HAL open science

PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES DE NUCLÉATION : UN OUTIL POUR L'ÉTUDE DES TRANSITIONS DE PHASES DANS LES AGRÉGATS

Fabien Chirot

To cite this version:

Fabien Chirot. PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES DE NUCLÉATION : UN OUTIL POUR L'ÉTUDE DES TRANSITIONS DE PHASES DANS LES AGRÉGATS. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT : . tel-00176908

HAL Id: tel-00176908

https://theses.hal.science/tel-00176908v1

Submitted on 4 Oct 2007

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.

UNIVERSITÉ TOULOUSE III Paul Sabatier
UFR Physique Chimie Automatique

THÈSE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE l'UNIVERSITÉ TOULOUSE III
Discipline : Physique des agrégats

présentée et soutenue
par

FABIEN CHIROT

le 21 Septembre 2007

Titre :

PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES DE NUCLÉATION : UN OUTIL POUR L'ÉTUDE DES TRANSITIONS DE PHASES DANS LES AGRÉGATS

Directeurs de thèse :

Jean-Marc L'Hermite, Pierre Labastie

Jury :

Clément Sire	*président*
Michel Broyer	*rapporteur*
Jean-Michel Mestdagh	*rapporteur*
Martin Schmidt	
Pierre Labastie	

On peut se demander ce qui fait qu'une thèse se passe plus ou moins bien. On peut se le demander et donner beaucoup de réponses fausses, aussi je ne m'engagerai pas dans ce genre de réflexions. Ce qui est sûr, c'est que le thésard s'en sort rarement s'il est tout seul, c'est ce qui justifie l'indispensable page de remerciements qui précède en général l'exposé plus ou moins glorieux de ses travaux. Dans certains cas, il arrive même que l'auteur ne soit pas suffisamment fatigué par son interminable tâche et qu'il trouve, le moment venu, des restes d'inspiration pour rendre ce passage un peu original. Arrivé moi même à cette dernière étape de la rédaction d'une thèse, je ferais de mon mieux et raclerai le fond d'inspiration qui me reste. Après tout, je suis sûr que beaucoup ne liront que cette page...

Le problème est que le nombre de gens à qui je veux exprimer ma gratitude est relativement élevé (pardon pour ceux que j'oublierai...). Je pourrais bien sûr tenter d'établir une liste complète mais ce que je gagnerais en exhaustivité, je le perdrais en originalité. Je vais donc tenter la version générique de film :

Une thèse des productions MENRT

Directeur : Pierre Labastie

Directeur exécutif : Jean-Marc L'Hermite ***Assistant directeur :*** Sébastien Zamith

Les éminents membres du jury : C. Sire, M. Broyer, J-M. Mestdagh, M. Schmidt

Support technique : Gérard Trénec

assisté de la dream team

Laurent Polizzi et William Volondat

Électroniciens : Gilles bailly et Philippe Paquier

Mécaniciens : Michel Gianesin et Daniel Casteix

Support administratif : Marie-France Rolland et Agnès Cloutour

Réunions : Bertrand Girard, Armand Coujou, le cies

Prêt de matériel : l'équipe Femto, l'équipe Nano, l'équipe Optique, l'équipe Collisions... euh ! un peu tout le monde en fait...

Rafraîchissements : Le service de cryogénie

Bureaux : Fahel Ater Hashimi, Arnaud Le Padellec

Logistique pot : mes parents, Annabelle

Soutien moral :

au labo :	***en extérieur :***
Gaspard Bousquet	Annabelle Laurent
Fahel Ater Hashimi	Gaspard Bousquet
Fabien Trousselet	Nelly et Yo
Andreas Abenschein	Sonia et Jérôme
Laurent Montagnon	Julie et Fred
Jean-Christophe Delagnes	mes parents
Antoine Monmayrant	Samuel Strassburg

et les autres...

Soutien téléphonique : ma soeur

Bande son : France Inter

L'ensemble des cascades ont été réalisées par les agré-mecs

Les cigarettes nécessaires à la réalisation de cette thèse ont été fournies par Sébastien Zamith

Aucun thésard n'a été blessé ni maltraité au cours de cette thèse si on fait abstraction des nombreuses blagues du chef

Table des matières

Remerciements **3**

Introduction **9**

I L'Expérience **15**

1 Le dispositif expérimental **17**
1.1 Vue d'ensemble 18
1.2 Production des agrégats 18
1.2.1 Choix de la source 18
1.2.2 Principe de fonctionnement 18
1.2.3 Description de la source 20
1.2.4 Contrôle de la distribution de tailles obtenue 21
1.3 Thermalisation 23
1.3.1 Efficacité de la thermalisation 24
1.3.2 Caractéristiques du jet d'agrégats 27
1.4 Focalisation et sélection en taille 28
1.4.1 Principe de la focalisation en énergie 28
1.4.2 Mise en œuvre expérimentale 31
1.5 Ralentissement 31
1.6 Collisions et collage 34
1.7 Analyse des produits de collisions 35
1.8 Gestion des impulsions haute tension 36
1.8.1 Chronologie de l'expérience 36
1.8.2 Mise en œuvre expérimentale 37

2 Efficacité de la focalisation en énergie **41**
2.1 Estimation de la distribution d'énergie des agrégats 41
2.1.1 Première méthode : « Méthode de la Barrière » 41
2.1.2 Seconde méthode : « Méthode du Temps de Vol » 45
2.2 La focalisation spatiale 47
2.2.1 La focalisation spatiale en mode barrière 48
2.2.2 La focalisation spatiale en mode puits 49

2.3 Simulation du processus de ralentissement 49
2.4 Procédure d'optimisation au jour le jour 54
2.5 Bilan sur les performances 55

II Sections efficaces de collage 57

3 Mesure de sections efficaces de collage 61
3.1 Distribution de taille des produits de collage 61
3.1.1 Mise en évidence expérimentale des réactions de collage 61
3.1.2 Gamme de tailles accessible 61
3.2 Méthode de mesure 65
3.3 Résultats expérimentaux 69
3.3.1 Mesures en fonction de la taille 69
3.3.2 Mesures en fonction de l'énergie de collision 71
3.3.3 Mesures en fonction de la temprérature 72
3.3.4 Bilan sur les mesures 72

4 Sections efficaces non-géométriques... 75
4.1 Modèle de harponnage pour le collage 75
4.1.1 Interactions 75
4.1.2 Mécanisme proposé pour la réaction de collage 77
4.1.3 Approximation adiabatique 78
4.1.4 Détermination de la section efficace dans le modèle de Langevin . . 78
4.1.5 Comparaison du modèle à l'expérience 79
4.1.6 Quelques pistes pour aller plus loin dans l'interprétation 81
4.2 Conséquences d'une section efficace non-géométrique 82
4.2.1 Prévisions du modèle aux faibles énergies de collision 82
4.2.2 Influence de la variation non-géométrique de la section efficace de collage sur la mesure des énergies de dissociation 82
4.2.3 Influence de la variation non-géométrique de la section efficace de collage sur les théories de la nucléation 84
4.2.4 Influence de la variation non-géométrique de la section efficace de collage sur la nucléation dans un jet supersonique 86

III Nanocalorimétrie 91

5 La fusion dans les systèmes finis 95
5.1 Rappels sur la fusion des solides macroscopiques 95
5.1.1 Quelques éléments de calorimétrie classique 96
5.1.2 La transition solide liquide dans la thermodynamique classique . . . 97
5.2 Fusion des solides mésoscopiques 98
5.2.1 Modèle capillaire pour la fusion 98
5.2.2 Mesures dans la limite capillaire 99

5.3 Fusion des solides microscopiques . . . 99
5.3.1 Premières mesures avec des agrégats . . . 99
5.3.2 L'apport de la nanocalorimétrie . . . 100
5.4 Les techniques de nanocalorimétrie . . . 101
5.4.1 La méthode de Schmidt *et coll.* . . . 102
5.4.2 La méthode de Jarrold *et coll.* . . . 105
5.4.3 Bilan . . . 106

6 Collages et nanocalorimétrie 107
6.1 La méthode de mesure . . . 107
6.1.1 Principe . . . 107
6.1.2 Difficultés expérimentales . . . 108
6.2 Saturation – Mise en évidence de l'évaporation . . . 109
6.2.1 Mise en évidence du phénomène de saturation . . . 109
6.2.2 Modèle simple pour la saturation . . . 111
Temps moyen entre deux collages – . . . 112
Durée de vie – . . . 112
Énergie interne avant la limite de saturation – . . . 113
Énergie interne au delà de la limite de saturation – . . . 113
6.2.3 Courbe de saturation donnée par le modèle . . . 114
6.2.4 Confrontation du modèle de saturation avec l'expérience . . . 116
6.3 Distributions d'énergies après le chauffage . . . 116
6.3.1 Détail de la simulation . . . 117
6.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux . . . 119
6.3.3 Distributions d'énergies internes déduites des simulations . . . 121
6.3.4 Peut-on rester dans les conditions de saturation ? . . . 123
6.4 Distribution de tailles finale – Mesure de E_f . . . 123
6.4.1 Distributions de tailles en l'absence d'évaporation . . . 123
6.4.2 Contribution des pertes par divergence spatiale dans la distribution de tailles observée . . . 125
6.5 Détermination de la capacité calorifique . . . 127
6.5.1 Méthode du nombre de collages . . . 128
6.5.2 Méthode à taille fixée . . . 135
6.5.3 Rôle des collisions inélastiques . . . 136
6.6 Résultats expérimentaux . . . 138
6.7 Bilan sur la méthode . . . 140

7 Modélisation des transitions de phase 141
7.1 Modèle à deux niveaux . . . 141
7.2 Traitement dans l'ensemble microcanonique . . . 143
7.2.1 Calcul du nombre d'états accessibles pour un oscillateur harmonique quantique . . . 143
7.2.2 Transition de phase . . . 143
7.3 Traitement dans l'ensemble canonique . . . 144
7.4 Mise en œuvre du modèle . . . 147

7.4.1 Hypothèse de travail 147
7.4.2 Détermination des paramètres en fonction des grandeurs expérimentales 147
7.4.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux 150
7.5 La compensation énergie-entropie 152
7.5.1 Présentation du phénomène 152
7.5.2 Interprétation dans le cadre du modèle à deux niveaux 153
7.5.3 Quelques indices de l'importance de l'entropie vibrationnelle du solide dans la compensation 154
7.6 Bilan 156

Conclusion – Perspectives **157**

Annexes **163**

A Choix du potentiel de ralentissement **165**
A.1 Trajectoires dans l'approximation paraxiale 165
A.1.1 Champ électrique proche de l'axe 165
A.1.2 Équation d'une trajectoire paraxiale 166
A.2 Émittance 166

B La formule de Weisskopf pour l'évaporation **169**

Bibliographie **173**

Introduction

Les agrégats sont des ensembles de quelques unités à quelques dizaines de milliers d'atomes ou de molécules. Ils se situent donc quelque part entre l'échelle atomique et l'échelle macroscopique. On peut en cela les considérer comme une ébauche de matière macroscopique où commencent à poindre les caractéristiques « atomiques ».

C'est cette position « à mi-chemin » qui a sans doute amené des communautés scientifiques différentes à étudier les agrégats. Ainsi les chimistes ont très vite cherché à tirer parti de l'avantage que présente leur grand rapport surface/volume pour la catalyse. Les agrégats entrent également dans la conception de matériaux auxquels ils peuvent donner des propriétés (optiques, magnétiques...) intéressantes. Un exemple très connu (et très ancien) de ce type d'applications est la coloration des vitraux. Dans le domaine de la physique fondamentale les agrégats sont également très étudiés car ils présentent à la fois des propriétés typiques des systèmes atomiques ou moléculaires et certains comportements caractéristiques de systèmes macroscopiques. Ainsi l'existence d'une structure de couches, semblable à celle existant pour les atomes, à été mise en évidence pour les agrégats métalliques, alors qu'il a été montré que ceux-ci subissent une transition solide-liquide comme les solides macroscopiques. Beaucoup de propriétés varient ainsi de manière relativement monotone avec la taille des agrégats lorsque ceux-ci sont gros, pour arriver à un comportement très irrégulier lorsque leur taille diminue [1] (stabilité, polarisabilité, potentiel d'ionisation, etc.). L'apparition de ce comportement irrégulier est le plus souvent lié à l'importance croissante des effets de structure géométrique ou à la discrétisation de la structure électronique des agrégats.

L'étude théorique des ces systèmes composés d'un petit nombre de constituants se prête relativement bien aux simulations. Les méthodes *ab initio* de la chimie quantique peuvent en effet s'appliquer aux agrégats de petites tailles tandis que, pour les agrégats plus gros, ce sont plutôt des modélisations semi-empiriques qui sont utilisées.

Du point de vue expérimental, différentes approches sont possibles selon que les agrégats étudiés sont libres ou en matrice. Les agrégats en matrice sont certainement les mieux adaptés à d'éventuelles applications industrielles. On peut sonder leurs propriétés par des techniques de spectroscopie et de microscopie (électronique ou à force atomique), mais l'influence de l'environnement est toujours difficile à prendre en compte, notamment du point de vue théorique. Les agrégats libres sont généralement étudiés en jet moléculaire. Cela permet de maîtriser plus précisément leurs caractéristiques et en particulier leur taille, et de leur appliquer des techniques issues de la physique atomique ou moléculaire. Par exemple, la spectroscopie optique ou la spectroscopie de photoélectrons [2] ont permis de récolter de nombreuses informations sur les propriétés des agrégats. On leur a également appliqué plus récemment des techniques pompe-sonde utilisant des lasers femtoseconde [3].

Une autre moyen d'investigation très souvent utilisé est l'étude de la fragmentation des agrégats, et plus particulièrement de l'évaporation, qui correspond au processus statistique par lequel un agrégat peut se refroidir en émettant un atome (on plus généralement un constituant). Le principe d'une expérience d'évaporation est relativement simple : il consiste à compter le nombre de constituants qu'un agrégat évapore par unité de temps. Comme l'évaporation n'est pas toujours spontanée, on peut la provoquer en augmentant l'énergie interne de l'agrégat par collision [4] ou par absorbtion d'un photon [5]. La mesure du taux d'évaporation permet de remonter à l'information sur la structure des agrégats,

sur leur stabilité et, à travers des modèles statistiques [6, 7], sur leurs propriétés thermodynamiques.

L'approche que nous proposons pour étudier les agrégats est d'utiliser le processus inverse de l'évaporation, c'est à dire le collage d'un constituant supplémentaire sur un agrégat. La grandeur la plus importante lorsqu'on s'intéresse à ce processus est la section efficace de collage. Il semble qu'aucune mesure de section efficace absolue n'ait été réalisée à ce jour pour les agrégats. Pourtant cette grandeur a une importance dans de nombreux phénomènes. À travers le principe de microréversibilité, la section efficace de collage intervient par exemple dans l'expression des taux de dissociation. D'autre part, si l'on considère un agrégat comme l'ébauche d'un cristal ou d'une gouttelette, le collage apparaît comme la réaction élémentaire du processus de nucléation. En effet, les premiers stades de la formation d'une gouttelette à partir d'une vapeur correspondent à une suite de collages successifs, ce n'est qu'ensuite que la coalescence prend le relais. Ce type de processus est décrit dans le cadre de la théorie générale de la nucléation [8] (ou CNT en anglais) qui reproduit assez mal les expériences menées sur le sujet. Cette théorie est construite sur des concepts macroscopiques, comme la tension de surface, dont la validité à l'échelle des agrégats est discutable. Elle fait pourtant intervenir un paramètre clé, la taille critique, qui se situe généralement dans le domaine de tailles des agrégats. La CNT ne traite que de problèmes à l'équilibre, dans lesquels les agrégats sont toujours à la même température que la vapeur lors de leur croissance. Or on peut soupçonner que ces conditions ne sont pas toujours réunies lors de processus comme la croissance dans une source d'agrégats. La dynamique du collage, et donc la section efficace de collage, jouent alors un rôle très important.

Outre son application directe à la mesure de sections efficaces, l'étude des réactions de collages peut s'avérer un outil précieux pour sonder les propriétés thermodynamiques des agrégats. En effet, chaque réaction de collage a pour conséquence de chauffer un agrégat. En comptant le nombre d'atomes que l'on peut coller sur un agrégat avant qu'il ne se refroidisse par évaporation, on obtient une mesure indirecte de son énergie interne. Si on mesure en plus sa température, on peut réaliser une expérience de calorimétrie, ce qui permet de caractériser d'éventuelles transitions de phase dans les agrégats. C'est ce que l'on appelle parfois la nanocalorimétrie.

Alors que les prévisions théoriques dans ce domaine sont assez anciennes, c'est l'expérience de M. Schmidt *et coll.* [9] qui a permis, pour la première fois, de mettre en évidence expérimentalement une transition solide-liquide du premier ordre dans des agrégats de sodium de une à quelques centaines d'atomes. Le groupe de M. Jarrold [10], à l'aide d'une technique différente de celle de Schmidt, a pu réaliser le même type de mesures pour d'autres types d'agrégats. Peu de données expérimentales sur les transitions de phases dans les agrégats sont finalement disponibles et elles touchent principalement des agrégats métalliques : sodium, aluminium, étain, et également le germanium. Néanmoins, il a pu être mis en évidence que le comportement des agrégats *vis-a-vis* de la fusion est très intéressant. D'abord à l'instar de nombreuses autres propriétés, les températures et les chaleurs latentes de fusion mesurées varient de manière fortement non-monotone avec la taille des agrégats. Ensuite les températures de fusion mesurées dans ces deux expériences peuvent être aussi bien inférieures à celles du solide massif (comme dans le cas du sodium [11]) que

supérieures (dans le cas du Gallium [4]).

Ces mesures ont suscité de nombreux travaux théoriques. Certains parviennent relativement bien à les reproduire, mais il n'existe toujours pas de description théorique globale du phénomène. Il serait donc intéressant de diversifier les mesures disponibles et d'en augmenter le nombre, afin de fournir plus de points de comparaison aux simulations et de préparer le terrain pour une meilleure compréhension du phénomène de fusion. Un point qu'il serait intéressant d'éclaircir est, par exemple, l'existence d'un phénomène de fusion de surface pour les agrégats. Cela est prédit de longue date par les théoriciens, mais n'a jamais été formellement observé, même si Jarrold *et coll.* [12] ont vu, dans certains cas particuliers, des indices qui pourraient le suggérer.

Plus généralement, les agrégats constituent un terrain d'études privilégié pour comprendre en détail la transition solide-liquide. Le fait que leurs propriétés varient de manière tout à fait irrégulières avec le nombre de leur constituants, comme leurs températures et chaleurs latentes de fusion, peut être un atout dans cette démarche. Cela peut en effet permettre de dégager des corrélations voire de mettre en évidence les grandeurs importantes dans le phénomène de fusion. D'autre part il est intéressant de voir quelles caractéristiques sont communes à la fusion du solide massif et des agrégats, et à la fusion d'agrégats différents. Enfin, l'étude de la fusion des petits agrégats pose la question de la limite d'existence d'une transition solide liquide lorsque le nombre de constituants diminue.

Comme l'indique son titre, ce mémoire présente un nouvel outil pour étudier les agrégats : les réactions de collage. L'étude de ce type de réactions n'est pas un grand classique en physique des agrégats, nous avons donc dû mettre au point un dispositif expérimental original qui répond à des exigences assez strictes, car les agrégats qui entrent en jeu dans la réaction doivent être à la fois sélectionnés en taille, thermalisés et avoir une faible énergie cinétique. Ce dispositif est décrit en détail dans la première partie de ce mémoire.

Dans la seconde partie, nous montrons la possibilité de mesurer des sections efficaces absolues de collage dans notre expérience. Pour étrenner le dispositif expérimental, nous avons choisi les agrégats de sodium. Le sodium est un bon candidat de départ car c'est certainement un des agrégats métalliques les mieux connus et l'un des plus simples à produire. On peut même dire que l'on connaît à peu près tout sur les agrégats de sodium, sauf bien entendu leurs sections efficaces de collage, ce qui fait d'eux un système-modèle (certains diront « drosophile ») pour les agrégats. Nos mesures portent sur des agrégats relativement petits dont la taille varie entre une vingtaine et 200 atomes, et les énergies de collision en jeu sont typiquement de l'ordre du dixième d'électronvolt. Après l'exposé de ces résultats, nous tentons de les interpréter dans le cas d'un modèle simple.

La troisième partie du mémoire est consacrée à l'utilisation des réactions de collage dans le cadre de la nanocalorimétrie. Après un bref survol « historique » de l'étude de la fusion dans les systèmes finis, nous exposons dans le détail la nouvelle méthode de calorimétrie que nous avons mise au point. Nous prouvons ensuite son efficacité en mesurant les chaleurs latentes et les températures de fusion pour des agrégats de sodium. Le but de ces mesures n'est pas seulement de reproduire les résultats existants, mais également de les compléter. Dans le dernier chapitre, nous nous intéressons aux corrélations qui apparaissent, indépendamment de la taille du système, entre différentes grandeurs caractéristiques de la

fusion. Nous tentons de reproduire ces corrélations à l'aide d'un modèle simple et de donner des pistes pour les expliquer.

Première partie

L'Expérience

Chapitre 1

Le dispositif expérimental

Ce premier chapitre est consacré à une description détaillée du dispositif expérimental destiné à étudier la nucléation des agrégats à travers sa réaction élémentaire : le collage d'un atome sur un agrégat. Plus précisément, nous nous intéressons à l'effet de la taille de l'agrégat, de sa température et de l'énergie de collision entre l'atome et l'agrégat sur la réaction de collage. Nous travaillons donc avec des agrégats libres, sélectionnés en masse et thermalisés.

La sélection en masse impose d'utiliser des techniques de spectrométrie de masse et donc de travailler avec des agrégats chargés. La production d'agrégats chargés et thermalisés, quelle que soit leur composition, est aujourd'hui relativement bien maîtrisée [13]. Par contre, le contrôle de l'énergie de collision pose un réel problème expérimental. En effet, pour que la collision entre un atome et un agrégat se traduise par un collage et non par la fragmentation de l'agrégat, il faut que l'énergie en jeu soit très faible. Dans le cas du sodium, l'énergie nécessaire pour évaporer un atome est de l'ordre de l'électronvolt. L'énergie de collision agrégat-atome dans le référentiel du centre de masse doit donc rester inférieure à cette valeur pour que l'espèce formée par collage soit suffisamment stable. Cette contrainte impose d'abaisser l'énergie cinétique des agrégats sélectionnés en masse à une dizaine d'électronvolts dans le référentiel du laboratoire. Le problème est que la sélection en masse conduit à des énergies cinétiques beaucoup plus élevées avec une dispersion de l'ordre de plusieurs dizaines, voire de la centaine d'électronvolts. Pour pouvoir observer des réactions de collage, il faut donc être capable, non seulement de ralentir les agrégats, mais aussi de réduire cette dispersion.

Plusieurs solutions à ce problème on été proposées dans le cadre de précédentes expériences mettant en jeu des collisions à basse énergie [14, 15]. Dans [14], la dispersion en énergie d'ions triés en masse à l'aide d'un spectromètre de masses par temps de vol (TOF) est réduite en donnant une forme particulière aux champs d'accélération. Cependant, les meilleurs performances sont atteintes au prix de la perte d'une grande partie des ions initiaux. Dans les expériences décrites dans [15] les auteurs parviennent à obtenir une dispersion en énergie cinétique de l'ordre de la dizaine d'électronvolts à l'issue d'un filtre quadripolaire. Cette dispersion est réduite par l'utilisation d'un dispositif qui ne sélectionne, là encore, qu'une faible partie des ions initialement disponibles.

Le principal inconvénient de ces différentes techniques est qu'elles supposent que

la quantité d'ions initiale est suffisamment importante pour qu'une grande partie puisse être sacrifiée. Ce problème n'est pas négligeable lorsqu'on utilise une source d'agrégats thermalisés, beaucoup moins intense qu'une expansion supersonique ou qu'une source à vaporisation laser [13].

La technique que nous avons mis au point permet de donner la même énergie cinétique à la majorité des ions à l'aide de champs électrostatiques pulsés avant de les ralentir. Cette « focalisation en énergie » présente l'avantage de conserver la plupart des ions initialement présents dans le jet et est donc particulièrement adaptée aux agrégats thermalisés.

1.1 Vue d'ensemble

Commençons par donner une vue d'ensemble du dispositif expérimental en dégageant les principales étapes d'une expérience de collage. Pour cela, un schéma complet du dispositif expérimental est représenté sur la figure 1.1.

La première étape consiste bien entendu à produire les agrégats. Ils sont ensuite thermalisés. Puis, viennent les étapes cruciales de sélection en masse, de focalisation en énergie et le ralentissement. Les réactions de collage peuvent alors se produire. Enfin, les produits de ces réactions sont analysés par spectrométrie de masse.

1.2 Production des agrégats

1.2.1 Choix de la source

Pour produire des agrégats de sodium, nous utilisons une source à agrégation gazeuse du même type que celle décrite par Haberland *et coll.* dans [9]. Ce type de source présente l'avantage de produire des agrégats relativement purs (beaucoup plus qu'en utilisant par exemple la vaporisation laser). De plus, le fonctionnement est continu, ce qui est un avantage pour la thermalisation car on évite les détentes violentes qui peuvent modifier la température des agrégats. En revanche, la quantité d'agrégats produits est plutôt faible.

1.2.2 Principe de fonctionnement

Bien que ce type de source soit assez classique, sa mise en œuvre est difficile car on se heurte assez vite à un problème commun à de nombreuses sources d'agrégats : le processus de formation des agrégats, ou nucléation, n'est pas compris dans le détail. Malgré cela, le principe de fonctionnement d'une source à agrégation gazeuse est relativement simple. À l'instar des brumes matinales qui apparaissent parfois à la surface du Canal du Midi, les agrégats se forment par la condensation d'une vapeur dans un gaz relativement plus froid.

La formation des agrégats de sodium entre dans la classe des processus de nucléation car elle correspond à l'apparition d'une phase condensée, l'agrégat, à l'intérieur de la vapeur. Du point de vue thermodynamique, cela n'est possible qu'à partir du moment ou la pression de vapeur de sodium devient supérieure à la pression de vapeur saturante correspondant à sa température. C'est pourquoi la vapeur doit être refroidie au contact d'un

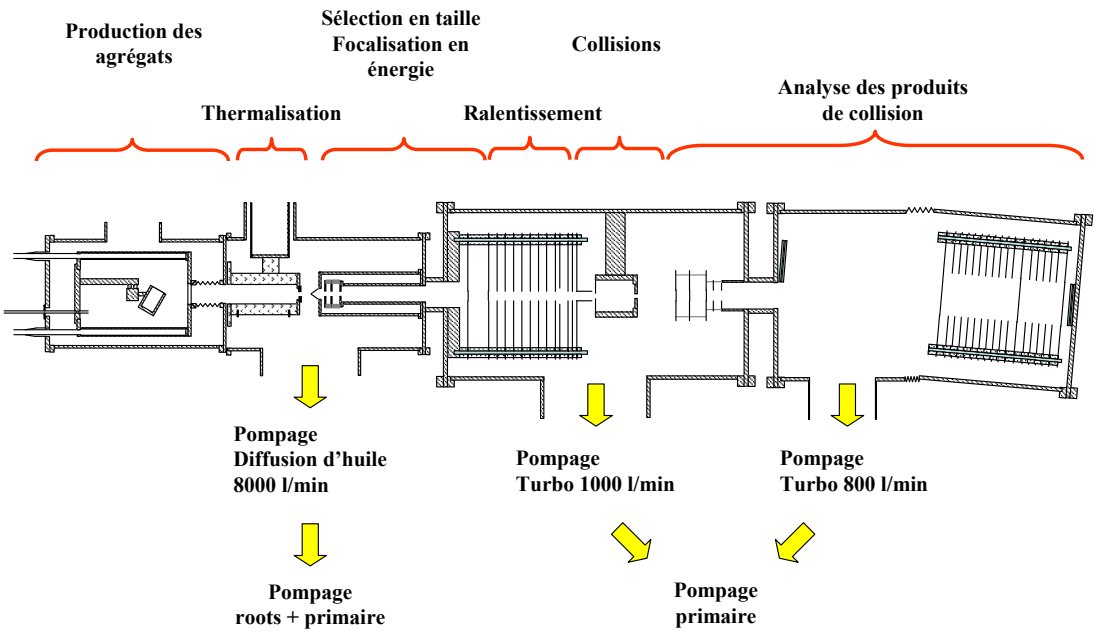


FIG. 1.1 – Schéma général du dispositif expérimental.

gaz tampon froid ; l'air dans le cas des brumes matinales, l'hélium, parce qu'il est chimiquement inerte, dans notre source. La thermodynamique ne permet pas d'aller beaucoup plus loin dans la compréhension de la croissance des agrégats qui est un processus hors d'équilibre. En se plaçant du point de vue de la dynamique microscopique de la nucléation, on peut néanmoins identifier quelques grandeurs importantes susceptibles d'influencer la distribution de taille finale des agrégats.

Étant donné la densité de vapeur dans la source, on peut supposer que les collisions agrégat-agrégat sont très rares et que la croissance s'effectue seulement atome par atome. La dynamique des collisions agrégat-atome ne suffit cependant pas à expliquer tous les aspects de la nucléation. En effet, les agrégats ont une durée de vie finie qui diminue à mesure que les collisions les chauffent. Un agrégat ne peut donc croître que si sa durée de vie est supérieure au temps de collision agrégat-atome. Dans cette compétition entre croissance et évaporation, la présence du gaz tampon est donc d'un importance considérable. En refroidissant plus ou moins efficacement les agrégats en formation, on peut en effet favoriser la croissance ou l'évaporation et donc jouer sur la distribution de tailles finale. Il est difficile d'estimer précisément l'efficacité de ce refroidissement, mais il est clair qu'elle est d'autant plus grande que le nombre de collisions agrégat-hélium est élevé et que la température de l'hélium est faible.

Ceci dit, le refroidissement n'est qu'un des facteurs importants pour déterminer la distribution de taille des agrégats que l'on forme. Celle-ci dépend également de la durée de la phase de nucléation, c'est à dire du temps de résidence des agrégats dans la source. La densité de vapeur a également son importance. Une densité trop faible peut limiter le potentiel de croissance des agrégats faute de matériau disponible. Enfin, comme nous produisons des agrégats ionisés, l'efficacité d'ionisation est susceptible de modifier la distribution de tailles observée. De plus, le moindre champ électrostatique parasite sur le trajet des ions peut empêcher leur extraction de la source.

1.2.3 Description de la source

En construisant notre source d'agrégats, nous avons donc cherché à contrôler au mieux chacun des effets que nous venons de citer afin de maîtriser au mieux la production des agrégats. Une représentation schématique de la source est donnée sur la figure 1.2 et le tableau 1.1 donne les valeurs typiques des différents paramètres expérimentaux.

La première étape pour former les agrégats est de produire la vapeur de sodium. Pour cela, nous chauffons quelques grammes de sodium dans un creuset à une température d'environ 300°C (ce qui correspond à une pression de vapeur saturante de l'ordre de 2 Pa). Le contrôle de cette température nous permet de fixer la pression de sodium dans la source qui est l'un des paramètres clés pour contrôler la production d'agrégats. Nous régulons donc la température du creuset au degré près en la mesurant à l'aide d'un thermocouple.

L'hélium utilisé comme gaz tampon est injecté à débit constant fixé par un contrôleur de flux *Tylan* FC2900 (environ 0,4 $\mathrm{l\,atm\,min^{-1}}$). Il est refroidi par une circulation d'azote liquide à l'intérieur des parois de la chambre et nous mesurons sa température en amont du creuset à l'aide d'une résistance de platine. La pression d'hélium est de l'ordre de 100 Pa à l'intérieur de la source. Dans les conditions normales de fonctionnement, il est maintenu à

une température d'environ 170 K au point de mesure. L'écoulement d'hélium a un double rôle, il sert aussi à entraîner les agrégats hors de la source à travers un diaphragme de 10 mm de diamètre. Ce diaphragme est fixe, mais il est suivi par un iris réglable, plus petit (environ 5 mm), placé à l'issue de la chambre de thermalisation. Finalement, la vitesse de l'écoulement à travers la source ainsi que la pression dépendent à la fois de l'ouverture de l'iris et du débit d'hélium.

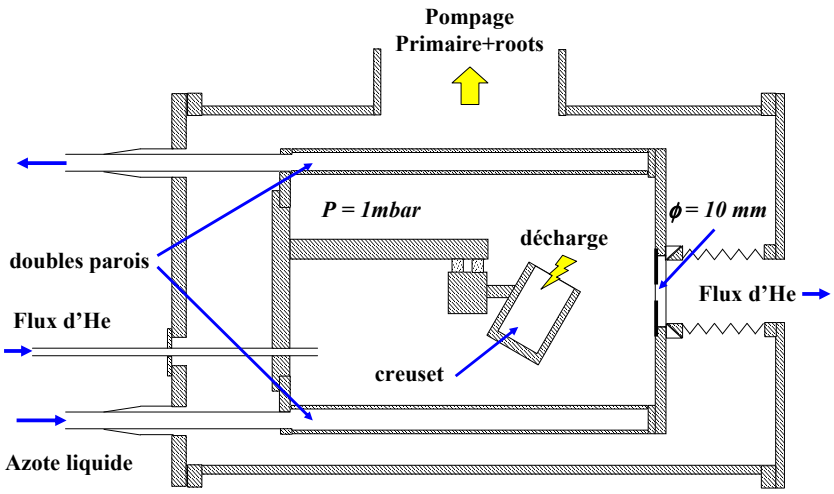


FIG. 1.2 – Schéma de la source à agrégation gazeuse.

Un autre aspect important dans la formation des agrégats, l'ionisation, est assurée par une décharge de cathode creuse produite à l'intérieur du creuset en le polarisant à une tension d'environ -150 V. Comme les agrégats sont ionisés, leur extraction peut poser problème à cause notamment des charges parasites aussi il est très important de veiller à éliminer les surfaces isolantes du trajet des ions. Cela nous oblige à un nettoyage drastique des dépôts de sodium sur les parois à chaque fois qu'elles sont en contact avec l'atmosphère. Cette procédure alourdit énormément les phases de démontage de la source.

1.2.4 Contrôle de la distribution de tailles obtenue

Les paramètres que nous contrôlons expérimentalement et qui influencent la distribution de tailles des agrégats formés sont la température du creuset, le débit d'hélium, et l'ouverture de l'iris de sortie. L'effet de chacun d'entre eux n'est cependant pas évident à décrire étant donné qu'il jouent sur plusieurs tableaux à la fois.

Contrôler la température du creuset est le seul moyen de jouer sur la pression partielle de sodium dans la source. Mais cette température influence aussi celle du gaz environnant

et donc l'efficacité de refroidissement du gaz tampon. Étant donné les constantes de temps assez longues nécessaires à sa stabilisation, c'est un des premiers paramètres que nous fixons expérimentalement. Le dispositif de régulation dont nous disposons le rend de plus quasi-insensible aux réglages qui suivent. En fonction de la gamme de tailles que nous voulons obtenir, la température du creuset peut être fixée entre 280°C pour les petites tailles et 300°C pour les grandes tailles.

Le second paramètre important est le débit d'hélium qui détermine à la fois la pression du gaz et la vitesse de l'écoulement, donc le temps de résidence des agrégats dans la source (qui correspond à la durée de la phase de nucléation). En règle générale, une augmentation du débit d'hélium contribue à la formation d'agrégats plus gros car elle augmente la densité de gaz dans la source et donc l'efficacité du refroidissement. Cela n'est cependant pas toujours le cas lorsque le diaphragme de sortie est très ouvert, la diminution du temps de résidence dans la source peut alors écourter suffisamment la phase de nucléation pour limiter la croissance des agrégats. Dans des conditions normales de fonctionnement, le débit d'hélium est fixé entre 0,3 $\mathrm{l\,atm\,min^{-1}}$ et 0,5 $\mathrm{l\,atm\,min^{-1}}$. Au dessus de cette valeur, la qualité du vide en aval de la chambre de thermalisation n'est plus suffisante pour les opérations de spectrométrie de masse qui se déroulent ensuite.

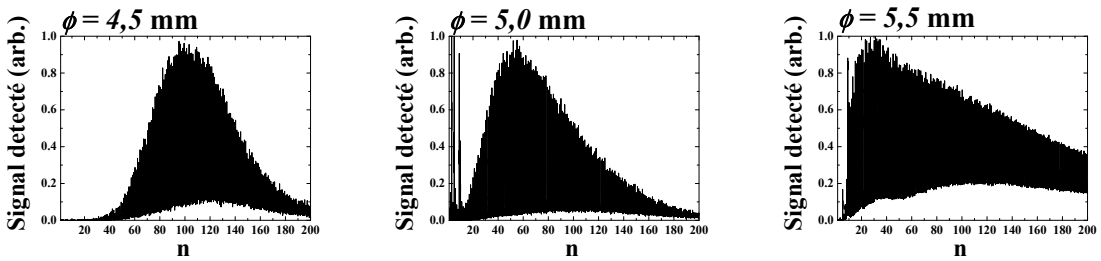


FIG. 1.3 – Spectres de masses typiques des agrégats produits pour différentes valeurs du diamètre ϕ du diaphragme de sortie.

L'ouverture de l'iris de sortie est dans la pratique le paramètre clé pour la phase finale des réglages. Nous le gardons pour la fin car il influe à la fois sur la température du gaz dans la source, sur sa pression et sur la durée de la phase de nucléation. L'expérience prouve que, en général, on forme des agrégats plus gros lorsqu'on ferme l'iris. Nous ne nous hasarderons pas à tenter d'interpréter plus avant ce résultat illustré par la figure 1.3. Le fait est que nous pouvons produire des agrégats dont la taille varie entre quelques et plus de 400 atomes et dont les spectres de masses attestent de la pureté.

Tous les paramètres que nous venons de citer permettent d'optimiser la quantité d'agrégats produits par la source. Pour que ces agrégats soient utilisables pour l'expérience, il faut qu'ils entrent dans la zone d'accélération située après la chambre de thermalisation. Or, comme nous le verrons plus loin, le jet en sortie de cette chambre est effusif et l'entrée dans la zone d'accélération se fait à travers un écorceur de diamètre 1 mm. Pour maximiser la quantité d'agrégats utiles, nous avons donc placé une électrode à la sortie du la chambre de thermalisation afin de focaliser les trajectoires des ions vers l'orifice de l'écorceur. Les tensions de focalisation utilisées sont généralement comprises entre 0 et +10 V.

Finalement, la quantité d'agrégats utiles est de l'ordre de 10^5 par seconde, ce qui

Source d'agrégats :	
Température du four à sodium :	300^oC
Température de l'hélium :	170 K
Pression d'hélium :	50 à 150 Pa
Flux d'hélium :	$\phi = 0{,}4\ \mathrm{l\,atm\,min^{-1}}$
	soit $1{,}6\times10^{20}$ atomes/s
Décharge de cathode creuse :	
tension	110 V
courant	250 μ A
Quantité d'ions produits :	10^5/s
Chambre de thermalisation :	
Température :	T_{th} = 150 à 500 K
Diamètre due l'iris de sortie :	a = 5 mm
Pression d'hélium :	p_{th} = 50 à 150 Pa
Densité moyenne d'hélium :	$\rho = 3{,}6\times10^{16}$ atomes/cm^3
Nombre de collisions subies par	
Na^+_{100} dans la chambre :	$N_c \approx 6{,}6\times10^5$

TAB. 1.1 – Valeurs typiques de quelques paramètres expérimentaux liés à la production des agrégats et à la thermalisation.

est extrêmement faible par rapport à l'intensité d'un jet supersonique ou d'une source à vaporisation [13]. Cependant, c'est le prix à payer pour avoir une source continue et d'une grande pureté.

1.3 Thermalisation

La deuxième étape de l'expérience consiste à fixer la température des agrégats. Nous utilisons pour cela le gaz tampon qui a servi à leur formation comme bain thermique. Cette opération se produit en aval de la source d'agrégats dans la chambre de thermalisation (voir le schéma général de la figure 1.1).

Un schéma de cette chambre est donné sur la figure 1.4. Elle est constituée d'un bloc de cuivre de longueur l=10 cm et de diamètre intérieur d_{int}=2 cm. Le diamètre de l'iris placé en sortie est ajustable autour de 5 mm.

Les parois de la chambre peuvent être chauffées grâce à un jeu de résistances ou bien refroidies à l'aide d'un cryostat à azote liquide. Pour vérifier que la température est bien homogène dans tout le bloc, on dispose de deux résistances de platine (voir figure 1.4). La température de l'hélium a également pu être mesurée en plusieurs points à l'intérieur de la chambre dans les conditions normales de fonctionnement. Le désaccord entre ces différentes mesures ne dépasse pas quelques degrés, même lors d'une phase de chauffage ou de refroidissement. Ainsi la température de thermalisation T_{th} peut être fixée dans une gamme allant de 150 à 500 K avec une incertitude que nous estimons à $\pm$ 2 K. Reste à savoir si les agrégats sont effectivement thermalisés.

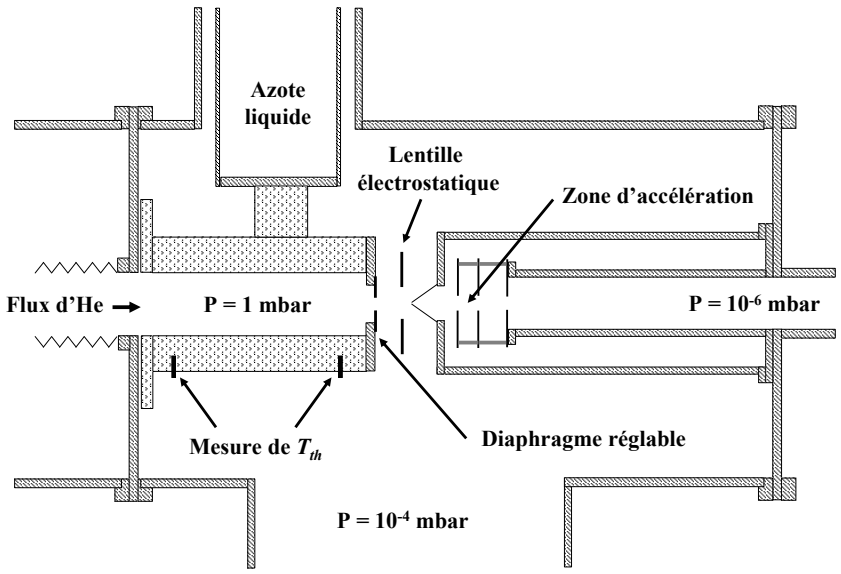


FIG. 1.4 – Schéma de la chambre de thermalisation.

1.3.1 Efficacité de la thermalisation

Pour que le bain thermique soit efficace, il faut qu'un agrégat subisse un nombre *suffisant* de collisions avec les atomes du gaz tampon. Or, ce nombre *suffisant* ne peut être estimé qu'à condition d'avoir une idée du transfert d'énergie qui a lieu lors d'une collision agrégat-atome d'hélium.

Transfert d'énergie par thermalisation totale

La manière la plus simple de modéliser ce transfert d'énergie est de considérer que l'atome se thermalise totalement au contact de l'agrégat. Le transfert d'énergie correspond alors à la différence d'énergie cinétique de l'atome d'hélium avant et après la collision.

Avant la collision, l'agrégat est à la température T_a et l'atome à la température du bain thermique, T_{th}, son énergie cinétique est donc donnée par $E_c = \frac{3}{2}k_B T_{th}$. Après la collision, l'atome à été complètement thermalisé, sa température est donc T_a, et son énergie cinétique est donnée par $E'_c = \frac{3k_B T_a}{2}$. Le transfert d'énergie δE qui a eu lieu est simplement la variation de l'énergie cinétique de l'atome :

$$\delta E = (E_c - E'_c) = \frac{3k_B}{2}(T_{th} - T_a) \tag{1.1}$$

Nous supposerons que la relation entre énergie et température dans un agrégat de taille n est de la forme $E_a = (3n-6)k_B T_a$. Si on note $T_a(n_c)$ la température d'un agrégat qui a

subi n_c collisions avec le gaz rare, on peut calculer la température $T_a(n_c+1)$ qu'il atteint après la collision suivante :

$$T_a(n_c+1) = T_a(n_c) + \frac{3}{2(3n-6)}\left(T_{th} - T_a(n_c)\right) \tag{1.2}$$

On obtient donc l'équation différentielle suivante pour l'évolution de l'écart $\Delta T(n_c) = T_a(n_c) - T_{th}$ entre la température de l'agrégat et celle du gaz tampon en fonction du nombre de collisions n_c :

$$\frac{d\Delta T}{dn_c} = -\frac{3}{2(3n-6)}\Delta T \tag{1.3}$$

d'où l'équation d'évolution de la température de l'agrégat en fonction du nombre de collisions subies :

$$T_a(n_c) = T_{th} + (T_a(0) - T_{th})\exp(-\frac{3n_c}{2(3n-6)}) \tag{1.4}$$

Ce calcul permet d'estimer l'efficacité de la thermalisation de manière très simple, cependant il repose sur l'hypothèse, à priori fausse, que l'atome se thermalise totalement au contact de l'agrégat. Un des premiers raffinement qu'on peut apporter à ce modèle est de ne considérer qu'une thermalisation partielle.

Transfert d'énergie par thermalisation partielle

C'est ce que font Borggreen *et al* [16] en introduisant un coefficient de transfert d'énergie κ lors de la collision agrégat-hélium. La valeur de ce coefficient est issue de calculs de dynamique moléculaire [17]. Sous cette hypothèse, l'évolution de la température de l'agrégat dans le bain thermique est régie par l'équation suivante :

$$T_a(n_c) = T_{th} + (T_a(0) - T_{th})\mathrm{e}^{-\frac{\kappa n_c}{(3n-6)k_B}} \tag{1.5}$$

Nous avons représenté sur la figure 1.5 l'évolution de la température d'un agrégat de Na^+_{200} en fonction du nombre de collisions qu'il a subi. La température du bain thermique est $T_{th} = 150$ K. On considère que l'agrégat Na^+_{200} vient juste d'être formé par collage d'un atome sur Na^+_{199} initialement thermalisé, ce qui correspond à une situation particulièrement défavorable. La température initiale correspondante est $T_a(0) \approx 168$ K. La courbe en tirets est obtenue à partir de notre modèle simple et celle en trait plein dans le cadre du second modèle avec $\kappa = 31\ \mu\ \mathrm{eV\,K^{-1}}$ (la valeur est prise d'après [16]).

Nous considérons que le bain thermique est efficace à partir du moment où la différence entre la température de l'agrégat et la température de thermalisation est inférieure à 1 K (entre les lignes pointillées). Selon le modèle utilisé, on trouve que cette condition est réalisée au bout de 1100 ou bien de 4600 collisions. Ces nombres sont assez différents mais fixent néanmoins l'ordre de grandeur du nombre de collisions nécessaires à une bonne thermalisation.

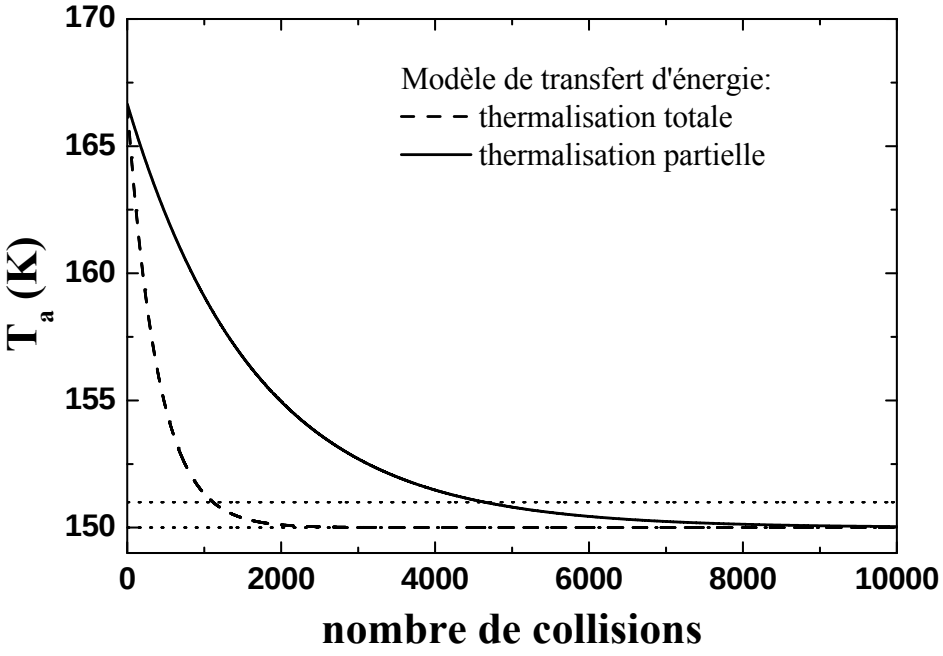


FIG. 1.5 – Évolution de la température d'un agrégat de Na^+_{200} en contact avec un bain d'hélium à 150 K en fonction du nombre de collisions subies. Les deux courbes correspondent à deux différents modèles pour le transfert d'énergie. Entre les traits horizontaux en pointillés la différence entre la température de l'agrégat et celle de l'hélium est inférieure à 1 K.

Estimation du nombre effectif de collisions

Il reste à estimer le nombre de collisions effectivement subies par un agrégat dans la chambre de thermalisation. Pour cela il faut avoir une idée de la section efficace de collision agrégat/hélium, de la densité d'hélium et du temps que l'agrégat met pour traverser la chambre.

La section efficace de collision σ_n^{He} peut être estimée simplement dans un modèle de sphères dures. Elle ne dépend alors que de la taille n de l'agrégat :

$$\sigma_n^{He} = \pi \left(r_{He} + r_{Na} n^{1/3}\right)^2 \tag{1.6}$$

où r_{Na}=2,1 Å et r_{He}=0,31 Å sont les rayons atomiques du sodium et de l'hélium.

La densité ρ d'hélium dans la chambre dépend de la température T_{th} et de la pression p_{th} :

$$\rho = \frac{p_{th}}{k_B T_{th}} \tag{1.7}$$

Enfin, le temps nécessaire pour traverser la chambre de thermalisation peut être estimé à partir de la vitesse v_e de l'écoulement :

$$v_e = \frac{\phi}{\rho \pi r_{int}^2} \tag{1.8}$$

où ϕ est le débit d'hélium et r_{int} est le rayon interne de la chambre.

On en déduit la durée de thermalisation τ_{th} : $\tau_{th} = l/v_e \approx 6{,}3$ ms.

Le nombre N_c de collisions subies par un agrégat dans ce laps de temps s'écrit :

$$N_c = \sigma_n^{He} \rho v_{He} \tau_{th} \tag{1.9}$$

où v_{He} est la vitesse thermique des atomes d'hélium à une température T_{th} :

$$v_{He} = \sqrt{\frac{8 k_B T_{th}}{\pi m_{He}}} \tag{1.10}$$

avec m_{He} la masse de l'hélium.

Ainsi, dans des conditions standard (voir le tableau 1.1) un agrégat de 100 atomes de sodium subit en moyenne $6{,}6 \times 10^5$ collisions dans la chambre de thermalisation, ce qui constitue un bain thermique satisfaisant d'après toutes nos estimations.

1.3.2 Caractéristiques du jet d'agrégats

Une fois la température des agrégats fixée, rien ne doit plus la modifier. En particulier, on doit éviter une détente supersonique qui refroidirait les agrégats en sortie de la chambre de thermalisation. Le caractère effusif ou supersonique de l'écoulement dépend de la valeur de son nombre de Knudsen K_n donné par le rapport entre le libre parcours moyen λ_0 d'un atome du gaz et le diamètre a de l'orifice de sortie. Si $K_n \gg 1$, le jet est effusif et à l'opposé si $K_n \ll 1$, le jet est supersonique. C'est cette dernière situation que nous voulons éviter.

Le libre parcours moyen λ_0 d'un atome d'hélium peut s'exprimer en fonction de la densité ρ d'hélium et de la section efficace de collision He-He, calculée dans un modèle de sphères dures (σ_{He-He}= 0,3 Å^2) :

$$\lambda_0 = \frac{1}{\rho\sigma_{He-He}} \tag{1.11}$$

Si on exprime ρ à l'aide des paramètres expérimentaux, on obtient pour K_n :

$$K_n = \frac{k_B T_{th}}{\sigma_{He-He}} \frac{1}{p_{th} a} \tag{1.12}$$

Dans les conditions habituelles de travail $a \approx 5$ mm. On a donc $K_n \approx 5$, ce qui exclut un jet supersonique. Cependant, au vu de la valeur obtenue, il est difficile de conclure sur son caractère effusif.

Le dispositif de focalisation en énergie nous a permis *a posteriori* d'y voir un peu plus clair. Nous verrons au paragraphe 2.3 que la forme de la distribution d'énergie cinétique obtenue après la focalisation dépend très fortement de la distribution des vitesses initiales des agrégats. Or, nous avons pu déduire ces distributions de simulations numériques du processus de focalisation. Nous nous sommes donc servis du dispositif de focalisation en énergie pour mesurer la distribution des vitesses des agrégats thermalisés. Les vitesses obtenues sont très proches de la vitesse thermique de l'hélium. De plus, la largeur des distributions obtenues est en accord avec ce que l'on peut attendre d'un jet effusif.

1.4 Focalisation et sélection en taille

Nous arrivons maintenant à la partie originale de l'expérience qui est aussi la plus importante. Ce paragraphe décrit le principe de fonctionnement ainsi que les détails de la mise en œuvre expérimentale du dispositif de focalisation en énergie. Ses performances sont discutées dans le chapitre 2.

1.4.1 Principe de la focalisation en énergie

Pour réaliser cette *focalisation*, nous mettons à profit la relation particulière qui existe entre la position et l'énergie cinétique d'ions accélérés à l'aide d'un dispositif de Wiley et McLaren (WML) [18].

Dans un WML, les ions sont accélérés à l'aide de deux champs électrostatiques successifs. Ce dispositif est utilisé en spectrométrie de masse pour minimiser la différence de temps de vol due à la dispersion des positions initiales des ions analysés. Nous allons voir comment en tirer parti pour la focalisation en énergie.

Considérons un ion de masse m et de charge q initialement immobile. On notera x_0 sa position longitudinale par rapport au milieu des deux premières électrodes du dispositif (voir figure 1.6).

Au temps $t = 0$, les tensions d'accélération V_1 et V_2 sont établies. En sortie du dispositif, l'ion a acquis une énergie cinétique U qui ne dépend que de sa position initiale

et des champs appliqués :

$$U = q\left(E_1\left(\frac{d_1}{2} - x_0\right) + E_2\right) \tag{1.13}$$

avec $E_1 = \frac{V_1 - V_2}{d_1}$ et $E_2 = \frac{V_2}{d_2}$, d_1 et d_2 sont les distances entre les électrodes (voir figure 1.6).

L'ion sort du dispositif d'accélération au temps t_s qui peut s'exprimer en fonction de U de la façon suivante :

$$t_s = \frac{\sqrt{2m}}{q}\left(\frac{\sqrt{U}}{E_2} + \sqrt{U - qE_2d_2}\left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2}\right)\right) \tag{1.14}$$

Nous pouvons en déduire la distance D qu'un ion a parcourue en vol libre au bout d'un temps $t \geq t_s$:

$$D(t,U) = \sqrt{\frac{2U}{m}}t - \frac{2}{q}\left(\frac{U}{E_2} - \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2}\right)\sqrt{U\left(U - qE_2d_2\right)}\right) \tag{1.15}$$

On peut interpréter l'équation 1.15 comme la relation entre l'énergie cinétique d'un ion et sa position au temps t. Des ions de même masse et de même charge ont ainsi parcouru une distance différente car ils ont acquis une énergie cinétique différente du fait de leur position initiale différente.

