lengyel 2000] et les résultats obtenus, présentés au tableau 4.6, sont proches.

Pour la partie radicalaire, nous avons étudié dix nouvelles réactions dont les constantes cinétiques étaient inconnues au début de cette thèse, neuf d'entre elles n'avaient jamais été mentionnées jusqu'ici. Elles sont très importantes car elles permettent l'élimination du chlore à des énergies bien inférieures aux voies d'abstraction directe. Les constantes réactionnelles de ces dix réactions sont compilées tableau 4.7.

Le mécanisme réactionnel B/Cl/H est finalement complété par les autres voies réactionnelles étudiées par Harris [Harris 1998], soit 29 réactions dont les constantes cinétiques sont présentées en annexe C.

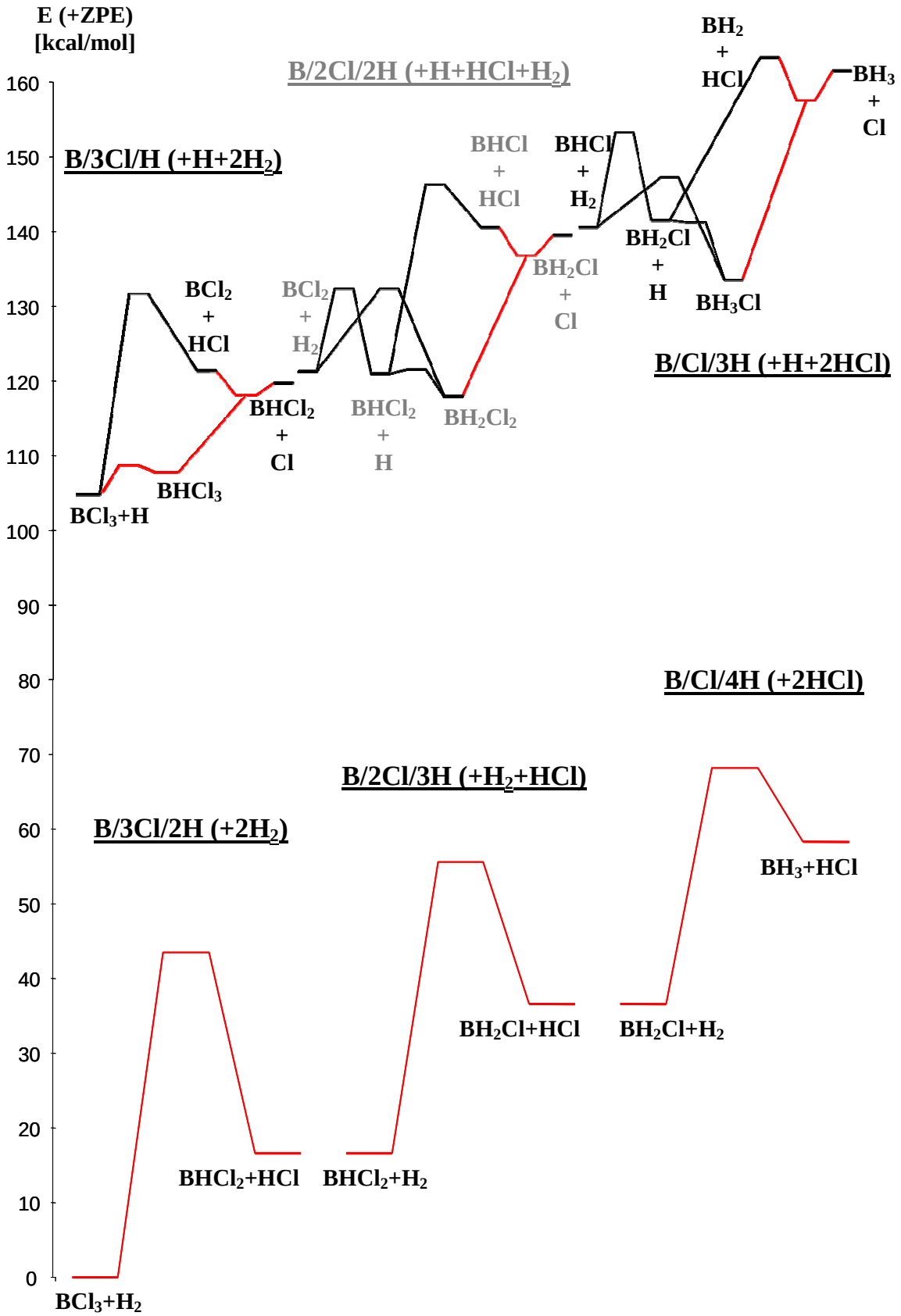


Figure 4.48 : PES globale du système B/3Cl/6H au niveau G3B3. En rouge : réactions étudiées dans ce chapitre.

Réactions	Ea [kcal/mol]	A [cm^3/mol/s]
$BCl_3+H_2 \rightarrow BHCl_2+HCl$	43.1	$6.06\ 10^{12}$
$BHCl_2+H_2 \rightarrow BH_2Cl+HCl$	38.8	$4.77\ 10^{12}$
$BH_2Cl+H_2 \rightarrow BH_3+HCl$	30.5	$2.8\ 10^{12}$

Tableau 4.6 : paramètres d'Arrhenius des réactions moléculaires étudiées

Réactions	Ea [kcal/mol]	A [cm^3/mol/s]
$BCl_3+H \rightarrow BCl_2+HCl$	13.5	$5.94\ 10^{12}$
$BCl_3+H \rightarrow BHCl_2+Cl$	13.5	$5.35\ 10^{13}$
$BHCl_2+H \rightarrow BH_2Cl+Cl$	15.9	$3.4\ 10^{13}$
$BCl_2+H_2 \rightarrow BH_2Cl+Cl$	16.0	$4.7\ 10^{12}$
$BHCl_2+H \rightarrow BCl_2+HCl$	15.9	$3.8\ 10^{12}$
$BCl_2+H2 \rightarrow BHCl+HCl$	16.0	$5.2\ 10^{11}$
$BH_2Cl+H \rightarrow BH_3+Cl$	16.6	$5.2\ 10^{13}$
$BHCl+H_2 \rightarrow BH_3+Cl$	17.1	$4.1\ 10^{12}$
$BH_2Cl+H \rightarrow BH_2+HCl$	16.6	$5.8\ 10^{12}$
$BHCl+H_2 \rightarrow BH_2+HCl$	17.1	$4.6\ 10^{11}$

Tableau 4.7 : paramètres d'Arrhenius des réactions radicalaires étudiées.

Chapitre 5 : Du sous-système B-Cl-H au système Si-B-C-Cl-H

5.1 Analyse de l'état de l'art ____ **214**

5.2 Le MéthylDichloroBorane ____ **216**

5.2.1 Formation par voie moléculaire ____ 216

5.2.2 Vers la formation des C_2 ____ 218

5.3 Etude de la réaction radicalaire $SiCl_3$+BCl_3→$SiCl_4$+BCl_2 ____ **219**

5.3.1 Mode de torsion ____ 222

5.3.2 Mode de mouvement Flex1 ____ 223

5.3.3 Mode de mouvement Flex2 ____ 227

5.3.4 Constante de vitesse - conclusions ____ 230

5.4 Conclusions ____ **231**

5.5 Perspectives ____ **233**

5.1 Analyse de l'état de l'art

L'ajout des éléments Si et C au système B/Cl/H nécessite, dans des conditions de CVD, de compléter le mécanisme réactionnel du chapitre 4 par :

a) le sous mécanisme CH_4/H_2 du dépôt de pyrocarbone (PyC). On utilise dans nos travaux celui proposé par Descamps [Descamps 1999] restreint aux espèces en C_2.
b) un sous mécanisme C/Cl/H. Cependant, l'étude des états d'équilibre thermodynamique nous a permis d'en suggérer la faible influence (espèces CH_iCl_j très minoritaires et ne permettant pas *a priori* de voies de réaction nouvelles). Nous ne considérons donc pas ce mécanisme dans nos travaux.
c) le sous mécanisme MTS/H_2 du dépôt de carbure de silicium. Ge et Gordon [Ge 2007(2)] ont considéré récemment 74 réactions bimoléculaires consécutives à la décomposition du MTS (au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ // MP2/ aug-cc-pVTZ). La décomposition du MTS a elle été étudiée plus anciennement avec la théorie RRKM par l'étude d'Osterheld [Osterheld 1994] au niveau BAC-MP4.
d) un sous mécanisme de 'couplage', rassemblant les réactions entre les systèmes BCl_3/H_2 et CH_4/H_2 pour le cas du dépôt de carbure de bore, et les réactions entre les systèmes BCl_3/H_2 et MTS/H_2 pour le cas du dépôt de carbures borosiliciés.

Les travaux réalisés dans ce chapitre concernent le mécanisme de 'couplage'. Nous examinons cinq réactions entre le système BCl_3/H_2 et les systèmes CH_4/H_2 et MTS/H_2, sujet pour lequel nous n'avons pas trouvé de références bibliographiques. Expérimentalement, l'interaction est pourtant effective. En termes de chimie homogène par exemple, nous avons observé par des mesures de spectrométrie IRTF l'avancement de la décomposition de CH_4 en présence de BCl_3 (chapitre 6). De même, dans la revue bibliographique du chapitre 1, nous avons présenté les travaux de Berjonneau [Berjonneau 2006] montrant une influence importante de BCl_3 sur la formation des chlorosilanes dans la CVD de carbure borosilicié. D'un point de vue théorique, les études des états d'équilibre thermodynamique ont aussi mis en évidence un couplage entres les systèmes. Particulièrement, nous avons montré la production importante à basse température du MethylDichloroBorane (MDB), susceptible de constituer le principal produit carboné du méthane. L'étude de sa formation est le sujet de la première partie de ce chapitre. Nous envisageons 4 réactions moléculaires impliquant directement le méthane, le MTS et le MDB:

1) $BCl_3+CH_4 \leftrightarrow BCl_2CH_3+HCl$

2) $BHCl_2+CH_4 \leftrightarrow BCl_2CH_3+H_2$

3) $BHCl_2+CH_3SiCl_3 \leftrightarrow BCl_2CH_3+SiHCl_3$

4) $BCl_3+CH_3SiCl_3 \leftrightarrow BCl_2CH_3+SiHCl_3$

Par ailleurs, dans le cas de la pyrolyse du méthane, l'étude de Becker [Becker 1998] montre que la formation de C_2H_6 est l'étape limitante à la production des espèces en C_2, alors que C_2H_2 et C_2H_4 sont cruciales pour les processus hétérogènes [Lacroix 2009]. Dans ce contexte, on considère aussi dans la première partie de ce chapitre la réaction $BCl_2CH_3+CH_4 \leftrightarrow C_2H_6+BHCl_2$, susceptible de catalyser la formation des C_2H_i ($i \leq 6$) par rapport aux voies homogènes du système CH_4/H_2.

La deuxième partie de ce chapitre présente l'étude d'une voie de couplage radicalaire entre les systèmes MTS/H_2 et BCl_3/H_2. L'analyse thermodynamique du chapitre 3 nous a montré la formation importante de $SiCl_4$ à basse température et de $SiCl_2$ à haute température. Ces deux résultats mettent en avant la réaction $BCl_3+SiCl_3 \rightarrow BCl_2+SiCl_4$. Considérée dans le sens direct, elle permet la formation de $SiCl_4$ à partir de $SiCl_3$, produit privilégié de la décomposition thermique du MTS [Osterheld 1994]. Considérée dans le sens inverse, elle est la première étape de déchloration du Silicium amenant à la formation de $SiCl_2$. Pour ce type de réaction, les espèces borées doivent posséder un rôle particulièrement important, car les liaisons B-Cl sont bien plus favorables que les liaisons C-Cl (d'après les analyses d'équilibre thermodynamique). Cette réaction vient concurrencer la voie de formation de $SiCl_4$ par la réaction $SiCl_3+HCl \rightarrow SiCl_4+H$ déjà étudiée par Ge [Ge 2007 (2)].

Nous terminerons ce chapitre en présentant un schéma réactionnel global $BCl_3/MTS/CH_4/H_2$ illustrant les différentes voies de réaction qui nous paraissent importantes : celles caractérisées dans la littérature ou par nos travaux (plus de 80 réactions), et celles restant à étudier de manière prioritaire (une quinzaine).

5.2 Le MéthylDichloroBorane

5.2.1 Formation par voie moléculaire

Dans cette partie nous étudions les quatre voies moléculaires de formation du MDB présentées en introduction. Les états de transition sont illustrés figure 5.1, on y présente aussi les barrières énergétiques associées. Elles sont inferieures à 50kcal/mol pour les trois premières réactions qui tirent profit de la capacité du bore à créer des liaisons pontantes avec l'hydrogène. La barrière énergétique de la réaction $BCl_3+CH_3SiCl_3 \rightarrow BCl_2CH_3+SiHCl_3$ est plus élevée (57.1 kcal/mol).

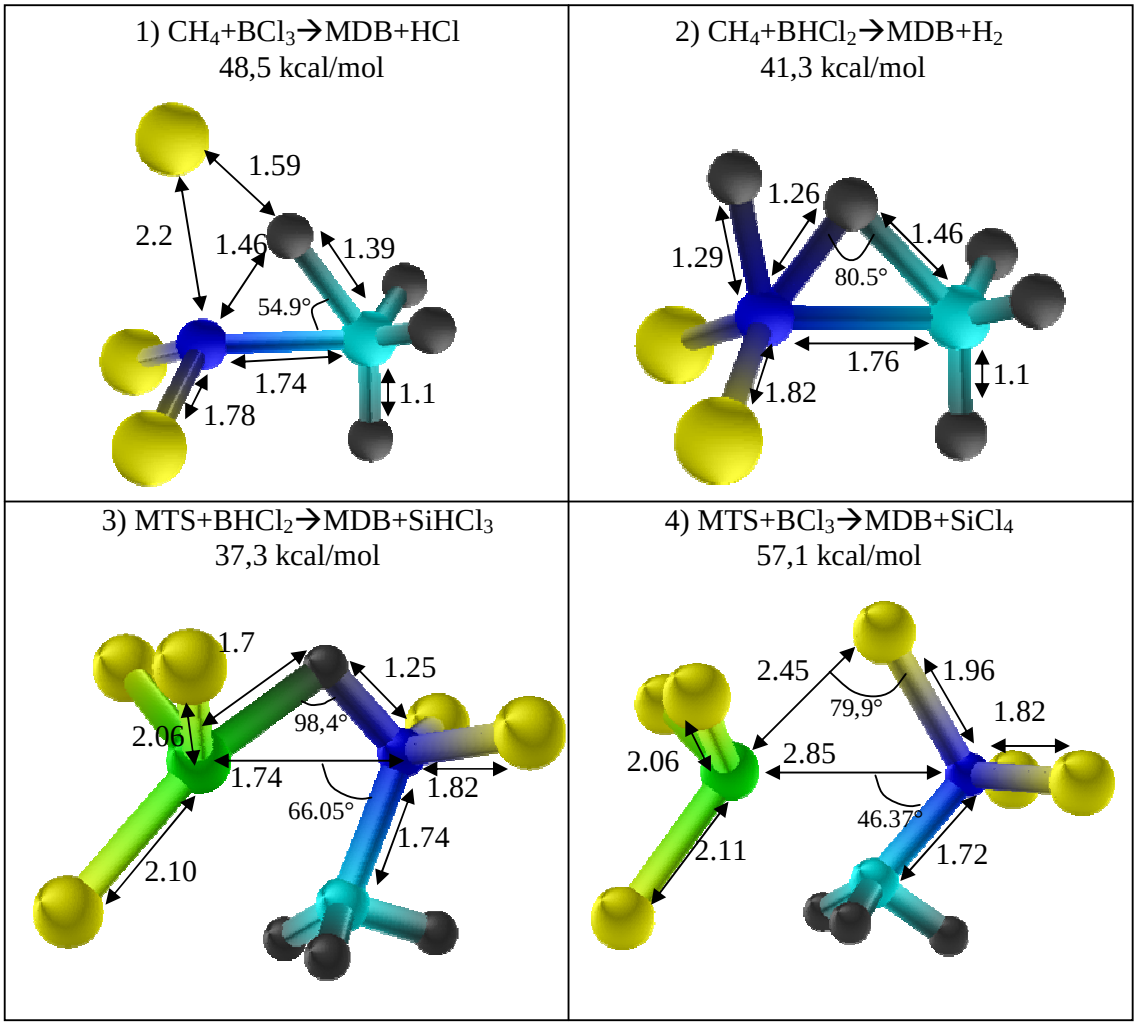


Figure 5.1 : Etats de transition, barrière énergétique et principaux paramètres géométriques [Å] des 4 réactions moléculaires de formation du MDB

Le calcul des taux de réaction ne pose pas de difficultés particulières : les états de transition sont compacts et associés à des barrières énergétiques bien affirmées. L'utilisation de l'approximation harmonique et de la TST doit donc constituer une démarche valable, et on s'attend à une bonne précision sur les taux de réaction. Les données d'Arrhenius obtenues sont présentées tableau 5.1, et les vitesses des trois premières réactions sont illustrées figure 5.2. On constate que la réaction (2) est privilégiée, en terme de taux de réaction, pour former du MDB à toutes les températures étudiées, vers 1500K elle est rejointe par la réaction (1). La formation du MDB à partir du MTS présente un taux plus faible, spécialement pour la réaction (4).

	Ea [kcal/mol]	[cm^3/mol/s]
1) $BCl_3+CH_4 \rightarrow BCl_2CH_3+HCl$	52,2	$4,2\ 10^{12}$
2) $BHCl_2+CH_4 \rightarrow BCl_2CH_3+H_2$	44,1	$7,0\ 10^{11}$
3) $MTS+BHCl_2 \rightarrow MDB+SiHCl_3$	40,4	$6,05\ 10^{9}$
4) $BCl_3+CH_3SiCl_3 \rightarrow BCl_2CH_3+SiCl_4$	61,7	$2,7\ 10^{11}$

Tableau 5.1 : Energies d'activation et facteurs préexponentiels des quatre réactions moléculaires de formation du MDB étudiées

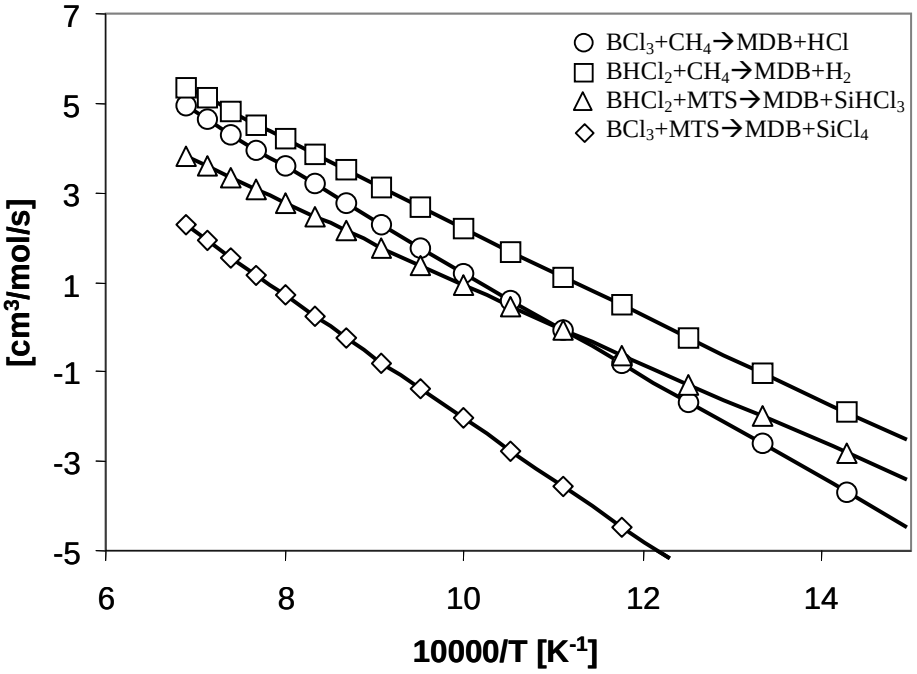


Figure 5.2 : Constante de vitesse de réaction de $BCl_3+CH_4 \rightarrow MDB+HCl$ (cercles), $BHCl_2+CH_4 \rightarrow MDB+H_2$ (carrés), $MTS+BHCl_2 \rightarrow SiHCl_3+MDB$ (triangles), $MTS+BCl_3 \rightarrow SiCl_4+MDB$ (losanges)

5.2.2 Vers la formation des C_2

Dans les procédés CVD réalisés à partir de méthane ou de propane, les espèces CH_3, C_2H_4, et C_2H_2 sont souvent présentées comme responsables des processus de dépôt du PyC [Lacroix 2009, Mouchon 2004]. Dans ce cadre, la formation de C_2H_6 est particulièrement importante à étudier car c'est l'étape limitante à la production des espèces C_2H_i (i<6) [Becker 1998]. Ces considérations nous ont amené à étudier la réaction $BCl_2CH_3+CH_4 \rightarrow C_2H_6+BHCl_2$, voie de formation moléculaire la plus directe de C_2H_6.

Le processus par lequel se déroule la réaction est intéressant. Lors de l'approche de CH_4 vers la partie méthyle de BCl_2CH_3, un hydrogène migre du carbone vers le bore. La liaison pendante laissée sur le carbone est utilisée par un hydrogène de CH_4 qui forme un pont entre les deux atomes de carbone. La formation de C_2H_6 se réalise alors par la séparation de $BHCl_2$ qui permet à l'hydrogène pontant de se localiser complètement dans la liaison pendante. L'état de transition optimisé est présenté figure 5.3, il est associé à une barrière énergétique depuis $BCl_2CH_3+CH_4$ de 71.6 kcal/mol. Ceci permet une baisse énergétique d'environ 30% par rapport aux énergies de dissociation de CH_4 ou H_2 (environ 100kcal/mol), nécessaire pour la formation de C_2H_6 à partir de méthane et d'hydrogène. Mais la réaction est associée à une barrière entropique beaucoup plus élevée. On examinera concrètement son influence sur la transformation de la phase gazeuse dans le prochain chapitre. Les données d'Arrhenius de cette réaction sont E_a=75.1kcal/mol et A=8,0.10^{12} cm^3/mol/K.

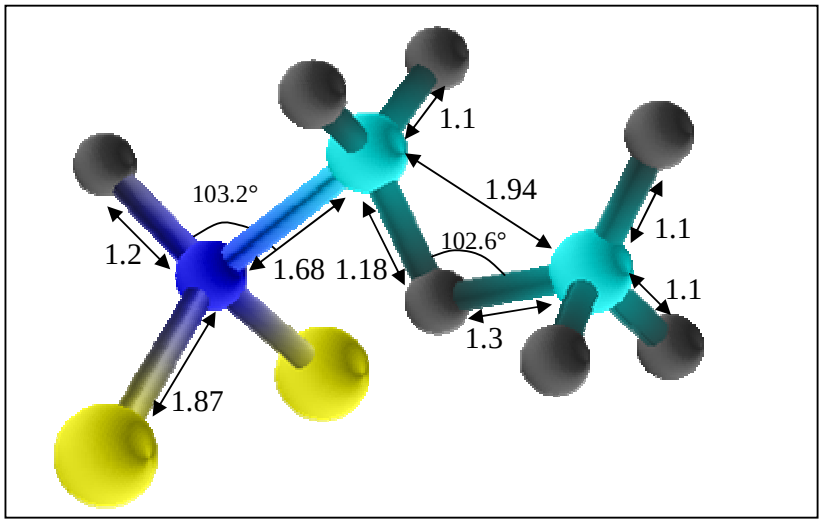


Figure 5.3 : Etat de transition de la réaction $BCl_2CH_3+CH_4 \rightarrow C_2H_6+BHCl_2$.
Principaux paramètres géométriques [Å]

5.3 Etude de la réaction radicalaire $SiCl_3$+BCl_3→$SiCl_4$+BCl_2

L'étude théorique des mécanismes élémentaires homogènes du couplage des systèmes boré et silicié semble rester à faire : nous n'avons pas trouvé de référence à ce niveau. L'étude thermodynamique du chapitre 3 a montré un comportement assez complexe de la phase gazeuse, associé à une transformation importante depuis les précurseurs MTS/BCl_3/H_2. La tendance du système à former $SiCl_4$ et à consommer BCl_3, ainsi que la dissociation privilégiée du MTS en $SiCl_3$+CH_3 nous ont permis d'identifier la réaction potentiellement importante $SiCl_3$+BCl_3←→$SiCl_4$+BCl_2. Ce type de réaction, qui permet l'élimination d'un atome de Chlore du Silicium, peut être de plus à l'origine de voies privilégiées de formation de $SiCl_2$, espèce radicalaire majoritaire à l'équilibre thermodynamique à haute température (T>1200K).

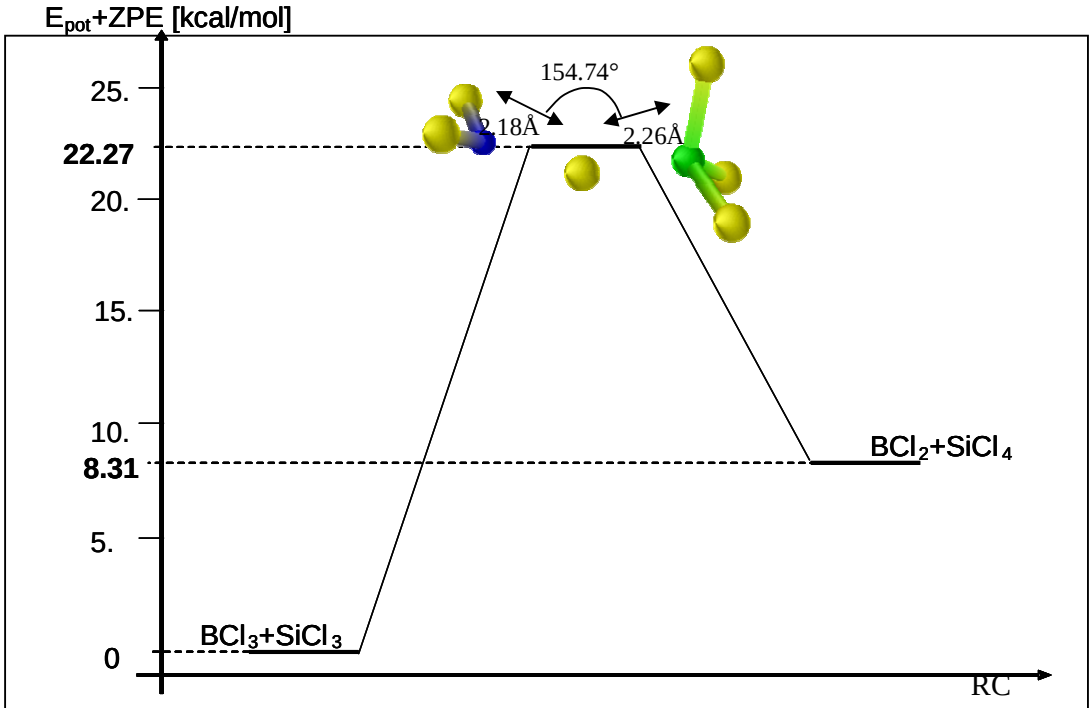


Figure 5.4 : PES (+ZPE) de la réaction BCl_3+$SiCl_3$←→BCl_2+$SiCl_4$. Niveau B3Lyp/6-31G(d,p)

Le profil énergétique de la réaction ainsi que l'état de transition sont illustrés figure 5.4. La barrière énergétique (dans le sens direct) est de 22.3kcal/mol, et la variation enthalpique est endothermique de 8.31 kcal/mol. Pour la transformation de $SiCl_3$ en $SiCl_4$, la réaction $SiCl_3$+BCl_3←→$SiCl_4$+BCl_2 est en compétition avec la réaction $SiCl_3$+HCl→ $SiCl_4$+H, déjà été étudiée par l'équipe de Ge au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ [Ge 2007 (2)]. Cette dernière est associée à une barrière énergétique de 15 kcal/mol dans le sens direct et de

19.2kcal/mol dans le sens inverse. La réaction $SiCl_4+BCl_2 \rightarrow SiCl_3+BCl_3$ est donc une candidate très importante pour la dechloration du silicium car elle permet un gain de 5.2 kcal/mol (environ 25%) sur l'énergie d'activation.

L'état de transition de la réaction $SiCl_3+BCl_3 \rightarrow SiCl_4+BCl_2$ possède trois modes de mouvement de faible fréquence propre (5.4 cm^{-1}, 19.8 cm^{-1} et 28.6 cm^{-1}). Deux facteurs se conjuguent pour expliquer des fréquences aussi faibles : d'une part le potentiel est vraisemblablement peu liant, et d'autre part la masse des atomes mis en mouvement est relativement élevée. Le mode à 5.4 cm^{-1}, appelé Torsion, correspond à la torsion en opposition de phase de BCl_2 autour de l'axe B-Cl^* et de $SiCl_3$ autour de la liaison Cl^*-Si (on note Cl^* l'atome de chlore réalisant le lien entre les atomes de Bore et de Silicium). Les modes à 19.8 cm^{-1} (appelé Flex1) et 28.6 cm^{-1} (appelé Flex2) correspondent à deux mouvements de flexion des parties BCl_2 et $SiCl_3$ autour de l'atome de Silicium. Etant donné les très faibles fréquences propres associées aux trois modes, il nous est apparu important de dépasser l'approximation harmonique. Nous utilisons le modèle 1DHR généralisé décrit partie 2.3. Nous n'avons pas envisagé un traitement rigoureux couplé, d'une part car la détermination de la fonction potentielle tri-dimensionnelle nécessite beaucoup de temps, et d'autre part car un traitement découplé rigoureux constitue déjà un gain de précision appréciable.

Le calcul des fonctions potentielle et cinétique des modes lâches est réalisé à partir de l'état de transition présenté figure 5.5.b (appelé état de transition de référence, noté TS^{ref}). Il est issu de l'état de transition optimisé vis-à-vis du mouvement propre Flex1 amenant à l'arrangement linéaire des atomes B, Cl^*, et Si. Il possède une énergie interne supérieure de seulement 0.25 kcal/mol à l'état de transition optimisé (au niveau B3Lyp/6-31G(d,p)). Les fréquences propres des deux états de transition sont indiquées tableau 5.2. Les modes de mouvement étant supposés indépendants, leur étude peut se réaliser en théorie à partir des deux états de transition, ce qui est confirmé par les fréquences propres très similaires pour les deux géométries des modes de mouvement internes autres que Flex1. La figure 5.6 présente la variation d'énergie libre $\Delta G=G^{TS}-G^{BCl3+SiCl3}$ pour les deux états de transition (on ne prend en compte que les modes dénotés 'vibration' tableaux 5.2). D'une part, la différence très faible traduit un mode de flexion bien indépendant aux autres modes de mouvement. D'autre part, à partir de 300 K, l'état de transition de référence est associé à une énergie libre légèrement plus faible. Il est un donc (un peu) plus représentatif de la surface de transition, et constitue un meilleur modèle pour caractériser les modes de vibration.

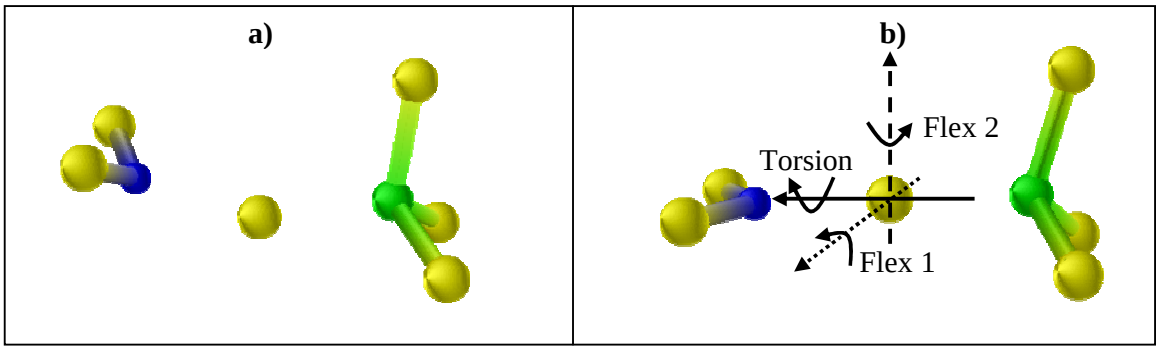


Figure 5.5 : Etat de transition BCl_3+$SiCl_3$←→BCl_2+$SiCl_4$., a) optimisé, b) modèle de référence utilisé

a)	Type
369.8 *i*	R.C.
5.4	Torsion
19.8 **28.6**	Flex 1 Flex 2
91, 99, 155, 163, 185, 205, 241, 312, 358, 472, 587, 588, 674, 982	Vibrations

b)	Type
350.2 *i*	R.C.
5.3	Torsion
28.1 *i* **27.7**	Flex1 Flex2
91, 91,117, 156, 168, 205, 243, 278, 314 469, 580, 581,678,1006	Vibrations

Tableaux 5.2 : Fréquences propres (cm^{-1}) du TS optimisé (a) et du TS de référence (b)

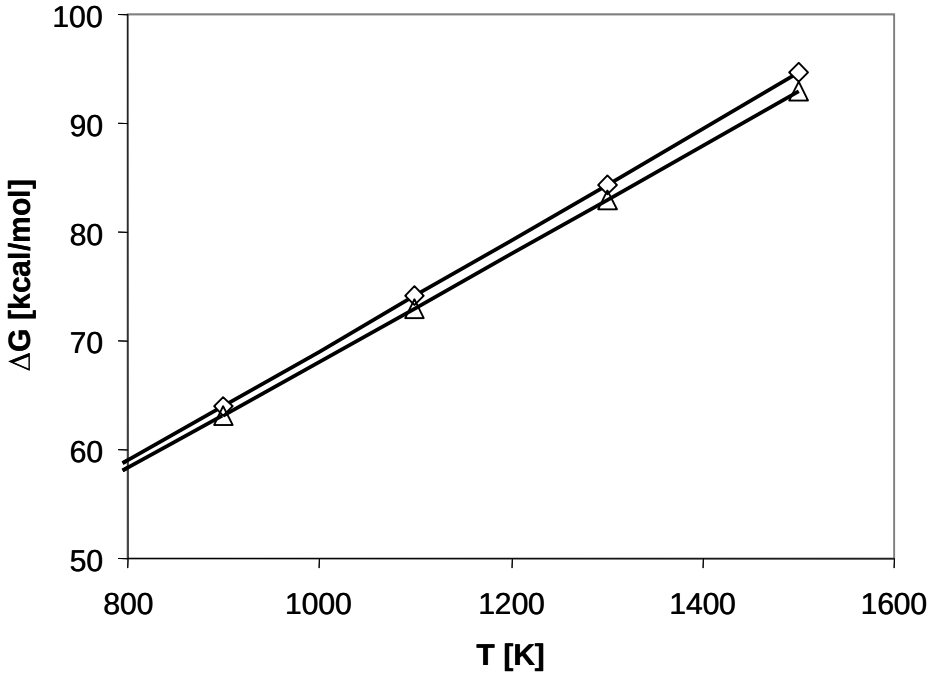


Figure 5.6 : Différences d'énergie libre des états de transition optimisé et de référence par rapport à BCl_3+$SiCl_3$.

Triangles : état de transition de référence, losanges : état de transition optimisé.

5.3.1 Mode de torsion

La barrière de torsion, calculée à partir de la configuration possédant un plan ClBSiCl au niveau B3Lyp/6-31G(d,p), est de 0.2 kcal/mol. Cette valeur très faible permet d'approximer le mode de torsion par une rotation relative libre des 2 parties autour de l'axe B-Si. Le calcul numérique de la fonction cinétique aboutit à la valeur 418.94 Amu.Bohr^2, constante suivant l'angle de torsion (jusqu'à plus de 8 chiffres significatifs). Il est en très bon accord avec la méthode analytique à partir de l'approximation I^{21} (tableau 5.3).

[Amu.Bohr^2]	$SiCl_3$		BCl_2
I^{11}	1425,6		592,8
I^{12}	1425,6		592,8
I^{13}	1425,6		592,8
I^{21}		418,7	
I^{22}		418,7	
I^{23}		418,7	
I^{31}	418,5		418,7
I^{32}	418,5		418,7
I^{33}	418,5		418,7

Tableau 5.3 : Moment d'inertie réduit analytique

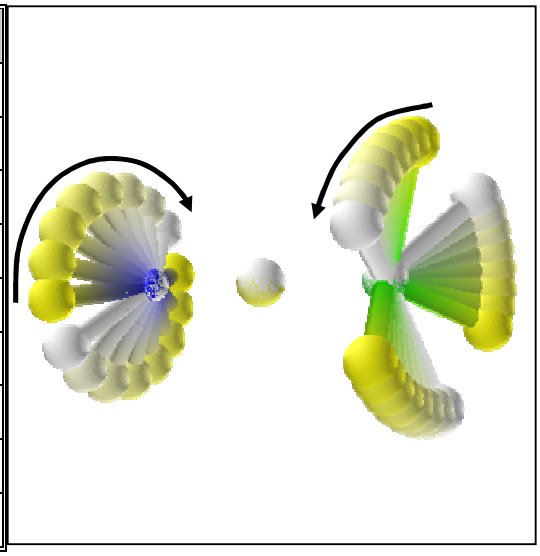


Figure 5.7 : Illustration du mouvement des atomes lors de la torsion

Le mouvement des atomes associé au mode de torsion est illustré figure 5.7, il montre un couplage important entre la rotation globale et la rotation interne. Quand la partie BCl_2 réalise un demi tour, la partie $SiCl_3$ tourne d'environ 70° (dans le sens opposé). Comme le centre de masse de chaque fragment est dans l'axe de la torsion, il n'y a pas de translation, ce qui explique pourquoi le moment d'inertie est constant vis-à-vis de θ. Les fonctions propres et énergies propres sont obtenues par la méthode FGH1D ; les densités d'états et la fonction de partition sont calculées par un décompte direct des niveaux d'énergies. La figure 5.8 présente l'entropie du mode de torsion en fonction de la température, calculée par le modèle 1DHR (σ_r=6), et en utilisant l'approximation harmonique (modèle noté OH). La comparaison des modèles montre que le modèle OH surestime très largement l'entropie du mode de torsion, ce n'est pas réellement étonnant, compte tenu de sa fréquence propre très faible. Pour les

températures impliquées en CVD (T>1000K), l'approximation de mode libre utilisée par le modèle 1DHR constitue sans aucun doute une très bonne approximation.

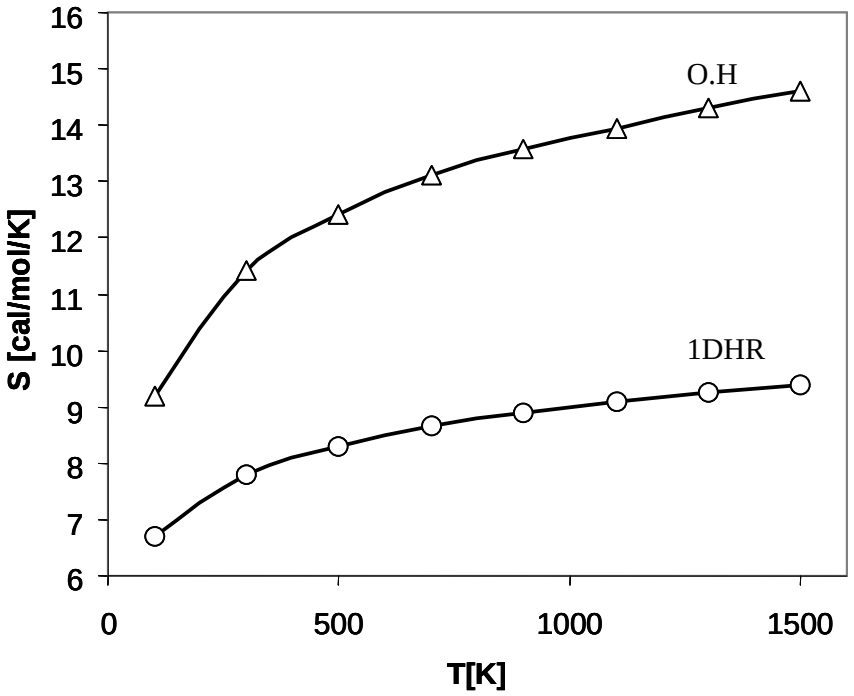


Figure 5.8 : Entropie partielle du mode de torsion. Triangles : Modèle O.H. Cercles : Modèle 1DHR

5.3.2 Mode de mouvement Flex1

Le second mode de rotation interne à 19cm^{-1} correspond à la rotation interne des parties BCl_2 et $SiCl_3$ par rapport à l'axe illustré en pointillé figure 5.5.b. Deux modèles sont utilisés pour l'étudier: le premier prend en compte un potentiel relaxé pour les degrés de liberté des deux fragments BCl_2 et $SiCl_3$ (noté 1DHRg^{R}), et le second est associé à un potentiel non relaxé (noté 1DHRg^{NR}). Dans les deux cas on suppose que les distances BCl* et SiCl* sont constantes, c'est-à-dire qu'elles définissent la coordonnée de réaction. L'énergie potentielle associée à la rotation (paramétrée par l'angle α=SiBCl*) est obtenue au niveau B3Lyp-6/31G(d,p). Les points originaux et l'approximation analytique des potentiels sont présentés figure 5.9. La forme symétrique du potentiel relaxé autour de α=0° provient du basculement par un mouvement de torsion lors du passage à α=0°. Ce basculement conduit à des structures équivalentes à $\alpha=0^{+}$ et à $\alpha=0^{-}$.

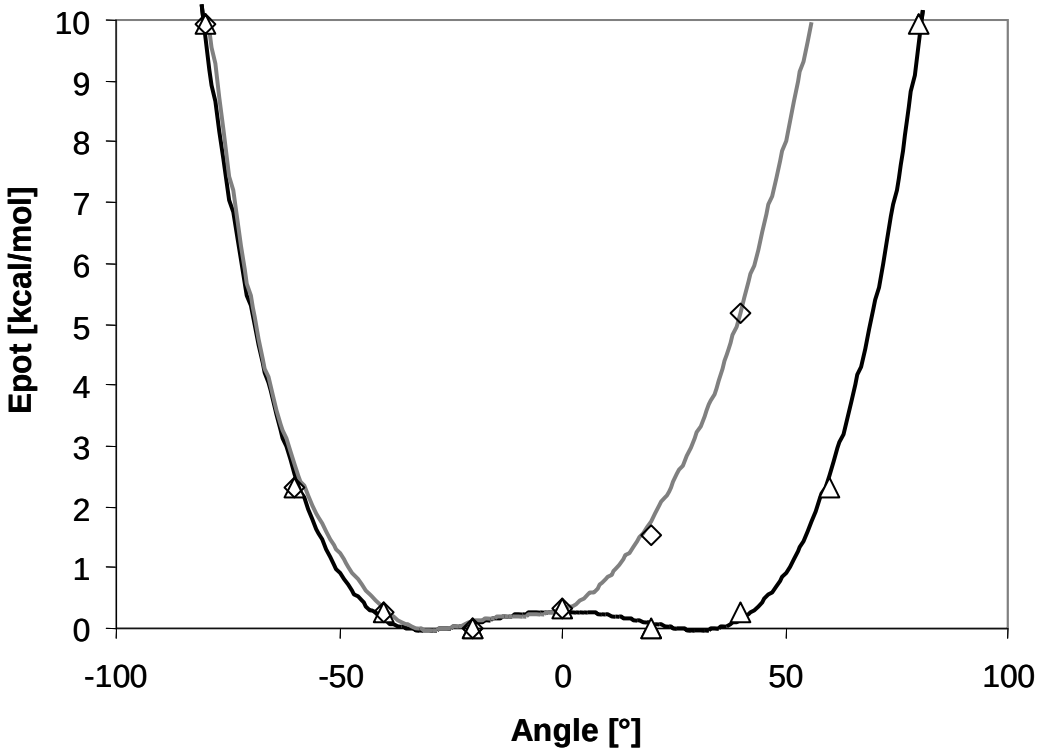


Figure 5.9 : Potentiel du mode Flex1. Symboles : B3Lyp/6-31G(d,p). Triangles : relaxé, Losanges : non relaxé. Lignes : approximations analytiques.

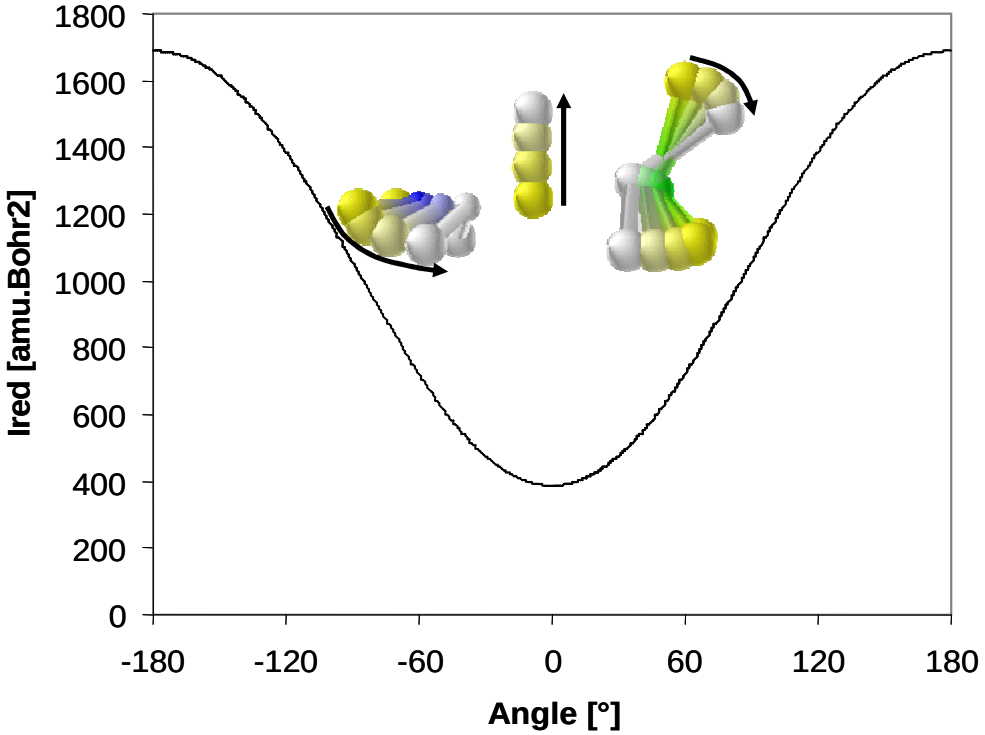


Figure 5.10 : Fonction cinétique du mode de flexion et illustration du mouvement

La figure 5.11 présente les deux types de structure à α=-20°, la figure 'a' correspond à une structure relaxée après le passage par α=0°, la figure 'b' correspond à la structure non relaxée. L'étude de East [East 1997] suggère que le potentiel relaxé est plus approprié. Dans un cas comme celui-ci, où il y a un couplage fort entre deux modes de vibration, nous ne sommes pas certains de cette affirmation. Les deux modèles doivent *a priori* constituer une borne inférieure (potentiel non relaxé) et supérieure (potentiel relaxé) de l'entropie. Un traitement plus rigoureux devrait prendre en compte explicitement le couplage entre le mode Flex1 et le mode Torsion à travers une SEP 2D.

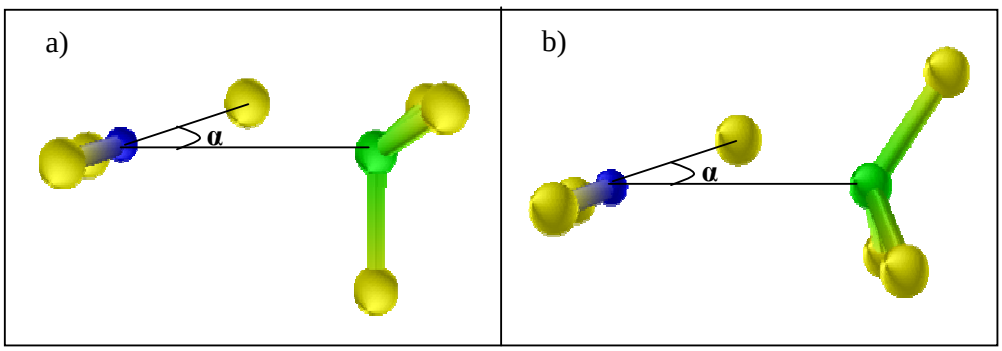


Figure 5.11 : différence entre les structures relaxée et non relaxée à α=-20° depuis une configuration initiale présentée

La fonction cinétique, quand à elle, ne peut pas prendre en compte la relaxation géométrique dans ce cas : le basculement à α=0° induirait un dirac à cet angle. La figure 5.10 présente la fonction cinétique, qui varie d'environ 400amu.A^2 à α=0° jusqu'à 1700 amu.A^2 à α+/-180°. La figure 5.12 présente l'évolution du moment d'inertie effectif en fonction de la température pour les modèles $1DHRg^R$ et $1DHRg^{NR}$. On constate que le moment d'inertie effectif est relativement stable en fonction de la température. A très basse température, le système est autour du (ou des) minima, position à laquelle f(α)≈460amu.A^2 ; lorsque la température augmente c'est dans un premier temps les configurations autour de 0° qui deviennent accessibles, entraînant une baisse du moment d'inertie effectif. A plus haute température, le domaine accessible à θ devient de plus en plus grand, expliquant la hausse du moment d'inertie effectif. La légère différence obtenue à T=0K entre le moment d'inertie effectif des deux modèles provient d'un minimum énergétique situé à une position légèrement différente dans l'approximation analytique des potentiels relaxé et non relaxé.

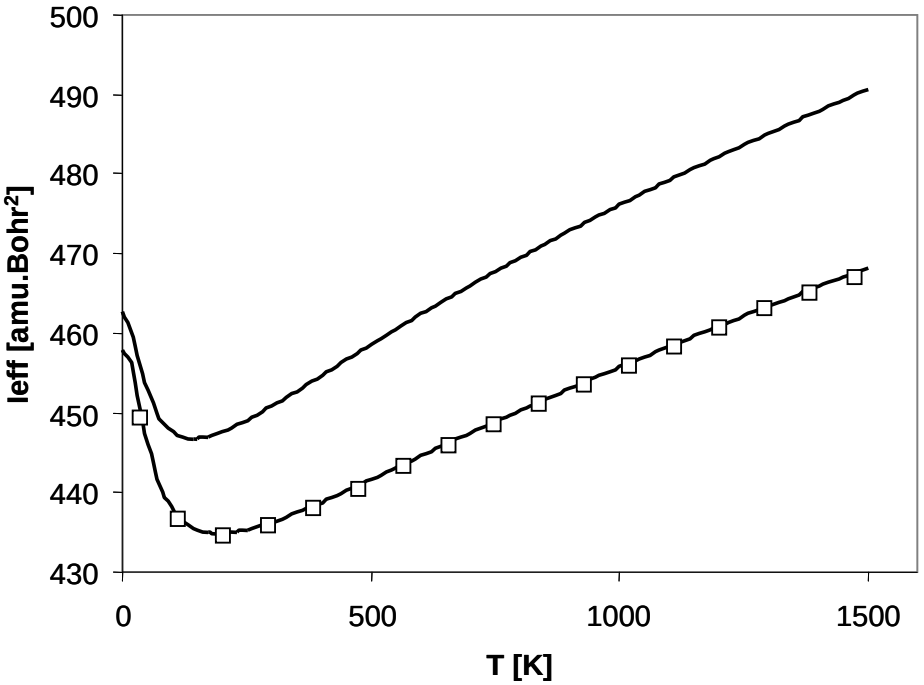


Figure 5.12 : Moment d'inertie effectif du mode Flex1,

Sans symbole: potentiel relaxé. Avec symboles: potentiel non relaxé

L'entropie du mode Flex1 calculée à partir de l'approximation harmonique (modèle noté O.H.) et des deux modèles $1DHRg^{R}$ et $1DHRg^{NR}$ est illustrée figure 5.13. A basse température les modèles $1DHRg^{NR}$ et O.H. sont en très bon accord car ils prennent tous les deux en compte un seul, et même, minimum du potentiel. Cette correspondance suggère par ailleurs la validité de la méthode 1DHR généralisée. L'entropie prévue par le modèle $1DHRg^{R}$ est par contre plus grande car il prend en compte un double puits de potentiel, conduisant à très basse température au doublement de la DOS. Avec l'augmentation de la température, le modèle O.H. présente une entropie maximum et la différence entre les modèles 1DHRg diminue. Compte tenu du potentiel relaxé, le modèle $1DHRg^{R}$ constitue une borne supérieure à l'entropie, et le modèle O.H. la surestime donc au moins à partir de 500K. De plus, il parait probable que la dérivée seconde de l'énergie potentielle à la position d'équilibre mène à un potentiel harmonique moins confinant que le potentiel réel (et donc une entropie surestimée).

Il est difficile d'identifier lequel des modèles 1DHRg est le plus pertinent, ce qui reviendrait à trancher sur l'intensité et l'influence d'un couplage entre le mode Flex1 et le mode Torsion. La bonne valeur de l'entropie devant se situer entre les deux prévisions, nous étudierons l'influence de la prise en compte de la relaxation sur le taux de réaction à partir des deux modèles $1DHR^{R}$ et $1DHR^{NR}$.

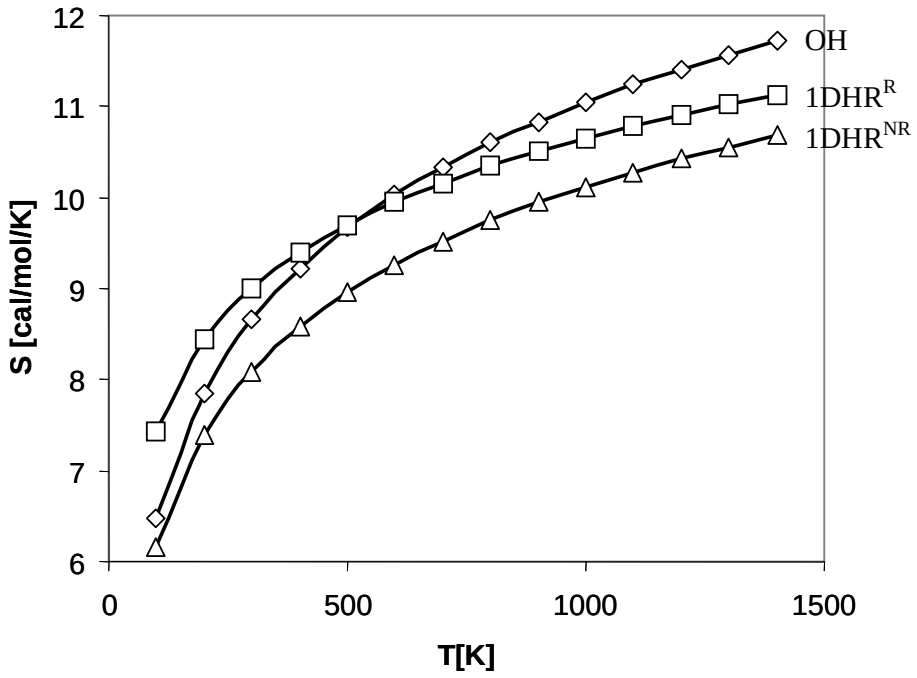


Figure 5.13 : Entropie de Flex1. Carrés : modèle $1DHRg^{R}$. Losanges : OH . Triangles : $1DHRg^{NR}$.

5.3.3 Mode de mouvement Flex2

Le dernier mode de rotation interne pris en compte correspond à la fréquence propre à 28 cm^{-1}. Il est similaire au précédent, la rotation s'effectuant aussi autour de l'atome Cl^{*}, mais selon un axe perpendiculaire (illustré en tirets sur la figure 5.5.b). L'angle γ mis en jeu est présenté figure 5.14. La fonction potentielle est obtenue dans ce cas sans relaxer les degrés de libertés internes car il n'apparaît pas de problème de couplage comme dans le cas précédent, et les distances $SiCl^{*}$ et BCl^{*} sont aussi fixées. Les énergies obtenues par les calculs de chimie quantique et par l'approximation analytique du potentiel sont présentées figure 5.14. La fonction cinétique varie fortement dans ce cas aussi (c.f. figure 5.15), mais là aussi le moment d'inertie effectif réduit varie peu (c.f. figure 5.16). La figure 5.17 présente les entropies issues du modèle 1DHR généralisé et du modèle O.H. A basse température l'accord est très bon ; puis, avec l'augmentation de la température, l'entropie du modèle O.H. devient plus élevée que celle prévue par le modèle 1DHR généralisé. La différence reste toutefois raisonnable : elle culmine à 0.85 cal/mol à 1500K. L'accord à basse température nous permet de suggérer dans ce cas aussi la validité du modèle 1DHR généralisé. De plus, comme il est basé sur un potentiel évalué explicitement par des calculs *ab initio*, nous pensons qu'il est plus adapté que le modèle O.H à haute température.

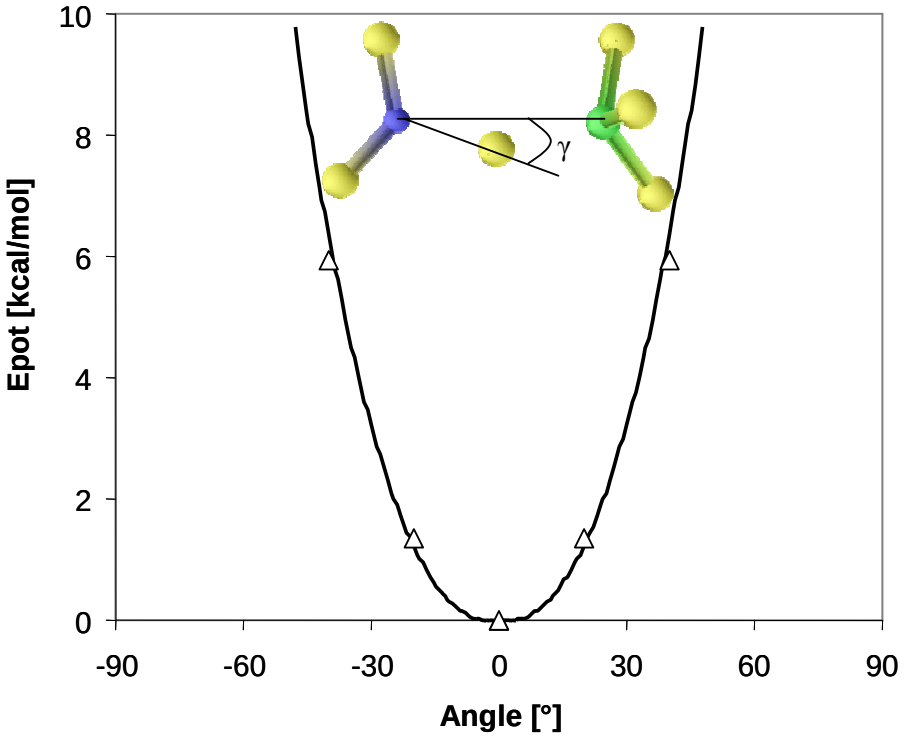


Figure 5.14 : Energie potentielle de Flex2. Triangles : DFT/6-31G(d,p) ; Ligne : Approximation analytique.

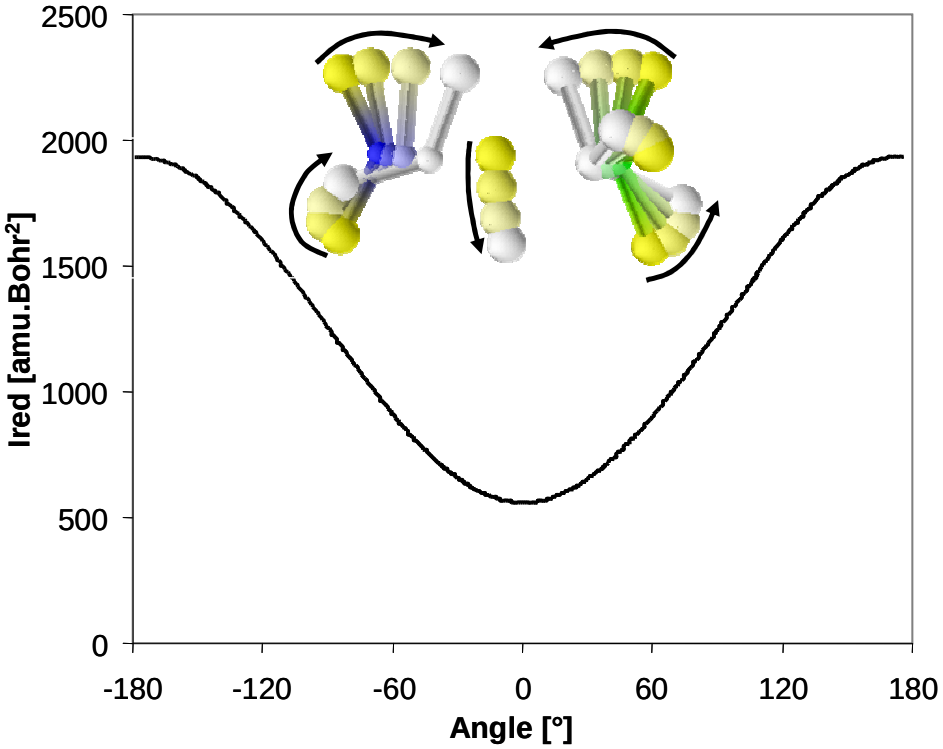


Figure 5.15 : Fonction cinétique de Flex2 et illustration du mouvement

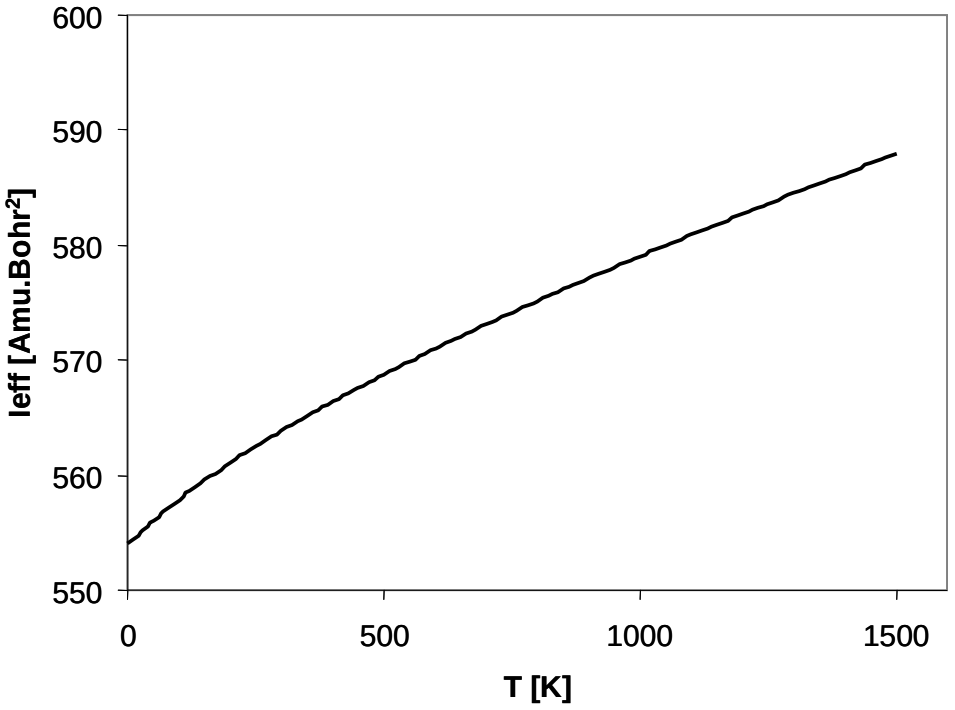


Figure 5.16 : Moment d'inertie effectif du mode de flexion

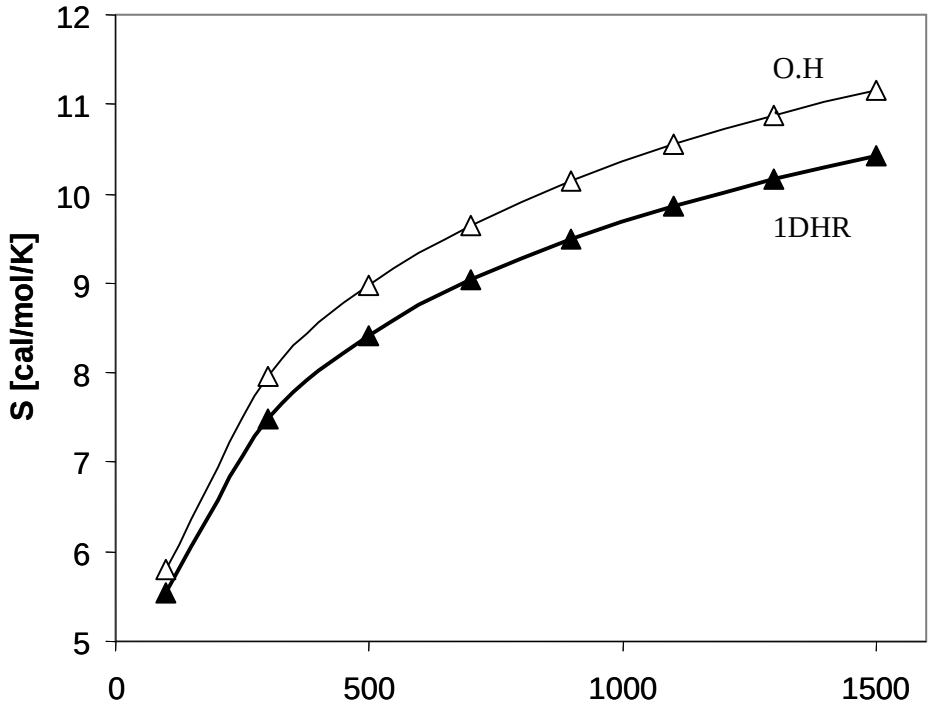


Figure 5.17 : Entropie du mode Flex2. Triangles vides : modèle O.H. Triangles pleins : modèle 1DHRg

5.3.4 Constante de vitesse - conclusions

Les constantes de vitesse de la réaction $SiCl_3+BCl_3 \rightarrow SiCl_4+BCl_2$ calculées à partir de trois modèles différents sont présentées figure 5.18. Le premier modèle utilise l'approximation harmonique pour tous les modes de mouvement internes (noté OH), les deux autres utilisent la méthode 1DHR pour les trois modes lâches mais se distinguent par la prise en compte du potentiel relaxé ou non pour le mode Flex1. Le modèle noté $1DHRg^R$ prend en compte le potentiel relaxé, et le modèle noté $1DHRg^{NR}$ prend en compte le potentiel non relaxé.

On constate que la différence entre les traitements réalisés par l'approximation harmonique et par la méthode 1DHRg (avec potentiel relaxé ou non) est très importante : plus d'un facteur 10. Cela provient du mode de torsion, dont l'entropie est largement surestimée par l'approximation harmonique. Par contre, les deux modèles $1DHRg^{NR}$ et $1DHRg^R$ produisent des résultats relativement similaires (rapport de 1.52 à 1000K et 1.44 à 1500K). Comme ceux-ci sont des estimations par excès et par défaut, on assimile la constante cinétique finale à la moyenne des deux. On obtient comme paramètres d'Arrhenius les constantes A=1,75.10^{13}cm^3/mol/s et E_a=26,3kcal/mol.

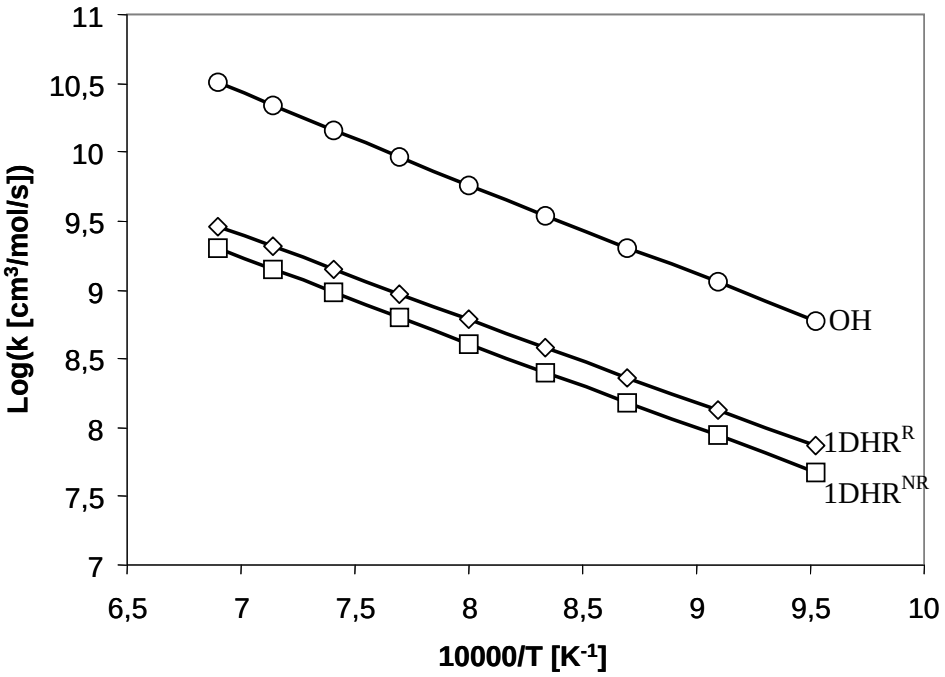


Figure 5.18 : Taux de réaction $BCl_3+SiCl_3 \rightarrow BCl_2+SiCl_4$. Cercles : Modèle OH , Losanges : $1DHRg^R$. Carrés : modèle $1DHRg^{NR}$

L'étude de cette réaction nous a permis d'illustrer l'intérêt de la méthode 1DHR généralisée. Elle permet simplement, et à des temps de calcul raisonnables, de considérer plus précisément les modes de mouvement dans l'approximation de modes séparables. L'évaluation explicite de la fonction potentielle, le calcul rigoureux de la fonction cinétique, et la détermination des densités d'états dans le cadre quantique, permettent de supposer une bonne précision sur les résultats obtenus. De plus, le très bon accord observé à chaque fois qu'il y a lieu entre les résultats issus du modèle 1DHR généralisé et ceux de l'approximation harmonique, permet à notre sens de conclure à la validité de la méthode 1DHR généralisée. Dans le cas présent, elle a permis de dépasser l'approximation harmonique, clairement insuffisante pour traiter la réaction étudiée.

5.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons commencé l'étude des couplages en cinétique homogène du système BCl_3+H_2 avec les systèmes CH_4/H_2 et MTS/H_2. Aucune des réactions de couplage que nous avons envisagées sur la base de nos études thermodynamiques n'a déjà été étudiée. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés au rôle du MDB (BCl_2CH_3). Nous avons montré dans le chapitre 3 qu'il constitue le principal produit carboné à basse température, autant pour le système CH_4/BCl_3/H_2 que pour MTS/BCl_3/H_2. Quatre voies de formation potentielles ont été envisagées, issues des réactions de CH_4 et du MTS avec BCl_3 ou $BHCl_2$:

$BCl_3+CH_4 \rightarrow BCl_2CH_3+HCl$,

$BHCl_2+CH_4 \rightarrow BCl_2CH_3+H_2$

$BHCl_2+CH_3SiCl_3 \rightarrow BCl_2CH_3+SiHCl_3$.

$BCl_3+CH_3SiCl_3 \rightarrow BCl_2CH_3+SiHCl_3$.

Les trois premières réactions possèdent des barrières énergétiques modérées, respectivement de 48.5, 41.3 et 37.3 kcal/mol. Les trois états de transition associés mettent à profit la capacité du bore à créer des liaisons pontantes avec un atome d'hydrogène. La dernière réaction, réalisant une liaison pontante par l'intermédiaire d'un atome de chlore, est moins favorable : sa barrière énergétique dans le sens direct de 57.1 kcal/mol. Par ailleurs, nous avons étudié la réaction $BCl_2CH_3+CH_4 \rightarrow C_2H_6+BHCl_2$ éventuellement capable de catalyser la production des espèces en C_2 par rapport aux voies associées à la décomposition du méthane. La barrière

énergétique de la réaction de 71.6kcal/mol est plus faible que celle associée à la décomposition du méthane ou de l'hydrogène (environ 100kcal/mol), étapes énergétiquement limitantes dans le mécanisme CH_4/H_2. Cependant, ce gain énergétique est balancé par une barrière entropique beaucoup plus élevée.

Nous avons terminé ce chapitre par l'étude de la réaction $BCl_3+SiCl_3 \rightarrow BCl_2+SiCl_4$, qui apparaît d'une importance double. Tout d'abord, dans le sens direct elle permet la formation de $SiCl_4$, produit majoritaire à l'équilibre thermodynamique à basse température, à partir de $SiCl_3$, produit silicié issue de la décomposition directe du MTS. D'autre part, dans le sens inverse, elle permet la première étape de déchloration du silicium pour mener à la formation de $SiCl_2$, radical majoritaire à haute température à l'équilibre thermodynamique. L'état de transition associé à la réaction présente trois fréquences propres très faibles ($5cm^{-1}$, $19cm^{-1}$, $28cm^{-1}$), caractéristiques de modes lâches. La validité de l'approximation harmonique n'étant pas assurée pour des modes de fréquences propres aussi faibles, nous avons utilisé le modèle 1DHR généralisé présenté au chapitre 2.3 pour étudier ces 3 vibrations. Une étude assez approfondie dans l'hypothèse de modes séparables a été menée. Elle a permis de présenter une estimation par excès et par défaut de la constante réactionnelle, et le faible écart entre les deux constantes (rapport de 1.52 à 1000K et 1.44 à 1500K) a permis de considérer la moyenne des deux comme constante cinétique finale de la réaction. Finalement, l'utilisation de l'approximation harmonique pour traiter de tous les modes de vibration résulte en une surestimation très importante de la constante de vitesse, de plus d'un facteur 10. La différence provient dans une large mesure du mode de torsion de l'état de transition, dont l'entropie est largement surestimée par l'approximation harmonique.

5.5 Perspectives

Nous dressons à présent un bilan des voies réactionnelles susceptibles d'être les plus influentes dans la CVD à partir de précurseurs $CH_4/BCl_3/MTS/H_2$. La figure 5.17 présente un schéma réactionnel illustrant une sélection des différentes réactions mises en jeu, présentées dans la littérature ou identifiées par nos travaux.

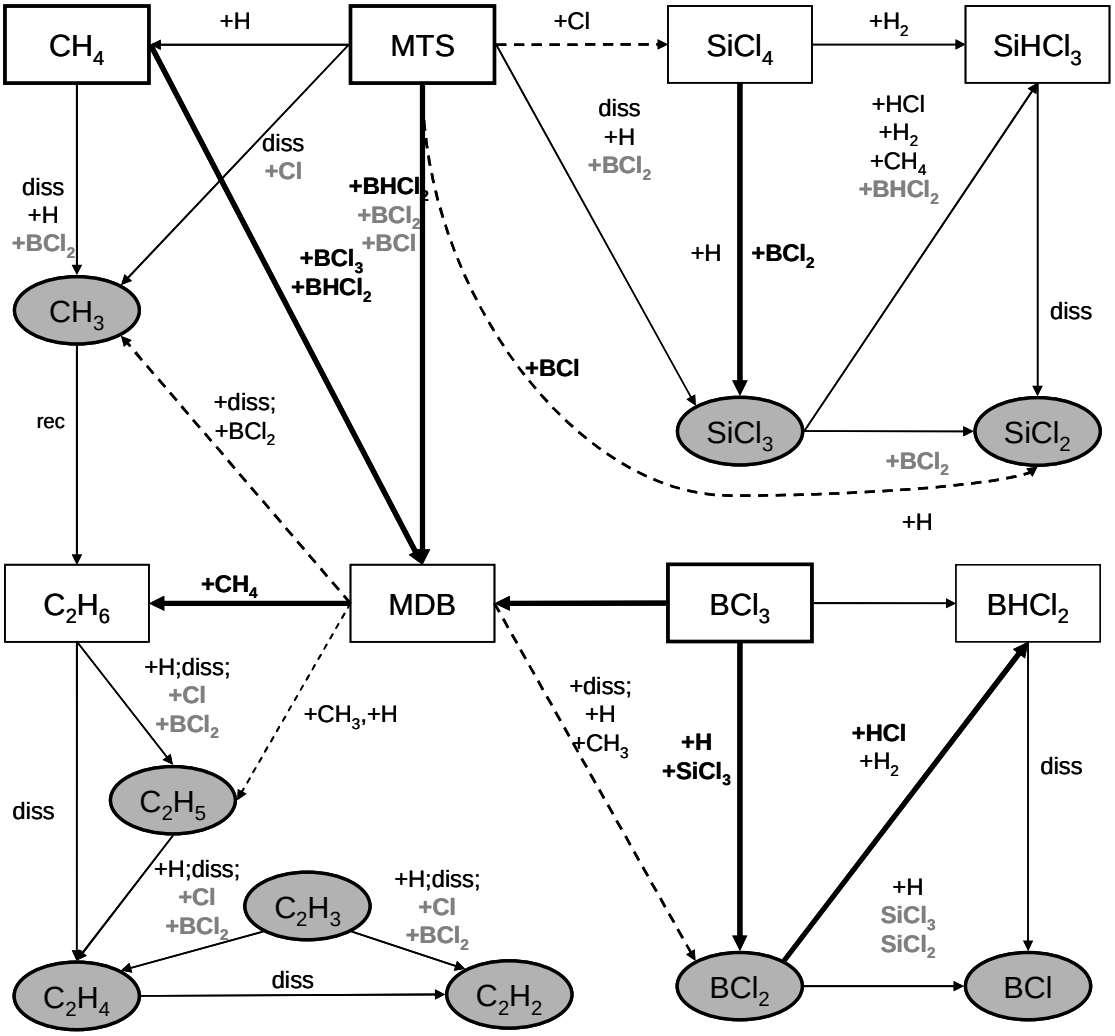


Figure 5.17 : Schéma réactionnel simplifié du système $MTS/CH_4/BCl_3/H_2$. En gris : radicaux et espèces insaturées importants ; Lignes épaisses : nouveaux chemins de réaction étudiés dans nos travaux. Lignes pointillés : voies de réaction non étudiées, sans équivalence. Espèces en gris : impliquées dans des réactions non étudiées.

A gauche de la figure nous avons représenté un mécanisme réactionnel de la pyrolyse du méthane. Nous utilisons le mécanisme réactionnel présenté par Descamps [Descamps 1999] restreint aux espèces à moins de 3 atomes de carbone (réactions et paramètres présentés en annexe D).

En haut à droite de la figure nous avons représenté les voies réactionnelles mises en avant par les travaux de Ge [Ge 2007 (2)]. Nous n'avons pris en compte que celles mettant en jeu les espèces les plus importantes selon l'analyse thermodynamique du chapitre 3. Nous pensons que l'étude de ces réactions doit être reprise car plusieurs éléments suggèrent l'insuffisance de l'étude de Ge. Tout d'abord nous obtenons des différences importantes sur la variation enthalpique de certaines réactions, et le calcul des propriétés thermodynamiques n'a pas été validé dans l'étude de Ge. De plus, certaines réactions présentent des énergies d'activation négatives et sont malgré cela traitées par la TST. Pour ces cas, nous avons vu au chapitre 2 que c'est la théorie VTST qui devrait être utilisée.

En bas à droite nous avons représenté le sous système BCl_3+H_2, amplement commenté dans le chapitre précédent. Pour ce système nous prenons en compte l'ensemble des réactions caractérisées chapitre 4, et celles présentées dans l'étude de Harris (réactions et paramètres présentés en annexe D).

Les nouvelles voies de réaction identifiées dans nos travaux sont illustrées en trait épais. Les voies de réaction encore non étudiées sont représentées par une flèche en tiret lorsque c'est la seule alternative à la formation de l'espèce considérée. Dans le cas contraire, nous indiquons les espèces impliquées dans la réaction en gris. La sélection des réactions que nous proposons suppose implicitement que les abstractions d'hydrogène des espèces carbonées sont réalisées par les molécules borées, et que l'abstraction des atomes de chlore du bore est réalisée par les espèces siliciées (CH_iCl_j très défavorables d'après l'étude thermodynamique).

Le tableau 5.4 présente la liste des réactions à étudier de manière prioritaire afin de compléter ce travail. On y indique aussi les variations d'enthalpie associées (G3B3) et les justifications de leur sélection.

Réactions	ΔH [kcal/mol]	Motivations
$MTS+Cl \rightarrow SiCl_4+CH_3$	-16.2	MTS précurseurs, $SiCl_4$, CH_3, Cl importants à l'équilibre TD
$MTS+BCl_2 \rightarrow SiCl_3+BCl_2CH_3$	-10.2	Molécules et radicaux importants à l'équilibre TD
$MTS+BCl \rightarrow MDB+SiCl_2$	-23.8	Seule voie de formation Molécule+radical de $SiCl_2$
$SiCl_3+BHCl_2 \rightarrow SiHCl_3+BCl_2$		Espèces majoritaires
$CH_4+BCl_2 \rightarrow CH_3+BHCl_2$	-0.9	Activation radicalaire par BCl_2
$SiCl_3+BCl_2 \rightarrow SiCl_2+BCl_3$	-54.5	Formation de $SiCl_2$
$C_2H_6+BCl_2 \rightarrow C_2H_5+BHCl_2$	-4.3	Déshydrogénation des C_2
$C_2H_5+Cl \rightarrow C_2H_4+HCl$	-67.1	Déshydrogénation des C_2
$C_2H_5+BCl_2 \rightarrow C_2H_4+BHCl_2$	-68.7	Déshydrogénation des C_2
$C_2H_4+BCl_2 \rightarrow C_2H_3+BHCl_2$	5.12	Déshydrogénation des C_2
$C_2H_3+Cl \rightarrow C_2H_2+HCl$	-67.1	Déshydrogénation des C_2
$C_2H_3+BCl_2 \rightarrow C_2H_2+BHCl_2$	-68.7	Déshydrogénation des C_2
$MDB+CH_3 \rightarrow BHCl_2+C_2H_5$	13.15	Production radicalaire des C_2 par MDB
$MDB+H \rightarrow BHCl_2+CH_3/BCl_2+CH_4$	9.0/9.79	Production de BCl_2 ou CH_3
$MDB+Cl \rightarrow BCl_3+CH_3$	-14.3	Production de CH_3

Tableau 5.4 : Réactions potentiellement importantes non caractérisées et variation enthalpique associées à 0K

Chapitre 6 : Mise en œuvre à l'échelle du procédé

- Dépôt de carbure de bore -

6.1 Introduction 238

6.2 Caractérisation du profil thermique 239

6.2.1 Présentation du réacteur CVD de laboratoire 239

6.2.2 Profil thermique – étude expérimentale 241

6.2.3 Profil thermique - étude théorique bidimensionnel 243

6.3 Etude expérimentale de la phase homogène 247

6.3.1 Etude expérimentale par IRTF 247

6.3.2 Mise en évidence de BCl_2CH_3 (MDB) 251

6.4 Etude théorique du procédé 257

6.4.1 Etude sans préforme - phase homogène 257

6.4.2 Etude avec préforme 264

6.4.3 Corrélation avec les vitesses de prise de masse 267

6.5 Conclusions 273

6.1 Introduction

Dans ce chapitre on utilise les données théoriques thermodynamiques et cinétiques présentées chapitres 3,4,5 pour prévoir la transformation homogène de la phase gazeuse associée au dépôt CVD de carbure de bore. L'objectif principal est de valider les mécanismes réactionnels mis en place par comparaison des prévisions théoriques aux mesures expérimentales. Pour modéliser l'écoulement des gaz dans le réacteur nous utilisons un modèle unidimensionnel du dispositif expérimental, basé sur un profil thermique fixé. Pour les raisons que nous avons présentées au chapitre 2, ce type de résolution paraît bien adapté au comportement aérothermique mis en jeu (écoulement laminaire, basse pression). Cependant, les taux de réaction possédant une dépendance exponentielle à la température, le profil thermique doit être déterminé avec précision.

La première partie de ce chapitre présente la caractérisation de deux profils thermiques. Le premier correspond à un réacteur vide, dans lequel aucun substrat n'est placé. Le second prend en compte l'ajout d'une préforme fibreuse dans la zone chaude du réacteur. Ils sont déterminés à l'aide de mesures expérimentales et d'une étude théorique aérothermique bidimensionnelle sous flux d'hydrogène. Les résultats obtenus, en plus d'être nécessaires pour les modélisations, permettent de mieux comprendre l'influence sur la phase gazeuse d'un substrat placé dans le réacteur.

La seconde partie de ce chapitre présente l'étude expérimentale des spectres IRTF, dont les résultats servent de base de comparaison aux prévisions théoriques. Les mesures sont réalisées à la sortie du réacteur, ce qui permet une interprétation plus facile des résultats par rapport aux études *in situ* généralement réalisées. En particulier, il est possible pour les observations *ex situ* de relier quantitativement les mesures d'aire de pic aux concentrations des espèces à la sortie du réacteur, nécessaires pour une comparaison théorie/expérience précise. En plus des molécules majoritaires mises en jeu (CH_4, BCl_3, $BHCl_2$, HCl), nous nous intéressons aussi à l'identification du MDB (BCl_2CH_3) par une étude précise des spectres IRTF aux fréquences théoriques de ses vibrations. A notre connaissance, il s'agit là de la première étude expérimentale qui s'intéresse à sa formation.

La troisième partie de ce chapitre présente l'étude théorique de la cinétique chimique en phase gazeuse. Dans un premier temps elle est réalisée pour le cas d'un réacteur vide, et dans un second temps pour un réacteur contenant une préforme fibreuse dans la zone chaude. Les concentrations en régime stationnaire prévues en sortie de réacteur sont comparées aux mesures IRTF pour les espèces moléculaires majoritaires. Il n'est par contre pas possible de

valider les résultats théoriques concernant les radicaux, non détectables par des mesures IRTF. D'une part, ils sont généralement uniquement localisés dans la zone chaude, et d'autre part, ils sont produits en quantités très faibles. Cependant, dans l'hypothèse d'un contrôle des mécanismes de dépôt par les radicaux ou les espèces insaturées (ce qui est suggéré par différentes études [Mouchon 2004, Lacroix 2009, Lepoche 2003]), des relations entre les caractéristiques des processus hétérogènes et la composition du gaz en zone chaude en radicaux peuvent permettre des validations indirectes. Nous comparons ainsi à la fin de la troisième partie la disparition expérimentale des atomes de bore de la phase gazeuse avec la formation théorique de $BHCl_2$ par les réactions radicalaires homogènes.

La dernière partie de ce chapitre constitue une étape préliminaire à la mise en place d'un mécanisme réactionnel hétérogène. On corrèle directement l'état de la phase gazeuse au contact de la préforme avec les caractéristiques expérimentales du dépôt, afin de mettre en avant le rôle des différentes espèces. On utilise pour ce faire les résultats expérimentaux des mesures de vitesse de prise de masse présentés par Berjonneau [Berjonneau 2006], en fonction de la température, et pour 6 conditions de fonctionnement (résultats présentés figure 1.13). Les conclusions tirées sont beaucoup plus précises que les relations de type « conditions opératoires - caractéristiques des dépôts », car elles restent valables pour tout type de réacteur, ouvrant la voie d'une optimisation du procédé industriel à partir des moyens expérimentaux et théoriques.

6.2 Caractérisation du profil thermique

6.2.1 Présentation du réacteur CVD de laboratoire

Le réacteur CVD expérimental utilisé dans notre étude est à parois chaudes. Il est schématisé sur la figure 6.1. Il fonctionne sous pression réduite (entre 2 et 15 kPa), avec une large zone isotherme. La configuration favorise les réactions en phase homogène, et plus particulièrement les réactions de décomposition des réactifs. Le réacteur est constitué d'un tube en silice vitreuse (① fig. 6.1) de 700 mm de longueur et de 34 mm de diamètre interne (diamètre externe : 42 mm), disposé verticalement dans une enceinte en acier inoxydable et dont les parois sont refroidies par un circuit d'eau. En cours de manipulation, l'enceinte est parcourue par un flux d'hydrogène. Le tube du réacteur est chauffé dans sa partie centrale par un système d'induction radiofréquence externe au tube. Le dispositif de chauffage comprend

un suscepteur annulaire en graphite de 130 mm de long (②) , entouré d'une bobine inductrice (③), parcourue par un courant d'eau et alimentée par un générateur haute fréquence. Le mélange des gaz précurseurs hydrogène, trichlorure de bore et méthane est réalisé dans le panneau des gaz (⑧). L'évacuation des gaz est assurée par une pompe à palettes, située en aval du réacteur (④). La pression est régulée à l'aide d'une vanne motorisée reliée à un capteur de pression placé en aval du réacteur (⑤). Des pièges cryogéniques refroidis à l'azote liquide (⑥), intercalés entre le réacteur et la pompe, permettent de récupérer par condensation les produits gazeux de la réaction (hydrocarbures, acide chlorhydrique…).