Effectuons un développement de Taylor de D autour de l'énergie cinétique U_0 acquise par un ion initialement au milieu des deux premières électrodes ($x_0 = 0$) :

$$D(t,U) = D(t,U_0) + \alpha(t)\left(U - U_0\right) + \beta(t)\left(U - U_0\right)^2 + O\left(U - U_0\right)^3 \tag{1.16}$$

D'après 1.15 , les termes α et β de l'expression précédente dépendent linéairement du temps :

$$\begin{aligned}
\alpha(t) = \left.\frac{\partial D}{\partial U}\right|_{U=U_0} &= \frac{t}{\sqrt{2mU_0}} - \frac{2}{qE_2} + \frac{1}{q}\left(\frac{1}{E_2} - \frac{1}{E_1}\right)\frac{2U_0 - qE_2d_2}{\sqrt{U_0(U_0 - qE_2d_2)}} \\
\beta(t) = \left.\frac{\partial^2 D}{\partial U^2}\right|_{U=U_0} &= \frac{t}{\sqrt{2m}U_0^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{E_2} - \frac{1}{E_1}\right)\frac{qE_2^2d_2^2}{\left(U_0(U_0 - qE_2d_2)\right)^{\frac{3}{2}}}
\end{aligned} \tag{1.17}$$

Lorsque $\alpha(t) = 0$ tous les ions de même masse arrivent à la même position quel que soit leur point de départ et donc leur énergie cinétique. C'est la condition de focalisation temporelle de Wiley et McLaren [18] qu'il faut remplir lorsqu'on veut faire de la spectrométrie de masse.

Au temps t_{foc} défini par $\beta(t_{foc}) = 0$, l'équation 1.15 se réduit à une relation linéaire entre la position d'un ion et son énergie cinétique. Pour compenser la dispersion des énergies cinétiques des ions, il suffit alors de leur appliquer un potentiel qui varie lui aussi linéairement avec la position mais dans le sens inverse (voir la figure 1.6).

Autrement dit l'application d'un champ électrique constant E_{foc} au temps t_{foc} peut compenser la différence d'énergie cinétique entre les ions. D'après 1.16 cette compensation

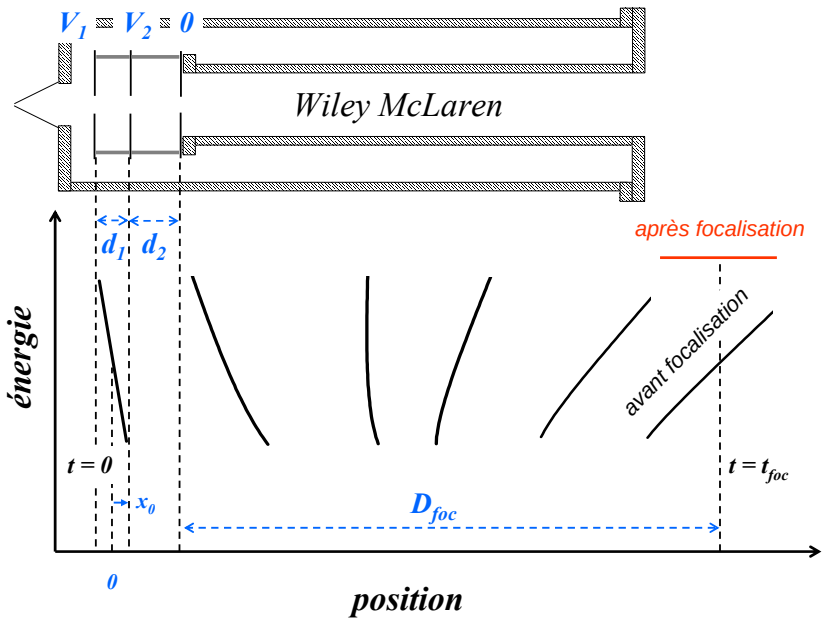


FIG. 1.6 – Schéma d'un WML et évolution de la relation énergie cinétique-position dans un paquet d'agrégats (voir le texte).

joue au troisième ordre près. La valeur du champ à appliquer se déduit simplement de 1.16 :

$$E_{foc} = -\frac{1}{q\alpha} \tag{1.18}$$

t_{foc} est donné par la condition $\beta(t) = 0$, c'est à dire :

$$\frac{\partial^2 D}{\partial U^2} = 0 \tag{1.19}$$

La solution peut s'exprimer en fonction des paramètres des champs d'accélération et de la distance $d_0 = d_1/2$:

$$t_{foc} = \sqrt{\frac{2m}{qE_1 d_0}} \frac{d_2^2}{d_0} \frac{E_2}{E_1} \left(\frac{E_2}{E_1} - 1 \right) \tag{1.20}$$

Ceci permet de calculer la distance D_{foc} correspondante et d'expliciter la valeur E_{foc} du champ à appliquer en fonction de ces mêmes paramètres :

$$D_{foc} = 2d_2 \left(\left(\frac{d_2 E_2}{d_0 E_1} - \frac{d_0 E_1}{d_2 E_2} \right) \left(\frac{E_2}{E_1} - 1 \right) \sqrt{1 + \frac{d_2 E_2}{d_0 E_1}} - \frac{d_0 E_1}{d_2 E_2} - 1 \right) \tag{1.21}$$

$$E_{foc} = E_1 \frac{d_0}{d_2} \sqrt{1 + \frac{d_2 E_2}{d_0 E_1}} \frac{1}{K} \tag{1.22}$$

avec

$$K = \left(\frac{E_2}{E_1} - 1\right)\frac{d_2E_2}{d_0E_1} - 2\frac{d_0E_1}{d_2E_2}\sqrt{1 + \frac{d_2E_2}{d_0E_1}} + \frac{d_0}{d_2}\left(2 + \frac{d_2E_2}{d_0E_1}\right)\left(\frac{E_1}{E_2} - 1\right)$$

On remarque que ni E_{foc} ni D_{foc} ne dépendent de la taille d'agrégats considérée. t_{foc} est donc le seul paramètre faisant intervenir la taille des agrégats. Il s'avère que pour une valeur de t_{foc} donnée, on peut n'opérer la focalisation en énergie que pour une seule taille. De plus, une faible variation sur ce temps ($\approx$ 100 ns) suffit à passe d'une taille à l'autre. Cette sensibilité pose un problème du point de vue expérimental car t_{foc} doit être contrôlé très précisément. Mais elle présente aussi un grand avantage car on ne réalise la focalisation en énergie que pour les agrégats ayant la taille choisie. Lors du ralentissement, les agrégats de toutes les autres tailles se voient donc presque totalement dispersés spatialement et temporellement à cause de la largeur de leurs distributions en énergie. Ainsi, on opère une sélection en taille en même temps que la focalisation en énergie.

1.4.2 Mise en œuvre expérimentale

Les agrégats sortant de la chambre de thermalisation entrent dans le dispositif représenté sur la figure 1.7 à travers un écorceur de diamètre 1 mm qui permet de garantir la qualité du vide dans la suite du dispositif. Ils pénètrent alors dans la zone d'accélération d'un WML. Suivent les étapes de sélection en taille et de focalisation en énergie. Pour décrire le dispositif utilisé, nous nous appuierons sur les notations de la figure 1.7.

Accélération : La première étape consiste à accélérer les ions au temps $T = 0$ à l'aide des potentiels V_1 et V_2 du WML.

Les électrodes utilisées sont en inox. Elles sont circulaires de diamètre 50 mm et d'épaisseur 0,5 mm, un trou de 8 mm de diamètre est percé en leur centre pour laisser passer les agrégats. La distance séparant les électrodes n°1 et n°2 est d_1=10,9 mm, les électrodes n°2 et n°3 son séparées par d_2=13,5 mm.

Pour assurer l'homogénéité du champ électrique au niveau du trou central sans empêcher le passage des ions, nous utilisons des grilles en nickel *Labelcomat* (70 lignes/pouce) qui garantissent une transmission supérieure à 90%.

Focalisation et sélection en masse : La suite consiste à générer l'impulsion de focalisation en appliquant le potentiel V_{foc} au temps $t = t_{foc}$.

Le potentiel est appliqué sur l'électrode n°4, la n°5 étant à la masse. Les électrodes utilisées sont plus éloignées l'une de l'autre que celles du WML (d_{foc}=25 mm), elles sont donc plus grandes (120 mm de diamètre) pour que le champ soit défini de manière homogène sur la trajectoire des agrégats, cette homogénéité est encore améliorée par l'utilisation de grilles.

1.5 Ralentissement

Une fois la focalisation en énergie effectuée, nous pouvons ralentir les agrégats. Cette étape n'est pas la moins délicate car ralentir des ions pose toujours des problèmes de

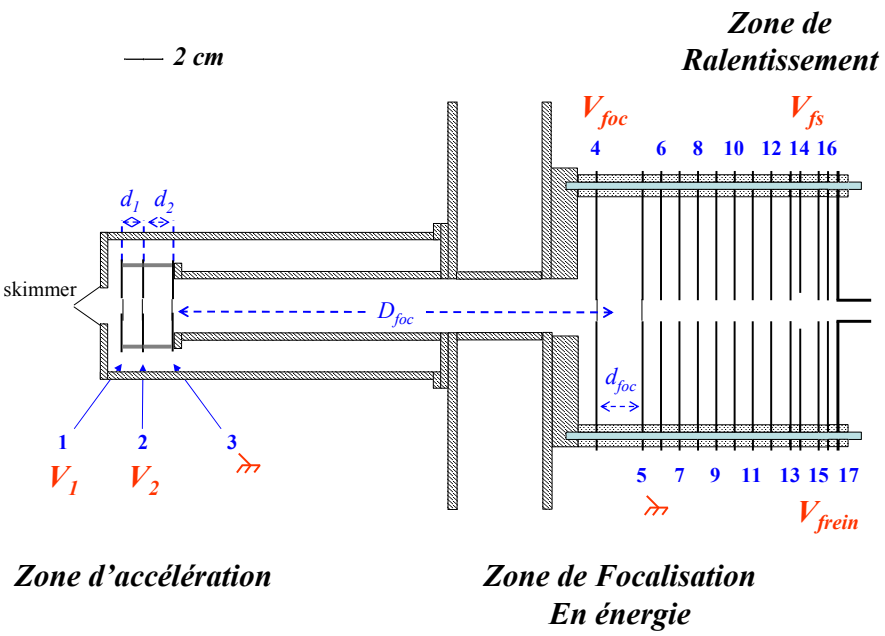


FIG. 1.7 – Schéma général du dispositif de focalisation en énergie et de ralentissement. d_1=10,9 mm,d_2=13,5 mm et D_{foc}=257,5 mm. La distance entre les électrodes dans la zone de focalisation est d_{foc}=25 mm ; les électrodes n°5 à 13 sont séparées par 10 mm, ainsi que les électrodes n°14 et 15. Les électrodes n°13 et 14 ainsi que les n°15 à 17 sont séparées par 5 mm.

divergence spatiale. Nous avons montré dans l'annexe A qu'un potentiel de ralentissement de forme exponentielle minimise cette divergence.

Un autre intérêt de ce type de potentiel est que les champs les plus forts sont appliqués alors que les ions sont encore rapides et donc moins sensibles aux imperfections du champ.

Ralentissement : Le ralentissement commence dès la sortie de la zone de focalisation en énergie. La barrière de potentiel est réalisée à l'aide des électrodes n°5 à 13 du dispositif schématisé sur la figure 1.7. Ces électrodes sont identiques à celles servant à la focalisation et sont séparées d'une distance de 10 mm.

La première électrode, la n°5 est à la masse et le potentiel V_{frein} est appliqué à l'électrode n°13. À l'aide du jeu de résistances appropriées, le potentiel appliqué aux électrodes intermédiaires suit une loi exponentielle. L'équation suivante donne la valeur V en Volts de ce potentiel en fonction de la position z en cm de l'électrode :

$$V(z) = V_{frein}\left(1 - \exp(-\frac{z}{3})\right) \tag{1.23}$$

La figure 1.8 représente le potentiel le long de l'axe du dispositif pour V_{frein} = 723 V. Nous

avons également calculé numériquement une carte de potentiel selon les axes transversal et longitudinal du dispositif de ralentissement (figure 1.9).

Contrairement aux étapes précédentes, nous n'avons pas placé de grilles sur le trajet des ions dans la zone de ralentissement. En effet, un trop grand nombre de grilles nuirait à la transmission globale du dispositif. De plus, leur présence crée des inhomogénéités locales du champ électrique qui perturberaient fortement la trajectoire d'ions lents.

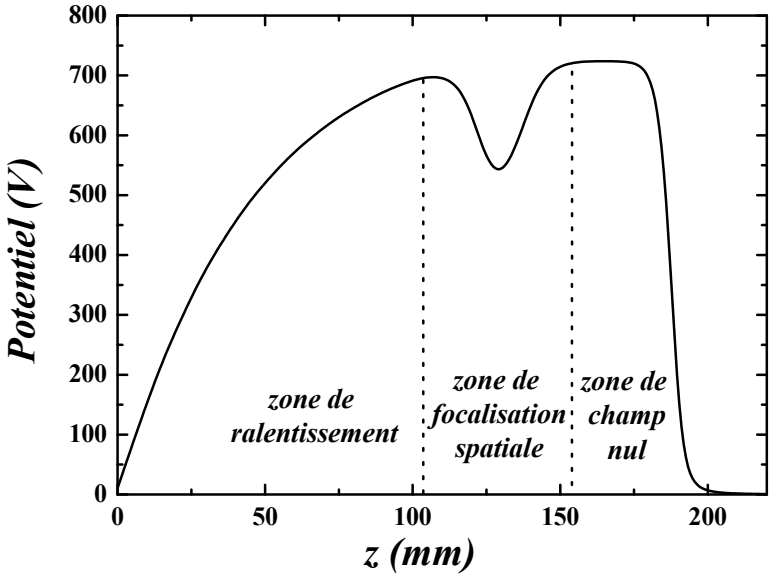


FIG. 1.8 – Coupe selon l'axe z du potentiel appliqué pour le ralentissement des ions lorsque V_{frein} =723 V et V_{fs} =230 V. On distingue trois zones correspondant aux trois étapes du ralentissement.

Focalisation spatiale : La forme exponentielle du champ appliqué ne suffit pas à éviter le problème de la divergence spatiale des ions. Nous avons donc prévu la possibilité de créer une lentille électrostatique à l'issue de la barrière de potentiel. Pour cela, nous appliquons le potentiel V_{frein} sur les électrodes n°13 et 15 tandis que l'électrode n°14 peut être réglée à un potentiel V_{fs} différent. Le fonctionnement de cette lentille est discuté au chapitre 2.2.

Sortie du dispositif : Dans la partie finale du dispositif, le potentiel électrique est beaucoup plus élevé que celui de la cellule de collision (qui est à la masse). Les agrégats risquent donc d'être ré-accélérés par cette différence de potentiel ruinant ainsi tous nos efforts pour les ralentir.

Pour éviter cela, nous portons les électrodes n°15 à 17 au même potentiel V_{frein}. Une zone est ainsi définie dans laquelle le champ électrique est nul (voir la figure 1.8). Nous profitons du temps que les agrégats lents passent à traverser cette zone pour abaisser la valeur de V_{frein} à 0 V empêchant ainsi qu'ils soient ré-accélérés après la dernière électrode.

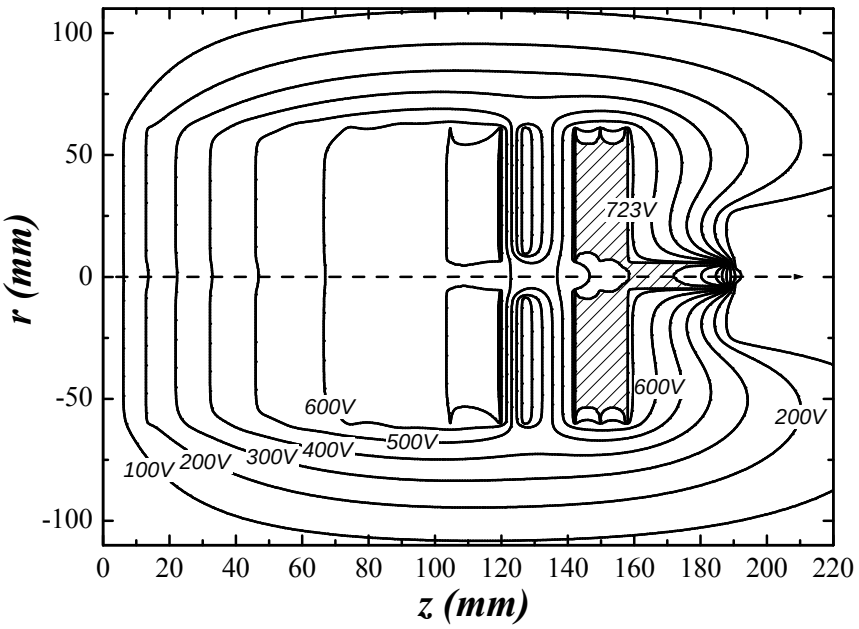


FIG. 1.9 – Carte du potentiel appliqué pour le ralentissement des ions avec V_{frein} =723 V et V_{fs} =230 V. Le potentiel électrostatique est calculé par une méthode numérique de relaxation sur une grille de pas 0,5 mm. L'axe de propagation des ions est matérialisé par la ligne pointillée. La partie hachurée correspond à la zone où le champ est égal à V_{frein} à 0,5 V près.

La zone de champ nul est étendue par l'ajout d'une extension cylindrique de longueur 20 mm. Nous avons matérialisé cette zone par les hachures sur la figure 1.9.

1.6 Collisions et collage

Les agrégats qui entrent dans la cellule de collision sont de taille connue et thermalisés. Ils viennent également d'être ralentis, ce qui les rend particulièrement sensibles au moindre champ parasite et sujets à la divergence spatiale. Nous verrons plus loin (voir paragraphe 2.2) que cette divergence peut être suffisamment atténuée grâce à une lentille électrostatique placée en amont. Plutôt que d'essayer de guider les ions lents à l'aide d'un dispositif électrostatique, nous avons donc choisi de minimiser la longueur de la zone de collision.

La cellule est cylindrique et de longueur L=50 mm. Ses orifices d'entrée et de sortie sont de diamètres respectifs d_e=5 mm et d_s=6 mm. Ces dimensions permettent une probabilité de collision raisonnable à une pression suffisamment basse pour éviter les collisions parasites à l'extérieur de la cellule. En effet, grâce à une grande efficacité du pompage, la pression résiduelle reste toujours inférieure à 5×10^{-4} Pa (5×10^{-6} mbar). Le libre parcours moyen d'un agrégat de 100 atomes est dans ce cas estimé à 2,7 m, ce qui est très grand

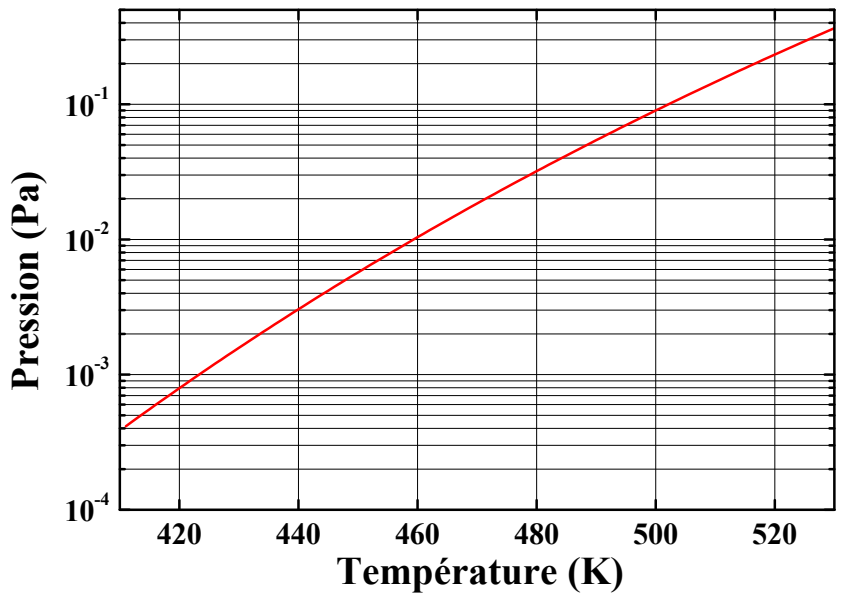


FIG. 1.10 – Pression de vapeur saturante du sodium en fonction de la température.

devant la distance à parcourir dans cette chambre hors de la cellule (environ 10 cm).

La pression de vapeur dans la cellule est fixée par sa température T_{cell} contrôlée au dixième de degré près à l'aide d'un thermocouple. Le chauffage est assuré de manière homogène par un fil chauffant *Thermocoax*.

On considère qu'il règne dans la cellule la pression de vapeur saturante à T_{cell} du matériau qu'elle contient. Dans le cas du sodium, on utilise la formule empirique suivante dont le graphe est donné sur la figure 1.10 :

$$p_{vap} = \exp\left(11,9463 - \frac{126330,0}{T} - 0,4672 \times \log(T)\right) \times 10^{-6} \tag{1.24}$$

où p_{vap} est la pression de vapeur en Pa et T la température en K.

Dans la plupart des cas, nous travaillons à des températures comprises entre 420 et 520 K, ce qui correspond pour le sodium à une pression de vapeur comprise entre 4×10^{-4} et 0,3 Pa.

1.7 Analyse des produits de collisions

Après avoir traversé la cellule de collision, les agrégats ont pu croître par collage d'un ou de plusieurs atomes ou bien subir une ou plusieurs évaporations. Pour analyser les produits de collision, on utilise un spectromètre de masse par temps de vol constitué d'un WML couplé à un réflectron.

Seuls les agrégats présents entre les deux premières électrodes du WML lors de l'établissement des tensions d'accélération sont efficacement détectés. Pour prendre en compte

l'étirement longitudinal du paquet d'ions après le ralentissement, les électrodes sont plus éloignées que dans le WML n°1. Les effets de l'inhomogénéité plus importante du champ d'accélération doivent donc être compensées par la présence d'une lentille de Einzel (voir figure 1.11). La résolution en masse du spectromètre est largement suffisante pour différencier des agrégats dans la gamme qui nous intéresse, c'est à dire moins de 500 atomes.

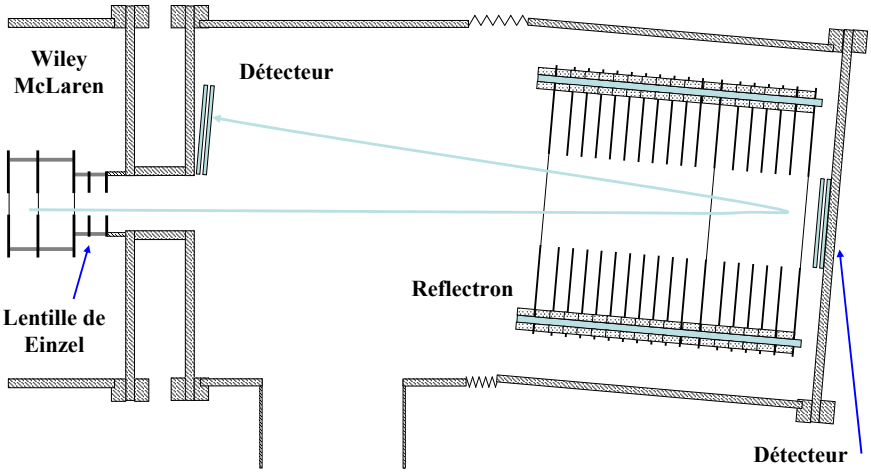


FIG. 1.11 – Le spectromètre de masse par temps de vol avec réflectron.

La détection est assurée par deux galettes de microcanaux montées en série pour une meilleure efficacité. Le signal obtenu subit une préamplification et peut par la suite être visualisé sur un oscilloscope ou bien à l'aide d'un analyseur multicanal.

1.8 Gestion des impulsions haute tension

1.8.1 Chronologie de l'expérience

Pour mener à bien cette expérience, il est nécessaire d'en synchroniser avec soin les différentes étapes. La chronologie de l'expérience est récapitulée sur la figure 1.12. Le temps t=0 est défini par l'établissement des tension d'accélération sur le WML n°1. La durée de ces impulsions est de 20 μs, de manière à laisser le temps à tous les ions de quitter la zone d'accélération. Le délai suivant est t_{foc}, qui correspond à l'application de la tension de focalisation en énergie ,V_{foc}, pendant une durée de 10 μs. Les ions entrent ensuite dans la zone de ralentissement où les tensions sont déjà établies. Une fois les ions ralentis, la

barrière de potentiel V_{frein} et la tension de focalisation spatiale V_{fs} sont mises à 0 au temps t_{frein}. Ces tensions restent à 0 V pendant environ 200 μs, ce qui laisse largement le temps aux agrégats lents d'atteindre la seconde zone d'accélération. Ils sont enfin accélérés une nouvelle fois à t=t_{acc}. Pour pouvoir établir un spectre de masse à partir de leur temps de vol, la détection doit elle aussi être synchronisée avec le reste des opérations : l'analyseur multicanal est donc déclenché au temps t_{acc}. Tous ces temps doivent être définis à quelques nanosecondes près, en particulier le temps t_{foc}. Ce dernier doit également pouvoir être ajusté très finement pour optimiser la focalisation en énergie.

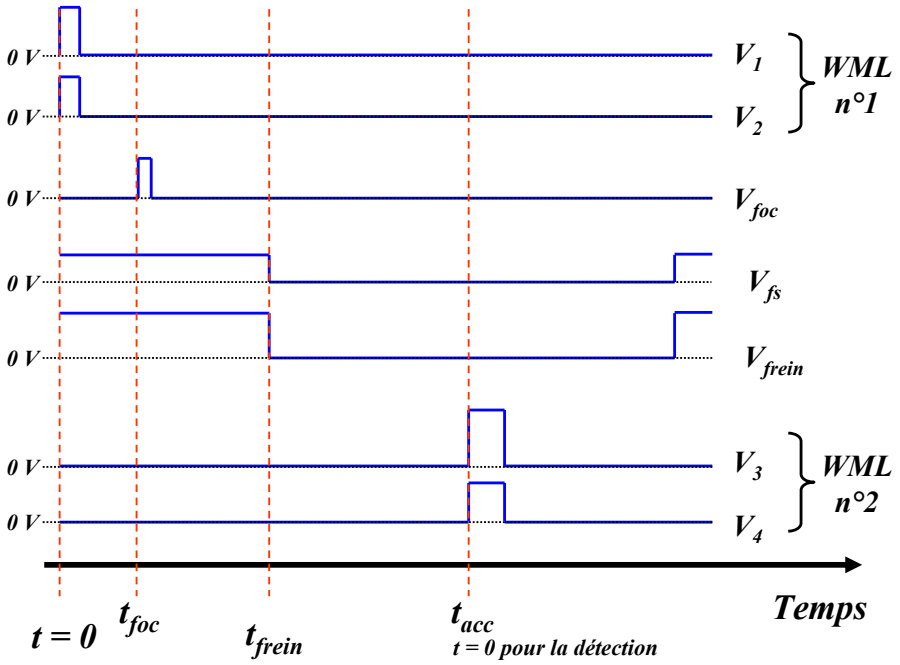


FIG. 1.12 – Chronologie d'une expérience de collage.

1.8.2 Mise en œuvre expérimentale

Définition temporelle des impulsions

Une difficulté importante dans la mise en œuvre du protocole que nous venons de décrire est de générer des impulsions haute-tension à des temps précisément définis. Cela suppose que leur temps de montée (ou de descente dans le cas de V_{fs} et de V_{frein}) soient très courts par rapport au mouvement des ions, c'est à dire de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes. Nous utilisons donc des relais *Behlke HTS-51*, qui ont un temps de commutation très court, pour générer les impulsions haute-tension. Mais cela ne suffit pas, il faut également réaliser l'adaptation d'impédance avec beaucoup de soin afin d'éviter des oscillations parasites lors de la commutation.

Une fois l'adaptation réalisée avec soin, nous parvenons à atteindre des temps de montée ou de descente de l'ordre de 20 ns pour l'ensemble des tensions qui entrent en jeu dans l'expérience (voir la figure 1.13 pour un exemple). De plus, nous avons mesuré un bruit temporel inférieur à la nanoseconde sur les temps d'application.

Dans le dispositif de ralentissement, un autre problème s'ajoute à celui que nous venons de citer. En effet, il est très important que l'ensemble des tensions de la barrière diminuent à la même vitesse lorsqu'on les coupe pour laisser sortir les ions du dispositif. Si ce n'est pas le cas, on risque d'en réaccélérer une partie. Le problème est qu'en raison des résistances importantes utilisées pour former la barrière de potentiel, la capacité formée par deux électrodes consécutives n'est pas négligeable. En effet, les résistances utilisées sont de l'ordre de la dizaine à la centaine de kΩ et la capacité formé par deux électrodes est de l'ordre du pF, ce qui donne des temps de décharges variant entre 10 et 100 ns. Une analyse simple montre que l'on optimise l'adaptation d'impédence en égalisant tous les RC le long de la barrière de potentiel. C'est ce que nous avons réalisé à l'aide de capacités ajustables.

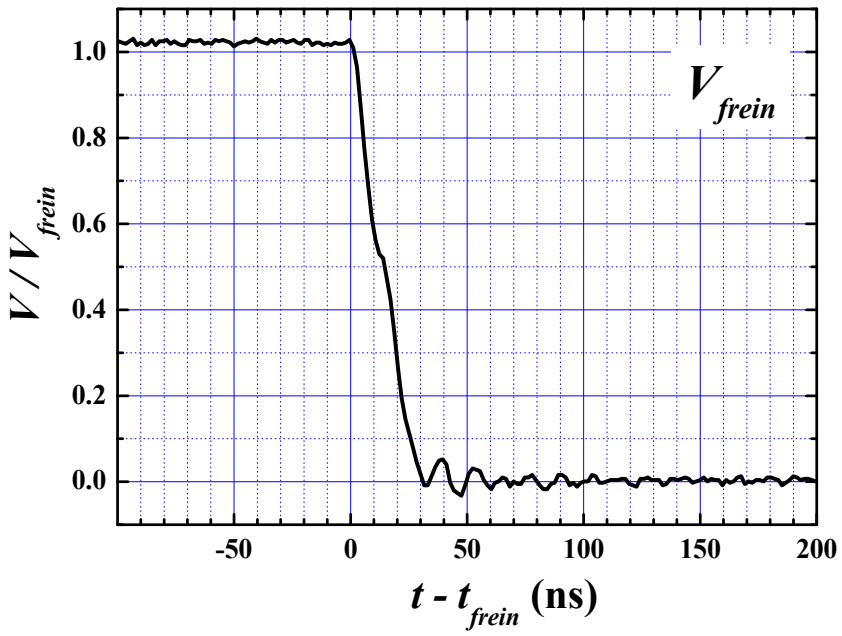


FIG. 1.13 – Profil de descente de l'impulsion correspondant à la tension de ralentissement.

Hautes tensions

Les alimentations haute-tension que nous utilisons sont de type *Bertan 205B* qui permettent une précision meilleure que 0,1 V pour 1000 V sur les potentiels appliqués. Leur puissance de 30 W ne suffit pas à assurer un potentiel constant pendant la phase de commutation des hautes-tensions, aussi nous leur associons une capacité de 4,7 μF qui

sert de réserve de courant transitoire. C'est d'autre part la puissance des alimentations qui limite le taux de répétition à 200 Hz.

Synchronisation

Les tensions sont synchronisées à l'aide de signaux TTL qui pilotent les relais haute-tension. Ces signaux sont générés par une carte *National Instruments 6025E* dont la fréquence d'horloge est de 80 MHz ce qui permet de définir les temps d'établissement des différentes tensions à 12,5 ns près. L'ensemble du dispositif est contrôlé via une interface *Labview* développée par nos soins qui gère à la fois la synchronisation, les tensions appliquées et l'acquisition des données.

Chapitre 2

Efficacité de la focalisation en énergie

Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à quantifier l'efficacité de la focalisation en énergie. Pour cela nous ne prenons pas seulement en compte la largeur de la distribution d'énergie cinétique des agrégats ralentis. Il convient également de quantifier la transmission du dispositif.

Comme nous l'avons déjà souligné, ce point est crucial dans notre expérience car nous ne pouvons pas nous permettre de sacrifier une large partie des ions produits en opérant une sélection en énergie. Deux effets sont susceptibles de diminuer la transmission : la dispersion en énergie des ions ralentis et la divergence spatiale.

Pour limité la divergence spatiale des ions, la forme exponentielle du champ de ralentissement ne suffit pas, nous avons donc mis en place un dispositif de focalisation spatiale. Nous avons d'autre part développé plusieurs techniques permettant de mesurer la distribution en énergie des ions ralentis. Ces techniques ont un double rôle de caractérisation et de guide dans l'optimisation des paramètres expérimentaux.

2.1 Estimation de la distribution d'énergie des agrégats

Nous avons été amenés à mettre au point successivement deux méthodes différentes pour mesurer la distribution en énergie cinétique des ions ralentis. Ces deux méthodes nous ont été utiles à des moments différents : la première est un peu grossière mais a servi principalement dans les premières étapes de la mise au point de l'expérience ; la seconde est plus précise mais ne peut s'appliquer qu'après cette première mise au point. Étant donné leur complémentarité, nous avons choisi de décrire chacune de ces deux méthodes dans l'ordre même où nous les avons appliquées.

2.1.1 Première méthode : « Méthode de la Barrière »

Lorsqu'on veut connaître la distribution d'énergie cinétique d'un paquet d'ions, le plus simple est d'appliquer le principe suivant : *pour franchir une barrière de potentiel, un agrégat doit avoir une énergie cinétique supérieure ou égale à la hauteur de cette barrière.* Pour cela, nous utilisons le spectromètre de masse dans la configuration un peu particulière décrite sur la figure 2.1. Nous utilisons dans ce cas le détecteur placé à l'arrière du réflectron

dont une des électrodes est utilisée comme barrière de potentiel de hauteur V_B variable. On fait ensuite varier V_B et on détecte le nombre d'agrégats qui parviennent à passer la barrière.

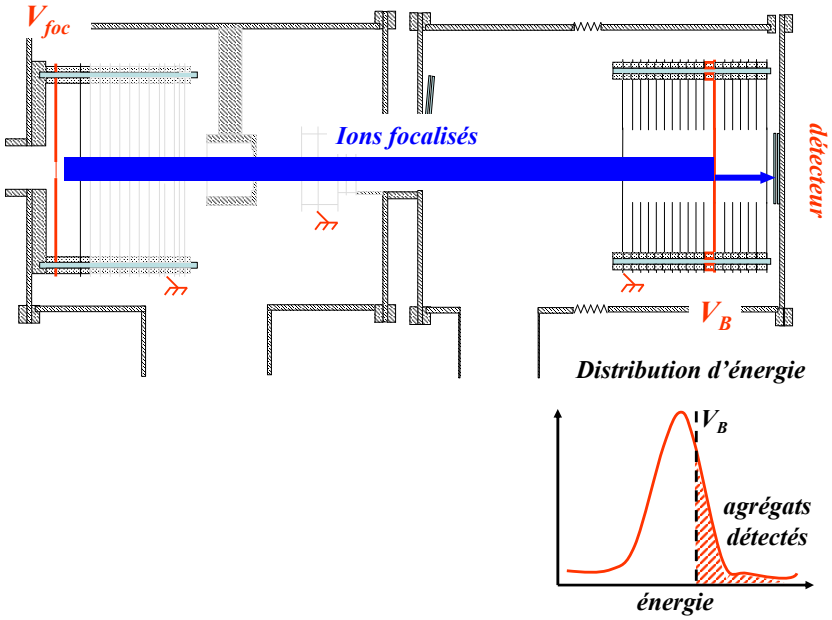


FIG. 2.1 – Mesure de la distribution des énergies cinétiques des agrégats par interposition d'une barrière de potentiel sur leur trajet : on trace le nombre d'ions détectés en fonction de V_B. La dérivée donne la distribution d'énergie.

La figure 2.2 donne (à gauche) une représentation en deux dimensions des spectres de masse obtenus pour des agrégats d'une centaine d'atomes. L'axe vertical représente le temps de vol et l'axe horizontal la hauteur de la barrière. L'échelle de couleur donne l'intensité du signal détecté.

Lorsqu'on augmente V_B, on voit disparaître petit à petit les pics correspondant à chaque masse. En intégrant ces pics pour chaque valeur de V_B, on obtient les courbes représentées à droite dans la figure 2.2. Il est facile de montrer que la dérivée de ces courbes représente la distribution d'énergie cinétique des agrégats de la masse correspondante.

Cette méthode présente l'avantage d'être très directe mais pâtit de deux inconvénients majeurs. Un premier inconvénient est que sa résolution en masse est très mauvaise. En effet, lorsqu'on est proche des conditions de focalisation, les ions ont tous des vitesses très voisines ; après le passage de la barrière, leur dispersion spatiale le long de l'axe de propagation est donc très importante, ce qui se traduit par une forte dispersion sur les temps de vol. Mais l'effet le plus gênant est dû à la focalisation elle-même car les ions de masse différente ne se trouvent pas à la même position au temps t_{foc}, donc ils ne « voient » pas, en moyenne, le même potentiel de focalisation (voir la figure 2.3). Ainsi, les

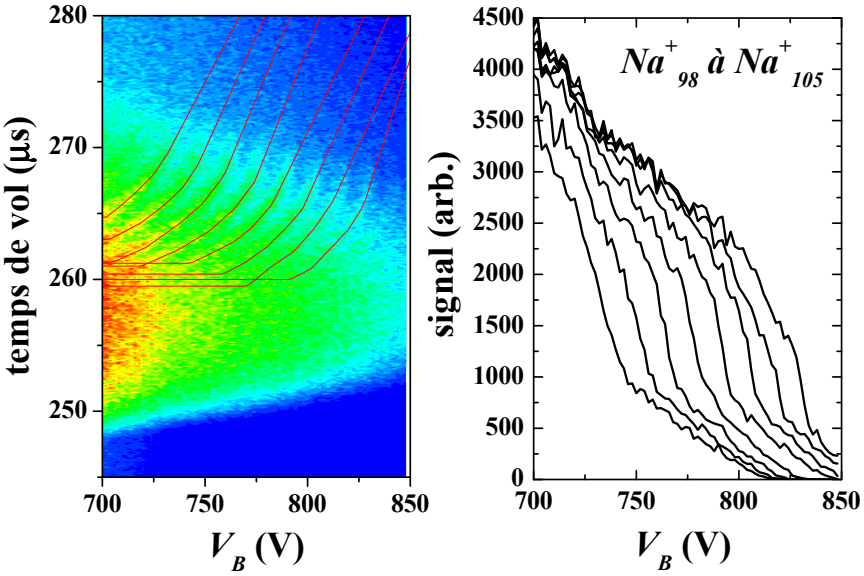


FIG. 2.2 – Diagramme de Zamith. À gauche : spectre de temps de vol obtenu pour des agrégats d'une centaine d'atomes en fonction du potentiel V_B. À droite : courbes représentant le nombre d'agrégats détectés en fonction de V_B pour les différentes masses présentes. C'est ici l'ordre de disparition et non le temps de vol qui donne la taille des agrégats (voir texte).

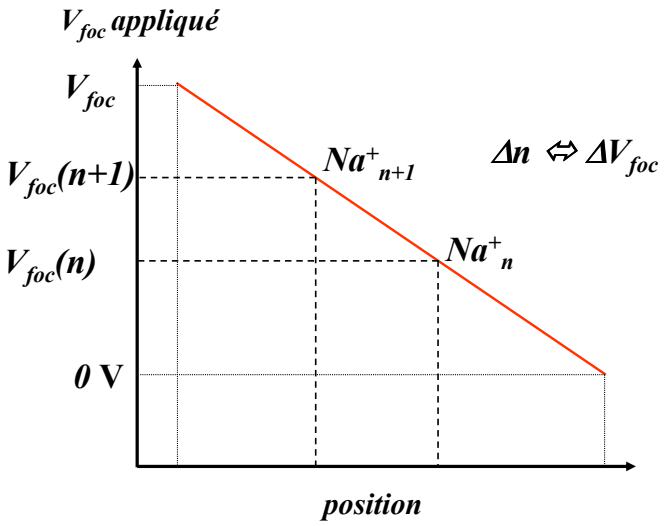


FIG. 2.3 – Des agrégats de tailles différentes ne « voient » pas le même potentiel de focalisation car leur position entre les électrodes est différente au temps t_{foc}. Les agrégats les plus gros sont ainsi les plus énergétiques.

ions les plus lourds ont une énergie cinétique plus importante à l'issue de la focalisation et peuvent donc, dans certains cas, être détectés avant les plus légers. Pour des agrégats d'une centaine d'atomes et dans les conditions standard de fonctionnement, on peut estimer que la différence d'énergie cinétique entre deux masses consécutives est de l'ordre de la dizaine de volts. Sur la figure 2.2, c'est donc l'ordre de disparition des pics, et non le temps de vol correspondant, qui détermine la taille des agrégats : les derniers à disparaître sont les plus gros. Dans la pratique, ce problème de résolution limite l'utilisation de la « méthode de la barrière » aux agrégats comptant moins d'une centaine d'atomes.

Un deuxième inconvénient vient s'ajouter au premier lorsqu'on veut ralentir les agrégats focalisés. La divergence due au ralentissement augmente alors à la fois la dispersion spatiale transverse, donc les pertes, et dispersion longitudinale, ce qui limite encore la résolution en masse. L'utilisation de cette méthode est donc limitée à des agrégats peu ralentis. Elle n'est donc pas la plus adaptée pour estimer les performances ultimes du dispositif. En revanche, elle s'applique particulièrement bien dans la phase initiale de mise au point.

Application de la méthode de la barrière aux réglages préliminaires.

Dans un premier temps, les calculs présentés au paragraphe 1.4.1 ne suffisent pas, en pratique, à déterminer précisément les paramètres de focalisation. La principale raison à cela est que les tensions effectivement appliquées pour accélérer ou ralentir les agrégats sont très difficiles à mesurer avec précision. Les impulsions étant très courtes, elles sont en effet très facilement perturbées par la mesure.

Nous avons commencé par réduire le nombre de paramètres à régler en nous limitant dans un premier temps à ceux intervenant dans la seule focalisation. Nous avons donc optimisé les valeurs des tensions d'accélération V_1, V_2, le potentiel de focalisation en énergie V_{foc} et le temps t_{foc} en fonction de la distribution d'énergies mesurée.

Lors de cette phase de mise au point, nous nous sommes intéressés à des agrégats comprenant moins de 100 atomes pour que la méthode que nous venons de décrire soit applicable. A l'issue de cette opération, les valeurs optimales des tensions d'accélération V_1 et V_2 ainsi que de la tension de focalisation V_{foc} sont déterminées. Nous pouvons en déduire une estimation du potentiel de ralentissement V_{frein} nécessaire pour ralentir les agrégats à une énergie E_c donnée :

$$V_{frein} \approx \frac{V_{foc} + V_1 + V_2}{2} - E_c \tag{2.1}$$

Nous supposons ici que les agrégats sont accélérés entre les deux premières électrodes du WML n°1 et qu'ils sont au milieu des électrodes de focalisation au temps t_{foc}.

Une fois ces paramètres fixés, il ne reste que les différents temps à optimiser pour focaliser, puis ralentir les agrégats d'une taille donnée. En résumé, la méthode que nous venons de décrire ne donne accès qu'à des agrégats non ralentis, mais elle permet d'obtenir les informations nécessaires pour la mise en œuvre du ralentissement. Pour mesurer plus précisément la distribution d'énergie des agrégats ralentis, il faut recourir à une deuxième méthode.

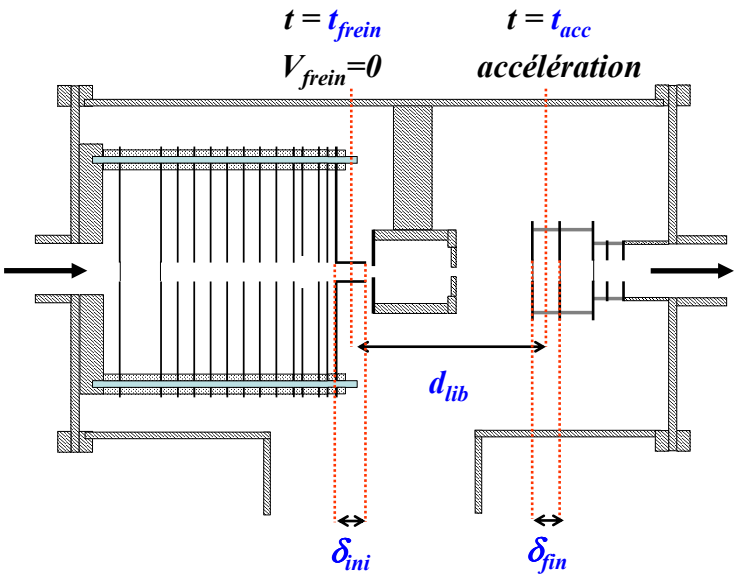


FIG. 2.4 – Mesure de l'énergie cinétique des agrégats ralentis par la méthode du temps de vol. L'extension des zones de départ et d'arrivée possibles pour les agrégats limite la précision de la méthode (voir texte).

2.1.2 Seconde méthode : « Méthode du Temps de Vol »

Principe de base

Cette méthode tire parti du fait qu'une fois ralentis, les agrégats parcourent une distance d_{lib} bien déterminée entre le milieu de la zone de champ nul dans le dispositif de ralentissement et le milieu de la zone d'accélération (voir figure 2.4). De plus, on connaît très précisément le temps de parcours Δt entre ces deux points : $\Delta t = t_{acc} - t_{frein}$. Les temps t_{frein} et t_{acc} correspondent respectivement à la coupure de la barrière de potentiel et à l'établissement des tensions d'accélération (voir paragraphe 1.5).

Comme on ne détecte que les agrégats présents au temps t_{acc} entre les électrodes d'accélération, le fait de fixer à la fois t_{frein} et t_{acc} revient à ne détecter que les agrégats dont la vitesse est de l'ordre de v_{sel} :

$$v_{sel} = \frac{d_{lib}}{\Delta t} \tag{2.2}$$

La détection des agrégats correspond donc également à une sélection en énergie cinétique. En faisant varier Δt, on peut donc sonder la distribution des énergies cinétiques des agrégats. Nous avons représenté sur la figure 2.5 le nombre d'agrégats Na_{55}^{+} détectés en fonction de Δt.

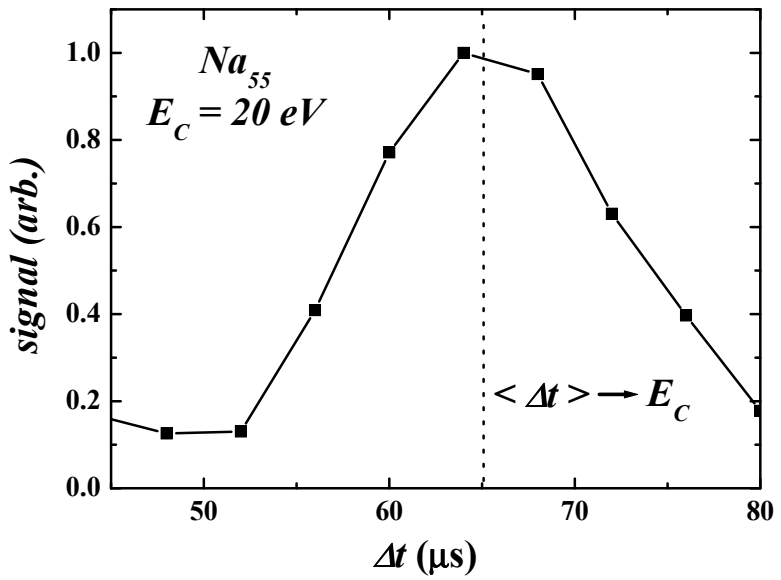


FIG. 2.5 – Nombre d'ions détecté en fonction du délais Δt entre les temps t_{frein} et t_{acc} pour Na_{55}^{+}. Ici, $t_{frein} = 64$ μs et seul t_{acc} varie. Le délais moyen donne une estimation de l'énergie cinétique des ions.

Limitations

En première analyse, on peut conclure que plus la courbe est piquée, plus la distribution en énergie est étroite. Mais il est difficile de tirer une conclusion autre que qualitative. En effet, si le temps de vol Δt des agrégats est connu très précisément, la distance qu'ils ont effectivement parcourue ne l'est en revanche qu'approximativement car ni leur point de départ, ni leur point d'arrivée ne sont définis exactement (voir la figure 2.4). La dispersion en énergie des agrégats détectés pour un même Δt peut cependant être facilement estimée.

D'abord, le point de départ peut se situer dans toute la zone de champ nul. Les agrégats qui se trouvent en amont de cette zone au temps t_{frein} sont insuffisamment ralentis, ceux en aval sont ré-accélérés. Ils ont par conséquent une énergie cinétique trop différente de celle attendue pour être détectés. Comme la largeur de la zone de champ nul dépend de la valeur de la tension V_{fs} (voir le paragraphe 2.2), nous en prendrons une valeur moyenne : $\delta_{ini} \approx 1{,}0$ cm. Quant à la largeur de la zone d'arrivée, c'est simplement la distance entre les deux premières électrodes du WML n^o2 : $\delta_{fin} = 2{,}5$ cm.

Pour un ΔT donné, on peut donc estimer les vitesses extrêmes possibles pour que des agrégats soient détectés, connaissant $d_{lib} = 12{,}0$ cm :

$$v_{min} = \frac{d_{lib} - \delta_{ini}/2 - \delta_{fin}/2}{\Delta t} \tag{2.3}$$

$$v_{max} = \frac{d_{lib} + \delta_{ini}/2 + \delta_{fin}/2}{\Delta t} \tag{2.4}$$

La largeur de la distribution de vitesses admises s'écrit donc :

$$\Delta v = \frac{\delta_{ini} + \delta_{fin}}{\Delta t} \tag{2.5}$$

Ce qui permet de calculer la dispersion équivalente en énergie cinétique pour des agrégats de masse m :

$$\Delta E_c = \frac{m\left(\delta_{ini} + \delta_{fin}\right) d_{lib}}{\Delta t^2} \tag{2.6}$$

Lorsqu'on veut sélectionner des agrégats d'énergie cinétique moyenne E_c et de taille m, on choisit la valeur de Δt en conséquence, ainsi

$$\Delta t = d_{lib}\sqrt{\frac{m}{2E_c}} \tag{2.7}$$

La gamme d'énergie cinétique sélectionnée ne dépend finalement que de l'énergie moyenne que l'on cherche à obtenir et de la géométrie de l'expérience :

$$\Delta E_c = 2E_c\frac{(\delta_{ini} + \delta_{fin})}{d_{lib}} \tag{2.8}$$

Soit en relatif : $\frac{\Delta E_c}{E_c} = 0,6$.

La valeur que nous venons de calculer ne correspond à la gamme d'énergies sélectionnées lors de la détection. Tant que la distribution en énergie des ions ralentis est moins large, le processus de détection n'opère donc aucune sélection et les ions ralentis sont tous détectés. Mais si la focalisation est insuffisamment efficace, la valeur choisie pour Δt assure une certaine précision sur l'énergie des ions que l'on détecte. Quoi qu'il arrive, l'erreur relative que l'on commet sur leur énergie cinétique ne dépasse donc pas $\pm 30\%$.

Cette faible sélectivité due à la détection est un avantage, car nous voulons éviter au maximum les pertes. Mais c'est aussi une limite à la précision de la méthode du temps de vol. Celle-ci ne donne en effet que la valeur moyenne de l'énergie cinétique des ions, à travers la valeur de Δt, et une indication qualitative sur la largeur de leur distribution d'énergie, à travers la largeur de la courbe 2.5. Pour obtenir une estimation quantitative de la distribution d'énergie des ions, nous avons dû avoir recours à des simulations numériques (voir paragraphe 2.3).

2.2 La focalisation spatiale

Quelle que soit la qualité de la focalisation en énergie, le fait de ralentir les ions provoque immanquablement des effets de divergence spatiale (nous avons déjà évoqué ce problème dans le paragraphe 1.5). Le fait d'utiliser une barrière de potentiel exponentielle pour le ralentissement permet de minimiser cette divergence mais pas suffisamment pour l'expérience que nous voulons mener. Il est donc indispensable de procéder à une focalisation spatiale des trajectoires des ions.

C'est en cela que la lentille électrostatique que nous avons placé à l'issue du dispositif de ralentissement joue un rôle prépondérant. La lentille est créée en intercalant entre deux

électrodes au potentiel de ralentissement V_{frein} une troisième électrode que l'on peut porter à un potentiel V_{fs} différent (voir paragraphe 1.5). Deux modes de focalisation spatiale sont possibles selon que le potentiel V_{fs} est supérieur ou inférieur au potentiel V_{frein}. Chacun de ces deux modes de fonctionnement a été mis en évidence d'abord par des simulations numériques à l'aide du logiciel *Simion* puis expérimentalement.

2.2.1 La focalisation spatiale en mode barrière

On peut parvenir à focaliser spatialement le jet d'agrégats en réglant le potentiel V_{fs} quelques de Volts au dessus de V_{frein}. L'efficacité de ce mode de focalisation est optimale sur une plage de quelques Volts comme montré expérimentalement sur la figure 2.6.

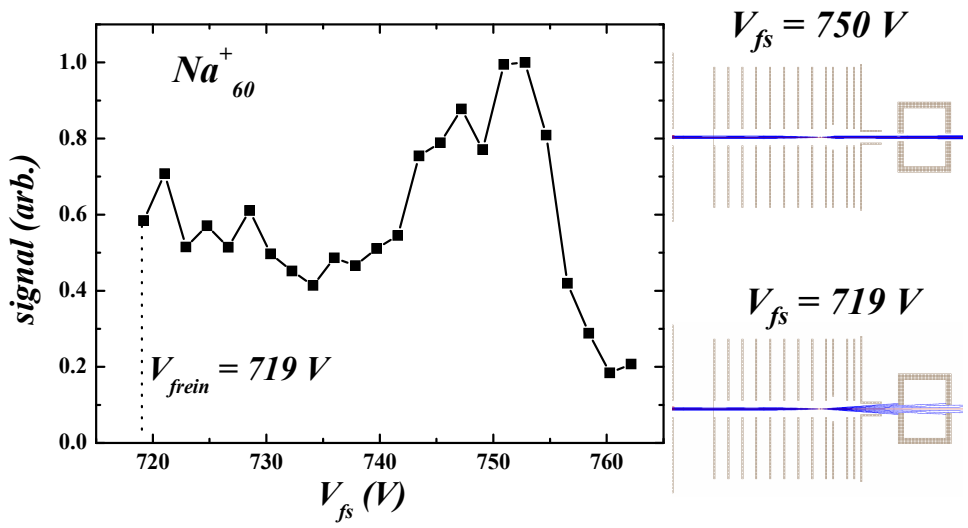


FIG. 2.6 – Caractérisation expérimentale de la focalisation spatiale produite par une barrière de potentiel de hauteur $V_{fs} > V_{frein}$ pour l'exemple de Na^+_{60} ralenti à 10 eV. À droite des trajectoires simulées avec *Simion* pour la valeur optimale de V_{fs} et sans lentille.

Le fait d'interposer une barrière de potentiel sur le trajet des ions conduit de plus à une sélection en énergie assez drastique qui vient s'ajouter à celle inhérente au dispositif. On obtient ainsi des distributions en énergies pouvant être très fines : jusqu'à 1 eV de largeur à mi hauteur d'après les simulations numériques.

Cependant, comme les agrégats sont transitoirement très lents le réglage à appliquer s'avère très sensible à leur vitesse initiale, ce qui rend difficile l'utilisation de ce mode de focalisation sur de longues périodes. Cet effet ajouté à la sélection supplémentaire font que ce mode de fonctionnement n'est pas le plus approprié lorsqu'on veut maximiser la quantité d'agrégats détectés. L'amélioration de la transmission à travers le dispositif ne dépasse pas 20 ou 30%.

2.2.2 La focalisation spatiale en mode puits

Le second mode de focalisation spatiale consiste à appliquer une tension de lentille inférieure à la tension de barrière. Nous avons mis en évidence expérimentalement que ce second mode fonctionne sur une plage bien plus large que le précédent, ce qui lui confère une meilleure robustesse *vis a vis* des variations de la vitesse initiale des agrégats (voir la figure 2.7).