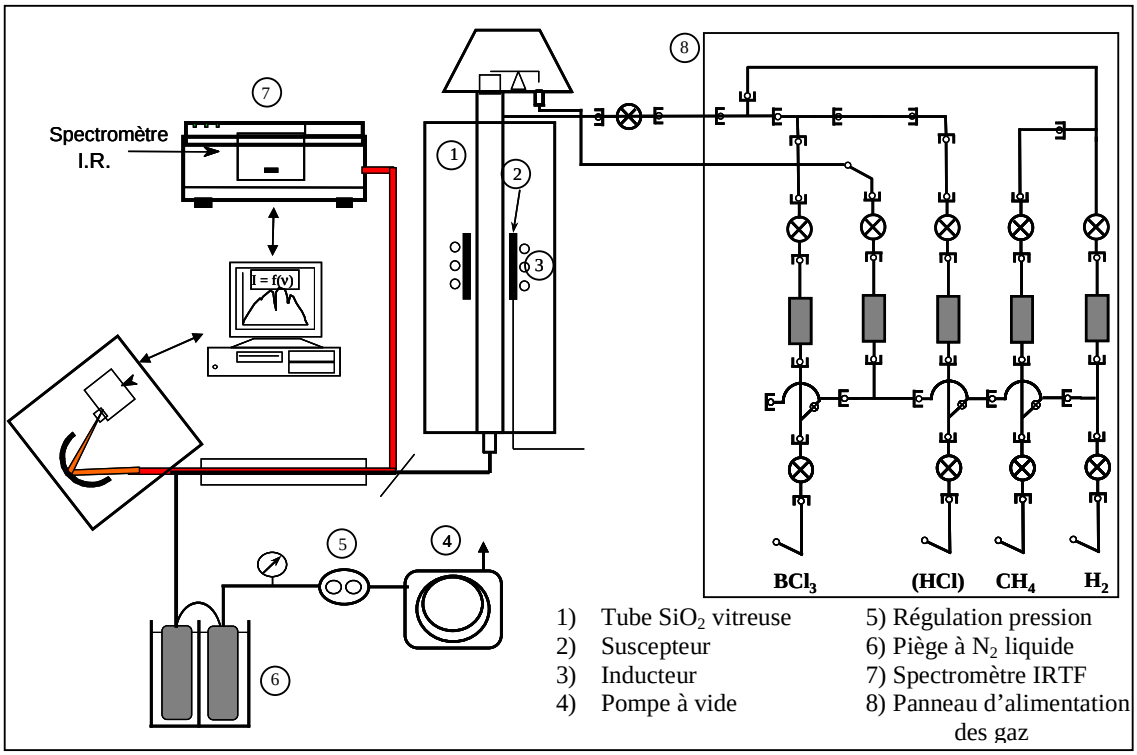


Figure 6.1 : Présentation du dispositif expérimental.

Un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier (Nicolet 550) permet l'analyse de la phase gazeuse en sortie du réacteur (⑦). Une cellule d'analyse (avec des hublots en ZnSe) est intercalée entre la sortie du réacteur et les pièges, le haut de la cellule étant relié à la sortie du réacteur et le bas aux pièges. Cette configuration d'analyse ex-situ permet d'assurer un gaz à température ambiante tout au long du trajet du faisceau I.R., et donc une concentration constante des espèces. Le faisceau infrarouge traverse la cellule de haut en bas jusqu'au détecteur placé en dessous. Le reste du montage infrarouge est constamment purgé par un flux d'azote gazeux afin de limiter l'absorption infrarouge des composés atmosphériques comme le dioxyde de carbone ou l'eau. Le signal transmis est le résultat de l'analyse de la phase

gazeuse en sortie du réacteur à température ambiante. L'appareillage permet l'acquisition de spectres dans une gamme de nombre d'onde allant de 600 à 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 1 cm^{-1}. Afin d'obtenir un spectre représentatif d'une condition donnée, il est nécessaire d'enregistrer le fond continu dans les mêmes conditions de température et de pression en absence de gaz réactifs, c'est-à-dire sous flux d'hydrogène (inactif en infrarouge).

6.2.2 Profils thermique – étude expérimentale

La caractérisation du profil thermique dans l'enceinte du réacteur est une étape préalable à notre étude. D'un point de vue expérimental, le profil thermique permet d'identifier la relation entre température de consigne et température réelle du gaz ; numériquement, il est nécessaire pour le type de modélisation envisagé. Comme dans les simulations de cinétique chimique, le profil thermique sera fixé, et il est important de le déterminer précisément, d'autant plus que les taux de réaction en dépendent de façon exponentielle. Les profils sont caractérisés sous flux d'hydrogène pur car les expériences sont réalisées dans des conditions de dilution importante dans l'hydrogène. De plus, l'hydrogène assurant l'essentiel de la diffusion thermique (sa diffusivité est très élevée), la diffusivité thermique du gaz n'est que faiblement altérée par l'ajout d'espèces plus lourdes (BCl_3, CH_4).

Les mesures thermiques sont réalisées grâce à un thermocouple introduit par le bas du four pour modifier au minimum l'écoulement du gaz. La température relevée dépendant en partie des propriétés d'absorption/émission du thermocouple face au rayonnement IR émis par les parois du réacteur, elle ne permet pas de conclure quant à la température du gaz dans un réacteur vide. Celle-ci sera évaluée à partir d'une étude aérothermique théorique dans la prochaine partie. On s'intéresse ici à déterminer le profil thermique du gaz, et principalement la température maximale, lorsqu'un échantillon graphitique est placé dans la zone chaude du réacteur. Comme le montre l'étude de Reuge [Reuge 2002], pour un échantillon situé dans la zone chaude, la température maximale du gaz correspond à celle de l'échantillon. Cette température ne pose pas de difficulté à mesurer : elle est déterminée en plaçant un substrat massif graphitique à l'extrémité du thermocouple. La figure 6.2 présente les profils thermiques obtenus pour une température de consigne de 1330K, à 12 kPa, et pour trois débits différents (100sccm, 200sccm et 400 sccm). Les résultats sont très similaires pour les trois conditions et fournissent une température maximale de 1280K, relativement constante sur un domaine de 2cm que l'on assimile à la zone chaude.

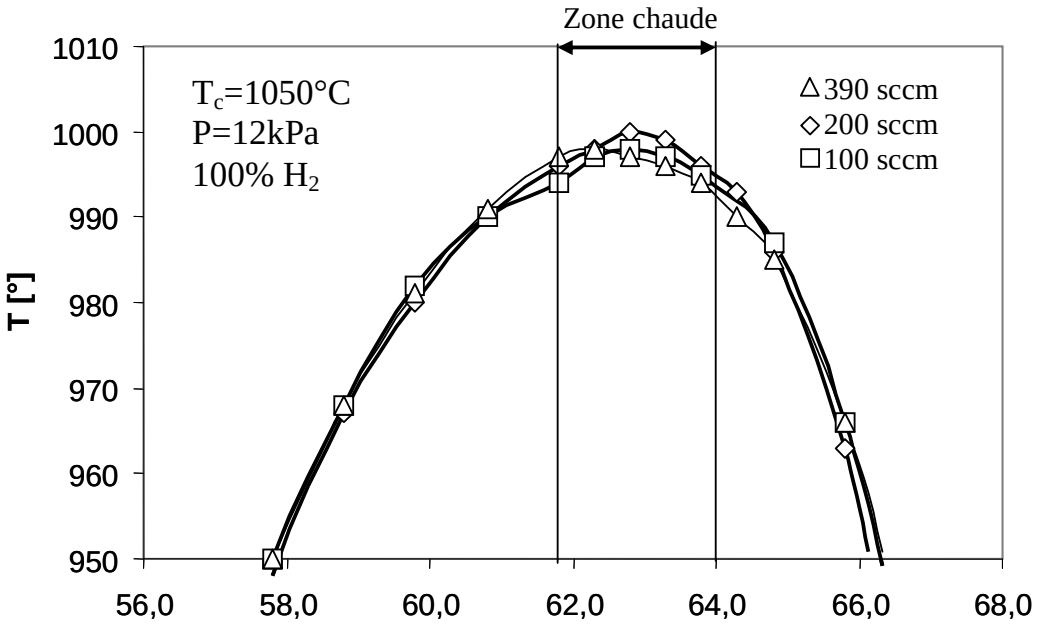


Figure 6.2 : Profils de température à T_c=1050°C mesurés avec le thermocouple avec substrat graphitique. P=12kPa, 100% H_2. Triangles : 390sccm, losanges : 200sccm, carrés : 100sccm.

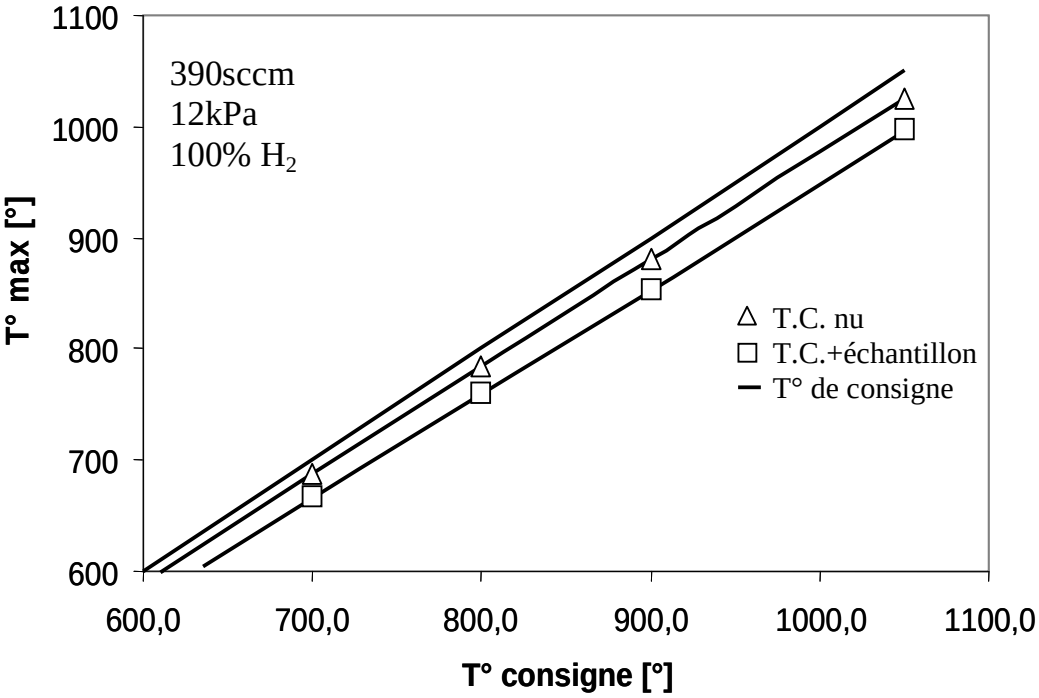


Figure 6.3 : Températures maximales de la zone chaude à 390sccm et 12kPa en fonction de T_c. Triangles : thermocouple à nu, carrés : thermocouple+ échantillon graphitique. Ligne sans symbole : température de consigne.

La figure 6.3 présente la température maximale mesurée en fonction de la température de consigne. On y présente aussi les températures obtenues sans placer d'échantillon graphitique sur le thermocouple, ainsi que la température de consigne. On note la différence entre les mesures réalisées sans et avec échantillon graphitique : les mesures réalisées par le thermocouple à nu sont plus élevées de 25K. Cette différence traduit probablement une absorption du rayonnement IR plus efficace par le thermocouple que par le graphite. Selon cette hypothèse, la température du gaz dans un réacteur vide doit être encore plus faible, car il est beaucoup plus transparent aux rayonnements. Par ailleurs sa détermination expérimentale parait difficilement envisageable par le biais d'un thermocouple.

6.2.3 Profil thermique - étude théorique bidimensionnel

Le champ de température à l'intérieur de l'enceinte du réacteur est maintenant obtenu en modélisant simultanément les phénomènes de transfert de chaleur et de quantité de mouvement d'un gaz circulant par convection forcée dans un réacteur cylindrique à pression quasi-constante. L'objectif est double : on souhaite déterminer le profil de température axial correspondant au cas où un substrat est présent dans la zone chaude, et aussi celui correspondant à un réacteur vide. Les différents résultats présentés dans cette partie proviennent du travail de D.Allota [Allota 2007], stagiaire au LCTS.

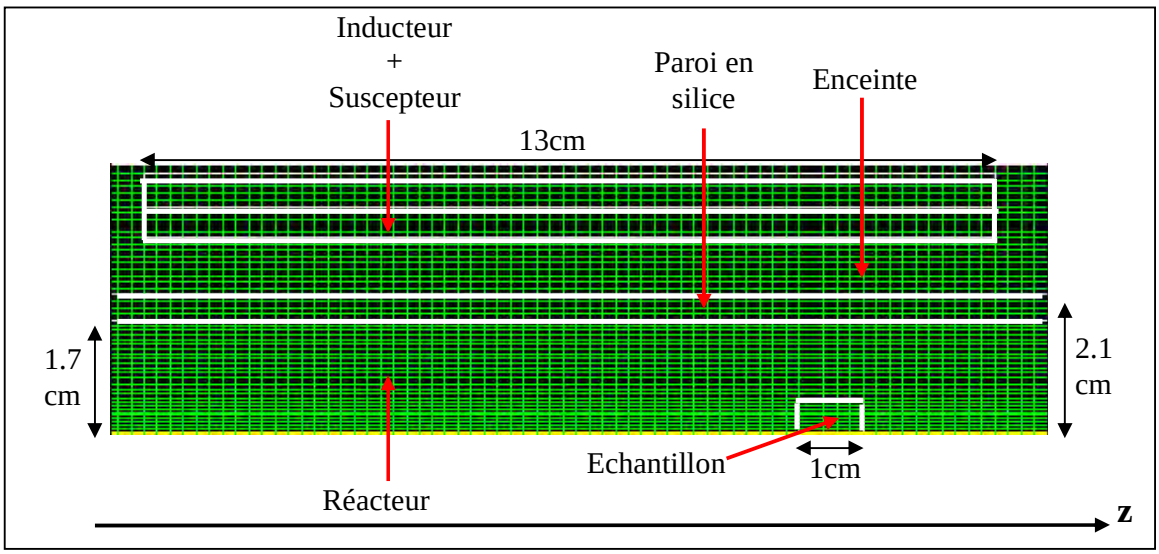


Figure 6.4 : Présentation d'une partie du maillage du réacteur expérimental

Le dispositif de chauffage est modélisé par un suscepteur de forme cylindrique constitué de deux matériaux juxtaposés : un matériau graphitique côté réacteur auquel nous imposons une température de consigne de 1000°C en son centre et un matériau isolant côté paroi externe de l'enceinte pour empêcher toute transmission de chaleur en dehors du réacteur. La géométrie des différents constituants du problème nous conduit à opter pour une modélisation globale bidimensionnelle axisymétrique, bien adaptée à la modélisation des fours de laboratoire et de nombreux fours industriels. Nous présentons figure 6.4 une partie du maillage optimisé pour les simulations ; par ailleurs, les différentes caractéristiques physiques sont présentées en annexe D. La position du substrat dans le réacteur est fixée par les conditions expérimentales, il est placé en fin de zone chaude.

Les profils de température obtenus sur l'axe du four sans et avec substrat sont présentés figure 6.5 (12kPa, 100%H_2, 390sccm). L'origine de l'abscisse (axe z figure 6.4) correspond à la température maximale. On y présente aussi le profil thermique expérimental, basé sur les mesures réalisées avec le substrat graphitique pour une température de consigne de 1050°C et les lois de conversion « température de consigne / température maximale » présentées figure 6.3.

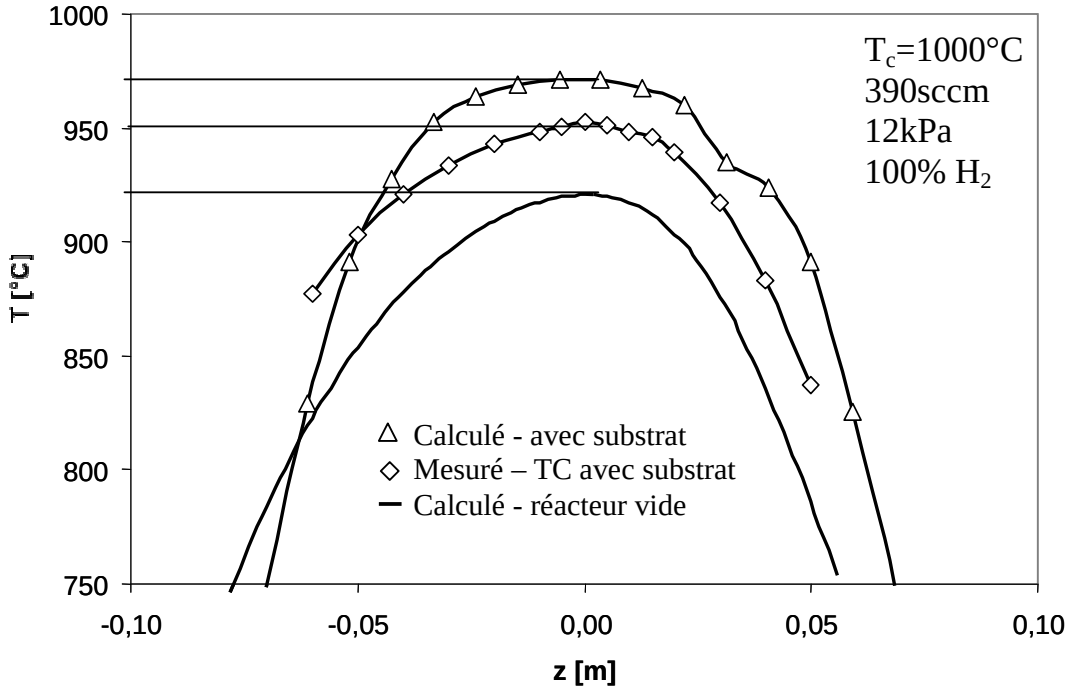


Figure 6.5 : Profils de température à T_c=1000°, 12kPa, 390sccm. Triangles : valeurs numériques avec substrat. Losanges : mesures expérimentales (thermocouple+échantillon graphitique). Ligne sans symbole : valeurs numériques, four vide

Les résultats théoriques montrent l'influence importante du substrat sur la température du gaz: une différence d'un peu plus de 50K sépare la température maximum de la zone chaude, et la longueur de la zone chaude est légèrement augmentée par l'influence du substrat. La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux avec substrat montre un bon accord, cependant, la température maximale prévue théoriquement est surestimée d'environ 20K. Cette différence peut provenir des propriétés non idéales des différents matériaux du four. Il faut aussi noter que les mesures expérimentales correspondent à la température du substrat en fonction de sa position dans le four, alors que les calculs théoriques présentent le profil de température selon l'axe du four pour un substrat positionné en fin de zone chaude.

Les profils thermiques utilisés dans les simulations 1D sont établis de manière à reproduire la température maximale souhaitée ainsi que la longueur de la zone chaude. La figure 6.6 regroupe 4 profils de température correspondant à une température de consigne de 1000°C. Les deux courbes N°1 et N°2 correspondent aux profils thermiques avec substrat, basées sur la température maximum théorique (971°C, numérique) et expérimentale (950°C). Les valeurs calculées sont aussi illustrées par les courbes N°3 et 4. Pour les simulations correspondant à la présence d'une préforme fibreuse (ou d'un échantillon graphitique en général) dans la zone chaude, nous utilisons le profil basé sur les relevés expérimentaux avec substrat (courbe N°2 figure 6.6). Le profil thermique sans préforme (courbe N°4 figure 6.6) provient du profil expérimental avec substrat auquel on retranche 23K, différence théorique des températures maximales avec et sans substrat. La température maximale du gaz dans un réacteur vide est donc évaluée à 900°C pour une température de consigne de 1000°C (390sccm, 12kPa).

En comparant la courbe N°2 aux mesures expérimentales (figure 6.6), on constate une bonne correspondance sur la forme du profil, avec toutefois une légère tendance à surestimer la longueur de la zone chaude pour le profil approximé. Par ailleurs, comme nous l'avons présenté expérimentalement, la température maximale de la zone chaude est proportionnelle à la température de consigne. Nous utilisons donc un facteur de proportionnalité issu de l'analyse réalisée dans cette partie:

$$\alpha^{pref} = \frac{T_c}{T_{\max}^{pref}} = 1.05 \qquad \text{et} \qquad \alpha^{gaz} = \frac{T_c}{T_{\max}^{\phi}} = 1.11$$

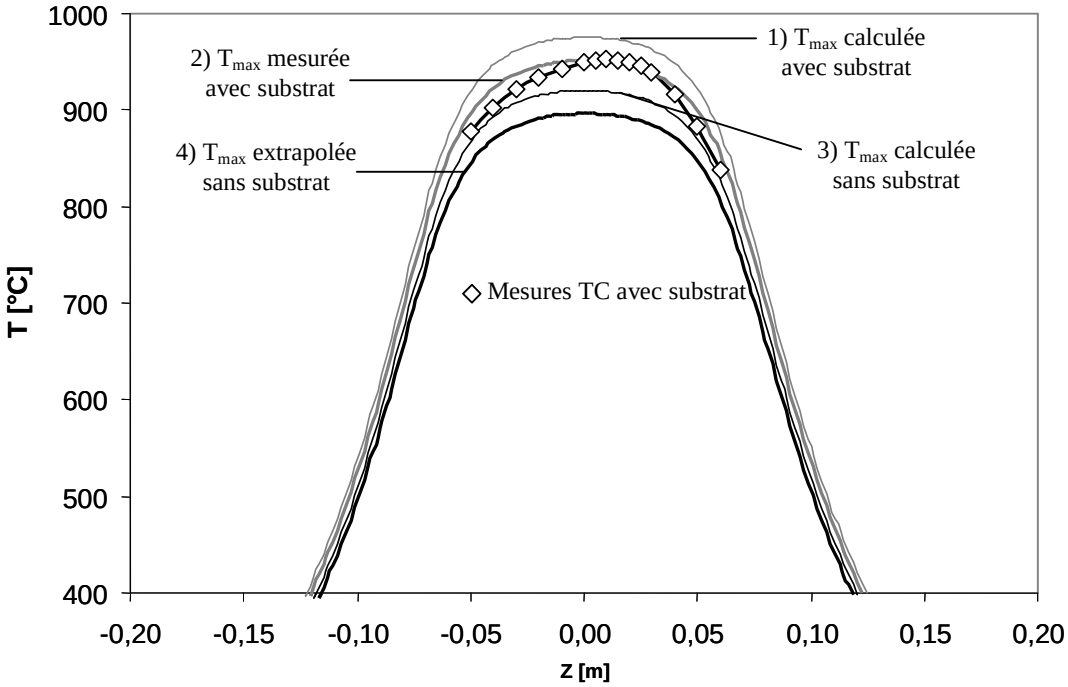


Figure 6.6 : Profils de température du modèle 1D, basés sur une température maximale (T_{max}).
Ligne grise fine : T_{max} numérique avec substrat. Ligne grise épaisse : T_{max} expérimentale (thermo couple+échantillon),
Ligne noire fine : T_{max} numérique sans substrat.
Ligne noire épaisse : T_{max} numérique sans substrat – 23°
Symbole : mesures thermocouple+substrat à 390 sccm (c.f. figure 6.5)

6.3 Etude expérimentale de la phase homogène

6.3.1 Etude expérimentale par IRTF

L'étude expérimentale par IRTF est réalisée en fonction de la température, pour un point de fonctionnement à 12 kPa, un débit total de 390 sccm, et une composition initiale $2BCl_3+10H_2+CH_4$. Les mesures présentées sont issues des travaux de S. Patel [Patel 2009], stagiaire au LCTS. Comme il a déjà été relaté, et comme nous allons le confirmer, la présence d'un substrat dans la zone chaude influe de manière importante sur la température d'activation des transformations homogènes. Pour évaluer cet effet, nous avons réalisé, en plus de l'étude purement homogène avec un réacteur vide, une série d'expériences en utilisant une préforme fibreuse graphitique placée dans la zone chaude (avec un rapport surface sur volume de 1000/cm). Pour relier les concentrations des espèces aux aires des pics mesurées sur les spectres IRTF, nous utilisons un coefficient de conversion aire-concentration, recalculé pour chaque série de mesures. Pour les précurseurs, BCl_3 et CH_4, le coefficient est obtenu simplement en considérant qu'à 670K ils ne sont pas décomposés. Leurs concentrations en sortie étant donc égales à celles imposées en entrée, les coefficients de conversion sont définis par :

$$[BCl_3(T)] = Aire(BCl_3,T)\times c_{BCl_3}$$
$$Avec \quad c_{BCl_3} = \frac{Aire(BCl_3,670K)}{[BCl_3(670K)]}$$

$$[CH_4(T)] = Aire(CH_4,T)\times c_{CH_4}$$
$$Avec \quad c_{CH_4} = \frac{Aire(CH_4,670K)}{[CH_4(670K)]}$$

Pour $BHCl_2$, on suppose qu'à 970K toute la proportion de BCl_3 décomposée sert à sa formation. D'un point de vue homogène, on n'observe pas d'autres espèces borées, ce qui est confirmé par les prévisions d'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, les processus hétérogènes ne sont pas activés à ces températures [Berjonneau 2006]. On obtient donc la relation :

$$[BHCl_2(T)] = Aire(BHCl_2,T)\times c_{BHCl_2}$$
$$Avec \quad c_{BHCl_2} = \frac{Aire(BHCl_2,970K)}{[BCl_3(670K)]-[BCl_3(970K)]}$$

Pour HCl le coefficient est obtenu de manière légèrement différente, car à basse température on observe une production parasite, dont nous n'avons pas réellement identifié l'origine. On suppose, pour ce cas, que jusqu'à 970K seule la réaction $BCl_3+H_2 \rightarrow BHCl_2+HCl$ prend place au sein du réacteur. On calcule donc le coefficient en égalant la production de $BHCl_2$ et de HCl entre 870K et 970K. La production parasite de HCl est éliminée en fixant $[HCl(870K)]=[BHCl_2(870K)]$. On obtient donc :

$$[HCl(T)] = [BHCl_2(870K)] + \left(Aire(HCl\ ,T) - Aire(HCl\ ,870K)\right) \times c_{HCl}$$

$$Avec \quad c_{HCl} = \frac{Aire(HCl\ ,970K) - Aire(HCl\ ,870K)}{[BHCl_2(970K)] - [BHCl_2(870K)]}$$

La figure 6.7 présente les concentrations des principales molécules analysées, avec et sans préforme. L'influence de la préforme sur la transformation de la phase gazeuse est importante pour les espèces borées. La consommation de BCl_3, qui est directement reliée à la production de $BHCl_2$ et HCl, débute à 1000K sans préforme et 900K avec préforme. Par ailleurs, alors que la consommation de BCl_3 et la production de HCl croissent avec la température, la concentration de $BHCl_2$ passe par un maximum, situé à environ 1250K sans préforme et 1150K avec préforme. Comme aucune autre espèce n'apparaît clairement sur les spectres IRTF, et comme l'analyse thermodynamique homogène ne prévoit pas ce maximum, on impute cette baisse de production à la consommation des espèces borées par des processus hétérogènes.

Les évolutions des concentrations de CH_4 sont beaucoup moins marquées : au maximum, la consommation à 1300K atteint 13%. Dans l'étude avec préforme, la consommation de CH_4 débute à 1100K, ce qui semble aussi être le cas pour l'étude sans préforme, mais avec une consommation moins prononcée. Pour ce dernier cas, les mesures réalisées sont un peu erratiques, ce qui interdit une analyse très précise. Nous n'avons pas observé en coïncidence avec la consommation de CH_4 l'apparition de pic d'absorption d'une ou plusieurs espèces généralement citées (espèces C_2H_i i=2,4,6). Nous revenons sur cet aspect dans la prochaine partie, dans laquelle le spectre IRTF est spécifiquement étudié aux fréquences d'absorption de BCl_2CH_3.

La production plus précoce de $BHCl_2$ en présence d'une préforme est assez surprenante car il semble indiquer une catalyse hétérogène, réalisée à des températures très basses (900K). Les discussions réalisées lors de la présentation des profils thermiques ont déjà mis en avant le transfert radiatif de chaleur, qui peut apporter une activation « physique » en permettant un échauffement du gaz plus efficace. Par ailleurs, le temps de passage en zone chaude du gaz

entrant dans la préforme est plus important, ce qui a également une influence sur sa transformation homogène.

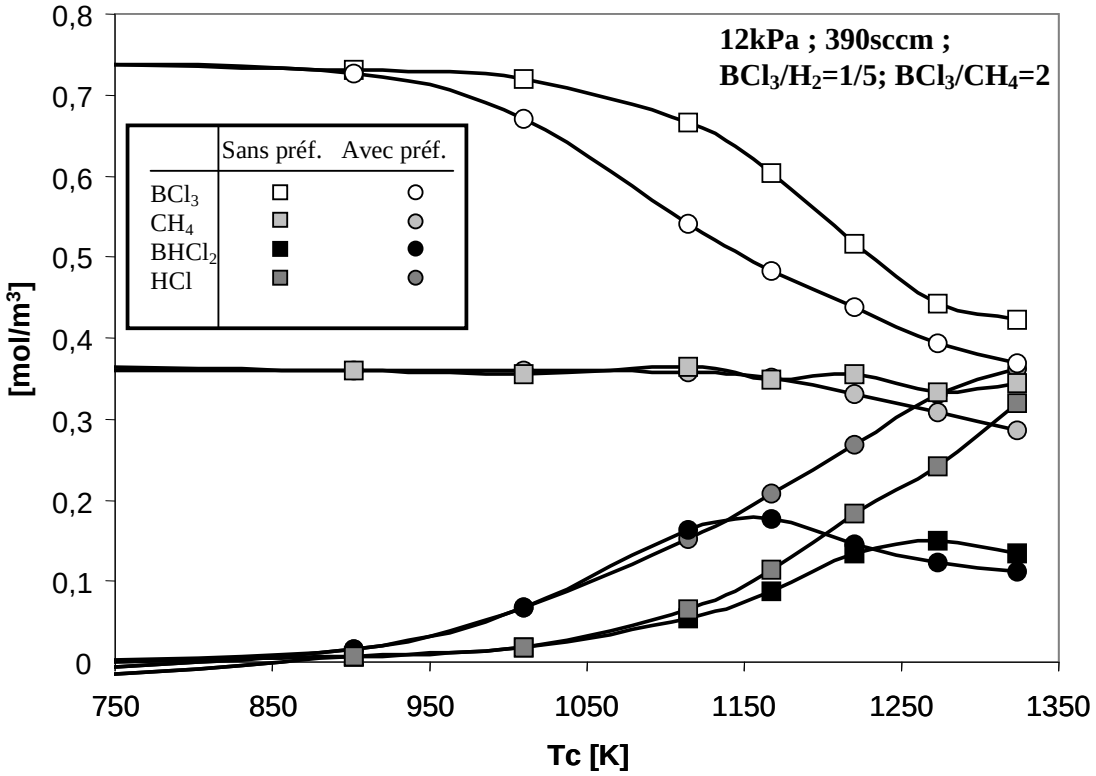


Figure 6.7 : Concentrations expérimentales des espèces majoritaires en sortie de réacteur.

L'éventualité d'une catalyse hétérogène chimique, parfois mise en avant, nous paraît difficile à justifier à ces températures. D'une part, elles ne peuvent pas *a priori* permettre une chimisorption des espèces (qui devrait dans ce cas conduire à un dépôt, observé seulement à partir de 1073K). D'autre part, nous ne voyons pas comment une physisorption, pouvant être réalisée à très basse température, peut être impliquée dans un processus chimique original (non présent naturellement en phase gazeuse).

La figure 6.8 présente les quantités de bore et de carbone disparues de la phase homogène. On suppose que tous les atomes de bore en phase gazeuse sont présents dans les molécules BCl_3 et $BHCl_2$, et que tous les atomes de carbone sont présents dans CH_4. On remarque que dans les deux cas (avec et sans préforme) la perte homogène de bore est réalisée à partir d'environ 1050K, ce qui coïncide avec l'activation des processus de prise de masse (1073K, [Berjonneau 2006]). La perte homogène de carbone est quant à elle moins importante, et débute apparemment à des températures un peu plus élevées (autour de 1150K). Il est intéressant de constater que l'avancement de la formation homogène de $BHCl_2$ n'est pas associé à un avancement du début de perte de masse homogène comme nous aurions pu le

penser. Ce point s'explique en fait assez facilement car les processus hétérogènes débutent sur les surfaces les plus chaudes du réacteur, c'est-à-dire sur les parois internes de l'enceinte, dont la température est indépendante de la présence ou non d'un échantillon.

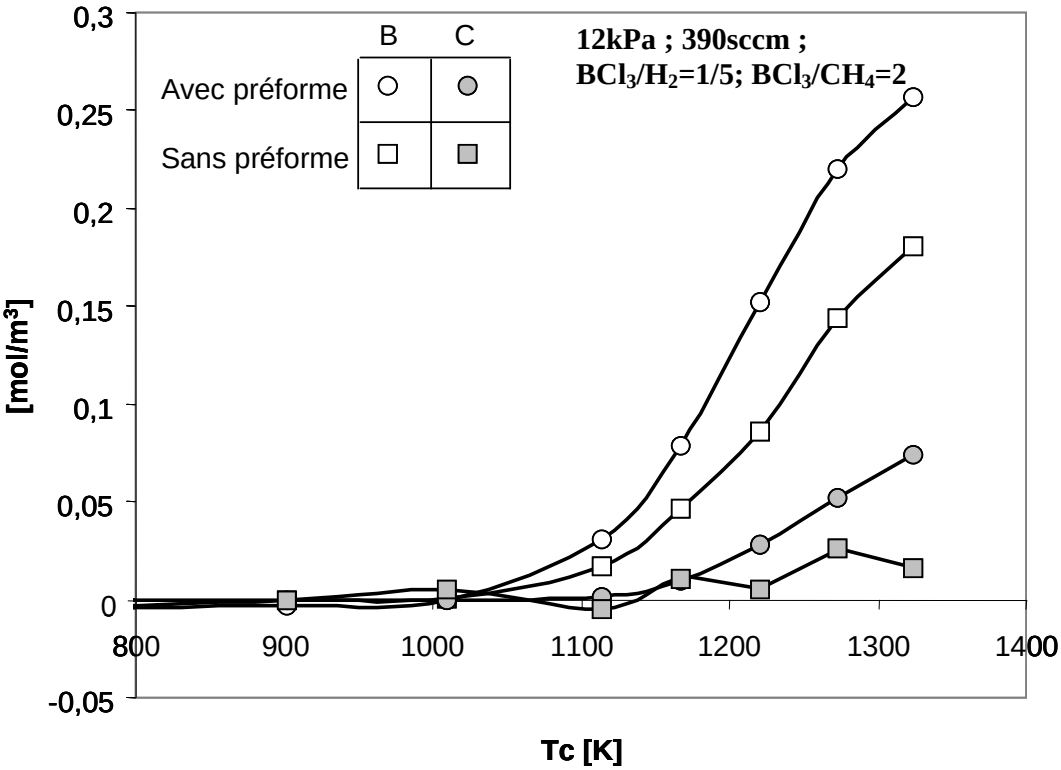


Figure 6.8 : Perte de bore (symboles blanc) et de carbone (symboles gris) dans la phase gazeuse. Carrés : sans préforme, cercles : avec préforme.

Ce résultat confirme, à notre avis, la nature hétérogène des processus à l'origine des pertes de masse homogène, réalisées uniquement sur les parois du four dans le cas de l'étude à vide, et réalisées en plus sur la préforme fibreuse dans le second cas d'étude. Ce raisonnement permet l'identification expérimentale de la nature des processus mis en jeu dans la formation/disparition des espèces. Un mécanisme purement homogène doit correspondre à une température d'activation sensible à la présence d'un échantillon dans la zone chaude, alors qu'un mécanisme hétérogène ne doit pas l'être (ou beaucoup moins). De ce point de vue, et même si les mesures sont moins précises, la perte de carbone semble commencer à une température similaire dans les deux cas (avec et sans préforme), ce qui justifie donc une consommation hétérogène. Afin de valider cette hypothèse, et même si aucun pic n'apparaît à première vue sur le spectre IRTF, nous réalisons maintenant une étude plus précise des spectres aux fréquences caractéristiques des modes de vibration de BCl_2CH_3.

6.3.2 Mise en évidence de BCl_2CH_3 (MDB)

Les précédents chapitres ont mis en évidence la molécule BCl_2CH_3 comme produit majoritaire potentiel de CH_4. Sa production à l'équilibre thermodynamique est assez importante et elle peut être réalisée par deux voies moléculaires aux énergies d'activation modérées:

$BCl_3 + CH_4 \rightarrow BCl_2CH_3 + HCl$

$BHCl_2 + CH_4 \rightarrow BCl_2CH_3 + H_2$

Dans cette partie, nous souhaitons modéliser les spectres IRTF de ce système à partir des fréquences théoriques de vibration des différentes molécules. L'objectif est d'identifier un domaine fréquentiel dans lequel on recherche le MDB sur les spectres expérimentaux. Dans un premier temps nous nous intéressons au spectre des molécules BCl_3 et $BHCl_2$, qui sont à l'origine de la majorité des domaines d'absorption observés expérimentalement, et qui sont proches de ceux attendus pour le MDB.

Les processus d'absorption des photons dans l'infrarouge sont associés aux transitions entre les modes propres de vibration et de rotation des molécules. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, l'écart entre les niveaux d'énergie de rotation est faible devant ceux associés aux modes de vibrations. Il est possible de considérer en première approximation que les modes de rotation sont simplement à l'origine d'un élargissement des pics d'absorption autour des transitions réalisées entre les différents niveaux des modes de vibration. Ces transitions sont regroupées en deux familles, comme illustré par le schéma présenté figure 6.9. Il représente le cas hypothétique d'une molécule possédant deux modes de vibration, chacun d'entre eux étant caractérisé dans l'approximation harmonique par la séparation entre deux niveaux d'énergie consécutifs. On note que cet exemple purement illustratif n'a aucune réalité physique puisqu'une molécule ne peut pas seulement posséder deux modes de vibration. Les règles d'absorption optique interdisent des transitions entre deux niveaux d'énergie non consécutifs [Atkins 2002], de sorte qu'il existe pour le cas présenté trois fréquences d'absorption. Deux d'entre elles correspondent à l'excitation d'un mode de vibration, définissant deux raies d'absorption que nous appelons directe. La troisième correspond à une excitation simultanée des deux modes de mouvement, que nous appelons excitation double. Les probabilités d'absorption pour les excitations simples dépendent du carré de la variation du moment dipolaire au cours de la vibration selon l'équation [Atkins 2002]:

$I_m^{IR} \propto \sum_\alpha \left| \frac{d\mu_\alpha}{dQ_m} \right|^2$ où μ_α est le moment dipolaire selon l'axe α, et Q_m la coordonnée du mode m

Pour les excitations doubles, qui sont moins probables que les excitations simples (et donc moins intenses), nous utilisons une intensité arbitraire et constante. Ainsi les pics d'absorption sont modélisés par une gaussienne dont la largeur à mi hauteur est fixée à 40cm^{-1} (de manière à reproduire grossièrement celle des spectres expérimentaux). Différents aspects, que nous ne prenons pas en compte, influent normalement sur la largeur du pic d'absorption : modes de rotation, effet Doppler, pression…

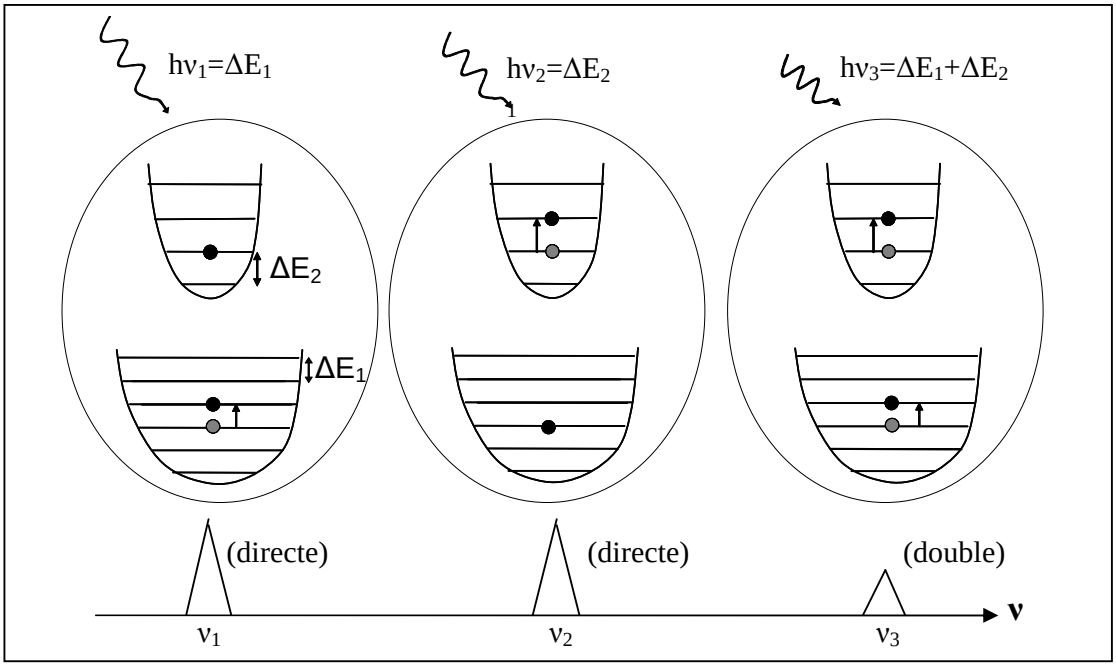
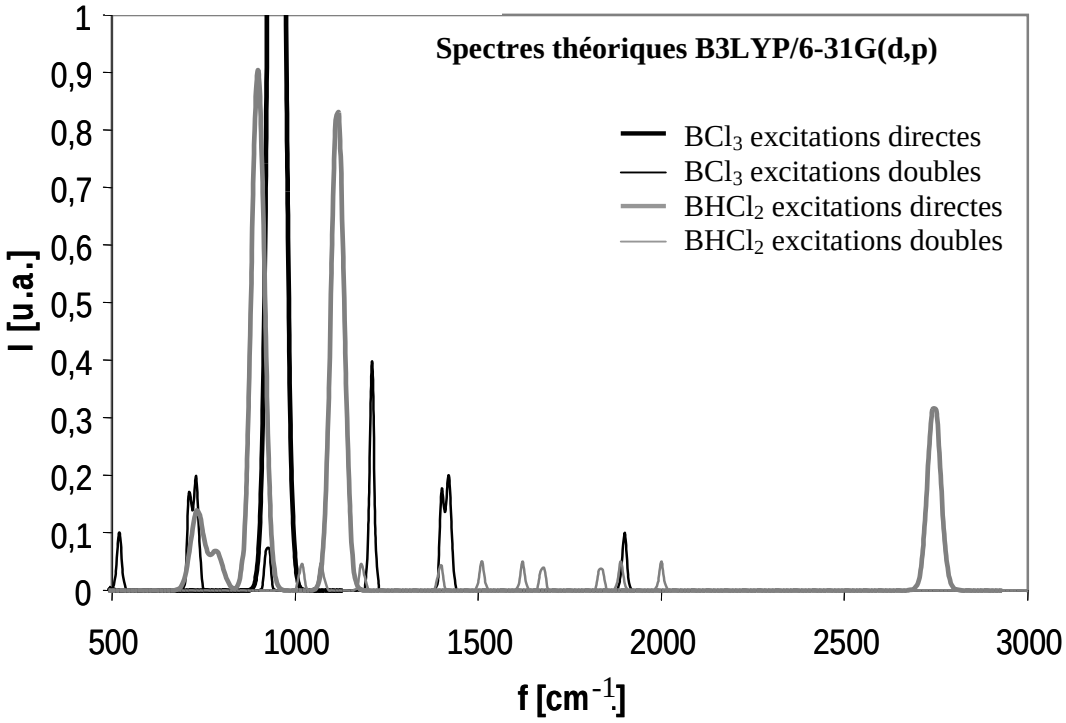


Figure 6.9 : Illustration des fréquences d'absorption pour une molécule à deux modes de mouvements.