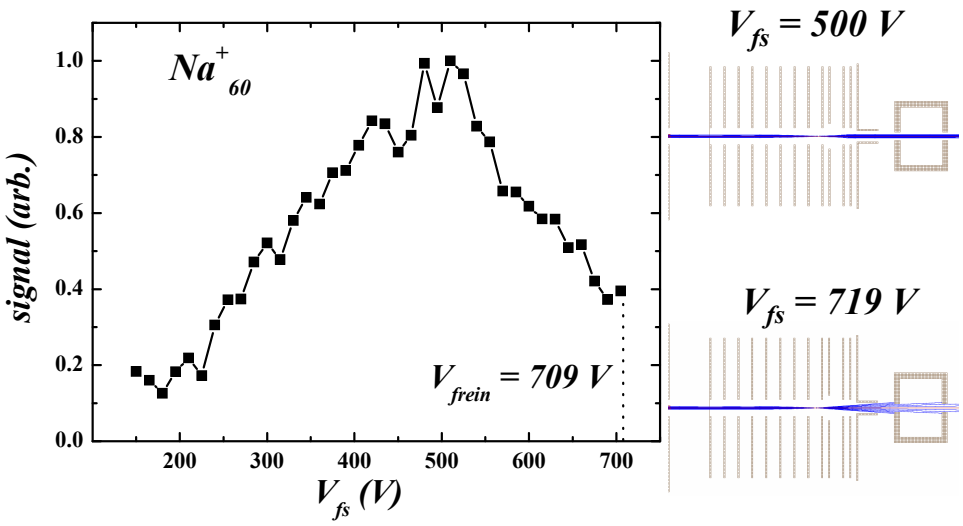


FIG. 2.7 – Caractérisation expérimentale de la focalisation spatiale produite par une barrière de potentiel de hauteur V_{fs} <V_{frein} pour l'exemple de Na^+_{60} ralenti à 20 eV. À droite des trajectoires simulées avec *Simion* pour la valeur optimale de V_{fs} et sans lentille.

De plus, on n'interpose aucune barrière sur le trajet des ions, la transmission est donc bien meilleure. On atteint ainsi une transmission totale à travers l'ensemble du dispositif (cellule de collision comprise) supérieure à 50%, ce qui est 4 à 5 fois mieux que la transmission sans focalisation.

Malgré une moins bonne définition de l'énergie cinétique des agrégats, nous avons préféré le mode « puits » pour la plupart de nos expériences. En effet, la qualité de la focalisation en énergie permet en général de se passer de la sélection supplémentaire liée au mode « barrière ».

2.3 Simulation du processus de ralentissement

Comme nous l'avons vu plus haut, aucune méthode de mesure ne permet de déterminer précisément la distribution en énergie cinétique des agrégats détectés. Nous avons donc mis au point un programme de simulation capable d'affiner l'estimation de la distribution d'énergie cinétique des ions.

La simulations doit reproduire les résultats expérimentaux, c'est à dire la variation de la quantité d'ions détecté en fonction des paramètres expérimentaux que sont les tensions d'accélération et de ralentissement ainsi que leur temps d'application.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre précédent, un certain nombre de ces paramètres sont constants quelle que soient l'énergie cinétique que l'on désire obtenir et la taille des agrégats que l'on veut sélectionner. C'est le cas pour l'ensemble des tensions d'accélération ainsi que pour la tension de focalisation en énergie. Dans la phase initiale de mise au point de l'expérience, les simulations servent de guide pour trouver les valeurs optimales de ces paramètres.

Après cette phase préliminaire, la simulation permet également de déterminer les temps auxquels appliquer les différentes tensions pour obtenir une énergie donnée. Pour un réglage donné, elle donne accès à la distribution d'énergie cinétique effectivement obtenue de manière plus précise que par les méthodes que nous venons de décrire. La simulation est donc un outil indispensable pour caractériser les performances du dispositif de focalisation en énergie.

Détails de la simulation

Nous calculons un grand nombre de trajectoires individuelles (typiquement 5000) depuis la sortie de la chambre de thermalisation jusqu'au spectromètre de masse. Nous prenons en compte à la fois le mouvement transversal et le mouvement longitudinal des ions.

La position de départ ainsi que la vitesse initiale sont échantillonnées. La position initiale est tirée au sort selon une distribution uniforme entre les deux premières électrodes d'accélération. Nous considérons que l'extension initiale du paquet d'ions dans la direction transverse est égale à la dimension de l'écorceur, c'est à dire 1 mm.

Nous choisissons les vitesses initiales suivant une loi de distribution gaussienne centrée autour d'une valeur v_0 et de demi-largeur à mi-hauteur dv. A priori, ces deux valeurs ne sont pas connues. Aussi nous avons choisi de les garder comme paramètres ajustables dans la simulation. Nous pouvons également ajouter un paramètre introduisant une divergence des vitesses initiales pour tenter de reproduire quantitativement les effets de focalisation spatiale.

Les trajectoires sont ensuite calculées en fonction des champs électriques appliqués. Dans les zones d'accélération initiale et de focalisation en énergie, ceux-ci sont très bien définis grâce à l'utilisation de grilles conductrices. La trajectoire d'un ion peut, dans ce cas, être calculée analytiquement. Ce n'est plus le cas dans la zone de ralentissement car aucune grille n'a été utilisée. Nous avons donc déterminé numériquement le potentiel électrostatique par une méthode de relaxation sur une grille en deux dimensions de pas 0,5 mm et de symétrie cylindrique (voir le paragraphe 1.5). Le calcul des trajectoires s'effectue par pas de temps variables dt. Entre l'instant t et l'instant $t + dt$, la position $(z(t), r(t))$ de l'ion selon les axes longitudinal et radial varie selon l'équation suivante :

$$\begin{aligned} z(t+dt) &= z(t) + v_z dt \\ r(t+dt) &= r(t) + v_r dt \end{aligned}$$

v_z et v_r sont les composantes longitudinale et radiale de la vitesse de l'ion qui varient dans le temps comme suit :

$$\begin{aligned} v_z(t+dt) &= v_z(t) + dV_z dt \\ v_r(t+dt) &= v_r(t) + dV_r dt \end{aligned}$$

où dV_z et dV_r sont les gradients de potentiel selon les directions longitudinale et radiale calculés par interpolation linéaire sur la grille. Le pas de temps est choisi de manière à ce qu'à chaque étape l'ion parcoure une distance de l'ordre du pas de la grille.

Dans la simulation, nous négligeons le temps d'établissement et de coupure des tensions, elles passent instantanément de leur valeur nominale à 0 V au temps prévu. En revanche, nous prenons en compte le bruit sur les temps et les tensions en nous basant sur les valeurs mesurées expérimentalement. Les tensions sont tirées au sort de manière uniforme dans une plage de 0,1% autour de leur valeur nominale et les temps peuvent, selon le même principe, varier de plus ou moins 1 ns.

Les trajectoires ne sont pas calculées jusqu'au détecteur mais simplement jusqu'au temps t_{acc}. Dans l'expérience, seuls les ions présent entre les électrodes d'accélération du spectromètre à cet instant sont détectés. Dans la simulation, nous ne prenons donc en compte que les trajectoires parvenues dans cette région pour reproduire le signal détecté. Nous avons finalement accès à la fois à la distribution d'énergie des ions détectés et à celle des ions ralentis.

Comparaison avec l'expérience

Nous utilisons le plus souvent trois types de courbes expérimentales comme point de comparaison avec le calcul. L'ajustement se fait ensuite en jouant sur la distribution de vitesse initiale, seul paramètre laissé libre dans la simulation.

La figure 2.8 montre un exemple typique de l'application de cette démarche. Nous avons représenté sur la figure 2.8 les courbes expérimentales et théoriques représentant la variation du signal détecté dans le cas où l'on fait varier t_{foc}, t_{frein} puis t_{acc}. Les courbes calculées (en trait plein) sont ajustées sur les résultats expérimentaux en prenant $v_0 = 830\ \mathrm{m\,s^{-1}}$ et $dv = 60\ \mathrm{m\,s^{-1}}$. Comme t_{foc} est le paramètre le plus sensible aux variations de vitesse initiale, c'est la courbe selon t_{foc} qui permet la détermination la plus précise de ces paramètres.

Une fois la distribution de vitesse initiale étalonnée, on peut calculer la distribution d'énergie cinétique correspondant à un jeu de conditions données. Dans l'exemple de la figure 2.9 l'énergie cinétique moyenne des ions est 10 eV et sa demi-largeur à mi-hauteur est de 2 eV. Cela correspond aux performances que nous obtenons habituellement. La détection impose ensuite une sélection à ± 3 eV, nous sommes donc à la limite des possibilités de focalisation du dispositif. Si on ralentit encore les ions, la distribution d'énergie finale n'est plus limitée que par la détection. On garde donc une incertitude de $\pm 30\%$ mais la proportion d'ions sélectionnés diminue dramatiquement. Ainsi, on ne peut que difficilement atteindre des énergies de 5 eV.

Si on fait la même simulation en prenant simplement $dv = 0$, on obtient une distribution beaucoup moins large que la précédente (courbe en pointillés sur la figure 2.9). C'est

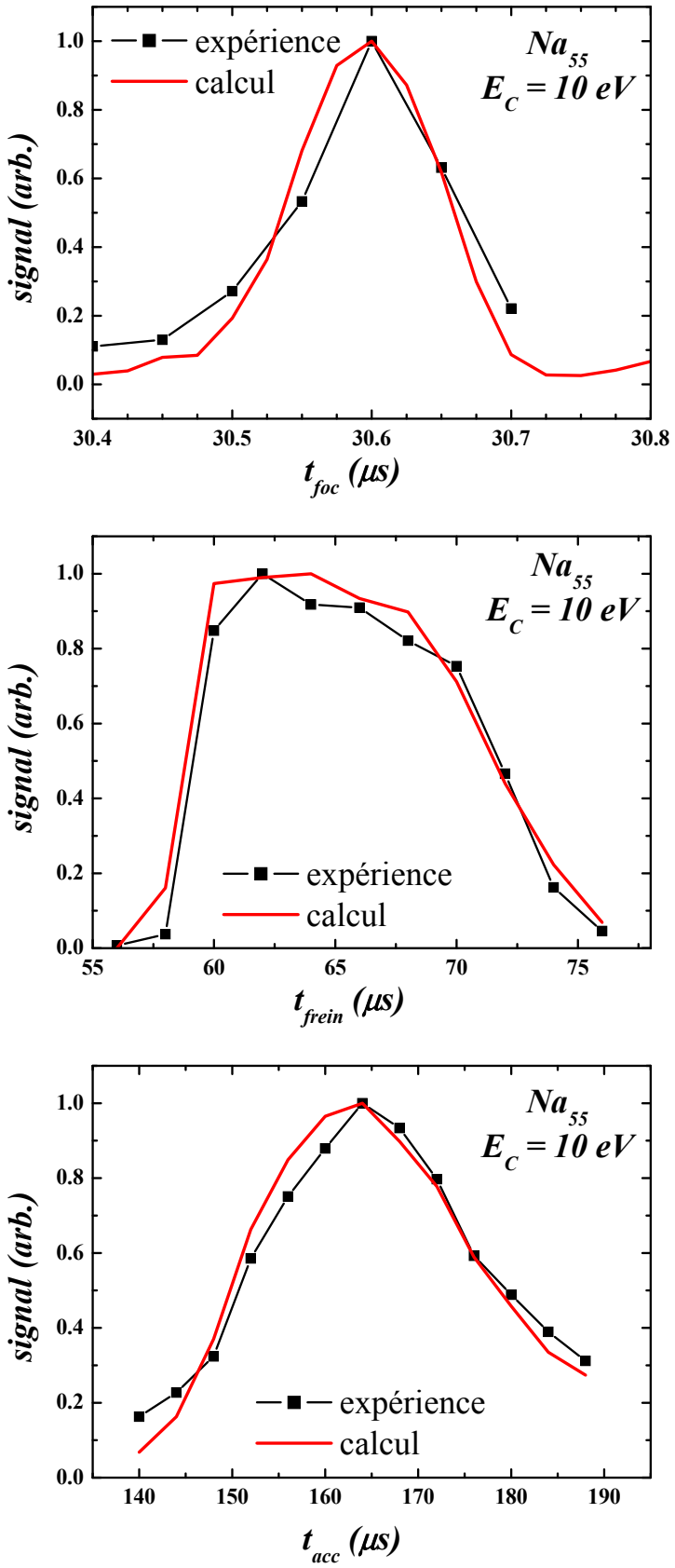


FIG. 2.8 – Signal détecté en fonction de la valeur de t_{foc} (haut), de t_{frein} (milieu) et de t_{acc} (bas). Les courbes expérimentales sont correctement reproduites par les simulations en prenant $v_0 = 830$ m s^{-1} et $dv = 60$ m s^{-1}.

la preuve que la largeur de la distribution de vitesse initiale des agrégats est la principale limite à l'efficacité de la focalisation.

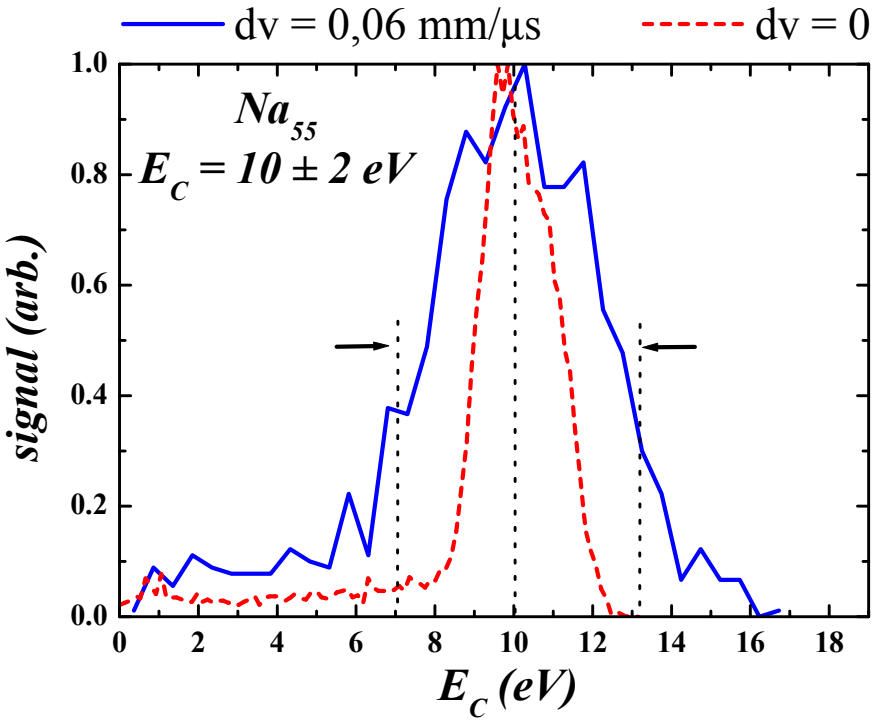


FIG. 2.9 – Distribution en énergie cinétique d'agrégats Na_{55}^{+} pour les conditions suivantes : V_{fs} = 733 V, V_{fs} = 560 V, t_{frein} = 65 μs, t_{acc} = 165 μs et t_{foc} = 30,600 μs. La courbe en trait plein est obtenue par ajustement de la distribution de vitesses initiales qui reproduit les courbes expérimentales, la courbe en pointillés correspond au même calcul sans la dispersion des vitesses initiales. Les flèches marquent la gamme d'énergie sélectionnée lors de la détection.

Remarque sur la vitesse initiale des ions

Éloignons nous un instant de la discussion en cours pour nous interroger sur ce que nous pouvons tirer des vitesses initiales que nous utilisons dans les simulations.

Leur valeur centrale est généralement légèrement inférieure à la vitesse thermique de l'hélium à la température de thermalisation T_{th}. Dans l'exemple discuté plus haut nous avions par exemple v_0 = 830 m s^{-1}, tandis que la vitesse de l'hélium est, à T_{th} =150 K, v_{He} = 890 m s^{-1}. Cette valeur peut varier d'un jour à l'autre de 25 à 30%, ce qui se traduit essentiellement du point de vue expérimental par un décalage de t_{foc}.

La largeur dv de la distribution est plus proche de celle d'une distribution thermique correspondant cette fois à la masse des agrégats. Dans notre exemple dv = 60 m s^{-1}, ce qui est très proche de la largeur de la distribution des vitesses thermique pour des agrégats

de taille 55 que l'on peut estimer à 44 $\mathrm{m\,s^{-1}}$. La distribution des vitesses pour des atomes d'hélium est beaucoup plus large.

Il n'existe pas, à notre connaissance, de modèle décrivant de manière satisfaisante la distribution des vitesses dans un jet effusif ensemencé comme celui qui se forme à la sortie de notre chambre de thermalisation. Cependant, la distribution thermique décalée vers la vitesse du gaz porteur correspond bien à ce que l'on peut obtenir en simulant grossièrement un jet effusif dans un modèle de sphères dures.

Simulation de la focalisation spatiale

L'effet de focalisation spatiale que nous avons abordé au paragraphe précédent n'a pu être reproduit que qualitativement par ces simulations. Cela tient certainement à la difficulté de déterminer la divergence initiale des agrégats. La corrélation entre la vitesse initiale et la tension de focalisation appliquée est d'ailleurs corroborée par le fait que la valeur optimale de V_{fs} peut varier relativement fortement, comme t_{foc}, lorsque les conditions de production des agrégats changent.

2.4 Procédure d'optimisation au jour le jour

Comme nous l'avons déjà dit, un certain nombre de paramètres expérimentaux sont fixés une fois pour toutes car ils ne dépendent ni de la taille des agrégats à ralentir, ni de l'énergie cinétique qu'on veut leur donner. Mais tous les autres paramètres doivent être ajustés au jour le jour selon les besoins de l'expérience.

Potentiel de ralentissement : D'abord, la tension de ralentissement, V_{frein} dépend de l'énergie cinétique E_c désirée en sortie du dispositif. Dans les conditions de fonctionnement habituelles (voir tableau 2.1), la valeur de V_{frein} est donnée par la règle suivante : $V_{frein} = 743 - E_c$ avec E_c en eV.

Temps de vol libre : Une fois l'énergie finale fixée, on doit choisir la taille de l'agrégat à ralentir. Cela fixe alors le temps de vol entre la fin du dispositif de ralentissement et la zone d'accélération, c'est à dire la différence entre t_{frein} et t_{acc}. Il ne reste donc plus qu'à choisir une valeur convenable pour t_{frein} (qui pourra être ajusté par la suite). Si une valeur de t_{frein} est déjà connue pour une autre masse à la même énergie, il est facile de calculer celle correspondant à la masse voulue. Sinon, on peut se baser sur une simulation numérique.

Tous les paramètres que nous venons de citer varient très peu en fonction de la vitesse initiale des agrégats. Ce n'est pas le cas pour les deux qui restent : le temps d'établissement de la tension de focalisation en énergie t_{foc} et la tension de focalisation spatiale V_{fs}. Dans un premier temps, nous réglons V_{fs} à une valeur typique pour l'énergie considérée. Si une telle valeur n'a encore pu être déterminée, nous la réglons à la même valeur que V_{frein}.

Ajustement de t_{foc} : Le premier paramètre que nous ajustons est donc t_{foc} parce que c'est le plus sensible aux variations de vitesse initiale des ions, mais aussi parce que c'est

celui qui influence le moins les autres paramètres. Pour ce faire, nous enregistrons la quantité de signal détecté en fonction de t_{foc}. Nous choisissons ensuite la valeur qui maximise la quantité de signal observé. Les valeurs balayées sont choisies autour d'une valeur typique ou à défaut de la valeur simulée. En règle générale, t_{foc} peut varier d'une centaine de nanosecondes pour une masse et une énergie données selon la vitesse initiale des agrégats.

Ajustement de V_{fs} : Une fois la valeur de t_{foc} optimisée, on peut passer à V_{fs} en utilisant le même procédé. On se place en général dans le mode de focalisation que nous avons appelé « puits ». Ainsi, on peut balayer assez grossièrement une large gamme de potentiels. La valeur de V_{fs} dépend de l'énergie attendue et peut varier de plus de 100 V selon les conditions de production des agrégats. Il n'existe pas de règle simple pour prédire la valeur à appliquer sinon que celle-ci est d'autant plus grande que l'énergie finale est faible. En général, la valeur optimale de V_{fs} est comprise entre 470 V et 580 V pour E_c = 20 eV et varie entre 100 V et 400 V pour 20 eV. Au delà de 30 eV, nous obtenons la meilleure focalisation pour V_{fs} =0 V.

Ajustement de t_{frein} : La valeur prise pour V_{fs} influence légèrement le temps mis par les ions pour traverser la zone de ralentissement. Aussi nous ajustons la valeur de t_{frein} pour que tous les ions se trouvent dans la zone de champs nul lors de la mise à 0 des tensions de ralentissement. Nous opérons donc un balayage de la valeur de t_{frein} et enregistrons le signal détecté.

La courbe obtenue est du type de celle présentée sur la figure 2.8. L'allure de cette courbe donne un premier indice sur la qualité de la focalisation en énergie opérée. Une focalisation de bonne qualité se traduit par une courbe presque carrée. Le fait que le signal détecté tombe à 0 lorsque t_{frein} varie de quelques microsecondes montre que le paquet d'ions n'a pas été trop étalé lors du ralentissement à cause d'une distribution en énergie trop large.

Nous choisissons comme valeur optimale pour t_{frein} celle qui correspond au milieu du plateau. Cela correspond à couper les tensions de ralentissement lorsque les ions se trouvent au milieu de la zone de champ nul (voir le paragraphe 1.5).

Mesure de la distribution d'énergie cinétique finale : La dernière vérification que l'on peut faire consiste à appliquer la méthode du temps de vol pour estimer la distribution en énergie obtenue. La largeur de cette distribution peut ensuite être déduite de simulations reproduisant les courbes précédentes.

Nous avons récapitulé dans tableau 2.1 quelques valeurs typiques pour les différents temps et tensions que nous venons de citer pour l'exemple de Na^+_{100} ralenti à 20 eV.

2.5 Bilan sur les performances

En conclusion, nous disposons d'un dispositif expérimental qui permet de ralentir des ions sélectionnés en masse et thermalisés à des énergies cinétiques très faibles et très bien définies. Pour parvenir à ce résultat, nous réduisons la distribution d'énergie cinétique

opération	**tensions**	**délais**
Accélération	V_1=725 V, V_2=519 V	0
Focalisation	V_{foc}=220 V	t_{foc}=41,150 μs
Ralentissement	V_{frein}=723 V, V_{fs}=280 V	t_{frein}=83 μs
Analyse	V_3=3500 V, V_4=2500 V	t_{acc}=173 μs

TAB. 2.1 – Valeurs typiques des paramètres utilisées pour la sélection en taille, la focalisation en énergie et le ralentissement des agrégats. Les temps et le potentiel de ralentissement correspondent à Na^+_{100} ralenti à 20 eV.

initiale des ions en opérant une focalisation en énergie, c'est à dire que nous donnons à la plupart d'entre eux la même énergie cinétique avant de les ralentir. Toutes les précautions sont prises, lors de la phase de ralentissement, pour minimiser la divergence spatiale des ions. Celle-ci est finalement réduite par une lentille électrostatique pour améliorer la transmission globale du dispositif.

Nous disposons d'un moyen direct pour mesurer la distribution en énergie finale des ions en tirant parti de la sélection en énergie opérée lors de leur détection. Cela nous permet d'estimer à ±30% près la valeur moyenne de cette énergie. En suite, des simulations numériques ajustées sur l'expérience permettent une détermination plus précise de la distribution d'énergie des ions.

Nous avons montré que la qualité de la focalisation en énergie était essentiellement limitée par la largeur de la distribution de vitesse initiale des ions. L'opération de focalisation permet d'obtenir une distribution d'énergie cinétique plus étroite que la fenêtre sélectionnée lors de la détection jusqu'à une énergie d'environ 10 eV dans le référentiel du laboratoire. La largeur obtenue est alors de ±2 eV soit ±20% (à 20 eV, la largeur mesurée est également de ±2 eV soit ±10%). La proportion d'ions transmis à travers le dispositif à cette énergie est alors supérieure à 50%.

On peut tenter de ralentir encore les agrégats au delà de cette limite. La largeur de leur distribution d'énergie cinétique ne peut de toutes façons pas dépasser les 30% à cause de la sélection due à la détection. Cependant, comme la focalisation n'est plus suffisamment efficace, la quantité d'ions détectés devient très faible et insuffisante pour mener des expériences de collage. La meilleure performance que nous ayons obtenu dans ces conditions en gardant une quantité de signal raisonnable est 5±1,5 eV.

Deuxième partie

Sections efficaces de collage

Introduction

De nombreux phénomènes naturels entrent dans la famille des processus de nucléation. On peut citer, par exemple, la formation des cristaux, des nuages ou encore des agrégats. Dans ces deux derniers exemples, le processus de croissance est initié par des réactions de collage unimoléculaire et la coalescence prend le relais dans un second temps.

Notre expérience permet de réaliser de manière contrôlée des collisions entre des atomes et des agrégats. C'est à dire que nous maîtrisons à la fois l'énergie de collision, la taille et la température des agrégats. Nous avons donc accès à la réaction élémentaire de la nucléation : le collage d'un atome sur un agrégat. L'analyse des produits de collision permet ensuite de déterminer leur distribution de taille et donc de mesurer des sections efficaces de collage.

Aucune autre expérience ne permet, à notre connaissance, de mesurer de manière absolue ces sections efficaces. Dans les rares exemples que l'on trouve dans la littérature, la mesure est toujours perturbée par l'évaporation et ne donne donc accès qu'à des sections relatives [19, 20, 15, 21, 22].

Un des premiers domaines dans lequel la connaissance des sections efficaces de collages fait défaut est bien entendu celui de la nucléation. Ce type de processus est encore très mal compris et aucune théorie ne permet d'expliquer correctement les expériences existantes [23]. Toutes les théories disponibles décrivent la section efficace de collage en utilisant un modèle de sphères dures, faute de données expérimentales [24]. Pourtant, la légitimité de ce modèle est tout à fait discutable, notamment lorsqu'on s'intéresse à des particules chargées comme c'est notre cas. En effet, les particules chargées ont souvent une section efficace de collage bien supérieure à celle des particules neutres. Elles sont donc à l'origine de nombreux phénomènes de nucléation dans la nature comme par exemple la formation des cirrus dans la haute atmosphère [25]. Un autre intérêt de notre expérience est la taille des agrégats que nous étudions, c'est à dire quelques dizaines d'atomes. C'est en effet dans ce domaine de tailles que l'on situe pour de nombreux matériaux[1] un des paramètres cruciaux dans la théorie de la nucléation, la taille critique [24].

Il n'y a pas que dans le cadre de la nucléation que la méconnaissance des sections efficaces de collages risque de poser problèmes. Une partie des modèles décrivant l'évaporation des agrégats est en effet microréversible [6], c'est à dire que ces modèles font appel à la section efficace de collage pour décrire le processus d'évaporation unimoléculaire. Une application importante de ce type de modèles est la détermination expérimentale des énergies de dissociation des agrégats à partir de la mesure de leur taux d'évaporation [5]. Ces mesures sont donc susceptibles d'être influencées par les section efficaces de collages.

[1] Par exemple pour l'eau [23], plusieurs métaux [26] et plusieurs composés organiques [27, 28].

La méthode de mesure des sections efficaces ainsi que les résultats obtenus avec des agrégats de sodium sont présentés dans le chapitre 3. Dans le chapitre 4, nous donnons quelques pistes pour interpréter les résultats obtenus et en discutons les conséquences dans le cadre des modèles d'évaporation ainsi que sur la nucléation.

Chapitre 3

Mesure de sections efficaces de collage

Nous avons montré, dans les chapitres précédents, comment réaliser des réactions de collage entre un atome et un agrégat. Nous pouvons contrôler à la fois la taille des agrégats étudiés, leur température et leur énergie cinétique. Nous allons voir que l'exploitation des spectres de masses obtenus en sortie de la cellule de collision donne accès, dans les conditions expérimentales adéquates, aux sections efficaces absolues pour le collage d'un atome sur un agrégat.

3.1 Distribution de taille des produits de collage

3.1.1 Mise en évidence expérimentale des réactions de collage

En regardant simplement la distribution de taille des agrégats qui sortent de la cellule de collision, il est très facile de déterminer si ils ont subi, ou non, des réactions de collage. La figure 3.1 montre une série de spectres de masse obtenus à partir de Na_{90}^{+} ralenti à 20 eV et thermalisé à 170 K. On constate que lorsque la densité ρ de vapeur de sodium à l'intérieur de la cellule augmente de nouveaux pics apparaissent, témoignant des réactions de collage qui ont eu lieu.

Il est clair que l'information sur les sections efficaces de collage est contenue dans ces spectres, cependant le collage n'est *a priori* pas le seul phénomène susceptible d'influencer les distributions de taille observées. On peut en distinguer principalement deux autres dont la conséquence possible est une diminution du nombre de réactions de collages observées. Le premier est l'évaporation des agrégats avant leur détection et le second, la déviation des agrégats lors d'une collision, qui peut être suffisante pour empêcher leur détection. Il n'y a que lorsque ces deux effets sont négligeables que l'on peut mesurer une section efficace absolue de collage à partir de la distribution de masses.

3.1.2 Gamme de tailles accessible

Nous allons voir qu'aux énergies de collision auxquelles nous avons accès, on peut s'affranchir à la fois de l'évaporation et des effets de divergence dans presque tous les cas.

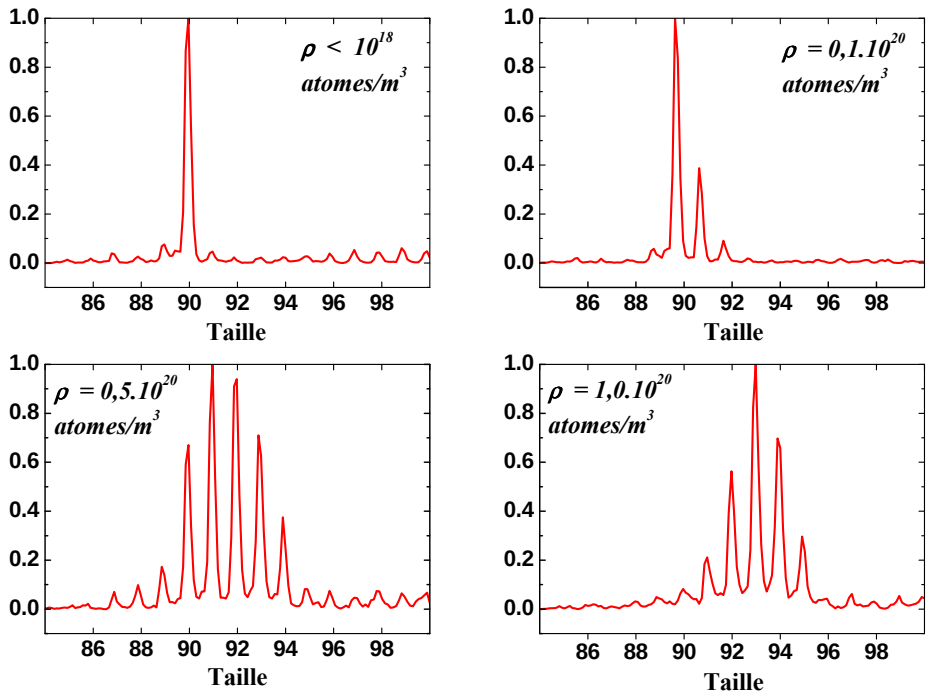


FIG. 3.1 – Spectres de masses obtenus à l'issue de la cellule de collision pour des agrégats Na^+_{90} ralentis à 20 eV et initialement thermalisés à 170 K pour différentes valeurs de la densité de vapeur dans la cellule de collision.

Ceux-ci ne persistent que pour de très petits agrégats, ce qui permet de fixer une limite inférieure à la gamme de taille à laquelle nous pouvons accéder.

Influence de l'évaporation – La distribution de tailles observée est susceptible d'être perturbée par l'évaporation si la durée de vie des agrégats qui ont subi un collage devient inférieure à la durée de l'expérience. Nous pouvons estimer la durée de vie des agrégats en utilisant la version calibrée expérimentalement pour les agrégats de sodium de la formule de Weisskopf donnée en annexe B. Pour cela, il suffit de connaître la taille des agrégats et leur énergie interne E_f après un collage :

$$E_f = E_0(T_{th}) + E_{col} + D_{n+1} \tag{3.1}$$

pour un agrégat de taille initiale n. D_{n+1} est l'énergie de liaison du nouvel atome et $E_{col}(E_c) = \frac{n}{n+1}\left(\frac{E_c}{n} + \frac{3k_BT_{cell}}{2}\right)$ l'énergie de collision, avec E_c l'énergie cinétique des agrégats dans le référentiel du laboratoire et T_{cell} la température de la vapeur dans la cellule. De manière à minimiser l'évaporation, la température de thermalisation est prise à $T_{th} = 150\ K$. On suppose enfin que l'énergie interne initiale de l'agrégat s'écrit sous la forme $E_0(T_{th}) = (3n-6)k_BT_{th}$. Nous estimons d'autre part la durée de l'expérience selon le critère suivant : un agrégat est détecté avec la masse qu'il a à la sortie de la cellule de

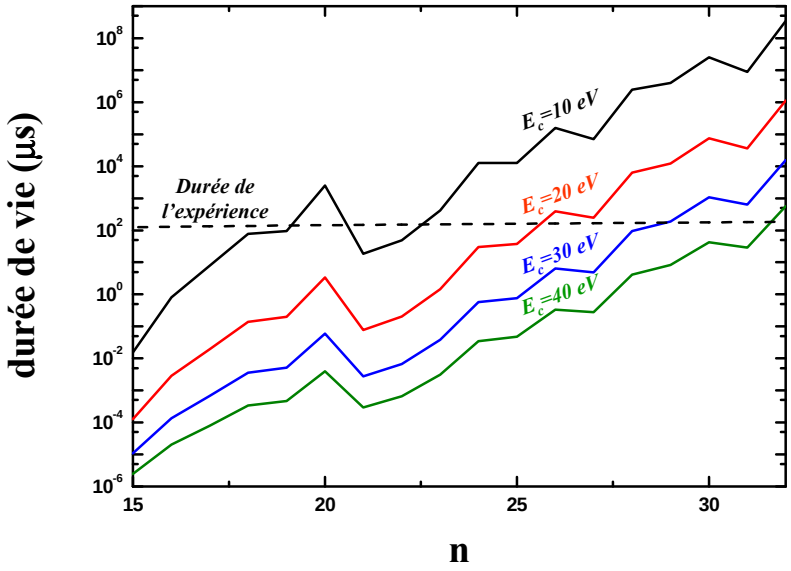


FIG. 3.2 – Durée de vie d'un agrégat ayant subi un collage, en fonction de sa taille initiale et pour différentes énergies cinétiques. Comme E_c influence peu le temps de vol des agrégats, nous avons représenté la durée de l'expérience par une seule ligne pointillée. Seuls les collages dont les produits survivent le temps de l'expérience peuvent être observés.

collision s'il survit jusqu'à son demi-tour dans le réflectron. Le temps minimal τ_{exp} pendant lequel un agrégat doit survivre pour être détecté dépend donc essentiellement de sa taille n (nous négligerons la dépendance avec l'énergie cinétique). L'expression suivante donne une estimation de τ_{exp} en fonction des caractéristiques du spectromètre de masse :

$$\tau_{exp} = \sqrt{n}\left(85,4 + \frac{41,5}{\sqrt{E_c}}\right)\mu\text{s} \tag{3.2}$$

où E_c est exprimé en eV.

Nous avons représenté sur la figure 3.2 la durée de vie d'un agrégat après un collage en fonction de sa taille initiale pour différentes énergies cinétiques. Cette durée de vie est calculée à l'aide de la formule de Weisskopf calibrée expérimentalement donnée dans l'annexe B. Les énergies de dissociation utilisées pour le calcul proviennent de données expérimentales de la référence [5]. La courbe en pointillés représente le temps τ_{exp}.

Au dessus d'une taille initiale d'environ 25 atomes les agrégats sont suffisamment stables pour survivre le temps de l'expérience. Contrairement à la plupart des précédentes expériences qui se sont attachées à mesurer des sections efficaces de réaction pour des espèces sélectionnées en masse [19, 20], nous pouvons donc négliger l'influence de l'évaporation dans l'interprétation du spectre de masses des réactants.

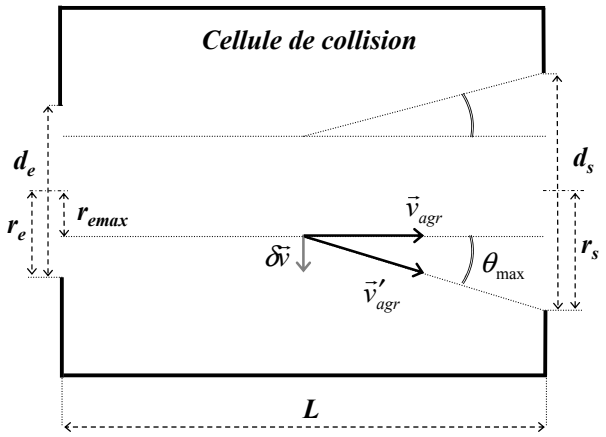


FIG. 3.3 – Déviation lors d'une collision agrégat-atome dans la cellule.

Influence de la divergence par collisions – Un autre phénomène susceptible de perturber la distribution de masse finale est la déviation induite par les collisions dans la cellule. On peut en estimer l'amplitude en écrivant simplement la conservation de la quantité de mouvement :

$$(m_{agr} + m_{at})\overrightarrow{v}'_{agr} = m_{agr}\overrightarrow{v}_{agr} + m_{at}\overrightarrow{v}_{at} \tag{3.3}$$

où $\overrightarrow{v}_{agr}$ et $\overrightarrow{v}'_{agr}$ sont la vitesse de l'agrégat avant et après le collage et $\overrightarrow{v}_{at}$ la vitesse de l'atome avant le collage. m_{at} et m_{agr} sont respectivement les masses de l'atome et de l'agrégat. La déviation est donnée par la composante de $\overrightarrow{v}'_{agr}$ qui est perpendiculaire à $\overrightarrow{v}_{agr}$. Cette composante s'écrit :

$$\delta\overrightarrow{v}_{\perp} = \frac{m_{at}v_{at\perp}}{m_{agr} + m_{at}} \tag{3.4}$$

où $v_{at\perp} = \sqrt{k_B T_{cell}}$ est la valeur moyenne de la composante perpendiculaire à $\overrightarrow{v}_{agr}$ de la vitesse d'un atome dans le gaz à température T_{cell}. Pour un agrégat de taille n et d'énergie cinétique E_c, la valeur moyenne de l'angle θ de déviation correspondant est donné par :

$$\tan(\theta) = \sqrt{\frac{nk_B T_{cell}}{2E_c}}\frac{1}{n+1} \tag{3.5}$$

Plus l'agrégat est petit et son énergie cinétique est faible, plus la déviation est grande. Afin de fixer une borne supérieure pour l'angle de déviation, prenons le cas du plus petit agrégat accessible dans notre expérience d'après le paragraphe précédent, c'est à dire Na^+_{25}, et considérons une faible énergie cinétique, par exemple 10 eV. Pour l'application numérique, nous prendrons T_{cell}=400 K. On trouve alors un angle maximal de déviation $\theta_{max} \approx 0,46^o$ pour une collision.

La longueur de la cellule est $L = 50\ mm$ et les diamètres des trous d'entrée et de sortie sont respectivement, d_e=5 mm et d_s=6 mm (voir la figure 3.3). On peut donc

estimer quelle proportion des agrégats entrants peut être suffisamment déviée pour entrer en collision avec les parois. Nous noterons r_e et r_s les position d'un agrégat par rapport à l'axe de la cellule au niveau des trous d'entrée et de sortie. Nous considérons que la vitesse initiale des agrégats est parallèle à l'axe de la cellule. Si un agrégat subit une collision au milieu de la cellule, et est dévié d'un angle θ, sa position en sortie r_s s'écrit :

$$r_s = r_e + \frac{L}{2}\tan(\theta) \tag{3.6}$$

L'agrégat passe par le trou de sortie si $r_s < d_s/2$, ce qui fixe une condition sur sa position initiale pour que la sortie de la cellule soit assurée : $r_e < r_{emax} = d_s/2 - (L/2)\theta_{max}$. Dans notre exemple, r_{emax}=2,8 mm.

On considère que les agrégats entrent dans la cellule en occupant le trou d'entrée de manière homogène. S'ils subissent tous une collision au milieu de la cellule, on peut considérer que la moitié seront déviés dans une direction défavorable, c'est à dire de manière à induire une divergence par rapport à leur trajectoire initiale. Le pourcentage P_{trans} d'agrégats transmis peut alors être estimé par la formule suivante :

$$P_{trans} \approx 100 \times \frac{r_{emax}^2 + (d_e/2)^2}{2\,(d_e/2)^2} \tag{3.7}$$

L'application numérique donne une transmission $P_{trans} \approx 94\%$ pour Na_{25}^+ à 10 eV. Cette proportion est grandement sousestimée par rapport à la réalité car nous avons supposé que les agrégats subissaient tous une collision avec l'angle de déviation le plus grand possible. Par conséquent, les pertes par divergence ne dépassent pas quelques pourcent. La divergence par collisions ne constitue donc pas une source d'erreur importante dans la mesure des sections efficaces de collage.

On peut finalement fixer à Na_{25}^+ la limite inférieure à la gamme de tailles dans laquelle notre expérience permet d'étudier le collage.

3.2 Méthode de mesure

Un spectre de masse réalisé à l'issue de la cellule de collision, s'il n'est pas perturbé par l'évaporation, contient toute l'information sur la section efficace de collage de l'agrégat entrant. Pour extraire cette information, nous allons déterminer comment une population d'agrégats, initialement tous de taille n_0, évolue lors de sa traversée de la cellule pour former la distribution de masses observée expérimentalement. Notons $N(t)$ le nombre d'agrégats de taille n_0 au temps t et $N_0 = N(t = 0)$. L'équation différentielle qui régit l'évolution de cette population en fonction du temps est de la forme :

$$\frac{dN}{dt} = -N(t)\Gamma_{col} \tag{3.8}$$

En effet, comme l'évaporation est négligeable, la population d'agrégats de taille n_0 ne peut que diminuer à cause des collages. Γ_{col} est ici la probabilité de collage par unité de temps pour les agrégats de taille n_0. Elle s'écrit en fonction de la densité de vapeur ρ

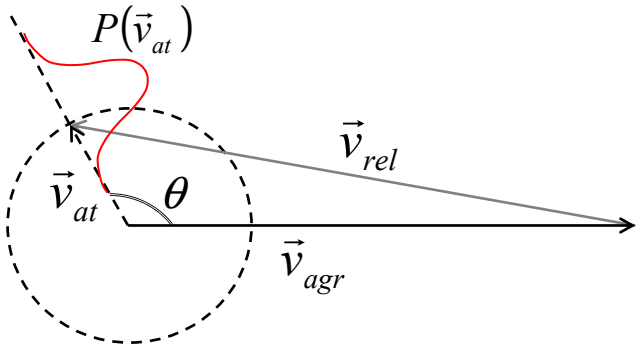


FIG. 3.4 – Composition des vitesses lors d'une collision agrégat-atome.

dans la cellule, de la vitesse relative moyenne $\overline{v_{rel}}$ entre un agrégat et un atome lors d'un collage et de la section efficace de collage σ_n que nous cherchons à mesurer :

$$\Gamma_{col} = \sigma_n \rho \overline{v_{rel}} \tag{3.9}$$

On peut supposer que la densité est constante dans toute la cellule et nulle à l'extérieur (voir le paragraphe 1.6). Ainsi Γ_{col} est constant sur toute la longueur de la cellule. L'équation 3.8 se résout donc facilement et permet de déterminer le nombre N_f d'agrégats n'ayant subi aucun collage à la sortie de la cellule. Pour cela, il faut tout de même calculer le temps qu'un agrégat met à parcourir la longueur L=5 cm de la cellule. Si son énergie cinétique est E_c et sa taille n_0, ce temps est simplement $t_{vol} = L/\sqrt{\frac{2E_c}{n_0 m_{Na}}}$ où m_{Na} est la masse du sodium. On en déduit l'expression de N_f :

$$N_f = N_0 \exp\left(-\frac{\sigma_n \rho \overline{v_{rel}} L}{\sqrt{\frac{2E_c}{n_0 m_{Na}}}}\right) \tag{3.10}$$

Explicitons maintenant $v_{rel} = ||\overrightarrow{v_{agr}} - \overrightarrow{v_{at}}||$, la vitesse relative moyenne lors d'une collision agrégat-atome. Il est important de noter que tous les agrégats ont pratiquement le même vecteur vitesse $\overrightarrow{v_{agr}}$ alors que la vitesse des atomes suit une distribution de Maxwell-Boltzmann isotrope (voir la figure 3.4). La probabilité qu'une collision se produise à la vitesse v_{rel} ne dépend donc que de $\overrightarrow{v_{at}}$, elle est donnée par :

$$P_{v_{rel}}(\overrightarrow{v_{at}}) = \left(\frac{m_{Na}}{2\pi k_B T_{cell}}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\frac{m_{Na} v_{at}^2}{2k_B T_{cell}}} \tag{3.11}$$

où T_{cell} est la température de la vapeur dans le cellule et m_{Na} la masse du sodium. On peut maintenant calculer $\overline{v_{rel}}$ en intégrant sur toutes les valeurs possibles pour $\overrightarrow{v_{at}}$:

$$\overline{v_{rel}} = \int \mathrm{d}\overrightarrow{v_{at}} ||\overrightarrow{v_{agr}} - \overrightarrow{v_{at}}|| P_{v_{rel}}(\overrightarrow{v_{at}}) \tag{3.12}$$

introduisons l'angle θ formé par $\overrightarrow{v_{agr}}$ et $\overrightarrow{v_{at}}$ et intégrons sur toutes les directions possibles dans le plan perpendiculaire à $\overrightarrow{v_{agr}}$:

$$\overline{v_{rel}} = 2\pi \int_0^{\infty} \mathrm{d}v_{at} \int_0^{\pi} \sin(\theta)\mathrm{d}\theta v_{at}^2 \sqrt{v_{at}^2 + v_{agr}^2 - 2v_{at}v_{agr}\cos(\theta)} P_{v_{rel}}(\overrightarrow{v_{at}}) \tag{3.13}$$

si on explicite $P_{v_{rel}}(\overrightarrow{v_{at}})$, on fait apparaître une somme d'intégrales notamment de la forme $\int_0^{v_{agr}} Av_{at}^n \exp(-Bv_{at}^2)$ ou $\int_{v_{agr}}^{\infty} Av_{at}^n \exp(-Bv_{at}^2)$. On obtient donc au final une expression faisant intervenir la fonction erreur :

$$\overline{v_{rel}} = \sqrt{\frac{2E_c}{n_0 m_{Na}}} \left[\left(1 + \frac{n_0 k_B T_{cell}}{2E_c}\right) \mathrm{erf}\left(\sqrt{\frac{E_c}{n_0 k_B T_{cell}}}\right) + \sqrt{\frac{n_0 k_B T_{cell}}{E_c \pi}} e^{-\frac{E_c}{n_0 k_B T_{cell}}} \right]. \tag{3.14}$$

En introduisant cette expression dans l'équation 3.10 on obtient enfin une expression pour la section efficace de collage d'un atome sur un agrégat d'énergie cinétique E_c dans le référentiel du laboratoire et de taille n_0 :

$$\sigma_n = -\frac{1}{\rho L} \ln\left(\frac{N_f}{N_0}\right) \frac{1}{K} \tag{3.15}$$

avec

$$K = \left(1 + \frac{n_0 k_B T_{cell}}{2E_c}\right) \mathrm{erf}\left(\sqrt{\frac{E_c}{n_0 k_B T_{cell}}}\right) + \sqrt{\frac{k_B T_{cell}}{E_c \pi}} e^{-\frac{E_c}{n_0 k_B T_{cell}}}$$

L'énergie cinétique des agrégats ainsi que la température T_{cell} dans la cellule de collision, et donc la densité ρ, sont fixées expérimentalement. Pour mesurer σ_n, il ne reste donc qu'à estimer le rapport $\frac{N_f}{N_0}$, c'est-à-dire de la probabilité qu'un agrégat qui entre dans la cellule en sorte intact. On peut estimer cette probabilité directement à partir d'un spectre de masses comme celui de la figure 3.5.

En intégrant l'ensemble du spectre, on obtient le nombre total d'agrégats qui sont entrés dans la cellule, c'est à dire N_0. D'autre part, l'intégrale sur tous les pics sauf celui correspondant à la masse initiale donne le nombre N_c d'agrégats ayant subi au moins un collage. Il est facile d'en déduire $N_f = N_0 - N_c$ pour calculer σ_n en utilisant la formule 3.15.

Incertitude sur les mesures

À partir d'un seul spectre de masses, nous avons accès à la section efficace absolue pour le collage d'un atome sur un agrégat. La précision de la mesure est limitée par l'incertitude sur la densité, par celle sur l'intégration des spectres expérimentaux et également par l'incertitude sur l'énergie de collision.

Incertitude sur la densité de vapeur dans la cellule Nous estimons ρ à partir de la pression de vapeur saturante correspondant à la température T_{cell}. Cela introduit deux sources d'incertitude différentes : l'une sur la valeur relative de la densité et l'autre sur sa valeur absolue. La température T_{cell} est contrôlée au dixième de degré près et nous avons vérifié la reproductibilité des résultats expérimentaux pour différentes valeurs de

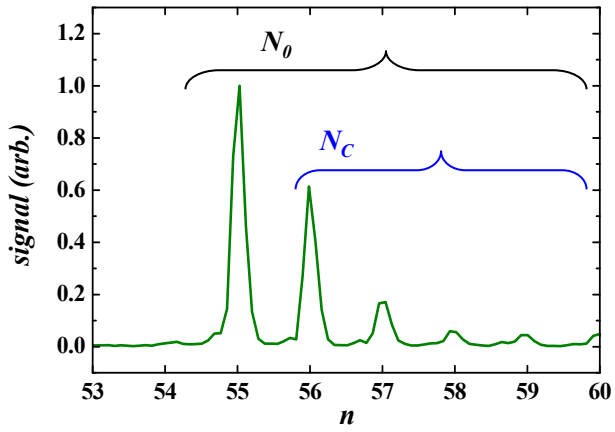


FIG. 3.5 – Exemple de spectre de masses obtenu à partir de Na_{55}^{+}. La surface totale N_0 du spectre donne le nombre total d'agrégats qui sont entrés dans la cellule de collision. La surface N_c donne le nombre d'agrégats ayant subi au moins un collage.

cette température. L'incertitude sur la valeur relative de ρ apparaît donc assez faible, en tous cas inférieure aux autres sources d'incertitudes expérimentales. En revanche, il est plus difficile d'estimer l'incertitude sur la valeur absolue de ρ car la valeur réelle de la pression dans la cellule est difficile à estimer précisément. Le principal problème vient du fait que le sodium se condense très facilement sur le moindre point froid, ce qui rend difficile une mesure directe de la pression. Nous avons donc réalisé plusieurs mesures de température à différents points de la cellule, puis nous avons considéré que c'est la température de la paroi la plus froide qui fixe la pression de la vapeur. C'est sur ce critère que nous avons estimé la valeur de la densité mais sans pouvoir fixer clairement une zone de confiance. Cette incertitude n'a cependant d'influence que sur la valeur absolue des sections efficaces mesurées, en particulier, elle n'influe pas sur leur loi de variation en fonction de la taille des agrégats ou de l'énergie de collision.

Incertitude sur l'intégration des spectres La détermination de σ_n suppose de déterminer les grandeurs N_c et N_0 définies plus haut en intégrant les spectres expérimentaux. Nous avons donc cherché à minimiser l'incertitude sur ces deux valeurs. Pour minimiser l'incertitude statistique sur la surface des pics, nous ajustons les temps d'acquisition de manière à obtenir un nombre d'agrégats statistiquement significatif dans chaque spectre (de l'ordre de 2000). D'autre part, nous réduisons la sensibilité aux erreurs sur $\ln(N_f/N_0)$ en choisissant les conditions expérimentales de manière à ce que le rapport N_c/N_0 soit proche de $1/e$. Enfin, nous soustrayons un spectre de référence sans collages pour éviter les erreurs systématiques sur l'intégration du spectre. En effet, il arrive que de faibles pics parasites persistent malgré la sélection en masse que nous opérons, ce qui est susceptible de fausser la mesure du nombre de collages. Finalement, en reproduisant les résultats expérimentaux, nous avons pu estimer à 20% l'erreur statistique sur l'intégration des spectres.

Incertitude sur l'énergie de collision Nous avons déjà estimé l'incertitude ΔE_c sur l'énergie cinétique de agrégats dans le chapitre 2. Cette incertitude se répercute sur la section efficace que nous mesurons à travers le facteur K dans l'équation 3.15. Pour estimer son importance, on peut considérer que $E_c \gg k_B T_{cell}$, ce qui permet de simplifier l'expression de K : $K \approx \sqrt{\frac{E_c}{nk_B T_{cell}}}$. L'incertitude sur la section efficace due à l'énergie de collision est donc en relatif $\frac{\Delta E_c}{2E_c}$, ce qui correspond à 10% lorsque l'énergie cinétique des agrégats est de 10 eV et à 5 % pour 20 eV.

Si on veut faire des mesures en fonction de l'énergie de collision des agrégats, il faut que l'incertitude $\Delta\overline{E_{col}}$ sur cette énergie ne soit pas trop élevée, c'est-à-dire que la section efficace de collage doit varier linéairement sur une gamme d'énergie de largeur $\Delta\overline{E_{col}}$. On ne peut pas connaître la dépendance en énergie de la section efficace avant d'avoir fait la mesure, mais on peut tout de même estimer $\Delta\overline{E_{col}}$. L'énergie moyenne $\overline{E_{col}}$ mise en jeu dans une collision agrégat-atome dépend de la taille n de l'agrégat, de son énergie cinétique E_c, et de la température T_{cell} de la vapeur dans la cellule de collision. En supposant que la distribution de vitesses dans le gaz suit une loi de Maxwell-Boltzmann, on obtient l'expression suivante :

$$\overline{E_{col}} = \frac{E_c}{n} + \frac{3}{2} k_B T_{cell} \tag{3.16}$$

On peut estimer l'incertitude sur l'énergie cinétique des atomes en prenant $\Delta E_{th} \approx \frac{k_B T_{cell}}{2}$. L'incertitude sur l'énergie de collision est donc finalement donnée par :

$$\Delta\overline{E_{col}} = \frac{\Delta E_c}{n} + \frac{k_B T_{cell}}{2} \tag{3.17}$$

Dans le cas d'un agrégat de 100 atomes et d'énergie cinétique 10 eV, l'énergie moyenne de collision avec les atomes d'une vapeur à 400 K est de l'ordre de 0,1 eV. D'après la formule précédente, l'incertitude sur cette énergie est 0,04 eV.

Finalement, la principale incertitude que nous ayons sur les mesures de sections efficaces de collages est une incertitude absolue due à la difficulté de mesurer exactement la pression à l'intérieur de la cellule de collision. Nous avons pu estimer l'erreur relative totale sur les mesures inférieure ±30%.

3.3 Résultats expérimentaux

3.3.1 Mesures en fonction de la taille

Dans un premier temps, nous avons réalisé une série de mesures de sections efficaces de collages en fonction de la taille des agrégats. Nous avons récapitulé ces résultats sur la figure 3.6. Les mesures portent sur une gamme de tailles s'étendant entre 25 et plus de 200 atomes et ont été réalisées pour deux énergies cinétiques différentes. Les cercles rouges correspondent à une énergie cinétique de 10± 2 eV et les carrés noirs à une énergie

cinétique de 20 ± 2 eV dans le référentiel du laboratoire. Nous avons travaillé à énergie constante dans le référentiel du laboratoire pour des raisons de simplicité : il y a moins de paramètres à changer pour passer d'une masse à l'autre dans ce cas là.

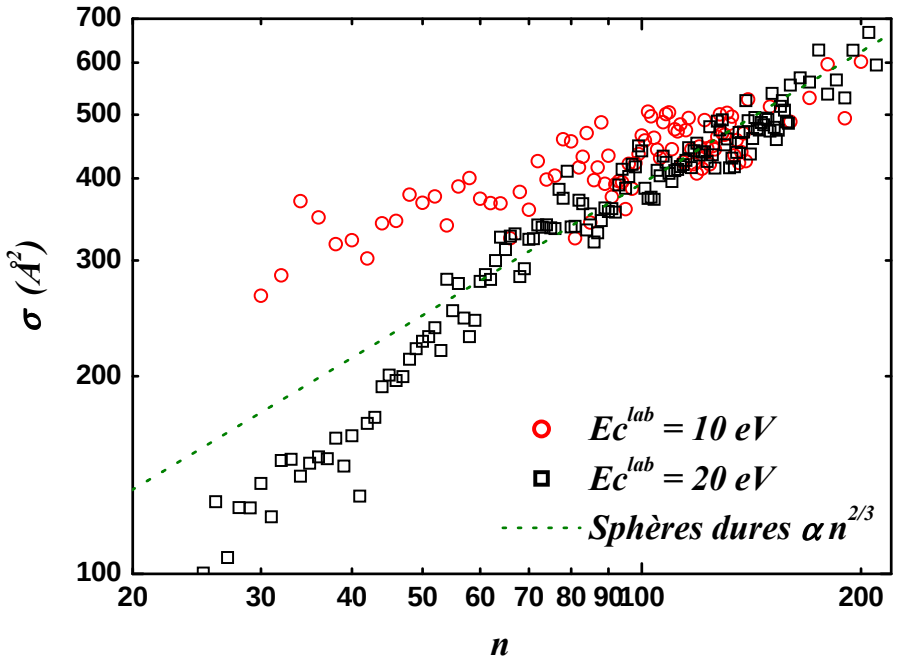


FIG. 3.6 – Sections efficaces de collages mesurées expérimentalement en fonction de la taille des agrégats. Les deux séries de mesures sont réalisées pour deux énergies cinétiques différentes dans le référentiel du laboratoire : 20 eV (carrés) et 10 eV (cercles). Les sections efficaces calculées dans un modèle de sphères dures sont représentées en pointillés.

Nous avons représenté sur la même figure (en pointillés) les sections efficaces calculées dans le cadre du modèle le plus simple qu'on puisse imaginer pour décrire une section efficace : un modèle de sphères dures. La section efficace σ_{geom} correspondante est estimée à partir de la taille n de l'agrégat et du rayon de Wigner-Seitz du sodium r_{Na}=2,1×10^{-10} m :

$$\sigma_{geom} = \pi r_{Na}^2 n^{\frac{2}{3}} \tag{3.18}$$

Ce modèle n'est donc bâti que sur des considérations purement géométriques. Il est cependant largement utilisé à cause de sa simplicité.

En regardant l'allure générale des deux courbes, on note d'abord que les sections efficaces varient de manière relativement monotone en fonction de la taille des agrégats. Aucune structure particulière n'apparaît au voisinage des tailles « magiques », qu'elles soient d'origine structurale comme Na_{55}^+ ou électronique comme Na_{41}^+ ou Na_{93}^+.

Si on s'intéresse plus particulièrement à l'évolution des sections efficaces en fonction de la taille des agrégats, on voit se dégager un comportement intéressant. Pour les grandes tailles ($n \gtrsim 100$), les sections efficaces mesurées sont très bien décrites par le modèle de

sphères dures et varient comme la puissance 2/3 de la taille. Pour les petites tailles en revanche ($n \lesssim 100$), on voit apparaître un changement de pente dans les deux courbes expérimentales. De manière assez étonnante, ce changement ne se fait pas dans le même sens pour les deux énergies cinétiques considérées. Pour des agrégats de 10 eV, la section efficace mesurée devient supérieure à σ_{geom}. Au contraire la section efficace pour les agrégats de 20 eV s'avère inférieure à ce que prévoit le modèle géométrique. La mise en évidence de cette dépendance en énergie, nous a conduit à étudier plus précisément la variation des sections efficaces de collage avec l'énergie de collision.

3.3.2 Mesures en fonction de l'énergie de collision

La figure 3.7 présente les résultats obtenus dans le cas de Na_{41}^+. Nous avons représenté les sections efficaces mesurées en fonction de l'énergie de collision moyenne dans le référentiel du centre de masses et dans celui du laboratoire par rapport à la valeur prédite par un modèle de sphères dures (en pointillés). Les barres d'erreur sur la valeur de σ proviennent de la statistique sur les mesures tandis que celles sur l'énergie sont le reflet des distributions mesurées expérimentalement. On constate que lorsque l'énergie de collision augmente, la

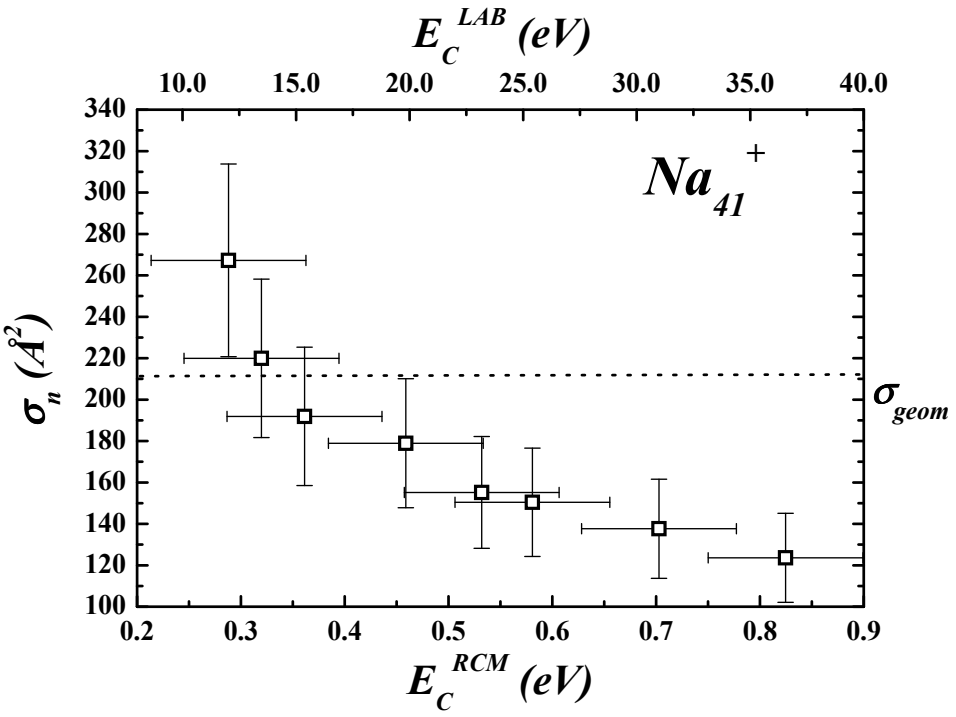


FIG. 3.7 – Sections efficaces de collages sur Na_{41}^+ en fonction de l'énergie de collision. La valeur calculée dans un modèle de sphères dures apparaît en pointillés. Les barres d'erreur sur l'énergie sont le reflet des distributions mesurées expérimentalement, celles sur les sections efficaces sont d'origine statistique.

section efficace de collage diminue en dessous de celle calculée dans le modèle géométrique.

Dans le chapitre suivant, nous tenterons d'expliquer cette dépendance en énergie à l'aide d'un modèle simple.

3.3.3 Mesures en fonction de la temprérature

La température initiale de agrégats est un des paramètres que nous pouvons faire varier dans notre expérience. On ne connaît pas *a priori* l'effet de cette température sur les sections efficaces de collage et ce pourrait être une motivation suffisante pour l'étudier. Mais une expérience récente de Jarrold *et coll.* [29] ajoute un intérêt supplémentaire à une telle étude en mettant en évidence la possibilité de détecter des transitions de phase dans les agrégats en mesurant leur section efficace de collision avec un gaz rare en fonction de leur température. Lors de la fusion de certains petits agrégats métalliques, on observe une variation faible mais détectable de section efficace. Les auteurs attribuent en grande partie cette variation au changement de volume des agrégats lors de la fusion. Il est ainsi possible de déterminer la température de fusion de petits agrégats, que la transition de phase soit du premier ou du deuxième ordre. Cependant, l'effet observé reste très faible et n'a été mis clairement en évidence que dans quelques cas particuliers.

L'approche n'en reste pas moins intéressante et notre expérience remplit toutes les conditions pour permettre ce type d'étude. De plus, nous venons de voir que, dans une large gamme de tailles, la section efficace des agrégats semble être assez bien décrite par un modèle purement géométrique. C'est alors le volume des agrégats qui détermine entièrement la probabilité de collage. On peut donc s'attendre à ce qu'un changement de volume dû à la fusion se traduise par une variation visible de la section efficace de collage.

La figure 3.8 présente par exemple la section efficace de collage pour Na^+_{110} à 20 ± 2 eV que nous avons mesurée en fonction de la température. Pour les tailles que nous avons étudiées nous n'avons pu mettre en évidence aucune variation particulière autour des températures de fusion que nous avons mesurées (voir partie III). De plus, la section efficace de collage semble rester constante sur la gamme de température étudiée.

3.3.4 Bilan sur les mesures

Les différentes mesures que nous avons effectuées sur des agrégats de sodium ont permis de mettre en évidence une variation relativement lisse des sections efficaces de collage avec la taille des agrégats qui ne laisse apparaître aucune taille magique, contrairement à ce qui est observé pour d'autres grandeurs [1]. Nous n'avons pas non plus détecté d'influence de la phase solide ou liquide des agrégats sur leur section efficace de collage.

En revanche, nous avons constaté une dépendance en énergie assez marquée. Lorsque l'énergie de collision agrégat-atome est faible, la section efficace mesurée est supérieure à ce que prévoit un modèle de sphères dures et varie moins vite avec la taille des agrégats. L'effet inverse est observé lorsque l'énergie cinétique augmente. La section efficace mesurée devient alors inférieure à celle prévue par le modèle de sphères dures et varie plus fortement avec la taille. L'interprétation de cette dépendance en énergie fait l'objet du chapitre suivant.

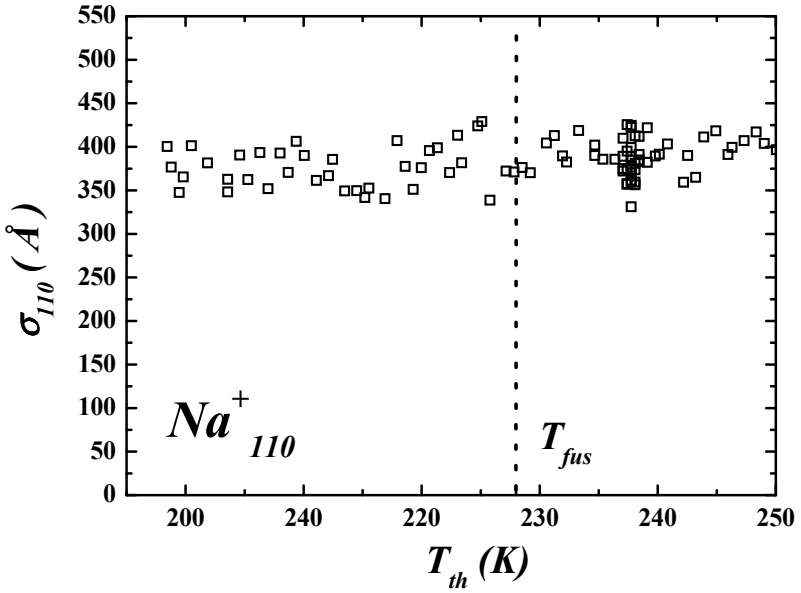


FIG. 3.8 – Sections efficaces de collage sur Na^+_{110} ralenti à 20 eV en fonction de la température de thermalisation. Aucune structure particulière n'est observée au voisinage de la température de fusion que nous avons mesurée (voir la partie III).

Chapitre 4

Sections efficaces non-géométriques – Interprétation et conséquences

Nous avons mis en évidence une dépendance des sections efficaces de collages avec l'énergie de collision qui apparaît clairement pour des agrégats de taille inférieure à une centaine d'atomes. Selon l'énergie en jeu, ces sections efficaces peuvent être supérieures ou bien inférieures à ce que prévoit un modèle géométrique. De plus, la loi de variation des sections efficaces avec la taille des agrégats dépend de l'énergie de collision : la variation est d'autant plus rapide que l'énergie est élevée.

Pour tenter de comprendre ce résultat surprenant, nous avons développé un modèle simple qui décrit l'interaction entre l'agrégat et l'atome comme une interaction ion-dipôle induit et le processus de collage par un mécanisme de harponnage. Nous calculons ensuite une section efficace de collage en utilisant un modèle de Langevin. Nous comparons ensuite les prédictions du modèle avec les résultats expérimentaux. Dans une dernière partie, nous discutons les implications de la loi de variation non-géométrique de la section efficace de collage avec la taille pour les théories d'évaporation microréversibles ainsi que pour la nucléation.

4.1 Modèle de harponnage pour le collage

4.1.1 Interactions

Étant donné que le sodium est polarisable, l'interaction entre un atome et un agrégat est principalement de type ion-dipôle induit. Dans la voie d'entrée de la collision, le potentiel d'interaction entre l'agrégat chargé et l'atome neutre est proportionnel à la polarisabilité de l'atome (α_{atome}= 24×10^{-24} cm^3). Si on prend en compte un terme centrifuge, on peut définir un potentiel effectif d'interaction $V_a(R)$ qui dépend de la distance R entre le centre de l'agrégat et l'atome :

$$V_a(R) = -\frac{1}{2}\frac{\alpha_{atome}}{R^4} + \frac{(\mu v_{rel} b)^2}{2\mu R^2} \tag{4.1}$$

où μ est la masse réduite du système, v_{rel} la vitesse relative et b le paramètre d'impact. Cette courbe de potentiel est représentée en trait plein sur la figure 4.1 dans le cas de Na_{20}^+

à une énergie cinétique de 20 eV dans le référentiel du laboratoire.

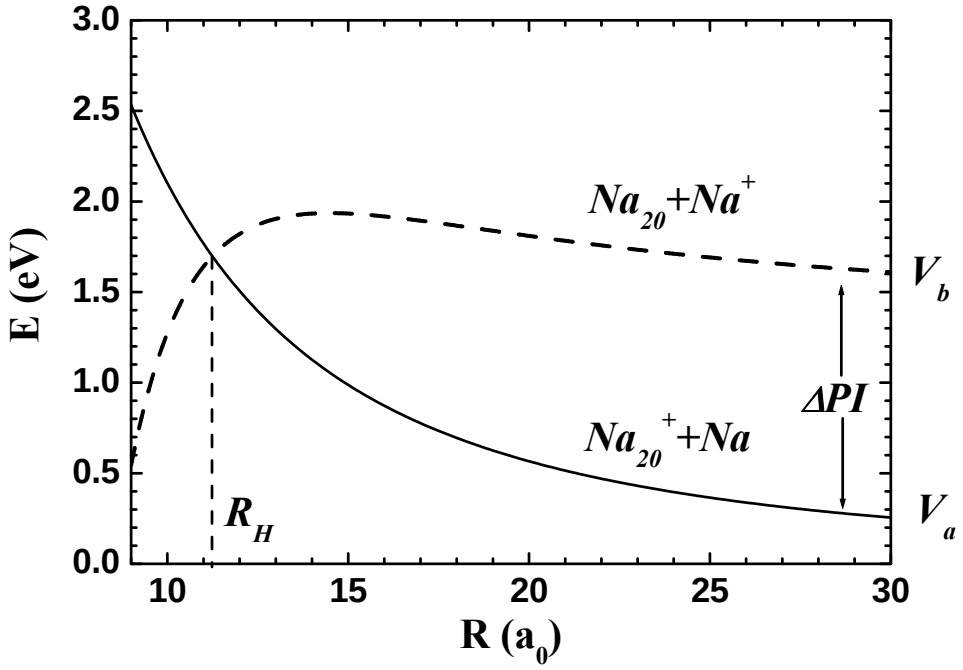


FIG. 4.1 – Potentiels effectifs d'interaction entre un agrégat Na_{20} et un atome de sodium. La courbe en trait plein correspond à un atome neutre et un agrégat chargé positivement et la courbe en pointillés à un agrégat neutre en interaction avec un atome chargé positivement. Le paramètre d'impact est ici b=14,7 a_0 (a_0 étant le rayon de Bohr).

Nous avons tracé sur la même figure et en pointillés le potentiel d'interaction entre le même agrégat neutre et un atome chargé. Le potentiel effectif $V_b(R)$ correspondant est donné par la relation suivante :

$$V_b(R) = -\frac{1}{2}\frac{\alpha_{\text{agrégat}}(n)}{R^4} + \frac{(\mu v_{rel} b)^2}{2\mu R^2} + \Delta PI \tag{4.2}$$

ΔPI correspondant à la différence entre les potentiels d'ionisation de l'atome et de l'agrégat. nous avons utilisé les valeurs issues de la référence [30] pour le calcul. $\alpha_{\text{agrégat}}(n)$ est ici la polarisabilité d'un agrégat de taille n. Elle peut être estimée dans un modèle de sphère polarisable par la formule suivante :

$$\alpha_{\text{agrégat}}(n) = \left(r_{Na} n^{1/3} + \delta\right)^3$$

où r_{Na} est le rayon de Wigner-Seitz du sodium et $\delta = 0{,}75$ un terme lié à l'étalement électronique (spill-out) [31].

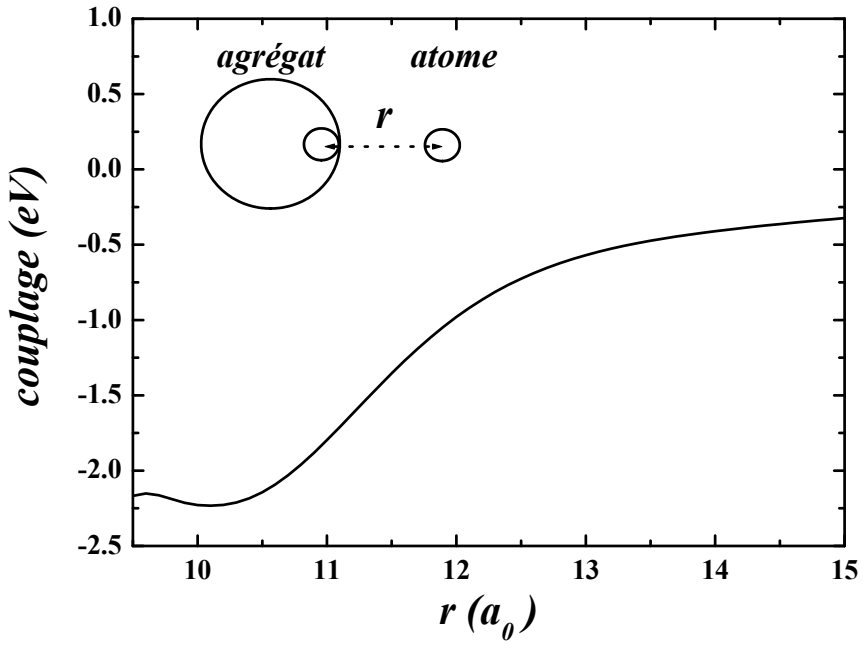


FIG. 4.2 – Intensité du couplage en fonction de la distance r entre l'atome-cible et un atome de surface de l'agrégat.

4.1.2 Mécanisme proposé pour la réaction de collage

Comme la polarisabilité d'un agrégat est très supérieure à celle de l'atome, les deux courbes de potentiel $V_a(R)$ et $V_b(R)$ que nous venons de définir se croisent à une certaine distance R_H (voir la figure 4.1). Autrement dit, il devient énergétiquement plus favorable de transférer un électron depuis l'atome vers l'agrégat à partir de cette distance R_H. Une fois le transfert effectué, l'atome est lié à l'agrégat. Ce type de réaction, faisant intervenir un transfert de charge, est connu sous le nom de "harponnage" [22].

La probabilité que la réaction se produise est donc liée au couplage entre les deux états considérés au niveau du croisement. En première approximation, l'échange de charge se fait entre l'atome cible de la collision et un atome de surface de l'agrégat. Le couplage correspondant est cependant assez difficile à estimer car nous ne connaissons pas l'état de charge de cet atome. Dans ces conditions, nous pouvons seulement supposer que la valeur du couplage est comprise entre la valeur de l'intégrale de saut entre les deux noyaux dans Na_2^+ et celle dans Na_2. Nous avons donc gardé l'intensité du couplage comme paramètre ajustable du modèle en nous limitant à cette plage de valeurs raisonnables. Nous avons obtenu le meilleur accord avec l'expérience en prenant la valeur de l'intégrale de saut dans Na_2^+ affectée d'un facteur correctif égal à 0,6. La valeur $C(r)$ de ce couplage est représentée sur le figure 4.2 en fonction de la distance r entre l'atome-cible et l'atome de surface le plus proche sur l'agrégat. L'intégrale de saut que nous avons prise comme base de travail provient d'un calcul *ab initio* [32].

À partir du couplage $C(r)$ et des potentiels V_a et V_b, on peut déterminer les courbes de potentiel en représentation adiabatique. Il faut pour cela diagonaliser le hamiltonien suivant :

$$H(R) = \begin{pmatrix} V_a(R) & C(r) \\ C(r) & V_b(R) \end{pmatrix} \tag{4.3}$$

où $r = R - r_{agr}$ avec r_{agr} le rayon de l'agrégat.

Les courbes de potentiel adiabatiques sont représentées par (1) et (2) sur la figure 4.3 dans le cas de Na_{20}^+ à 20 eV et pour un paramètre d'impact $b = 14{,}7\ a_0$.

4.1.3 Approximation adiabatique

Si la collision se fait de manière adiabatique, on peut ne considérer que l'état de plus basse énergie pour décrire la réaction de collage, c'est à dire la courbe (1) sur la figure 4.3. Nous avons vérifié la pertinence de cette approximation en utilisant la formule de Landau-Zener [33] qui permet d'estimer la probabilité P_{trans} d'une transition entre les états (1) et (2) :

$$P_{trans} = \mathrm{e}^{-\frac{V^2}{\hbar v_{rel}|F_b - F_a|}} \tag{4.4}$$

où V est la valeur du couplage au croisement des courbes $V_a(R)$ et $V_b(R)$, v_{rel} la vitesse relative lors de la collision et F_a et F_b représentent les dérivées des potentiels V_a et V_b au niveau de leur croisement.

Dans les conditions expérimentales considérées, le couplage et les énergies de collision sont toujours faibles. La transition apparaît donc extrêmement peu probable. Prenons l'exemple de Na_{20}^+ à 20 eV. Nous donnons les valeurs numériques en unités atomique (u.a.). L'énergie de collision est $E_{CM} \approx 1{,}0$ eV, soit une vitesse relative moyenne $v_{rel} = 0{,}06$ u.a. Pour un paramètre d'impact b =14,7 u.a., le couplage vaut au croisement V = -4,9 u.a. et les dérivées des potentiels sont F_a = 1,8 u.a. et F_b = -4,2 u.a. On en déduit une probabilité de transition très faible entre les deux états adiabatiques : $P_{trans} \approx 10^{-27}$. Quel que soit le paramètre d'impact considéré, on retrouve une probabilité quasiment nulle. L'approximation adiabatique est donc justifiée.

4.1.4 Détermination de la section efficace dans le modèle de Langevin

Maintenant que nous avons un potentiel, nous allons pouvoir déterminer une section efficace de collage en utilisant le modèle de Langevin. Cela consiste à déterminer le paramètre d'impact b_{max} pour lequel le maximum du potentiel effectif est égal à l'énergie E_{CM} disponible pour la collision (voir la figure 4.3). Comme la hauteur de ce maximum augmente en fonction du paramètre d'impact, seules les collisions dont le paramètre d'impact est plus petit que b_{max} pourront donner lieu à un collage. Dans ce modèle, la section efficace de collage est donc donnée par la relation suivante :

$$\sigma_{th}(E_{CM}) = \pi b_{max}^2(E_{CM}) \tag{4.5}$$

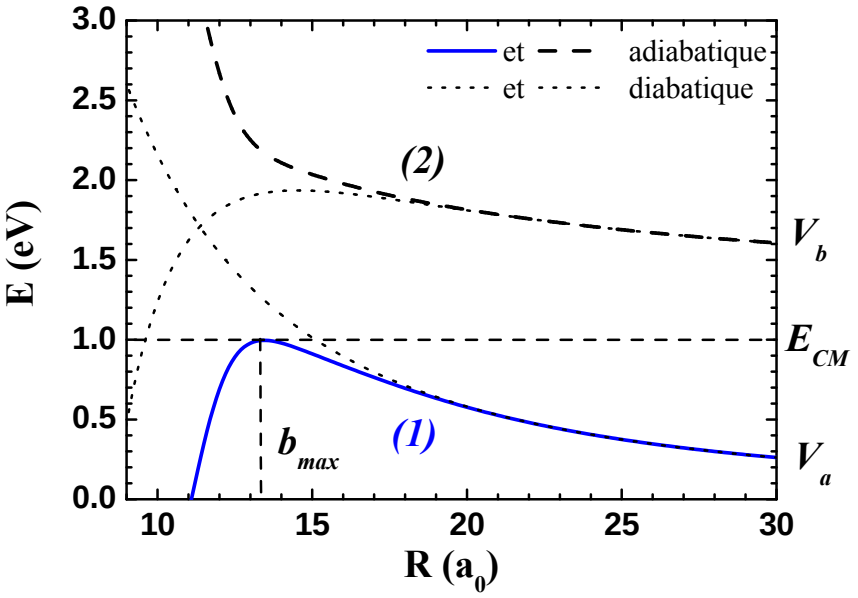


FIG. 4.3 – Potentiels effectifs d'interaction entre un agrégat Na_{20} et un atome de sodium en représentation adiabatique et diabatique. Le paramètre d'impact choisi ($b = 14{,}7\ a_0$) correspond au cas limite considéré dans le modèle de Langevin lorsque l'énergie de collision est 1 eV.

4.1.5 Comparaison du modèle à l'expérience

Nous avons représenté sur la figure 4.4 les sections efficaces calculées dans le modèle de Langevin avec celles que nous avons mesurées à énergie de collision constante dans le référentiel du laboratoire.

On constate d'abord que les sections efficaces calculées dans notre modèle convergent bien vers le modèle de sphères dures pour les grandes tailles. Le modèle reproduit bien la variation relativement lisse de la section efficace avec la taille des agrégats malgré l'utilisation des potentiels d'ionisation expérimentaux qui présentent pourtant une dépendance en taille non monotone [30].

Pour une énergie cinétique de 10 eV dans le référentiel du laboratoire, la déviation au modèle de sphères dures se produit dans la bonne gamme de tailles et est qualitativement correcte bien que légèrement sous-estimée. Par contre, dans le cas d'une énergie de 20 eV notre modèle prévoit des sections efficaces supérieures à celles de sphères dures, ce qui est en contradiction avec l'expérience. En d'autres termes notre modèle ne semble capable de reproduire correctement l'expérience que lorsque l'énergie de collision est faible.

Nous avons également comparé les prédictions du modèle à nos mesures en fonction de l'énergie de collision (figure 4.5). Comme sur la figure précédente, on remarque que l'accord est meilleur pour les faibles énergies de collision.

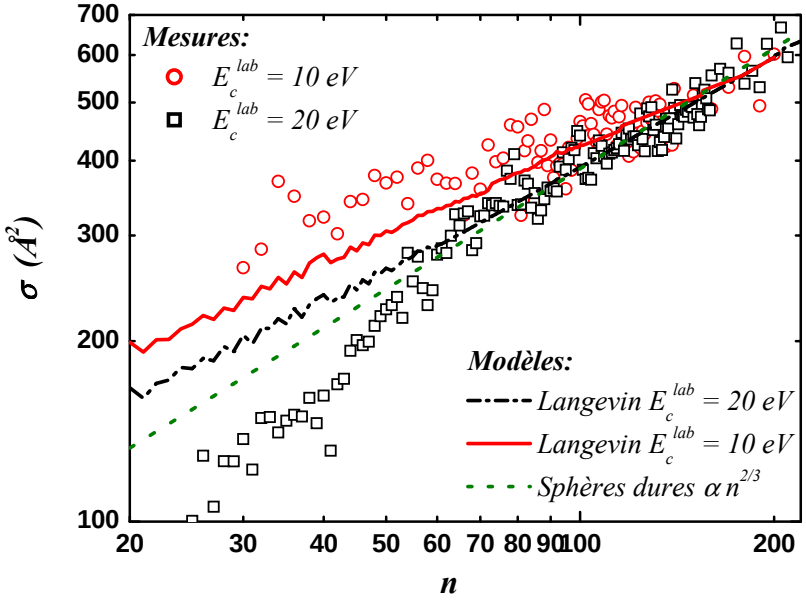


FIG. 4.4 – Sections efficaces de collages expérimentales et calculées dans le modèle de Langevin dans le cas ou l'énergie cinétique des agrégats est constante dans le référentiel du laboratoire.

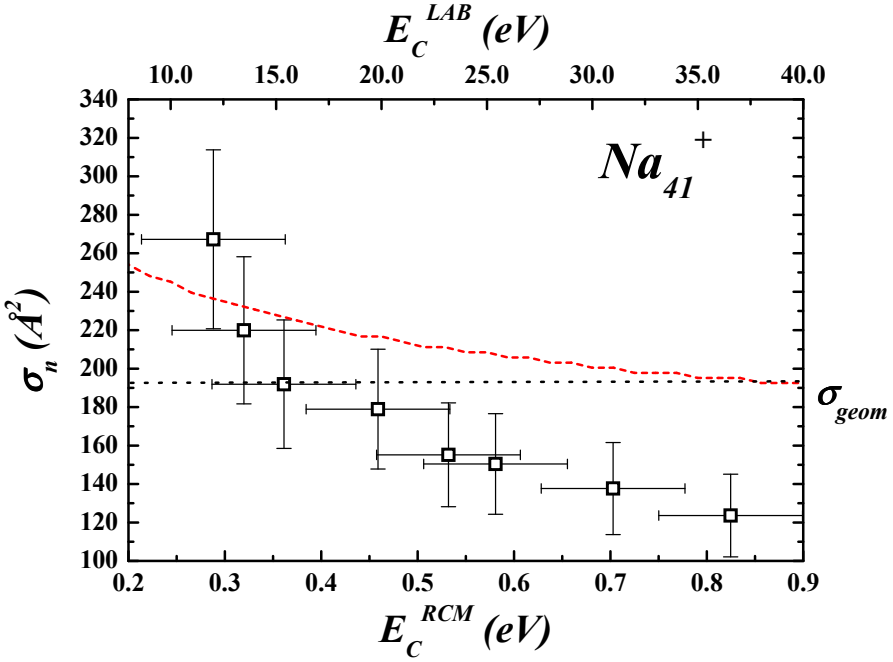


FIG. 4.5 – Sections efficaces de collages sur Na_{41}^+ mesurées et calculées dans le modèle de Langevin en fonction de l'énergie de collision.

4.1.6 Quelques pistes pour aller plus loin dans l'interprétation

Le modèle que nous avons construit est très simple, nous n'incluons en particulier que deux courbes de potentiel qui correspondent à l'état électronique fondamental du système agrégat-atome avant et après échange de charge.

Une description plus complète consiste à utiliser un modèle de jellium à deux centres. Cela permet de mettre en évidence l'existence de plusieurs états électroniques excités entre les deux courbes de potentiel considérées dans notre modèle [32]. Au vu des résultats obtenus, on peut formuler une hypothèse quand à l'influence de ces états excités.

Nous avons représenté schématiquement les différentes courbes de potentiel en jeu sur la figure 4.6. Rappelons d'abord que le modèle de Langevin est en relativement bon accord avec les résultats expérimentaux à basse énergie, le désaccord n'apparaît que lorsqu'on augmente l'énergie de collision. Nous proposons donc l'hypothèse suivante. Lorsque l'énergie de collision est faible, les états excités ne sont pas accessibles et le mécanisme de harponnage que nous avons proposé reste valable. Lorsque l'énergie augmente, on ne peut plus négliger l'existence des états excités pour décrire la voie d'entrée dans une collision agrégat-atome. On ne connaît ni l'allure des courbes de potentiel correspondantes, ni l'intensité du couplage entre ces différents états, ce qui rend pour l'instant impossible toute prévision quantitative quand au chemin réactionnel qui leur est associé. Cependant on peut s'attendre à ce qu'une partie d'entre eux conduise à un chemin dissociatif. Si c'est le cas pour une proportion non négligeable des collisions, la section efficace de collage se voit

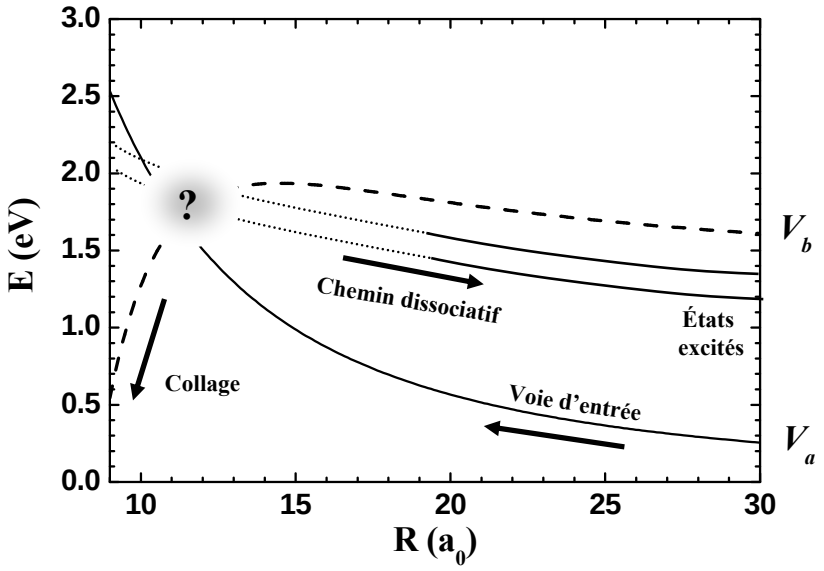


FIG. 4.6 – Le désaccord entre le modèle et l'expérience lorsque l'énergie de collision augmente peut être expliqué par l'intervention d'états excités de l'agrégat dans le mécanisme de collage (voir texte).

diminuée. Cela correspond qualitativement à ce que nous avons observé. Des calculs visant à compléter le diagramme de la figure 4.6, et notamment à déterminer les couplages entre les différents états excités, sont en cours dans l'équipe de F. Spiegelmann. Cela devrait permettre d'aller plus loin dans notre interprétation.

4.2 Conséquences d'une section efficace non-géométrique

Nous pouvons supposer que les prévisions du modèle de Langevin sont relativement fiables lorsque l'énergie de collision est faible. C'est le cas dans de nombreux phénomènes qui font intervenir des réactions de collage se produisant à énergie thermique. Par exemple, l'évaporation des agrégats peut être décrite par des modèles microréversibles qui dépendent de la section efficace de collage. Comme l'énergie cinétique de l'atome évaporé est une énergie thermique, c'est la section efficace de collage à énergie thermique qui entre en jeu. C'est également à de faibles énergies de collision que se produisent en général les réactions de collage responsables de la croissance des agrégats, comme par exemple dans notre source. Or, que ce soit dans le cadre des modèles d'évaporation ou dans celui de la théorie de la nucléation qui décrit la croissance des agrégats, la section efficace est toujours décrite par un modèle de sphères dures. Autrement dit on suppose qu'elle dépend de la puissance 2/3 de la taille de la particule. Or, nos résultats montrent de manière claire que ce n'est plus le cas aux petites tailles.

Malheureusement, nous n'avons pas accès expérimentalement aux énergies thermiques. Par contre cette gamme d'énergies entre tout à fait dans le champ d'application du modèle de Langevin exposé dans le paragraphe précédent. Nous nous proposons donc d'utiliser ce modèle pour discuter les conséquences d'une loi de variation avec la taille différente de $n^{2/3}$ sur les théories d'évaporation et de nucléation.

4.2.1 Prévisions du modèle aux faibles énergies de collision

L'application du modèle de Langevin à des énergies de collision thermiques montre que la loi de variation de la section efficace de collage avec la taille s'éloigne de plus en plus d'une loi en $n^{2/3}$. La figure 4.7 représente les sections efficaces calculées dans le modèle de Langevin pour différentes énergies de collision que nous avons désignées par la température correspondante. Aux énergies thermiques, il semble que la section efficace calculée reste quasi-constante jusqu'à ce qu'elle croise la section géométrique calculée dans un modèle de sphères dures. Le modèle géométrique conduit donc non seulement à une mauvaise estimation de la loi de variation des sections efficaces en fonction de la taille, mais également à une sous estimation potentiellement importante de ces sections efficaces poour les petites tailles.

4.2.2 Influence de la variation non-géométrique de la section efficace de collage sur la mesure des énergies de dissociation

Une des premières conséquences de cette variation « non-géométrique » de la section efficace de collage se manifeste lorsqu'on s'intéresse à la réaction inverse, c'est à dire la

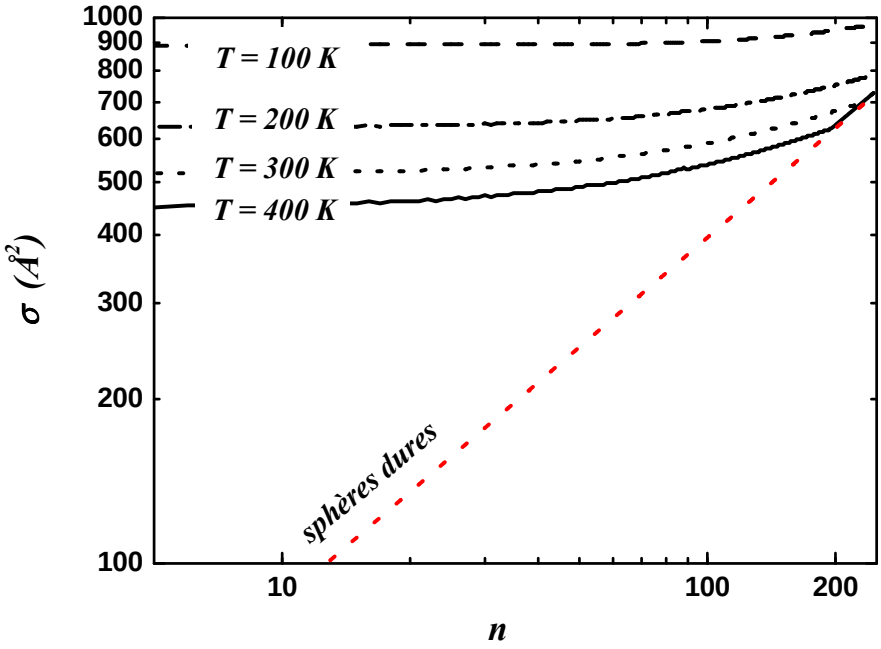


FIG. 4.7 – Sections efficaces de collage calculées dans le modèle de Langevin pour différentes énergies thermiques. Pour les énergies les plus faibles, la section efficace est quasi-constante.

dissociation unimoléculaire des agrégats ou évaporation. Celle-ci suscité un grand nombre de travaux expérimentaux [34, 5] tous basés sur le même principe : on excite un agrégat soit par laser soit par collision puis on mesure la distribution de masse des fragments issus de l'évaporation. Il est ensuite possible de mesurer des taux d'évaporation et d'en déduire les énergies de dissociation des agrégats [5]. Cela suppose cependant d'utiliser un modèle qui relie l'énergie interne d'un agrégat à son taux d'évaporation.

On peut classer ces modèles en deux grandes familles selon qu'ils supposent ou non la microréversibilité. Le principe de microréversibilité implique qu'à l'équilibre thermodynamique la probabilité d'occurence d'une réaction donnée est égale à celle de la réaction inverse. Dans le cas de l'évaporation unimoléculaire, la réaction inverse est le collage. C'est donc sur les théories microréversibles que la loi de variation de la section efficace en fonction de la taille peut avoir une influence.

Un des modèles microréversibles les plus utilisés pour l'évaporation des agrégats est le modèle de Weisskopf détaillé en annexe B. En première approximation le taux d'évaporation $\gamma(E, n)$ calculé dans ce modèle peut s'exprimer sous la forme d'une loi d'Arrhénius :

$$\gamma(E, n) = A_n \sigma_n e^{-\frac{D_n}{k_B T}} \tag{4.6}$$

où T est la température de l'agrégat et A_n un facteur indépendant de σ_n et peu dépendant de n dont l'expression exacte varie selon le modèle.

Dans les expériences visant à mesurer les énergies de dissociation D_n, on mesure un

taux de dissociation et on déduit D_n de l'inversion d'une formule proche de la précédente :

$$D_n = -k_B T \ln\left(\frac{\gamma(E,n)}{A_n \sigma_n}\right) \tag{4.7}$$

Une mauvaise estimation de la section efficace influence donc l'énergie de dissociation mesurée. Notons $\sigma_G(n) = \sigma_0' n^{2/3}$ la section efficace calculée dans un modèle de sphères dures. En première approximation notre modèle prévoit une valeur constante σ_0 pour la section efficace de collage pour les agrégats de petite tailles, c'est à dire tant que $\sigma_0 > \sigma_G(n)$. Dans cette gamme de taille, l'approximation de sphères dures pour la section efficace conduit donc à surestimer l'énergie de dissociation de la quantité ΔD_n :

$$\Delta D_n = k_B T \ln\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_G(n)}\right) \tag{4.8}$$

La valeur de σ_0 est par définition la valeur de la section géométrique à la taille n_G pour laquelle l'approximation de sphères dures devient valable. Cette taille dépend de la température que l'on considère pour les agrégats. Pour les expériences menées sur le sodium, cette température est nécessairement de l'ordre de 400 K [35]. D'après nos calculs, n_G est dans ce cas voisin de 200 (voir la figure 4.7), nous prendrons donc $\sigma_0 = \sigma_0' 200^{2/3}$. Un application numérique donne alors pour ΔD_{20}=50 meV. Comme en général $D_n \approx 1$ eV pour le sodium, l'erreur commise à cause de l'approximation sur la section efficace s'élève à environ 5%, ce qui est de l'ordre des incertitudes expérimentales et ne peut donc être complètement négligé.

Ce que nous venons de montrer vaut dans le cas du sodium. Cependant, rien ne nous permet de tirer des conclusions plus générales quand à l'influence de la section efficace de collage dans ce type d'expériences. Ainsi, il est évident que l'utilisation du modèle de sphères dures conduit immanquablement à une erreur de mesure mais nous ne pouvons pas donner de forme générale pour la correction à apporter.

4.2.3 Influence de la variation non-géométrique de la section efficace de collage sur les théories de la nucléation

La théorie classique de la nucléation (CNT[1]) a été développée par Becker et Döring [8] sur la base de travaux antérieurs. Elle décrit la formation d'un germe à l'intérieur d'une phase homogène en s'appuyant sur des concepts thermodynamiques macroscopiques tels que la tension de surface, le potentiel chimique, etc. Un des domaines d'application de cette théorie est donc la formation de gouttelettes à partir de vapeur. Dans les premiers stades de ce processus les gouttelettes, que nous nous permettrons d'appeler agrégats, croissent par ajout successif de constituants élémentaires, c'est la phase de nucléation unimoléculaire. Ensuite, lorsque la probabilité de collision entre gouttelettes devient non négligeable, la coalescence devient le mode de croissance dominant. Dans la phase de nucléation, le collage unimoléculaire est le processus moteur de la croissance, les section efficaces de collages apparaissent donc comme un paramètre particulièrement important. Il existe de

[1] Classical Nucleation Theory.

nombreuses variantes de la CNT et le but de ce paragraphe n'est pas d'en faire une revue exhaustive. Nous nous contenterons de citer quelques résultats principaux dans lesquels la dépendance en taille de la section efficace de collage est susceptible d'avoir une certaine importance. Ces résultats sont d'ailleurs valables aussi bien lorsque les particules en nucléation sont neutres [24] que lorsqu'elles sont chargées comme c'est le cas dans notre expérience [36, 37].

La base de la CNT repose sur les équations qui régissent l'évolution du nombre d'agrégats de chaque taille en fonction du temps. Ces équations sont couplées et dépendent des taux de collage β_n et d'évaporation γ_n pour les agrégats de taille n. Ainsi la population N_n des agrégats de taille n suit l'équation suivante :

$$\frac{\mathrm{d}N_n}{\mathrm{d}t} = N_{n-1}\beta_{n-1} + N_{n+1}\gamma_{n+1} - N_n\left(\gamma_n + \beta_n\right) = J_{n-1} - J_n \tag{4.9}$$

avec $J_n(t) = \beta_n N_n(t) + \gamma_{n+1} N_{n+1}(t)$ le flux de population depuis la taille n vers la taille $n+1$.

La CNT ne considère que les solutions stationnaires de ces équations pour lesquelles le taux de croissance est constant quelle que soit la taille, nous le noterons J^*. Ce taux de croissance est un des paramètres les plus importants de la CNT, c'est à partir de lui que sont interprétées la plupart des expériences portant sur la nucléation.

Taille critique

Un second paramètre important dans la CNT est la taille critique n^*. n^* correspond à la taille à partir de laquelle un agrégat est stabilisé par l'ajout d'un constituant. Au niveau microscopique cela correspond à une égale probabilité de croître d'une unité ou d'évaporer un constituant. On définit donc n^* par la relation $\beta_{n^*} = \gamma_{n^*+1}$. Dès qu'un agrégat a atteint cette taille critique, il continue de croître, c'est donc le taux de formation pour cette taille qui détermine le taux de formation pour toutes les autres tailles et donne donc la valeur de J^*. Un résultat assez communément admis donne en effet :

$$J^* = K\beta_{n^*}\exp\left(-\frac{\Delta G(n^*)}{k_B T}\right) \tag{4.10}$$

où T est la température et $\Delta G(n^*)$ l'enthalpie libre de formation de l'agrégat de taille n^*. K est un facteur indépendant de la section efficace de collage.

Dans le cadre d'un modèle d'évaporation microréversible, nous avons vu que γ_{n^*} dépend linéairement de la section efficace de collage σ_n, comme β_{n^*}. La taille critique ne dépend donc pas de la section efficace de collage car elle est définie par le rapport des deux grandeurs précédentes (cela avait d'ailleurs été noté par Vassil'ev et Reiss [37]).

Prise en compte de la variation non-géométrique de la section efficace de collage dans le cas de particules ionisées

J^* ne peut donc être influencé par la loi de variation de σ_n que par l'intermédiaire du taux de collage β_{n^*}. La plupart du temps, la CNT se contente de l'approximation géométrique pour décrire la section efficace de collage. La seule exception apparaît dans la

version de la théorie qui s'applique à des gouttelettes chargées (CIINT[2]). On prend alors en compte le fait que les gouttelettes chargées peuvent avoir une section efficace de collage supérieure aux gouttelettes neutres. Dans la pratique, cela se traduit par l'introduction d'un facteur correctif (Enhancement Factor, EF) dans l'expression de β_{n^*}.

Généralement, ce facteur est considéré comme négligeable dans le cas d'une gouttelette une fois chargée [38]. Nous avons pourtant montré que les sections efficaces pouvaient être énormément modifiées, au moins dans le cas du sodium, à cause des interactions ion-dipôle. Par exemple, le calcul présenté sur la la figure 4.7 prévoit que la section efficace de collage pour Na_{20}^+ est 4 fois supérieure à celle prévue par le modèle géométrique lorsque l'énergie de collision correspond à une température de 400 K.

Effet de la variation non-géométrique de la section efficace de collage sur le régime transitoire de nucléation

La CNT s'intéresse en premier au régime stationnaire de la nucléation. Or ce régime ne s'établit qu'au bout d'un temps τ_L appelé temps de latence (ou lag-time). Dans le régime transitoire qui précède, le taux de nucléation n'est pas constant. En bonne approximation, cette dépendance en temps suit une loi de la forme suivante :

$$J(t) \approx J^* \left(1 - \exp\left(-B\beta_{n^*}t\right)\right) \tag{4.11}$$

le facteur B ne dépend pas de la section efficace de collage.

Le temps de latence est dans ces conditions donné par $\tau_L = 1/B\beta_{n^*}$ et dépend donc linéairement de la section efficace de collage. Cependant, même en corrigeant τ_L pour prendre en compte une section efficace différente, celui-ci reste toujours très court devant la durée des expériences de nucléation depuis une vapeur [39]. Cette correction ne suffit donc pas à remettre en cause l'approximation consistant à négliger τ_L pour déterminer expérimentalement le taux de nucléation.

4.2.4 Influence de la variation non-géométrique de la section efficace de collage sur la nucléation dans un jet supersonique

À la lumière de ce que nous venons de voir dans le cadre de la CNT, il semble que la dépendance en taille de la section efficace de collages n'ait d'influence significative que sur des phénomènes hors d'équilibre, comme la phase transitoire dont nous venons de parler. Ce type de phénomènes n'entre pas dans le domaine d'application de la CNT. Pour les décrire, il faut s'appuyer plus sur la dynamique microscopique que sur la thermodynamique.

Un exemple de nucléation hors d'équilibre est la formation des agrégats dans un jet supersonique. L'influence de la loi de variation de la section efficace de collage sur ce phénomène a déjà été mise en évidence dans le cas d'agrégats neutres [40]. Il a été montré par O.Hagena [41] que la taille moyenne n_f des agrégats formés dans le jet suit une loi de la forme suivante :

$$n_f = \Gamma^{\frac{1}{1-\alpha}} \tag{4.12}$$

[2]Classical Ion-Induced Nucleation Theory.

où Γ est un paramètre dépendant de la géométrie, de la pression et de la température en amont du jet et α la puissance intervenant dans la dépendance en taille de la section efficace de collage ($\sigma_n = n^\alpha$). Dans le cas d'agrégats de sodium chargés, nous avons montré que α pouvait être proche de 0. Cela est susceptible de modifier la distribution de tailles finale.

Remarquons cependant que la formule précédente a été dérivée dans le cas d'agrégats neutres liés par des interactions de type Van-der-Waals pour lesquels la section efficace est en $n^{\frac{2}{3}}$ ou $n^{\frac{1}{3}}$ pour les petites tailles [40]. Elle a ensuite été appliquée de manière empirique aux agrégats métalliques [41]. Il est donc possible que sa validité soit remise en cause dans le cas d'ions.

Néanmoins on comprend intuitivement que, dans un processus de croissance hors d'équilibre gouverné par la dynamique des collisions, une différence dans la valeur absolue et dans la loi de variation des sections efficace avec la taille des agrégats soit susceptible de modifier la distribution de taille finale.

Conclusion sur le collage

Grâce à notre maîtrise des collisions à basse énergie entre agrégats chargés et atomes, nous sommes capables de mesurer des sections efficaces absolues pour les réactions de collage. Dans le cas du sodium, nous avons mis en évidence une dépendance en énergie de ces sections efficaces que nous avons en partie expliquée en considérant l'interaction ion dipôle-induit lors de la réaction. Ainsi, à faible énergie de collision, les réactions de collage peuvent être correctement décrites par un mécanisme de harponnage. Lorsque l'énergie de collision augmente cette description n'est plus valable. Il semble que l'intervention d'états excités puisse expliquer la diminution de la section efficace de collage que nous avons observée, mais une explication plus complète ne peut venir que d'une modélisation plus rigoureuse du phénomène.

La dépendance en taille observée à faible énergie de collision dévie fortement de celle prévue par un modèle géométrique de sphères dures. Nous avons discuté les implications de cette différence de comportement dans différents domaines. Nous avons d'abord estimé la correction à apporter aux mesures d'énergie de dissociation qui utilisent des modèles d'évaporation microréversibles, puis nous avons discuté l'influence des sections efficaces de collages dans la description des phénomènes de nucléation. Il semble que l'effet le plus important intervienne pour les phénomènes hors d'équilibre comme la formation des agrégats où c'est la dynamique des collisions qui détermine la distribution de tailles finale.

Aucune des corrections que nous avons apportées dans les différents domaines considérés n'a cependant de valeur universelle. En effet, notre modèle de Langevin n'est applicable tel-quel qu'à des agrégats de sodium. On peut donc s'attendre à ce que la déviation au modèle de sphères dures soit quantitativement (et même peut-être qualitativement) très différente dans le cas d'autre systèmes. Malgré tout, l'exemple du sodium montre à quel point cet effet peut être important et justifie que l'on s'y intéresse de plus près.

Troisième partie

Nanocalorimétrie

Introduction

La transition de phase qui se produit lorsqu'un solide devient liquide fait partie des phénomènes physiques les plus courants. Pourtant il n'est pas évident de donner une définition rigoureuse de ce que signifie la fusion du point de vue microscopique. Ainsi, il n'existe à ce jour aucune description théorique satisfaisante de ce phénomène. La transition solide-liquide est décrite de manière essentiellement phénoménologique comme une transition de phase du premier ordre caractérisée par une température de transition et une chaleur latente [42].

Une des voies que l'on peut envisager pour progresser dans la comprehension de ce phénomène est de partir du simple pour aboutir au complexe, c'est à dire d'étudier la fusion de solides microscopiques. On s'attend en effet à ce que la diminution du nombre de constituants diminue aussi la complexité du problème à traiter. Cette approche est d'autant plus intéressante que la notion de fusion n'a aucun sens pour les constituants les plus simples de la matière. En effet, un atome ou une molécule ne sont ni solides ni liquides. Cette simple constatation soulève une question fondamentale : « À partir de quelle taille un objet peut-il fondre ? ».

Mais les choses ne sont pas si simples qu'il y paraît. Qu'on l'aborde du point de vue théorique ou du point de vue expérimental, l'étude de la fusion des petits objets pose de nombreux problèmes. Du point de vue de la théorie, d'abord, la situation est inconfortable. En effet, il est clair que la thermodynamique valable à l'échelle macroscopique doit être adaptée pour pouvoir s'appliquer à des objets microscopiques. D'autre part, il est assez difficile de mener des simulations numériques rigoureuses pour des objets composés de plus de quelques dizaines d'atomes pour lesquels la notion de solide ou de liquide n'est pas évidente.

Il n'est pas non plus facile d'étudier expérimentalement la fusion de très petits objets. La simple mise en évidence de la phase solide ou liquide d'un objet microscopique pose d'ailleurs de nombreux problèmes expérimentaux. En effet, les méthodes classiques utilisées pour les solides macroscopiques (analyse thermique différentielle, spectroscopie Raman [42]) sont rarement applicables à des particules composées d'une centaine d'atomes. De nombreuses techniques alternatives ont été imaginées mais aucune n'a permis de mettre en évidence la fusion de si petits objets [43, 44, 45, 46].

Ce n'est que récemment, après les travaux de Schmidt *et coll.* [9] puis de Jarrold *et coll.* [10], qu'il est apparu possible de caractériser la transition de phase de petits agrégats libres grâce à la nanocalorimétrie. Il ne s'agit plus alors de déterminer si la particule est solide ou liquide, mais de détecter la signature de la transition de phase en mesurant la relation entre la température et l'énergie interne de l'agrégat. Ces deux expériences ont mis

en évidence l'existence d'une transition solide-liquide du premier ordre dans les agrégats du même type que celle survenant pour les solides macroscopiques. De plus, la nanocalorimétrie donne accès à la fois à la température de fusion et à la chaleur latente ; elle permet donc de caractériser complètement la transition de phase.

Ces résultats ont suscité de nombreux travaux théoriques qui ont permis de reproduire plus ou moins correctement les mesures effectuées sur des agrégats de sodium [47, 11]. Le sodium ne représente cependant pas le cas général et le nombre de résultats expérimentaux disponibles pour servir de base de comparaison aux travaux des théoriciens reste insuffisant, notamment à cause du faible nombre de techniques de mesures disponibles.

Nous avons mis au point une nouvelle technique de nanocalorimétrie qui s'appuie sur les réactions de collage que nous savons maîtriser expérimentalement. Comme les deux autres méthodes existantes, elle permet de mesurer à la fois la température et la chaleur latente de fusion de petits agrégats libres sélectionnés en masse. Avant de décrire cette méthode en détail, nous dresserons un rapide historique de l'étude de la fusion des petits systèmes en nous arrêtant sur la nanocalorimétrie. Nous commenterons ensuite les premiers résultats que nous avons obtenus pour la fusion de petits agrégats de sodium.

Chapitre 5

La fusion dans les systèmes finis

5.1 Rappels sur la fusion des solides macroscopiques

La fusion d'un solide macroscopique est une transition de phase du premier ordre, elle se caractérise donc par une chaleur latente L et une température de transition T_{fus} (dans le cas du sodium, T_{fus} =372 K et L=1130 J kg^{-1}). Lors de la fusion, l'énergie interne du système est augmentée de la quantité L, ce qui se traduit par une discontinuité dans la courbe représentant l'énergie du système en fonction de sa température. C'est ce que nous avons illustré sur la figure 5.1.