Nous présentons sur la figure 6.10.a le spectre théorique obtenu pour un mélange de BCl_3 et $BHCl_2$. Les intensités relatives des pics de BCl_3 et $BHCl_2$ ont été ajustées sur les spectres expérimentaux (figure 6.10.b) à 973K. Les différences entre les hauteurs des pics théoriques d'excitation double pour BCl_3 proviennent des dégénérescences des modes de vibration, qui permettent plusieurs combinaisons menant à une même fréquence. La figure 6.10.b présente deux spectres expérimentaux, réalisés à température ambiante, et à 970K, à partir d'un gaz BCl_3/H_2. Ces deux spectres permettent facilement de repérer les pics d'absorption de BCl_3 (ceux présent sur le spectre à température ambiante), et ceux de $BHCl_2$, qui apparaissent sur le spectre à 970K. On remarque que ce sont les raies d'excitation double qui expliquent les domaines d'absorption localisés autour de 1200 cm^{-1}, 1400 cm^{-1} et 1900 cm^{-1}. Notamment, le pic d'absorption à 1900cm^{-1} utilisé pour mesurer la concentration de BCl_3 correspond à l'absorption d'un photon par les deux modes de vibration dégénérés à 950cm^{-1}.



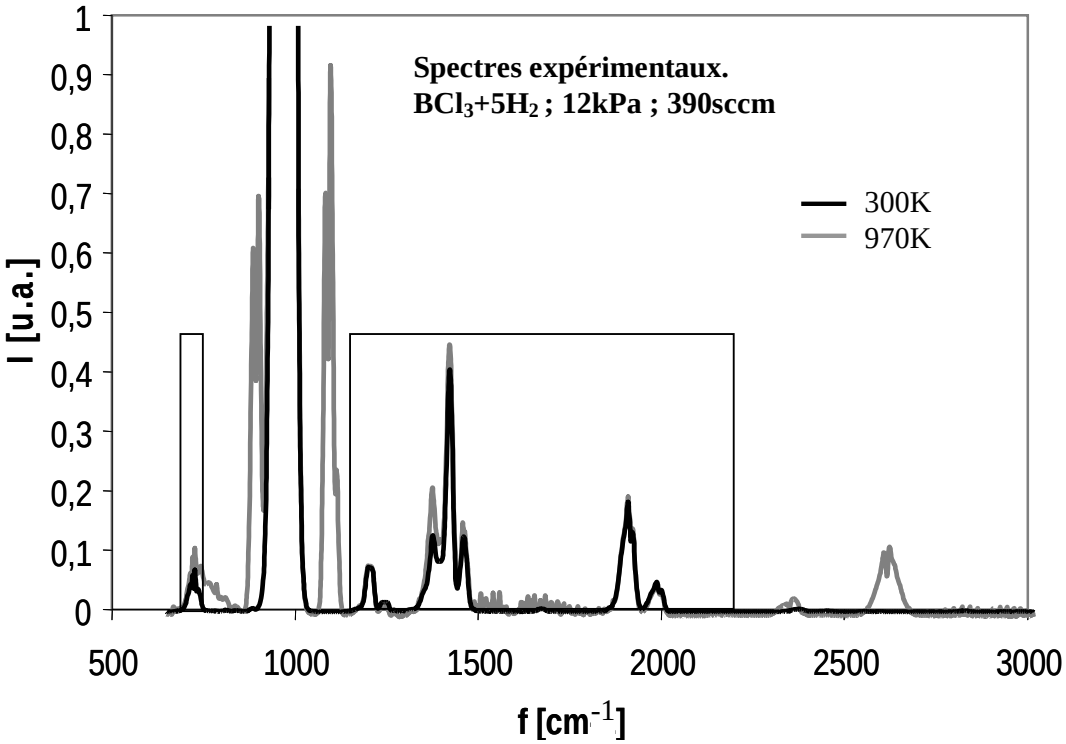


Figure 6.10 : a) Spectre théorique d'un mélange BCl_3+$BHCl_2$. Ligne noire épaisse : excitations de BCl_3 directes ; Ligne noire fine : excitations de BCl_3 doubles. Idem pour $BHCl_2$ en gris
b) Spectres expérimentaux à 12 kPa, BCl_3+$5H_2$ et 390sccm. Ligne noire: 300K ; Ligne grise : 970K. Les pics d'excitations doubles sont encadrés sur le spectre expérimental.

Le spectre théorique pour un mélange stoechiométrique de BCl_3+$BHCl_2$+CH_4+MDB est présenté figure 6.11. Pour ne pas surcharger la figure, seuls les pics d'absorption directe sont illustrés. Le MDB présente cinq pics d'absorption ; cependant, l'un d'entre eux est situé à des fréquences trop faibles pour être observé (environ 500cm^{-1}) et deux autres coïncident avec des pics d'absorption de CH_4 (à environ 1400 et 3200 cm^{-1}). Le pic le plus intense est situé à 1036 cm^{-1}. Il ne recouvre que partiellement les pics les plus intenses de BCl_3 et $BHCl_2$ qui l'entourent. Il est donc probablement le plus susceptible d'être observé. Un second domaine d'absorption du MDB est aussi présent à environ 800cm^{-1}, issu de la convolution de deux pics (à 790cm^{-1} et à 860cm^{-1}). Ces fréquences paraissent moins propices à la mise en évidence du MDB car l'intensité d'absorption est plus faible, et ils sont situés dans un domaine d'absorption de BCl_3 (excitation double, c.f. figure 6.10.a) et $BHCl_2$ (excitation directe).

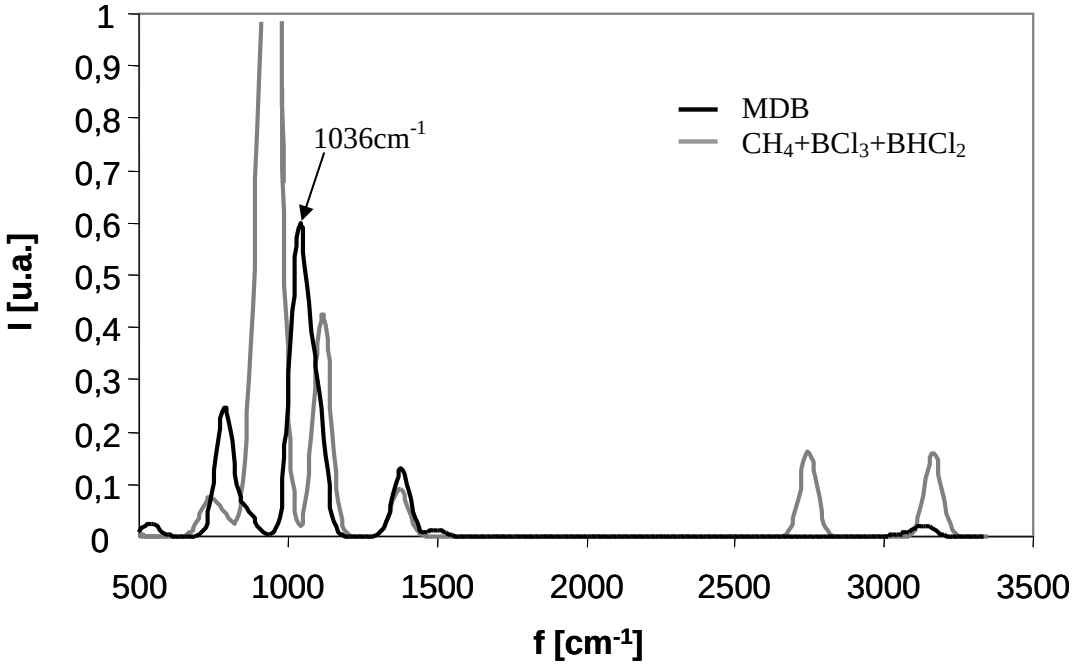


Figure 6.11 : Spectre théorique d'excitations directes d'un mélange BCl_3+$BHCl_2$+CH_4+BCl_2CH_3.
En noir : MDB, En gris : CH_4+BCl_3+$BHCl_2$

On constate également qu'il n'y a pas de risque de recouvrement entre le pic principal du MDB et ceux issus des excitations doubles de CH_4 (à des fréquences beaucoup plus élevées) et de BCl_3 et $BHCl_2$ (inférieures à 800 et supérieures à 1100 cm^{-1}). La figure 6.12 présente les spectres expérimentaux (1220K, 12 kPa, 390sccm) des systèmes BCl_3-H_2, CH_4-H_2 et BCl_3-H_2-CH_4 dans le domaine fréquentiel 1010-1070cm^{-1}. On observe l'apparition d'un pic à 1030cm^{-1} , qui n'est présent ni pour le système CH_4-H_2, ni pour le système BCl_3-H_2. Il

provient donc d'une interaction chimique spécifique entre les systèmes carboné et boré. Afin qu'il apparaisse plus clairement, on présente aussi sur la figure 6.12 le spectre du mélange BC_3-H_2-CH_4 auquel nous avons retranché le spectre du mélange BCl_3-H_2. Ce traitement permet d'atténuer les pics de BCl_3 et de $BHCl_2$ vers 1000 cm^{-1}, rendant ainsi le pic à 1030cm^{-1} beaucoup plus visible. Le MDB nous paraît alors le seul candidat pouvant expliquer ce pic : il est cohérent à la foi au niveau de la fréquence d'absorption (13cm^{-1} de différences avec la fréquence théorique), et au niveau des analyses thermodynamiques. Afin de confirmer la présence de cette molécule, nous avons tenté de trouver dans la littérature un spectre IR de référence du MDB. Malheureusement, la littérature ne mentionne aucun spectre pour cette molécule. Cette démarche n'ayant pas abouti, des données expérimentales concernant une molécule voisine, BF_2CH_3, ont été recueillies [Reed 1970]. Il possède notamment un pic à 860 cm^{-1}, caractéristique de la vibration de CH_3. Le pic correspondant dans le MDB apparaît à cette même fréquence (863cm^{-1}), et une observation minutieuse d'un spectre expérimental de CH_4-H_2-BCl_3, montre qu'il existe un pic peu intense à 833cm^{-1} qui apparaît à partir de 1073K. En comparant les intensités des pics à 863 cm^{-1} et 1036cm^{-1} du spectre théorique de BCl_2CH_3 avec les intensités des pics à 833cm^{-1} et 1028cm^{-1} du spectre expérimental de CH_4-H_2-BCl_3, l'accord est relativement bon puisque les rapports sont respectivement de 12 et 18.

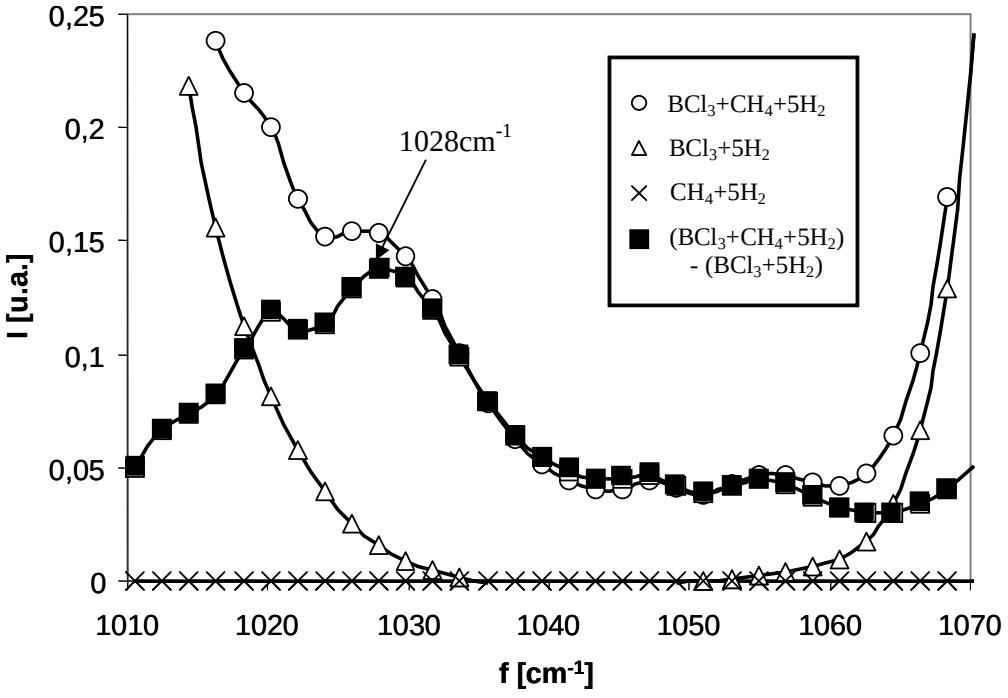


Figure 6.12 : Spectres expérimentaux à 1220K, 12kPa, 390sccm. Triangles : BCl_3+5H_2. Croix : CH_4+H_2. Cercles : BCl_3+CH_4+H_2. Carrés : différence entre les spectres BCl_3+CH_4+H_2 et BCl_3+H_2

La figure 6.13 présente l'évolution de l'absorbance du MDB, avec et sans préforme, en fonction de la température de consigne. Les mesures sans préforme sont réalisées sur les deux pics (l'absorbance à 833cm^{-1} est normalisée par rapport à celle à 1028cm^{-1}), et les mesures avec préforme ne sont réalisées que sur le pic à 1030cm^{-1}. L'évolution très similaire des hauteurs des pics à 833 et 1028cm^{-1} pour les mesures sans préforme confirme, à notre sens, la présence de BCl_2CH_3. On remarque que sa production commence à des températures plus faibles en présence d'une préforme : d'après nos arguments présentés dans la partie 6.3.1, cela signifie une formation par des processus homogènes. Il paraît cependant fortement consommé par des processus hétérogènes, comme le suggère sa production plus faible en présence de préforme à T>1200K. Contrairement aux espèces étudiées dans la partie précédente, il n'est pas possible de réaliser une proportionnalité « absorbance / concentration » car il n'est pas possible d'identifier la proportion formée de MDB vis-à-vis des pertes homogènes de bore ou de carbone présentées figure 6.8.

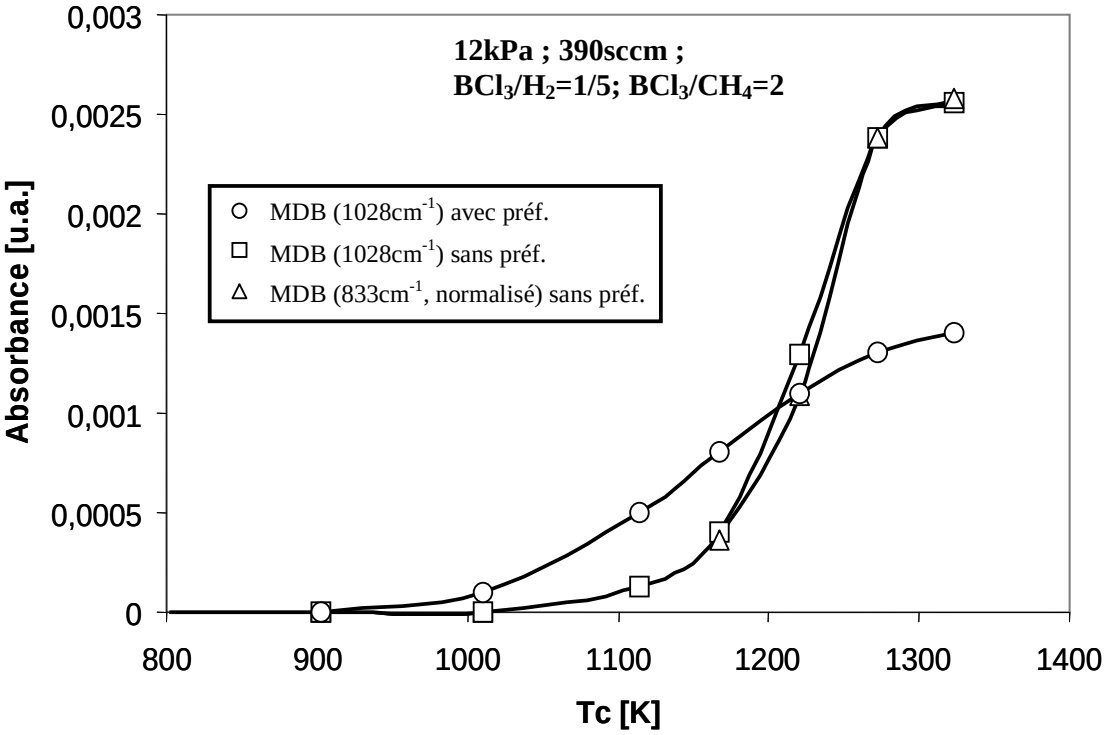


Figure 6.13 : absorbance du MDB en fonction de la température de consigne. Cercles : avec préforme. Carrés : sans préforme (pic à 1028cm^{-1}). Triangles : sans préforme (pic à 833cm^{-1}, normalisé/1028cm^{-1})

6.4 Etude théorique du procédé

Dans cette partie, nous présentons les prévisions théoriques, en régime stationnaire, des concentrations des différentes espèces dans le modèle du réacteur CVD expérimental. Trois types d'études sont menés. Les calculs sont réalisés avec le code Cantera [Goodwinn 2007] et à partir du mécanisme réactionnel présenté en annexe C.

Dans un premier temps, les calculs sont réalisés pour le cas d'un réacteur vide (à 12kPa, 390sccm, et un mélange [BCl_3, CH_4, H_2]=[1, 0.5, 5]). Les concentrations obtenues en sortie de réacteur sont comparées aux mesures IRTF pour les espèces majoritaires. On présente aussi les profils de concentration le long de l'axe du réacteur pour les molécules et radicaux les plus présents, ainsi que leur concentration en zone chaude en fonction de la température. Des schémas de flux réactionnels sont présentés à la fin de cette partie. Ils mettent en évidence les voies de transformation privilégiées, et montrent l'importance des réactions étudiées au cours de nos travaux.

Dans un second temps, une étude rapide est réalisée dans le cas d'un réacteur contenant une préforme fibreuse dans la zone chaude. On s'intéresse notamment à l'influence de la présence de la préforme, d'un point de vue thermique et aérodynamique. L'activation des voies radicalaires du sous système B/Cl/H est aussi étudiée, et mise en relation avec l'activation des processus hétérogènes. Par ailleurs, la comparaison avec le seul mécanisme B/Cl/H radicalaire disponible au début de cette thèse [Harris 1998] montre finalement l'impact concret des réactions supplémentaires étudiées dans les précédents chapitres.

Dans la dernière partie de cette thèse, nous corrélons l'état radicalaire de la phase gazeuse au voisinage du substrat aux mesures de vitesse de prise de masse réalisées par Berjonneau [Berjonneau 2006]. On y suggère le rôle de différentes espèces clés, permettant d'expliquer qualitativement les vitesses de dépôt mesurées.

6.4.1 Etude sans préforme - phase homogène

La figure 6.14 présente les concentrations théoriques et expérimentales des espèces majoritaires (BCl_3, CH_4, $BHCl_2$ et HCl) à la sortie du réacteur CVD (vide). La température d'activation de la conversion de BCl_3 en $BHCl_2$ et HCl à 950K est très bien reproduite par les calculs. Les concentrations théoriques de BCl_3 sont en très bon accord avec l'expérience jusqu'à 1200K, l'accord étant un peu moins bon pour HCl.

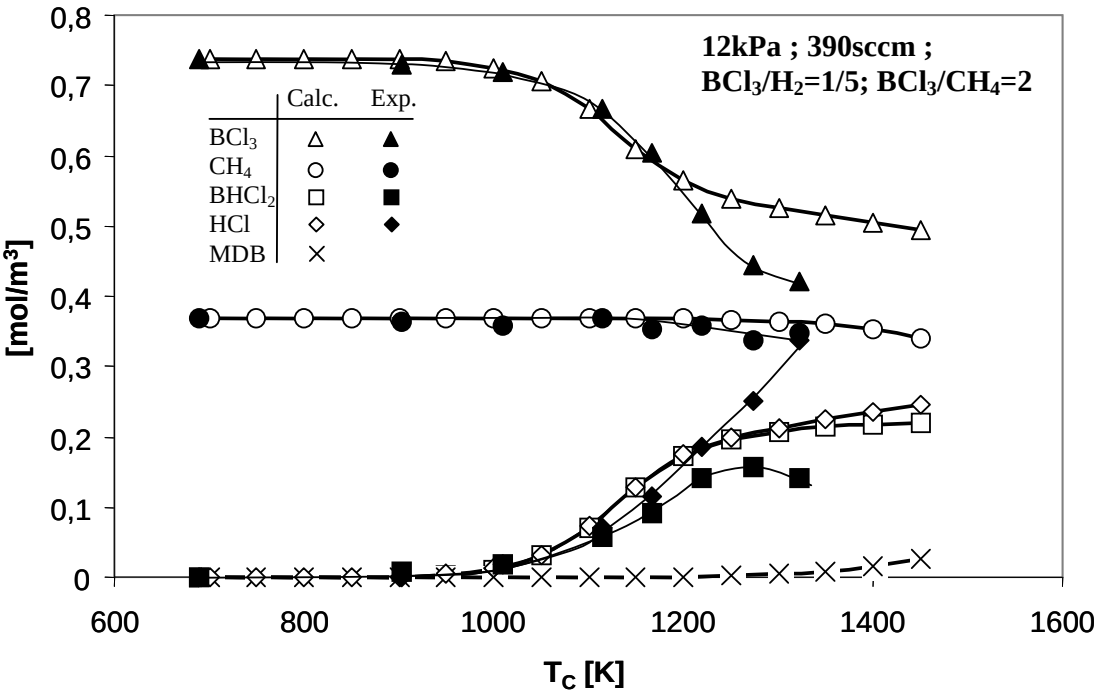


Figure 6.14 : Evolution des concentrations en sortie de réacteur en régime stationnaire.

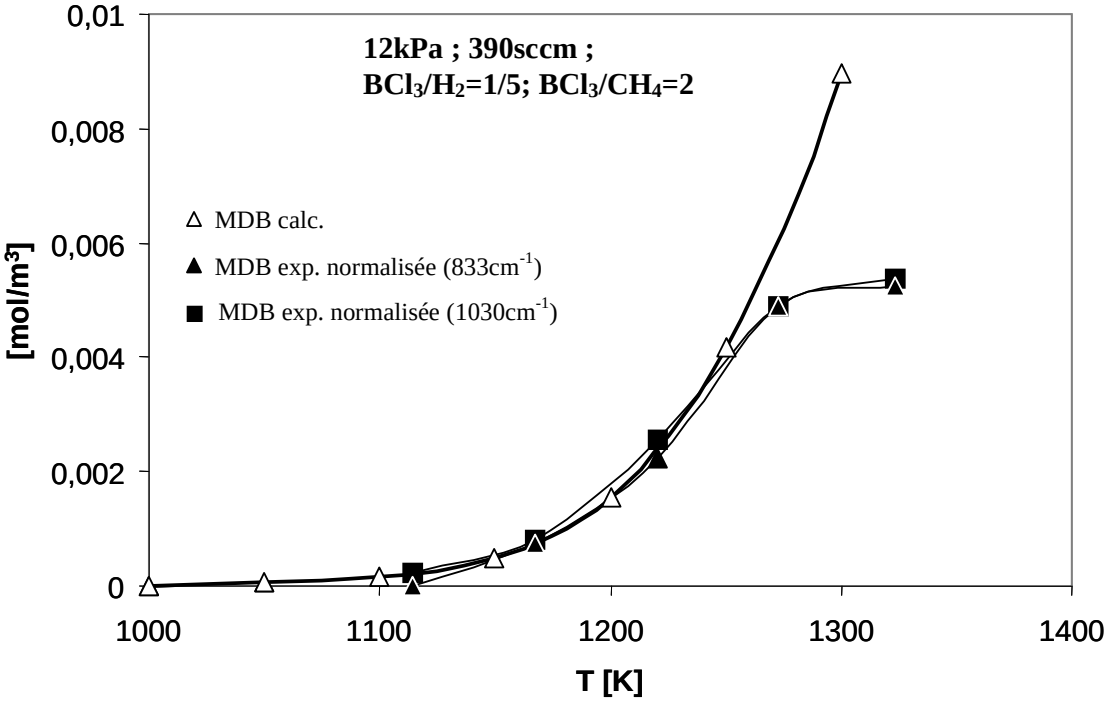


Figure 6.15 : Evolution de la concentration en sortie de réacteur du MDB en régime stationnaire.

Les concentrations prévues de $BHCl_2$ sont surestimées dès 1100K par rapport aux valeurs expérimentales, et ce résultat n'est pas étonnant car 1100K correspond à la température d'activation des processus hétérogènes [Berjonneau 2006]. Par ailleurs, nos calculs montrent que la décomposition homogène du méthane se réalise à partir de 1300K pour former BCl_2CH_3, soit à une température bien supérieure à celle observée expérimentalement (1100K environ). Ce point appuie le caractère essentiellement hétérogène de la consommation de CH_4 à basse température mis en avant dans la partie 6.3.1.

La figure 6.15 présente la concentration théorique du MDB en sortie de réacteur et les mesures IRTF correspondantes, à un facteur multiplicatif d'ajustement près. La forme de la courbe expérimentale est très bien reproduite par les prévisions théoriques jusqu'à 1250 K. A plus haute température la production expérimentale du MDB se stabilise brusquement, provenant probablement d'une consommation hétérogène.

La figure 6.16 présente les profils de concentration des espèces majoritaires le long de l'axe du four à T_C=1350K.

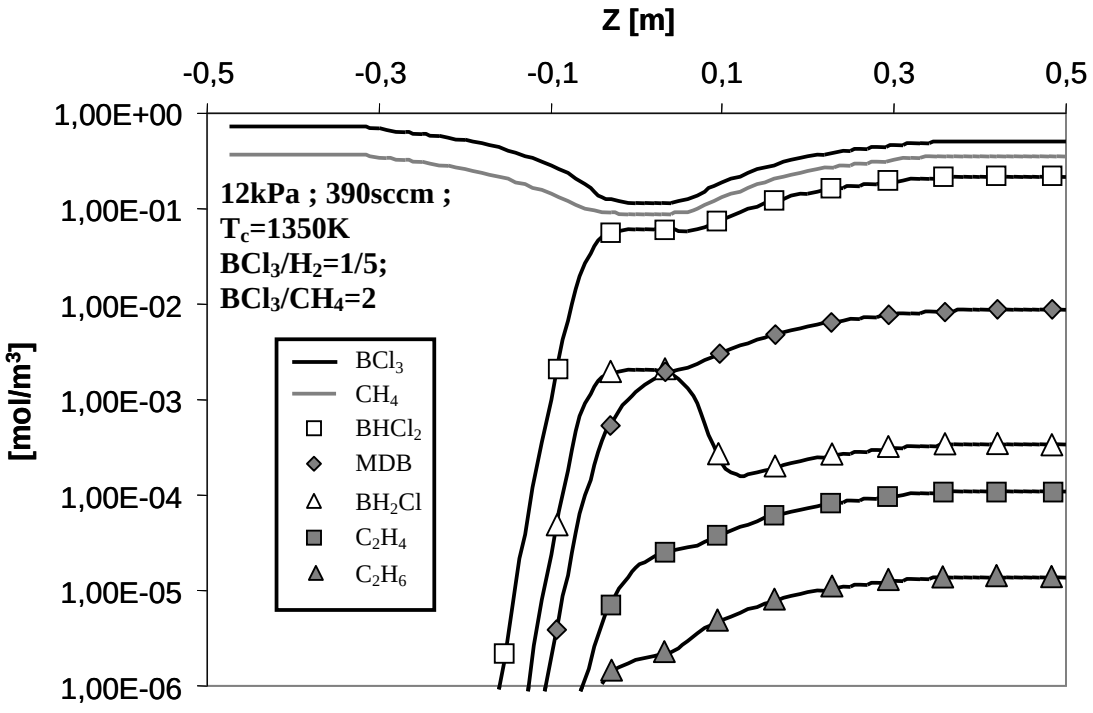


Figure 6.16 : Profils de concentration le long de l'axe du four des principales espèces à *Tc*=1350K.

Les produits de réaction retrouvés en sortie, dans un ordre décroissant des concentrations, sont : HCl (non représenté, très similaire à $BHCl_2$), $BHCl_2$, BCl_2CH_3, BH_2Cl, C_2H_4, C_2H_6. Hormis BH_2Cl qui est plus présent en zone chaude, tous les autres produits mentionnés sont à des concentrations maximales en sortie de réacteur. Les profils de

concentration des principaux radicaux et espèces insaturées en zone chaude sont présentés à la figure 6.17 (T_C=1350K).

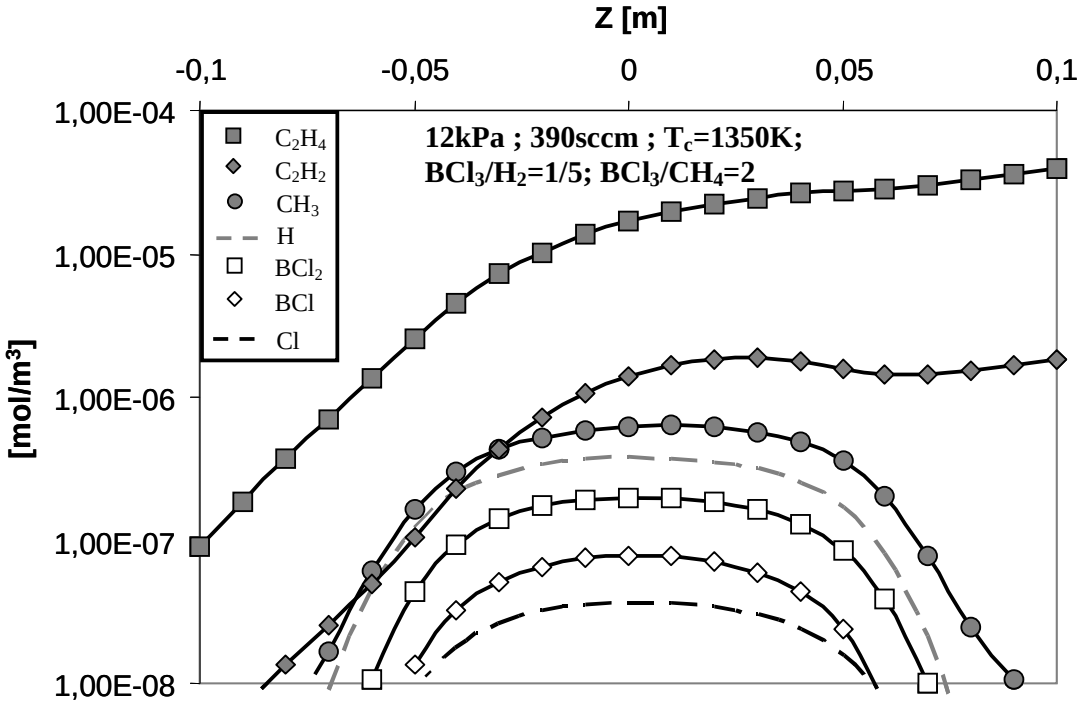


Figure 6.17 : Profils de concentration le long de l'axe du four des principaux radicaux et espèces insaturées à Tc=1350K.

On remarque que les radicaux les plus légers (à un seul atome de bore ou de carbone) sont associés à une concentration constante dans la zone chaude, et ils disparaissent très rapidement juste après. Le comportement de C_2H_4 et C_2H_2 est différent car leur concentration ne cesse de croître, dans la zone chaude et même après.

Les concentrations en milieu de zone chaude des principaux radicaux et espèces insaturées sont présentés figure 6.18 en fonction de la température de consigne.

Parmi les radicaux borés, BCl_2 et BCl sont les plus présents ; la production de BCl tend à rejoindre celle BCl_2 à haute température. Le radical Cl est aussi produit en quantité significative ; il est relié à la production de BCl_2 par un rapport relativement constant avec la température ($[BCl_2]/[Cl]\approx5$). Le radical boré le plus présent après BCl est BHCl. Sa concentration est de plus d'un ordre de grandeur inférieur à celle de BCl_2. Enfin, les radicaux BH_2, BH et B n'apparaissent eux qu'en quantité négligeable. Concernant les espèces carbonées, les radicaux et espèces insaturées les plus produits sont CH_3, C_2H_4 et C_2H_2. Les radicaux C_2H_i (i=3 ou 5) apparaissent en quantité beaucoup plus faible, au maximum

$[C_2H_5]=3.10^{-9}mol/m^3$. Cependant, par opposition aux espèces BH_2, BH et B, ils possèdent un rôle extrêmement important en phase homogène, comme nous allons le présenter à partir de l'analyse des flux réactionnels.

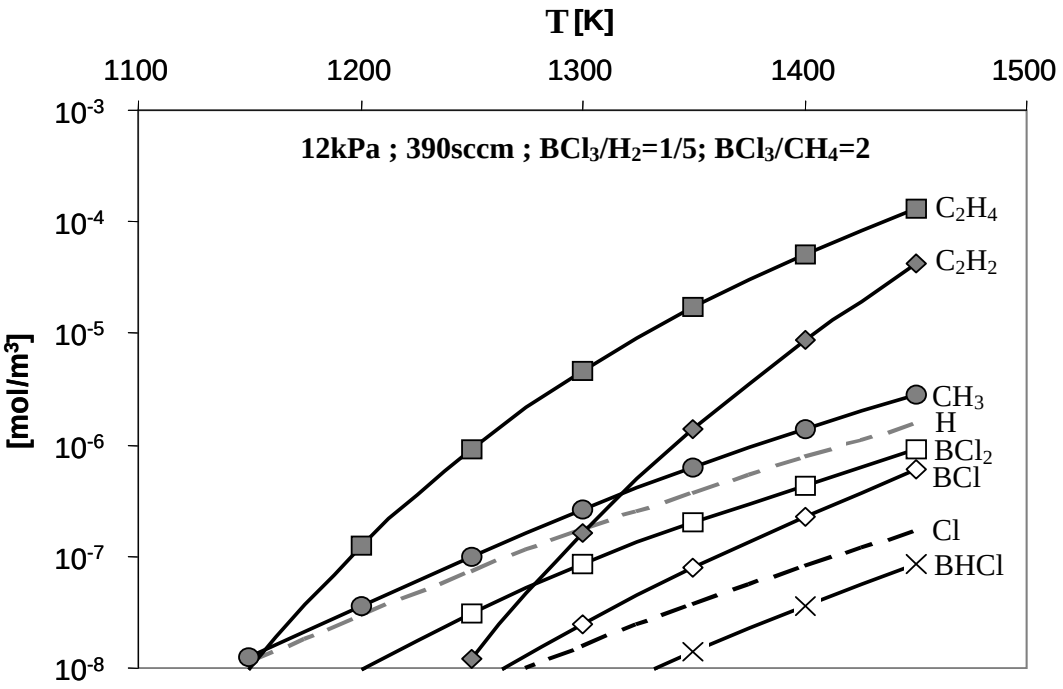


Figure 6.18 : Concentrations maximales en zone chaude des principaux radicaux et espèces insaturées en fonction de la température de consigne. Même légende que pour la figure 6.12 avec en croix [BHCl]

Pour terminer, nous présentons sur la figure 6.19 les flux réactionnels mis en jeu dans le réacteur pour une température de consigne de 1450K. Ils mettent en évidence les principales voies de formation/décomposition des espèces. L'analyse est réalisée à deux cotes du réacteur : au milieu et en fin (1cm après le milieu) de la zone chaude. Ces deux cas permettent d'illustrer respectivement les voies de décomposition et de 'formation' du gaz. Chaque flèche représente le flux net de formation des produits, dont l'importance est indiquée par le nombre juxtaposé. Les réactions mises en jeu sont aussi présentées, et lorsque plusieurs sont en compétition, on indique la proportion que chacune représente sur le flux total. Les réactions pour lesquelles notre étude constitue la première évaluation des constantes cinétiques sont indiquées en gras. Enfin, les flèches pointillées représentent les réactions de dissociation.

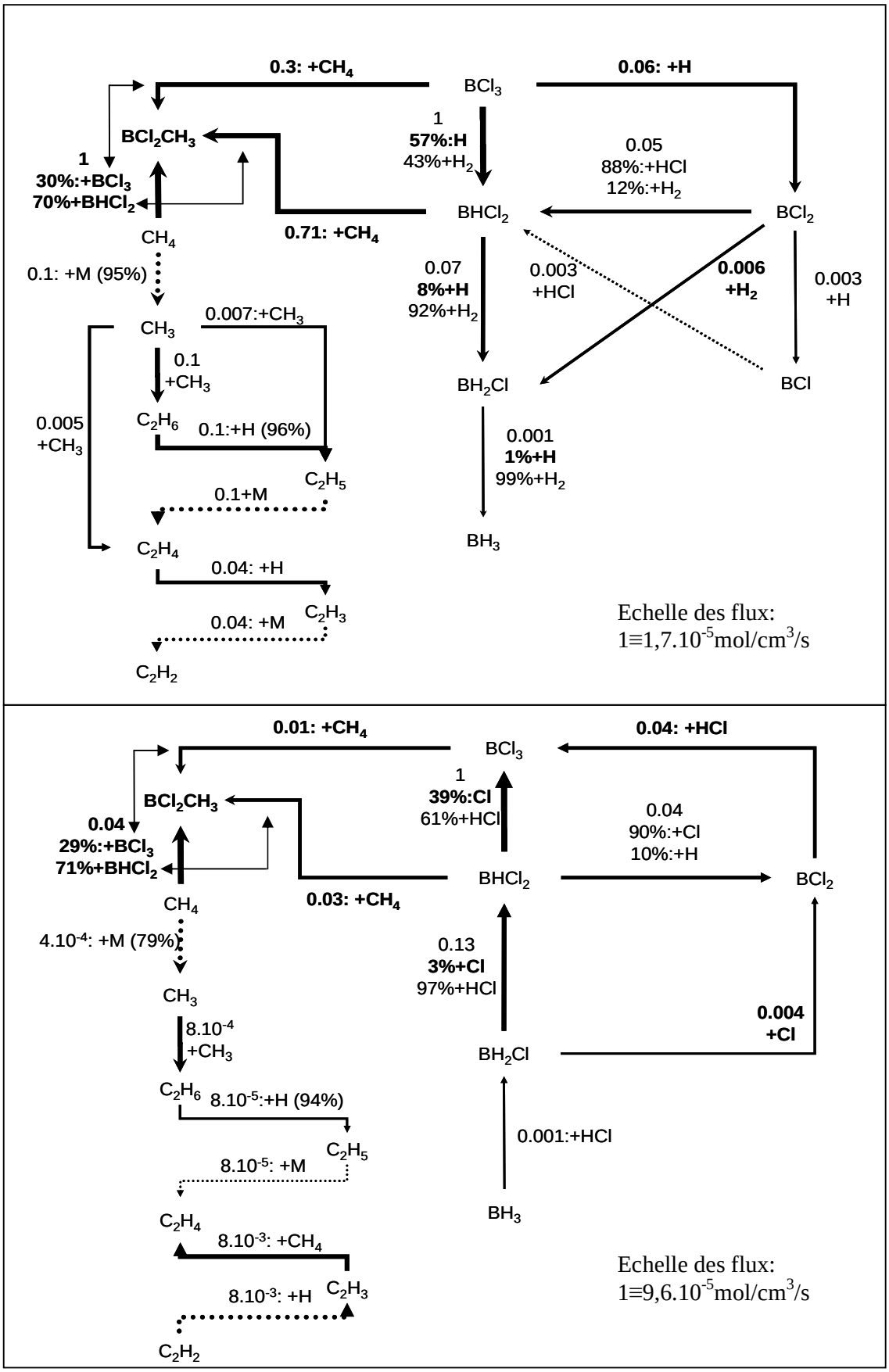


Figure 6.19 : Flux réactionnels à Tc=1450K. a) milieu de zone chaude, b) fin de zone chaude (+1cm)

On commence par étudier les flux réactionnels mis en jeu au milieu de la zone chaude, sur la figure 6.19.a. L'analyse montre que BCl_2 n'est pas seulement l'espèce radicalaire borée la plus présente, mais elle est aussi associée à des flux réactionnels importants. L'initiation radicalaire est réalisée par les réactions BCl_3+H, qui constituent, de plus, les voies principales de décomposition de BCl_3 à 1450K. Les réactions moléculaires de formation de $BHCl_2$ et BCl_2CH_3 possèdent des flux similaires. On remarque aussi que la formation du MDB est privilégiée à partir de $BHCl_2$. Il est intéressant de constater que la seule réaction unimoléculaire possédant une influence non négligeable dans le sous système B/Cl/H est $BHCl_2 \rightarrow BCl+HCl$. Ce comportement s'oppose à celui présent dans le système C/H, pour lequel plusieurs réactions de dissociation/recombinaison sont cruciales. Finalement sur les douze réactions les plus impliquées du système B/Cl/H, nous avons d'une part caractérisé cinq nouvelles réactions radicalaires, dont les deux plus importantes (réactions d'initiation BCl_3+H), et d'autre part, réévalué à une meilleur niveau de théorie la cinétique des 3 réactions moléculaires du mécanisme. Par ailleurs, les deux voies moléculaires de formation du MDB sont également originales, or elles représentent 90% de la décomposition homogène de CH_4 pour la condition étudiée. La formation des C_2 est plus classique [Ziegler 2005]: formation de CH_3, puis de C_2H_6 et ensuite déshydrogénations successives. On constate que les espèces C_2H_5 et C_2H_3, produites en quantités très faibles à l'équilibre thermodynamique, sont cruciales pour le mécanisme réactionnel. Enfin, la réaction $MDB+CH_4 \rightarrow C_2H_6+BHCl_2$ étudiée dans le chapitre précédent possède un rôle tout à fait négligeable: le gain sur l'énergie d'activation qu'elle permet (par rapport à CH_4+M) est totalement contrebalancé par la perte sur le facteur entropique.

L'analyse des flux à la sortie de la zone chaude montre pour le système B/Cl/H l'utilisation des mêmes voies réactionnelles. Elles sont en général empruntées en sens inverse, et mènent à la formation de BCl_3 et $BHCl_2$; une exception concerne le MDB qui continue à être formé. Concernant le sous système carboné, on constate que C_2H_4 et le MDB deviennent les espèces terminales de la séquence réactionnelle.

6.4.2 Etude avec préforme

La figure 6.20 présente les concentrations théoriques et expérimentales à la sortie du réacteur CVD expérimental (avec préforme), pour les espèces moléculaires majoritaires (BCl_3, CH_4, $BHCl_2$ et HCl). Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles utilisées dans le paragraphe 6.4.1 (12kPa, 390sccm, BCl_3/H_2=1/5, BCl_3/CH_4=2). D'un point de vue numérique, on utilise dans cette partie le profil thermique spécifique à la présence d'un échantillon graphitique dans le réacteur (présenté partie 6.3). La correspondance entre prévisions et mesures est un peu moins bonne que pour l'étude précédente: l'analyse théorique surestime d'environ 40K la température de décomposition de BCl_3. En fait, il n'est pas étonnant que nos calculs sous estiment la température de décomposition. En effet, la partie du gaz entrant dans la préforme possède un temps de séjour en zone chaude bien plus élevé que celui associé à un parcours libre à 390sccm, aboutissant de la sorte à une maturation plus importante. Cet aspect n'est pas pris en compte dans les simulations, ce qui peut expliquer le décalage mentionné. Il est toutefois possible d'utiliser un débit ajusté de manière à rendre compte, de façon moyenne, du temps de séjour du gaz dans la préforme et hors de la préforme.

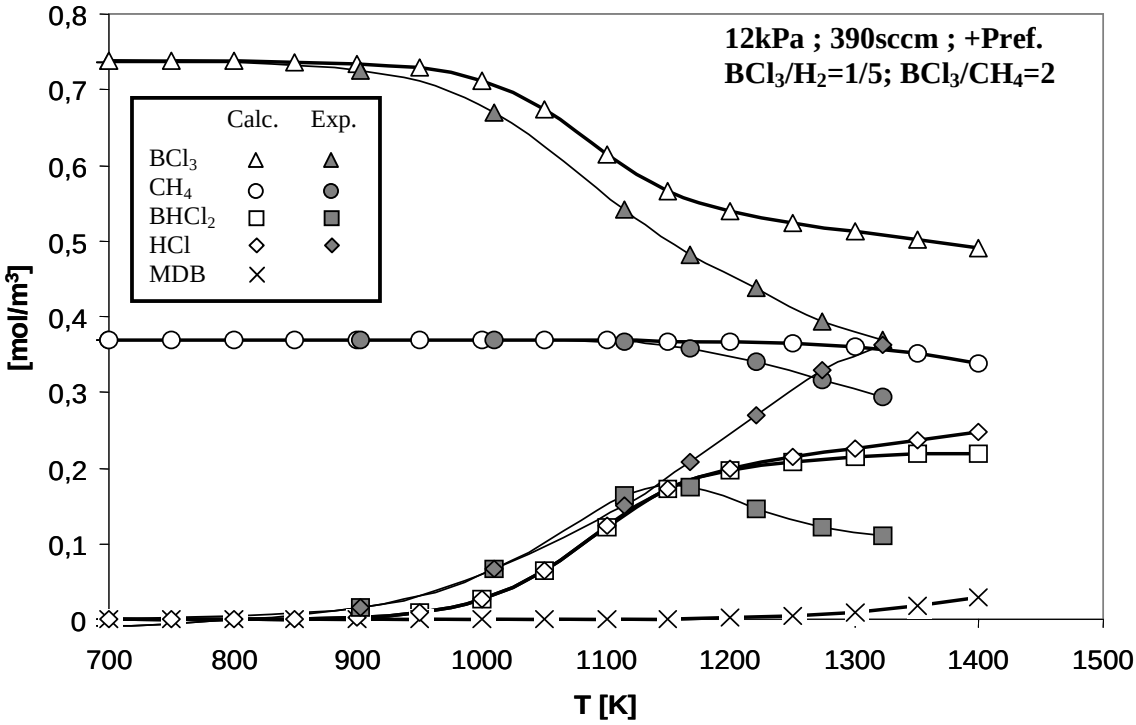


Figure 6.20 : Concentrations en sortie de réacteur en régime stationnaire avec préforme.

La figure 6.21 présente les concentrations en sortie de réacteur des espèces majoritaires en utilisant un débit ajusté à 200sccm, et dans ce cas l'accord est en très bon accord avec les valeurs expérimentales jusqu'à 1100K.

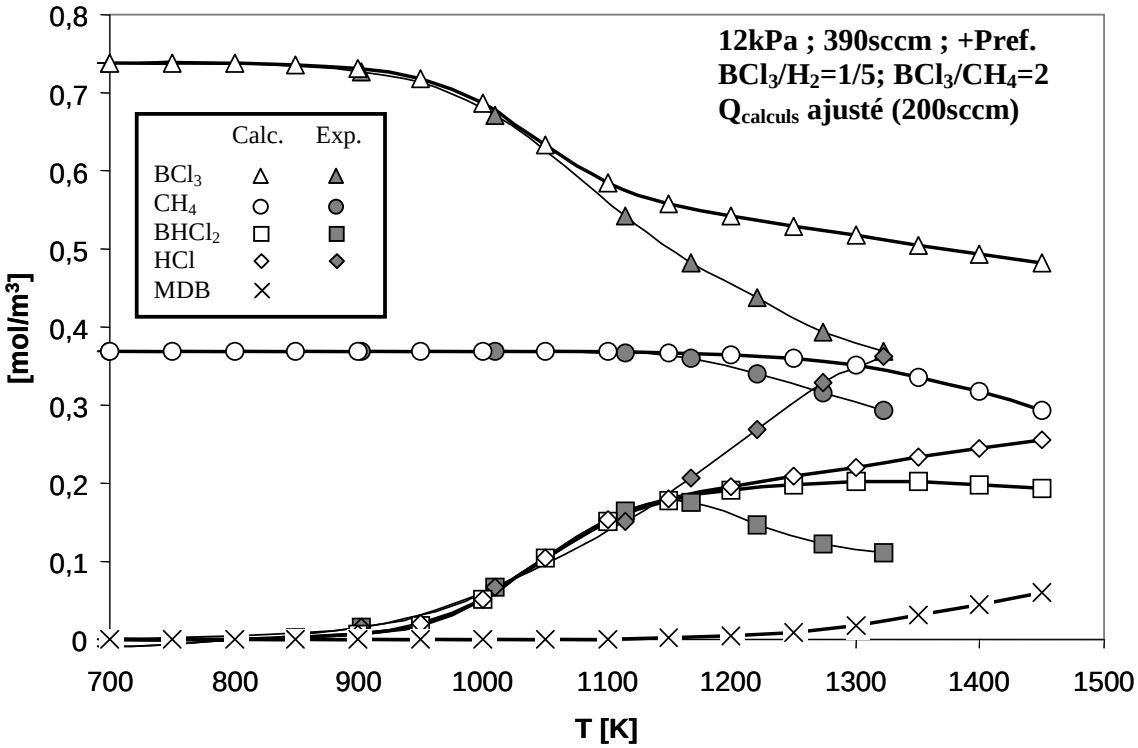


Figure 6.21 : Evolution des concentrations en sortie de réacteur en régime stationnaire avec préforme, et avec débit ajustés (200sccm) pour les simulations.

La figure 6.22 présente les résultats concernant le MDB, théoriques (avec le débit ajusté) et expérimentaux. On rappelle aussi sur ce graphique les résultats issus de l'étude sans préforme. La température d'apparition du MDB est très bien prévue dans les deux cas, avec la préforme elle est d'environ 1000K (contre 1100K sans préforme). Cependant, dès 1050K et 1250K, respectivement pour les cas avec et sans préforme, les concentrations calculées surestiment largement celles issues des mesures expérimentales. Ceci est cohérent avec une consommation du MDB par des mécanismes hétérogènes, d'autant plus importante avec l'utilisation de la préforme. Les résultats théoriques montrent aussi que le MDB ne constitue en fait qu'une petite partie de la masse borée ou carbonée homogène du système.

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, l'étude des mécanismes homogènes est finalement plus aisée lors de l'ajout d'une préforme dans la zone chaude. En effet, en permettant un chauffage plus efficace de la phase gazeuse, la plage thermique de l'étude homogène est plus grande avant l'activation des processus hétérogènes.

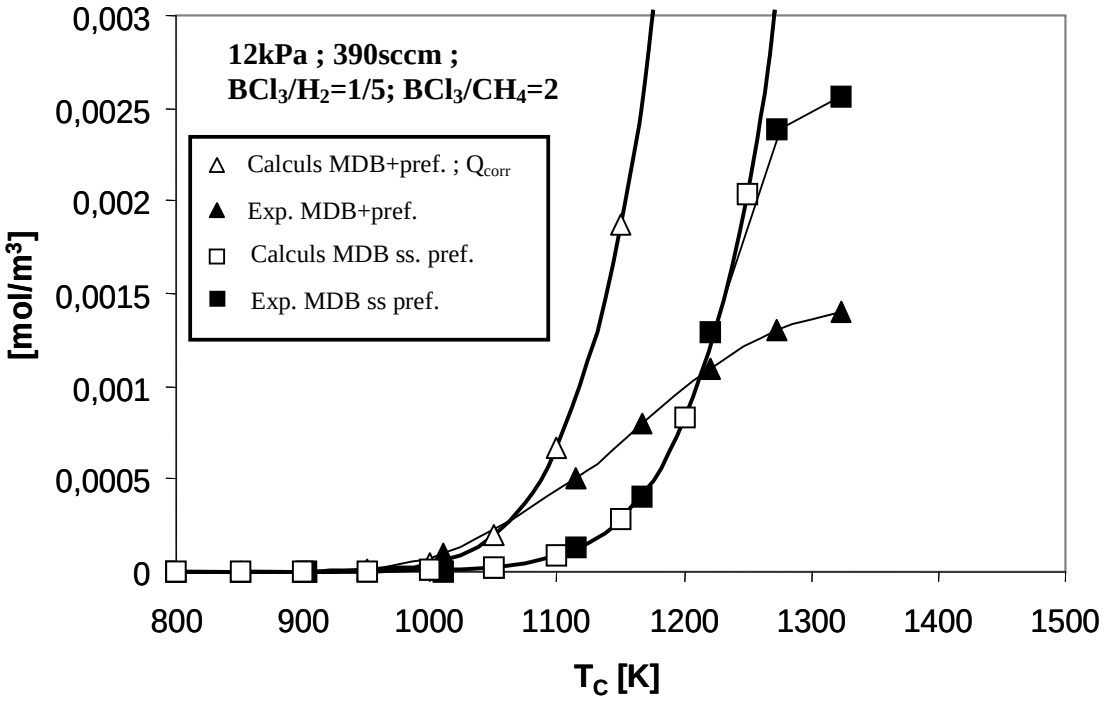


Figure 6.22 : Evolutions de la concentration du MDB en fonction de la température en sortie de réacteur. Débit ajusté (200sccm) pour les simulations avec préforme.

Pour terminer l'étude homogène en présence d'une préforme, et pour réaliser le lien avec la partie suivante, on examine la température d'activation radicalaire du sous système B/Cl/H. Pour l'identifier, nous étudions la formation de $BHCl_2$ à partir d'un mécanisme réactionnel dans lequel nous avons retiré les réactions moléculaires. La figure 6.23 présente la concentration théorique de $BHCl_2$ en sortie de réacteur en utilisant le débit ajusté à 200sccm. Les résultats sont mis en relation avec les mesures de perte homogène de bore dans la phase gazeuse, car, comme nous l'avons déjà mentionné, nous les pensons reliées aux mécanismes radicalaires homogènes. La figure 6.23 présente aussi les prévisions théoriques issues du mécanisme réactionnel B/Cl/H de Harris [Harris 1998], seul autre mécanisme réactionnel radicalaire disponible. Avec le mécanisme radicalaire que nous proposons, l'activation expérimentale des processus hétérogènes coïncide très bien avec le début de la transformation radicalaire du gaz (à environ 1100K). Ces résultats suggèrent le rôle, au moins activateur, des radicaux vis-à-vis des processus hétérogènes. On constate aussi l'importance des réactions étudiées au chapitre 4, qui permettent une activation de la chimie homogène radicalaire plus précoce de près de 200K par rapport au mécanisme antérieur ([Harris 1998]).

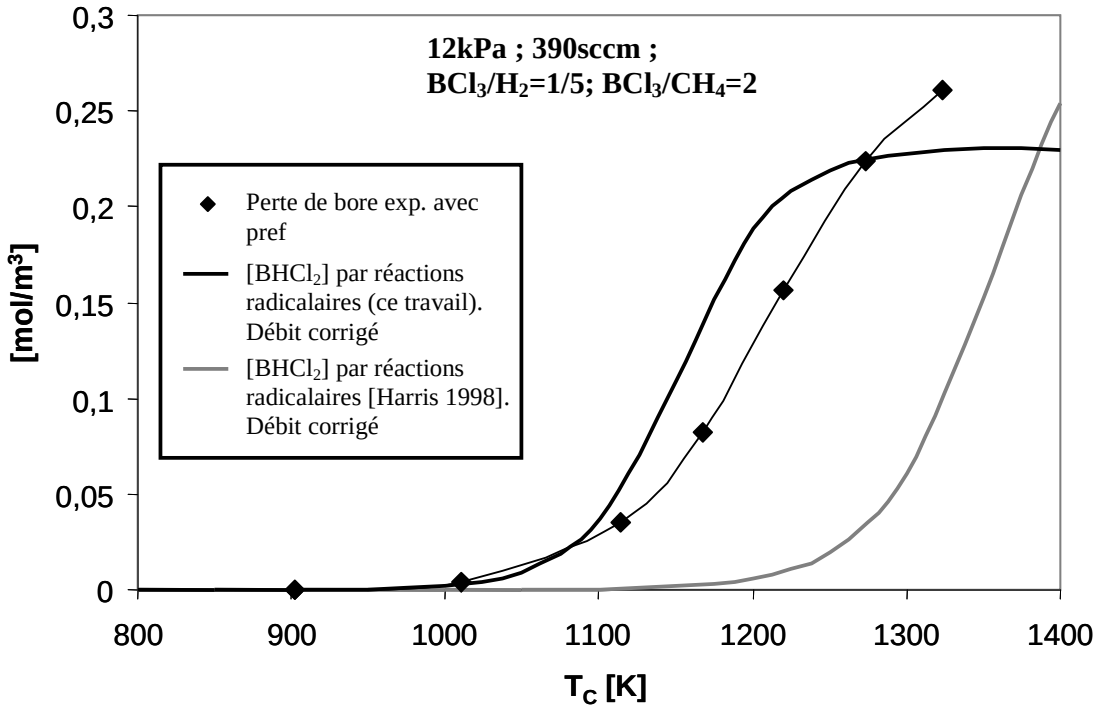


Figure 6.23 : Perte de bore expérimentale et production de $BHCl_2$ par les voies radicalaires.

6.4.3 Corrélation avec les vitesses de prise de masse

Cette partie présente une étude préliminaire à la mise en place d'un mécanisme réactionnel hétérogène. A partir de corrélations entre les vitesses de prise de masse et la composition radicalaire du gaz dans la zone chaude, on souhaite déterminer le rôle potentiel des radicaux dans les processus hétérogènes. Les données expérimentales utilisées sont celles obtenues par Berjonneau par mesures de micro-balance *in situ* [Berjonneau 2006], nous les avons présentées dans le chapitre 1 (figure 1.13) : 6 conditions opératoires ont été étudiées (4 à 12kPa, 2 à 2kPa). Le tableau 6.1 présente les conditions étudiées ainsi que les paramètres d'Arrhenius obtenus. On remarque que les énergies d'activation se divisent en deux groupes, l'un correspondant à des énergies d'activation assez faibles (inférieures à 300kJ/mol), l'autre à des énergies d'activation significativement plus élevées (aux alentours de 450kJ/mol). La condition (1') se distingue cependant de ces deux groupes en présentant une énergie d'activation nettement plus faible (190kJ/mol). La figure 6.24 illustre les vitesses de prise de masse. On utilise les données d'Arrhenius pour toutes les conditions sauf pour la condition (4'). Pour cette dernière, le développement sous forme d'Arrhenius n'a pas été possible : on présente les points originaux, ainsi qu'une interpolation 'manuelle'. La figure 1.13 présente, par ailleurs, les points originaux pour toutes les conditions.

Condition - T[°C]	P [kPa]	α	δ	Débit	E_a[kJ/mol]	A[μg/cm^2/min]
(1) ——— 825-925	12	2	2	210	473	2.10^{19}
(2) ····· 800-900	12	2	4	390	297	4.10^{13}
(2) ····· 900-975	12	2	4	390	425	2.10^{19}
(3) – – – 800-975	12	5	2	390	298	7.10^{13}
(4) — · — 825-975	12	5	4	250	260	8.10^{11}
(1') ——— 850-1050	2	2	2	210	190	$2,5.10^{8}$
(4') — · — 850-1050	2	5	4	250	-	-

Tableau 6.1 : Conditions expérimentales, énergies d'activation et facteurs pré exponentiels de l'étude cinétique hétérogène de Berjonneau [Berjonneau 2006] . α=[H_2]/[BCl_3], δ=[BCl_3]/[CH_4].

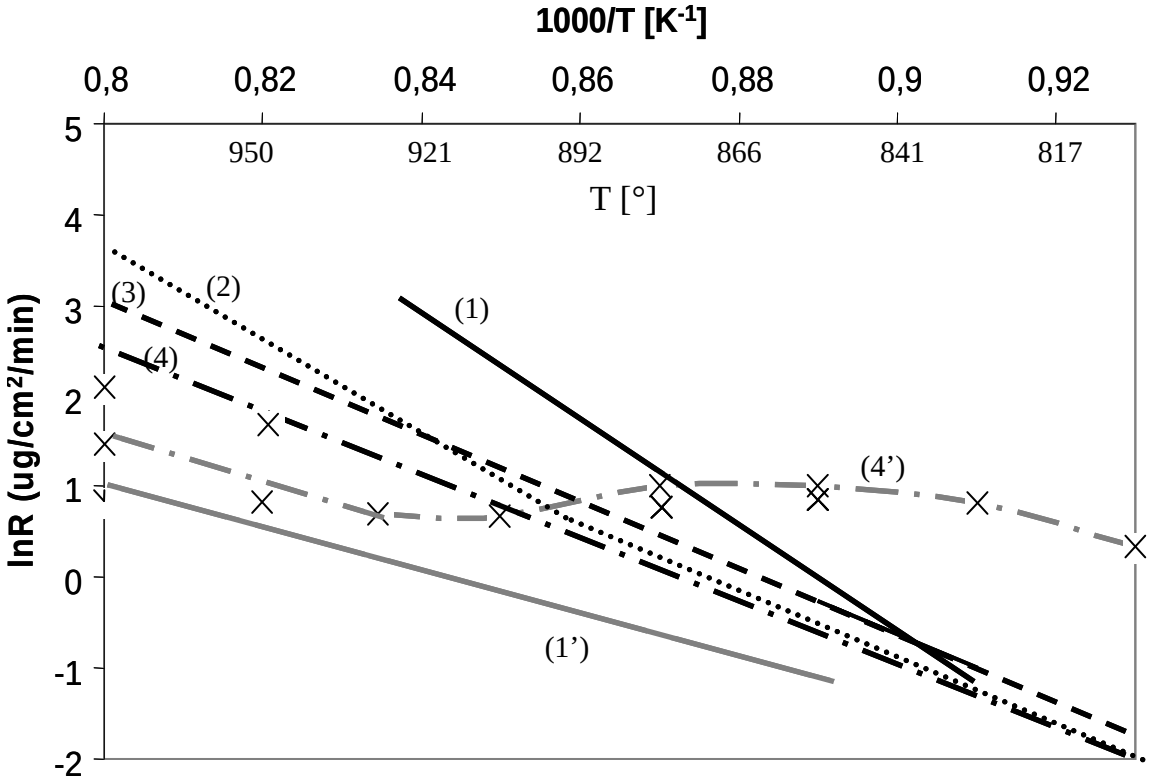


Figure 6.24: Vitesse de dépôt ; conditions opératoires présentées au tableau 6.1.

Toutes les surfaces des dépôts observées par Berjonneau se sont révélées lisses, à l'exception de celle analysée pour la condition (4') qui s'est avérée particulièrement rugueuse (échantillon élaboré à 1000°C). Cet aspect peut expliquer, pour la condition (4'), les incertitudes sur ***R*** à hautes températures, ainsi que les vitesses de dépôt très élevées à basses températures. La constante cinétique hétérogène présentée est donc surestimée, car elle est basée sur une surface de dépôt lisse. La surestimation peut être élevée: le facteur est égal au rapport de la surface réelle sur la surface du substrat 'lisse'.

D'un point de vue théorique, on ne considère dans cette partie que les intermédiaires borés ou carbonés principaux : BCl_2, BCl, CH_3, C_2H_2, et C_2H_4. On considère aussi le radical Cl car un rôle inhibiteur pourrait expliquer les ordres réactionnels négatifs associés à HCl et BCl_3 pour le dépôt de carbure de bore (c.f. figure 1.14, [Berjonneau 2006]). Une telle influence peut également constituer une hypothèse expliquant le minimum de la vitesse de dépôt observé à 920°C pour la condition (4'). La figure 6.25 présente les concentrations en milieu de zone chaude des espèces BCl_2, BCl, et Cl pour les quatre conditions étudiées à 12kPa. On constate une sensibilité très faible des concentrations aux 4 conditions, une dilution moindre dans H_2 (conditions 1 et 2) favorisant légèrement la production de Cl et BCl_2. Les concentrations de BCl sont, quant à elles, complètement similaires. Il ne paraît donc pas possible à partir de la concentration du gaz en zone chaude en radicaux borés d'expliquer les vitesses de prise de masse.

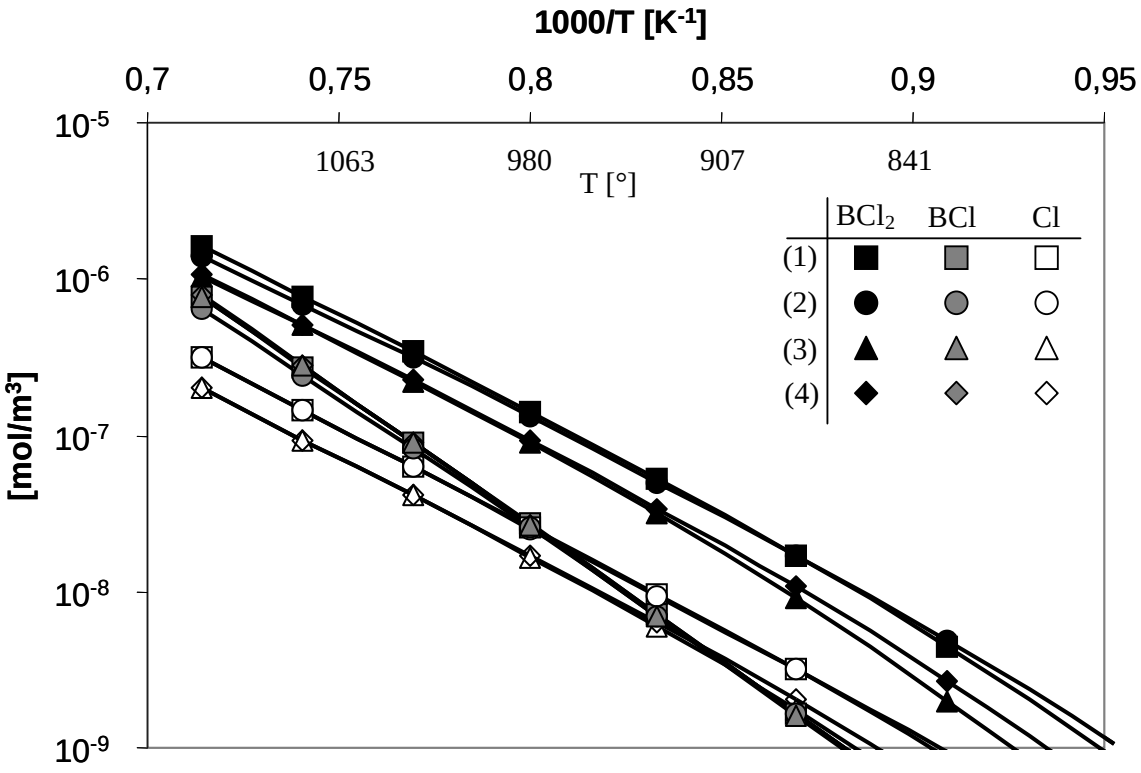


Figure 6.25 : Concentrations en zone chaude des principaux radicaux chlorés.

Symboles noirs : BCl_2, gris : BCl, blancs : Cl. Cercles : condition (1), carrés : (2), triangles (3), losanges (4)

On étudie maintenant la concentration des radicaux et espèces insaturées carbonés en zone chaude à partir du rapport $\beta=([CH_3]+[C_2H_4]+[C_2H_2])/[Cl]$. Les concentrations des espèces carbonées sont rapportées à celle du chlore pour révéler l'éventuel effet inhibiteur de ce dernier. La figure 6.18, associée à la condition (3), permet d'évaluer les différentes

contributions au rapport β. De manière générale, la contribution de C_2H_2 à β est, sauf à la limite des températures élevées, relativement faible. L'influence de CH_3 est assez importante à basse température, mais C_2H_4 est la principale contribution à quasiment toutes les températures. La figure 6.26 présente le rapport β en fonction de la température pour les 6 conditions étudiées par Berjonneau [Berjonneau 2006].

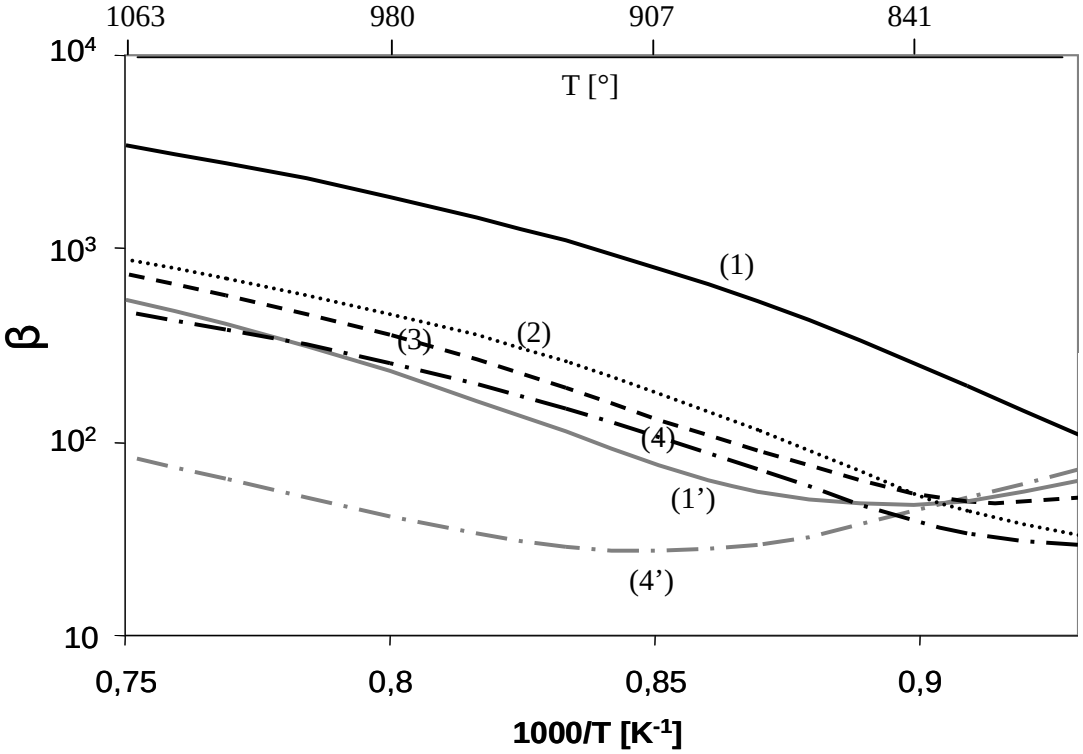


Figure 6.26 : Rapports β=([CH_3]+[C_2H_4]+[C_2H_2])/[Cl] en zone chaude pour les différentes conditions. Légende : c.f. tableau 6.1

On constate que pour les conditions à 12kPa, on retrouve globalement les ordres de grandeurs présentés par les mesures de prise de masse : la condition (1) associée à la cinétique la plus rapide, suivie des conditions (2) et (3) avec une cinétique similaire et enfin la condition (4) avec une cinétique légèrement plus faible. Par ailleurs, les calculs montrent une inversion des rapports β entre les conditions (2) et (3) à environ 850°C. Cette inversion est aussi observée expérimentalement entre les vitesses de prise de masse, mais elle est réalisée à une température plus élevée (925°C). L'inversion entre les rapports β s'explique par une contribution plus importante de CH_3 à basses températures pour la condition (3), et une contribution plus importante de C_2H_4 à température plus élevée pour la condition (2). En donnant à CH_3 un poids plus fort dans β (d'environ 10), la température d'inversion entre les rapports β des conditions (2) et (3) est très similaire à celle observée expérimentalement entre les vitesses de prise de masse. Associer un poids plus fort à CH_3 dans β n'est pas hors de

propos pour les comparaisons avec les vitesses de prise de masse, car cette espèce est vraisemblablement plus réactive que C_2H_4.

Concernant les résultats à 2kPa, il est remarquable de constater que l'on retrouve le minimum de R de la condition (4') dans le rapport β à un peu plus de 900°C. Par ailleurs, comme pour les vitesses de prise de masse, son domaine de variation est très limité. Pour la seconde condition de dépôt à 2kPa (1'), on retrouve un comportement plus classique, tant au niveau de β que de R. Le rapport β est plus élevé que celui associé à la condition (4'), suggérant que c'est bien l'état de surface qui est à l'origine d'une cinétique apparente plus élevée pour la condition (4') que pour la condition (1'). Un minimum de β est aussi présent à 850°C pour la condition (1'), mais il est peu marqué et situé à des températures non étudiées expérimentalement.

Toujours dans l'hypothèse d'un contrôle des processus de dépôt par les radicaux carbonés, il est intéressant de comparer les énergies d'activation mesurées au rapport α=[CH_3]/[C_2H_4]. La figure 6.26 présente ce rapport pour les 6 conditions étudiées ; on y indique aussi les énergies d'activation mesurées, sauf dans le cas (4'). En effet, l'énergie d'activation n'a pas pu être mesurée, mais, étant donné le faible domaine de variation de *R* entre 800°C et 1000°C, on peut supposer qu'elle est faible.

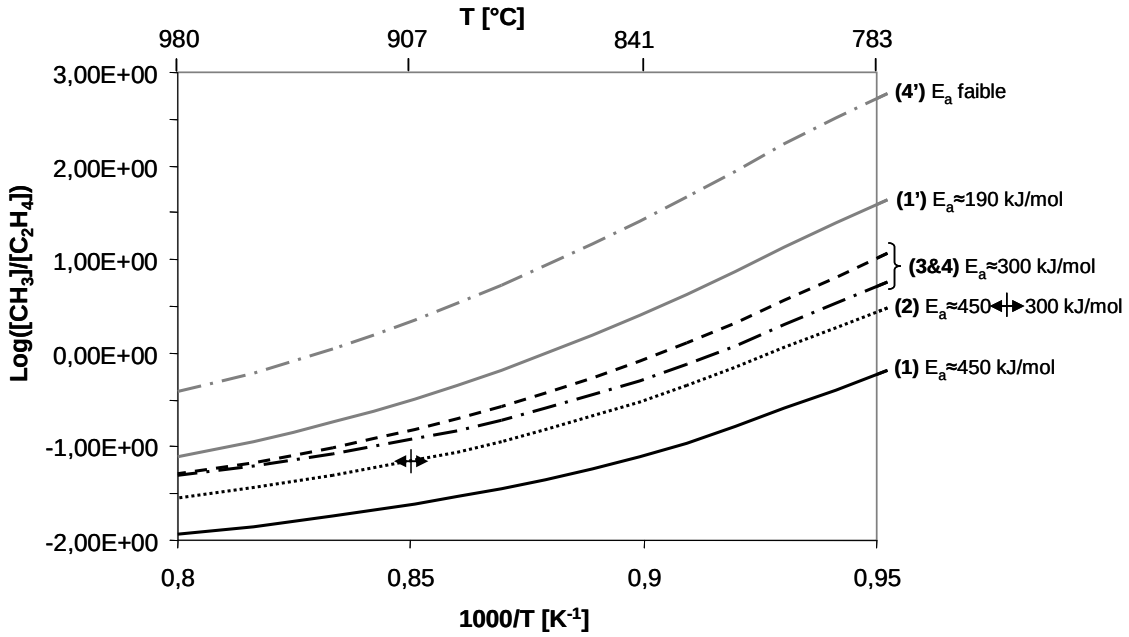


Figure 6.26 : Rapports CH_3/C_2H_4 en zone chaude pour les différentes conditions.
Légende : c.f. tableau 6.1. Energies d'activation en kJ/mol.

On remarque sur la figure 6.26 que les conditions de dépôt associées à une énergie d'activation élevée (E_a≈450kJ/mol), sont caractérisées par des rapports α faibles (condition (1), et (2) pour T>900°C). Inversement, les conditions associées à des énergies d'activation faibles sont associées à des rapports α élevés. Notamment, les deux conditions (1') et (4') à 2kPa, présentant les énergies d'activation les plus faibles, sont associées aux rapports α les plus élevés.

Les résultats que nous venons de présenter permettent donc de suggérer le rôle des principaux radicaux et espèces insaturées:

- C_2H_4 : précurseur du dépôt, associé à un mécanisme hétérogène énergétique
- CH_3 : précurseur du dépôt, associé à un mécanisme hétérogène moins énergétique
- C_2H_2 : possède probablement un rôle semblable à celui de C_2H_4, mais il est beaucoup moins présent dans les conditions étudiées
- Cl : inhibiteur du dépôt
- BCl_2, BCl : pas de rôle hétérogène apparent

Ces conclusions amènent à suggérer une forme de loi de dépôt susceptible de reproduire les résultats expérimentaux :

$$R = \frac{A^{CH_3}\exp\left(-\frac{E_a^{CH_3}}{RT}\right)[CH_3]_{ZC} + A^{C_2H_4}\exp\left(-\frac{E_a^{C_2H_4}}{RT}\right)[C_2H_4]_{ZC} + A^{C_2H_2}\exp\left(-\frac{E_a^{C_2H_2}}{RT}\right)[C_2H_2]_{ZC}}{1 + A^{Cl}\exp\left(-\frac{E_a^{Cl}}{RT}\right)[Cl]_{ZC}} \quad (6.1)$$

Cette équation nécessite la détermination de 8 inconnues (A^X et E_a^X ; X=CH_3, C_2H_2, C_2H_4 et Cl) à l'aide des valeurs expérimentales et des concentrations théoriques.

6.5 Conclusions

L'objectif de ce chapitre a été de modéliser le procédé CVD global de dépôt de carbure de bore. Nous avons étudié dans un premier temps, à la fois expérimentalement et numériquement, le profil thermique du réacteur. Nous avons montré qu'il dépendait de manière importante de la présence d'un échantillon de graphite dans le four, car celui-ci, chauffé par rayonnement, conduit à une température plus élevée de la phase gazeuse. Deux profils thermiques ont été étudiés : l'un correspond à la présence d'un échantillon graphitique dans le réacteur et l'autre à un réacteur vide. Pour une température de consigne de 1000K, un débit de 390sccm, et une pression de 12kPa, la température maximale de la zone chaude est estimée à 900K sans préforme et à 950K avec préforme.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons présenté l'étude expérimentale de la composition moléculaire de la phase gazeuse, servant de base de validation aux études théoriques. Ce type de travaux a déjà été réalisé auparavant de manière *in situ* [Berjonneau 2006, Karaman 2006]. La configuration *ex situ* utilisée nous a permis de mettre en avant des tendances plus précises, car elle s'affranchit de différents gradients influant dans les analyses *in situ*. Comme dans les travaux de Berjonneau [Berjonneau 2006], la présence d'une préforme dans la zone chaude conduit à une activation plus précoce de la transformation gazeuse de 100K (sur la température de consigne et pour les espèces BCl_3, $BHCl_2$, HCl et BCl_2CH_3). Les résultats que nous avons obtenus suggèrent que ce décalage ne concerne que les processus homogènes : la perte expérimentale homogène de bore (et de carbone) semble débuter à une température d'environ 1075K (respectivement 1125K), non influencée par la présence d'une préforme. Cette insensibilité s'explique selon nous par le fait que les processus hétérogènes débutent sur les parois du four, dont la température est indépendante de la présence d'un échantillon. Ce raisonnement indique que la consommation de CH_4 est activée par des mécanismes hétérogènes car sa décomposition est obtenue à une température similaire, avec ou sans préforme. Par ailleurs, une étude originale d'identification du MDB à partir des spectres IRTF expérimentaux a aussi été menée. Selon nous, différents arguments prouvent sa présence en sortie de réacteur. Dans ce cas, notre étude constitue la première observation expérimentale du MDB.

Dans la troisième partie nous avons utilisé les deux profils thermiques obtenus et validés pour calculer la transformation de la phase gazeuse dans le réacteur CVD sans et avec préforme fibreuse. Les résultats obtenus ont été comparés pour les espèces moléculaires majoritaires

aux analyses IRTF. La dissociation de BCl_3, très bien prévue par nos calculs, débute à une température de consigne de 1000K pour un réacteur vide. Cependant, la validation ne peut pas être poursuivie à des températures de consigne supérieures à 1100K, en raison de l'activation des mécanismes hétérogènes. Par ailleurs, l'analyse des flux réactionnels homogènes a permis de confirmer l'importance des réactions étudiées dans ce mémoire. Nos travaux ont finalement mis en évidence et quantifié:

- Cinq des neufs réactions radicalaires les plus impliquées du système B/Cl/H
- Les deux réactions d'initiation radicalaire du système B/Cl/H, qui représentent les voies majoritaires de décomposition de BCl_3 à hautes températures (T>1400K).
- Deux voies de formation du MDB, représentant 90% de la décomposition homogène de CH_4 à 1450K.

De plus, on confirme que les trois réactions moléculaires étudiées par Lengyel [Lengyel 2000], et réévaluées au niveau de théorie G3B3, sont aussi extrêmement importantes.

Les études sur le réacteur contenant une préforme fibreuse dans la zone chaude suggèrent deux phénomènes expliquant la transformation plus précoce du gaz. Nos calculs montrent que sur les 100K de décalage, 60K proviennent du chauffage de la phase gazeuse par la préforme, et les 40K restants sont imputés à un temps de séjour effectif du gaz en zone chaude augmenté par la présence de la préforme. Finalement, l'étude de la cinétique chimique associée à un mécanisme réactionnel ne comprenant que les réactions radicalaires a été réalisée. Nous avons pu montrer la coïncidence entre la température d'activation de la transformation du gaz par les voies radicalaires et la température d'activation des processus hétérogènes. Ces résultats suggèrent ainsi la contribution importante des radicaux et espèces insaturées aux mécanismes hétérogènes.

Cet aspect a été approfondi dans la dernière partie de ce chapitre. Nous avons corrélé les concentrations des principaux intermédiaires au milieu de la zone chaude (au contact de la préforme) avec les mesures de vitesse de prise de masse présentées dans les travaux de Berjonneau [Berjonneau 2006]. L'insensibilité des concentrations des radicaux borés en zone chaude aux différentes conditions semble indiquer que la cinétique de dépôt est contrôlée par les espèces carbonées. L'étude du rapport $([CH_3]_{ZC}+[C_2H_4]_{ZC}+[C_2H_2]_{ZC})/[Cl]_{ZC}$ associé aux conditions opératoires utilisées par Berjonneau a montré qu'il était un bon indicateur des vitesses de dépôt mesurées. Les résultats obtenus nous ont permis de suggérer le rôle inhibiteur du chlore, permettant ainsi d'expliquer les ordres réactionnels négatifs associés à BCl_3 et HCl [Berjonneau 2006] et l'apparition à 900°C d'un minimum de la vitesse de dépôt pour une condition particulière de fonctionnement. Par ailleurs, l'analyse du rapport $[CH_3]$

$_{ZC}/[C_2H_4]_{ZC}$ montre que les conditions associées à un rapport élevé (riche en CH_3) présentent des énergies d'activation assez faibles (environ 270kJ/mol), alors que les conditions associées à une proportion de C_2H_4 plus élevée présentent des énergies d'activation plus élevées (environ 450kJ/mol). Ces résultats nous ont permis de suggérer une loi de vitesse pour le dépôt CVD de carbure de bore (éq. 6.1).

Conclusions

Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre de la modélisation globale du dépôt chimique en phase vapeur de carbures B/C et Si/B/C dans un réacteur à parois chaudes. Notre travail s'est essentiellement focalisé sur la mise en place d'un mécanisme réactionnel en phase gaz B-C-Cl-H, et dans une moindre mesure Si-B-C-Cl-H. Ce dernier est extrêmement important dans le type de procédé étudié car il permet de prédire l'état du gaz au contact du substrat et conditionne donc les différentes caractéristiques du dépôt (cinétique de prise de masse, structure des dépôts, compositions…). La connaissance de ce mécanisme étant imprécise et incomplète au début de cette thèse, nous avons donc revisité la chimie de ces systèmes par une approche théorique.

Une étude thermodynamique de la phase gaz impliquant 49 espèces nous a permis dans un premier temps de selectionner un ensemble pertinent de réactions dans le cadre d'une modélisation du procédé CVD. Outre les molécules classiquement invoquées dans les procédés CVD/CVI des systèmes étudiés, nous avons aussi considéré des espèces moins communes pour ces applications, comme des diboranes, des carboranes, ainsi que des clusters. Les données thermodynamiques ont été calculées grâce à une approche statistique, basée sur l'énergie potentielle et l'entropie des molécules. La partie énergétique a été calculée par un code de chimie quantique (Gaussian 2003) en utilisant la méthode hybride G3B3. Pour les calculs entropiques, nous avons notamment utilisé la méthode 1DHR pour obtenir les fonctions de partition des modes de torsion. Ceci constitue une amélioration significative par rapport aux études antérieures qui traitent généralement ces modes de vibration dans l'approximation harmonique. En comparant les enthalpies de formation expérimentales et théoriques, nous avons montré que nos calculs aboutissent à des résultats théoriques parmi les plus précis pour ce type d'étude. Nous obtenons une erreur enthalpique moyenne de 1.5kcal/mol à 298K, ce qui constitue *a priori* une précision suffisante. Au-delà de la validation

des méthodes théoriques utilisées, les données thermodynamiques obtenues ont aussi permis l'étude des états d'équilibre thermodynamique en phase gaz dans des situations de CVD.

Dans le cas du dépôt de carbure de bore à partir d'un mélange $CH_4/BCl_3/H_2$, nous avons déterminé une composition à l'équilibre semblable à celles des systèmes CH_4/H_2 et BCl_3/H_2 pris séparément. Le méthane commence sa décomposition à des températures assez élevées (environ 1200K) pour former les espèces C_2H_4 et C_2H_2 ; BCl_3 se décompose à des températures plus basses (environ 700K) pour former principalement $BHCl_2$ et HCl. Les radicaux borés, dans une large mesure BCl_2 et BCl, apparaissent en quantité beaucoup plus faible. Enfin, le couplage des systèmes boré et carboné conduit à la formation de BCl_2CH_3 en quantité assez importante. Cette espèce correspond d'ailleurs au principal produit carboné du méthane à basse température.

L'étude du système $MTS/BCl_3/H_2$, associé au dépôt de carbure Si/B/C, a révélé un comportement plus complexe. Il est induit par une force thermodynamique élevée, provenant de la décomposition presque totale du MTS à l'équilibre, quelque soit la température. A basse température (T<1000K), sa décomposition conduit à la production des espèces $SiCl_4$ et CH_4 (les atomes de chlore nécessaires à la transformation sont fournis par BCl_3 qui se décompose au profit de $BHCl_2$ et BCl_2CH_3). A plus haute température, elle conduit à la production de $SiCl_2$ et C_2H_2, et le chlore libéré permet une reformation de BCl_3 (aux dépends de $BHCl_2$ et BCl_2CH_3). L'état d'équilibre des espèces radicalaires borées et carbonées insaturées est par ailleurs peu perturbé par l'ajout du MTS. Nous avons aussi remarqué qu'à basse température (T<1000K) le carborane $B_{10}C_2H_{12}$ constitue près de 2% de la masse du gaz. Sa disparition presque totale à partir de 1000K permet *a priori* d'écarter les aspects de nucléation en phase homogène dans les procédés CVD étudiés. Cependant, un plus grand nombre d'espèces intermédiaires (entre 3 et 11 atomes de bore et/ou carbone) serait à considérer pour pouvoir l'affirmer. Sur la base de ces études, nous avons suggéré les réactions supposées les plus importantes. Leur étude a constitué l'objet des chapitres 4 et 5.

Le chapitre 4 a abordé l'étude des mécanismes réactionnels du système B/Cl/H. Dans ce cadre, nous avons focalisé nos efforts sur le sous-système radicalaire B/3Cl/H, le plus important pour la chimie radicalaire borée d'après les analyses thermodynamiques. L'étude de la SEP de ce système à mis en avant un intermédiaire central, $BHCl_3$, qui peut se dissocier de trois façons différentes: (i) vers BCl_3+H, (ii) vers $BHCl_2$+Cl, ou (iii) vers BCl_2+HCl. Ces voies de réactions sont cruciales car elles permettent l'élimination d'un atome de chlore de BCl_3 à des énergies très inférieures à la voie d'abstraction directe $BCl_3+H \rightarrow BCl_2+HCl$ (gain

de près de 30%), seule réaction du système B/3Cl/H dont la vitesse de réaction était connue au début de cette thèse.