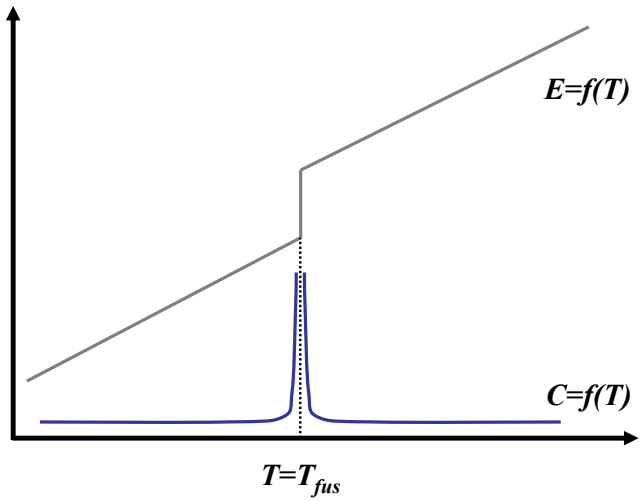


FIG. 5.1 – La fusion d'un solide simple est caractérisée par une discontinuité dans la courbe E=f(T) qui se traduit par un pic dans la capacité calorifique.

La mise en évidence expérimentale de la fusion ne pose pas, en général, de problème insurmontable. En effet, l'état liquide ou solide d'un matériau est le plus souvent repérable

visuellement. Dans le cas contraire, ou si on désire une mesure plus complète, la calorimétrie constitue une méthode assez directe. Elle a l'avantage de donner à la fois la température de fusion et la chaleur latente du système étudié et donc de caractériser complètement la transition de phase.

5.1.1 Quelques éléments de calorimétrie classique

Une expérience classique de calorimétrie s'appuie sur des mesures de températures et se déroule en trois étapes qui peuvent être schématisées par la figure 5.2. D'abord on mesure la température T_1 du système étudié. Ensuite on lui fait subir une transformation à l'intérieur d'une enceinte thermodynamiquement isolée, appelée calorimètre. Enfin, on mesure la température T_2 du système à l'équilibre thermique.

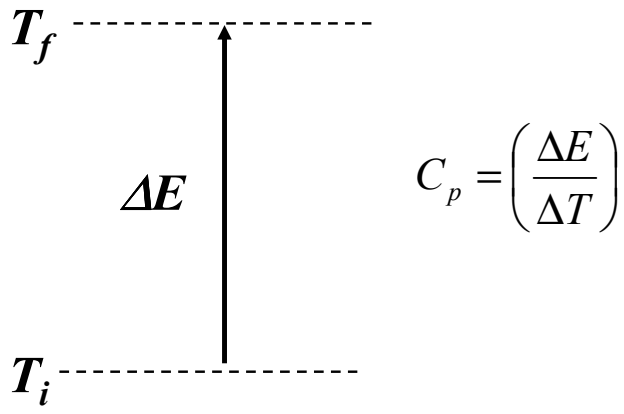


FIG. 5.2 – Une expérience de calorimétrie classique permettant une mesure de capacité calorifique.

Pour pouvoir interpréter l'expérience, il faut que la transformation que l'on fait subir au système mette en jeu un travail δW correspondant à la variation d'un potentiel thermodynamique. En général, on se place ou bien à volume constant, dans ce cas δW est une variation d'énergie interne, ou bien à pression constante, et c'est alors une variation d'enthalpie. On peut relier la variation de température mesurée à ce potentiel en introduisant une grandeur appelée capacité calorifique. Selon que l'expérience se déroule à volume V constant ou à pression p constante, on introduit en fait deux types de capacité calorifique : C_p et C_V. Ces deux quantités dépendent de la température et sont définies de la façon

suivante :

$$C_p(T) = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p$$
$$C_V(T) = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V \tag{5.1}$$

avec H l'enthalpie du système et E son énergie interne. Par souci de simplicité, nous nous placerons dans la suite à volume constant et noterons C la capacité calorifique.

Deux approches sont possibles pour exploiter la différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$ que l'on a mesurée. Si on connaît la capacité calorifique C du système, on peut déterminer l'énergie $\Delta E = C\Delta T$ mise en jeu par la transformation. C'est typiquement ce que l'on fait pour mesurer une chaleur de réaction.

À l'opposé, on peut utiliser une transformation connue qui libère une énergie ΔE connue et en déduire la capacité calorifique du système : $C = \Delta E/\Delta T$. Comme la capacité calorifique est par définition la dérivée de l'énergie par rapport à la température, il suffit de mesurer C en fonction de la température pour avoir toute l'information sur la transition de phase. La courbe obtenue a l'allure de celle représentée en pointillés sur la figure 5.1. L'existence de la chaleur latente L se traduit par un pic de C à la température de transition. Comme L est par définition l'amplitude de la discontinuité on peut la déterminer par intégration, la température de fusion est quant à elle donnée par la position du pic.

5.1.2 La transition solide liquide dans la thermodynamique classique

On peut décrire la transition solide liquide, comme la plupart des transitions de phases, dans le cadre de la thermodynamique classique. Le problème est qu'il n'existe aucun modèle capable de prédire la valeur de la température de fusion d'un solide donné. Cependant, en prenant comme acquis l'existence d'une température de fusion T_{fus} et d'une chaleur latente L, on peut utiliser la thermodynamique pour établir plusieurs relations utiles. D'une part, on peut définir la variation d'entropie lors de la transition, simplement donnée par :

$$\Delta S = \frac{L}{T_{fus}} \tag{5.2}$$

D'autre part, il est possible de relier la chaleur latente et la température de fusion dans la relation de Clapeyron :

$$L = T_{fus}\left(\frac{dp}{dT}\right)\Delta V \tag{5.3}$$

où ΔV est le changement de volume à la fusion.

Ceci dit, un des seuls outils capables de prédire quantitativement la température de fusion d'un solide donné est le critère de Lindemann [42] qui définit une limite empirique pour la fusion d'un solide : **un solide monoatomique est fondu si les fluctuations des distances interatomiques sont supérieures à environ** 14%**.**

La thermodynamique classique ne donne donc qu'une vision phénoménologique de la fusion des solides. Pourtant, elle reste applicable à des objets de relativement petite taille moyennant quelques modifications.

5.2 Fusion des solides mésoscopiques

Déjà en 1805 Laplace avait compris que la taille des objets pouvait influer de manière significative sur leurs propriétés physiques [48]. C'est pourquoi il a introduit un formalisme permettant de prendre en compte les effets dus à la surface dont l'importance croît à mesure que la taille du système diminue. Une des manifestations les plus connues de ce type d'effet est le fait qu'un liquide remonte dans un conduit très fin ou capillaire. Aussi, on qualifie souvent de capillaires les théories s'inspirant du modèle de Laplace.

Aujourd'hui encore, la capillarité est au centre de ce que l'on nomme parfois la physique mésoscopique, c'est à dire la physique des systèmes trop gros pour pouvoir être décrits du point de vue microscopique et trop petits pour être macroscopiques. C'est donc naturellement que les premières théories mises au point pour décrire la fusion des petits objets sont des théories capillaires [49].

5.2.1 Modèle capillaire pour la fusion

L'idée de base de ce type de théories est relativement simple. Plus la taille du système étudié diminue, plus la proportion de ses molécules présentes en surface augmente. En raisonnant en terme de nombre de liaisons, on se convainc facilement que ces molécules de surface sont moins liées que celles présentes dans le volume. Or, la fusion d'un solide se traduit par la disparition de sa structure cristalline et passe donc par la rupture des liaisons interatomiques. On s'attend par conséquent à ce que l'augmentation de la proportion d'atomes de surface, moins fortement liés, tende à diminuer à la fois la température et la chaleur latente de fusion.

La manière la plus simple de prendre cet effet de surface en compte est d'ajouter à l'enthalpie libre du système une énergie de surface ou tension de surface en se basant sur l'équation de Laplace. Le modèle qui en résulte permet de quantifier la différence entre la température de fusion $T_{fus}(r)$ d'un solide sphérique de taille r et celle $T_{fus}(\infty)$ mesurée pour le solide massif :

$$T_{fus}(r) - T_{fus}(\infty) = -\frac{2\alpha T_{fus}(\infty)}{\rho_s L(\infty)}\frac{1}{r} \tag{5.4}$$

$L(\infty)$ est la chaleur latente du solide massif et ρ_s sa densité. La valeur de α dépend de la tension de surface et de la géométrie considérée (voir par exemple [49]). Dans le cas le plus simple où l'on considère un équilibre de type chimique entre le liquide et le solide, l'expression de α est la suivante :

$$\alpha = \gamma_S - \gamma_L \left(\frac{\rho_S}{\rho_L}\right)^{2/3} \tag{5.5}$$

où γ_L et γ_S sont les tensions de surfaces respectives du liquide et du solide macroscopique ; ρ_L et ρ_S sont les densités correspondantes.

En utilisant l'équation de Clapeyron, on montre de la même façon que la chaleur latente de fusion diminue avec la taille des particules considérées.

5.2.2 Mesures dans la limite capillaire

Du point de vue expérimental, les choses sont plus compliquées que pour les solides macroscopiques. D'une part, il faut pouvoir fixer et mesurer la température de très petits objets, et d'autre part définir un critère permettant de caractériser leur point de fusion. En effet, on ne « voit » pas fondre une particule dont la taille est bien plus petite qu'un micron, il faut donc trouver une alternative.

Au début du 20e siècle, la diffraction électronique est apparue comme un moyen efficace de caractériser la structure cristalline d'un solide. Un des premiers exemples d'application de cette technique pour mettre en évidence la disparition de la structure cristalline à cause de la fusion est sans doute l'expérience de Takagi sur des films métalliques [50]. Plusieurs expériences ont ensuite été menées selon cette idée afin de mesurer la température de fusion de petites particules. Une des plus connues est celle de Buffat et Borel sur des particules d'or déposées [51]. La dépendance en $1/r$ de la température de fusion prévue par le modèle capillaire a ainsi pu être confirmée jusqu'à $r \approx 10$ Å (soit environ 3000 atomes).

5.3 Fusion des solides microscopiques

5.3.1 Premières mesures avec des agrégats

Les particules étudiées par Buffat et Borel commencent à entrer dans la gamme de tailles de ce que l'on appelle les agrégats mais le fait qu'elles soient déposées limite énormément l'intérêt de la mesure. En effet, l'interaction avec le substrat modifie les propriétés de la particule et complique le traitement théorique de la transition de phase.

L'idée d'appliquer la diffraction électronique à des agrégats libres est donc apparue assez naturellement. Mais la densité de particules dans un jet d'agrégats est, la plupart du temps, beaucoup trop faible pour qu'un signal de diffraction soit observable. L'expérience a finalement été réalisée vers 1981 en produisant les agrégats dans un jet supersonique, mais la résolution en masse est alors plutôt mauvaise [52]. La seule technique permettant à la fois une bonne résolution en masse et une densité d'agrégats suffisante n'a pu être mise au point que dans les années 2000 avec le développement des pièges à ions [53]. Les transitions de phases mises en évidences dans ces deux dernières expériences ont d'ailleurs été identifiées comme des transitions structurelles plutôt que comme la transition solide-liquide.

Entre temps, d'autres approches ont été imaginées pour détecter la fusion d'agrégats libres. Nombre d'entre elles se sont appuyées sur la spectroscopie optique [43, 44, 45, 46], mais aucune n'a permis de mettre clairement en évidence une transition de phase.

La première mesure de température de fusion pour des agrégats libres est due à T.P. Martin qui propose en 1994 une méthode basée sur l'étude de l'évolution de la distribution de masses de petits agrégats en fonction de leur température [54]. La présence de tailles « magiques » particulièrement stables, conduit à une structuration marquée des spectres de masses expérimentaux. La disparition de cette structuration lorsque la température varie

peut être reliée à la disparition de la structure cristalline dans les agrégats lorsqu'ils deviennent liquides. Des températures de fusion ont ainsi pu être mesurées pour des agrégats de sodium libres. La méthode utilisée ne permet pas une sélection en masse très stricte, mais donne tout de même accès à la variation moyenne des températures de fusion avec la taille des agrégats. Pour des agrégats comprenant entre 1000 et 10000 atomes ces températures diminuent avec la taille, mais la loi en $1/r$ prévue par les modèles capillaires n'est plus vérifiée. C'est là une des premières mises en évidence de la limite de validité de l'approximation capillaire lorsque la taille du système étudié diminue.

Une autre méthode développée par le groupe de M. Jarrold a par la suite donné des résultats relativement concluants. Elle s'appuie sur la mesure de sections efficaces de collision agrégat-gaz rare en fonction de la température. Dans certains cas, une variation de cette section efficace que les auteurs attribuent au changement de volume de l'agrégat lors de la fusion peut être détectée, donnant ainsi accès à la température de fusion. Cette méthode est qu'elle ne semble cependant applicable que dans de rares cas, dans lesquels le changement de volume est particulièrement marqué.

5.3.2 L'apport de la nanocalorimétrie

Toutes les expériences que nous venons de citer présentent le même inconvénient : elles ne donnent accès qu'à la température de fusion des agrégats mais pas à leur chaleur latente. Elles ne permettent donc pas une caractérisation complète de la transition solide-liquide. La seule approche ayant permis jusqu'à présent ce type de caractérisation est la nanocalorimétrie, c'est à dire la réalisation d'expériences de calorimétrie sur des agrégats. Les premières mesures de calorimétrie sur des agrégats libres sélectionnés en masse ont été réalisées par M. Schmidt *et coll.* [9]. Une seconde technique de mesure a été mise au point par la suite dans le groupe de M. Jarrold [10].

Ces deux expériences ont permis de mettre en évidence la fusion de petits agrégats composés d'une centaine d'atomes. Les transitions de phases observées sont du premier ordre comme c'est le cas pour un solide macroscopique mais apparaissent moins abruptes.

Le plus intéressant est sans doute la dépendance en tailles observée pour les températures et les chaleurs latentes de fusion. Les deux expériences révèlent un comportement radicalement différent de celui prévu par le modèle capillaire. D'abord les températures de fusion mesurées dans ces deux expériences peuvent être aussi bien inférieures à celles du solide massif (comme dans le cas du sodium [11]) que supérieures (dans le cas du Gallium [4]). De plus, pour les petits agrégats, les températures et les chaleurs latentes de fusion n'évoluent plus de manière monotone avec la taille et de fortes variations peuvent avoir lieu d'une taille à l'autre.

L'interprétation théorique de ces résultats est loin d'être évidente. En particulier, les nombreuses simulations menées sur le sujet s'avèrent souvent incompatibles entre elles [55]. Le principal problème est d'ailleurs l'absence de modèle capable de rendre compte de la transition solide-liquide. Ainsi le mécanisme de la fusion reste très mal compris.

Les mesures de M.Schmidt *et coll.* sur le sodium ont tout de même permis de mettre en évidence quelques tendances intéressantes. En premier lieu, l'évolution des chaleurs latentes et des températures de fusion avec la taille semble liée à des effets de structure

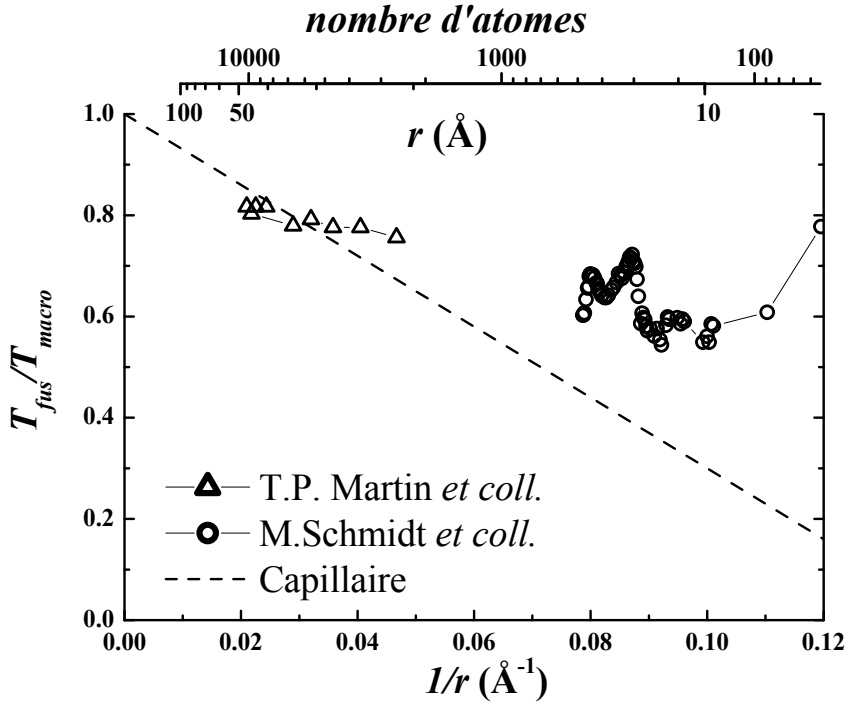


FIG. 5.3 – Évolution de la température de fusion en fonction de la taille pour des particules de sodium. Nous avons reporté les résultats de T.P.Martin *et coll.* [54] et de M. Schmidt *et coll.* [11]. La courbe en pointillés montre qu'une loi en 1/r (modèle capillaire) ne parvient pas à reproduire la variation de la température de fusion avec la taille.

géométrique des agrégats plutôt qu'à leur structure électronique [11]. D'autre part, ces mesures ont mis en évidence une corrélation très marquée entre la variation d'entropie et la variation d'énergie interne lors de la transition [56].

La nanocalorimétrie a donc ouvert l'accès à la fusion des très petits agrégats au delà de la limite de validité de l'approximation capillaire. La figure 5.3 résume en quelque sorte l'état des connaissances dans ce domaine pour le cas du sodium. Lorsque la taille du système diminue on entre d'abord dans le domaine de l'approximation capillaire, la température de fusion diminue alors comme l'inverse de la taille des particules. Ensuite, les effets de structure s'ajoutent aux effets de surface laissant apparaître des fluctuations de plus en plus marquées. En outre, la transition se produit sur une gamme de températures de plus en plus large, mais elle reste du premier ordre comme pour les solides macroscopiques.

5.4 Les techniques de nanocalorimétrie

La nanocalorimétrie n'est pas simplement une application de la calorimétrie telle que nous l'avons décrite plus haut à des agrégats, différentes adaptations sont en effet nécessaires.

Le protocole expérimental pour une expérience de calorimétrie classique est très

simple : on mesure la différence de température ΔT consécutive à un apport d'énergie ΔE connu. Si le système est thermodynamiquement isolé, sa capacité calorifique est simplement donnée par $C = \Delta E/\Delta T$.

D'abord, un agrégat libre peut être considéré comme un système correctement isolé. La seule voie possible d'échange d'énergie avec l'extérieur est la voie radiative, mais il a été montré qu'elle était très improbable [57]. Ensuite, il est tout à fait possible de thermaliser des agrégats à une température connue (comme nous l'avons décrit dans la première partie de cette thèse) puis de leur communiquer une quantité d'énergie bien déterminée. Le seul point délicat est qu'on ne sait pas mesurer la température finale de l'agrégat. Le protocole classique ne peut donc être appliqué tel quel. Les deux expériences que nous allons présenter contournent cette difficulté en mesurant non pas la température de l'état final, mais son énergie interne.

5.4.1 La méthode de Schmidt *et coll.*

Schmidt *et coll.* [9] mesurent la variation d'énergie interne d'agrégats en fonction de leur température en observant l'évolution de leur spectre de photofragmentation. Il s'appuient ensuite sur la relation qui existe entre nombre d'atomes évaporés et énergie interne des agrégats pour faire des mesures de calorimétrie.

Les agrégats sont d'abord thermalisés par collision avec un gaz rare puis triés en masse et enfin excités par un laser (voir la figure 5.4). Dans cette expérience, l'énergie apportée par un photon est $h\nu \approx 3$ eV alors que l'énergie de dissociation des agrégats de sodium est de l'ordre de 1 eV. Les spectres de fragmentation observés sont le résultat de processus d'évaporation statistiques gouvernés uniquement par l'énergie interne des agrégats (voir l'annexe B), les autres voies de fragmentation sont négligeables sur l'échelle de temps considérée, c'est à dire la centaine de microsecondes. Les agrégats présents dans le spectre de masse sont ceux qui ont survécu à l'évaporation pendant la durée τ_{exp} entre le chauffage et la détection (voir la figure 5.4). Cela dépend de leur durée de vie moyenne avant évaporation qui peut s'exprimer en bonne approximation sous la forme d'une loi d'Arrhénius :

$$\tau_{evap}(E, n) = Ae^{-\frac{E}{D_n}} \tag{5.6}$$

où n est la taille de l'agrégat, E est son énergie interne et D_n son énergie de dissociation unimoléculaire. A est une constante indépendante de l'énergie que nous n'expliciterons pas ici (voir l'annexe B).

On n'observe un agrégat de taille donnée dans le spectre de photodissociation que si sa durée de vie est supérieure ou de l'ordre de τ_{exp}. Cela fixe donc également la valeur de son énergie interne à l'issue du processus de photofragmentation. En reconstituant ce processus, on peut donner une expression de l'énergie finale d'un agrégat et la relier à son énergie interne initiale, que nous cherchons à déterminer.

L'agrégat est d'abord thermalisé à une température T_{th}, son énergie interne est alors $E_0(T_{th})$, il absorbe ensuite n_{ph} photons, et emmagasine donc l'énergie $n_{ph}h\nu$, enfin, à chaque évaporation, la quantité d'énergie perdue est l'énergie de dissociation plus l'énergie cinétique de l'atome évaporé. Si on considère que l'énergie de dissociation ne varie pas avec la taille et qu'elle est grande devant l'énergie cinétique des atomes évaporés, on aboutit à une

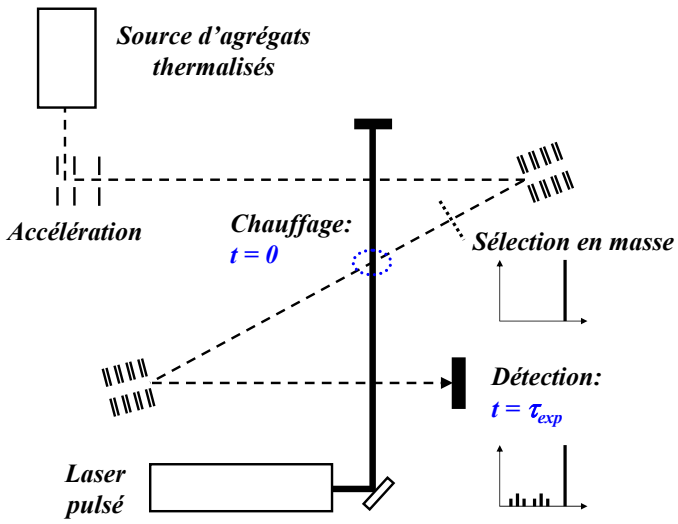


FIG. 5.4 – Schéma de principe de l'expérience de M.Schmidt *et coll.*.

expression simple pour l'énergie interne d'un agrégat dans le spectre :

$$E(n_{evap}) = E_0(T_{th}) + n_{ph}h\nu - n_{evap}D \tag{5.7}$$

où D est l'énergie de dissociation moyenne des agrégats.

La durée de l'expérience fixant une valeur quasi-constante pour l'énergie interne des agrégats présents dans le spectre, on peut tirer plusieurs conclusions intéressantes de cette équation. D'abord, si le nombre de photons absorbés par le parent varie de un, le nombre d'atomes évaporés doit varier de plusieurs unités en raison de la différence entre $h\nu$ et D. À chaque nombre de photons absorbés il correspond donc un spectre de photodissociation distinct. Le spectre global a par conséquent l'allure de celui schématisé sur la figure 5.5.

Ensuite, pour un nombre donné de photons absorbés, le nombre d'évaporations doit également varier lorsque la température T_{th} varie, ceci toujours pour garder l'énergie interne finale constante. On assiste alors à un décalage progressif du spectre de masse vers les petites tailles.

Enfin, si on suit l'évolution d'un spectre donné, c'est à dire qu'on se place à n_{ph} constant, l'équation 5.7 permet de mettre en évidence une relation linéaire entre le nombre d'atomes évaporés et l'énergie interne de l'agrégat parent avant absorbtion de photons :

$$E_0(T_{th}) = E(n_{evap}) - n_{ph}h\nu + n_{evap}D \tag{5.8}$$

On peut se débarrasser du terme dépendant de D, qui est à priori inconnu, en écrivant la relation 5.8 avec n_{ph} augmenté de un. Le nombre d'atomes évaporé est alors $n_{evap} + \delta n$. En faisant une simple différence entre les deux expressions, on obtient une estimation de D : $D \approx h\nu/\delta n$. Comme δn est mesurable expérimentalement, la relation précédente donne

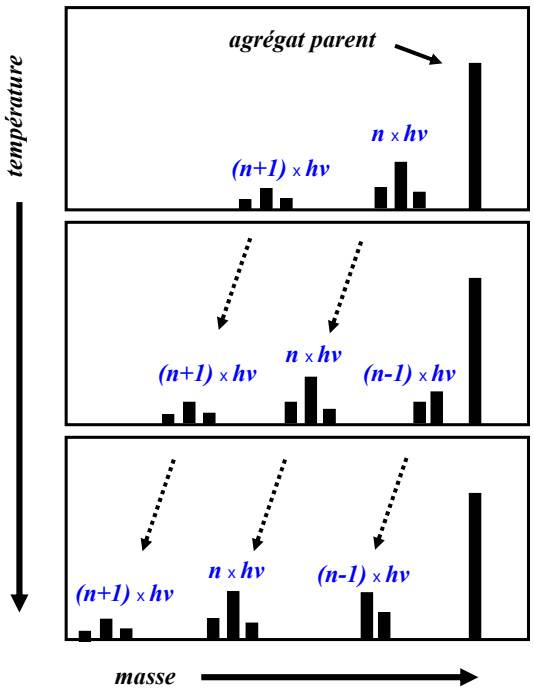


FIG. 5.5 – Vue schématique du spectre de masse obtenu après photodissociation d'agrégats. Lorsque la température augmente, la distribution de taille des atomes évaporés est décalée vers les petites tailles (voir texte).

l'énergie interne initiale de l'agrégat à une constante $E_{n_{ph}}(n_{evap})$ près à partir du nombre d'atomes évaporés :

$$E_0(T_{th}) = E_{n_{ph}}(n_{evap}) - n_{ph}h\nu + n_{evap}\frac{h\nu}{\delta n} \tag{5.9}$$

Cette formule permet de déterminer expérimentalement la courbe calorifique de l'agrégat étudié à partir de la mesure de n_{evap}. En dérivant cette courbe, on a directement la variation de la capacité calorifique en fonction de la température. Le fait que l'énergie ne soit connue qu'à une constante près n'empêche donc pas de caractériser complètement une transition de phase en procédant de la même façon qu'en calorimétrie classique.

L'avantage de cette technique est que l'on connaît avec précision la quantité d'énergie apportée aux agrégats par les photons. L'incertitude sur la mesure de l'énergie interne des agrégats est donc très faible.

En contrepartie, le mode de chauffage des agrégats par laser constitue la principale limitation de la méthode. En effet, il faut que le système étudié absorbe efficacement les photons et que cette absorbtion donne lieu à un chauffage de tous ses degrés de liberté et non à une dissociation directe. Dans le cas de nombreux agrégats métalliques, il existe une bande d'absorbtion très efficace que l'on appelle résonance plasmon. Il se trouve que, dans le cas du sodium, l'énergie des photons correspondant est de l'ordre de l'énergie de dissociation

d'un agrégat. Dans le cas de l'absorbtion de quelques photons, il a été montré que l'énergie déposée a le temps de se redistribuer sur l'ensemble des modes de vibration avant de provoquer la dissociation [58]. C'est donc bien une évaporation statistique que l'on observe dans le temps de l'expérience. Mais cette correspondance entre l'énergie de dissociation et l'énergie du photon dans une bande d'absorbtion est loin d'être une règle générale. Dans de nombreux cas, on peut s'attendre à ce que le chauffage par laser se traduise par une dissociation directe plutôt que par une évaporation statistique. La méthode n'est alors plus applicable.

Une autre limitation d'ordre plus général doit également être évoquée. Le raisonnement développé plus haut repose sur l'approximation qu'il existe une relation linéaire entre le nombre d'atomes évaporés et l'énergie interne de l'agrégat juste après le chauffage. Mais cette hypothèse n'est vérifiée que dans le cas où l'énergie de dissociation varie peu d'une taille à l'autre. Les variations de D ne sont cependant marquées que pour de petits agrégats (quelques dizaines d'atomes). L'approximation en question est donc tout à fait valable pour la gamme de tailles étudiée par Schmidt *et coll.*, c'est à dire les agrégats d'une centaine d'atomes et plus.

5.4.2 La méthode de Jarrold *et coll.*

Une méthode différente basée sur l'étude des spectres de fragmentation induite par collisions avec un gaz rare permet à Jarrold *et coll.* [12] de mesurer la capacité calorifique d'agrégats en fonction de la température.

Comme dans l'expérience décrite au paragraphe précédent, les agrégats sont thermalisés par collisions avec un gaz rare avant d'être sélectionnés en masse. La différence avec l'expérience de M.Schmidt vient de la méthode utilisée pour communiquer de l'énergie aux agrégats. L'énergie est ici apportée par des collisions multiples avec un gaz rare. Les auteurs mettent à profit leur expérience dans la chromatographie en phase gazeuse pour déterminer relativement précisément le transfert d'énergie résultant d'un grand nombre de ces collisions à partir de l'énergie cinétique de l'agrégat.

La mesure d'une capacité calorifique se déroule en deux étapes. D'abord, on thermalise les agrégats à une température T_1 et on détermine l'énergie cinétique E_{c1} pour laquelle on observe la fragmentation de 50% des agrégats initiaux. Ensuite, on change la température initiale des agrégats, en la fixant à une valeur T_2, puis on détermine de même l'énergie E_{c2} correspondant au même taux de fragmentation de 50%. Comme le taux de fragmentation des agrégats ne dépend que de leur énergie interne, celle ci est égale à E_f à l'issue des deux étapes que nous venons de décrire.

Dans le cas d'agrégats d'énergie cinétique E_{ci} et dont la température initiale est T_i, cette énergie s'écrit : $E_f = E_0(T_i) + E_{col}(E_{ci})$. L'énergie $E_{col}(E_{ci})$ apportée par les collisions peut être calculée à l'aide d'un modèle développé par ce groupe. Cette procédure permet donc de mesurer la différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$ induite par une différence d'énergie $\Delta E = E_{col}(E_{c2}) - E_{col}(E_{c1})$ connue. La capacité calorifique correspondante est simplement : $C = \Delta E/\Delta T$. À partir de la variation de le capacité calorifique mesurée avec la température, on peut ensuite caractériser la fusion des agrégats.

Contrairement à la méthode précédente, celle-ci est facilement applicable à une grande

variété d'agrégats différents. Ainsi, elle a permis de mesurer la capacité calorifique d'agrégats de gallium [4, 29], d'étain [59] et d'aluminium [12].

Il semble cependant que la sensibilité de la mesure soit moins bonne que dans l'expérience de Schmidt *et coll.* et le rapport signal sur bruit pour les courbes caloriques obtenues est bien moins satisfaisant. De plus, la détermination des caractéristiques de la transition repose sur l'utilisation de modèles. C'est un problème en particulier pour la chaleur latente dont la valeur dépend à la fois de la modélisation utilisée pour le transfert d'énergie agrégat-gaz rare, et de celle reproduisant la forme de la courbe $C(T)$ obtenue à l'aide d'un modèle de Debye.

5.4.3 Bilan

Les deux méthodes que nous venons de présenter brièvement ont montré que la mesure de la capacité calorifique était une bonne approche pour étudier les transitions de phase dans les agrégats.

Dans les deux cas, on mesure la variation d'énergie interne ΔE qui correspond à une variation de température ΔT connue. La principale différence entre les deux expériences vient de la manière de communiquer l'énergie ΔE aux agrégats. C'est également de ce point que proviennent leurs principaux inconvénients. La méthode proposée par Schmidt *et coll.* permet une connaissance très précise de ΔE mais est difficilement transposable à d'autres types d'agrégats que ceux déjà étudiés. La méthode proposée par Jarrold *et coll.* s'affranchit de ce problème en utilisant des collisions, ce qui induit en contrepartie une incertitude plus importante, notamment sur la valeur de la chaleur latente de transition.

Chapitre 6

Collages et nanocalorimétrie

Notre expérience permet d'envisager une alternative aux techniques de nanocalorimétrie existantes en utilisant les réactions de collage que nous savons contrôler pour chauffer les agrégats. Le chauffage par collage présente le même avantage que la méthode de Jarrold *et coll.* (voir paragraphe 5.4.2) car il ne nécessite pas l'usage de laser ; il est par contre plus précis car il ne souffre pas de la même incertitude sur l'énergie transférée à l'agrégat lors d'une collision. Cependant il ne suffit pas de savoir chauffer les agrégats pour pouvoir mener à bien une expérience de calorimétrie, il faut également mesurer leur énergie interne. Nous allons voir, en introduisant le phénomène de saturation du nombre de collages, comment l'utilisation des réactions de collage peut répondre à ces deux exigences. Nous discuterons ensuite le détail de la technique de mesure que nous proposons. Enfin, nous exposerons les premiers résultats obtenus avec des agrégats de sodium.

6.1 La méthode de mesure

6.1.1 Principe

Nous avons vu plus haut qu'il n'est pas possible de réaliser une expérience de calorimétrie classique sur des agrégats libres car on ne sait pas mesurer directement leur température. L'expérience que nous proposons suit le protocole décrit sur la figure 6.1 qui permet de déterminer la capacité calorifique d'agrégats thermalisés, en mesurant non pas leur température, mais leur énergie interne. Le principe est d'atteindre un état final d'énergie interne E_f, par deux chemins différents. D'une part en thermalisant les agrégats à une température T_1 puis en leur apportant une quantité d'énergie Q_1 ; et d'autre part en partant d'une température T_2 et en apportant l'énergie Q_2. On mesure ainsi la différence de température ΔT qui correspond à une différence d'énergie interne connue : $\Delta E = Q_2 - Q_1$. On peut donc déterminer la capacité calorifique du système : $C = \Delta E/\Delta T$.

Comme dans les deux expérience présentées plus haut, nous pouvons produire des agrégats thermalisés et sélectionnés en masse (voir chapitre I). Le chauffage des agrégats est ensuite réalisé par des réactions de collage. L'avantage des collages sur les collisions agrégat-gaz rare [12] est que, lors d'un collage, la totalité de l'énergie de collision est communiquée à l'agrégat. Nous avons donc une bonne précision sur ΔE tout en évitant

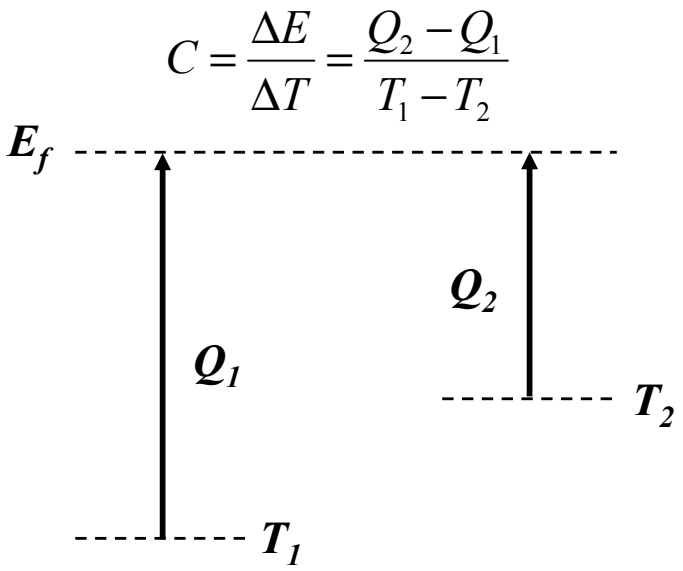


FIG. 6.1 – Schéma de principe de notre méthode de nanocalorimétrie.

d'utiliser un laser, ce qui limiterait le domaine d'application de la méthode. Le seul point qui pose problème est donc finalement la mesure de l'énergie interne des agrégats après chauffage.

6.1.2 Difficultés expérimentales

Une des seules méthodes existantes pour mesurer l'énergie interne des agrégats est de déterminer leur taux d'évaporation Γ_{evap}. En effet, celui-ci ne dépend que de la taille et de l'énergie interne de l'agrégat considéré (voir l'annexe B). Pour une taille donnée, il existe donc une relation bi-univoque entre Γ_{evap} et E. On peut obtenir une valeur absolue de E à partir du taux d'évaporation mesuré en inversant une formule statistique comme celle évoquée dans l'annexe B [60], mais cela n'est pas nécessaire dans notre expérience. Nous avons simplement besoin de comparer l'énergie interne finale des agrégats, c'est à dire celle qu'ils ont atteinte à l'issue de la phase de chauffage, dans les deux cas considérés. La mesure d'un taux d'évaporation constitue donc un critère suffisant.

Ceci-dit, on ne peut provoquer l'évaporation qu'en chauffant suffisamment les agrégats. Nous pourrions utiliser un laser, mais cela enlèverait tout intérêt à la phase de chauffage par collisions. Il faut donc que la quantité d'énergie Q apportée par les collisions soit suffisante pour provoquer l'évaporation.

On peut cependant se demander si la multiplication des collages et l'évaporation ne risquent pas de diminuer la précision sur Q et donc sur ΔE.

Il est vrai que l'énergie moyenne δE apportée par chaque collage est bien connue :

$$\delta E = D_{n+1} + E_{col}(E_c) \tag{6.1}$$

où n est la taille de l'agrégat avant le collage, D_{n+1} l'énergie de liaison du nouvel atome et $E_{col}(E_c)$ l'énergie de collision qui, en supposant une distribution de Maxwell-Boltzmann pour la vitesse des atomes dans la cellule, s'écrit en fonction de la température T_{cell} : $E_{col}(E_c) = \frac{n}{n+1}\left(\frac{E_c}{n} + \frac{3k_BT_{cell}}{2}\right)$.

D'autre part, l'énergie moyenne perdue à chaque évaporation est simplement :

$$\delta E' = D_n + k_BT \tag{6.2}$$

où T est la température de l'agrégat qui s'écrit en fonction de son énergie interne E, $T = E/(3n-6)k_B$ dans l'approximation harmonique.

La largeur des distributions des énergies de collision et des énergies cinétiques des atomes évaporés est *a priori* petite devant D_n. Cependant, la distribution d'énergie interne des agrégats peut être fortement élargie sous l'effet de ces distributions lorsque le nombre de collages et d'évaporations devient grand. La précision sur la mesure de capacité calorifique dépend de l'ampleur de cet élargissement, on peut l'optimiser en se plaçant dans des conditions où le nombre de collages est le plus faible possible, tout en étant suffisant pour provoquer l'évaporation. Pour cela, nous devons trouver le moyen de déterminer à partir de combien de collages se produit l'évaporation, ensuite, il faut estimer la largeur de la distribution d'énergie interne des agrégats et enfin trouver un moyen de mesurer leur taux d'évaporation.

6.2 Saturation – Mise en évidence de l'évaporation

En regardant simplement un spectre de masses obtenu en sortie de la cellule de collision, il est facile de déterminer si oui ou non des réactions de collages on eu lieu : Il suffit de constater la présence d'agrégats de taille supérieure à la taille sélectionnée. En revanche, il est moins évident de se rendre compte de l'évaporation. Dans ce paragraphe, nous mettons en évidence l'effet de l'évaporation sur les spectres de masses expérimentaux à travers le phénomène de saturation du nombre de collages observés que nous interprétons à l'aide d'un modèle simple.

6.2.1 Mise en évidence du phénomène de saturation

Nous avons représenté en deux dimensions sur la figure 6.2 l'évolution du spectre de masse observé en fonction de la température dans la cellule de collision[1]. On remarque que malgré l'augmentation de la densité (et donc du nombre de collisions), les agrégats ne dépassent jamais une certaine taille n^* (ici $n^* = 94$). Autrement dit, il existe un nombre maximum d'atomes qu'on peut coller sur un agrégat. C'est ce que nous avons appelé la saturation du nombre de collages. Il est clair que ce phénomène est lié à l'apparition de

[1] C'est cette température qui permet expérimentalement de fixer la densité ρ dans la cellule.

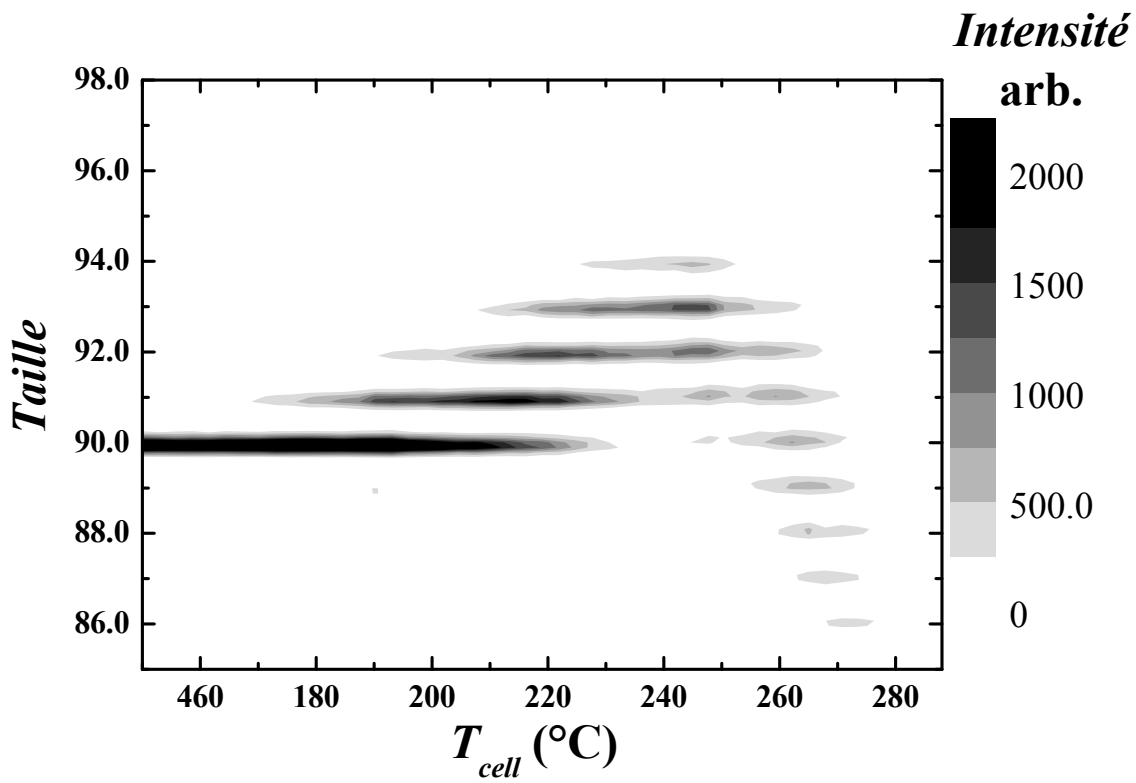


FIG. 6.2 – Évolution du spectre de masse des produits de collision de Na^+_{90} ralentis à 20 eV en fonction de la température de la vapeur dans la cellule de collision, une taille maximale est atteinte pour une température d'environ 240°C soit une densité de 10^{20} atomes/m^3.

l'évaporation qui s'oppose à la croissance des agrégats. Étant donné les énergies en jeu et la durée de l'expérience, les autres voies de fragmentation peuvent en effet être négligées, si ce n'est l'évaporation de dimère dans quelques cas marginaux.

Afin d'étudier plus en détail ce phénomène il est possible, et préférable, de condenser l'information contenue dans le graphe précédent en une seule courbe que nous appellerons courbe de saturation et qui représente le nombre n_c d'atomes que l'on peut coller sur un agrégat en fonction de la densité de vapeur ρ dans la cellule de collision.

On peut définir n_c de plusieurs manières différentes en prenant par exemple la taille moyenne des agrégats détectés ou encore la position du maximum de la distribution. La définition que nous prendrons est celle illustrée par l'insert dans figure 6.3 : n_c est donné par le nombre de collages correspondant à 50% du maximum de l'enveloppe du spectre de masses. Ainsi défini, le nombre de collages est non entier et évolue donc de manière continue. Cela évite d'obtenir des courbes de saturation en marche d'escalier et permet également de donner un sens plus large au nombre de collages, comme nous le verrons dans la suite. Revenons à notre exemple de Na^+_{90}. La courbe de saturation correspondant au graphe en deux dimensions tracé plus haut est représentée sur la figure 6.3. On y distingue clairement trois phases différentes : dans la phase (1), n_c augmente linéairement avec la

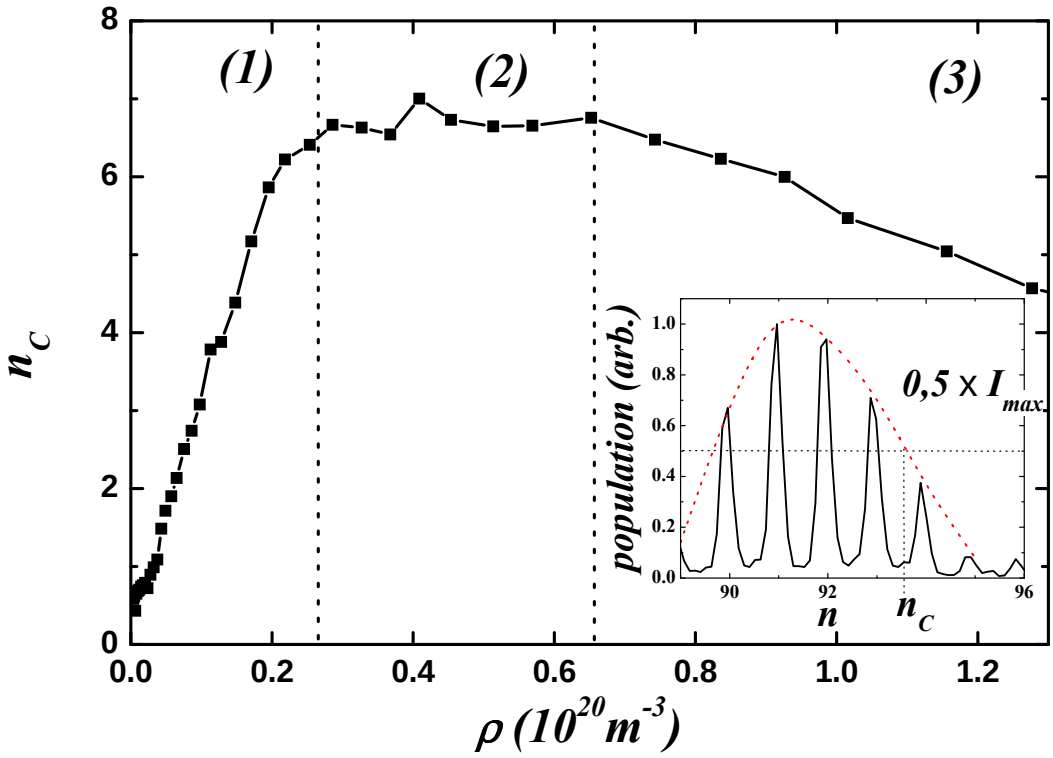


FIG. 6.3 – Courbe de saturation : évolution de n_c avec la densité de vapeur dans la cellule. n_c est défini comme 50% du maximum de l'enveloppe des spectres.

densité ; dans la phase (2), on observe un plateau qui correspond à la saturation du nombre de collages observés ; enfin, dans la phase (3), n_c finit par diminuer quasi linéairement malgré l'augmentation de la densité.

L'existence de ces trois phases trouve une explication qualitative très simple. Lors de sa traversée de la cellule de collision, la taille d'un agrégat ne peut évoluer que de deux manières différentes : elle peut augmenter par collage ou bien diminuer par évaporation. Chaque fois qu'un agrégat subit un collage, son énergie interne augmente d'une quantité comparable à l'énergie requise pour évaporer un atome. Chaque collage diminue donc fortement la durée de vie de l'agrégat qui le subit (voir l'annexe B). Il existe par conséquent une taille limite n^* au delà de laquelle la durée de vie d'un agrégat devient inférieure au temps moyen entre deux collages. Un agrégat ne peut donc croître au delà de la taille n^*, car même s'il subit des collages supplémentaires, ceux-ci s'accompagnent d'une évaporation très rapide.

6.2.2 Modèle simple pour la saturation

Ce raisonnement simple explique de manière qualitative l'existence d'une taille limite dans la courbe de saturation. Mais nous devons être plus précis si nous voulons mettre

à profit ce phénomène de saturation pour nos expériences de calorimétrie. Nous allons donc construire un modèle simple destiné à interpréter l'allure générale de la courbe. Nous ne chercherons pas, dans un premier temps, à reproduire tous les détails de la courbe de saturation mais à obtenir une expression analytique simple qui donne une relation entre le nombre de collages et l'énergie interne des agrégats. C'est pourquoi nous nous permettrons un grand nombre d'approximations simplificatrices.

Ingrédients du modèle de saturation

La saturation s'explique par la compétition entre le collage et l'évaporation. Nous avons donc besoin de modèles donnant les temps caractéristiques τ_{col} et τ_{evap} pour ces deux phénomènes. Comme τ_{evap} dépend de l'énergie interne des agrégats, nous devons également estimer de quelle façon cette énergie augmente avec le nombre de collages.

Temps moyen entre deux collages – Pour estimer le temps moyen entre deux collages, nous utilisons un modèle de sphères dures. La section efficace de collision entre un agrégat de taille n et un atome de la vapeur est alors donnée par la relation suivante :

$$\sigma_n = \pi r_{Na}^2 n^{\frac{2}{3}} \tag{6.3}$$

avec r_{Na}=2,1×10^{-10} m le rayon de Wigner-Seitz du sodium.

En général, seules peu de masses différentes sont présentes dans un spectre de collage, aussi négligerons-nous la variation de la section efficace avec la taille en la prenant égale à celle de la taille initiale, nous noterons donc $\sigma_n = \sigma\ \forall n$. L'erreur commise en faisant cette approximation est très faible, par exemple entre les tailles 90 et 98 elle n'est que de 6%, ce qui est tout à fait acceptable pour ce calcul.

Nous considérons de plus que chaque collision agrégat-atome se traduit par le collage de l'atome sur l'agrégat. Ainsi, on peut déterminer le temps caractéristique entre deux collages en supposant la densité ρ constante dans toute la cellule :

$$\tau_{col} = \frac{1}{\sigma \rho v_{rel}} \tag{6.4}$$

où $v_{rel} = \sqrt{\frac{2E_c}{(n+1)m_{Na}} + \frac{n}{n+1}\frac{8k_B T_{cell}}{\pi m_{Na}}}$ est la vitesse relative moyenne lors d'une collision si la vapeur est à la température T_{cell} (m_{Na} étant la masse atomique du sodium).

Durée de vie – La seconde échelle de temps importante, la durée de vie des agrégats avant évaporation, est quant à elle relativement bien décrite à l'aide de la formule de Weisskopf calibrée empiriquement pour les agrégats de sodium (voir l'annexe B pour plus de détails) :

$$\tau_{evap} = 1,02 \times 10^{-13} \frac{E^{3n-7}}{(E - D_n)^{3n-8}} \tag{6.5}$$

où n est la taille de l'agrégat, E son énergie interne et D_n son énergie de dissociation unimoléculaire. La durée de vie τ_{evap} est alors exprimée en s.

D'après la formule précédente, c'est l'énergie interne des agrégats qui gouverne leur évaporation. Pour pouvoir connaître l'influence du nombre de collages subis par un agrégat sur sa durée de vie, il faut donc établir une relation entre énergie interne et nombre de collages.

Énergie interne avant la limite de saturation – À chaque collage l'énergie interne d'un agrégat de taille n et d'énergie cinétique E_c augmente d'une quantité δE donnée par la relation suivante :

$$\delta E = D_{n+1} + E_{col}(E_c) \tag{6.6}$$

où D_{n+1} est l'énergie de liaison du nouvel atome et $E_{col}(E_c) = \frac{n}{n+1}\left(\frac{E_c}{n} + \frac{3k_BT_{cell}}{2}\right)$ l'énergie de collision moyenne agrégat-atome si la vapeur est à température T_{cell}.

Si n est supérieur à quelques dizaines d'atomes, on peut considérer en bonne approximation que l'énergie de collision est constante : $E_{col}(E_c) = E_{col} = \frac{n_0}{n_0+1}\left(\frac{E_c}{n_0} + \frac{3k_BT_{cell}}{2}\right)$ où n_0 est la taille initiale des agrégats. Dans le cas de Na_{40}^+, par exemple, le nombre de collages observés ne dépasse pas 2. L'erreur commise sur l'énergie de collision n'est alors que de 4%. D'autre part, en dehors de tailles particulières, les énergies de dissociation sont peu différentes d'une taille à l'autre, nous prendrons donc ($D_n \approx D = 0{,}9$ eV $\forall n$).

Sous ces approximations, on obtient une expression très simple de l'énergie interne d'un agrégat de taille initiale n_0 qui a subi n_c collages :

$$E(n_c) = E_0(T_{th}) + n_c(E_{col} + D) \tag{6.7}$$

où $E_0(T_{th}) = (3n-6)k_BT_{th}$ est l'énergie interne initiale de l'agrégat thermalisé à une température T_{th}.

Énergie interne au delà de la limite de saturation – Cette formule est valable lorsque l'évaporation n'intervient pas, c'est à dire que le nombre de collages observé est égal au nombre de collages effectivement subis par l'agrégat. Cela n'est plus vrai au delà de la limite de saturation où chaque collage supplémentaire se traduit pas par une évaporation rapide.

Ces cycles collage-évaporation ne sont pas sans effet sur l'énergie interne des agrégats, car à chaque nouveau collage celle-ci augmente toujours de la quantité δE définie par l'équation 6.1 mais diminue, lors de l'évaporation qui suit, de la quantité $\delta E'$ qui peut être estimée par :

$$\delta E' = k_BT + D_{n_c^*+1} \tag{6.8}$$

avec T la température de l'agrégat juste après le collage. Nous considérons ici que l'agrégat, après le collage a eu le temps de se thermaliser à la température T avant d'évaporer un atome. L'énergie moyenne de l'atome évaporé est donc l'énergie thermique correspondante.

Le bilan net du cycle collage-évaporation n'est donc pas neutre et la variation d'énergie interne totale qui en résulte est :

$$\Delta E_{cycle} = \delta E - \delta E' \approx E_{col} \tag{6.9}$$

Au delà de la limite de saturation, l'énergie interne des agrégats est donc donnée par la formule suivante :

$$E'(N_c) = E_0(T_{th}) + N_c E_{col} + n_c^* D \tag{6.10}$$

ici, $N_c \geq n_c^*$ désigne le nombre total de collisions subies par l'agrégat, c'est à dire les n_c^* collages observés plus ceux survenus après la saturation et donc immédiatement suivis par une évaporation. Nous avons là encore, fait l'approximation que les énergies de dissociation avaient toutes la même valeur D et que l'énergie de collision variait peu sur le domaine de tailles considéré. Comme la valeur de l'énergie finale est pratiquement fixée par la durée de l'expérience, augmenter le nombre total de collisions impose de diminuer n_c^*. Tant que le nombre de collisions au delà de la limite de saturation reste faible, le chauffage collisionnel n'est pas suffisant pour diminuer sensiblement n_c^* et le nombre de collages observés reste constant, c'est le plateau de saturation. On n'observe une décroissance qu'à l'issue de cette phase intermédiaire.

6.2.3 Courbe de saturation donnée par le modèle

Nous avons distingué trois phases dans l'évolution du nombre de collages en fonction de la densité dans la cellule. Dans chacune de ces trois phases, la courbe de saturation évolue de manière quasi linéaire. Nous pouvons donc réduire l'information nécessaire à sa construction à quatre paramètres. Le premier est la pente de la courbe aux faibles densités, le second est le nombre maximal de collages que l'on observe et qui donne la limite de saturation, le troisième est la pente aux fortes densités et le quatrième est la largeur du plateau de saturation. À partir des expressions que nous avons écrites pour les temps de collage et d'évaporation ainsi que pour l'énergie interne, nous allons pouvoir exprimer chacun de ces quatre paramètres dans le cadre de notre modèle.

Pente initiale

Le fait que l'augmentation du nombre de collages soit linéaire dans un premier temps se comprend très facilement. En effet, l'évaporation n'intervient pas ; le nombre de collages est alors proportionnel au nombre de collisions, et par conséquent à la densité. Il s'écrit donc simplement :

$$n_c = \rho \frac{L \sigma v_{rel}}{v_{agr}} \tag{6.11}$$

où v_{agr} est la vitesse de l'agrégat et L la longueur de la cellule de collision. Si l'énergie cinétique de l'agrégat est connue, la pente à l'origine de la courbe ne dépend que de la section efficace de collage moyenne sur la gamme de taille considérée. C'est dans ce régime de faible nombre de collisions que nous nous sommes placés pour mesurer les sections efficaces de collage dans le chapitre 3.