Dans un premier temps, le taux de formation de $BHCl_3$ à partir de BCl_3+H a été calculé par la théorie de l'état de transition en tenant compte de la contribution du passage de la barrière énergétique par effet tunnel. Les résultats obtenus ont montré un accord relativement bon avec les mesures expérimentales de disparition de BCl_3 dans H réalisées par Jourdain [Jourdain 1981] : les énergies d'activation sont identiques, et un facteur 3 sépare les facteurs pré exponentiels. Nous avons montré que la formation de $BHCl_3$ à 2 torr (pression de l'étude de Jourdain) est due uniquement au passage de la barrière énergétique par effet tunnel. En effet, les trajectoires réactives au sens de la mécanique classique nécessitent une stabilisation de $BHCl_3$ par une tierce espèce, processus négligeable à ces pressions pour ce mécanisme. Finalement, nous interprétons la formation de $BHCl_3$ comme l'étape cinétiquement limitante de la disparition de BCl_3 dans H, ce qui permet alors d'expliquer le taux de disparition mesuré par Jourdain. Selon nous, après être formée, $BHCl_3$ se dissocie très rapidement grâce à la réaction $BHCl_3$+H→$BHCl_2$+HCl, très favorable car impliquant une recombinaison radicalaire. Ces résultats expliquent aussi le désaccord entre les mesures de Jourdain et les taux de réaction présentés dans les études de Harris [Harris 1998] et de Zhang [Zhang 2003], dont les auteurs se basent sur la réaction d'abstraction directe pour réaliser des comparaisons.

Nous avons dans un second temps abordé les voies de dissociation de Cl et HCl depuis $BHCl_3$. L'absence de point selle au dessus des produits, les limites de l'approximation harmonique, l'existence de plusieurs coordonnées de réaction ainsi que l'embranchement de deux vallées réactionnelles sur le MEP, nous ont amenés à utiliser la théorie variationnelle de l'état de transition à coordonnée de réaction variable (VTST-VRC). Cette étude a été conduite grâce à la méthode 1DHR généralisée que nous avons mise en place. Nous avons montré que l'état de transition des réactions de dissociation de Cl et de HCl est commun et défini, pour les températures d'intérêt en CVD (T>800K), par l'intermédiaire sur le chemin d'énergie minimum à R_{BCl*}=2,4Å. Cette séparation s'est avérée correspondre à la limite de validité de l'approximation harmonique, qui a donc été utilisée pour calculer la vitesse de la réaction BCl_3+H→Produits(BCl_2+HCl/$BHCl_2$+Cl) par la théorie de l'état de transition.

Dans un troisième temps, la problématique du partage du flux réactionnel BCl_3+H→Produits entre les deux vallées de dissociation vers Cl ou HCl a été abordée. Là aussi, la méthode 1DHR généralisée a joué un rôle central et a permis d'aboutir à un coefficient de partage relativement stable entre 800 à 1300K (considéré constant dans la suite). De plus, une étude de Transition Path Sampling (utilisant de la dynamique moléculaire *ab initio*) a permis de

renforcer l'étude statistique, et de confirmer les différents types de scénario de réaction mis en avant. Les résultats obtenus montrent que le taux de réaction BCl_3+H→Produits supplante celui de la réaction BCl_3+H→$BHCl_3$ à partir d'environ 850K, ce qui est cohérent avec le changement de régime cinétique de disparition de BCl_3 dans H observé par Jourdain à 800K (de ce fait, température maximale de l'étude).

Les précédentes conclusions sur le système B/3Cl/H (localisation de l'état de transition et cœfficient de partage) ont été directement utilisées pour fournir une première évaluation des taux de réaction des voies d'addition élimination concernant les deux autres sous systèmes B/2Cl/2H et B/Cl/3H. Au final, les dix nouvelles réactions étudiées sont ajoutées à celles présentées dans l'étude de Harris permettant d'aboutir selon nous à un mécanisme réactionnel B/Cl/H complet pour les applications CVD à partir de précurseurs BCl_3/H_2, du moins tant que les molécules à plus d'un atome de bore n'entrent pas en jeu dans les processus chimiques (ce qui est suggéré par nos études thermodynamiques).

Dans le chapitre 5, le mécanisme réactionnel B/Cl/H a été complété par des réactions d'interaction avec les systèmes réactionnels C/H et Si/C/H. Nous avons en particulier focalisé notre étude sur la formation du MDB (BCl_2CH_3) qui a constitué la priorité de ce travail. Cette molécule, mise en avant pour la première fois par l'étude thermodynamique de Zeng en 2008 [Zeng 2008] comme produit principal de CH_4 dans un mélange avec BCl_3 et H_2 à l'équilibre et à basse température, n'avait pas encore fait l'objet d'études cinétiques. Quatre réactions de formation du MDB, issues de l'interaction de BCl_3 ou $BHCl_2$ avec CH_4 ou le MTS, ont été étudiées. Par ailleurs, nous avons aussi étudié la réaction BCl_2CH_3+CH_4→C_2H_6+$BHCl_2$ éventuellement capable de catalyser la production des espèces en C_2 par rapport aux voies de décomposition du méthane dans un mélange CH_4/H_2.

Enfin, l'étude théorique des réactions homogènes a été terminée par celle de la réaction BCl_3+$SiCl_3$→BCl_2+$SiCl_4$, qui apparaît d'une importance double. Tout d'abord, dans le sens direct, elle permet la formation de $SiCl_4$, produit majoritaire à l'équilibre thermodynamique à basse température à partir de $SiCl_3$, lui-même issu de la décomposition directe du MTS. D'autre part, dans le sens inverse, elle permet la première étape de déchloration du silicium pour mener à la formation de $SiCl_2$, radical majoritaire à haute température à l'équilibre thermodynamique. L'état de transition associé à la réaction présente trois fréquences propres très faibles [5cm^{-1}, 19cm^{-1}, 28cm^{-1}], caractéristiques de modes lâches. La validité de l'approximation harmonique n'étant pas assurée pour ces modes, nous l'avons dépassée grâce au modèle 1DHR généralisé. Deux estimations du taux de réaction ont été présentées, qui se distinguent par la prise en compte dans la fonction potentielle d'un couplage nul, ou au

contraire total, entre le mode de torsion à $5cm^{-1}$ et le mode de flexion à $19cm^{-1}$. Les deux lois cinétiques, réalisant *a priori* des estimations par excès et par défaut, ne sont séparées que par un facteur d'environ 1,5 ; nous avons finalement considéré la moyenne des deux comme loi cinétique de la réaction $BCl_3+SiCl_3 \rightarrow BCl_2+SiCl_4$. Par ailleurs, nous avons montré que l'utilisation de l'approximation harmonique pour traiter des modes de vibration lâches résulte en une surestimation importante du taux de réaction, de plus d'un facteur 10.

Le dernier chapitre de cette thèse concernait l'étude des cinétiques chimiques mises en jeu dans le procédé CVD du dépôt de carbure de bore. Le mécanisme réactionnel, regroupant les réactions étudiées, celles du système B/Cl/H étudiées par Harris, et celles associées à la transformation des hydrocarbures, a été utilisé avec un modèle unidimensionnel du réacteur expérimental. Après avoir caractérisé le profil thermique à associer à la modélisation (grâce à des approches théoriques et expérimentales), nous avons comparé les concentrations théoriques des principales espèces présentes en sortie de four aux mesures expérimentales que nous avons réalisées par IRTF. La décomposition de BCl_3, associée à la formation de $BHCl_2$, est très bien prévue: elle débute à une température de consigne d'environ 1000K pour un réacteur vide. Ceci constitue en pratique la seule validation possible du mécanisme réactionnel homogène grâce aux mesures IRTF, car dès 1100K les mécanismes hétérogènes s'activent.

L'analyse des flux réactionnels mis en jeu en zone chaude a permis de confirmer le rôle crucial des réactions que nous avons étudiées. En effet, nos travaux ont finalement mis en évidence et quantifié pour le système réactionnel B/C/C/H:

- Cinq des neufs réactions radicalaires les plus impliquées du système B/Cl/H
- Les deux réactions d'initiation radicalaire de décomposition de BCl_3, qui représentent aussi les voies majoritaires de décomposition à hautes températures (T>1400K).
- Deux voies de formation du MDB, représentant 90% de la décomposition homogène de CH_4 à 1450K.

De plus, les trois réactions moléculaires $BH_iCl_{3-i}+H_2 \rightarrow BH_{i+1}Cl_{2-i}+HCl$ (i=0-2) déjà étudiées par Lengyel [Lengyel 2000], et réévaluées dans nos travaux au niveau de théorie G3B3, sont aussi importantes.

La quantité non négligeable de MDB observée en sortie de réacteur dans nos simulations nous a conduits à réaliser une recherche minutieuse des pics d'absorption IR (théoriques) de cette molécule sur les spectres IRTF expérimentaux. Deux raies d'absorption de faible intensité, et coïncidant avec deux fréquences d'absorption IR théoriques, ont été mises en évidence.

L'évolution avec la température de consigne de l'absorbance associée à ces pics est en accord avec les prédictions théoriques, ce qui nous permet de conclure à la formation du MDB dans les procédés CVD/CVI étudiés.

Les travaux de cette thèse se sont terminés en examinant le lien entre les concentrations des principaux intermédiaires au milieu de la zone chaude (au contact de la préforme) et les mesures de vitesse de prise de masse présentées dans les travaux de Berjonneau [Berjonneau 2006]. L'insensibilité des concentrations des radicaux borés aux différentes conditions semblent indiquer que la cinétique de dépôt est contrôlée par les espèces carbonées. L'étude du rapport ($[CH_3]+[C_2H_4]+[C_2H_2]$)/[Cl] en zone chaude associé aux conditions opératoires utilisées par Berjonneau a montré qu'il était un bon indicateur des vitesses de dépôt mesurées. Ces résultats nous ont permis de suggérer le rôle inhibiteur du chlore, permettant ainsi d'expliquer les ordres réactionnels négatifs associés à BCl_3 et HCl [Berjonneau 2006] et l'apparition à 900°C d'un minimum de la vitesse de dépôt pour une condition particulière de fonctionnement. Par ailleurs, l'analyse du rapport $[CH_3]/[C_2H_4]$ en zone chaude montre que les conditions associées à un rapport élevé (riche en CH_3) présentent des énergies d'activation assez faibles (environ 270kJ/mol), alors que les conditions associées à une proportion de C_2H_4 élevée présentent des énergies d'activation plus fortes (environ 450kJ/mol). Nous avons finalement suggéré une loi de vitesse pour le dépôt CVD de carbure de bore. Elle met en jeu les concentrations en zone chaude des espèces CH_3, C_2H_4, C_2H_2 et Cl ; les espèces carbonées comme précurseurs du dépôt, et le chlore comme inhibiteur. Cette loi de cinétique de dépôt, dont il reste 8 constantes à déterminer grâce aux mesures expérimentales, ne met en jeu que les concentrations des espèces en zone chaude, et est donc indépendante du dispositif CVD utilisé. La loi est *a priori* susceptible de couvrir un domaine de conditions expérimentales relativement vaste, dans la limite d'un contrôle des processus de dépôts par les réactions chimiques (toujours choisie pour l'élaboration des composites thermostruturaux).

Outre l'apport sur la compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans les systèmes B/C/Cl/H et Si/B/C/Cl/H, nos travaux se sont en parallèle intéressés au traitement théorique des modes de mouvement lâches. Ceux-ci sont cruciaux aussi bien pour calculer les données thermodynamiques des molécules possédant des modes de torsion, que pour appréhender les aspects entropiques mis en jeu lors de réactions de dissociation. Les méthodes utilisées dans nos travaux se basent sur l'hypothèse de modes de vibration séparables, chacun d'eux pouvant être caractérisé grâce à différentes approches : l'approximation harmonique, la méthode de Pitzer et Gwinn, la méthode 1DHR récemment décrite dans les travaux de

Pfaendtner [Pfaendtner 2007], ou par la méthode 1DHR généralisée. Cette dernière méthodologie, que nous avons mise en place, permet de généraliser la méthode 1DHR à tout type de mode de rotation interne 1D. Elle se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire (par la méthode FGH1D) à partir d'une description énergétique (obtenue dans nos travaux de manière *ab initio*), et d'un calcul rigoureux de la fonction cinétique par une méthode numérique originale que nous avons explicitée au chapitre 2. L'intérêt de cette démarche a pu être confirmé tout au long de cette thèse, elle a en effet constitué la clé de l'essentiel des études cinétiques du chapitre 4 et 5. Par ailleurs sa validité a aussi pu être vérifiée à de nombreuses reprises et de différentes manières: (i) par comparaison avec l'approximation harmonique pour les modes de vibration liés, (ii) par comparaison avec les méthodes de Pitzer et Gwinn et 1DHR pour les modes de torsion, et (iii) en vérifiant sa convergence à des caractéristiques de modes de rotations libres pour des températures élevées vis-à-vis des barrières de rotation. Cette méthode a aussi permis de réaliser une démarche VRC 2D, permettant d'identifier la coordonnée de réaction d'une dissociation à partir d'une étude restreinte à un plan particulier. Dans le cas de l'étude de la réaction BCl_3+H→$BHCl_2$+Cl, nous avons montré que elle était bien adaptée car elle permet de retrouver les résultats issus de l'approximation harmonique à faible séparation, et ceux de la théorie FTST (spécifique à l'étude des complexes lâches) aux grandes séparations. La transformation des modes de mouvement entre ces deux limites parait cohérente, et nous n'avons par ailleurs pas identifié d'autre étude de ce type (basée sur une approximation de mode séparable) présentant un modèle *ab initio* rendant compte de ces transitions. Des approches plus rigoureuses à partir de traitements couplés existent, mais elles nécessitent la détermination d'une PES multidimensionnelle, qui limite souvent l'utilisation de ces approches. De notre point de vue, les méthodes 1DHR généralisé et VRC 2D sont de bon compromis entre précision et temps nécessaire à l'obtention des PES.

Ces traitements nous ont amené à élaborer un programme informatique permettant de calculer les différentes grandeurs statistiques (thermodynamiques et cinétiques) dans un cadre commun. A partir des densités d'états des différents modes, le calcul des données thermodynamiques et des taux de réaction bimoléculaire est réalisé grâce à la statistique de Maxwell Boltzmann. Pour le traitement des réactions unimoléculaires, nous avons aussi implanté l'hypothèse de collision forte de la théorie RRKM. En outre, notre programme incorpore aussi de nombreux outils facilitant l'étude et l'interprétation des résultats issus de codes de chimie quantique *ab initio* (automatisés vis-à-vis de Gaussian). Nous pouvons citer par exemple l'étude des Z-Matrices, l'étude des PES (1D,2D ou 3D), la gestion des bases de

données bibliographique (aux formats NASA et Cantera) ou la représentation des diagrammes d'énergie libre par sous système. Le type de programmation utilisé (C++ orienté objet), ainsi que les nombreuses classes développées (plus de 60), permettent à ce programme d'être facilement complété.

Perspectives

Suivant les capacités de prédiction souhaitées, la modélisation des procédés d'élaboration par CVD ou CVI de carbures B-C ou Si-B-C peut être atteinte à plus ou moins long terme. Dans tous les cas, et dans un premier temps, il est nécessaire de terminer l'étude des réactions chimiques homogènes.

Dans le système B-C-Cl-H, nous avons mis en avant une dizaine de réactions entre espèces carbonées et borées que nous pensons influentes et qui ne sont pas abordées dans la littérature. Les réactions de déshydrogénation par BCl_2 du méthane et des espèces en C_2 sont probablement les plus importantes à considérer étant donné le rôle crucial des espèces CH_3, C_2H_2 et C_2H_4 dans les mécanismes hétérogènes. Pour le cas de la réaction $BCl_2+CH_4 \rightarrow BHCl_2+CH_3$, un état de transition très similaire à celui de la réaction $BCl_2+SiCl_4 \rightarrow BCl_3+SiCl_3$ est à prévoir, il présentera 3 modes de vibration lâches à traiter spécifiquement. Il serait également important d'étudier les réactions mettant en jeu le MDB, dont la concentration à l'équilibre thermodynamique est très sensible à la formation des phases solides [Zeng 2008]. Nous avons suggéré dans nos travaux d'étudier sa décomposition unimoléculaire, ainsi que ses réactions avec les radicaux CH_3, BCl_2, H, Cl. Concernant le mécanisme réactionnel homogène Si-B-C-Cl-H, les réactions supplémentaires que nous avons suggérées sont en nombre assez réduit (5). Elles sont issues de l'interaction des espèces siliciées et borées. Nous les avons sélectionnées en négligeant la formation des silylboranes et des espèces de plus d'un atome de silicium. Il serait toutefois important d'examiner ces hypothèses par le biais d'études thermodynamiques homogènes. A notre connaissance, aucune étude de ce type n'a déjà été réalisée. Par ailleurs, une campagne expérimentale de mesures de spectres IRTF dans un procédé CVD serait aussi importante à réaliser afin de valider le mécanisme réactionnel.

La mise en place d'un mécanisme chimique hétérogène constitue la suite de ces travaux. Dans le cas le plus simple, où seul un modèle de cinétique de prise de masse est souhaité, nous avons vu que nos résultats permettent d'espérer une formulation à court terme dans le cas du carbure de bore. La méthodologie utilisée dans cette thèse pourra aussi être appliquée au dépôt de carbures Si-B-C ; cependant, les mécanismes hétérogènes paraissent plus complexes à appréhender (ce que suggèrent par les études thermodynamiques et expérimentales). L'identification des espèces-clé et de leur influence sera certainement aidée par des analyses thermodynamiques en considérant les phases solides en plus de la phase gaz. A moyen et long terme, des mécanismes réactionnels hétérogènes plus précis et de capacités prédictives plus complètes (composition, microstructure…) pourront être envisagés. Les processus élémentaires mis en jeu devront alors être étudiés de manière plus fine, par exemple à l'aide de calculs de chimie quantique. Dans ce cadre, une difficulté majeure est à prévoir car, comme nous l'avons mentionné en introduction, les structures atomiques associées aux solides borés sont soit des cristaux très complexes soit amorphes. Leur détermination constitue une étape préliminaire indispensable. Différents outils théoriques (dynamique moléculaire principalement) et expérimentaux (MET, AFM, STM) peuvent servir à ce travail.

Une fois les mécanismes réactionnels homogènes et hétérogènes identifiés, la modélisation du procédé CVD ne pose plus de difficultés théoriques: elle est réalisée en couplant les mécanismes réactionnels à l'écoulement des gaz grâce à des codes CFD. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes restreints à un écoulement considéré unidimensionnel. Des modélisations 2D axisymétriques ou 3D sont cependant plus adaptées, surtout vis-à-vis des réacteurs industriels qui possèdent un diamètre important. Dans ce type de modélisation des difficultés d'ordre numérique peuvent intervenir car les calculs CFD sont longs à converger lorsque beaucoup d'espèces interviennent. Différentes méthodes de réduction du nombre d'espèces sont possibles; celles basées sur un repro-model [Dunker 1986, Lowe 2000, Büki 2002] semblent être plébiscitées [Büki 2002].

A plus long terme, les perspectives s'inscrivent dans la modélisation du procédé CVI. Dans ce cas, l'utilisation d'un substrat poreux est à l'origine de difficultés supplémentaires majeures dans la modélisation (diffusion complexe des gaz, réactivité hétérogène importante, évolution des surfaces de dépôts au cours de l'élaboration [Vignoles 2004, Vignoles 2006]). Des approches multi échelles, faisant appel en particulier à des méthodes d'homogénéisation, permettent de tenir compte de la complexité des renforts industriels qui sont structurés à différentes échelles. Des outils sont d'ores et déjà présents au LCTS pour aborder ces

problématiques, mais la modélisation globale du procédé CVI reste un travail délicat à réaliser.

Concernant les calculs théoriques des données thermodynamiques et cinétiques, différentes perspectives sont aussi envisageables. Pour le calcul de l'énergie électronique, réalisé dans nos travaux par des codes de chimie quantique, nous avons vu au chapitre 2 que de nouvelles méthodes (W4, HEAT) permettent *a priori* d'obtenir des résultats plus précis que la méthode G3B3. Il pourrait donc être envisageable d'utiliser ces méthodes pour recalculer l'énergie électronique des molécules et états de transition considérés dans nos travaux. En ce qui concerne les calculs de densités d'états moléculaires et de taux de réaction, différentes extensions au programme que nous avons développé sont envisageables. Il serait notamment intéressant de généraliser la méthode 1DHRg à deux dimensions. Cela permettrait de traiter de manière plus précise le cas des complexes lâches (généralement impliqués dans les dissociations), tout en conservant la description précise d'une surface d'énergie potentielle *ab initio*. Des traitements couplés de dimension plus élevée sont aussi possibles, mais ils se réalisent en pratique à partir d'une description analytique du champ d'énergie potentielle. Par ailleurs, il serait intéressant de dépasser l'hypothèse de collisions fortes utilisées pour le cas des dissociations. Cela permettrait des calculs plus rigoureux, en conservant les avantages des approches intégrées à notre programme. Les difficultés sont à ce niveau essentiellement d'ordre numérique: elles sont reliées à la résolution d'un système d'un grand nombre d'équations différentielles du premier ordre.

Annexe A: Données énergétiques, géométriques et fréquentielles

On rassemble dans cette annexe l'ensemble des données énergétiques, géométriques et fréquentielles des molécules étudiées. L'énergie électronique a été calculée au niveau G3B3, à l'exception des trois dernières espèces (B_9Cl_9, $B_{12}Cl_{12}$, $B_{12}H_6Cl_6$) pour lesquelles nous avons utilisé la méthode B3Lyp/6-31G(d,p).

On indique entre parenthèses la dégénérescence du mode impliqué (pour les vibrations ou les rotations d'ensemble). Les fréquences de vibration correspondantes à des modes de rotation interne sont mises entre crochets, les lettres indiquées référent aux spécifications données en fin de tableau.

Le premier tableau présente les espèces stables, le second les états de transition.

Molécule Nombre de symétrie	Energie (+ZPE) ZPE [hartree]	Z-matrice [Å,°]	Fréquences propres [cm^{-1}]	Moments d'inertie principaux [amu]
H 1	-0,501087 0,0			
H_2 2	-1,167486 0,010133	H H 1 0.74	4447	0,99 (2)
Cl 1	-459,992744 0,0			
HCl 1	-460,656125 0,006406	H Cl 1 1.29	2948	5,79 (2)
B 1	-24,643219 0,0			
BH 1	-25,275981 0,005110	B H 1 1.25	2336	5,11 (2)
BH_2 2	-25.901699 0,013993	B H 1 1.19 H 1 1.19 2 127.865	1022; 2608; 2767	1,67; 8,27; 9,94
BH_3 6	-26,567898 0,02544	B H 1 1.19 H 1 1.19 2 120 H 1 1.19 2 120 3 180	1160; 1213 (2) 2593; 2725 (2)	7,69 (2); 15,39
BCl 1	-484,829577 0,001765	B Cl 1 1.75	807	91,02 (2)
BHCl 1	-485,4261 0,009672	B H 1 1.19 Cl 1 1.73 2 122.5	838; 918; 2665	3,09; 103,67; 106,76

Molécule (suite) Nombre de symétrie	Energie (+ZPE) ZPE [hartree]	Z-matrice [Å,°]	Fréquences propres [cm^{-1}]	Moments d'inertie principaux [amu]
BH_2Cl 2	-486,091043 0,020505	B H 1 1.19 H 1 1.19 2 124 Cl 1 1.75 2 118 3 180	820; 884; 1004; 1242; 2655; 2768;	7,93; 116,43; 124,35
BCl_2 2	-944,945426 0,004251	B Cl 1 1.74 Cl 1 1.74 2 125	286; 693; 963	21,76; 595,79; 617,56
$BHCl_2$ 2	-945,611373 0,014373	B H 1 1.18 Cl 1 1.75 2 119.4 Cl 1 1.75 2 119.4 3 180.0	294; 732; 785; 898; 1115; 2744	38,34; 580,18; 618,52
BCl_3 6	-1405,126413 0,007314	B Cl 1 1.75 Cl 1 1.75 2 120 Cl 1 1.75 2 120 3 180	260,00 (2); 453; 471; 949 (2)	575,45; 575,45; 1150,90
B_2H_4 4	-51,967538 0,037359	B H 1 1.2 H 1 1.2 2 115 B 1 1.64 2 122 3 -180 H 4 1.2 1 122 2 90 H 4 1.2 1 122 2 -90	406 (2); 548; 873; 999 (2); 1153; 1217; 2581; 2602; 2646(2)	14,84; 91,07; 91,08
B_2H_5 2	-52,536899 0,047507	B H 1 1.33 H 1 1.19 2 111 H 1 1.19 2 111 3 147 B 1 1.77 2 48.3 3 -106 H 5 1.19 1 115.7 2 96.3 H 5 1.19 1 115.7 2 -96.3	203; 443; 673; 787; 892; 924; 1026: 1133; 1167; 1717; 1906; 2643; 2657; 2763; 2781	14,84; 91,07; 91,08
B_2H_6 4	-53,194521 0,060978	B H 1 1.31 H 1 1.19 2 109.1 H 1 1.19 2 109.1 3 -135 B 1 1.77 2 47.8 3 112.4 H 1 1.31 2 95 3 112 H 5 1.19 1 119 2 90 H 5 1.19 1 119 2 -90	353; 798; 851; 888; 946; 976; 999; 1053; 1205; 1210; 1732; 1865; 2022; 2205; 2640; 2653; 2732; 2745;	22,45; 99,16; 107,90
B_2Cl_4 4	-1890,051807 0,012581	B Cl 1 1.76 Cl 1 1.76 2 120.1 B 1 1.69 2 119.9 3 180.0 Cl 4 1.76 1 120.1 2 80 Cl 4 1.76 1 120.1 2 -0.0	[22 - a] ; 99 (2); 174; 294; 403; 493 (2) 726; 907 (2); 1131,9	1152,88; 2131,05; 2132,73
B_2HCl_4 2	-1890,592687 0,020994	B H 1 1.36 Cl 1 1.76 2 111 Cl 1 1.76 2 111 3 -139 B 1 1.76 2 49.5 3 110 Cl 5 1.76 1 118.9 2 94 Cl 5 1.76 1 118.8 2 -94	60; 125; 183; 242; 283; 297; 380; 409; 686; 916; 918; 949; 1014; 1299; 1832	1186,76; 1565,38; 2740,76
$B_2H_2Cl_4$ 4	-1891,225759 0,032476	B H 1 1.34 Cl 1 1.78 2 109.7 Cl 1 1.78 2 109.6 3 225.1 B 1 1.82 2 47.0 3 112.5 H 5 1.34 1 47.0 2 179.9 Cl 5 1.78 6 109.6 1 112.6 Cl 5 1.78 6 109.7 7 134.8	91; 106; 184; 269; 280; 328; 389; 407; 673; 898; 927; 930; 1014; 1091; 1524; 1599; 1974; 2159	1199,13; 1667,78; 2853,10
B_2Cl_5 2	-2350,093457 0,013154	B Cl 1 2.01 Cl 1 1.76 2 113.9 Cl 1 1.76 2 113.9 3 -143 B 1 1.92 2 61.4 3 108 Cl 5 1.76 1 116.4 2 -104 Cl 5 1.76 1 116.4 2 104	75; 111; 150; 154; 212; 235; 237; 280; 377; 391; 470; 645; 804; 923; 941; 1131	1631.66; 2048.4; 2760.50

Molécule (suite) Nombre de symétrie	Energie (+ZPE) ZPE [hartree]	Z-matrice [Å,°]	Fréquences propres [cm^{-1}]	Moments d'inertie principaux [amu]
B_2Cl_6 4	-2810,23102 0,014485	B Cl 1 2.01 Cl 1 1.78 2 110.6 Cl 1 1.78 2 110.6 3 -134 B 1 2.8 2 46.1 3 112 Cl 1 2.01 2 92.2 3 112 Cl 5 1.78 1 120.4 2 90 Cl 5 1.78 1 -120.4 2 90	18; 86; 112; 150; 194; 195; 212; 241; 281; 325; 326; 368; 376; 571; 627; 726; 894; 911; 1131	1699.7; 3323.6; 3975.8
C	-37,828452 0			
CH_3 6	-39,793618 0,028641	C H 1 1.08 H 1 1.08 2 120.0 H 1 1.08 2 119.9 3 180.1	453; 1430; 1431; 3143; 3318; 3318	6,33; 6,33; 12,66
CH_4 12	-40,458275 0,043415	C H 1 1.09 H 1 1.09 2 109.3 H 1 1.09 2 109.5 3 119.9 H 1 1.09 2 109.5 3 -119.9	1373 (3); 1592 (2); 3053; 3162 (2); 3164	11,46; 11,47; 11,48
CH_3Cl 3	-499,915192 0,0366	C H 1 1.09 H 1 1.09 2 110.3 H 1 1.09 2 110.4 3 122.3 Cl 1 1.8 2 108.5 3 -118.8	721; 1044; 1045; 1414; 1510 (2); 3096; 3194; 3196	11,53; 138,43; 138,43
$CHCl_3$ 3	-1418,83335 0,019164	C H 1 1.09 Cl 1 1.79 2 107.6 Cl 1 1.79 2 107.5 3 120. Cl 1 1.79 2 107.5 3 -120.	721; 1045 (2); 1414; 1510 (2); 3096; 3194; 3197	563,88; 565,01; 1089,07
CCl_4 12	-1878,288593 0,008934	C Cl 1 1.79 Cl 1 1.79 2 109.5 Cl 1 1.79 2 109.5 3 120 Cl 1 1.79 2 109.5 3 -120	218 (2); 315(3); 451; 748 (2); 750	1069,85; 1070,35; 1070,54
$BHClCH_3$ 1	-525,383747 0,048187	B C 1 1.56 H 1 1.19 2 122.7 Cl 1 1.77 2 121.9 3 180 H 2 1.10 1 109.3 3 57.19 H 2 1.10 5 105.0 1 117.1 H 2 1.09 6 108.8 1 126.4	[66 – b]; 323; 640; 677; 900; 941; 1036; 1178; 1370; 1487; 1488; 2681; 3026; 3071; 3140	42,73; 359,26; 391,01
BCl_2CH_2 2	-984,25181 0,029438	B C 1 1.52 Cl 1 1.77 2 120.6 Cl 1 1.77 2 120.5 3 180.0 H 2 1.09 1 122.2 3 0.0 H 2 1.09 5 115.59 1 180.0	[272 - c]; 280; 285; 425; 552; 767; 777; 1020; 1188; 1478; 3162; 3251	271,90; 586,56; 858,46
BCl_2CH_3 1	-984,904438 0,041483	B C 1 1.56 Cl 1 1.77 2 121.1 Cl 1 1.77 2 121.1 3 177.9 H 2 1.09 1 112.5 3 28.5 H 2 1.10 5 106.8 1 118.5 H 2 1.09 6 106.8 1 121.3	[44 - d]; 276; 288; 396; 538; 786; 862; 1035; 1095; 1379; 1481; 1496; 3033; 3105; 3145	302,65; 583,21; 874,78
BCl_2CH_2Cl 1	-1444,361555 0,033574	B C 1 1.58 Cl 1 1.77 2 116.2 Cl 1 1.75 2 124.5 3 180.0 H 2 1.09 1 109.4 3 58.3 H 2 1.09 5 106.3 1 117.9 Cl 2 1.80 6 107.3 1 127.3	[49 - e]; 146; 245; 332; 365; 553; 739;; 787; 936; 1088; 1164; 1291; 1454; 3075; 3120	518,56; 1311,27; 1818,77
BCl_2CHCl_2 1	-1903,821921 0,024896	B C 1 1.59 Cl 1 1.75 2 117.7 Cl 1 1.74 2 121.9 3 181.1 Cl 2 1.80 1 112.9 3 226.1 Cl 2 1.81 5 112.3 1 119.8 H 2 1.09 6 105.9 1 120.4	[17 – f]; 121; 152; 200; 287; 363; 502; 586; 683; 724; 948; 1104; 1244; 1273; 3171	1113,29; 1798,24; 2034,17
C_2H_2 2	-77,278695 0,025575	C H 1 1.09 H 1 1.09 2 120.4 C 1 1.33 2 120.4 3 180	535 (2); 775 (2); 2088; 3440; 3541	51,16 (2)

Molécule (suite) Nombre de symétrie	Energie (+ZPE) ZPE [hartree]	Z-matrice [Å,°]	Fréquences propres [cm^{-1}]	Moments d'inertie principaux [amu]
C_2H_3 1	-77,835186 0,035264	C H 1 1.10 H 1 1.09 2 115.6 C 1 1.31 2 122.1 3 180 H 4 1.08 1 137.5 3 180	728; 813; 922; 1072; 1416; 1672; 3071; 3168; 3257	7,6918 55,6004 63,2922
C_2H_4 2	-78,509294 0,049785	C H 1 1.09 H 1 1.09 2 120.4 C 1 1.33 2 120.4 3 180 H 4 1.09 1 120.4 3 180 H 4 1.09 1 120.4 3 0	852; 945; 954; 1070; 1258; 1382; 1463; 1700; 3143; 3158; 3239; 3266	12,70; 59,22; 71,92
C_2H_5 1	-79,065689 0,057265	C C 1 1.49 H 1 1.10 2 111.8 H 1 1.11 2 112.1 3 -119.4 H 1 1.10 2 111.8 3 121.3 H 2 1.09 1 120.9 3 204.3 H 2 1.09 1 120.9 6 -169.9	[122 - g]; 457; 818; 994; 1074; 1207; 1429; 1492; 1510; 1514; 2965; 3058; 3102; 3168; 3265	17,47; 79,69; 85,94
C_2H_6 6	-79,724864 0,072226	C C 1 1.53 H 1 1.10 2 111.4 H 1 1.10 2 111.4 3 -120 H 1 1.10 2 111.4 3 120 H 2 1.10 1 111.4 3 180 H 2 1.10 1 111.4 6 -120 H 2 1.10 1 111.4 6 120	[312 – h]; 831(2); 1010; 1235 (2); 1432; 1453; 1531 (2); 1537 (2); 3048(2); 3099 (2); 3123 (2)	22,50705 90,71825 90,71825
$B_{10}C_2H_{12}$ 1	-331,807711 0,170414	B C 1 1.72 B 1 2.88 2 85.22 C 1 1.72 2 56.54 3 66.6 B 1 3.40 2 53.42 3 0.1 B 1 2.91 2 32.23 3 5.1 B 1 2.89 2 67.93 3 32.5 B 1 2.89 2 31.96 3 -35.4 B 1 2.88 2 67.8 3 -32.7 B 1 1.78 2 103.75 3 31.1 B 1 1.76 2 104.1 3 -31.2 B 1 1.78 2 58.0 3 -71.9 H 1 3.93 2 73.0 3 -40.9 H 1 3.89 2 72.9 3 42.8 H 1 2.6 2 122.3 3 48.38 H 1 1.18 2 117.9 3 173.0 H 1 3.93 2 94.5 3 0.3 H 1 3.89 2 26.9 3 -54.9 H 1 4.59 2 53.1 3 0.28 H 1 2.39 2 24.1 3 173.9 H 1 2.55 2 67.9 3 -96.8 H 1 3.87 2 28.6 3 57.5 H 1 2.57 2 124.3 3 -45. H 1 2.39 2 66.3 3 91.8	455;459; 518; 522; 546; 568; 575; 583; 590; 601; 634; 668; 672; 689; 719; 727; 730; 732; 749; 751; 753; 756; 768; 773; 779; 781; 783; 794; 798; 806; 881; 900; 905; 925; 936; 937; 941; 948; 949; 952; 958; 959; 962; 962; 963; 985; 1011; 1014; 1042; 1069; 1111; 1172; 1182; 1252; 2698; 2700; 2706; 2710; 2722; 2723; 2729; 2731; 2748; 2751; 3237; 3241	1108 1119 1135
Si	-289,22301 0			
SiH_3 3	-291,066433 0,020427	Si H 1 1.49 H 1 1.49 2 110.8 H 1 1.49 2 110.8 3 123.4	768; 933; 933; 2205; 2248; 2249	12,90228 12,9047 21,6377
SiH_4 12	-291,711254 0,03	Si H 1 1.49 H 1 1.49 2 109.5 H 1 1.49 2 109.5 3 120. H 1 1.49 2 109.5 3 -120.	916 (3); 974 (2); 2251; 2264 (3)	21,19 (3)
SiCl 1	-749,376237 0,00111	Si Cl 1 2.10	507	245,6 (2)
SiHCl 1	-749,992551 0,007359	Si Cl 1 2.11 H 1 1.53 2 94.8	502; 818; 2043	8,05; 253,52; 261,58
$SiCl_2$ 2	-1209,532689 0,002597	Si Cl 1 2.11 Cl 1 2.11 2 102	191; 496; 500	125; 673.9; 798.63

Molécule (suite) Nombre de symétrie	Energie (+ZPE) ZPE [hartree]	Z-matrice [Å,°]	Fréquences propres [cm^{-1}]	Moments d'inertie principaux [amu]
SiH_2Cl_2 2	-1210,750923 0,01979	Si Cl 1 2.07 Cl 1 2.07 2 110.8 H 1 1.48 2 108.3 3 118.6 H 1 1.48 2 108.3 3 -118.6	184; 513; 577; 595; 715; 892; 959; 2297; 2315	128,34; 733,01; 839,57
$SiCl_3$ 3	-1669,626881 0,004683	Si Cl 1 2.07 Cl 1 2.07 2 109.5 Cl 1 2.07 2 109.5 3 120.2	160 (2); 234; 453; 565 (2)	754 (2); 1434,38
$SiHCl_3$ 3	-1670,273641 0,013604	Si Cl 1 2.06 Cl 1 2.06 2 109.8 Cl 1 2.06 2 109.8 3 120.6 H 1 1.47 2 109.2 3 -119.7	172 (2); 249; 482; 589 (2); 813 (2); 2336	755,62; 756,10; 1410,93
$SiCl_4$ 12	-2129,794631 0,006968	Si Cl 1 2.05 Cl 1 2.05 2 109.5 Cl 1 2.05 2 109.5 3 120. Cl 1 2.05 2 109.5 3 -120.	145 (2); 219 (3); 408; 610 (3)	1395,77; 1395,79; 1395,82
CH_3SiCl_3 3	-1709,569627 0,041172	C H 1 1.09 H 1 1.09 2 108.8 H 1 1.09 2 108.8 3 241.5 Si 1 1.86 2 110.2 3 120.7 Cl 5 2.07 1 110.6 2 59.852 Cl 5 2.07 6 108.4 1 121.3 Cl 5 2.07 6 108.4 7 117.5	154 (2); [167 - i]; 218(2); 231; 436; 571(2); 747;842 (2); 1321; 1464 (2); 3057; 3148 (2)	1051,92; 1052,73; 1414,17
B3Lyp/6-31G(d,p)				
B_9Cl_9 1	-4365,798591 0,052451	B B 1 2.76 B 1 2.06 2 41.5 B 1 1.76 2 38.4 3 90.1 B 1 1.76 2 75.3 3 -51.9 B 1 2.87 2 36.4 3 -128.2 B 1 1.83 2 48.5 3 -180.1 B 1 2.76 2 38.7 3 -66.6 B 1 1.83 2 70.7 3 -113.5 Cl 1 3.22 2 72.4 3 168.5 Cl 1 3.15 2 100.1 3 -45.5 Cl 1 4.45 2 46. 3 -61.7 Cl 1 4.45 2 8. 3 86.9 Cl 1 4.53 2 43.2 3 -134.7 Cl 1 3.15 2 64.1 3 90.1 Cl 1 1.77 2 159.5 3 93.1 Cl 1 3.22 2 96.1 3 -118.4 Cl 1 3.55 2 59.9 3 11.6	56; 57; 99; 103; 104; 112 (2); 114; 119 (3); 124; 142; 148 (2); 277; 285 (2); 308 (2); 317; 398; 429; 430 (2); 433; 527; 547; 550; 558 (2); 628; 630; 642; 685; 735; 737; 766 (2); 941; 942; 964; 1001(2); 1020; 1042 (2); 1139	8555.46; 8555.75; 8729.09
$B_{12}Cl_{12}$ 1	-5821,076491 0,070469	B B 1 1.86 B 1 2.94 2 90.0 B 1 1.86 2 55.4 3 -70.7 B 1 3.48 2 57.8 3 0. B 1 3.02 2 35.6 3 -28.0 B 1 2.94 2 71.7 3 -32.4 B 1 2.94 2 37.6 3 34.9 B 1 2.94 2 74.2 3 30.6 B 1 1.86 2 104.9 3 -34.9 B 1 1.73 2 110.5 3 30.6 B 1 1.86 2 60.0 3 68.7 Cl 1 4.53 2 80.9 3 41.1 Cl 1 4.56 2 77.4 3 -42.5 Cl 1 3.14 2 128.1 3 -54.8 Cl 1 1.77 2 120.3 3 -178.6 Cl 1 4.53 2 102.3 3 -0.9 Cl 1 4.56 2 33.7 3 53.2 Cl 1 5.25 2 58.5 3 0.5 Cl 1 3.18 2 27.8 3 177.4 Cl 1 3.14 2 74.2 3 96.4 Cl 1 4.61 2 29.8 3 -47.1 Cl 1 3.06 2 134.7 3 50.6 Cl 1 3.18 2 69.0 3 -98.3	103 (2); 110; 111 (2); 117 (3); 131 (3); 133; 134 (2); 135 (3); 138; 158; 159 (2); 261 (3); 274; 275; 295; 316; 317 (2); 423; 424 (2); 480; 482; 483; 516; 518 (2); 538 (2); 539; 545; 546; 672 (2); 673; 697; 698 (2); 701; 702; 721; 738; 906; 909; 910; 927; 931; 932; 1018; 1019 1021,0988 445,8254 1021,3716 450,4279 1022,6019 449,2835 1060,262 0	13240,07; 13240,17; 13240,74

Molécule (suite) Nombre de symétrie	Energie (+ZPE) ZPE [hartree]	Z-matrice [Å,°]	Fréquences propres [cm^{-1}]	Moments d'inertie principaux [amu]
$B_{12}H_6Cl_6$ Chlore polaire 1	-3063,235094 0,118910	B B 1 1.75 B 1 2.98 2 90.5 B 1 1.75 2 67.4 3 -67.3 B 1 3.45 2 59.9 3 0 B 1 2.95 2 39.3 3 -32. B 1 2.91 2 74.0 3 -32. B 1 2.91 2 33.9 3 27.6 B 1 2.98 2 69.3 3 32.3 B 1 1.85 2 111.8 3 -26. B 1 1.8 2 108.1 3 35.3 B 1 1.85 2 60. 3 67.6 Cl 1 4.59 2 75.2 3 42.7 H 1 3.96 2 79.4 3 -39.5 H 1 2.67 2 130.6 3 -39.9 H 1 1.18 2 121.9 3 178.4 Cl 1 4.59 2 101.9 3 0.9 H 1 3.96 2 29.1 3 42.4 H 1 4.63 2 59.5 3 -0.4 Cl 1 3.07 2 29.5 3 -177.4 H 1 2.67 2 68.1 3 90.6 Cl 1 4.53 2 34.7 3 -51.5 Cl 1 3.15 2 129.3 3 55.8 Cl 1 3.07 2 79.8 3 -95.3	97 (2); 110; 111; 115; 117; 129; 152 (2); 245; 250; 251; 290; 309; 310; 358; 359; 414; 482 (2); 485; 492; 496; 500; 530; 542; 543; 607 (2); 644; 656; 658; 660 (2); 662; 690; 743; 793; 794; 816; 820; 822; 840; 843; 853; 856; 874; 884; 922; 924; 926; 943; 944; 949; 973; 975; 1004; 1005; 1031; 1031; 2719; 2721 (2); 2724 (2); 2727	4780,72; 8385,81; 8388,49
$B_{12}H_6Cl_6$ Hydrogène polaire 1	-3063,234532 0,117300	B B 1 1.79 B 1 2.96 2 91.1 B 1 1.79 2 58.5 3 -70.8 B 1 3.43 2 59.7 3 0 B 1 2.87 2 35.2 3 -33.5 B 1 2.89 2 71.3 3 -33.5 B 1 2.89 2 35.9 3 30.9 B 1 2.96 2 74.4 3 30.4 B 1 1.84 2 109.4 3 -30.2 B 1 1.92 2 108.7 3 30.1 B 1 1.84 2 64.1 3 66 H 1 4.03 2 77.6 3 38.3 Cl 1 4.49 2 77.9 3 -43.8 Cl 1 3.15 2 131.8 3 -51.1 Cl 1 1.77 2 122.5 3 178.4 H 1 4.03 2 99.2 3 -1.7 Cl 1 4.49 2 31.6 3 50.9 Cl 1 5.19 2 58.9 3 -0.6 H 1 2.59 2 23.4 3 173.4 Cl 1 3.15 2 75.5 3 94.1 H 1 3.96 2 31.6 3 -46.3 H 1 2.69 2 127.6 3 44.6 H 1 2.59 2 70.6 3 -93.1	98; 99; 103; 113; 114; 118; 131; 132 (2); 182; 211; 213; 265; 266; 289; 309; 318; 373; 376; 393 (2); 453 (2); 490; 512; 557; 563 (2); 568 (2); 701 (2); 729; 731; 748; 755; 774; 778 (2); 780; 783; 784; 842; 846; 875 (2); 896; 897; 921; 922 (2); 931; 939; 940; 974; 978; 985; 989; 990; 1019; 2717(4); 2724; 2725	5827,68; 5835,02; 9663,78

Les modes de torsion sont définis à partir de 4 paramètres : V_m [kcal/mol], σ, I_{red} [amu/$Bohr^2$]
Les paramètres V_m et n définissent le potentiel $V(\theta) = V_m(1-\cos(n\theta))$
I_{red} est la moyenne de la fonction cinétique ; σ est le nombre de symétrie de torsion
V_m est en kcal/mol et I_{red} en [amu/$Bohr^2$].
[a]: B_2Cl_4: V_m=1.7 ; σ=2 ; I_{red}=289.11
[b]: $BHClCH_3$: V_m=0.24 ; σ=3 ; I_{red}=10.42
[c]: BCl_2CH_2 : V_m=5.3 ; σ=2 ; I_{red}=6.08
[d]:BCl_2CH_3 : V_m=0.13 ; σ=6 ; I_{red}=11.08
[e]:BCl_2CH_2Cl : V_m=5.02 ; σ=2 ; I_{red}=173.65
[f]: BCl_2CHCl_2 : V_m=1.1 ; σ=2 ; I_{red}=307.45
[g]: C_2H_5 : V_m=0.07 ; σ=6 ; I_{red}=4.01
[h]: C_2H_6: V_m=2.8 ; σ=3 ; I_{red}=5.63
[i]: CH_3SiCl_3: V_m=1.7 ; σ=3 ; I_{red}=11.39

Reactants Produits nombre de symétrie	E (+ZPE) ZPE [hartree]	Z-matrice [Å,°]	Fréquence propre [cm^{-1}]	Moments d'inertie principaux [amu]
BCl_3+H_2 $BHCl_2+Cl$ 1	-1406.22462 0.021472	B Cl 1 2,13 Cl 1 1,77 2 110,0 Cl 1 1,77 2 110,0 3 137,2 H 1 1,46 2 47,2 3 -111,4 H 1 1,29 2 90,9 3 -11,4	*(i)* 949 187; 215; 308; 622; 676; 731; 919; 1071; 1331; 1622; 2201	623,25; 684.28; 1261.33
$BHCl_2+H_2$ $BH_2Cl+HCl$ 1	-946.716653 0.028732	B Cl 1 1,77 Cl 1 2,15 2 111,9 H 1 1,18 2 123,1 3 124,5 H 1 1,28 2 111,4 3 -100,6 H 1 1,46 2 120,7 3 -50,4	*(i)* 956 201; 496; 701; 779; 904; 1002; 1143; 1343; 1576; 2227; 2760	70.31; 677.66; 727.19
BH_2Cl+H_2 BH_3+HCl 1	-487.208198 0.035059	B H 1 1,18 H 1 1,18 2 127,1 H 1 1,26 2 111,4 3 -141,8 H 1 1,47 2 115,7 3 164,9 Cl 1 2,17 2 104,2 3 120,5	*(i)*823 480; 739; 826; 1011; 1116; 1158; 1325; 1601; 2286; 679; 2803	18.65; 185.52; 187.97
$BHCl_3$ $BCl_2+HCl/BHCl_2+Cl$ 1	-1405.606516 0.01386	B H 1 1,23 Cl 1 1,74 2 116,7 Cl 1 1,74 2 116,7 3 -160,6 Cl 1 2,40 2 61,4 3 99,6	*(i)* 178 130; 267; 308; 635; 800; 868; 990; 2335	604.26; 796.67; 1373.05
BH_2Cl_2 $BHCl+HCl/BH_2Cl+Cl$ 1	-946.088002 0.020438	B H 1 1,19 H 1 1,24 2 120,5 Cl 1 2,60 2 105,3 3 -56,6 Cl 1 1,74 2 122,3 3 171,6	*(i)* 131 145; 445; 815; 829; 893; 1117; 2346; 2750	63.52; 853.14; 905.89
BH_3Cl $BH_2Cl+HCl/BH_3+Cl$ 1		B H 1 1,24 H 1 1,19 2 116,5 H 1 1,19 2 116,4 3 -173,8 Cl 1 2,60 2 53,2 3 92,8	*(i)* 193 352; 480; 1015;1039; 1140; 2267; 2671; 2797	12.78; 249.08; 252.55
$BHCl_2+CH_4$ $BCl_2CH_3+H_2$ 1	-986,003893 0,058494	B C 1 1.76 Cl 1 1.82 2 109.3 Cl 1 1.82 2 109.3 3 226.8 H 2 1.09 1 94.7 3 66.6 H 2 1.09 5 108.2 1 119.6 H 2 1.09 6 111.3 1 136.3 H 1 1.29 2 104.5 3 113.4 H 8 1.07 2 19. 3 138.8	*(i)* 1220 196; 239; 249; 357; 637; 714; 822; 865; 886; 939; 1189; 1227; 1333; 1478; 1498; 2212; 2429; 3060; 3154; 3160	320,69; 652,14; 915,92
BCl_3+CH_4-TS- BCl_2CH_3+HCl 1	-1445,5074 0,048519	B C 1 1.74 Cl 1 1.78 2 111.3 Cl 1 1.78 2 111.3 3 222.8 H 2 1.09 1 118.2 3 -41.4 H 2 1.09 5 111.7 1 142.4 H 2 1.10 6 106.9 1 100.9 Cl 1 2.20 2 97.0 3 111.4 H 8 1.59 2 6 .3 144.6	-1060 163; 197; 215; 270; 286; 362; 423; 609; 649; 803; 859; 1013; 1092; 1296; 1483; 1505; 1600; 3058; 3128; 3164	870,59; 936,95; 1271,85
$BCl_2CH_3+CH_4$-TS- $BHCl_2+C_2H_6$ 1	-1025,248608 0,085306	B Cl 1 1.87 Cl 1 1.87 2 112.5 C 1 1.68 2 108.0 3 241.1 H 4 1.08 1 112.9 2 -53.6 H 4 2.28 5 97.9 1 28.096 H 4 1.09 5 116.1 6 -256.8 C 4 1.94 1 121.4 2 61.7 H 8 1.08 2 127.9 3 -237.0 H 8 1.08 9 113.08 7 87.0 H 8 1.09 9 111.6 10 129.2 H 8 1.30 9 128.6 10 238.2	-498 54; 75; 140; 192; 241; 346; 454; 573; 637; 641; 859; 915; 1004; 1018; 1103; 1140; 1199; 1288; 1407; 1463; 1485; 1500; 2405; 2581; 3106; 3165; 3226; 3260; 3269;	736,25; 752,47; 1250,63

Reactants Produits nombre de symétrie (suite)	E (+ZPE) ZPE [hartree]	Z-matrice [Å,°]	Fréquence propre [cm^{-1}]	Moments d'inertie principaux [amu]
$SiCl_3$+BCl_3 $SiCl_4$+BCl_2 1	-3074,717809 0,011294	Si Cl 1 2.07 Cl 1 2.07 2 109.2 Cl 1 2.07 2 109.2 3 120 Cl 1 2.26 2 109.2 3 -120 B 5 2.18 1 180. 2 0. Cl 6 1.73 5 117.1 2 90 Cl 6 1.73 5 117.1 2 -90	*(i)* 369 [5 – j]; [19 – k]; [28 – l]; 90; 90; 117; 156; 168; 205; 243; 278; 314; 469; 580; 581; 678; 1006	2017,62; 6127,35; 6718,26
CH_3SiCl_3+$BHCl_2$ $SiHCl_3$+BCl_2CH_3 1	-2655,121645 0,058122	B C 1 1.74 Cl 1 1.82 2 108.3 Cl 1 1.82 2 108.3 3 -129.5 H 1 2.49 2 22. 3 38.7 H 1 1.97 2 33.8 3 -64.8 H 1 2.49 2 22. 3 -168.1 H 1 1.25 2 114.3 3 115.3 Si 1 2.25 2 66.0 3 115.4 Cl 1 3.36 2 86.6 3 83.7 Cl 1 4 2 43.8 3 115.4 Cl 1 3.36 2 86.6 3 147.0	-172 33; 87; 127; 166; 181; 216; 229; 259; 267; 316; 415; 416; 454; 508; 591; 612; 752; 757; 817; 951; 1069; 1356; 1473; 1480; 1496; 2222; 3043; 3101; 3166	2060,62; 3277,35; 3994,27
CH_3SiCl_3+BCl_3 $SiCl_4$+BCl_2CH_3 1	-3114,605108 0,047665	B C 1 1.72 Cl 1 1.82 2 108.3 Cl 1 1.82 2 108.2 3 -127.1 H 1 2.50 2 21.6 3 31.0 H 1 1.93 2 34.7 3 -63.5 H 1 2.50 2 21.6 3 -158.0 Cl 1 1.96 2 107.6 3 116.5 Si 1 2.85 2 49.9 3 116.5 Cl 1 3.98 2 66. 3 86.9 Cl 1 4.43 2 27. 3 116.5 Cl 1 3.98 2 66.0 3 146.1	-313; 12; 49; 99; 142; 173; 193; 221; 224; 231; 251; 296; 303; 333; 362; 395; 442; 472; 535; 614; 683; 712; 758; 932; 1321; 1453; 1458; 2987; 3021; 3109	2368,09; 4538,45; 4996,57

Spécification des modes lâches de l'état de transition de la réaction $SiCl_3$+BCl_3→ $SiCl_4$+BCl_2

[j]: mode de torsion V_m=0.0 ; σ=6 ; I_{red}=418.02 amu/Bohr^2
[k]: mode de flexion 1:

$$V(\theta) = \sum_{i=0} a_i \cos(i\theta) + \sum_{i=0} b_i \sin(i\theta) \quad \text{[kcal/mol]}$$

Potentiel non relaxé:

{a_i}: {60.505; -94.546; 53.632; -30.196; 16.597; -8.3920; 4.2648; -2.37; 1.2794; -0.471}

{b_i}: {0.0; 2.7751; 1.6269; -0.67546; -0.75567; 0.07773; 0.13718; -0.02269; -0.031063; -0.04 }

I_{eff}=460 amu/Bohr^2

Potentiel relaxé:

{a_i}: [3,5298E+01; -5,1667E+01; 1,9082E+01; -2,7213E+00; 5,3168E-01; -5,8573E-01; 5,3200E-01; -1,9364E-01]

{b_i}: 0

I_{eff}=470 amu/Bohr^2

[l]: mode de flexion 2

$$V(\theta) = \sum_{i=0} a_i \theta^i$$

{a_i}: {1.934381; 0.8318276; 0.5774778; 18.44890; -3,189185; -0.7370795}

I_{eff}: 580 amu/Bohr^2

Annexe B: Données thermodynamiques

On rassemble dans cette annexe l'ensemble des données thermodynamiques calculées au cours de cette thèse. L'énergie électronique a été calculée au niveau G3B3, à l'exception des trois dernières espèces (B_9Cl_9, $B_{12}Cl_{12}$, $B_{12}H_6Cl_6$) pour lesquelles nous avons utilisé la méthode B3Lyp/6-31G(d,p). Hormis les modes de torsion, les modes de vibration sont traités par l'approximation harmonique ; les modes de torsion sont traités par la méthode 1DHR (voir annexe A pour les spécifications). Les données thermodynamiques sont présentées sous le format des polynômes NASA (ancien format). Les données thermodynamiques pour les basses températures (300<T<1000) et hautes températures (1000<T<5000) sont obtenues à partir de 7 coefficients :

$$\frac{C_p^0}{R} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_0 + \frac{a_1 T}{2} + \frac{a_2 T^2}{3} + \frac{a_3 T^3}{4} + \frac{a_4 T^4}{5} + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{S^0}{R} = a_0 \ln(T) + a_1 T + \frac{a_2 T^2}{2} + \frac{a_3 T^3}{3} + \frac{a_4 T^4}{4} + a_7$$

Ces coefficients sont présentés pour les deux domaines thermiques dans le tableau suivant.

G3B3	300-1000	1000-5000
H	2.502182331E+000, 2.116175223E-009, -4.877365215E-012, 5.048949994E-015, -1.949081037E-018, 2.547097458E+004, -4.602846512E-001	2.502182499E+000, -2.604652409E-010, 6.663774403E-013, -3.286946580E-016, 4.344534455E-020,2.547097469E+004, -4.601079854E-001
H_2	3.464449478E+000, 2.969299069E-004, -7.856853755E-007, 7.940128285E-010, -1.978496684E-013, -1.283546410E+003, -4.118222126E+000	3.063080948E+000, 5.055592254E-004, 1.154596801E-008, -2.690149518E-011, 2.992192807E-015, -1.088546653E+003, -1.730097903E+000
Cl	2.502183441E+000, -6.452912806E-009, 1.843809794E-011, -2.152073458E-014, 8.862441500E-018, 1.384543441E+004, 4.864357669E+000	2.502179968E+000, 5.138089736E-009, -3.276800624E-012, 8.510639336E-016, -7.766918945E-020, 1.384543548E+004, 4.864552593E+000
HCl	3.495586083E+000, 2.617885327E-004, -1.475541672E-006, 2.684661341E-009, -1.198365299E-012, -1.196047304E+004, 2.514247248E+000	2.737905874E+000, 1.471976651E-003, -5.221931762E-007, 8.700425596E-011, -5.562732676E-015, -1.171439041E+004, 6.629451137E+000

G3B3 (suite)	300-1000	1000-5000
B	2.502182896E+000, -2.144277175E-009, 6.575752318E-012, -8.042318858E-015, 3.435581063E-018, 6.718999785E+004, 3.129271780E+000	2.502184104E+000, -2.558717984E-009, 1.716811021E-012, -5.163538161E-016, 5.522230078E-020, 6.718999729E+004, 3.129441544E+000
BH	3.736233258E+000, -1.592427964E-003, 3.207154817E-006, -1.505289099E-009, 7.647278490E-014, 5.103497829E+004, -2.476806921E-001	2.926303783E+000, 1.491905381E-003, -5.842097145E-007, 1.051478013E-010, -7.144042023E-015, 5.118175144E+004, 3.643542986E+000
BH2	3.545353470E+000, 2.495303947E-003, -1.840829297E-006, 2.436586031E-009, -1.142079628E-012, 3.720208189E+004, 2.499427511E+000	3.051247063E+000, 3.610115653E-003, -1.379731582E-006, 2.441434433E-010, -1.638714492E-014, 3.731015995E+004, 5.018157608E+000
BH3	3.481610218E+000, 4.984383159E-005, 1.280613544E-005, -1.359214518E-008, 4.610174477E-012, 1.053988383E+004, 2.357228811E+000	2.811935676E+000, 6.781028519E-003, -2.655905694E-006, 4.789107939E-010, -3.261888475E-014, 1.041327357E+004, 4.456205220E+000
BCl	2.646762576E+000, 6.006981418E-003, -8.495705988E-006, 5.792840935E-009, -1.552428860E-012, 1.994111779E+004, 9.150809145E+000	4.168698591E+000, 3.640447736E-004, -1.562525260E-007, 2.996150743E-011, -2.130140325E-015, 1.959196753E+004, 1.644793537E+000
BHCl	2.480698416E+000, 9.974457781E-003, -1.275650106E-005, 8.936260017E-009, -2.544837189E-012, 1.532728837E+004, 1.225874984E+001	4.506095166E+000, 2.381060798E-003, -9.390351514E-007, 1.700675146E-010, -1.161556453E-014, 1.484617368E+004, 2.242584484E+000
BH_2Cl	1.707496726E+000, 1.345663006E-002, -1.114877160E-005, 4.680931146E-009, -6.627313383E-013, -1.088225892E+004, 1.491871354E+001	4.585248696E+000, 5.179108648E-003, -2.047946661E-006, 3.717992101E-010, -2.544760932E-014, -1.170115687E+004, 4.654658003E-002
BCl_2	2.840912470E+000, 1.366229826E-002, -1.978573036E-005, 1.389716778E-008, -3.849145137E-012, -5.107832911E+003, 1.304214939E+001	6.245447142E+000, 8.247920877E-004, -3.537174386E-007, 6.779309692E-011, -4.818412774E-015, -5.881392432E+003, -3.704306042E+000
$BHCl_2$	1.467759245E+000, 2.221862203E-002, -2.944327635E-005, 1.999082646E-008, -5.434999460E-012, -3.159095487E+004, 1.839845210E+001	6.616087538E+000, 3.317011437E-003, -1.333109438E-006, 2.447805332E-010, -1.688986423E-014, -3.280272368E+004, -7.088898280E+000
BCl_3	2.870839015E+000, 2.464265425E-002, -3.761474563E-005, 2.779477599E-008, -8.069684751E-012, -5.080241934E+004, 1.254264242E+001	[8.799818946E+000, 1.311429917E-003, -5.626052518E-007, 1.078562991E-010, -7.667499171E-015, -5.210542374E+004, -1.639308724E+001
B_2H_4	9.689712205E-001, 2.749205349E-002, -3.115232243E-005, 2.136224956E-008, -6.250529457E-012, 2.267280363E+004, 1.532269173E+001	6.132819154E+000, 9.464101198E-003, -3.749536981E-006, 6.816218111E-010, -4.669848512E-014, 2.132516422E+004, -1.067418074E+001
B_2H_5	9.719823164E-001, 2.690272614E-002, -2.161489834E-005, 1.058569273E-008, -2.420699622E-012, 2.661133633E+004, 1.713286954E+001	6.297668551E+000, 1.225136245E-002, -4.875106844E-006, 8.892227321E-010, -6.108044042E-014, 2.499293644E+004, -1.072600777E+001
B_2H_6	4.353910200E-001, 2.137820540E-002, 2.015122848E-006, -1.374754790E-008, 5.978759464E-012, 2.719751607E+003, 1.908880933E+001	5.191083602E+000, 1.645192453E-002, -6.615297085E-006, 1.215739246E-009, -8.397477222E-014, 7.887894300E+002, -7.984715490E+000
B_2Cl_4	5.076774131E+000, 3.534852005E-002, -5.328877126E-005, 3.906380968E-008, -1.128409324E-011, -6.129577840E+004, 7.402215656E+000	1.355898645E+001, 2.175275919E-003, -9.479683499E-007, 1.773831325E-010, -1.228605768E-014, -6.316861000E+004, -3.404143617E+001

G3B3 (SUITE)	300-1000	1000-5000
B_2HCl_4	4.300212886E+000, 3.890222147E-002 -4.744614824E-005, 2.901772239E-008, -7.176015806E-012, -4.838779128E+004, 9.620199117E+000	1.462976932E+001, 4.648812939E-003, -1.966131367E-006, 3.734559733E-010, -2.638179983E-014, -5.101396890E+004, -4.245578015E+001
$B_2H_2Cl_4$	4.509229529E+000, 3.517504075E-002, -3.224552711E-005, 1.457824883E-008, -2.585209322E-012, -6.464433429E+004, 7.964328229E+000	1.421730180E+001, 8.085464652E-003 -3.372739199E-006, 6.348916870E-010, -4.457501526E-014, -6.744540380E+004, -4.242495405E+001
B_2Cl_5	5.647058330E+000, 4.940830389E-002, -7.536234747E-005, 5.574693066E-008, -1.621581044E-011, -6.305508559E+004, 4.195745900E+000	1.752968894E+001, 2.695427649E-003, -1.155469214E-006, 2.214028254E-010, -1.573399057E-014, -6.567195320E+004, -5.381538088E+001
B_2Cl_6	6.807776775E+000, 5.853997139E-002, -9.305025960E-005, 7.118893850E-008, -2.127830794E-011, -9.506810281E+004, -1.116728443E+000	2.048726546E+001, 2.748113936E-003, -1.179053643E-006, 2.260445173E-010, -1.606975147E-014, -9.798338383E+004, -6.741261248E+001
C	2.502182411E+000, 1.341153937E-009, -2.385951945E-012, 1.887307655E-015, -5.458967909E-019, 8.549682494E+004, 2.564882370E+000	2.502194144E+000, -2.019337213E-008, 1.219752054E-011, -3.036248803E-015, 2.672025305E-019, 8.549682029E+004, 2.564993961E+000
CH_3	3.850805976E+000, 2.656358370E-003, 2.217619354E-006, -2.561080205E-009, 8.503952592E-013, 1.597306107E+004, 7.077019857E-001	2.788774439E+000, 6.060358737E-003, -2.173943059E-006, 3.666927875E-010, -2.372943695E-014, 1.624176798E+004, 6.079566939E+000
CH_4	4.746497435E+000, -1.048038607E-002, 3.949935462E-005, -3.814631676E-008, 1.282252048E-011, -1.025931804E+004, -2.962481212E+000	1.244690807E+000, 1.055192242E-002, -3.993717701E-006, 7.030741876E-010, -4.707171893E-014, -9.909261328E+003, 1.221205363E+001
CH_3Cl	2.610364816E+000, 5.114168265E-003, 1.287426293E-005, -1.861642472E-008, 7.374040831E-012, -1.071828743E+004, 1.137277295E+001	3.488712660E+000, 8.649960816E-003, -3.306538257E-006, 5.864715800E-010, -3.948656974E-014, -1.128408073E+004, 5.315292539E+000
$CHCl_3$	2.147554331E+000, 2.866878356E-002, -3.843245091E-005, 2.622660945E-008, -7.155157305E-012, -1.346222361E+004, 1.632160511E+001	8.804513673E+000, 3.994169345E-003, -1.576177039E-006, 2.859979088E-010, -1.957591181E-014, -1.500603665E+004, -1.655128144E+001
$BHClCH_3$	1.405198174E+000, 2.273533558E-002, -1.175455578E-005, -5.451230458E-010, 2.040552016E-012, -2.037563329E+004, 1.974921987E+001	6.137153354E+000, 1.152909850E-002, -4.485297288E-006, 8.055284395E-010, -5.472683130E-014, -2.183861589E+004, -5.288117129E+000
BCl_2CH_2	1.904067480E+000, 3.484182045E-002, -4.719391440E-005, 3.325765005E-008, -9.364249235E-012, -1.897906806E+004, 1.715911006E+001	9.326190069E+000, 6.119598630E-003, -2.351886991E-006, 4.187182196E-010, -2.826497489E-014, -2.064083550E+004, -1.919478432E+001
BCl_2CH_3	2.373043103E+000, 2.705067729E-002, -2.338827534E-005, 1.012774526E-008, -1.495248359E-012, -4.133453207E+004, 1.636897421E+001	8.284566228E+000, 9.508181603E-003, -3.693730214E-006, 6.626753129E-010, -4.498515037E-014, -4.295703412E+004, -1.397465530E+001
BCl_2CH_2Cl	2.444926857E+000, 3.716198057E-002, -4.081461935E-005, 2.144927080E-008, -4.138183414E-012, -4.202756063E+004, 1.803069110E+001	1.194783934E+001, 6.244319647E-003, -2.458778907E-006, 4.438485591E-010, -3.032530046E-014, -4.442207516E+004, -2.989521071E+001
BCl_2CHCl_2	4.193630061E+000, 3.713891182E-002, -4.690378446E-005, 2.978813714E-008, -7.551613190E-012, -4.389971491E+004, 1.254507192E+001	1.326164638E+001, 5.211206749E-003, -2.124676843E-006, 3.879476164E-010, -2.653469542E-014, -4.608082564E+004, -3.263442285E+001

G3B3 (SUITE)	300-1000	1000-5000
C_2H_2	1.396035846E+000, 2.409532645E-002, -3.899109376E-005, 3.234563325E-008, -1.030669549E-011, 2.634354867E+004, 9.991212164E+000	5.141736188E+000, 4.883506706E-003, -1.742923187E-006, 2.931047165E-010, -1.893303861E-014, 2.574502237E+004, -7.181817940E+000
C_2H_3	1.446653834E+000, 1.500618972E-002, -9.009113196E-006, 1.354457841E-009, 7.284861856E-013, 3.439312955E+004, 1.578932455E+001	4.050798595E+000, 8.049899134E-003, -3.051077826E-006, 5.376569904E-010, -3.601965427E-014, 3.364255439E+004, 2.243829667E+000
C_2H_4	1.729814102E+000, 8.716934110E-003, 1.442890114E-005, -2.341679883E-008, 9.676332978E-012, 5.215624531E+003, 1.414813996E+001	3.375359302E+000, 1.141156512E-002, -4.344691351E-006, 7.685332806E-010, -5.164982282E-014, 4.386026473E+003, 3.847099845E+000
C_2H_5	2.796691004E+000, 8.017836218E-003, 1.631970849E-005, -2.363723136E-008, 9.278704155E-012, 1.312875591E+004, 1.097246561E+001	3.596213107E+000, 1.351942170E-002, -5.157666893E-006, 9.134114783E-010, -6.142900023E-014, 1.247525089E+004, 4.842533557E+000
C_2H_6	2.896328495E+000, 5.343851390E-003, 2.875031447E-005, -3.596504946E-008, 1.341514875E-011, -1.139777008E+004, 8.486511808E+000	2.942990603E+000, 1.698317064E-002, -6.522377509E-006, 1.160872169E-009, -7.836758685E-014, -1.207981852E+004, 5.164993996E+000
$B_{10}C_2H_{12}$	-3.260532424E+001, 2.724833100E-001, -3.677808271E-004, 2.526099294E-007, -6.911186546E-011, -1.908106719E+004, 1.605637351E+002	2.975386306E+001, 3.916684139E-002, -1.569617102E-005, 2.878716798E-009, -1.985717254E-013, -3.346090365E+004, -1.468889885E+002
Si	2.502180947E+000, 1.207390282E-008, -3.020067819E-011, 3.212473727E-014, -1.228624969E-017, 5.332897087E+004, 3.835707453E+000	2.502181237E+000, 2.763565493E-009, -1.977140463E-012, 6.087277279E-016, -6.414102069E-020, 5.332897131E+004, 3.835885051E+000
SiH_3	2.486987987E+000, 9.307984211E-003, -5.681765539E-006, 2.835114910E-009, -9.640927979E-013, 2.241150096E+004, 9.394685581E+000	4.228260501E+000, 5.720343508E-003, -2.315805458E-006, 4.272366870E-010, -2.957637198E-014, 2.176211474E+004, -1.565725425E-001
SiH_4	1.446323161E+000, 1.399773840E-002, -5.199416252E-006, -1.058277586E-009, 8.971343242E-013, 2.590965209E+003, 1.244883137E+001	4.584783822E+000, 8.381028452E-003, -3.405964845E-006, 6.302013844E-010, -4.372647643E-014, 1.436422300E+003, -4.833781020E+000
SiCl	3.294238807E+000, 4.978451274E-003, -8.648415099E-006, 7.035213946E-009, -2.195902619E-012, 1.649826901E+004, 8.812490270E+000	4.380434074E+000, 1.352561328E-004, -5.835595010E-008, 1.122778447E-011, -8.001136704E-016, 1.628750291E+004, 3.650551301E+000
SiHCl	3.075134439E+000, 9.182070331E-003, -1.213829600E-005, 9.065822318E-009, -2.823872898E-012, 5.589415401E+003, 1.049519424E+001	5.124557182E+000, 1.905975861E-003, -7.829768861E-007, 1.458210918E-010, -1.015878747E-014, 5.062148934E+003, 2.082124107E-001
$SiCl_2$	3.860619638E+000, 1.338883334E-002, -2.384672591E-005, 1.976830108E-008, -6.260858402E-012, -2.146007989E+004, 8.921910898E+000	6.716461873E+000, 3.177208282E-004, -1.372229964E-007, 2.642199514E-011, -1.883972163E-015, -2.199935073E+004, -4.572371805E+000
SiH_2Cl_2	1.041658299E+000, 3.345176251E-002, -4.997211191E-005, 3.886346680E-008, -1.204811525E-011, -3.853657574E+004, 2.054903528E+001	8.212443413E+000, 4.796750903E-003, -1.954606657E-006, 3.621566601E-010, -2.514416068E-014, -4.016033009E+004, -1.450736860E+001
$SiCl_3$	4.621409815E+000, 2.270369020E-002, -4.017735491E-005, 3.316217806E-008, -1.047141232E-011, -3.975993274E+004, 7.037194720E+000	9.492925546E+000, 5.653860483E-004, -2.440727821E-007, 4.697946000E-011, -3.348893156E-015, -4.068731597E+004, -1.601958842E+001

G3B3 (SUITE)	300-1000	1000-5000
$SiHCl_3$	2.789816085E+000, 3.434621740E-002, -5.586928537E-005, 4.470895375E-008, -1.394717923E-011, -6.015574378E+004, 1.383631390E+001	1.018370433E+001, 2.855957250E-003, -1.171592500E-006, 2.180412294E-010, -1.518418338E-014, -6.169772444E+004, -2.174754441E+001
$SiCl_4$	5.215886575E+000, 3.232805308E-002, -5.659138280E-005, 4.635826396E-008, -1.455894558E-011, -8.128522420E+004, 2.717853446E+000	1.222047474E+001, 8.661184191E-004, -3.736993222E-007, 7.190631603E-011, -5.124652642E-015, -8.263592005E+004, -3.052281507E+001
MTS	5.162018675E+000, 3.635164089E-002, -4.847106044E-005, 3.525989863E-008, -1.036318347E-011, -7.094914464E+004, 3.920390001E+000	1.222129797E+001, 8.477932713E-003, -3.246721720E-006, 5.762265627E-010, -3.879552252E-014, -7.253489730E+004, -3.059782112E+001
B3Lyp/ 6-31G(d,p)	300-1000	1000-5000
$B_{12}Cl_{12}$	3.323597660E+000, 2.407639090E-001, -3.764549550E-004, 2.836652300E-007, -8.366813100E-011, -1.618503870E+005, 5.912471240E+000	6.029763190E+001, 1.169582110E-002, -5.023024770E-006, 9.637189220E-010, -6.855123930E-014, -1.741298360E+005, -2.709513070E+002
$B_{12}H_6Cl_6$	-1.478430680E+001, 2.668995870E-001, -4.028962800E-004, 3.008195600E-007, -8.841853550E-011, -8.242105080E+004, 8.255625570E+001	4.594784760E+001, 2.409290410E-002, -9.827342480E-006, 1.823256730E-009, -1.267494460E-013, -9.565855600E+004, -2.130860770E+002
B_9Cl_9	3.398107470E+000, 1.674847900E-001, -2.551345750E-004, 1.882389190E-007, -5.458691960E-011, -1.184545810E+005, 1.089878170E+001	4.373086090E+001, 9.020353580E-003, -3.870443290E-006, 7.421472870E-010, -5.276940800E-014, -1.273305030E+005, -1.860027210E+002

Annexe C: Données cinétiques

Cette annexe rassemble les réactions chimiques non étudiées dans cette thèse et utilisées pour le mécanisme réactionnel du dépôt de carbure de bore, cela regroupe:

- Les réactions homogènes de la pyrolyse du propane présentées dans la compilation de Descamps [Descamps 1999], sans considérer les réactions impliquant les C_iH_j (i>2). Les données cinétiques correspondantes sont présentées dans les travaux de Ziegler [Ziegler 2005], elles sont regroupées dans le premier tableau.
- Les réactions du système B/Cl/H présentées dans les travaux de Harris [Harris 1998]. Les données cinétiques correspondantes sont regroupées dans le second tableau.

Pour chaque réaction, les constantes réactionnelles sont décrites sous la forme d'Arrhénius-Kooij :

$$k = AT^{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Pour les réactions unimoléculaires, les paramètres dans la limite basse pression sont indiqués entre parenthèses.

REACTIONS	A	B	E_A [KCAL/MOL]
CH_4 (+ M) ←→ CH_3 + H (+ M)	2.4E16	0	104
	(4.5E17)	(0)	(90.5)
CH_3+CH_3(+ M)←→ C_2H_6(+M)	3.60E13	0	0
	(3.63E41)	(-7)	(0.66)
2CH_3 ←→ C_2H_5 + H	3.0E13	0	13.5
2CH_3 ←→ C_2H_4 + H_2	2.1E14	0	19.278
C_2H_6 ←→ C_2H_4 + H_2	2.3E17	0	67.3

Réactions (suite)	A	β	E_a [kcal/mol]
$C_2H_6 + H \leftrightarrow C_2H_5 + H_2$	1.4E9	1.5	7.4
$C_2H_5 + H \leftrightarrow C_2H_6$	3.6E13	0	0.0
$CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$	1.3E4	0	8.0
$C_2H_2+H(+M)\leftrightarrow C_2H_3(+M)$	8.4E12	0.0	2.6
	(3.4E18)	(0)	(0.358)
$C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$	1.2E13	0	0
$C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow CH_4 + C_2H_2$	3.9E11	0	0
$2C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_4 + C_2H_2$	9.60000E11	0	0
$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$	5.1E7	1.93	12.0
$C_2H_4 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_3 + CH_4$	6.3E11	0	16.0
C_2H_5 (+M)$\leftrightarrow$ C_2H_4+H (+M)”	8.2E13	0	40.0
	(3.4E17)	(0)	(8.0)
$C_2H_5 + H \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	1.8E12	0	0
$C_2H_5 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + CH_4$	1.1E12	0	0
$C_2H_5 + C_2H_3 \leftrightarrow 2C_2H_4$	4.8E11	0	0
$C_2H_5 + C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_2 + C_2H_6$	4.8E11	0	0
$2C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	1.40E12	0	0
$C_2H_6 + C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_5 + C_2H_4$	6.0E2	3.3	10.5
$C_2H_6 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_5 + CH_4$	1.5E-7	6	5.78

REACTIONS	A	B	E_A [KCAL/MOL]
$2H + H_2 \leftrightarrow 2 H_2$	9.7E16	-0.6	0
$H + Cl_2 \leftrightarrow HCl + Cl$	2.6E13	0	0
$Cl + H_2 \leftrightarrow HCl + H$	2.2E13	0	4.5
$Cl_2 + M \leftrightarrow Cl + Cl + M$	6.4E13	0	45.6
$HCl + M \leftrightarrow H + Cl + M$	2.5E13	0	72.6
$H + BH_3 \leftrightarrow BH_2 + H_2$	1.7E5	2.8	5.7
$H + BCl \leftrightarrow B + HCl$	1.2E8	1.8	24.6
$H + BH_2Cl \leftrightarrow BHCl + H_2$	3.2E6	2.5	10.2
H + BHCl2 $\leftrightarrow BCl_2 + H_2$	9.0E5	2.4	10.0
$H + BH \leftrightarrow B + H_2$	1.1E6	2.3	1.6
$CL + BH_3 \leftrightarrow BH_2 + HCl$	3.1E5	2.8	0.55
$CL + BHCl_2 \leftrightarrow BCL_2 + HCl$	7.8E4	2.8	0
$CL + BH_2Cl \leftrightarrow BHCL + HCl$	8.1E4	2.8	-1.4
	6.1E20	2.1	129.9
BH_2Cl (+M) $\leftrightarrow BH_2 + Cl$ (+M)	(8.5E37)	(-5.4)	(132.8)

Réactions (suite)	A	β	E_a [kcal/mol]
BCl_3 (+M) ←→ BCl_2 + Cl (+M)	5.8E22	2.3	121.8
	3.7E41	(-6.4)	(124.9)
$BHCl_2$ (+M) ←→ BHCl + Cl (+M)	5.0E21	-2.2	125.9
	5.1E39	(-5.9)	(129.0)
BHCl (+M) ←→ BH + Cl (+M)	1.6E18	-1.6	102.0
	2.3E27	(-3)	103.0
BH_2 (+M) ←→ BH + H (+M)	1.1E18	-1.2	80.3
	3.6E25	(-2.6)	(81.5)
BCl_2 (+M) ←→ BCl + Cl (+ M)	2.9E19	-1.8	79.7
	5.5E28	(-3.5)	80.0
BH_2Cl (+ M) ←→ BH + HCl (+ M)	1.9E13	0.5	99.9
	6.6E35	(-5)	(103.9)
	2.0E13	0.4	86.5
$BHCl_2$ (+M) ←→ BCl + HCl (+M)	4.2E36	(-5.3)	90.1
BH_2 (+M) ←→ B + H_2 (+ M)	3.2E12	0.5	80.0
	3.3E23	(-2.1)	(81.7)
BHCl (+ M) ←→ B + HCl (+ M)	5.7E12	0.4	79.6
	1.5E25	(-2.5)	(81.5)
	9.9E12	0.4	83.4
BH_3 (+M) ←→ BH + H_2 (+M)	1.2E33	(-4.4)	(88.15)
BH_2Cl (+M) ←→ BCl + H_2 (+ M)	9.5E13	0	92.2
	6.6E23	(-4.3)	94.8
H + BH_2 ←→ BH + H_2	1.0E13	0	0
H + BCl_2 ←→ BCl + HCl	1.0E13	0	0
H + BHCl ←→ BCl + H_2	1.0E13	0	0

Annexe D: Paramètres physiques des matériaux et des gaz utilisés pour la modélisation aérothermique 2D du réacteur

Dans cette annexe on présente les propriétés physiques des matériaux et des gaz utilisés pour la modélisation aérothermique 2D du réacteur

Les propriétés des éléments solides ont été interpolées à partir des tables de données *Thermophysical Properties Research Center* [Touloukian 1970] relativement aux propriétés physiques et thermodynamiques des solides, et à partir des tables de données *Radiant Properties of Materials* [Sala 1986] relativement aux propriétés radiatives des solides.

Les propriétés des gaz ont été interpolées à partir des tables de données de l'ouvrage *The properties of gases and liquids* [Reid 1985].

i. Propriétés du verre de silice :

- densité constante : $\rho = 2225\ kg.m^{-3}$
- conductivité thermique : $\lambda = 2,2\ W.m^{-1}.K^{-1}$
- coefficient d'absorption : $A = 10000\ L.m^{-1}$

La capacité calorifique de la silice a été modélisée à l'aide d'une fonction polynomiale continue par morceaux en effectuant une interpolation des données:

- pour $298 \leq T\ (K) < 600$: $Cp = -38,14 + 3,43\ T - 2,70.10^{-3}\ T^2\ (J.kg^{-1}.K^{-1})$
- pour $600 \leq T\ (K) < 1100$: $Cp = 753,26 + 0,61\ T - 2,0.10^{-4}\ T^2\ (J.kg^{-1}.K^{-1})$
- pour $1100 \leq T\ (K) \leq 1500$: $Cp = 928,94 + 0,2525\ T - 3,0.10^{-5}\ T^2\ (J.kg^{-1}.K^{-1})$

ii. Propriétés du carbone graphite :

- densité constante : $\rho = 1600\ kg.m^{-3}$
- conductivité thermique : $\lambda = 150\ W.m^{-1}.K^{-1}$
- coefficient d'absorption : $A = 10000\ L.m^{-1}$
- capacité calorifique constante : $Cp = 1630\ J.kg^{-1}.K^{-1}$

iii. Propriétés de l'acier :

- densité constante : $\rho = 7800$ kg.m^{-3}
- conductivité thermique : $\lambda = 42{,}5$ W.m^{-1}.K^{-1}
- coefficient d'absorption : A = 10000 L.m^{-1}
- capacité calorifique constante : Cp = 627 J.kg^{-1}.K^{-1}

iv. Propriétés du matériau isolant :

- densité constante : $\rho = 2500$ kg.m^{-3}
- conductivité thermique : $\lambda = 0{,}01$ W.m^{-1}.K^{-1}
- coefficient d'absorption : A = 0 L.m^{-1}
- capacité calorifique constante : Cp = 750 J.kg^{-1}.K^{-1}

v. Propriétés du dihydrogène :

- densité variable : ρ calculée par la loi des gaz parfaits
- masse molaire : M = 2,0 g.mol^{-1}
- capacité calorifique variable : modélisée à l'aide d'une fonction polynomiale pré inscrite dans Fluent.
- viscosité cinématique : $1{,}02.10^{-3}$ m^2.s^{-1}

La conductivité thermique du dihydrogène a été modélisée à l'aide d'une fonction polynomiale continue sur l'intervalle de température $298 \leq T\ (K) \leq 1500$:

$$\lambda\ (T) = 0{,}083 + 3{,}56.10^{-4}\ T + 1{,}07.10^{-8}\ T^2 - 4{,}41.10^{-12}\ T^3 + 3{,}26.10^{-16}\ T^4$$

Le dihydrogène est transparent au rayonnement.

vi. Propriétés de l'argon :

- densité variable : ρ calculée par la loi des gaz parfaits
- masse molaire : M = 39,95 g.mol^{-1}
- capacité calorifique variable : modélisée à l'aide d'une fonction polynomiale donnée dans l'ouvrage de référence [Touloukian 1970].
- viscosité cinématique : $1{,}26.10^{-4}$ m^2.s^{-1}

La conductivité thermique de l'argon a été modélisée à l'aide d'une fonction polynomiale continue sur l'intervalle de température $115 \leq T\ (K) \leq 1470$:

$$\lambda\ (T) = 2{,}71.10^{-3} + 5{,}54.10^{-5}\ T - 2{,}18.10^{-8}\ T^2 - 5{,}53.10^{-12}\ T^3$$

Références :

[Allen 1987]: *Computer simulation of liquids.* M.P. Allen, D.J. Tildesley. **Oxford Science Publications, New York 1987**

[Allendorf 1993]: *Theoretical study of thermochemistry of molecules in the silicon-carbon-chlorine-hydrogen system.* M.D. Allendorf, C.F. Melius. **J.Phys.Chem. 97, 720, 1993**

[Allendorf 1997]: *Thermochemistry of molécules in the B-N-Cl-H system: Ab initio predictions using the BAC-MP4 méthod.* M.D. Allendorf, C.F. Melius. **J.Phys.Chem. A, 101, 2670-2680, 1997.**

[Allota 2008]: *Modélisation globale d'un procédé CVD-CVI: application à l'élaboration de composites à base de bore et de Carbone.* D. Allota. **Rapport de stage de fin d'étude d'ingénieur pour le LCTS. 2008.**

[Amberger 1971]: *Das B-C system im Kinetischen bildungsbereich : Pyrolytische bildung kohlenstoffreicher B-C Pasen.* E. Amberger, M.Druminski, K. Ploog. **J. Less. Common Metals, 23, 43, 1971**

[Anantharaman 2005]: *Bond Additivity Corrections for G3B3 and G3MP2B3 Quantum Chemistry Methods.* B. Anantharaman and C.F. Melius. **J. Phys. Chem. A,** ***109*** **(8), p 1734–1747, 2005**

[Armas 1981]: *Determination of the boron-rich side of the B---Si phase diagram.* B. Armas, G. Male, D. Salanoubat, C. Chatillon, and M. Allibert, **J. Less-Common Met. 82, 245, 1981**.

[Ashbee 1971]: *Defects in boron carbide before and after neutron irradiation.* K.H.G. Ashbee. **Acta Met. 19: No. 10, 1079-85, Oct 1971.**

[Aselage 1998]: *The coexistence of silicon borides with boron-saturated silicon : Metastability of* SiB_3. T.L. Aselage. **J. Mater. Res., Vol. 13, No. 7, 1998**.