Nombre maximal de collage n_c^*

Au bout d'un certain nombre de collages n_c^*, la durée de vie de l'agrégat devient de l'ordre du temps moyen entre deux collisions. On atteint alors le régime de saturation dans lequel le nombre de collages reste égal à n_c^*.

D'après ce que nous venons de dire, n_c^* est le nombre de collages pour lequel $\tau_{evap} = \tau_{col}$. Cette définition n'est cependant pas rigoureusement correcte. En effet, τ_{col} est en général inférieur au temps τ_{exp} qu'il faut à un agrégat pour arriver à la sortie du réflectron de notre spectromètre de masses. Or, si une évaporation survient avant cela, l'agrégat sera détecté avec la taille qu'il a atteint **après** cette évaporation. Par conséquent, un agrégat ne peut être détecté que si sa durée de vie est supérieure à τ_{exp}. n_c^* est donc donné par la relation $\tau_{evap} = \tau_{exp}$.

La durée τ_{exp} dépend des caractéristiques de notre spectromètre de masse. Elle est donnée approximativement par la relation suivante :

$$\tau_{exp} = \sqrt{n_0}\left(85,4 + \frac{41,5}{\sqrt{E_c}}\right)\mu\text{s} \tag{6.12}$$

pour un agrégat de taille initiale n_0 et d'énergie cinétique E_c.

En utilisant l'expression 6.7 pour l'énergie interne de l'agrégat et l'équation de Weisskopf (6.5) pour sa durée de vie, on obtient l'expression suivante pour le nombre maximum de collages observés :

$$n_c^* = \frac{E_0(T_{th})\,(B-1) - BD}{(E_{col} + D)\,(1-B)} \tag{6.13}$$

avec $B = (\tau_{exp}/1,02 \times 10^{-13})^{\frac{1}{3n-8}}$ et $E_0(T_{th}) = (3n-6)k_B T_{th}$, l'énergie interne initiale de l'agrégat dans l'approximation harmonique. Nous avons ici fait l'approximation que $3n - 8 \approx 3n - 7$.

Ce nombre maximal de collages est donc atteint pour la densité ρ^* donnée par la formule suivante :

$$\rho^* = \frac{E_0(T_{th})\,(B-1) - BD}{(E_{col} + D)\,(1-B)}\,\frac{v_{agr}}{L\sigma v_{rel}} \tag{6.14}$$

Pente aux fortes densités

Au delà de la saturation, nous avons vu que les collages supplémentaires continuent de chauffer les agrégats. L'évaporation qui en résulte a pour conséquence de diminuer le nombre de collages observés.

Le nombre de collages pour lequel on a la condition $\tau_{evap} = \tau_{exp}$ n'est plus alors n_c^*. On peut l'estimer à partir de l'expression 6.10 qui donne l'énergie interne en fonction du nombre de collages supplémentaires :

$$n_c = n_c^* - (N_c - n_c^*)\,\frac{\delta E}{D + \delta E} \tag{6.15}$$

avec $N_c = \rho\frac{L\sigma v_{rel}}{v_{agr}}$ le nombre total de collisions et $\delta E = D + E_{col}$ l'augmentation d'énergie interne lors d'un collage (voir l'équation 6.1).

Cette fois la pente ne dépend plus seulement de la section efficace de collage (contenue dans N_c), mais également du rapport entre l'énergie de collision et l'énergie de liaison.

Largeur du plateau de saturation

Sur la courbe de saturation expérimentale, on observe un plateau. En d'autres termes, le nombre de collages observés reste égal à n_c^* un peu au delà de la limite de saturation. On peut estimer la largeur de ce plateau à partir de l'équation précédente. En effet, le nombre de collages observé ne diminue pas tant que $(N_c - n_c^*)\frac{\delta E}{D+\delta E} < 1$. On n'observe donc pas de diminution de n_c tant que le nombre de collisions supplémentaires ne dépasse pas Δn donné par la relation suivante :

$$\Delta n = 1 + \frac{D}{\delta E} \tag{6.16}$$

En d'autres termes, le nombre de collages reste égal à n_c^* tant que la densité n'a pas augmenté de plus de $\Delta\rho$ par rapport à la valeur limite ρ^* :

$$\Delta\rho = \left(1 + \frac{D}{\delta E}\right)\frac{v_{agr}}{L\sigma v_{rel}} \tag{6.17}$$

6.2.4 Confrontation du modèle de saturation avec l'expérience

Si on récapitule, notre modèle prévoit la loi d'évolution suivante pour le nombre de collages observé n_c en fonction de la densité ρ de vapeur dans la cellule de collision :

$$n_c = \begin{cases} \rho\frac{L\sigma v_{rel}}{v_{agr}} & \text{si } \rho^* < \rho < \rho^* \\ n_c^* & \text{si } \rho < \rho^* + \Delta\rho \\ n_c^* - (N_c - n_c^*)\frac{\delta E}{D+\delta E} & \text{sinon} \end{cases} \tag{6.18}$$

avec ρ^*, $\Delta\rho$ et n_c^* donnés par les équations 6.14, 6.17 et 6.13.

Sur la figure 6.4, nous avons comparé la courbe de saturation prévue par notre modèle avec la courbe expérimentale déjà montrée plus haut. La valeur de σ est celle mesurée expérimentalement et nous avons pris pour énergie de dissociation moyenne $D = 0,85\ eV$.

Le modèle reproduit correctement la valeur de n_c^* ainsi que la pente pour les faibles densités, ce qui conforte l'interprétation que nous avons donnée de la saturation comme le résultat de la compétition entre collage et évaporation. Cependant, la largeur du plateau de saturation ainsi que la pente aux fortes densités sont assez mal reproduites. On peut imputer ce désaccord au fait que nous avons raisonné sur des valeurs moyennes des énergies de collision et de l'énergie interne des agrégats alors que les distributions d'énergie ainsi que la distribution statistique du nombre de collisions ne peuvent être négligées. Ce modèle permet néanmoins de bien comprendre qualitativement le phénomène de saturation.

6.3 Distributions d'énergies après le chauffage

Pour avoir une estimation fiable de la distribution d'énergie interne des agrégats, le modèle simple que nous avons développé ne suffit pas. Nous avons donc dû simuler numériquement les expériences de saturation.

Notre problème se prête particulièrement bien à une simulation de type Monte-Carlo. En utilisant des valeurs réalistes pour la distribution d'énergie interne initiale des agrégats,

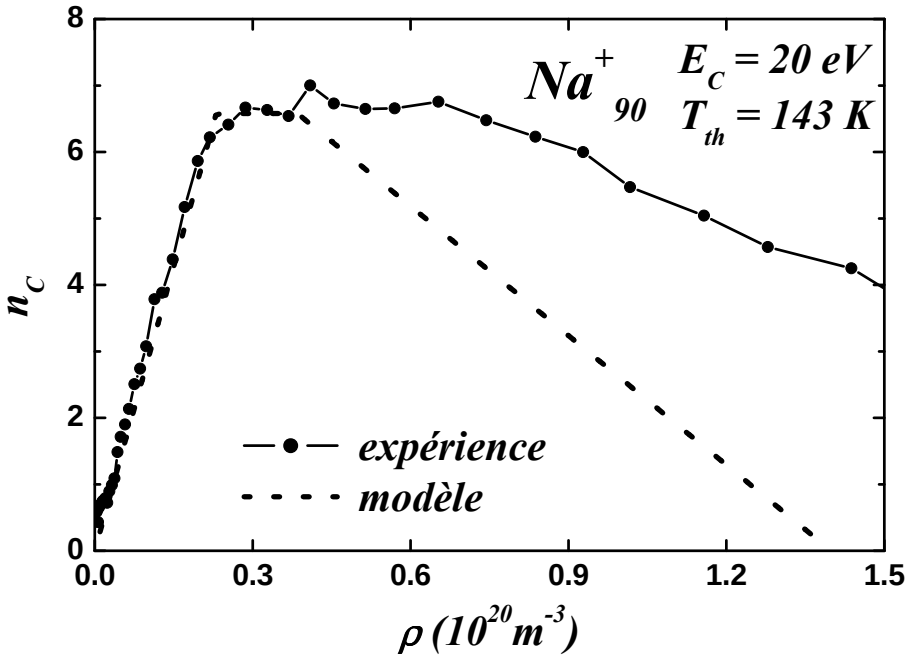


FIG. 6.4 – Courbes de saturation prévue par le modèle et calculée pour Na^+_{90} ralenti à 20 eV et thermalisé à 143 K.

leur distribution d'énergie cinétique et les taux de collage et d'évaporation dans la cellule, nous avons cherché à reproduire numériquement les distributions de masses observées expérimentalement. Le but de ces simulations est ensuite de déterminer la distribution d'énergie interne des agrégats.

6.3.1 Détail de la simulation

La simulation se déroule suivant l'algorithme schématisé sur la figure 6.5. Nous simulons l'évolution d'une population d'agrégats initialement tous de même taille et thermalisés à une température T_{th} selon une distribution de Maxwell-Boltzmann. À chaque pas de temps, un agrégat peut ou bien subir un collage, ou bien évaporer un atome, ou encore rester intact. À partir des probabilités par unité de temps pour chacun de ces phénomènes, on peut définir les probabilités $P_{col}(n)$ et $P_{evap}(n)$ pour qu'un agrégat subisse un collage ou une évaporation lors d'un pas de temps dt. Si dt est suffisamment petit (c'est à dire en pratique inférieur à 20% du temps le plus court entre τ_{col} et τ_{evap}), elles sont données par :

$$\begin{aligned} P_{col}(n) &= \Gamma_{col}(n)dt \\ P_{evap}(n) &= \Gamma_{evap}(n)dt \end{aligned} \tag{6.19}$$

où $\Gamma_{col} = 1/\tau_{col}$ et $\Gamma_{evap} = 1/\tau_{evap}$.

Après un collage, l'énergie interne de l'agrégat est augmentée de la quantité $\delta E = D_{n+1} + E_{col}(E_c)$ (où n est la taille de l'agrégat). Pour les agrégats de plus d'un cinquantaine

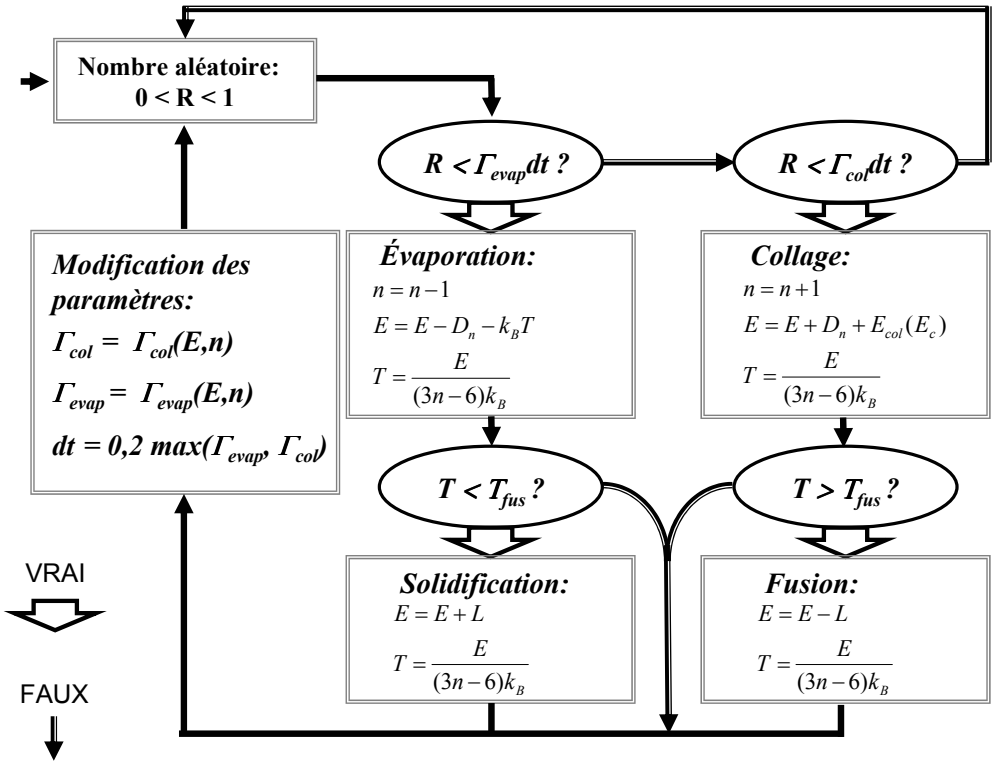


FIG. 6.5 – Algorithme du programme de simulation du processus de collision dans la cellule.

d'atomes, nous prenons une valeur constante pour l'énergie de dissociation. Nous nous autorisons à la faire varier autour de 0,9 eV afin de reproduire au mieux la phase de décroissance de la courbe de saturation. L'énergie de collision est donnée par $E_{col}(E_c) = \frac{nm_{Na}}{n+1}\left(v_{agr}^2 + v_{at}^2\right)$. La vitesse v_{at} des atomes suit une distribution de Maxwell-Boltzmann à la température T_{cell} et la distribution d'énergie cinétique considérée pour les agrégats est une gaussienne dont largeur correspond aux distributions mesurées expérimentalement. Lors d'une évaporation, la quantité d'énergie perdue est $\delta E' = D_n + \frac{3}{2}k_B T$ où T est la température de l'agrégat avant évaporation.

Pour reproduire quantitativement les valeurs expérimentales de n_c^*, nous avons dû prendre en compte la possibilité de transitions de phase dans les agrégats. Les valeurs utilisées pour les températures de fusion et les chaleurs latentes sont issues de la référence [11]. À chaque collage ou évaporation, nous calculons la température de l'agrégat en supposant la relation suivante entre sa température T et son énergie interne E : $T = E/(3n-6)k_B$ lorsque cette température atteint la température de fusion, nous retranchons la chaleur latente de fusion à l'énergie interne. Nous supposons donc que la transition de phase se passe de manière abrupte, comme dans un solide macroscopique. Cela ne pose pas ici de problème majeur parce que l'énergie apportée lors d'un collage est toujours supérieure à la chaleur latente de fusion dans la gamme de tailles que nous considérons.

La simulation se poursuit ainsi sur une durée correspondant au temps que met un agrégat pour traverser la cellule de collision. Nous considérons que la densité de vapeur est constante dans toute la cellule. Après la cellule, nous interdisons le collage tout en permettant l'évaporation pendant la durée nécessaire à l'agrégat pour atteindre le réflectron du spectromètre de masse.

Le nombre de trajectoires nécessaires pour obtenir un résultat statistiquement significatif est de l'ordre de 2000. Nous obtenons ainsi à la fois la distribution de tailles des produits de collision et leur distribution d'énergie interne. Nous pouvons également tracer des courbes de saturation en utilisant le même procédé que celui utilisé pour traiter les spectres de masses expérimentaux.

6.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

La figure 6.6 présente un exemple de courbes de saturation courbes de saturation mesurées et calculées pour des agrégats de tailles 90 et 55 thermalisés à 143 K et ralentis à 20 eV. Nous avons également présenté les résultats obtenus lorsqu'on fait varier la température ou l'énergie de collision dans le cas de Na_{90}^+.

L'accord de la simulation avec l'expérience est tout à fait satisfaisant à l'exception de la partie à forte densité pour laquelle l'accord est de moins en moins bon au fur et à mesure que la température de thermalisation des agrégats augmente. On peut invoquer plusieurs raisons pour expliquer ce désaccord, par exemple le fait que les distributions prises en compte ne sont peut être pas satisfaisantes. Cependant, les principales raisons sont certainement d'origine purement expérimentales. D'abord, lorsque le nombre de collisions dans la cellule augmente, cela diminue fortement la transmission et donc la quantité de signal détecté. Si on ajoute à cela un élargissement du spectre qui diminue l'intensité de chaque pic individuel, on comprend aisément que le rapport signal sur bruit est de moins

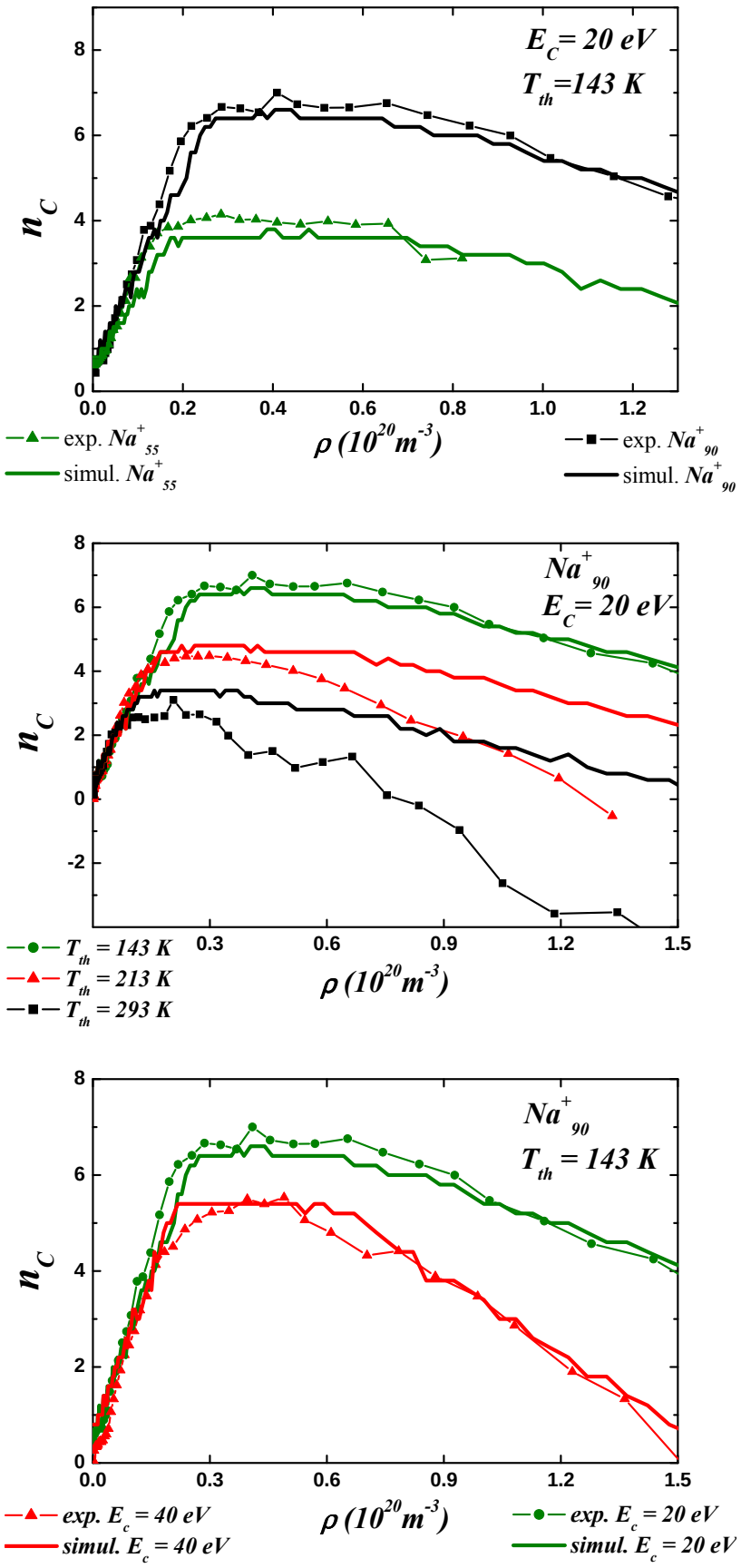


FIG. 6.6 – Courbes de saturation simulée et expérimentale pour Na^+_{90} et Na^+_{55} pour différentes températures et énergies de collision.

en mois satisfaisant. D'autre part, l'augmentation de la pression de vapeur peut conduire à ce que les collisions parasites en dehors de la cellule ne soient plus négligeables et donc à augmenter le nombre de collages plus vite que ce que prévoit la simulation. Lorsque la température initiale des agrégats augmente, leur distribution d'énergie s'élargit et ces différents effets apparaissent donc d'autant plus importants. Enfin il ne faut pas oublier la divergence du jet d'agrégats induite par les collisions. Nous avons montré dans le chapitre 3 que son effet était négligeable lorsque le nombre de collision est en moyenne de un, mais on peut s'attendre à ce qu'un partie non négligeable des agrégats soit suffisamment déviée pour ne pas pouvoir sortir de la cellule lorsque le nombre de collisions devient très important comme c'est le cas ici. Pour toutes ces raisons, la fiabilité des courbes expérimentales dans cette zone est sujette à caution.

Cela dit, ce type de problèmes ne concerne que les grands nombres de collisions dans les cas où l'évaporation est importante et n'affecte pas, en particulier, la zone du plateau de saturation. En effet, l'accord entre les valeurs mesurées et calculées de n_c^* reste toujours excellent.

6.3.3 Distributions d'énergies internes déduites des simulations

Sur le plateau de saturation, on a un faible nombre de collision et l'effet de l'évaporation est visible. De plus, les simulations reproduisent correctement cette région de la courbe de saturation, ce qui valide les distributions d'énergies interne qu'elle prévoient pour les agrégats. Nous avons représenté sur la figure 6.7 une série de spectres de masses expérimentaux provenant de Na_{90}^+ ralenti à 20 eV et thermalisé à 143 K. Nous avons choisi de représenter trois conditions de densité différentes qui correspondent aux trois régimes que nous avons identifié. Le spectre **(a)** correspond à un faible nombre de collages, dans ces conditions l'évaporation est négligeable et on est dans la phase croissante de la courbe de saturation. Le spectre **(b)** se situe au milieu du plateau de saturation. Enfin, pour le spectre **(c)**, on est déjà dans la phase décroissante de la courbe de saturation. Les distributions de taille calculées sont superposées sous forme d'histogrammes aux distributions expérimentales. L'accord entre les deux est excellent dans chaque cas.

Nous avons également représenté à droite de chacun de ces spectres les distributions d'énergies internes données par la simulation. Pour les spectres **(a)** et **(b)**, on peut identifier pour chaque masse une distribution d'énergie bien distincte. Les pics correspondant à ces distributions sont presque toujours équidistants, séparés par une énergie de l'ordre de D. Il peuvent être plus rapprochés lorsque la fusion survient à la suite d'un collage, à cause de la chaleur latente, ce qui est le cas pour la courbe **(b)**. La largeur de ces distributions est donnée essentiellement par la largeur de la distribution des énergies de collision, soit environ E_c/n pour un agrégat d'énergie cinétique E_c. Cela définit la précision sur l'énergie apportée par chauffage collisionnel qui reste donc très bonne sur le plateau de saturation.

Lorsqu'on s'éloigne de ce plateau, le chauffage supplémentaire apporté par les cycles collage-évaporation n'est plus négligeable et élargit de manière significative la distribution d'énergie interne pour chaque taille qui subit de l'évaporation. Lorsque le nombre de collisions est tel que toutes les tailles présentes dans la distribution sont le résultat d'une évaporation au moins, la distribution d'énergie globale tend vers celle d'un ensemble en

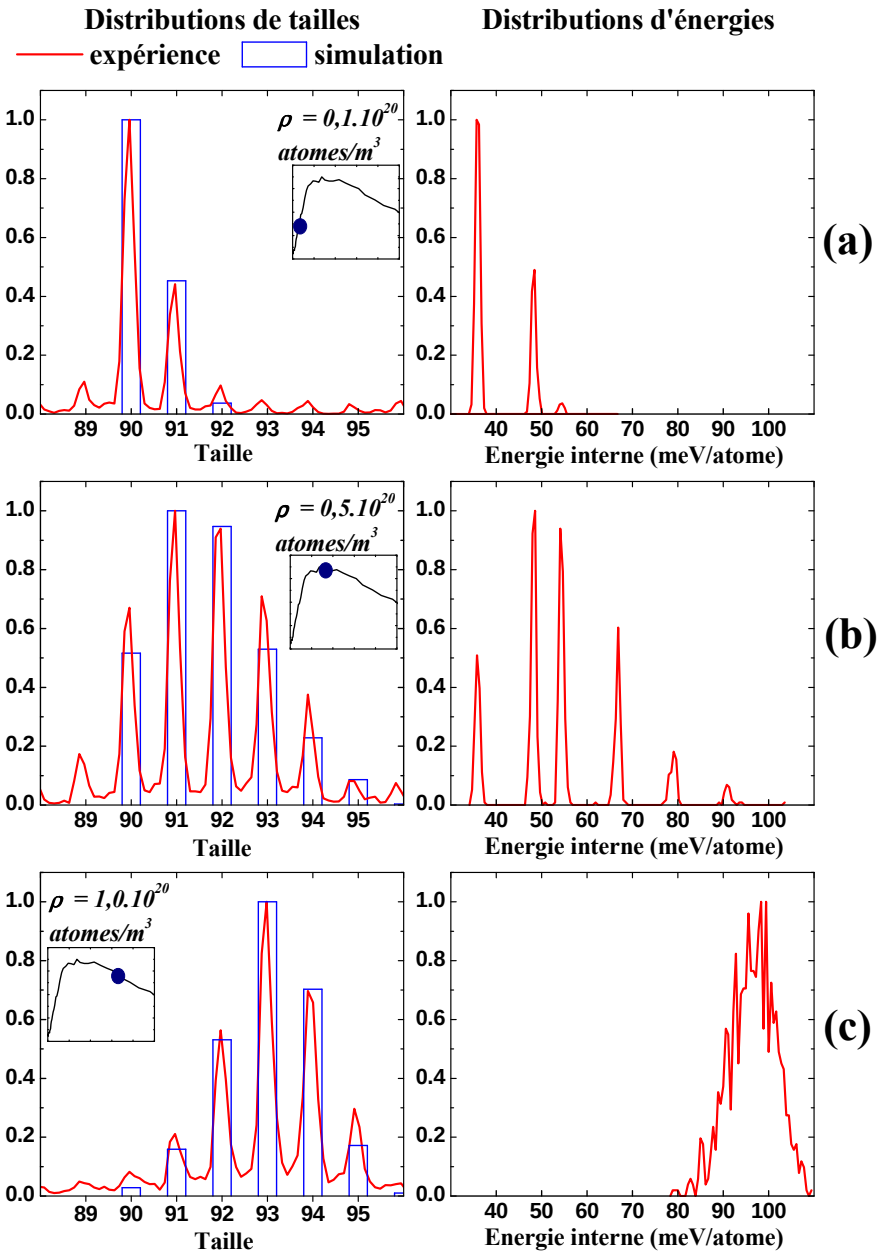


FIG. 6.7 – Comparaison entre les distributions de tailles expérimentales et calculées (histogrammes) pour Na_{90}^{+} ralenti à 20 eV et thermalisé à 143 K. Les distributions d'énergie interne issues de la simulation sont représentées à droite de chaque spectre. Avant la saturation et à la limite de saturation, on peut associer à chaque taille une distribution d'énergie interne bien déterminée. Lorsque le nombre de collision au delà de la saturation est trop important, on perd cette correspondance.

évaporation [61]. On n'a plus alors d'information précise sur les agrégats d'une taille donnée. Dans ces conditions, l'avantage de maîtriser l'énergie apportée par chaque réaction de collage est gommé par le grand nombre d'évaporations.

En conclusion, si nous voulons garder une bonne précision sur l'énergie apportée par chauffage tout en provoquant l'évaporation des agrégats, il faut choisir des conditions telles que le nombre de collages observés reste de l'ordre de n_c^*. En d'autres termes, il faut rester sur le plateau de la courbe de saturation.

6.3.4 Peut-on rester dans les conditions de saturation ?

Si on doit construire une courbe de saturation à chaque fois que l'on fait varier les conditions expérimentales, la mesure de la capacité calorifique d'un agrégat en fonction de sa température s'annonce comme un travail titanesque. Heureusement, cela n'est pas nécessaire. En effet, en choisissant soigneusement les conditions expérimentales, il est en général possible de rester sur le plateau de saturation pour une large gamme de températures et d'énergies cinétiques.

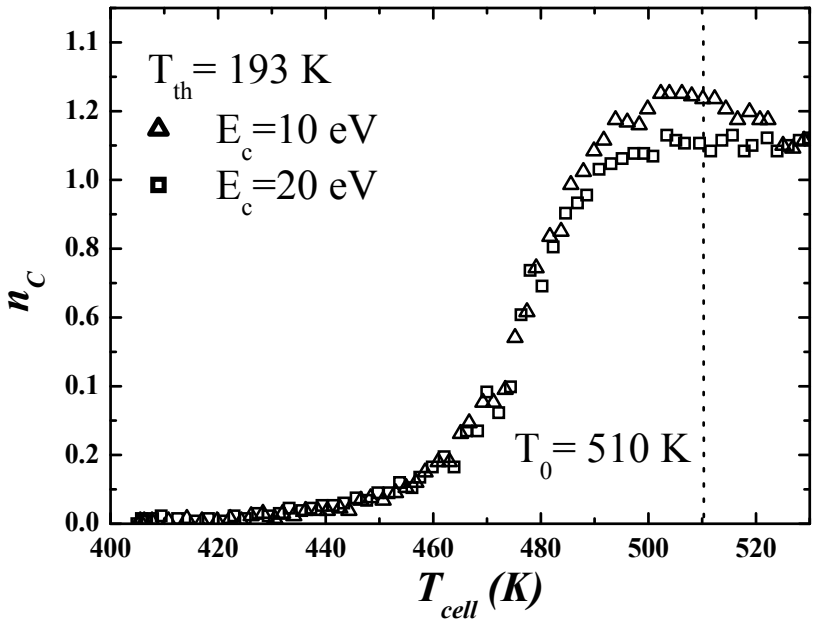
Nous avons illustré cela sur la figure 6.8 avec l'exemple de Na_{40}^+. En fixant T_{cell} = 510 K, on peut rester sur le plateau pour des énergies cinétiques comprises entre 10 eV et 20 eV et sur une gamme de températures qui s'étend entre 193 K et 296 K. Moyennant cette vérification, il n'est pas nécessaire de construire une courbe de saturation pour chaque mesure dans cette gamme de conditions expérimentales. Quelles que soient ces conditions, le nombre de collages que l'on mesure est toujours n_c^* et l'énergie interne des agrégats est toujours bien définie.

6.4 Distribution de tailles finale – Mesure de E_f

Nous savons maintenant dans quelles conditions travailler pour garder une bonne précision sur l'énergie apportée aux agrégats par collages. La dernière étape avant de pouvoir mener une expérience de calorimétrie est donc la détermination de l'énergie interne finale des agrégats. Le seul moyen à notre disposition pour cela est de mesurer leur taux d'évaporation. Si nous déterminons que, pour des conditions expérimentales différentes, les agrégats d'une taille donnée ont un même taux d'évaporation, nous pourrons conclure que leur énergie interne est la même. Nous devons donc trouver un moyen de mesurer ce taux d'évaporation à partir des spectres de masses expérimentaux. Pour cela, il faut prendre en compte les différents effets susceptibles d'influer sur ces spectres.

6.4.1 Distributions de tailles en l'absence d'évaporation

Outre l'évaporation, la distribution de tailles finales est principalement modelée par les collages. Sur un spectre donné, la surface d'un pic, c'est à dire le nombre d'agrégats de la taille correspondante, dépend donc à la fois du taux de collage de toutes les tailles précédentes et du taux d'évaporation de toutes les autres tailles, ainsi naturellement que des siens propres. Lorsqu'on mesure la proportion d'agrégats d'une taille donnée, on fait donc une mesure de l'ensemble de ces taux de collage et d'évaporation.



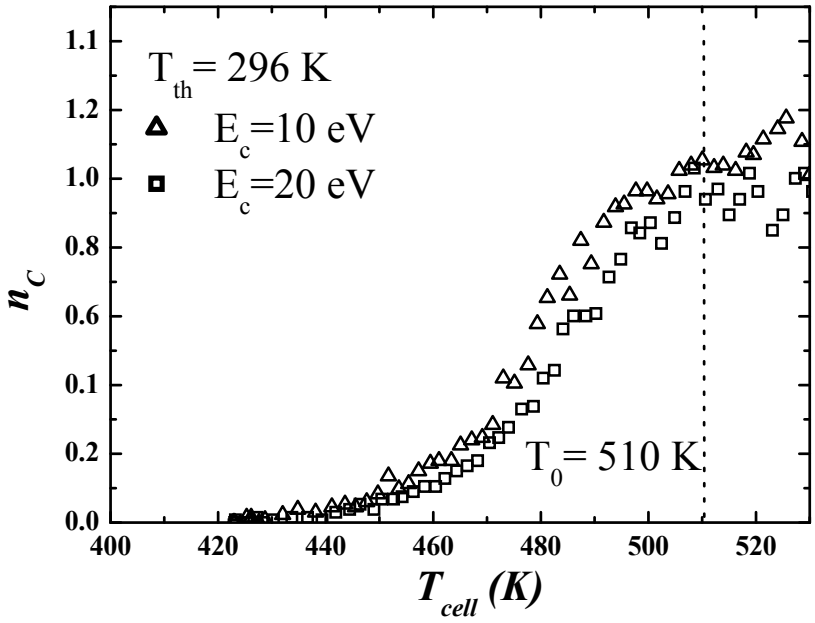


FIG. 6.8 – Courbes de saturation expérimentales pour Na_{40}^{+}. Lorsque la température de la cellule est de 510 K, le nombre de collages mesuré est n_c^* quelle que soit l'énergie cinétique entre 10 eV et 20 eV ou la température entre 200 et 300 K.

Le fait de ne pouvoir dissocier le collage de l'évaporation ne joue pas en notre faveur car c'est un taux d'évaporation que nous cherchons à déterminer. Cependant, le problème est plus simple qu'il n'y paraît, car nous n'avons pas besoin de mesurer réellement un taux d'évaporation absolu mais simplement de comparer les taux d'évaporation pour des spectres obtenus dans des conditions différentes. Cette comparaison est de plus grandement facilitée par le fait que la contribution du collage à la distribution de masse observée dépend très peu des conditions expérimentales.

En effet, si on ne considère que la possibilité de collage, la distribution de tailles à l'issue de la cellule de collision suit, en première approximation, une loi de Poisson. Cela se montre en supposant un taux de collage qui ne varie pas avec la taille. Le taux de collage par unité de temps dans la cellule est donné par :

$$\Gamma_{col} = \sigma \rho v_{rel} \tag{6.20}$$

avec $v_{rel} = \sqrt{v_{at}^2 + v_{agr}^2}$ la vitesse relative moyenne lors d'une collision agrégat-atome, σ la section efficace de collage et ρ la densité de vapeur dans la cellule. Le taux de collage après la traversée de la cellule de longueur L est donc donné par la formule suivante :

$$\lambda_{col} = \sigma \rho v_{rel} \frac{L}{v_{agr}} = \sigma \rho L \sqrt{1 + \frac{v_{at}^2}{v_{agr}^2}} \tag{6.21}$$

Il en résulte la loi de distribution suivante en fonction du nombre de collage n_c :

$$P(n_c) = \frac{\lambda_{col}^{n_c}}{n_c!} \mathrm{e}^{-\lambda_{col}} \tag{6.22}$$

En général, $v_{at} \ll v_{agr}$ pour les énergies cinétiques et la gamme de tailles considérée. La valeur de λ_{col} ne dépend donc que très peu de l'énergie cinétique des agrégats. On peut le vérifier en traçant les distributions de Poisson que l'on obtient pour des énergies cinétiques différentes de l'ordre de celles utilisées pour nos expériences (voir la figure 6.9). Pour tracer ces distributions, nous avons pris en compte la variation de section efficace avec l'énergie cinétique mise en évidence dans le chapitre 3.

Nous pouvons donc considérer en bonne approximation que la contribution du collage aux distributions de masses finales ne dépend pas de l'énergie cinétique des agrégats. Si on observe une même distribution de masses pour des énergies de collisions différentes, c'est donc que la contribution de l'évaporation est la même et que l'on a le même taux d'évaporation pour chacune des tailles présentes dans le spectre. Dans ces conditions, comparer la proportion des agrégats d'une taille donnée dans des spectres obtenus dans des conditions différentes revient à comparer leur taux d'évaporation.

6.4.2 Contribution des pertes par divergence spatiale dans la distribution de tailles observée

Avant de valider ce critère de comparaison, il faut cependant s'assurer qu'aucun autre effet ne vient perturber l'expérience. Nous avons vu au chapitre 3 que les agrégats pouvaient

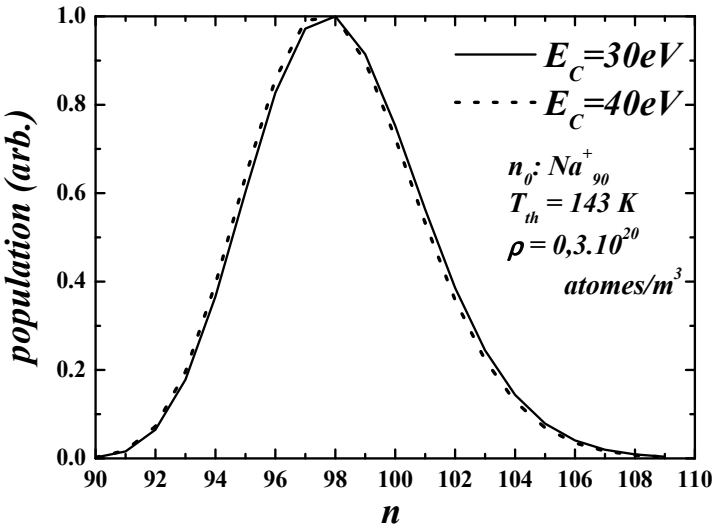


FIG. 6.9 – Distributions de tailles calculées pour Na^+_{90} lorsqu'on ne considère que le collage.

être suffisamment déviés par les collisions pour que leur trajectoire rencontre les parois de la cellule. Cet effet s'est avéré négligeable dans le cas où un agrégat subit en moyenne une collision dans la cellule, comme c'est le cas lors des mesures de sections efficaces. Cependant, pour atteindre la saturation, le nombre moyen de collisions doit être plus élevé et on peut se demander si cet effet de divergence ne risque pas de fausser la mesure du taux d'évaporation en conduisant à une sous estimation du nombre de collages. Nous avons donc cherché à estimer la perte de transmission à travers la cellule de collision en réalisant une simulation Monte-Carlo prenant en compte la déviation subie à chaque collision par un agrégat.

Nous avons fait l'hypothèse que l'extension transverse du paquet d'agrégat entrant dans la cellule est égale au diamètre du trou d'entrée et que les vecteurs vitesse des agrégats ont tous initialement leur direction selon l'axe longitudinal. La distribution d'énergie cinétique des agrégats est une gaussienne dont la largeur correspond aux mesures effectuées dans la première partie de cette thèse.

La propagation se déroule ensuite de la même façon que dans la simulation décrite au paragraphe 6.3 à ceci près que nous déterminons à chaque collision la déviation subie par l'agrégat. Pour cela nous tirons aléatoirement la norme de la vitesse selon une distribution de Maxwell-Boltzmann et l'angle θ entre les vecteurs vitesse de l'atome et de l'agrégat selon une distribution uniforme (voir la figure 6.10). Comme nous considérons seulement des collisions collantes, l'ensemble de la quantité de mouvement de l'atome est transférée à l'agrégat. Nous nous plaçons toujours dans le cas de collisions de plein fouet (à paramètre d'impact nul), ainsi le transfert de quantité de mouvement est toujours maximal. La déviation est alors donnée par la conservation de la quantité de mouvement :

$$(m_{agr} + m_{at})\overrightarrow{v}'_{agr} = m_{agr}\overrightarrow{v}_{agr} + m_{at}\overrightarrow{v}_{at} \tag{6.23}$$

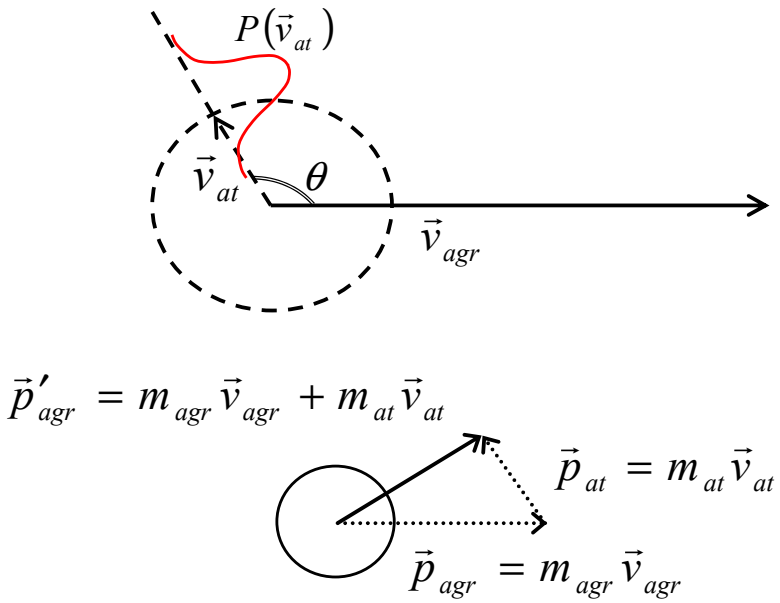


FIG. 6.10 – Déviation d'un agrégat par collision de plein fouet avec un atome. Dans la simulation, θ et la norme de la vitesse atomique sont déterminés aléatoirement (voir texte).

Pour déterminer la transmission à travers la cellule, nous comptons la proportion des agrégats dont la distance à l'axe longitudinal est inférieure au rayon du trou de sortie après leur propagation sur la longueur de la cellule.

La figure 6.11 montre l'évolution de la transmission calculée en fonction de la température dans la cellule de collision pour des agrégats de taille 20, 30 et 40 ralentis à 5 eV. Notons que la température pour laquelle on observe la saturation dans cette gamme de tailles est en général inférieure à 500 K et que nous avons l'habitude de travailler à une énergie cinétique de l'ordre de 10 eV au moins pour avoir une quantité d'ions suffisante pour les mesures. La transmission que nous avons calculée ici correspond donc à un minimum et augmente avec la taille des agrégats étudiés. Dans ces conditions, on peut considérer l'influence de ce phénomène comme négligeable sur les mesures de calorimétrie tant que la taille des agrégats étudiés est supérieure à 20.

6.5 Détermination de la capacité calorifique

Nous avons maintenant tous les ingrédients nécessaires pour mener une expérience de calorimétrie. En nous plaçant dans les conditions de saturation, nous gardons une bonne définition de l'énergie interne des agrégats tout en observant leur évaporation. Ensuite, nous avons vu que la proportion d'agrégats d'une taille n^* donnée dans le spectre de masses constitue un bon critère pour définir l'état final.

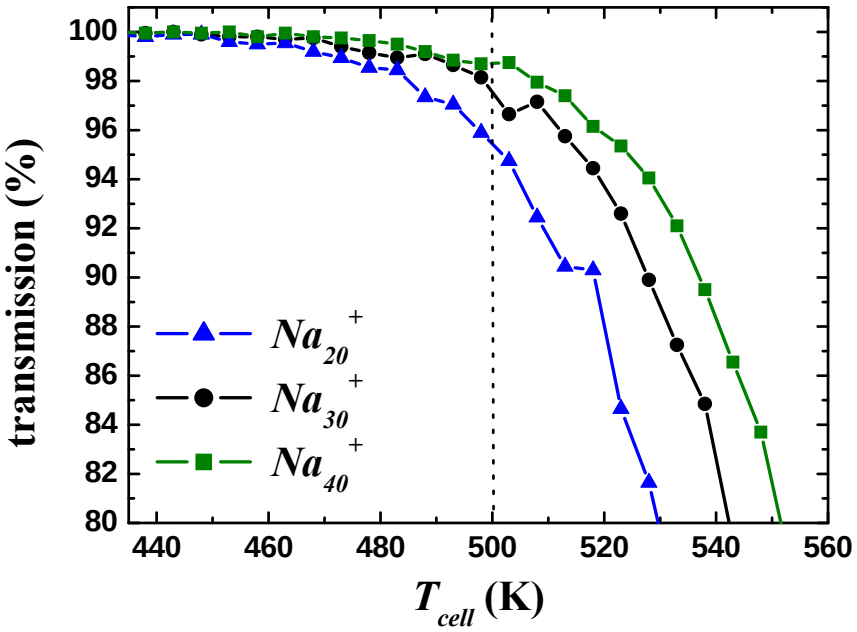


FIG. 6.11 – Évolution de la transmission calculée en fonction de la température dans la cellule de collision pour des agrégats de taille 20, 30 et 40 ralentis à 5 eV. La ligne pointillée désigne les conditions de température généralement utilisées dans cette gamme de tailles.

Nous avons été amenés à utiliser deux techniques de comparaison différentes. En effet, on peut, ou bien mesurer le taux d'évaporation pour une taille donnée, ou bien déterminer la taille pour laquelle on obtient un taux d'évaporation donné. Dans les deux cas, cela revient à identifier l'énergie finale de manière non équivoque. La plupart du temps, l'emploi de l'une ou de l'autre technique ne modifie d'ailleurs pas le résultat final de la mesure. Chacune présentant des avantages et des inconvénients, nous exposerons les deux méthodes.

6.5.1 Méthode du nombre de collages

Identification de l'état final

Une première approche pour déterminer la capacité calorifique d'un agrégat consiste à déterminer le nombre maximal n_c^* d'atomes que l'on peut coller dessus. Nous allons voir, qu'à condition d'être défini correctement, n_c^* est une mesure du taux d'évaporation des agrégats et donc de leur énergie interne finale. De plus, n_c^* donne directement l'énergie apportée lors de la phase de chauffage.

Nous définissons n_c^* comme le nombre de collages pour lequel on a un taux d'évaporation Γ_{evap} donné. Pour préciser cette définition, prenons un spectre de masses comme celui de la figure 6.12. L'enveloppe de la distribution de tailles correspondante peut être reproduite par une fonction continue comme une spline ou un polynôme de degré appro-

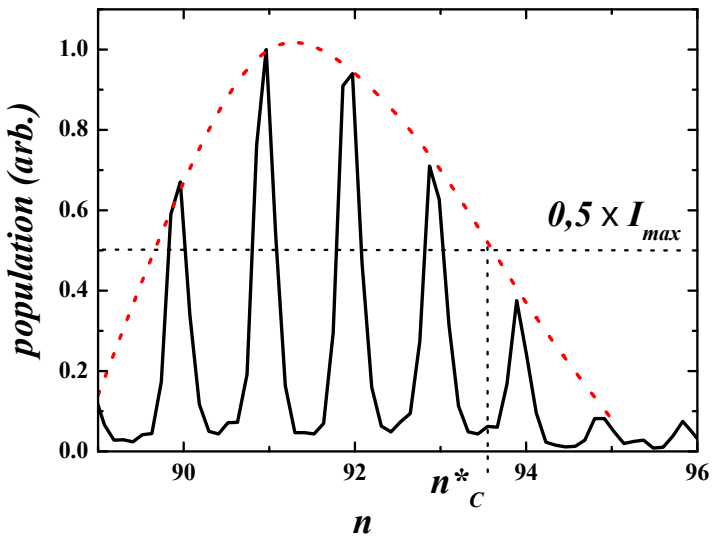


FIG. 6.12 – Définition d'un nombre de collages relié à une taux d'évaporation donné.

prié. On peut alors définir une intensité pour chaque valeur non-entière de n. Il est donc toujours possible de trouver la valeur (pas forcément entière) de n pour laquelle on a une intensité donnée. En normalisant cette intensité par rapport à l'ensemble du spectre, on peut finalement déterminer pour quelle taille effective on obtient une proportion donnée, c'est à dire un taux d'évaporation donné.

Dans la pratique, nous définissons un nombre de collages effectif qui correspond à $x\%$ du maximum du spectre observé (la plupart du temps, $x = 50$). La normalisation par rapport au maximum, permet la comparaison entre différents spectres.

La valeur de x n'a *a priori* pas d'influence sur le raisonnement précédent. Cependant, afin de minimiser l'incertitude sur la détermination de n_c^*, il convient de ne pas prendre n'importe quelle valeur. Si x est trop faible, la détermination de n_c^* s'appuie sur la mesure de l'intensité de pics très petits, le rapport signal sur bruit n'est donc pas optimal. De plus, l'enveloppe décroît à peu près comme une exponentielle, elle s'aplatit donc vers la fin ce qui ajoute à l'incertitude sur la détermination de n_c^*. On a le même type de problèmes en prenant une valeur trop importante pour x. Comme la distribution de tailles est aplatie au sommet, la mesure de n_c^* n'est pas non plus précise. Pour toutes ces raisons, nous choisissons la plupart du temps la valeur de x entre 40 et 60%.

Relation entre le nombre de collages et l'énergie apportée par chauffage

Nous venons de montrer que le nombre maximum de collages est une mesure de l'énergie interne finale des agrégats. Cependant on ne peut s'en servir pour mesurer leur capacité calorifique qu'à condition de connaître avec précision l'énergie Q apportée par les collages. Nos simulations montrent que l'énergie interne pour chaque taille reste très bien définie à condition de rester sur le plateau de saturation. Il convient cependant de

déterminer la relation entre le nombre de collage mesuré et Q.

Lorsqu'on se place à un nombre de collage n_c^* entier, Q est défini par la somme des énergies de dissociation et de l'énergie moyenne pour chaque collision :

$$Q(E_c) = \sum_{i=n_0}^{n_0+n_c^*} D_i + E_{col}(E_c, i) \tag{6.24}$$

où n_0 est la taille initiale de l'agrégat et $E_{col}(E_c, i) = \frac{i}{1+i}\left(\frac{E_c}{i} + \frac{3k_B T_{cell}}{2}\right)$ l'énergie apportée lors du $i^{\text{ème}}$ collage. L'incertitude sur Q est simplement donnée par la largeur de la distribution d'énergie interne pour la taille considéré. D'après les simulations, cette incertitude est de l'ordre de E_c/n_0.

Le cas d'un nombre de collages non entier peut sembler plus problématique. Cependant, si on suppose que la variation de l'énergie interne avec le nombre de collages est linéaire localement (voir l'équation 6.13), on peut utiliser l'équation précédente avec n_c^* non entier. Pour cela, définissons $\overline{n}_c^*$ et $\tilde{n}_c^*$ les parties entière et décimale de n_c^*. L'équation précédente dans le cas d'un nombre de collages non entier s'écrit alors :

$$Q(E_c) = \sum_{i=n_0}^{n_0+\overline{n}_c^*} D_i + E_{col}(E_c, i) + \tilde{n}_c^*(E_{col}(E_c, n_0 + \overline{n}_c^* + 1) + D_{n_0+\overline{n}_c^*+1}) \tag{6.25}$$

Détermination de la capacité calorifique – Méthode différentielle

Pour mesurer une capacité calorifique, il faut atteindre le même nombre maximal de collages n_c^* par deux chemins différents : d'une part, en thermalisant les agrégats à une température T_1 et en fixant leur énergie cinétique à E_{c1} et d'autre part à partir de la température T_2 et avec l'énergie cinétique E_{c2}.

L'expression de l'énergie finale d'un agrégat de taille initiale n_0 qui a subi n_c^* collages s'écrit de la manière suivante :

$$E_f(n_c^*) = E_0(T_{th}) + Q(E_c) \tag{6.26}$$

où $E_0(T_{th})$ est l'énergie interne initiale de l'agrégat thermalisé à la température T_{th} et $Q(E_c)$ est donné par la relation 6.25.

Pour les deux chemins considérés, on arrive à la même énergie interne finale E_f, on peut donc écrire les deux égalités suivantes :

$$\begin{aligned} E_f(n_c^*) &= E_0(T_1) + \sum_{i=n_0}^{n_0+\overline{n}_c^*} D_i + E_{col}(E_{C1}, i) + \tilde{n}_c^*(E_{col}(E_{C1}, n_0 + \overline{n}_c^* + 1) + D_{n_0+\overline{n}_c^*+1}) \\ &= E_0(T_2) + \sum_{i=n_0}^{n_0+\overline{n}_c^*} D_i + E_{col}(E_{C2,i}) + \tilde{n}_c^*(E_{col}(E_{C2}, n_0 + \overline{n}_c^* + 1) + D_{n_0+\overline{n}_c^*+1}) \end{aligned} \tag{6.27}$$

Si on fait la différence terme à terme, la contribution des énergies de dissociation D_{n_0+i} disparaît et on obtient :

$$\begin{aligned} E_0(T_2) - E_0(T_1) = \sum_{i=n_0}^{n_0+\overline{n}_c^*} \left(E_{col}(E_{C2}, i) - E_{col}(E_{C1}, i)\right) \\ +\tilde{n}_c^* \left(E_{col}(E_{C2}, n_0 + \overline{n}_c^* + 1) - E_{col}(E_{C1}, n_0 + \overline{n}_c^* + 1)\right) \end{aligned} \tag{6.28}$$

Cette expression relie l'énergie interne initiale de l'agrégat étudié à sa température. On peut donc en déduire la valeur de sa capacité calorifique à la température moyenne $T = \frac{T_1+T_2}{2}$:

$$C(T) = \frac{E_0(T_2) - E_0(T_1)}{T_2 - T_1} \tag{6.29}$$

En explicitant le terme de droite en fonction des paramètres expérimentaux on obtient :

$$\begin{aligned} C(T) = \frac{1}{T_2 - T_1} \sum_{i=n_0}^{n_0+\overline{n}_c^*} \frac{E_{C2} - E_{C1}}{i+1} \\ +\tilde{n}_c^* \frac{E_{C2} - E_{C1}}{n_0 + \overline{n}_c^* + 1} \end{aligned} \tag{6.30}$$

Le nombre de collages est toujours très petit devant la taille initiale n_0 des agrégats, par exemple n_c^* ne dépasse pas 3 pour Na_{50}^+. Le terme $\frac{E_{C2}-E_{C1}}{i+1}$ peut donc être considéré comme constant en bonne approximation sur la gamme $[n_0, n_0 + n_c^*]$. L'erreur relative commise dans le cas de Na_{50}^+ n'excède alors pas 6% et diminue lorsque la taille augmente. Sous cette approximation, l'expression de la capacité calorifique est très simple :

$$C(T) = \frac{n_c^* \Delta E_c}{T_2 - T_1} \tag{6.31}$$

où $T = \frac{T_1+T_2}{2}$ et $\Delta E_c = \frac{E_{C2}-E_{C1}}{n_0+1}$.

Toutes les grandeurs qui interviennent dans l'expression de la capacité calorifique sont mesurées expérimentalement. Grâce à son caractère différentiel, cette méthode ne fait donc appel à aucun paramètre, en particulier, aucune hypothèse n'est faite sur la valeur des énergies de dissociation.

En réalisant le même type d'expérience pour des valeurs différentes de T, on peut déterminer la variation de la capacité calorifique d'un agrégat en fonction de la température et ainsi caractériser complètrement la fusion.

L'exemple de Na_{110}^+ – La justification de la validité de cette méthode de mesure n'est pas très directe, cependant la simplicité de sa mise en œuvre fait oublier cette étape douloureuse. Prenons l'exemple de Na_{110}^+ pour illustrer cela. Si on trace la valeur de n_c^* en fonction de la température initiale T_{th}, pour deux énergies cinétiques différentes, on obtient les courbes de la figure 6.13. On peut lisser ces courbes à l'aide par exemple d'un polynôme pour éliminer les fluctuations statistiques de n_c^*.

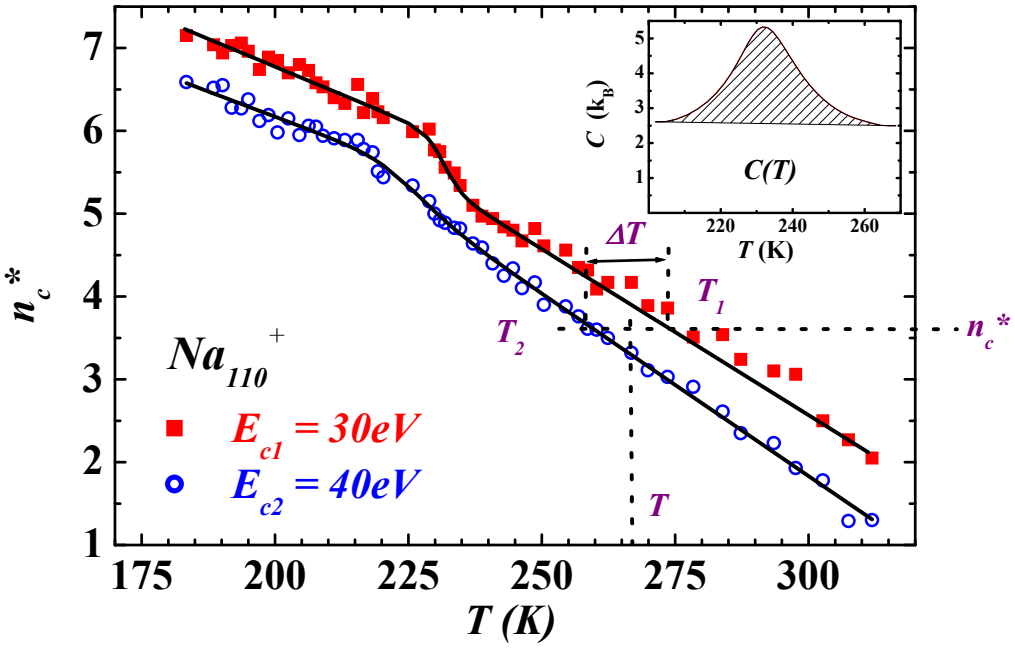


FIG. 6.13 – Exemple de détermination de capacité calorifique en mesurant le nombre maximum de collages pour Na_{110}^+.

En traçant une ligne verticale sur ce graphe, on détermine les deux températures initiales T_1 et T_2 qui donnent le même nombre de collages n_c^*, donc la même énergie finale, pour les deux énergies de collision E_{c1} et E_{c2} considérées. Il suffit ensuite d'appliquer la formule 6.31 pour obtenir la valeur de la capacité calorifique à la température moyenne $T = (T_1 + T_2)/2$. En répétant l'opération pour différentes valeurs de n_c^* il est possible de construire point par point la courbe $C(T)$ (en insert dans la figure 6.13).

La courbe calorifique permet ensuite de caractériser une éventuelle transition de phase. La présence d'un pic témoigne de l'existence d'une transition de phase du premier ordre. Nous définissons la température de transition T_{fus} comme la position du maximum de ce pic. La chaleur latente L correspondante est donnée par l'intégrale sous le pic (hachurée sur la figure). L est seulement l'énergie correspondant à la transition de phase. Nous retirons donc de l'intégrale une contribution correspondant à une extrapolation linéaire de la capacité calorifique en l'absence du pic.

Détermination de la capacité calorifique – Méthode non-différentielle

Lorsqu'on regarde la courbe du nombre de collages en fonction de la température pour Na_{110}^+ on remarque que celle-ci présente une inflexion au niveau de la température de fusion tandis qu'elle est quasi-linéaire partout ailleurs. Il est donc tentant de chercher une analogie entre ce type de courbes et une courbe calorifique représentant l'énergie interne de l'agrégat en fonction de sa température, ce qui revient à faire correspondre le nombre

de collages observés à une énergie interne.

Il suffit pour cela d'utiliser l'équation 6.26 qui donne l'énergie interne d'un agrégat après n_c^* collages. En supposant que l'énergie de liaison D ne varie pas d'une taille à l'autre, on obtient une relation linéaire entre le nombre de collages n_c^* et l'énergie interne de l'agrégat à une constante additive ϵ_0 près :

$$E_0(n_c^*) = \epsilon_0 - n_c^*(\delta E + D) \tag{6.32}$$

où δE est l'énergie de collision moyenne lors d'un collage.

On peut alors tracer l'évolution de l'énergie interne de l'agrégat en fonction de sa température. La figure 6.14 montre un exemple d'application de cette méthode à Na^+_{110}, nous n'avons ici considéré que la courbe correspondant à une énergie cinétique de 30 eV.

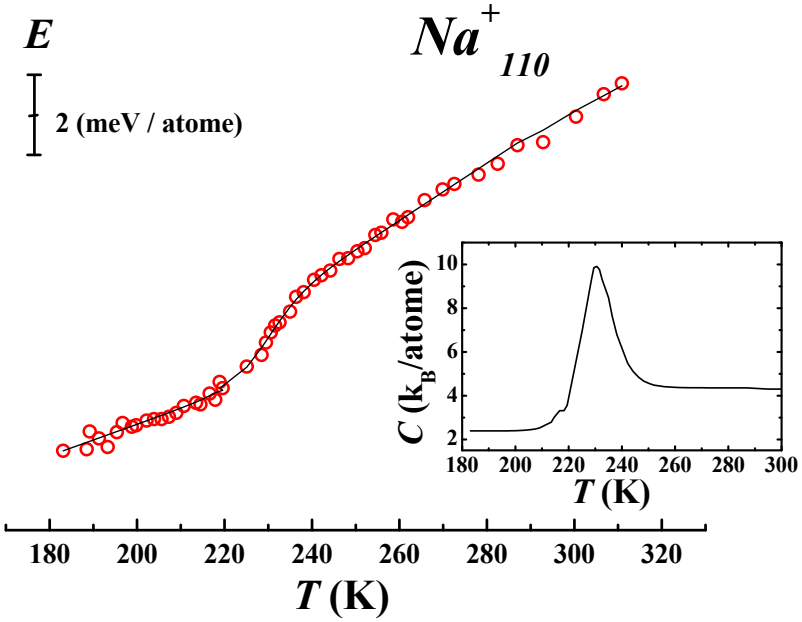


FIG. 6.14 – Courbe calorifique déduite du nombre de collages observés en fonction de la température de l'agrégat Na^+_{110}. En médaillon, nous avons représenté la dérivée de cette courbe qui donne la capacité calorifique.

Le fait que l'échelle en énergie ne soit que relative n'empêche pas de déterminer la température de fusion ou la chaleur latente. Il suffit de dériver cette courbe pour obtenir la variation de la capacité calorifique en fonction de la température et de procéder ensuite comme décrit plus haut pour déterminer T_{fus} et L.

Limitations – Le contre-exemple de Na^+_{41}

Les deux méthodes que nous venons de décrire sont très simples à utiliser mais ne sont pas applicables dans tous les cas. En effet, lorsque n^* correspond à une taille magique ou

est la taille immédiatement supérieure à une taille magique, le nombre de collages n'évolue plus linéairement avec la température, comme illustré dans le cas de Na_{41}^+ sur la figure 6.15. Nous allons voir que cela marque la limite de l'utilisation du nombre de collages comme critère de comparaison entre les spectres et de la validité de la méthode non différentielle.

Limitations de la méthode non-différentielle – Le problème posé dans le cas de la méthode non-différentielle et évident et la rend inapplicable. En effet, cette méthode repose sur le même type d'approximation que la méthode de Schmidt *et coll.*, c'est à dire l'hypothèse que les énergies de dissociation varient peu d'une taille à l'autre, elle souffre donc des mêmes limitations. Au voisinage de nombres magiques, la relation entre nombre de collages et énergie interne n'est plus linéaire et les courbes obtenues ne sont donc plus assimilables à des courbes caloriques.

Néanmoins, on distingue toujours une inflexion dans les courbes de la figure 6.15, on pourrait donc être tenté de les utiliser pour déterminer au moins la température de fusion. Mais cette démarche peut s'avérer dangereuse car le résultat final est susceptible de dépendre fortement de la définition de n_c^*. La figure 6.15 représente deux exemples dans lesquels le nombre de collages a été défini différemment. Sur le graphe **(a)**, n_c^* est défini à 60% du maximum de l'enveloppe alors que le critère pris en compte pour tracer le graphe **(b)** est 40%.

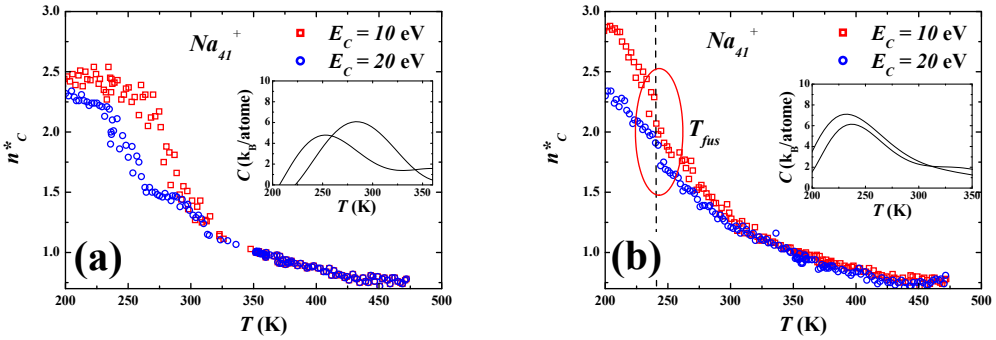


FIG. 6.15 – Nombre de collages observés en fonction de la température de l'agrégat Na_{41}^+.

Dans les deux cas, le nombre de collage ne varie pas linéairement avec la température. Ce comportement est simplement dû au fait que Na_{41}^+ est beaucoup plus stable que les tailles voisines (Na_{41}^+ correspond à 40 électrons qui est un nombre magique dans le modèle du jellium [62]). Nous allons voir, que dans ces conditions, l'utilisation d'une méthode non différentielle est très dangereuse.

Sur le graphe **(a)**, les deux courbes prises pour des énergies de collision différentes présentent chacune une marche bien marquée mais pas pour la même température. En traitant chacune de ces courbes séparément comme nous l'avons fait plus haut pour Na_{110}^+, nous trouverions donc, dans chaque cas, une température de fusion différente dont aucune ne correspond à la température que nous avons pu mesurer par ailleurs (voir plus loin). Si on prend maintenant les deux courbes du graphe **(b)**, qui correspondent à une définition différente de n_c^*, on ne voit même plus de marche nette et on peut être tenté de conclure que

la transition s'étend sur une gammme très large. Cependant, on distingue une transition beaucoup plus ténue (entourée sur le graphe) qui cette fois se produit pour chaque courbe à la même température. Chacune des deux courbes prises séparément donne donc la même température de fusion qui correspond avec celle mesurée par une méthode différentielle. En n'utilisant qu'une seule des deux courbes, nous ne pourrions pas déterminer quel traitement est le plus valable entre les différents cas considérés. Au voisinage des nombres magiques, l'usage d'une méthode différentielle est donc incontournable.

Limitations de la méthode différentielle – En soi, le comportement non-linéaire de n_c^* ne pose pas de problème pour la méthode différentielle qui s'affranchit des énergies de liaison. Cependant, il se peut qu'une grande différence de stabilité entre deux tailles consécutives se traduise par une sorte de plateau du nombre de collages qui devient alors sensiblement le même pour les deux énergies considérées. C'est le cas pour cas pour Na_{41}^+ (voir la figure 6.15). Le nombre de collages n'est alors plus un bon critère de comparaison des énergies finales. Dans ce cas, il faut utiliser une méthode différente basée sur la mesure du taux d'évaporation pour une taille donnée.

6.5.2 Méthode à taille fixée

La deuxième approche que nous avons envisagée est de choisir un nombre entier de collages n_c^* et de comparer pour chaque spectre la surface du pic de la taille n^* correspondante. Pour pouvoir comparer les spectres entre eux, nous commençons par les normaliser par rapport à leur surface. Nous notons $I_n(E_c, T)$ l'intensité normalisée du pic correspondant à la taille n dans le spectre pris pour une température de thermalisation T et une énergie cinétique E_c. Pour mesurer la capacité calorifique, il faut trouver deux couples température-énergie cinétique conduisant à la même énergie finale, c'est à dire ici à l'égalité entre les I_n. Nous prenons donc comme référence l'intensité $I_n^*(E_{c1}, T_1)$ du pic correspondant à la taille n^* que nous avons choisie. En traçant la différence $\Delta I = I_n^*(E_{c1}, T_1) - I_n^*(E_{c2}, T)$, on peut déterminer la température T_2 telle que l'énergie finale des agrégats de taille n^* est la même lorsqu'ils sont thermalisés à une température T_1 et que leur énergie cinétique est E_{c1}, et lorsque leur température initiale est T_2 et leur énergie cinétique est E_{c2}. Nous avons représenté ΔI en fonction de la température pour Na_{41}^+ sur la figure 6.16. La taille prise comme référence est ici $n^* = 43$ soit $n_c^* = 2$ collages. La température de référence est $T_1 = 219$ K et les deux énergies considérées sont $E_{c1} = 20$ eV et $E_{c2} = 10$ eV. La courbe passe par 0 lorsque la température est égale à une valeur $T_2 = 248$ K. La capacité calorifique correspondante est donnée par la formule 6.31 toujours valable lorsque n_c^* est entier :

$$C(T) = \frac{n_c^* \Delta E_c}{T_2 - T_1}$$

où $T = \frac{T_1+T_2}{2}$ et $\Delta E_c = \frac{E_{C2}-E_{C1}}{n_0+1}$. Dans notre exemple, $C(235\text{ K})$=4,6 k_B/atome.

L'opération doit être répétée pour chaque valeur disponible de T_1 afin de tracer l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température des agrégats (voir la figure 6.17). On procède ensuite de la même façon que dans la méthode du nombre de collages pour déterminer T_{fus} et L.

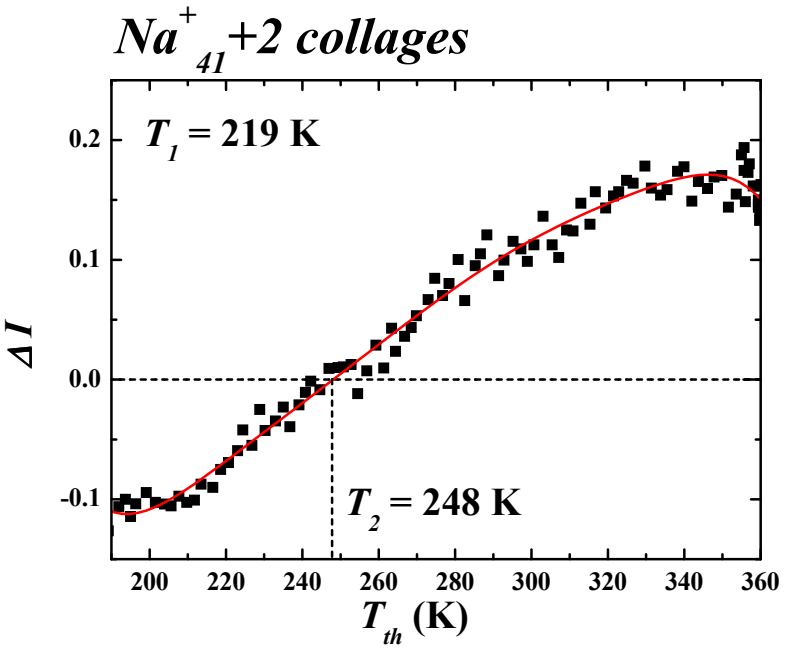


FIG. 6.16 – Différence d'intensité entre les pics de Na^+_{43} issus de Na^+_{41}. Le pic de référence est issu de Na^+_{41} ralenti à 20 eV et thermalisé à 119 K (voir le texte).

Comme la précédente, cette méthode est différentielle et ne dépend pas des énergies de collision. Cependant, sa mise en œuvre est un peu plus lourde. De plus, la courbe obtenue pour la capacité calorifique est souvent un peu bruitée en raison des fluctuations statistiques de l'intensité des pics.

Lorsque c'est possible, nous vérifions que l'utilisation de l'une ou l'autre des méthodes décrites plus haut conduit aux mêmes valeurs de T_{fus} et de L. En règle générale, la détermination de la température de fusion se fait sans ambiguïté. On peut ainsi fixer l'erreur sur la valeur de T_{fus} à plus ou moins 2 K. Il est plus difficile de donner une barre d'erreur pour la chaleur latente, car sa valeur est très sensible à la forme de la courbe obtenue. Ceci dit, pour les agrégats comptant plus de 100 atomes, et plus généralement pour ceux qui ont la plus forte chaleur latente, on peut estimer que l'erreur sur les mesures ne dépasse pas 20% en comparant les différentes méthodes que nous avons présentées.

6.5.3 Rôle des collisions inélastiques

Jusqu'à présent, nous avons considéré que toutes les collisions se produisant à l'intérieur de la cellule se traduisaient par un collage. Or, on peut imaginer qu'il se produit également des collisions non collantes comme nous l'avons suggéré dans le chapitre 4. Pour que ces collisions aient un effet sur les mesures de calorimétrie, il faut qu'elles modifient l'énergie interne des agrégats, nous ne nous intéresserons donc qu'aux collisions inélastiques.

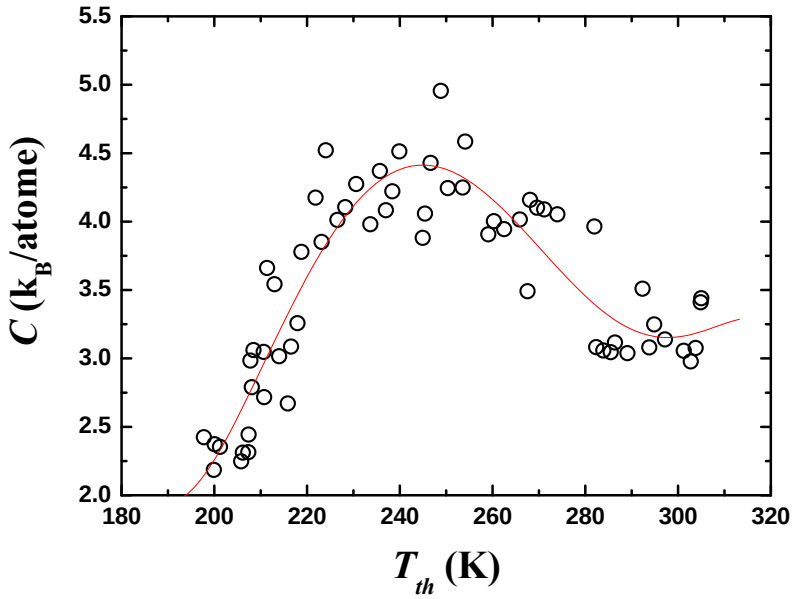


FIG. 6.17 – Capacité calorifique déduite de la mesure du taux d'évaporation en fonction de la température de l'agrégat Na_{41}^{+}.

Une partie de ces collisions est déjà prise en compte dans le raisonnement précédent, ce sont les collages suivis d'une évaporation rapide. Par conséquent, les seules collisions inélastiques que nous n'avons pas considérées sont non réactives. Ce type de collision ne peut donc se produire que dans le cas de paramètres d'impact élevés, ce qui limite leur effet sur l'énergie interne des agrégats. Cela est d'ailleurs corroboré par le fait que les simulations reproduisent très bien la valeur de n_c^* sans devoir faire appel à des collisions non collantes.

On peut néanmoins tenter d'estimer comment ce type de collisions peut perturber nos mesures de calorimétrie. Il faut pour cela revenir à l'expression qui donne l'énergie interne en fonction du nombre de collisions collantes dans la cellule. Il paraît légitime de supposer que le nombre de collisions non réactives est proportionnel au nombre des collisions réactives. L'énergie interne d'un agrégat qui a subi n_c^* collages s'écrit par conséquent sous la forme générale suivante :

$$E_f(n_c) = E_0(T_{th}) + n_c^* \alpha\delta + \Delta E(E_c) \tag{6.33}$$

avec α est un coefficient positif et δ l'énergie apportée lors d'une collision inélastique. Nous supposerons que δ ne dépend pas de la taille de l'agrégat ni de son énergie interne, et qu'il est proportionnel à l'énergie de collision : $\delta = \alpha E_{col}$.

Si on refait le raisonnement mené dans le paragraphe précedent, on aboutit à une nouvelle expression de la capacité calorifique qui tient maintenant compte des collisions inélastiques :

$$C(T) = \frac{n_c^* \left(\Delta E_c + \alpha E_{col}\right)}{T_2 - T_1} \tag{6.34}$$

où $T = \frac{T_1+T_2}{2}$ et $\Delta E_c = \frac{E_{C2}-E_{C1}}{n_0+1}$.

D'après cette expression, l'effet des collisions inélastiques contribue à ajouter une contribution quasi-constante à la capacité calorifique mesurée et éventuellement à déformer légèrement le pic correspondant à la transition de phase. Cela ne modifie donc que très légèrement la valeur de la chaleur latente et pratiquement pas celle de la température de fusion. Comme il est très difficile d'estimer α et que l'effet est, de toutes façons très faible, nous avons pris le parti de négliger cette contribution.

6.6 Résultats expérimentaux

La figure 6.18 présente les températures et les chaleurs latentes de fusion que nous avons mesurées pour de petits agrégats libres de sodium Na_n^+, n étant compris entre 30 et 140 atomes. Nos résultats sont représentés par les carrés. Nous avons représenté sur le même graphe (cercles) les mesures réalisées par Schmidt *et coll.* provenant de la référence [11].

L'accord entre les deux séries de mesures est tout à fait satisfaisant. En particulier, nous retrouvons bien les mêmes variations en fonction de la taille aussi bien pour les températures que pour les chaleurs latentes de fusion. En raison de cet accord, nous n'avons pas jugé utile de mener une étude plus systématique dans la gamme de taille déjà explorée par Schmidt *et coll.*.

Nous avons donc concentré nos efforts sur les petits agrégats comptant moins de 100 atomes pour lesquels peu de résultats étaient disponibles. Cette étude est d'autant plus intéressante qu'elle pose la question de la taille limite pour laquelle la transition solide-liquide a un sens. Dans de précédent travaux, Schmidt *et coll.* montrent une courbe calorifique pour Na_{41}^+ qui suggère une transition extrêmement large et très peu marquée, si bien qu'il est impossible d'en déduire une température de fusion [56]. Nos résultats sont ici en désaccord. En effet, nous avons pu détecter des transitions de phases pour des agrégats plus petits jusqu'à 30 atomes, et la transition observée pour Na_{41}^+ ne présente aucune particularité, comme nous le discuterons dans le chapitre suivant. Comme nous l'avons discuté plus haut, notre méthode semble intrinsèquement plus adaptée pour les petits agrégats que la méthode utilisée par M.Schmidt *et coll.*, car elle ne repose sur aucune approximation concernant les énergies de dissociation. En effet, on ne peut considérer que celles-ci soient constantes au voisinage de tailles magiques telles que 41 [5].

En ce qui concerne la dépendance en taille, le comportement très irrégulier déjà observé pour des agrégats de plus d'une centaine d'atomes semble se poursuivre pour les petits agrégats. Ainsi, l'amplitude de la variation des températures de fusion entre Na_{45}^+ et Na_{30}^+ est du même ordre que ce que l'on observe entre Na_{90}^+ et Na_{55}^+. D'après [11], ces variations en fonction de la taille sont liées principalement à la structure géométrique des agrégats. Leur structure électronique ne semble pas influencer la fusion de manière significative. Nos résultats sont en accord avec ces conclusions dans la mesure où nous confirmons la présence d'un pic assez marqué de la chaleur latente et de la température de fusion autour de Na_{55}^+. Cet agrégat est connu pour avoir une structure particulièrement stable en icosaèdre régulier, comme Na_{147}^+. En revanche, aucune structure particulière n'apparaît au voisinage de tailles correspondant à une fermeture de couche électronique comme Na_{93}^+ ou Na_{41}^+.

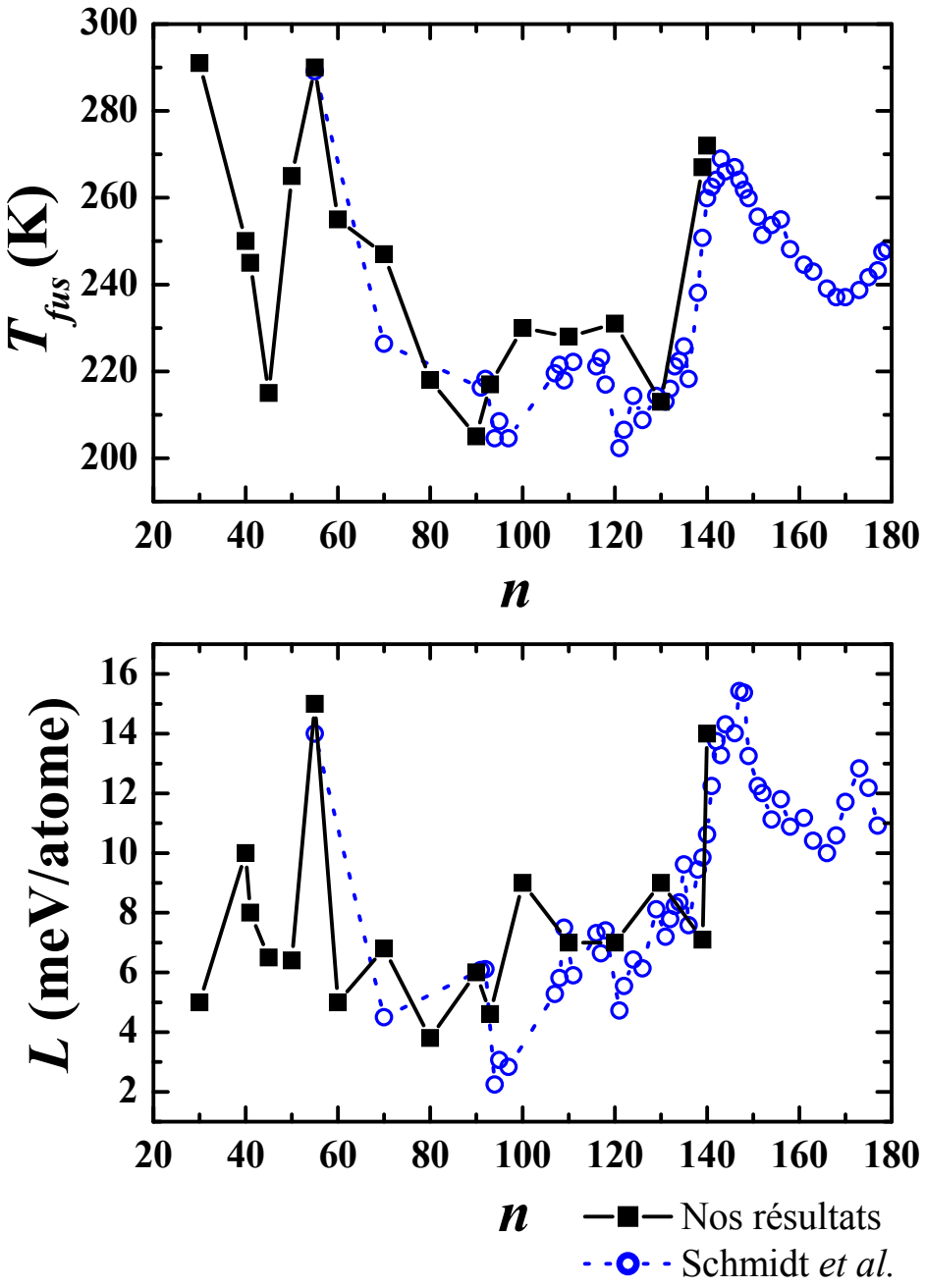


FIG. 6.18 – Températures et chaleurs latentes de fusion mesurées expérimentalement pour des agrégats de sodium Na_n^+. Nos mesures (carrés) sont comparées à celles de la référence [11] (cercles).

L'ensemble des résultats de M.Schmidt *et coll.* met en évidence une corrélation systématique entre l'évolution avec la taille des températures de fusion et des chaleurs latentes. Pour être plus précis, on note un décalage de quelques masses pour la position des maxima autour de certaines tailles. Ainsi, on relève un maximum de la température de fusion à la taille 146 alors que le maximum correspondant pour la chaleur latente se trouve à la taille 147. Nous n'avons pas un nombre suffisant de mesures pour mettre en évidence ce type de décalage, mais nos résultats confirment la corrélation générale entre les deux grandeurs mesurées.

Nous devons cependant relever une exception : Na_{30}^{+}. Alors que sa chaleur latente de fusion est inférieure à celle de Na_{40}^{+}, il fond à une température plus élevée. Nous n'avons pas d'explication à cette différence de comportement qui constitue pour l'instant un cas unique. Dans les différentes simulations numériques menées sur les petits agrégats, Na_{30}^{+} n'a fait l'objet d'aucune étude particulière. Cependant des calculs de dynamique moléculaire suggèrent que la fusion des agrégats neutres dans cette gamme de tailles s'étend sur une large bande de températures (entre 30 et 200 K pour Na_{30}) [63]. Dans ce cas, la fusion de surface jouerait un rôle prépondérant et débuterait dès 30 K. Nous y reviendrons dans le chapitre 7.

6.7 Bilan sur la méthode

Nous avons montré que la mise à profit de réactions de collage pour chauffer les agrégats constituait une alternative tout à fait intéressante aux méthodes classiques basées sur l'absorbtion de photons ou les collisions avec un gaz rare. La technique de calorimétrie qui en découle s'avère d'une précision tout à fait comparable aux précédentes. Les premières mesures de chaleurs latentes et de températures de fusion réalisées sur des agrégats de sodium sont en très bon accord avec les résultats précédents qui ont même pu être complétés. Cela nous a permis de valider notre méthode de mesure et d'en fixer les limites. Le principal intérêt de cette nouvelle méthode est que son champ d'application n'est *a priori* pas limité aux agrégats métalliques.

Chapitre 7

Modélisation des transitions de phase

Les mesures de calorimétrie que nous avons effectuées sur des agrégats de sodium confirment la variation non monotone des températures et des chaleurs latentes de fusion déjà observées pour les petits agrégats. Ce comportement s'écarte significativement des prévisions des modèles capillaires dont l'architecture, basée sur la notion de tension de surface, s'effondre complètement dans le domaine de taille des agrégats. Cependant, aucun autre modèle ne prend le relais. Seules quelques simulations numériques parviennent à reproduire les résultats expérimentaux mais seulement dans le cas du sodium [64, 11]. Et les nombreux désaccords entre les différents calculs limitent fortement leur pouvoir prédictif [55].

Nous n'avons pas ici l'intention d'ajouter notre contribution aux nombreuses simulations existantes. Notre but est d'essayer de reproduire, au moins qualitativement, les résultats expérimentaux afin de les relier à quelques paramètres simples. Dans le cadre de notre modèle, nous donnons une explication physique relativement cohérente au problème de la corrélation entre les variations d'énergie et d'entropie lors de la fusion [56, 12].

7.1 Modèle à deux niveaux

Le modèle que nous proposons est l'un des plus simples que l'on puisse imaginer pour tenter de reproduire le phénomène de fusion. Nous reprenons en fait, en la modifiant un peu, l'idée de M. Bixton et J. Jortner d'un modèle à deux niveaux pour la transition solide-liquide [65]. Une vue schématique du modèle est donnée sur la figure 7.1.

Nous représentons la phase solide par modèle d'Einstein. Pour un agrégat de taille n, nous considérons donc un système de $q = 3n - 6$ oscillateurs harmoniques indépendants tous de même fréquence ω_s.

À l'état liquide, les atomes de l'agrégat ne sont plus confinés autour de leur position d'équilibre. De nombreuses configurations différentes sont alors accessibles. D'autre part, on peut s'attendre à ce que les modes de vibration des noyaux deviennent plus « mous » que pour le solide. Nous décrivons donc l'état liquide en utilisant un modèle d'Einstein dont la fréquence moyenne est $\omega_l < \omega_s$. ω_l représente la fréquence de vibration moyenne du liquide, nous le définissons comme la moyenne géométrique des différents modes de vibration. Cette description s'inspire de la notion de « liquide d'Einstein » déjà évoquée

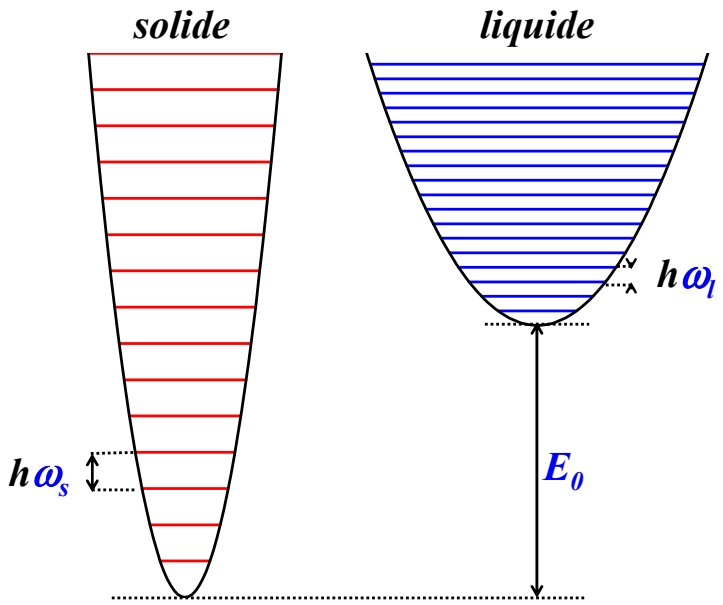


FIG. 7.1 – Modèle à deux niveaux pour la fusion des agrégat.

par N. Mott et W. Gurney [66] puis reprise par Bixton et Jorner.

Nous avons pris en compte les différentes configurations accessibles pour le liquide en nous appuyant sur la notion d'« états inhérents », introduite par F. Stillinger et T. Weber [67, 68], et sur l'approximation de superposition qui consiste à séparer les contributions vibrationnelle et configurationnelle à l'entropie du liquide [68]. La contribution configurationnelle provient à la fois du nombre de minima locaux dans la surface d'énergie accessible à l'état liquide et de leur symétrie. Sa prise en compte reviendrait donc à ajouter une dégénérescence g_l pour l'état liquide. Cependant, nous avons choisi de ne pas considérer cette contribution pour nous intéresser seulement à la contribution vibrationnelle. Dans la suite, nous prenons donc $g_l = 1$.

Le dernier paramètre que nous introduisons est la différence d'énergie entre les niveaux liquide et solide que nous notons E_0. Finalement, notre modèle comporte 3 paramètres :

- la fréquence de vibration du solide, ω_s,
- la fréquence de vibration du liquide, ω_l,
- la différence d'énergie E_0 entre les niveaux solide et liquide.

Pour voir comment ces paramètres interviennent sur la transition de phase, nous devons maintenant utiliser la physique statistique.

7.2 Traitement dans l'ensemble microcanonique

Le cadre le plus naturel pour décrire un agrégat libre d'énergie interne E fixée est l'ensemble microcanonique. Une grandeur essentielle est alors le nombre Ω d'états accessibles à l'énergie E considérée. Nous définissons Ω_s et Ω_l le nombre d'états accessibles respectivement pour le solide et pour le liquide. Ainsi $\Omega = \Omega_l + \Omega_s$.

7.2.1 Calcul du nombre d'états accessibles pour un oscillateur harmonique quantique

Prenons l'état solide. Ω_s correspond au nombre de possibilités de répartir l'énergie E sur q oscillateurs indépendants, sachant que le quantum d'énergie est $\hbar\omega_s$. Ce calcul est détaillé dans la référence [69]. Le résultat est donné par :

$$\Omega_s = \frac{\prod_{j=1}^{q-1}(E + j\hbar\omega_s)}{(q-1)!(\hbar\omega_s)^{q-1}} \tag{7.1}$$

De la même façon, le nombre de configurations accessibles pour le liquide s'écrit sous la forme :

$$\Omega_l = \theta(E - qE_0)\frac{\prod_{j=1}^{q-1}(E - qE_0 + j\hbar\omega_l)}{(q-1)!(\hbar\omega_l)^{q-1}} \tag{7.2}$$

où $\theta(x) = 0$ si $x < 0$ et 1 sinon.

L'entropie du système pour l'énergie E est par définition $S = -k_B \ln(\Omega)$, elle s'écrit donc sous la forme suivante :

$$S(E) = -k_B \ln(\Omega_l + \Omega_s) \tag{7.3}$$

7.2.2 Transition de phase

La température T correspondant à une énergie donnée est par définition :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \tag{7.4}$$

Si on trace la variation de l'entropie d'un agrégat en fonction de son énergie, on obtient une courbe semblable à celle de la figure 7.2**(a)**. La dérivée de cette courbe représente, d'après ce que nous venons de dire, l'inverse de la température pour l'énergie considérée. Nous avons représenté la variation de cette température en fonction de E, c'est à dire la courbe calorifique, sur la figure 7.2**(b)**.

Lorsque l'énergie augmente, la dérivée de la courbe diminue dans un premier temps, donc la température augmente. À la température de fusion T_{fus} , la tangente est la même pour deux énergies différentes. Pour la même température T_{fus}, le système a donc accès à deux configurations différentes : une configuration à faible énergie et faible entropie qui correspond à l'état solide et une autre à haute énergie et à haute entropie qui correspond au liquide. La courbe **(a)** est très utile car elle met en évidence à la fois la température T_{fus}, la chaleur latente L et la variation d'entropie ΔS lors de la fusion.

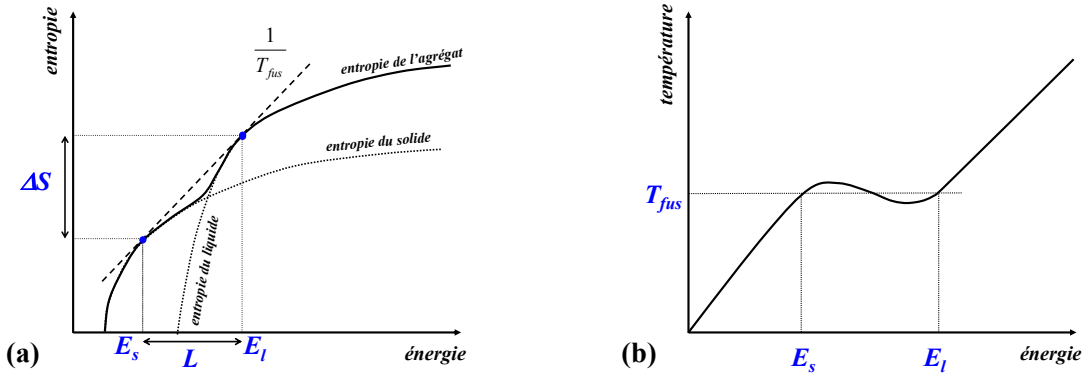


FIG. 7.2 – Entropie **(a)** et courbe calorifique **(b)** microcanoniques dans notre modèle.

7.3 Traitement dans l'ensemble canonique

Dans notre cas, c'est la température et non l'énergie interne qui est fixée. La courbe calorifique que nous mesurons est donc la courbe canonique. Nous allons voir qu'on peut déterminer analytiquement l'expression de la fonction de partition $Z(T)$, qui donne ensuite accès à toutes les grandeurs thermodynamiques. Par définition :

$$Z = \sum_{\{c_i\}} \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{k_B T}} \tag{7.5}$$

Dans notre modèle, $\{c_i\}$ signifie l'ensemble des états d'énergie E_i, solides et liquides. On peut donc écrire la fonction de partition totale comme la somme des fonctions de partitions pour les états solide et liquide :

$$Z = Z_s(T) + Z_l(T) \tag{7.6}$$

où $Z_s(T)$ et $Z_l(T)$ sont respectivement les fonctions de partitions du solide et du liquide.

Dans le modèle d'Einstein que nous avons adopté, chacune de ces fonctions décrit un ensemble de q oscillateurs harmoniques indépendants. Elles s'écrivent donc comme le produit des fonctions de partitions des oscillateurs individuels. Comme ceux-ci sont tous de même fréquence, leur fonction de partition est la même : $z_l(T)$ pour le liquide et $z_s(T)$ pour le solide. Finalement, il suffit de calculer ces fonctions de partitions individuelles pour décrire complètement le système car $Z_s(T) = z_s(T)^q$ et $Z_l(T) = z_l(T)^q$, donc :

$$Z(T) = z_s(T)^q + z_l(T)^q \tag{7.7}$$

Expression des grandeurs thermodynamiques

Pour l'état solide, l'énergie de chacun des états accessibles est de la forme $E_j^s = \hbar\omega_s\left(j+\frac{1}{2}\right)$. La fonction de partition s'écrit donc sous la forme suivante :

$$z_s(T) = \sum_{j=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_s}{k_B T}} \tag{7.8}$$

$$= \frac{1}{2\sinh\left(\beta\epsilon_s\right)} \tag{7.9}$$

avec $\beta = 1/k_B T$ et $\epsilon_s = \hbar\omega_s/2$.

Pour l'état liquide, il faut faire intervenir le décalage en énergie E_0. Les énergies accessibles s'écrivent donc comme $E_j^l = \hbar\omega_l\left(j+\frac{1}{2}\right) + E_0$. La fonction de partition s'écrit donc :

$$z_l(T) = \mathrm{e}^{\frac{-E_0}{k_B T}} \sum_{j=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_l}{k_B T}} \tag{7.10}$$

$$= \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_0}}{2\sinh\left(\beta\epsilon_l\right)} \tag{7.11}$$

avec $\epsilon_l = \hbar\omega_l/2$.

Nous pouvons maintenant écrire la fonction de partition pour l'ensemble du système :

$$Z(T) = \left(2\sinh\left(\beta\epsilon_s\right)\right)^{-q} + \mathrm{e}^{-q\beta E_0}\left(2\sinh\left(\beta\epsilon_l\right)\right)^{-q} \tag{7.12}$$

À partir de cette expression, nous avons accès à toutes les grandeurs thermodynamiques qui nous intéressent. En premier lieu, l'énergie interne moyenne du système, $\langle E\rangle$, est donnée par le relation suivante :

$$\langle E\rangle = \frac{k_B T^2}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T} \tag{7.13}$$

$$= \epsilon_s \frac{\coth\left(\beta\epsilon_s\right)}{1+\mathrm{e}^{-\mathrm{q}\beta\mathrm{E}_0}\left(\frac{\sinh(\beta\epsilon_\mathrm{s})}{\sinh(\beta\epsilon_\mathrm{l})}\right)^{\mathrm{q}}} + \epsilon_l \frac{\coth\left(\beta\epsilon_l\right)}{1+\mathrm{e}^{\mathrm{q}\beta\mathrm{E}_0}\left(\frac{\sinh(\beta\epsilon_\mathrm{l})}{\sinh(\beta\epsilon_\mathrm{s})}\right)^{\mathrm{q}}} + \frac{E_0}{1+\mathrm{e}^{\mathrm{q}\beta\mathrm{E}_0}\left(\frac{\sinh(\beta\epsilon_\mathrm{l})}{\sinh(\beta\epsilon_\mathrm{s})}\right)^{\mathrm{q}}}$$

La capacité calorifique est simplement la dérivée de l'expression précédente par rapport à la température :

$$C(T) = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} \tag{7.14}$$

Enfin l'entropie du système peut être déterminée à partir de $\langle E\rangle$ et de Z :

$$S(T) = k_B\left(\ln\left(Z(T)\right) + \beta E(T)\right) \tag{7.15}$$

Nous avons représenté un exemple typique de la variation de chacune de ces grandeurs avec T sur la figure 7.3. Les courbes **(a)** et **(b)** représentent respectivement la courbe calorifique et la variation de la capacité calorifique de l'agrégat avec la température. On

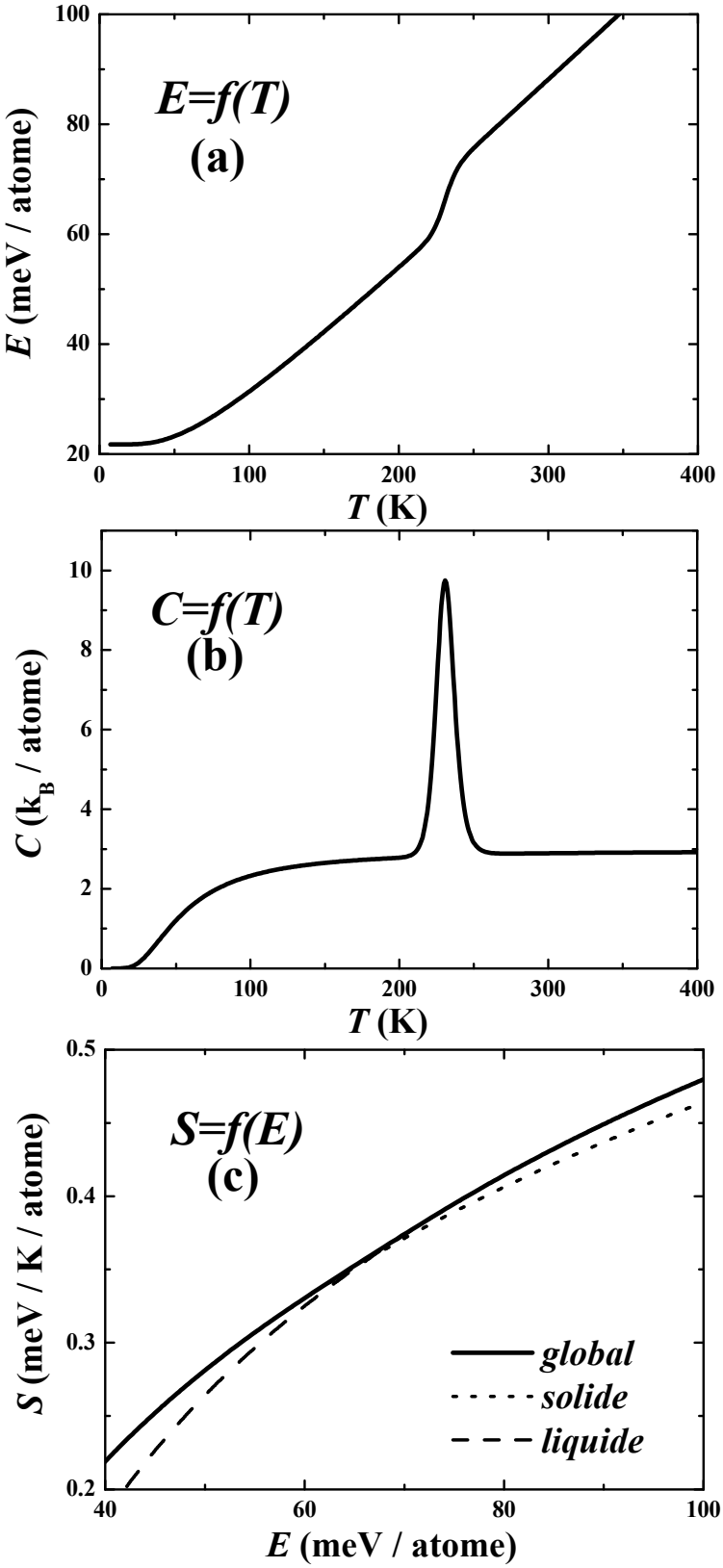


FIG. 7.3 – Courbe calorifique (**a**), capacité calorifique (**b**) et entropie (**c**) canoniques calculées dans notre modèle avec les paramètres $\omega_s = 22{,}5\times10^{12}$ s^{-1},$\omega_l = 19\times10^{12}$ s^{-1} et $E_0 = 3{,}5$ eV.

reconnaît la transition de phase par la présence d'une inflexion dans la première et d'un pic dans la seconde. La courbe **(c)** représente la variation de l'entropie de l'agrégat avec son énergie interne. C'est l'équivalent de la courbe (figure 7.2**(a)**) que nous avions obtenue dans la description microcanonique.

La température de fusion T_{fus} correspond au point d'inflexion de la courbe **(a)** ou au maximum de la courbe **(b)**. Elle est donc définie par la condition $\left.\frac{\partial^2\langle E\rangle}{\partial T^2}\right|_{T_{fus}} = 0$. La chaleur latente L est l'écart entre la courbe **(a)** avant la transition et son asymptote après (voir aussi la figure 7.4), ou bien l'intégrale du pic de la courbe **(b)**.

7.4 Mise en œuvre du modèle

7.4.1 Hypothèse de travail

Nous disposons d'un modèle à 3 paramètres il est donc nécessaire de trouver trois grandeurs expérimentales comme point de comparaison. Or, la plupart du temps, seulement deux grandeurs sont disponibles : la chaleur latente et la température de fusion. Quelques mesures de températures de Debye sont néanmoins disponibles [70], elles peuvent être comparées aux températures d'Einstein dérivant de notre modèle et fournir la troisième grandeur expérimentale de référence.

Nous avons fait l'hypothèse que les propriétés du liquide ne variaient pas très fortement d'une taille à l'autre et que ce sont essentiellement les propriétés du solide qui sont responsables des variations observées pour T_{fus} et pour L. Plus précisément, nous cherchons à tester l'hypothèse selon laquelle l'énergie de liaison du solide influe sur sa fréquence de vibration, et par là sur la transition solide-liquide, comme le propose M. Jarrold dans la référence [12].

Dans notre modèle, cela revient à garder ω_l constant et à considérer la fréquence de vibration du solide, ω_s et la différence d'énergie entre les états liquide et solide, E_0 comme paramètres ajustables.

7.4.2 Détermination des paramètres en fonction des grandeurs expérimentales

Interdépendance des paramètres

Étant donnée la complexité de la formule analytique qui donne l'énergie en fonction de la température dans notre modèle (formule 7.13), on ne peut pas donner de relation simple entre les paramètres E_0, ω_s et ω_l et les grandeurs expérimentales T_{fus}, L et la température de Debye, T_D. De plus tous ces paramètres sont interdépendants.

Nous avons illustré cela sur la figure 7.4 dans le cas de la chaleur latente. Par définition, L est la variation d'énergie interne qui survient à la fusion. Comme on le voit sur la courbe, une partie de cette variation est due à E_0, mais il faut ajouter une contribution supplémentaire due à la nature quantique des oscillateurs. Cette contribution provient de la différence entre les températures d'Einstein pour le solide et pour le liquide. On peut

l'estimer facilement en utilisant les abscisses à l'origine des asymptotes à haute température des courbes calorifiques du solide et du liquide (voir la figure 7.4). Finalement, on obtient une expression relativement simple de la chaleur latente dérivant de notre modèle. Celle-ci dépend à la fois de E_0, de ω_s et de ω_l :

$$L_{mod} = E_0 + \epsilon_s - \epsilon_l = E_0 + \frac{\hbar\omega_l}{2}\left(\frac{\omega_s}{\omega_l} - 1\right) \tag{7.16}$$

Nous n'avons pas de relation analytique simple pour la température de fusion, aussi la calculons nous numériquement en déterminant la température pour laquelle la dérivée seconde de l'énergie moyenne s'annule. On peut cependant monter assez facilement que T_{fus} n'est pas relié à un seul des paramètres du modèle. En effet, la différence d'entropie ΔS entre liquide et solide est directement reliée au rapport $\frac{\omega_s}{\omega_l}$:

$$\Delta S = k_B \ln\left(\frac{\Omega_s}{\Omega_l}\right) \propto \ln\left(\frac{\omega_s}{\omega_l}\right) \tag{7.17}$$

Donc, comme ω_s, ω_l et E_0 influent à la fois sur L et ΔS, ils influent également sur la température de fusion, car par définition :

$$\Delta S = \frac{L}{T_{fus}} \tag{7.18}$$

Enfin, la troisième grandeur expérimentale disponible, la température de Debye du solide, est comparée à la température d'Einstein dérivant de notre modèle et qui est directement reliée à ω_s :

$$T_E = \frac{\hbar\omega_s}{k_B} \tag{7.19}$$

Détermination de la valeur des paramètres

Nous disposons donc de trois paramètres interdépendants, E_0, ω_l et ω_s pour reproduire trois grandeurs expérimentales L_{exp}, T_D^{exp} et T_{fus}^{exp}. Pour une taille donnée, il existe donc un jeu de paramètres unique qui reproduit l'expérience.

Comme les paramètres sont interdépendants, nous les déterminons en suivant un algorithme d'optimisation qui prend en compte l'ensemble des valeurs expérimentales disponibles. Nous fixons d'abord ω_l, que nous supposons indépendant de la taille des agrégats. Nous calculons ensuite la valeur des différents paramètres pour chacune des tailles considérées en suivant la procédure suivante :

1. choix de ω_s
2. calcul de E_0 :
$$E_0 = L_{exp} - \frac{\hbar\omega_l}{2}\left(\frac{\omega_s}{\omega_l} - 1\right)$$
3. détermination de la température de fusion T_{fus}^{mod} prévue par le modèle
4. comparaison entre T_{fus}^{mod} et T_{fus}^{exp}.

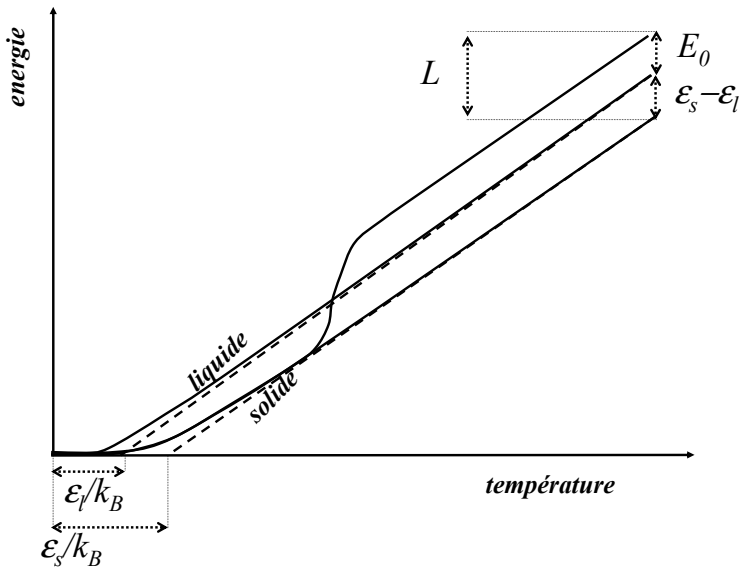


FIG. 7.4 – Les paramètres du modèle sont interdépendants. Ils sont déterminés à partir des valeurs expérimentales de T_{fus} et de L via un algorithme de Newton-Raphson.

En suivant un algorithme de Newton-Raphson, nous déterminons la valeur de ω_s conduisant à l'égalité des températures de fusion expérimentale et calculée. Cette valeur de ω_s donne également la température d'Einstein prévue par le modèle (voir la formule 7.19). En répétant cet algorithme pour les différentes tailles dont les données sont disponibles, on obtient finalement un jeu de températures d'Einstein que l'on peut comparer aux températures de Debye expérimentales.

La valeur de ω_l pour laquelle on obtient le meilleur accord sur l'ensemble des températures de Debye est déterminée par un algorithme d'optimisation. Nous avons représenté sur la figure 7.5 les températures de Debye mesurées expérimentalement et les températures d'Einstein déduites de notre modèle lorsqu'on prend la valeur optimale pour la fréquence de vibration du liquide : $\omega_l = 19\times10^{12}$ s^{-1}.

Il est intéressant de constater que l'hypothèse consistant à garder ω_l constant conduit à un très bon accord entre les températures de Debye mesurées et les températures d'Einstein calculées. Cet accord n'est pas seulement bon en valeur moyenne, les variations de T_D semblent également être reproduites. C'est le cas en particulier l'augmentation relative de la température de Debye pour Na^+_{147}. Cela ne suffit certes pas à conforter notre hypothèse de départ mais constitue tout de même un indice important. Il serait intéressant de mesurer plus systématiquement les températures de Debye afin de voir si cette tendance se confirme. Cela devrait être possible grâce au nouveau dispositif de thermalisation que nous allons adopter et qui permettra des mesures de capacité calorifique dans une gamme de températures beaucoup plus large que celle qui nous est accessible actuellement.

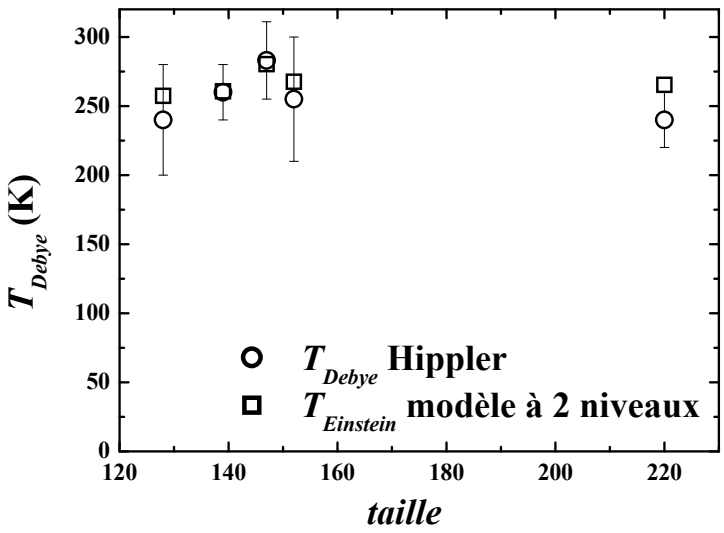


FIG. 7.5 – Comparaison entre les températures de Debye mesurées pour les agrégats de sodium [70] et les températures d'Einstein issues de notre modèle.