[Atkins 2002]: *Physical Chemistry*. P.W.Atkins, **8ème éd., Oxford University press, 2002**

[Ayala 1998]: *Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis.* P.Y. Ayala, H.B. Schlegel. **J. Chem. Phys., Vol. 108, No. 6, 2314, 1998**

[Baboul 1999]: *Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies.* A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, , **J. Chem. Phys., 110, 7650-57, 1999.**

[Barrère 1973]: *Equations fondamentales de l'aérothermochimie.* M. Barrère, R. Prud'homme. **Ed. Masson, Paris 1973**

[Baushlicher 1999]: *Accurate heats of formation for BF_n, BF_n^+, BCl_n, and BCl_n^+ for n=1-3.* C.W. Bauschlicher, A. Ricca. **J. Phys. Chem. A, 103, 4313-4318, 1999**

[Benson 1976]: *Thermochemical Kinetics*. S.W. Benson **2nd ed. Ed: Wiley: New York, 1976; pp 13, 37−38, 88−93, 100−101, 141−166, 186.**

[Becke 1993]: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.* A.D. Becke, **J. Chem. Phys. 98, 5648-5652, 1993**.

[Becker 1998]: *Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition-III. Pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime.* A. Becker, K.J. Hüttinger. **Carbon, 36, 225**, **1998.**

[Besmann 2003]: *Chemical Vapor Deposition and Infiltration.* T.M. Besmann, D.P. Stinton, R.A. Lowden. **Ed. Van Nostrand-Reinhold, New York, 1997.**

[Berjonneau 2006]: *Mécanismes de dépôt par voie gazeuse de céramiques base Si-B-C.* J. Berjonneau. **Thèse de doctorat de l'Université bordeaux 1. N°3146, 2006.**

[Bertrand 1998]: *Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées $(PyC/SiC)_n$ et $(BN/SiC)_n$.* S. Bertrand. **Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux 1. N°1927, 1998.**

[Bird 1960]: *Transport Phenomena*. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. **Wiley Int. Ed., New-York, 1960**

[Boch 1985]: *A theoretical study of the silyboranes.* Bock, C. W.; Trachtman, M.; Mains, G. J. **J. Phys. Chem., 89, 2283, 1985.**

[Boch 1986]: *Ab initio study of silylborane.* Bock, C. W.; Trachtman, M.; Maker, P. D.; Niki, H.; Mains, G. J. **J. Phys. Chem. 90, 5669, 1986**

[Bohumil 1992]: *Carboranes other than $C_2B_{10}H_{12}$.* S. Bohumil. **Chem. Rev., 92, 225-250, 1992**

[Bouillon 2000]: *Mechanical and thermal properties of a self-healing matrix composite and determination of the life time duration.* E. Bouillon, F. Abbe. **Ceramic engineering & Sciences proceedings 21, 3, 2000**

[Boughton 1997]: *Theoretical study of the reaction of hydrogen with nitric acid: ab initio MO and TST/RRKM calculations.* J.W. Boughton, S. Kristyan, M.C. Lin. **Chem. Phys., 219 :227, 1997**

[Büki 2002]: *Repro-modelling based generation of intrinsic low-dimensional manifolds.* A. Büki**,** T. Perger, T. Turanyi, U. Maas, **J. Math. Chem. Vol 31. N°4, 345, 2002.**

[Burcat 2005]: Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase ThermoChemical Database for Combustion with updates from Active ThermoChemical Tables. A. Burcat, B. Ruscic. **ANL-05/20 and TAE 960 Technion-IIT, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division, 2005**

[Carrere 1996]: *Comportement thermomécaique d'un composite de type SiC/SiC.* P. Carrere. **Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1. N°1592, 1996**

[Cauter 2006]: *Ab initio study of free-radical polymarisation : polyethylene propagation kinetics.* V. Cauter, V. SpeyBroeck, P. Vansteenkiste, MF. Reyniers, M. Waroquier. **Chem. Phys Lett 7(1): 131-140, 2006.**

[Cavalier 2006] : présentation pour SNECMA Propulsion solide, **CIMTEC 2006**

[Christin 2002]: *A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide – CVD. Application to the CVD infiltration of porous carbon-carbon composites.* F. Christin, R. Naslain, C. Bernard. **Proc. 7th Int. Electrochem. Soc., Pennington, 499-514, 1979**

[Chemkin 2004]: voir *http://www.reactiondesign.com/products/open/chemkin-cfd.html*

[Cheung 2006]: *Silicon carbide microelectromechanical systems for harsh environments.* R. Cheung. **Imperial College Press. 2006**.

[Cox 1989]: *CODATA key values for thermodynamics.* J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. **Ed: Hemisphere Publishing, New-York 1989**.

[Curtiss 1990]: *Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds.* L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, and J. A. Pople, **J. Chem. Phys., 93, 2537-45, 1990.**

[Curtiss 1991]: *Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds.* L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople, **J. Chem. Phys., 94, 7221-30, 1991**

[Curtiss 1997]: *Assessment og Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation.* L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople. **J. Chem. Phys. 106 (3), p 1063, 1997**

[Curtiss 1998]: *Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms*.L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople**, J. Chem. Phys., 109, 7764-76, 1998**

[Davan 1985]: *2n framework electron cluster: diamagnetic polyhedral boron chlorides, B_nCl_n (n=8-12), from the thermal disproportionation of diboron tetrachloride.* T. Davan, J.A. Morrisson**. Inorg. Chem., 25, 2366-2372, 1986**

[Deng 2009]: *Thermodynamics of the gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of silicon cerbide with Methyltrichlorosilane precursor.* J. Deng, K. Su, Xin Wang, Q. Zeng, L. Cheng,Y. Xu, L. Zhang. **Theor. Chem. Account, 122:1-22, 2009**

[Dellago 1998 (1)]: *Transition path sampling and the calculation of rate constant.* C. Dellago, P. G. Bolhuis, F. S. Csajka, D. Chandler, **J. Chem. Phys. 108, 1964, 1998.**

[Dellago 1998 (2)]: *Efficient transition path sampling: Application to Lennard-Jones cluster rearrangements.* C. Dellago, P. G. Bolhuis, D. Chandler, **J. Chem. Phys. 108, 9236, 1998.**

[Dellago 2002]: Chapitre *Transition path sampling.* C. Dellago, P. G. Bolhuis, P. L. Geissler, **Avd. Chem. Phys. Vol. 123, 1, 2002.**

[Descamps 1999]: *Modelisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobar (I-CVI). Application au SiC et au Pyrocarbone.* C. Descamps. **Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1. N°2166 (1999)**

[Descamps 2001]: *Correlation between homogeneous propane pyrolysis and pyrocarbon deposition.* C. Descamps, G.L. Vignoles, O. Feron, F. Langlais, J. Lavenac. **J. Electrochem. Soc., vol. 148, n°10, 2001**

[Diefendorf 1988]: *Processing of polymeric precursor ceramic matrix composites.* R.J. Diefendorf; R.P.Boisvert. **Mater. Res. Symp. Proc. 120, 157-162, 1982.**

[Dirkx 1987]: *Optimization of thermodynamic data for silicon borides.* R. R. Dirkx, K. E. Spear, **CALPHAD 11, 167, 1987.**

[Dobkin 2003]: *Principles of Chemical Vapor Deposition.* D.M. Dobkin, M.K.Zuraw. **Kluwer Academic Publishers. 2003.**

[Ducarroir 1975]: *Thermodynamics domains of the various solid deposits i the B-C-H-Cl.* M. Ducarroir, C. Bernard. **Proceedings**, **5th International Conference on Chemical Vapor, 1975.**

[Dunker 1986]: *The reduction and parameterization of chemical mechanisms for inclusion in atmospheric reaction-transport models.* A.M. Dunker, **Atmospheric Environ. 20 479–486, 1986.**

[East 1997]: *Ab initio statistical thermodynamical models for the computation of third-law entropies.* A. East, L. Radom. **J. Chem. Phys. 106(16):6655-6674, 1997**

[Elliot 1961]: *B-C boron-carbon.* R.P. Elliot. **Constitution of binary alloys, 1st supplement, 110-113, 1985.**

[Erp 2004]: *Proton-Assisted Ethylene Hydration in Aqueous Solution.* T. S. Van Erp, E. J. Meijer. **Chem. Int. Ed. 43, 1660, 2004**

[Favia 1996]: *Order and Disorder in Boron Phases.* P. Favia, T. Stoto, M. Carrard, P. Stadelmann, L. Zuppiroli. **Microsc. Microanal. Microstruct. 7, 225, 1996**

[Farizy 2002]: *Mécanisme de fluage sous air de composites SiCf-SIBC, à matrice auto-cicatrisante.*G. Farizy. **Thèse de doctorat de l'Université de Caen/Basse-Normandie, 1992.**

[Fenq 1993]: *Weak collision effects in the reaction ethyl radical* .Y. Fenq, J.T. Niiranen, A. Bencsura, V.D. Knyazev, D. Gutman, W. Tsang. **J. Phys. Chem., 97, 871, 1993.**

[Fernandez-Ramos 2007]: *Symmetry numbers and chemical reaction rates.* A. Fernandez-Ramos, B.A. Ellingson, R. Meana-Pañeda, J. Marques; D.G. Truhlar. **Theor. Chem. Account, 118: 813-826, 2007**

[Féron 1998]: *CVD/CVI du pyrocarbone – Analyse in-situ de la phase gazeuse – Etude cinétique et structurale.* O. Féron. **Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1. N° 1867, 1998.**

[Féron 1999]: *On kinetic and microstructural transitions in the CVD of Pyrocarbon from propane.* O. Féron, F. Langlais, R. Naslain. **Chemical Vapor Deposition, 5 (1), 37-47, 1999**

[Fisher 1991]: *Reactions of O^{2+}, A^{+}, Ne^{+} and He^{+} with $SiCl_4$: thermochemistry of $SiCl_x^{+}$*. E.R. Fisher, P.B. Armentrout. **J. Phys. Chem. 95 : 4765-4772 1991**.

[Fock 1930] : *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems.* V. Fock. **Z. Phys., 61:126, 1930**

[Forio 2000]: *Comportement thermomécanique et durée de vie d'un composite SiC/SiC à matrice séquencée et auto cicatrisante.*P. Forio. **Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1. N°2171, 2000**.

[Gaussian 2003]: Code commercial *Gaussian 03, Revision C.02.* M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[Ge 2007 (1)]: *Theoretical study of the pyrolysis of methyltrichlorosilane in the gas phase. 1. Thermodynamics.* Y. Ge, M.S. Gordon, F. Battaglia, R.O. Fox. **J. Phys. Chem A, 111, 1462-1474, 2007**

[Ge 2007 (2)]: *Theoretical study of the pyrolysis of methyltrichlorosilane in the gas phase. 2. Reaction paths and transition states.* Y. Ge, M.S. Gordon, F. Battaglia, R.O. Fox. **J. Phys. Chem A, 111, 1475-1486, 2007**

[Geissler 1999]: *Kinetic Pathways of Ion Dissociation in Water.* P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, **J. Chem. Phys. 1, 1317, 1999**.

[Goodwin 2007]: Cantera, logiciel libre version 1.7. **http://sourceforge.net/projects/cantera/files/**

[Goujard 1990(1)]: *Protection contre l'oxydation de matériayx composites C/C et C/SiC par des revetements réalisés par CVD à base des éléments silicium, bore et crabone.* S. Goujard. **Thèse de doctorat de l'Université d'Orleans 1990**.

[Goujard 1990(2)]: *Matériaux composites protégés contre la corrosion et procédé pour son élaboration.* S. Goujard, L. Vandenbulcke, J. Rey, J.L.Chauet, H. Tawil. **Brevet francais N°9013323, EP 483009, US 5246736**

[Goujard 1990(3)]: Procédé pour le PAO d'un matériau composite et matériaux ainsi protégé. S. Goujard, L. Vandenbulcke, J. Rey, H. Tawil, J.C. Cavalier. **Brevet francais N°9013319, EP 486347, CA 2054257, JO 4263076, 455194330**

[Goujard 1994 (1)]: *Thermodynamic study of the chemical vapor deposition in the Si-B-C-H-Cl system.* S. Goujard, L. Vandenbulcke, C. Bernard. **Calphad, Vol 18, 4, 369-385, 1994.**

[Goujard 1994 (2)]: *Thermodynamic and experimental study of the chemical vapor codeposition in the Silicon-Boron-Carbon system at 1400K.* S. Goujard, L. Vandenbulcke, C. Bernard, G. Blondiaux. J. Debrun. **J. Electrochem. Soc., Vol 141, 2, 452-461, 1994.**

[Goujard 1994 (3)]: *Deposition of Si-B-C materials from the vapour phase for applications in ceramic matrix composites.* S. Goujard, L. Vandenbulcke. **Proceedings of the ceramic-matrix composites symposium, 925-935, 1995**.

[Goujard 1995 (1)]: *Matériaux composite protégé contre l'oxydation par une matrice auto-cicatrisante et son procédé de fabrication.* S. Goujard, J.L. Charvet, J.L. Leluan, F. Abbé, G. Lamazouade. **Brevet francais N° 95 03606, 1995.**

[Goujard 1995 (2)]: On the chemical vapour deposition of Si/B/C-based coatings in various conditions of supersaturation. S. Goujard, L. Vandenbulcke, C. Bernard. **J. Europ. Ceram. Soc 15, 551, 1995**

[Guo 1999]: *Relationship between oxidation resistance and structure of B_4C-SiC/C composites with self healing properties.* Guo, Song, Liu, Zhan. **Carbon 37, p.33-40, 1999.**

[Gurvich 1989]: *Thermodynamic Properties of Individual Substances.* L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock. **Fourth ed., Hemisphere Pub. Co., New York, 1989.**

[Gurvich 1991]: *Thermodynamic Properties of Individual Substances.* L. V. Gurvich, I. V. Veyst, C.B. Alcock. **Vol. I, 11, Hemisphere, New York, 1991.**

[Gurvich 1994]: *Thermodynamic Properties of Individual Substances.* L.V. Gurvich. **CRC Press: Boca Raton, 1994**

[Hannache 1984] : *CVD du nitrure et carbure de bore. Application aux matériaux composites céramique-céramique.* H. Hannache. **Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1. N°813, 1984**

[Harding 2008]: *High-accuracy extrapoled ab initio thermochemistry. III additional improvements and overview.* M.E. Harding, J. Vázquez, B. Ruscic, A.K. Wilson, J. Gauss, J.F. Stanton. **J. Chem. Phys. 128, 114111, 2008**.

[Harris 1998]: *Reaction mechanism for the thermal decomposition of BCl_3/H_2 gas mixtures.* S.J. Harris, J. Kieffer, Z. Qi, A. Schoenea; K.W. Lee. **J. Electrochem. Soc. Vol. 145, No. 9, 1998.**

[Hartree 1928]: *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods.* D.R. Hartree. **Proc. Cambridge Phil. Soc., 24:89, 1928**

[Hawthorne 1988]: M.F. Hawthorne In *Advances in Boron and the Boranes*; J.F. Liebman, A. Greenberg, R.E. Williams, **Eds.; Chapter 10**, **VCH: New York, 1988.**

[Herschbach 1956]: *Theoretical pre-exponentials factors for 12 bimolecular reactions.* DR Herschbach, HS Johnston, KS Pitzer, RE Powell. **J. Chem. Phys. 25(4): 736-741, 1956.**

[Hildenbrand 1997]: *Dissociation energies of the molecules BCl and BCl^+*. D. L Hildenbrand. **J. Chem. Phys, 105, 10507, 1996**.

[Ho 1985]: *A theoretical study of the heats of formation of SiH_n, $SiCl_n$, and SiH_nCl_m compounds.* P. Ho, M.E. Coltrin, J.S. Binkley, C.F. Melius. **J. Phys. Chem., 89, 4647-4654, 1985**

[Ho 1997]: *Theoretical study of the chemistry of molecules in the Si-B-H-Cl System.* P. Ho, M.E. Colvin, C.F. Melius. **J. Phys. Chem. A., 101, 9470-9488, 1997.**

[Hohenberg 1964]: *Inhomogeneous Electron Gas.* P. Hohenberg, W. Kohn. **Phys. Rev. 136, B864–B871, 1964.**

[Holbrook 1996]: *Unimolecular reactions.* K.A. Holbrook, M.J. Polling, S.H. Robertson. **Ed: John Wiley & sons. 2nd edition, 1996.**

[Inami 2007]: *Synthesis-condition dependence of carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition method.* N. Inami, M.A. Mohamed, E. Shikoh, A. Fujiwara . **Sci. Technol. Adv. Mater. 8, 292, 2007.**

[Isaacson 1982]: *Polyatomic canonical variational theory for chemical reaction rates. Separable-mode formalism with application to $OH+H_2 \rightarrow H_2O+H$.* A.D. Isaacson, D.G. Truhlar. **J. Chem. Phys., 76:1380, 1982**

[Isberg 2004]: *Single crystal diamond for electronic applications* . J. Isberg , J. Hammersberg , D. J. Twitchen and A. J. Whitehead **Diamond and Related Materials 13, 320–324, 2004.**

[Jacques 1995]: *Elaboration et caractérisation de matériaux C(B) application en tant qu'interphases dans les composites SiC/SiC.* S. Jacques. **Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1. N° 1398, 1995.**

[JACS 1990]: *Bond strengths of ethylene and acetylene.* K.M. Ervin, S. Gronert, S.E. Barlow, M. Gilles. G. Harrisson, V.M Bierbaum, C.H. Depuy, W.C. Lineberger, G.B. Ellison. **J. Am. Chem. Soc. 1990, v112, p5750, 1990**.

[JANAF 1982]: *JANAF Thermochemical tables, 1982 Supplement.* M.W. Chase . W. Chase, J. L. Curnutt, J. R. Downey, R. A. McDonald, A. N. Syverud, E. A. Valenzuela. **J. Phys. Chem. Ref. Data 11, 695, 1982**

[JANAF 1985]: *JANAF thermochemical tables 3rd ed.* M.W. Chase Jr., C. A. Davies, J. R. Downey Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud. **J. Phys. Chem. Ref. DATA 14, sup. 1, 1985.**

[JANAF 1998]: *NIST-JANAF thermochemical tables 4rd ed.* M.W. Chase**. J. Phys. Chem. Ref. DATA. Monograph No. 9, 1998.**

[Jansson 1989]: *Chemical vapor deposition of boron carbides. I. Phase and chemical composition.* U. Jansson, J.-O. Carlsson, B. Stridh, S. Sodeberg, M. Olsson. **Thin Solid Films 172(1), 95-109, 1989.**

[Jensen 1994]: *Transport phenomena in vapour phase epitaxy reactors.* K.F. Jensen in *Handbook of Crystal Growth.* **Vol. 3A, p541, Ed. D.T.H. Hurle, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 1994.**

[Jensen 2007]: *Introduction to computational chemistry.* F. Jensen. **Ed. Wiley, 2nd édition 2007.**

[Jourdain 1981]: *Etude cinétique par RPE et spectrométrie de masse des réactions élémentaires du trichlorure de bore avec les atomes H et O et les radicaux OH.* J. Jourdain, G. Laverdet, G. Le Bras, J. Combourieu. **J. Chem. Phys., 1981, 78, No. 3.**

[Josiek 1995] : *CVD dans le système CH_3SiCl_3/H_2 : Cinétiques expérimentales de dépôt de SiC et SiC + Si, modélisation*. A. Josiek. **Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°1382, 1995.**

[Karaman 2006]: *Mechanism and characterization studies on boron carbides deposited by Chemical Vapor Deposition technique.* M. Karaman, H. Önder Özbelge, N. Asli Sezgi, Timur Dogu. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 886. 2006**

[Karton 2007]: *Basis set convergence of post-CCSD contributions to molecular atomization energies.* A. Karton, P.R. Taylor, J.M.L. Martin. **J. Chem. Phys. 127, 064104, 2007.**

[Karra 1988]: *A detailed chemical kinetic mechanism for the oxidative pyrolysis of CH_3Cl.* S.B. Karra, S.M. Senkan. **Ind. Eng. Chem. Rev., 27, 1163-1168, 1988.**

[Kee 2004]: *CHEMKIN: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics.* R.J.Kee, F.M.Rupley, J.A.Miller. **http://www.sandia.gov/chemkin/index.html**

[Kelly 1981]: *Physics of Graphite.* B.T. Kelly. **Springer Publisher 1st ed. 1981.**

[Kleijn 2000]: *Computational Modeling of Transport Phenomena and Detailed Chemistry in Chemical Vapor Deposition - a benchmark solution.* C.R. Kleijn. **Thin Solid Films, 365(2), 294-306, 2000.**

[Klippenstein 1994]: *An Efficient Procedure for Evaluating the Number of Available States within a Variably Defined Reaction Coordinate Framework.* S.J. Klippenstein. **J. Phys. Chem., 98 (44), p 11459-11464, 1998.**

[Klippenstein 1999]: S. J. Klippenstein; A. F. Wagne; S. H. Robertson; R. Dunbar; D. M. Wardlaw, **VariFlex Software, Version 1.0 1999.**

[Klippenstein 2003]: *Variable reaction coordinate transition state theory: analytic results and application to the* $C_2H_3+H \rightarrow C_2H_4$ *reaction.* Y. Georgievskii, S. Klippenstein. **J. Chem. Phys. Vol. 118, No. 12, p 5442, 2003.**

[Knarr 1959]: W. A. Knarr, **Ph.D. Thesis, Dept. of Chemistry, University of Kansas, December, 1959.**

[Knyazev 1994]: *Unimolecular Decomposition of* $t\text{-}C_4H_9$ *radical.* V.D. Knyazev, I.A. Dubinsky, I.R. Slagle, D. Gutman. **J. Phys. Chem 98, 5279, 1994.**

[Kohn 1965]: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* W. Kohn, L.J. Sham. **Phys. Rev. 140, A1133–A1138, 1956.**

[Kouvetakis 1986]: *A novel graphite-like material of composition* BC_3*, and nitrogen-carbon graphites.* J. Kouvetakis, B. Kaner, M.L. Sattler, N. Bartlett. **J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1758-9, 1986.**

[Lackey 1989]: *Review, status and future of the chemical vapor infiltration process for fabrication of fiber-reinforced ceramic composites.* WJ. Lackey. **Ceram. Eng. Sci. Proc. Vol 10, n°7-8, p557-584. 1989**

[Lacroix 2009]: *Major precursors of pyrocarbone deposition from propane pyrolysis.* R. Lacroix, R. Fournet, I. Ziegler-Devin, P.-M Marquaire. **Electrochem. Soc. Trans., 25(8) 91-98, 2009.**

[Lamon 1993]: *Interfaces and interfacial mechanics: influence on the mechanical behaviour of ceramic matrix composites (CMCs).* J. Lamon. **J.Phys. IV: 3:1607-16**. **1993.**

[Lamon 1996]: *Fracture toughness of 2D woven SiC/SiC CVI-composites with multilayered interphases.* C. Droillard, J. Lamon. **J. Am. Ceram. Soc.; 79(4) :849-58, 1996.**

[Lamouroux 1994]: *Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D Woven C/SiC Composites: Experimental approach.* F. Lamouroux, G. Camus, J. Thebault. **J. Am. Ceram. Soc., 77 [8], 2049-57, 1994.**

[Larson 1986]: *Boron-Rich Solids,* A. C. Larson, **edited by D. Emin, T. Aselage, C. L. Beckel, I. A. Howard, and C. Wood, AIP Conf. Proc. No. 140 (AIP, New York, 1986), p. 109. 1986.**

[Lazar 2009]: *Mechanical properties of superhard BC_5.* P. Lazar, R. Podlouvky. **App. Phys. Let., vol. 94, n°25, 2009**

[Lazzari 1999]: *Atomic structure and vibrationnal properties of icosahedral B_4C Boron Carbide.* R. Lazarri, N. Vast, J.M. Besson, S. Baronis, A. Dal Corso.. **Phys. Rev. Let. vol. 83, n° 16 p3230, 1999.**

[Lebreton 1986]: *He I photoelectron spectra, valence electronic structure and back bonding in the deltahedral boron chlorides,* B_4Cl_4, *B_8Cl_8, and B_9Cl_9.* P.R. Lebreton, S. Urano, M. Shahbaz, S.L. Emery; J.A. Morrisson. **J. Am. Chem. Soc., vol 108, n°. 14. 1986.**

[Le Poche 2003]: *Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse.* H. Le Poche. **Thèse de doctorat de l'Université de bordeaux 1. N° 2657, 2003.**

[Lengyel 2000]: *A chemical mechanism for in situ boron doping during silicon chemical vapour deposition.* I. Lengyel, K.F. Jensen. **Thin Solid Films 365, 231-241, 2000.**

[Leutard 2002]: *Monitoring Density and Temperature in C/C Composites Processing by CVI with Induction Heating.* D. Leutard, G. L. Vignoles, F. Lamouroux and B. Bernard**. J. Mater. Synth. and Proc. 9, 259, 2002.**

[Li 2003]: *Optimizing parameters of CVI process for manufacturing carbon-carbon composites by genetic algorithms.* H.J. Li ; K.Y. Jiang; K.Z. Li; **Mat. Let., vol. 57, n°16-17, pp. 2366-2370, 2003.**

[Lias 1988]: *Gas phase ion and neutral thermochemistry.* S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebmab.. **J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (Suppl 1), 1988.**

[Lide 1997]: *CRC Handbook of Chemistry and Physics,* D.R. Lide (Ed. in Chief), **Seventy-seventh ed., CRC Press, 1996-1997.**

[Lim 1986]: *The a priori calculation of collisional energy transfer in highly vibrationally excited molecules: the biased random walk model.* K.F. Lim; G. Gilbert. **J.Chem.Phys, 84, 6129, 1986.**

[Lim 1990]: *Modeling collisional energy transfer in highly excited molecules*. K.F. Lim; G. Gilbert. **J. Chem. Phys, 92, 1819, 1986.**

[Lo 2005]: *A New Mechanism for C-C Bond Formation in the Methanol Coupling Reaction in Chabazite.* C. S. Lo, R. Radhakrishan, B. L. Trout, **Catalysis Today 105, 93, 2005.**

[Loumagne 1993]. *CVD du carbure de silicium a partir de CH_3SiCl_3/H_2 : Processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale.* F. Loumagne. **Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n°1044, 1993.**

[Lowe 2002]: *Low-dimensional manifolds and reduced chemical models for tropospheric chemistry simulations.* R. Lowe and A.S. Tomlin. **Atmospheric Environ. 34, 2425–2436, 2000.**

[Lowel 1967]: *Solid solution of boron in graphite.* CE Lowel. **J. Am. Ceram. Soc. 1967 ; 50 : 142-4, 1967.**

[Lundstrom 1994]: *Proc. 11th Int. Symp. On Boron, Borides, and Related Compounds.* T. Lundstrom, H. Bolmgren. **J. Appl. Phys. Ser. 10, 1–4, 1994.**

[Marquaire 1998]: *Natural gas conversion V.* Studies in surface science and catalysis, **Vol 119. Ed. A. Parmaliana. 1998 Elsevier Science. p 259, 1998.**

[Martson 1989]: *The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions.* C.C. Martson, G.G. Balint Kurti. **J. Chem. Phys., 91, 6, 1989.**

[Mauri 2001]: *Atomic structure of icosahédral B_4C boron carbide from a first principles analysis of NMR spectra.* F. Mauri, N. Vast, C.J. Pickard. **Phys. Rev. Lett. , 87, 8, 2001.**

[Mokrushin 2006]: *ChemRate program suite 1.5.2 (2006).* V. Mokrushi. NIST. Voir http://www.mokrushin.com/ChemRate/chemrate.html

[Morosin 1987]: B. Morosin, T. L. Aselage, and R. S. Feigelson, **Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 97, 145, 1987.**

[McAllister 1993]: *Simulation of a multiple substrate reactor for chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon within carbon-carbon composites.* P. McAllister and E. E. Wolf, **AIChE J. 39 1196, 1993.**

[McClurg 1997]: *The hindered rotor density-of-states interpolation function.* R.B. McClurg, R.C. Flagan. **J. Chem. Phys. 106 (16) 6675, 1997.**

[McQuarrie 1976]: *Statistical mechanics.* D.A. McQuarrie. **Ed Harper & Row, New-York 1976, pp. 10, 58, 96-98, 138-140 , 1976.**

[McKelvy 1982]: *High-resolution electron microscope analysis of {100} twinning in β-rhombohedral boro.* M.J. McKelvy, A.R. Smith, L. Eyring. **J. Solid State Chem. 44:374 1982**

[Miller 87]: M.L. Miller, D.R. Mackinnon. **Mat. Res. Soc. Symp. Procs 97, Pittsburgh, Pennsylvania, 133, 1987.**

[Møller 1934]: *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*. C Møller, MS Plesset. **Phys. Rev. Lett. 46, 618-622, 1934.**

[Moroni 2005]: *Interplay between Structure and Size in a Critical Crystal Nucleus.* D. Moroni, P.R. Wolde, P.G. Bolhuis. **Phys. Rev. Lett. 94, 235703, 2005.**

[Moss 1998]: *Chemical vapor deposition of $B_{13}C_2$ from BCl_3-CH_4-H_2-Argon mixtures.* T.S. Moss, W.J. Lackey, K.L. More. **J. Amer. Ceram. Soc., 81 (12), 3077-3086, 1998.**

[Mouchon 2004]: *Mécanisme de pyrolyse des hydrocarbures et dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI.* A. Mouchon. **Thèse de doctorat de l'université de bordeaux 1. No. 2916, 2004.**

[Mousavipou 2003 (1)]: *A theoretical study on the kinetics of disproportionation versus association reaction of CH_3+C_2H_5.* S.H. Mousavipour, Z. Homayoon. **J. Phys. Chem. A, 107, 8566-8574, 2003.**

[Mousavipou 2003 (2]: *A theoretical study on the kinetics of hydrogen abstraction reactions of methyl or hydroxyl radicals with hydrogen sulphide.* S.H. Mousavipour, M.A. Namdar-Ghanbari, L. Sadeghian. **J. Phys. Chem. A, 107, 3752-3758, 2003.**

[Naslain 1985]: *Introduction aux matériaux composites.* R. Naslain. **ed. CNRS, IMC, 1985.**

[NIST WebBook]: National Institute of Standards and Technology**. http://webbook.nist.gov/chemistry/.**

[Noyan 2001]: *Kinetic studies for boron carbide formation in a dual impinging-jet reactor.* S. Noyan Dilek, H.O. Özbelge; N.A. Sezgi, T. Dogu. **Ind. Eng. Chem. Res., 40, 751-755, 2001.**

[Nordine 1991]: *Vapor Pressure and Sublimation Enthalpy of. Pure Boron. P*.C. Nordine, J.K.R. Weber, S. Krishnan, R.A. Schiffman. **High Temp. Sci. 30, 163, 1991.**

[Olesinski 1984]: *The B-Si (boron silicon) system.* R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, Bull. **Alloy Phase Diagrams 5, 478, 1984.**

[Oliveira 1997]: *Deposition of crabide by laser CVD: a comparison with thermodynamic prédiction.* J.C. Oliveira, O. Conde. **Thin Solid Film, 307, 29-37, 1997.**

[Ochterski 1995]: *A Comparison of Model Chemistries.* J.W. Ochterski, G. A. Petersson, B.K. Wiberg. **J. Phys. Chem. Soc., 117, 11299, 1995**

[Osterheld 1994]: *Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane: RRKM calculations.* T.H. Osterheld, M.D. Allendorf, C.F. Melius. **J. Phys. Chem., 98, 6995-7003, 1994.**

[Pacey 1998]: *Analytical Rate Expression for Association Reactions with Classical Rocking Motions: Application to CH_3 Recombination.* P.D. Pacey. **J. Phys. Chem. A, 102 (44) 8541, 1998**

[Parrinello 3.3]: Code libre *Car Parinello Molecular Dynamics.* Michele Parrinello, Jurg Hutter, D. Marx, P. Focher, M. Tuckerman, W. Andreoni, A. Curioni, E. Fois, U. Roetlisberger, P. Giannozzi, T. Deutsch, A. Alavi, D. Sebastiani, A. Laio, J. VandeVondele, A. Seitsonen, S. Billeter and others. **http://www.cpmd.org/**

[Patel 2009]: *Etudes expérimentale et théorique du procédé CVD lors de l'élaboration de céramiques à base de bore et de carbone.* S. Patel. **Rapport de stage de master 2 Recherche pour le LCTS. 2009.**

[Pfaendtner 2007]: *The 1-D hindered rotor approximation.* J. Pfaendtner, X. Yu, L.J. Broadbelt. **Theor. Chem. Account 118:881-898, 2007.**

[Pitz 1990]: *Chemical kinetic modelling of chlorinated hydrocarbons under stirred-reactor conditions.* W.J. Pitz, **C.K. Westbrook. 1990**

[Pitzer 1942]: *Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation. I. Rigid frame with attached tops.* K.S. Pitzer, W.D. Gwinn. **J. Chem. Phys., vol. 10. pp 428, 1942.**

[Plesek 1992]: *Potential application of the boron cluster compounds*. J. Plesek, **Chem. Rev. 92, 269, 1992.**

[Ploog 1974]: *Composition and structure of boron carbides prepared by CVD.* K. Ploog. **J. Cryst. Growth, 24-25,197-204, 1974.**

[Portnoi 1960]: *Alloys of the Boron-Silicon-Carbon System.* Portnoi, K.I., Samsonov, G.V., Solonnikova, L.A., Russ. **J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 5(9), 988–993, 1960.**

[Pompidou 2006]: *Analysis of crack deviation in ceramic matrix composites and multilayers based on the Cook and Gordon mechanism.* S. Pompidou, J; Lamon. **Comp. Sci. Tech., vol 67, Issue 10, pp 2052, 2007.**

[Pompidou 2007]: *Analysis of crack deviation in ceramic matrix composites and multilayer based on the Cook and Gordon mechanism.* S. Pompidou, J. Lamon. **Comp. Sci. Technol. 67, 2052-2060, 2007.**

[Pople 1989]: *Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies.* J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, and L. A. Curtiss**, J. Chem. Phys., 90, 5622-29, 1989.**

[Prebende 1989]: *Mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes.* C. Prébendé. **Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1, 1989**.

[Prouhet 1991]: *Cinétique de la CVD du nitrure de bore dans le système BF_3-NH_3-Ar. Application aux matériaux composites SiC/SiC à interphase BN.* S. Prouhet. **Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1. N°662 (1991)**

[Prud'homme 1983]: *Fluides hétérogènes et réactifs : écoulements et transferts.* R. Prud'homme. **Computational methods in mechanics and thermal sciences. Lecture notes in physics vol 304, Ed. Springer Verlag, Berlin (1983)**

[Qi 2006]: *Direct dynamics investigation on mechanism of reaction between trichloride and H radical.* Y. Qi, X Chen, K Han. **J. Theor. Comp. Chem. Vol. 5, No. 1, 51-57, 2006**

[Quack 1977]: *Gas kinetics and energy transfert; specialist* M. Quack, J. Troe. **Periodical report, Vol. 2, Chemical Soc., London (1977)**

[Quémard 2006]: *Degradation mechanism SiC fiber reinforced self sealing matrix composite in simulated combustor environments.* L. Quémard, F. Rebillat, A. Guette, H. Tawil, C. Louchet-Pouillerie. **J. Eur. Ceram. Soc. vol. 27, n°1, pp. 377-388, 2006.**

[Reed 1970]: *Vibrational spectra of methyl difluoride and methyl-d3 boron difluoride.* P.R.Reed, Jr. and R.W. Lovejoy. **Spectrochimica Acta, pp. 1087-1095, 1970.**

[Reid 1985]: *The properties of gases and liquids*. R. Reid, J. Prausnitz. **B. Poling. 4ème edition. Ed.: McGraw-Hill Book company, 1985.**

[Reuge 2002]: *Modélisation globale de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI.* N.Reuge. **thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1. N° 2533.**

[Robertson 2002]: *Flexible transition state theory for a variable reaction coordinate: analytical expressions and an application.* S. Robertson, A.F. Wagner, D.M. Wardlaw. **J. Phys. Chem A, 106, 2598-2613, 2002**

[Rossignol 1984]: *A tentative modelization of titanium carbide CVI within the pore network of two-dimensionnal carbon-crabon composite performs.* J.Y. Rossignol, F. Langlais, R. Naslain, C. Bernard. Proc. 9th Int. Conf. on CVD, Ed. Mc.D. Robinson. **The Electrochem. Soc., Pennington, 596-614, 1984.**

[Sala 1986]: *Radiant Properties of Materials.* A. Sala. **Ed.: Elsevier Science Pub. Co., Inc.,New York, NY 1986.**

[Schlegel 1994]: *Thermochemistry of BH_mCl_n calculated at the G2 level of theory.* H.B. Schlegel, S.J. Harris. **J. Phys. Chem., 98, 11178-11180, 1994.**

[Serin 2000]: *Evidence for the solubility of boron in graphite by electron energy loss spectroscopy.* V. Serin, R. Brydson, A. Scott, Y. Kihn, O. Abidate, B. Maquin, A. Derré. **Carbon 38, 2000, 547-554, 2000.**

[Sezer 2001]: *CVD of boron carbide.* A.O. Sezer, J.I. Brand. **Mat. Sci. Eng. B79, 191-202, 2001.**

[Shirasaki 2000]: *Synthesis and characterization of boron-substituted carbons.* T. Shirasaki, A. Derre, M. Menetrier, A. Tressaud, S. Flandrois. **Carbon 38, 1461-1467, 2000**

[Sneddon 1991]: *Polymeric precursors to boron based ceramics*. L.G. Sneddon, M.G. Mirabelli, A.T. Lynch, P.J. Fazer; K. Su, J.S. Beck. **Pure Appl. Chem., 63, 407, 1991.**

[Solozendko 2009]: *Ultimate metastable solubility of boron in diamond: Synthesis of superhard diamond-like BC5.* V.L. Solozhenko, O. Kurakevych, D. Andrault, Y. Le Godec, M. Mezouar. **Phys. Rev. Lett. 102, 015506, 2009**.

[Speybroeck 2005]: *Why does the uncoupled hindered rotor model work well for the thermodynamic of n-alkanes.* V. Speybroeck, P. Vansteenkiste, D. Van Neck, M. Waroquier. **Chem. Phys. Lett. 402:479-484, 2005.**

[Storm 1977]: *Phase relations and thermodynamic properties of transition metal borides. I. The molybdenum-boron system and elemental boron.*E. Storms, B. Mueller. **J. Phys. Chem., 81, 318, 1977.**

[Szabo 1996]: *Modern quantum chemistry. Introduction to advanced electronic structure theory.* A. Szabo, N.S. Ostlund. **Ed. Dover publications Mineola, New-York 1996.**

[Tavadze 1970]: *Bor: Poluchenie, Struktura i Svoistva (Boron: Synthesis, Structure, and Properties),* **Moscow: Nauka, 1970**

[Thevenot 1978]: *Etudes sur le carbure de bore III. Domaine d'existence de la phase carbure de bore.* F. Thenevot, M. Bouchacourt, J. Ruste. **Journal of the Less-Common Metals, 59, 139-152, 1978.**

[Touloukian 1970]: *Thermophysical Properties Research Center.* Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho, P.G. Klemens. **Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys, Plenum Press, New York, vol. 1, p. 461, 1970**

[TRC 1989]: **TRC thermodynamic tables. Hydrocarbons. 1989.**

[Truhlar 1996]: *Current Status of Transition-State Theory.* D. G. Truhlar, B. C. Garrett, and S. J. Klippenstein**, J. Phys. Chem. 100, 12771, 1996.**

[Truong 1994]: *Direct ab Initio Dynamics Calculations of Thermal Rate Constants and Kinetic Isotope Effects for the H + H_2O, OH + H_2 Reaction.* T.N. Truong, T.J. Evans. **J. Phys. Chem., 98:9558, 1994**

[Vandenbulcke 1979]: *Mass transfert, equilibrium and kinetics in the CVD of a polycomponent system: application to boron carbon.* L. Vandenbulcke. Proceedings ot the 7th Int. Conf. On CVD, T. O. Sedwick and H. Lydtin, **The Electrochem. Soc., Princeton N.J., 315-331, 1979.**

[Vandenbulcke 1981(1)]: *Etude expérimentales du dépôt chimique du carbure de bore à partir de mélanges trichlorure de bore, methane et hydrogène.* L. Vandenbulcke, R. Herbin, M. Basutcu, J.N. Barrandon. **J. Less-Common Met., 80, 7-22, 1981.**

[Vandenbulcke 1981(2)]: Kinetics in the chemical vapor deposition of boron carbide. L. Vandenbulcke, G. Vuillard. **Proc. 8th Int. Conf. On Chemical Vapor Deposition. The ElectroChem. Soc., 1981.**

[Vandenbulcke 1995]: *Silicon and boron containing components by CVD and CVI for high temperature ceramic composites.* L. Vandenbulcke, M. Leparoux. **J. Phys. IV. Colloque C5, supplement au journal de Physique II, Vol. 5, 1995.**

[Vepek 1998]: *New development in superhard coatings: the superhard nanocrystalline-amorphous composites.* S. Vepek. **Thin Solid Films 317, 449–454, 1998.**

[Vignoles 2004]: *CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors.* G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge, N. Bertrand. **Surf. Coat. Tech. 188-189, 1-3 Special 241-249, 2004.**

[Vignoles 2006]: *Modelling of CVI Processes*, in *Advanced Fibrous Inorganic Composites V "*, G.L. Vignoles, P. Vicenzini ed., **Adv. Sci. Technol. vol. 50, pp. 97-106, 2006.**

[Vignoles 2008]: *Reinforced carbon foams prepared by chemical vapor infiltration: a process modeling approach*, G. L. Vignoles, C. Gaborieau, S. Delettrez, G. Chollon, F. Langlais, **Surf. Coat. Technol., vol. 203, pp. 510-515, 2008**.

[Viricelle 2001]: *Oxydation behavior of a multilayered ceramic-matrix composites* $(SiC)_f/C/(SiBC)_m$. J.P. Viricelle, P. Goursat, D. Bahloul-Hourlier. **Comp. Sci. Tech., 61, 607-614, 2001.**

[Vidal 1994]: *Au delà de l'équilibre.* C. Vidal, D. Dewel, P. Borckmans. **Ed Hermann, Paris 1994.**

[Vlasse 1986]: *The crystal structure of* SiB_6. M. Vlasse, G. A. Slack, M. Garbauskas, J. S. Kasper, and J. C. Viala, **J. Solid State Chem. 63, 31, 1986.**

[Wigner 1932]: *Concerning the excess of potential barriers in chemical reactions.* **E. Wigner, Z. phys. Chem, 19, 203, 1932**

[Yu 1998]: *Thermochemistry of boranes.* C.-L Yu, S.H. Bauer. **J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol. 27. No. 4, 1998.**

[Zeng 2006]: *Evaluation of the thermodynamic data of* CH_3SiCl_3 *based on quantum chemistry calculations.* Q. Zeng, K. Suhu. **J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 35, No. 3, 2006.**

[Zeng 2008]: *Thermodynamic investigation of the gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of boron carbide with* BCl_3-CH_4-H_2 *precursors.* Y. Zeng, K. Su ; J. Deng ; T. Wang; Q. Zeng, L. Cheng, L. Zhang. **THEOCHEM; 861; 103-116, 2008.**

[Zhang 2003]: *Direct functional theory and ab initio direct dynamics study on the reaction of* $BCl_3+H \rightarrow BCl_2+HCl$. S. Zhang, Y. Zhang, C.Y. Wang; Q. SHU LI. **Chem. Phys. Letters. 373, 1-7, 2003.**

[Zhu 2006]: *Phase transformation of Si upon epitaxial CVD growths of* β*-SiC layer on Si substrates.* W.l. Zhu, J.L. Zhu, K.S. Wan, S. Nishino, G. Pezzotti ;.. **Physica status solidi. A, Applications and materials science. vol. 203, n°3, pp. 513-517, 2006.**

[Ziegler 2005]: *Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. Part1. Experimental and modelling study of the formation of toluene and aliphatic species.* I. Ziegler, R. Fournet, P.M. Marquaire. **J. Anal. Appl. Pyrolysis 73, 212-230, 2005.**