7.4.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Maintenant que nous avons déterminé une valeur pour ω_l, nous pouvons le considérer, en suivant notre hypothèse, comme fixé. Cela permet de réduire le nombre de paramètres ajustables dans le modèle et donc de reproduire les résultats expérimentaux même pour les tailles pour lesquelles nous ne disposons pas de la température de Debye. Nous suivons pour cela le même algorithme que celui présenté plus haut en gardant simplement $\omega_l = 19\times10^{12}$ s^{-1}.

La figure 7.6 présente quelques exemples de courbes expérimentales et calculées pour la variation de la capacité calorifique des agrégats en fonction de la température. Il est intéressant de noter que nous ne reproduisons pas simplement les valeurs de T_{fus}^{exp} et de L_{exp}, mais également l'allure des courbes expérimentales. Cela est vrai pour les plus grandes tailles et le reste pour les plus petites jusqu'à la taille 41.

Dans le cadre de de notre modèle, Na_{41}^{+} apparaît se comporter de manière tout à fait classique. Cependant, ce n'est pas le cas si on se réfère aux résultats de M. Schmidt *et coll.* [56] qui observent une transition beaucoup plus large pour cette taille et ne peuvent mesurer de température de fusion. C'est d'ailleurs là notre seul point de désaccord avec ces résultats. Un des argument avancés pour expliquer cette observation est que la fusion de Na_{41}^{+} fait intervenir un grand nombre d'isomères solides et qu'ainsi la transition se produit sur une large gamme de températures. Ces calculs prévoient néanmoins un pic marqué dans la capacité calorifique [71]. Étant donné que nous produisons les agrégats de la même façon que dans l'expérience de M. Schmidt *et coll.*, il n'y a aucune raison que nous n'ayons pas la même proportion des différents isomères pour chaque taille, nous devrions donc observer le même résultat. La seule raison qui semble pouvoir expliquer ce point de désaccord semble

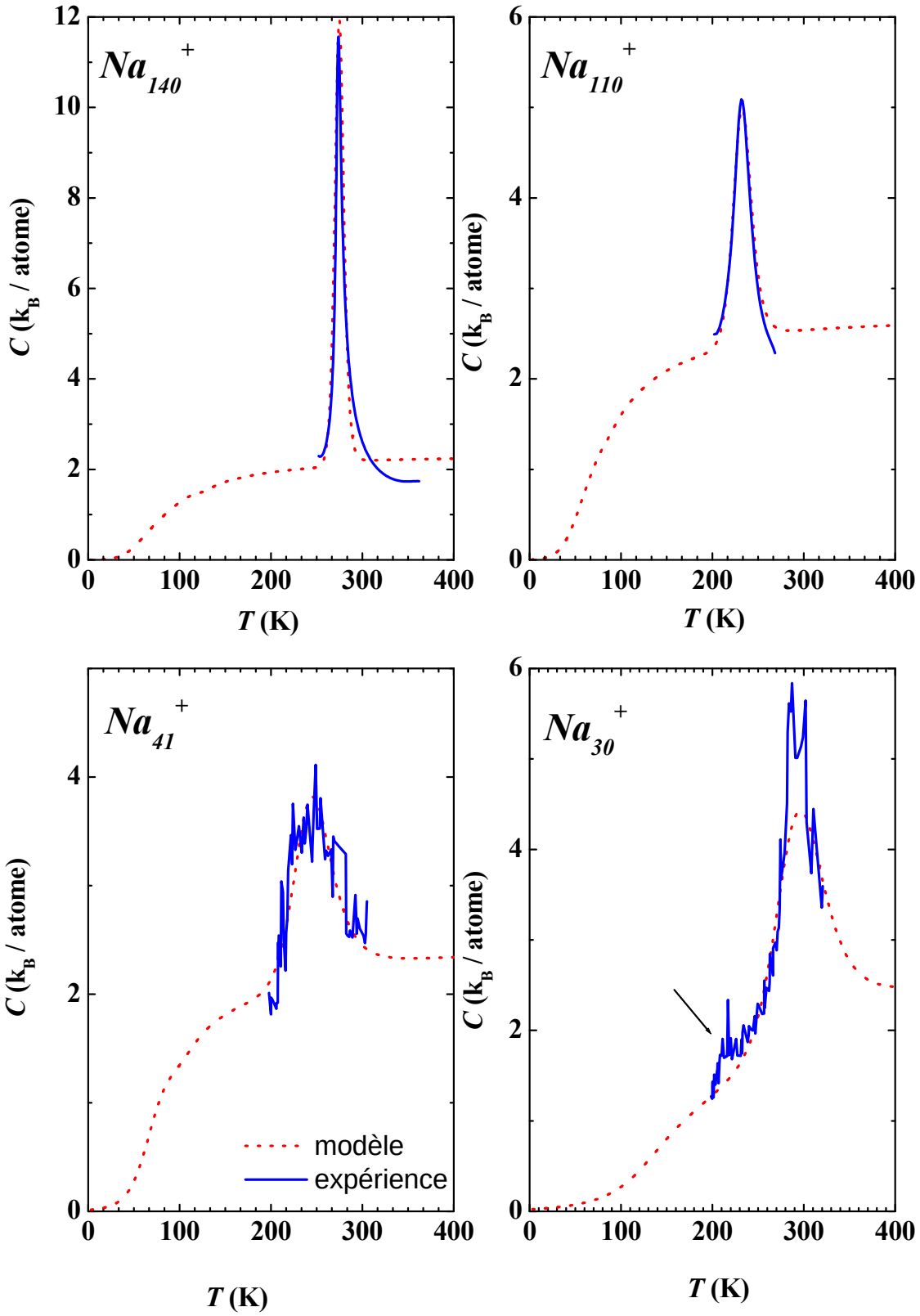


FIG. 7.6 – Courbes expérimentales et calculées dans le modèle à 2 niveaux pour la variation de la capacité calorifique des agrégats en fonction de la température. Les courbes expérimentales obtenues pour Na_{30}^{+} et Na_{30}^{+} apparaissent plus bruitées en raison de la méthode de mesure utilisée (voir le chapitre précédent).

finalement liée au fait que la méthode de calorimétrie utilisée par M. Schmidt *et coll.* est moins adaptée que la notre au voisinage des tailles magiques comme Na^+_{41}.

Le seul agrégat pour lequel nous ne parvenons pas à reproduire la courbe expérimentale est Na^+_{30}. C'est également la seule taille pour laquelle nous avons observé une augmentation de la température de fusion en même temps qu'une diminution de la chaleur latente par rapport aux tailles supérieures.

En plus de la courbe expérimentale, nous avons représenté sur la figure 7.6 la courbe calculée la plus fidèle pour la variation de la capacité calorifique de Na^+_{30} avec la température. On remarque que la forme de la courbe expérimentale est plutôt mal reproduite. Le fait qu'un modèle à deux niveaux ne suffise pas pour reproduire la courbe calorifique de Na^+_{30} peut faire penser à l'effet évoqué plus haut pour Na^+_{41}. D'ailleurs, les travaux de A. Aguado et J. Lopez [63] sur l'agrégat neutre[1], Na_{30}, suggèrent que la fusion de cet agrégat se produit sur une large gamme de températures et que la fusion de surface joue un rôle prépondérant, ce qui n'est pas du tout pris en compte dans notre modèle.

Un indice allant dans le sens de cette explication apparaît lorsqu'on regarde la courbe expérimentale plus en détail. On remarque tout d'abord le pic centré vers 290 K que nous avons attribué à la fusion, mais lorsqu'on s'intéresse à la portion à plus basse température de la courbe, on distingue un second pic autour de 220 K, qui pourrait s'apparenter à de la fusion de surface. Nous n'avons malheureusement pas pu nous assurer suffisamment de la reproductibilité de ce pic, en raison essentiellement de la difficulté que nous avons à produire de manière stable des agrégats d'une trentaine d'atomes. L'honnêteté intellectuelle nous interdit donc d'aller plus loin dans l'interprétation de cette courbe. Il serait cependant intéressant de reproduire ce genre de mesures car, contrairement à ce que prévoient la plupart des simulations, aucune trace de fusion de surface n'a a ce jour été réellement détectée dans les agrégats de sodium. Seuls quelques résultats obtenus par M. Jarrold *et coll.* dans des agrégats d'aluminium semblent pouvoir suggérer ce phénomène [12].

7.5 La compensation énergie-entropie

7.5.1 Présentation du phénomène

Nous avons vu qu'il était nécessaire de faire varier à la fois la différence d'énergie et la différence d'entropie entre les niveaux liquide et solide pour reproduire les résultats expérimentaux. La variation conjuguée de ces deux paramètres conduit en fait à diminuer l'amplitude des variations de température ou de chaleur latente de fusion d'un taille à l'autre, comme nous allons l'expliquer par la suite.

Ce phénomène est assez courant et a été mis en évidence dans différents types de transitions de phases sans jamais être expliqué [72, 73, 74]. En particulier, il a été observé dans les agrégats de sodium par M.Schmidt *et coll.* [56]. Il se traduit par une corrélation très marquée entre la variation d'entropie et la variation d'énergie interne mesurées lors de la fusion (voir la figure 7.7). Nous observons la même corrélation, et elle se manifeste

[1] L'état de charge de l'agrégat est susceptible de modifier plus ou moins fortement ses propriétés, ce rapprochement est donc à prendre avec prudence.

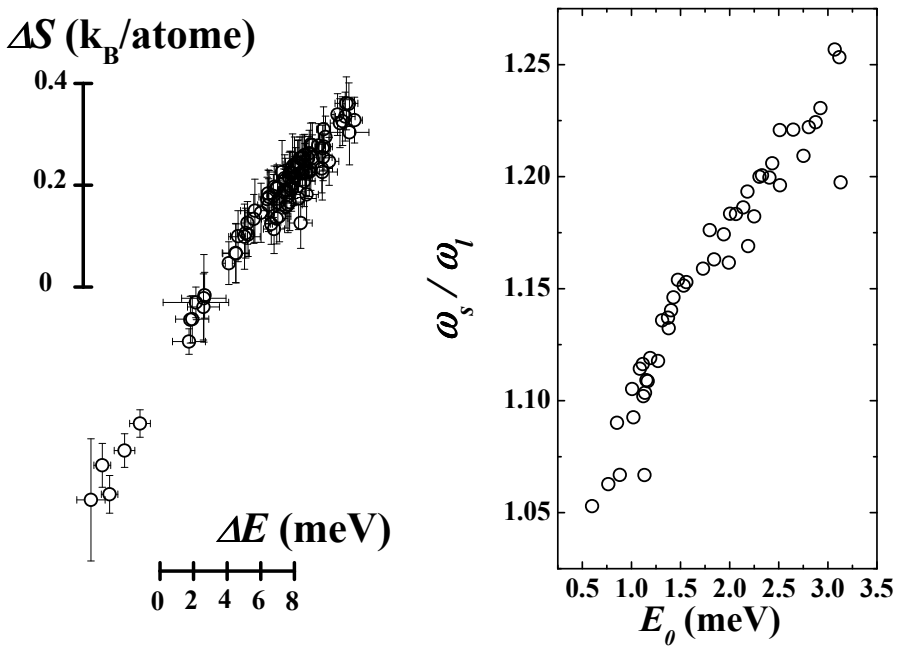


FIG. 7.7 – Corrélation entre la variation d'énergie et la variation d'entropie à la fusion, à gauche, mise en évidence expérimentalement par M.Schmidt *et coll.* [56], à droite, dans notre modèle.

dans le cadre de notre modèle si on représente les valeurs de ω_s en fonction de E_0 comme le montre le graphe de droite sur la figure 7.7.

7.5.2 Interprétation dans le cadre du modèle à deux niveaux

Notre modèle permet de comprendre le mécanisme de cette compensation à partir de la figure 7.8. Nous avons vu plus haut que la pente de la tangente commune à l'entropie du liquide et à celle du solide donnait l'inverse de la température de fusion. Si on augmente l'écart E_0 entre les niveaux liquide et solide, la courbe représentant l'entropie du solide est décalée vers les petites énergies. Par conséquent, la température de fusion est augmentée. Mais si cette variation de E_0 s'accompagne d'une variation d'entropie, celle-ci peut pratiquement compenser la variation de T_{fus} dû au changement de E_0.

Dans notre modèle, la variation d'entropie est d'origine vibrationnelle car elle correspond à un changement de ω_s. De plus, on obtient une explication assez simple et cohérente du phénomène de compensation énergie-entropie vibrationnelle. En effet, une augmentation de l'écart d'énergie entre solide et liquide s'accompagne d'une augmentation de la fréquence de vibration du solide[2]. Mais ce changement de fréquence a pour conséquence de diminuer l'entropie du solide, et donc d'augmenter la différence d'entropie entre solide et liquide. Une variation d'énergie entraîne donc mécaniquement la variation d'entropie

[2]Dans le cas d'un oscillateur harmonique, plus le puits est profond, plus la fréquence de vibration est grande.

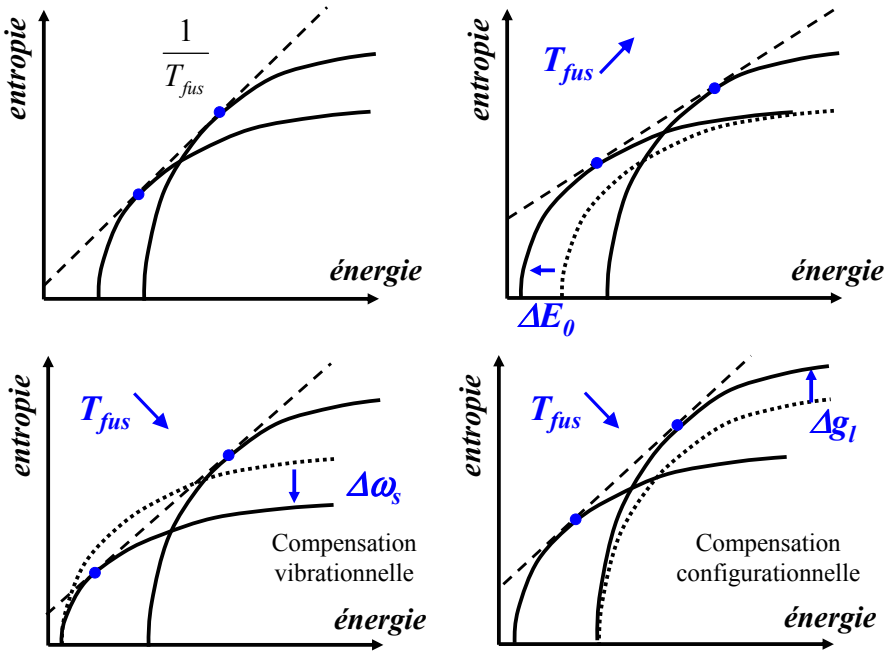


FIG. 7.8 – Illustration de la compensation énergie-entropie. Une variation de la différence d'énergie E_0 entre le liquide et le solide modifie la température de fusion T_{fus}. Cependant, cette modification peut être quasi-entièrement compensée par une variation de la différence d'entropie entre les deux niveaux qui peut être d'origine vibrationnelle ou configurationnelle.

vibrationnelle qui l'accompagne.

Cependant, faire varier ω_s n'est pas le seul moyen de modifier la différence d'entropie entre le liquide et le solide. En effet, le paramètre g_l que nous avons gardé constant influe sur la différence d'entropie configurationnelle entre le solide et le liquide. On pourrait également induire une variation d'entropie en introduisant un facteur d'anharmonicité qui pourrait avoir un effet équivalent [75].

7.5.3 Quelques indices de l'importance de l'entropie vibrationnelle du solide dans la compensation

Il est difficile de trancher entre ces trois causes possibles du changement d'entropie lors de la fusion. D'ailleurs, chacune d'entre elles intervient probablement à un certain niveau dans le phénomène. Ceci-dit, nous avons noté plusieurs indices qui tendent à montrer que l'origine vibrationnelle est à considérer sérieusement.

D'abord, nous avons déjà mentionné le bon accord entre les températures de Debye mesurées et celles dérivant de notre modèle qui tend à conforter l'hypothèse selon laquelle c'est plus vraisemblablement le solide qui est à l'origine de la variation d'entropie vibrationnelle.

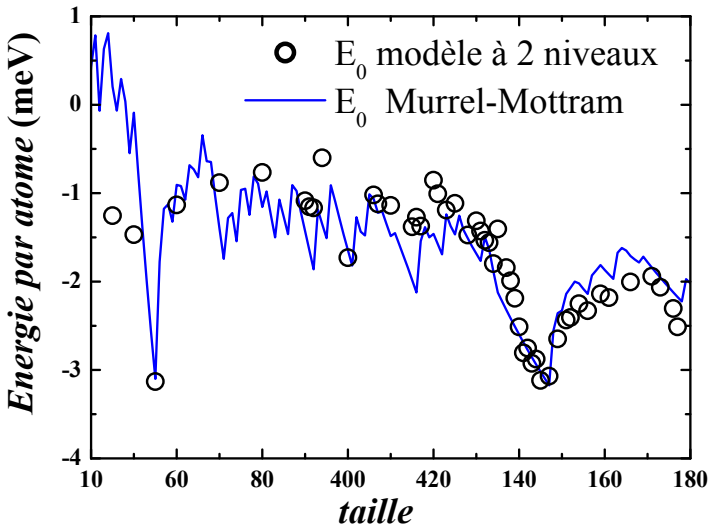


FIG. 7.9 – Corrélation entre l'énergie de l'état fondamental des agrégats calculée à l'aide d'un potentiel de Murrel Mottram [76] avec le paramètre E_0 utilisé pour reproduire les résultats expérimentaux.

Un argument supplémentaire pour justifier notre hypothèse apparaît lorsqu'on s'intéresse aux variations du paramètre E_0. Nous avons tracé sur la figure 7.9 les valeurs de E_0 utilisées pour reproduire l'expérience en fonction de la taille des agrégats. La courbe obtenue est très structurée. Nous avons représenté sur le même graphe l'énergie de l'état fondamental des agrégats calculée à partir d'un potentiel de Murrel-Mottram [76] pour l'isomère le plus stable. Pour pouvoir comparer les deux courbes, nous avons soustrait aux énergies calculées une fonction monotone afin de prendre en compte la contribution de l'enthalpie de vaporisation des agrégats à l'énergie totale. La structuration, pourtant assez caractéristique, de ces deux courbes correspond de manière quasi-parfaite. Cette corrélation tend à confirmer l'idée assez intuitive selon laquelle c'est en grande partie la structure du solide qui est responsable des variations de la différence d'énergie entre les états liquide et solide. Le même type de corrélation a été observé par M. Jarrold dans le cas d'agrégats d'aluminium [12].

On peut ajouter un autre argument qui tend à montrer que l'entropie configurationnelle ne peut seule être responsable des variations observées. En effet, on peut relativement bien reproduire les observations en prenant g_l comme paramètre variable du modèle et en gardant ω_s constant. Cela suppose que g_l doive varier d'une taille à l'autre de manière non-monotone. Or cela est incompatible avec un résultat assez général qui prévoit une variation plutôt monotone de g_l [77, 78].

Nous ne pouvons donc pas conclure quand à l'importance de l'entropie vibrationnelle du solide dans la variation d'entropie à la fusion, mais il semble que son effet ne peut être négligé.

7.6 Bilan

Grâce à un modèle à deux niveaux ajusté sur des températures de fusion, des chaleurs latentes et des températures de Debye mesurées expérimentalement, nous parvenons à reproduire la forme de la plupart des courbes de capacité calorifique expérimentales.

La seule taille pour laquelle nous ne parvenons pas à reproduire correctement les résultats expérimentaux est Na_{30}^{+}. Des résultats expérimentaux qui doivent encore être confirmés tendent à suggérer pour cet agrégat une influence de la fusion de surface qui, malgré les prévisions des simulations n'a encore pu être observée pour les agrégats de sodium.

Le bon accord entre notre modèle et l'expérience permet d'autre part de proposer une explication cohérente au phénomène de compensation énergie-entropie très souvent observé lors de la fusion des agrégats. Il semble que les variations de l'entropie vibrationnelle du solide jouent un rôle important dans cette compensation. Cette hypothèse nécessiterait cependant d'être étayée par une mesure plus systématique des températures de Debye des agrégats qui pourraient fournir des points de comparaison supplémentaitres pour notre modèle. L'accord quantitatif entre les températures d'Einstein dérivant de notre modèle et les températures de Debye disponibles est d'ores et déjà très encourageant.

Conclusion – Perspectives

Notre objectif initial était de développer un nouvel outil expérimental permettant d'étudier les réactions de collage entre des atomes et des agrégats. Une grande partie des travaux qui ont finalement permis d'atteindre cet objectif n'apparaît pas dans ce mémoire car elle concerne les phases de montage et de mise au point des différentes composantes de l'expérience. Nous nous sommes concentrés ici sur les aspects techniques originaux ainsi que sur les résultats expérimentaux. Nous avons montré l'intérêt de notre démarche d'abord dans une application directe, en mesurant les sections efficaces de collages pour les agrégats de sodium, et ensuite en mettant au point une nouvelle technique de nanocalorimétrie.

À chaque étape, nous avons tenté de donner une explication simple de nos observations dans le cadre de « modèles d'expérimentateurs » qui, s'ils ne parviennent pas toujours à reproduire l'ensemble des phénomènes observés, ont au moins une vertu pédagogique et servent de base à nos simulations numériques. Ceci-dit, l'essentiel du travail effectué est expérimental, qu'il concerne le développement du dispositif lui-même ou la mise au point de techniques de mesures qui en découlent.

Nous avons mis au point un dispositif expérimental original permettant de réaliser des collisions à faible énergie entre des atomes et des agrégats sélectionnés en masse et thermalisés. C'est la réunion de ces trois caractéristiques qui fait l'originalité de l'expérience. Nous avons dû compenser le faible flux d'agrégats thermalisés produits par la source en limitant au maximum les pertes dans chacune des étapes nécessaires à l'expérence. C'est pourquoi nous opérons une focalisation qui réduit considérablement la dispersion en énergie cinétique liée à la sélection en masse. Nous soignons ensuite la phase de ralentissement des ions en minimisant les pertes liées à la divergence spatiale. Des agrégats sélectionnés en taille peuvent ainsi être ralentis jusqu'à une énergie cinétique de 10 ± 2 eV dans le référentiel du laboratoire avec moins de 50% de pertes par rapport au flux initial.

Grâce à cette faible énergie cinétique, l'énergie de collision des agrégats avec un atome cible est de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolts dans le référentiel du centre de masse. Il est alors possible de coller un ou plusieurs atomes sur un agrégat et de procéder à une analyse en masse sans que l'évaporation n'intervienne de manière significative.

Dans ces conditions, il est très facile de mesurer des sections efficaces absolues pour les réactions de collage d'atomes ou de molécules sur des agrégats. C'est ce que nous avons fait dans le cas d'atomes de sodium et d'agrégats de sodium composés d'une vingtaine à plus de 200 atomes. Pour les grandes tailles ($n \gtrsim 100$) la section efficace de collage mesurée est très bien reproduite par un modèle géométrique de sphères dures. En revanche, pour les petites tailles ($n \lesssim 100$) nous avons mis en évidence une dépendance en énergie assez marquée. Aux fortes énergies de collision, la section efficace de collage est inférieure à ce que prévoit un modèle de sphères dures et varie plus fortement avec la taille. Aux faibles énergies de collision, on observe l'effet inverse : la section efficace est supérieure à la section efficace géométrique et varie moins vite avec la taille.

Nous avons partiellement expliqué ce comportement non-géométrique à l'aide d'un modèle de Langevin basé sur l'interaction ion-dipole induit, et qui décrit le collage comme une réaction de harponnage. De plus amples calculs sont en cours pour expliquer le comportement observé aux fortes énergies de collision. Nous avons ensuite montré l'influence de la variation non géométrique de la section efficace de collage sur le processus de nucléation des agrégats ainsi que sur les modèles d'évaporation microréversibles et les expériences qui

les utilisent.

L'intérêt d'étudier des réactions de collages ne se limite pas à mesurer des sections efficaces. Nous avons montré qu'il était possible d'utiliser ces réactions dans le cadre de la nanocalorimétrie, c'est à dire pour mesurer la capacité calorifique des agrégats en fonction de leur température, et ainsi caractériser des transitions de phases. La méthode de mesure que nous avons mise au point s'avère d'une précision au moins comparable à celles existantes. Nous en avons montré l'efficacité en mesurant la chaleur latente et la température de fusion d'agrégats de sodium sélectionnés en masse. Nous avons pu reproduire les mesures disponibles, et même les compléter vers les petites tailles ($n \lesssim 55$). Nous avons ainsi pu mettre en évidence qu'une transition de phase du premier ordre existait jusque dans des agrégats d'une trentaine d'atomes. De plus, la courbe calorifique mesurée pour Na_{30}^{+} ouvre des perspectives intéressantes en donnant des indices de fusion de surface, qui doivent cependant être confirmés.

Nous nous sommes attachés à reproduire ces résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle à deux niveaux, ce qui nous a permis de suggérer une explication cohérente au phénomène de la compensation énergie-entropie lors de la fusion. Plusieurs indices suggèrent en effet que la variation d'entropie vibrationnelle du solide en fonction de la taille des agrégats joue un rôle prépondérant dans cette compensation. Pour étayer cette hypothèse, et donner plus de poids aux conclusions basées sur notre modèle, il serait intéressant de réaliser des mesures plus systématiques de la température de Debye des agrégats.

Perspectives

L'ensemble du dispositif de focalisation en énergie et de ralentissement, ainsi que l'analyse en masse, ne s'appuient que sur l'application de champs électrostatiques. Il n'y a donc *a priori* aucune raison de limiter les mesures de sections efficaces de collage, et même les expériences de calorimétrie, aux agrégats de sodium. En fait, le ralentissement peut s'appliquer à à peu près n'importe quelle espèce ionisée et la seule limitation pour mesurer des sections efficaces absolues est la stabilité des espèces formées par collision. Cela ouvre de nombreuses perspectives expérimentales ne serait-ce que pour étudier la réactivité d'agrégats avec différentes espèces ou bien la nucléation homogène ou hétérogène avec différents matériaux. De la même façon, nous pouvons espérer étendre les expériences de nanocalorimétrie à d'autres types d'agrégats que le sodium.

Parmi les possibilités que nous pourrions envisager, l'étude des agrégats d'eau présente un intérêt particulier. En effet, la formation de gouttelettes d'eau autour de germes homogènes ou hétérogènes est à la base de la formation des nuages. Le domaine de températures que nous étudions correspond plus précisément à la formation des cirrus dans la haute atmosphère. D'autre part, la phase liquide ou solide de ces gouttelettes reste à ce jour une inconnue. Notre expérience devrait permettre de donner de nombreuses informations sur ces deux sujets. Nous devrions en effet être capables de mesurer des sections efficaces pour le collage de molécules d'eau sur de petits agrégats d'eau ionisés, ainsi que de caractériser leur fusion. Un prolongement intéressant de ce type d'expériences serait de déterminer l'influence de polluants tels que l'acide chlorhydrique ou sulfurique sur le processus de nucléation et sur la fusion de ces agrégats. L'étude des agrégats d'eau revêt également

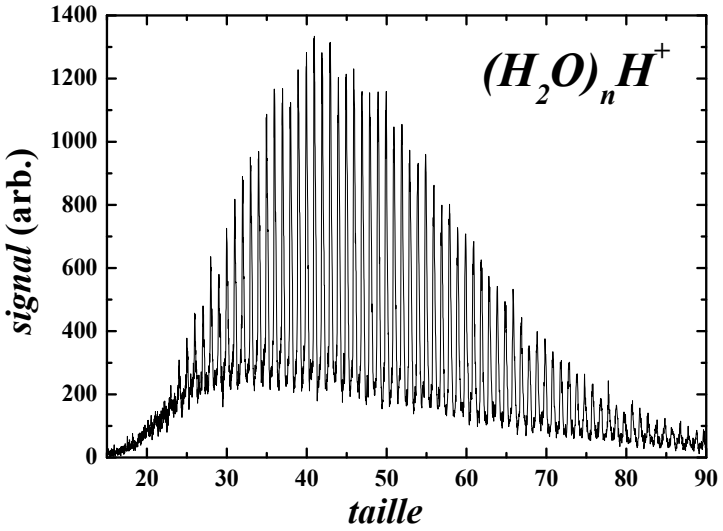


FIG. 7.10 – Spectre de masse d'agrégats d'eau produits par notre source.

une intérêt plus fondamental, car aucune expérience n'a encore mis en évidence la fusion d'agrégats moléculaires. De plus l'eau est une des espèces les plus difficiles à modéliser et des résultats expérimentaux seraient les bienvenus pour servir de base de comparaison aux calculs.

C'est pour toutes ces raisons que nous avons engagé des travaux préliminaires afin de pouvoir réaliser des collisions entre des agrégats d'eau ionisés, sélectionnés en taille et thermalisés et des molécules d'eau. La première étape consiste bien entendu à produire les agrégats. C'est certainement l'étape la plus délicate car il faut développer une nouvelle source d'agrégats thermalisés. Nous avons obtenu des premiers résultats encourageants en transposant simplement le principe de la source à agrégation gazeuse utilisée pour le sodium (ce qui donne tout son sens à l'image des brumes matinales employée dans le chapitre I). La figure 7.10 représente un des premiers spectres de masses obtenus. Un étalonnage précis nous a permis de déterminer que la composition des agrégats produits est de la forme $(H_2O)_nH^+$. En l'état actuel des travaux, la production d'agrégats d'eau n'est cependant pas complètement maîtrisée et différentes voies alternatives, comme l'injection dans la source d'un mélange hélium-eau, sont encore à l'étude.

Nous avons également entrepris d'étendre les capacités de thermalisation des agrégats en remplaçant le cryostat à azote liquide, dont nous disposons actuellement, par un cryostat à hélium. Nous devrions ainsi atteindre des températures minimum de l'ordre de 60 K, contre 140 K actuellement. Nous avons constaté à plusieurs occasions l'intérêt qu'il y aurait à refroidir les agrégats à des températures plus basses que celles que nous pouvons atteindre actuellement. En abaissant la température de thermalisation des agrégats, nous pourrons mesurer les sections efficaces de collages pour des tailles plus petites. D'autre part, nous avons vu dans le chapitre 7 qu'il serait intéressant d'étendre la gamme de températures

sur laquelle on peut mesurer la capacité calorifique des agrégats afin de déterminer leur température de Debye. La perspective d'étudier les agrégats d'eau donne encore d'autres raisons de modifier le système de thermalisation car ceux-ci sont moins stables que les agrégats de sodium. En règle générale, l'énergie nécessaire pour évaporer une molécule depuis l'état fondamental d'un agrégat d'eau est de l'ordre de 0,6 eV [79] contre 0,9 eV en moyenne pour le sodium.

Dans le cadre des expériences de calorimétrie, cette différence de stabilité est susceptible de poser quelques problèmes, car un effet nouveau est susceptible d'apparaître pour l'eau que nous n'avons pas rencontré pour le sodium. Dans le cas du sodium, les températures de fusion et d'ébullition sont assez éloignées aussi bien dans le cas du solide macroscopique que pour les agrégats : un morceau de sodium fond à environ 370 K et s'évapore à 1156 K, de même Na^+_{139} fond à 270 K et s'évapore à 400 K. Dans notre expérience, cela se traduit par le fait que la durée de vie des agrégats après thermalisation aux températures voisines de leur température de fusion est de l'ordre de la dizaine d'années, nous n'observons donc pas d'évaporation avant l'entrée dans la cellule. Dans le cas de l'eau en revanche, les températures d'ébullition et d'évaporation sont beaucoup plus proches : pour le solide macroscopique, $T_{fus} = 273$ K et $T_{evap} = 373$ K. On peut donc s'attendre à ce que l'évaporation avant l'entrée dans la cellule de collision ne soit plus toujours négligeable. Ce phénomène risque de rendre plus difficile les mesures de calorimétrie en compliquant notablement la distribution d'énergie interne des agrégats présents dans un même spectre de masses. Cela risque de diminuer la précision de nos mesures de chaleur latente mais ne devrait pas poser de problème majeur pour la détermination des températures de fusion.

Annexes

Annexe A

Choix du potentiel de ralentissement

La décélération des ions est une étape particulièrement délicate car elle s'accompagne toujours de problèmes de divergence spatiale. Nous avons déterminé la forme du potentiel de ralentissement qui conduit à minimiser cette divergence.

A.1 Trajectoires dans l'approximation paraxiale

Pour déterminer les trajectoires des ions lors de leur ralentissement, et donc estimer leur divergence, nous nous plaçons dans l'approximation paraxiale. Autrement dit, nous considérons que le mouvement se fait principalement selon un axe z et que toutes les vitesses transverses sont petites devant la vitesse selon z. Étant donnée la symétrie du problème, nous nous placerons en coordonnées cylindriques en désignant la position d'un ion par (z, ρ). Seul le mouvement selon ces deux coordonnées sera pris en compte.

A.1.1 Champ électrique proche de l'axe

Tout d'abord, l'équation de Poisson donne la relation entre les composantes du champ électrique selon les deux axes considérés :

$$div\overrightarrow{E} = 0 = \frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho E_\rho}{\partial \rho} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \tag{A.1}$$

ici, E_ρ et E_z sont les composantes du champ selon ρ et z. La résolution de cette équation selon ρ conduit à la relation suivante :

$$\rho E_\rho = -\frac{\rho^2}{2}\frac{\partial E_z}{\partial z} + K \tag{A.2}$$

où K est une constante. Comme ρE_ρ=0 sur l'axe z, K=0.

En supposant que le mouvement a lieu proche de l'axe, on obtient finalement une équation pour E_ρ en fonction de E_z :

$$E_\rho = -\frac{\rho}{2}\frac{\partial E_z}{\partial z} \tag{A.3}$$

Cela permet d'exprimer chacune des composantes du champ en fonction du potentiel $U(z)$ proche de l'axe :

$$\begin{aligned} E_z &= -\frac{\partial U(z)}{\partial z} \\ E_\rho &= \frac{\rho}{2}\frac{\partial^2 U(z)}{\partial z^2} \end{aligned} \tag{A.4}$$

A.1.2 Équation d'une trajectoire paraxiale

De l'équation du champ on peut tirer les équations du mouvement d'un ion de charge unité et de masse m proche de l'axe[1] :

$$\begin{aligned} m\ddot{\rho} &= E_\rho = \frac{\rho}{2}U'' \\ m\ddot{z} &= E_z = -U' \end{aligned} \tag{A.5}$$

Pour éliminer z de cette équation, on peut remarquer deux choses. D'abord $\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z} = \frac{\dot{\rho}}{\dot{z}}$, on en déduit :

$$\frac{\mathrm{d}^2\rho}{\mathrm{d}z^2} = \frac{1}{\dot{z}^2}\left(\ddot{\rho} - \frac{\rho}{z}\ddot{z}\right) \tag{A.6}$$

D'autre part, en écrivant la conservation de l'énergie et en choisissant judicieusement l'origine du potentiel U, on arrive à la relation suivante :

$$\ddot{z}^2 = -\frac{2U(z)}{m} \tag{A.7}$$

Finalement, les résultats précédents permettent d'écrire une équation différentielle donnant l'évolution temporelle de ρ en fonction du potentiel sur l'axe :

$$\frac{\mathrm{d}^2\rho}{\mathrm{d}z^2} + \frac{U'}{2U}\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z} + \frac{U''}{4U}\rho = 0 \tag{A.8}$$

A.2 Émittance

Une manière de quantifier la divergence spatiale des ions que l'on ralentit est d'introduire l'émittance ϵ [80]. On la définit par le produit entre la dispersion spatiale transverse $\delta\rho$ et la divergence angulaire du jet $\delta\theta$: $\epsilon = \delta\rho\delta\theta$.

Un théorème assez fondamental de la mécanique, le théorème de Liouville [81], impose que le volume dans l'espace des phases soit conservé en absence de forces dissipatives. Une conséquence directe dans notre cas est que le produit de l'émittance et de la vitesse longitudinale est constant. Si on ralentit les ions, on augmente donc inévitablement l'émittance du jet.

On n'échappe donc pas à la divergence lors du ralentissement, mais on peut chercher à en minimiser les effets. Comme c'est le produit $\delta\rho\delta\theta$ qui augmente et que l'on veut que le jet ne soit ni très étendu spatialement ni très divergent, la meilleure solution est de chercher à faire augmenter $\delta\rho$ et $\delta\theta$ de la même manière.

[1] La notation y' désigne ici $\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}z}$.

Évolution de ϵ au cours de la propagation

Pour cela, nous devons trouver l'équation donnant leur évolution au cours de la propagation. Remarquons d'abord que la relation A.8 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \rho' = \theta \\ \theta' = -\frac{U'}{2U}\theta - \frac{U''}{4U} \end{cases} \tag{A.9}$$

car l'angle de divergence θ est par définition ρ'. L'équation précédente peut se mettre facilement sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \rho' \\ \theta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\frac{U'}{2U} & -\frac{U''}{4U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho \\ \theta \end{pmatrix} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} \rho \\ \theta \end{pmatrix} \tag{A.10}$$

La même relation est toujours valable pour les dispersions spatiale et angulaire $\delta\rho$ et $\delta\theta$:

$$\begin{pmatrix} \delta\rho' \\ \delta\theta' \end{pmatrix} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} \delta\rho \\ \delta\theta \end{pmatrix} \tag{A.11}$$

En effectuant un changement de base judicieux, on peut diagonaliser la matrice $\mathbf{A}$. Notons $\mathbf{R}$ la matrice de transfert correspondante et $\mathbf{B}$ la forme diagonale de $\mathbf{A}$ dans la nouvelle base. Le changement de base affecte également les vecteurs, on définit donc

$$\begin{pmatrix} \delta x \\ \delta y \end{pmatrix} = \mathbf{R} \begin{pmatrix} \delta\rho \\ \delta\theta \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} \delta x' \\ \delta y' \end{pmatrix} = \mathbf{R} \begin{pmatrix} \delta\rho' \\ \delta\theta' \end{pmatrix}$$

On a donc la relation suivante, qui n'est autre que l'équation A.11 exprimée dans la nouvelle base :

$$\begin{pmatrix} \delta x' \\ \delta y' \end{pmatrix} = \mathbf{B} \begin{pmatrix} \delta x \\ \delta y \end{pmatrix} \tag{A.12}$$

Le changement de base conserve les volumes, l'émittance $\epsilon = \delta\rho\delta\theta$ s'écrit donc dans la nouvelle base $\epsilon = \det(\mathbf{R})\,\delta x\delta y$. En différenciant par rapport à z, on obtient :

$$\epsilon' = \det(\mathbf{R})\,(\delta x'\delta y + \delta y'\delta x) \tag{A.13}$$

et par suite,

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{\delta x'}{\delta x} + \frac{\delta y'}{\delta y} \tag{A.14}$$

à partir de l'équation A.12, on se convainc facilement que le terme de droite de la relation précédente n'est autre que la trace de la matrice $\mathbf{B}$. Comme la trace est un invariant par changement de base, $\mathrm{Tr}(\mathbf{A}) = \mathrm{Tr}(\mathbf{B})$. On obtient finalement l'équation suivante pour l'évolution de l'émittance lors de la propagation :

$$\epsilon' = \mathrm{Tr}(\mathbf{A})\,\epsilon = -\frac{U'}{2U}\epsilon \tag{A.15}$$

Choix du potentiel qui optimise ϵ

Pour que les étalement angulaire et transversal du jet augmentent de la même manière au cours de la propagation, il suffit que les deux valeurs propres de $\mathbf{A}$ soient identiques.

Le polynôme caractéristique de $\mathbf{A}$ est :

$$\lambda^2 + \lambda \frac{U'}{2U} + \frac{U''}{4U} \tag{A.16}$$

Les deux valeurs propres sont identiques si ce polynôme a une racine double, c'est à dire :

$$\frac{U'^2}{4U} - \frac{U''}{4U} = 0 \tag{A.17}$$

ou en d'autres termes :

$$\frac{U'}{U} = \alpha \tag{A.18}$$

où α est une constante.

En remarquant que $U(z) \xrightarrow[z\to\infty]{} 0$, on peut résoudre l'équation précédente et déterminer que la forme optimale du potentiel est une exponentielle de la forme :

$$U(z) = U_0 \mathrm{e}^{-\alpha z} \tag{A.19}$$

Annexe B

La formule de Weisskopf pour l'évaporation

Lorsque l'énergie interne d'un agrégat est supérieure à son énergie de liaison il n'est pas stable. Pour évacuer cet excès d'énergie plusieurs voies sont possibles, mais c'est l'évaporation qui domine dans la gamme d'énergie et de temps dans laquelle nos expériences se déroulent.

Plusieurs modèles existent pour estimer cette durée de vie. Ce sont des modèles statistiques qui décrivent un agrégat comme un système à l'équilibre thermodynamique mais, on peut les diviser en deux grandes familles : d'une part, les modèles RRK ou RRKM [49] et d'autre part les modèles microréversibles. C'est à ce second type de modèle que nous allons nous intéresser car ils font intervenir le phénomène de collage que nous avons étudié. L'idée de base en a été introduite par Weisskopf [82] dans le cadre de la physique nucléaire avant d'être adapté aux agrégats [6, 83].

L'hypothèse de microréversibilité

Considérons la réaction suivante :

$$A \rightleftarrows B + C$$

L'hypothèse de microréversibilité consiste à supposer qu'à l'équilibre thermodynamique, la probabilité que la réaction se produise dans un sens ou dans l'autre est la même.

Application aux agrégats

Dans notre cas, les deux réactions à considérer sont les suivantes :

$$A_n^+ \rightleftarrows A_{n-1}^+ + A$$

La microréversibilité se traduit alors de la manière suivante : La probabilité pour qu'un agrégat de taille n évapore un atome depuis l'état i en se retrouvant dans l'état f est la même que celle pour qu'un agrégat de taille $n-1$ dans l'état f subisse une réaction de collage qui l'amène dans l'état i. La difficulté est maintenant de caractériser des états i

et f. Dans un souci de simplicité, nous ne prendrons en compte que l'énergie interne en oubliant la rotation. L'état d'un agrégat est dès lors caractérisée par deux grandeurs : sa taille et son énergie interne.

Nous noterons $P_{evap}(E, n, \epsilon)$ la probabilité par unité de temps pour qu'un agrégat de taille n et d'énergie interne E évapore un atome d'énergie cinétique ϵ. Cette probabilité est donnée par le produit de la densité d'état $\Omega(E, n)$ de l'agrégat à l'énergie E et du taux d'évaporation $\gamma_0(E, n, \epsilon)$:

$$P_{evap}(E, n, \epsilon) = \Omega(E, n)\gamma_0(E, n, \epsilon) \tag{B.1}$$

Lors de la dissociation, l'énergie perdue par l'agrégat est la somme de l'énergie de liaison D_n de l'atome évaporé, définie depuis l'état fondamental de l'agrégat, et de son énergie cinétique ϵ. La réaction inverse de l'évaporation considérée est donc le collage d'un atome d'énergie cinétique ϵ sur un agrégat d'énergie interne $E - D_n - \epsilon$. La probabilité que cette réaction ait lieu est donnée par le produit du taux de collage $\beta_0(E, n, \epsilon)$ et de la densité d'état des réactifs :

$$P_{collage}(E, n, \epsilon) = \omega(\epsilon)\Omega(E - D_n - \epsilon, n)\beta_0(E, n, \epsilon) \tag{B.2}$$

ici, $\omega(\epsilon)$ est la densité d'état d'un atome libre d'énergie cinétique ϵ : $\omega(\epsilon) = \frac{8\pi\mu\epsilon V}{h^3 v}$ avec $\epsilon = 1/2\mu v^2$ et μ la masse réduite du système agrégat-atome. V est le volume moyen occupé par l'atome libre. On introduit la section efficace de collage σ_n en explicitant β_0. Nous faisons ici l'hypothèse que la section efficace de collage ne dépend que de la taille de l'agrégat :

$$\beta(E, n, \epsilon) = \rho v \sigma_n \tag{B.3}$$

où ρ est la densité de gaz en équilibre avec l'agrégat. D'après ce qui précède $\rho = 1/V$.

À l'équilibre thermodynamique, la microréversibilité implique que $P_{collage}(E, n, \epsilon) = P_{evap}(E, n, \epsilon)$. Le rapport des taux d'évaporation et de collage est donc égal à celui des densités d'état des produits et des réactifs :

$$\frac{\gamma_0(E, n, \epsilon)}{\beta_0(E, n, \epsilon)} = \frac{\omega(\epsilon)\Omega(E - D_n - \epsilon, n)}{\Omega(E, n)} \tag{B.4}$$

On en déduit une expression du taux d'évaporation :

$$\gamma(E, n, \epsilon) = \frac{8\pi\mu\epsilon\sigma_n}{h^3}\frac{\Omega(E - D_n - \epsilon, n)}{\Omega(E, n)} \tag{B.5}$$

Formule de Weisskopf

Pour aller plus loin dans le raisonnement, il faut calculer explicitement les densités d'état de l'agrégat. Une façon de procéder consiste à considérer l'agrégat comme un ensemble de $3n - 6$ oscillateurs harmoniques (un par degré de liberté interne). Après une intégration sur ϵ, on aboutit à la formule de Weisskopf harmonique qui donne un taux d'évaporation $\gamma(E, n)$:

$$\gamma(E, n) = 8\pi\mu\sigma_n\nu_0^2(3n - 7)\frac{(E - D_n)^{3n-8}}{E^{3n-7}} \tag{B.6}$$

Les paramètres de ce modèle ont été ajustés expérimentalement pour des agrégats de sodium [5]. La formule empirique correspondante permet de calculer le taux d'évaporation en secondes :

$$\gamma(E,n) = 9,82 \times 10^{12} \frac{(E - D_n)^{3n-8}}{E^{3n-7}} \tag{B.7}$$

à partir de cette formule, on peut estimer la durée de vie τ_{evap} pour un agrégat de taille n et d'énergie interne E :

$$\tau_{evap} = 1,02 \times 10^{-13} \frac{E^{3n-7}}{(E - D_n)^{3n-8}} \mathrm{s} \tag{B.8}$$

Approximation par une loi d'Arrhénius

Comme il n'est pas toujours pratique de manipuler des puissances de n, il est souvent utile de d'utiliser une approximation des formules précédentes sous forme de loi d'Arrhénius. Cette forme est d'ailleurs assez générale et la simplification peut s'appliquer à toutes les théories d'évaporation. Il suffit de remarquer que pour n suffisamment grand, l'équation B.6 peut s'écrire sous la forme :

$$\gamma(E,n) = 8\pi\mu\sigma_n\nu_0^2 \mathrm{e}^{3n\frac{(E-D_n)}{E}} \tag{B.9}$$

Ensuite, comme $E \approx 3nk_BT$, T étant la température de l'agrégat et que $E \gg D_n$, on peut développer le logarithme et on obtient :

$$\gamma(E,n) = 8\pi\mu\sigma_n\nu_0^2 \mathrm{e}^{\frac{D_n}{k_BT}} \tag{B.10}$$

Bibliographie

[1] W. de Heer, "The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models," Rev. Mod. Phys. **65**(3), 611 (1993).

[2] O. Kostko, N. Morgner, M. Astruc Hoffmann, and B. von Issendorff, "Photoelectron spectra ofNa_n^- and Cu_n^- with n=20-40 : observation of surprising similarities," Eur. J. Phys. D **34**, 133 (2005).

[3] J. L'Hermite, V. Blanchet, A. Le Padellec, B. Lamory, and P. Labastie, "Relaxation of photoexcited Na_3F," Eur. J. Phys. D **28**, 361 (2004).

[4] G. Breaux, R. Benirschke, T. Sugai, B. Kinnear, and M. Jarrold, "Hot and solid gallium clusters : too small to melt," Phys. Rev. Lett. **91**(21), 215508 (2003).

[5] C. Bréchignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, and J. Weiner, "Dynamics of unimolecular dissociation of sodium cluster ions," J. Chem. Phys. **90**(3), 1492–1498 (1989).

[6] P. C. Engelking, "Determination of cluster binding energy from evaporative lifetime and average kinetic energy release : Application to $(CO_2)_n^+$ and Ar_n^+ clusters," J. Chem. Phys. **87**(2), 936–940 (1987).

[7] C. Klots, "Evaporative cooling," J. Chem. Phys. **83**(11), 5854 (1985).

[8] R. Becker and W. Döring, "CNT," Ann. Phys. **416**, 519 (1935).

[9] M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, W. Kronmüller, B. von Issendorff, and H. Haberland, "Experimental determination of the melting point and heat capacity for a free cluster of 139 sodium atoms," Phys. Rev. Lett. **79**(1), 99 (1997).

[10] A. Schvartsburg and M. Jarrold, "Solid Clusters above the Bulk Melting Point," Phys. Rev. Lett. **85**, 2053 (2000).

[11] H. Haberland, T. Hippler, J. Donges, O. Kostko, M. Schmidt, and B. von Issendorff, "Melting of Sodium Clusters : Where Do the Magic Numbers Come From ?" Phys. Rev. Lett. **94**, 035701 (2005).

[12] G. Breaux, C. Neal, B. Cao, and M. Jarrold, "Melting, Premelting, and Structural Transitions in Size-Selected Aluminum Clusters with around 55 Atoms," Phys. Rev. Lett. **94**, 173401 (2005).

[13] H. Haberland, ed., *Clusters of Atoms and Molecules* (Springer Series of Chemical Physics, 1994).

[14] L. Sublemontier, L. Poisson, P. Pradel, J.-M. Mestdagh, and J. Visticot, "Tandem time-of-flight experiment for low energy collision studies," J. Am. Soc. Mass Spectrom. **11**, 160 (2000).

[15] T. Orii, Y. Okada, K. Takeuchi, M. Ichihashi, and T. Kondow, "Reaction cross section for incorporation of ND_3 into $NH_4^+(NH_3)_{n-1}$ (n = 3–9) at very low energy collision," J. Chem. Phys. **113**(18), 8026–8035 (2000).

[16] J. Borggreen, K. Hansen, F. Chandezon, T. Døssing, M. Elhajal, and O. Echt, "Absolute separation energies for Na clusters," Phys. Rev. A **62**(1), 013202 (2000).

[17] J. Westergren, H. Gronbeck, S.-G. Kim, and D. Tomanek, "Noble gas temperature control of metal clusters : A molecular dynamics study," J. Chem. Phys. **107**(8), 3071–3079 (1997).

[18] W. Wiley and I. McLaren, "Time of flight mass spectrometer with improved resolution," Rev. Sci. Instrum. **26**(12), 1150 (1955).

[19] M. Ichihashi, C. Corbett, T. Hanmura, J. Lisy, and T. Kondow, "Size-Specific Reactions of Copper Cluster Ions with a Methanol Molecule," J. Phys. Chem. A **109**, 7872 (2005).

[20] M. Ichihashi, S. Nonose, T. Nagata, and T. Kondow, "Low energy cluster ion–atom collision : Collisional energy transfer and complex formation of Ar_n^+ with ^{36}Ar," J. Chem. Phys. **100**(9), 6458–6463 (1994).

[21] Y. Okada, S. Yamaguchi, Y. Kawai, T. Orii, and K. Takeuchi, "Incorporationprobability of water molecule into a water cluster," Chemical Physics **294**, 37 (2003).

[22] H. Tanaka, T. Mizuno, S. Nonose, and T. Kondow, "Electron harpoooning reactions of sodium cluster ions with nitrous oxide," Chem. Phys. Lett. **253**, 171 (1996).

[23] J. Wolk and R. Strey, "Homogeneous nucleation of H_2O and D_2O in comparison : The isotope effect," J. Phys. Chem. B **105**, 11683 (2001).

[24] I. Ford, "Nucleation theorems, the statistical mechanics of molecular clusters and a revision of classical nucleation, theory," Phys. Rev. E **56**, 5615 (1997).

[25] S. Lee, J. Reeves, J. Wilson, D. Hunton, A. Viggizno, T. Miller, J. Ballenthin, and L. Laid, "Particle formation by ion nucleation in the upper troposphere and lower stratosphere," Science **301**, 1886 (2003).

[26] R. Bahabur and R. McClurg, "Nucleation rates for the condensation of monovalent metals," J. Chem. Phys. **121**, 12499 (2004).

[27] M. Rudek, J. Katz, and H. Uchtmann, "Homogeneous nucleation of supersaturated cesium vapor," J. Chem. Phys. **110**, 11505 (1999).

[28] R. Strey, T. Schmeling, and P. E. Wagner, "The effect of the heat of association on homogeneous nucleation rates in methanol vapor," J. Chem. Phys. **85**(10), 6192–6196 (1986).

[29] G. Breaux, B. Cao, and M. Jarrold, "Second-Order Phase Transitions in Amorphous Gallium Clusters," J. Phys. Chem. B **109**, 16575 (2005).

[30] G. Tikhonov, V. Kasperovich, K. Wong, and V. V. Kresin, "A measurement of the polarizability of sodium clusters," Phys. Rev. A **64**(6), 063202 (2001).

[31] D. Rayane, A. Allouche, E. Benichou, R. Antoine, M. Aubert-Frecon, P. Dugourd, M. Broyer, C. Ristori, F. Chandezon, B. Huber, and C. Guet, "Static electric dipole polarizabilities of alkali clusters," Eur. J. Phys. D **9**, 243 (1999).

[32] F. Spiegelman. Communication privée.

[33] L. Landau and E. Lifshitz, *Theoretical Physics III - Quantum Mechanics* (Butterworth-Heinmann, 1981).

[34] J.-M. L'Hermite, F. Rabilloud, L. Marcou, and P. Labastie, "Metastable fragmentation of silver bromide clusters," Eur. J. Phys. D **14**, 323 (2001).

[35] J. Borggreen, F. Chanderzon, O. Echt, H. Grimley, K. Hansen, P. hansen, and C. Ristori, "Evaporation rates for Na Clusters," Eur. J. Phys. D **9**, 119 (1999).

[36] A. Nadykto and F. Yu, "Dipole Moment of Condensing Monomers : A New Parameter Controlling the Ion-Induced Nucleation," Phys. Rev. Lett. **93**(1), 016101 (pages 4) (2004).

[37] O. V. Vasil'ev and H. Reiss, "Effect of the attractive potential of a drop in vapor phase nucleation," Phys. Rev. E **54**(4), 3950–3954 (1996).

[38] S. P. Fisenko, D. B. Kane, and M. S. El-Shall, "Kinetics of ion-induced nucleation in a vapor-gas mixture," J. Chem. Phys. **123**(10), 104704 (pages 10) (2005).

[39] K. F. Kelton, A. L. Greer, and C. V. Thompson, "Transient nucleation in condensed systems," J. Chem. Phys. **79**(12), 6261–6276 (1983).

[40] J. Vigué, P. Labastie, and F. Calvo, "Evidence for N1/3 dependence of the sticking cross section of atoms on small and medium size van der Waals clusters," Eur. J. Phys. D **8**, 265 (2000).

[41] O. F. Hagena, "Condensation in free jets : Comparison of rare gases and metals," Z. Phys. D **4**, 291 (1987).

[42] P. Papon, J. Leblond, and P. Meijer, *Physique des transitions de phases* (Dunod, 2002).

[43] J. Bösiger and S. Leutwyler, "Surface-melting transitions and phase coexistence in argon solvent clusters," Phys. Rev. Lett. **59**(17), 1895–1898 (1987).

[44] C. Ellert, M. Schmidt, C. Schmitt, T. Reiners, and H. Haberland, "Temperature dependance of the optical response of small, open shell sodium clusters," Phys. Rev. Lett. **75**(9), 1731 (1995).

[45] U. Even, N. Ben-Horin, and J. Jortner, "Multistate Isomerization of Size-Selected Clusters," Phys. Rev. Lett. **62**(2), 140–143 (1989).

[46] M. Y. Hahn and R. L. Whetten, "Rigid-Fluid Transition in Specific-Size Argon Clusters," Phys. Rev. Lett. **61**(10), 1190–1193 (1988).

[47] A. Aguado, L. Molina, and J. Alonso, "Melting behavior of large disordered sodium clusters," Eur. J. Phys. D **15**, 221 (2001).

[48] P. Laplace, *Œuvres complètes de Laplace*, vol. iV, chap. X, p. 394 (Gauthier-Villars, 1878-1912).

[49] P. Labastie and F. Calvo, *Les nanosciences*, vol. 2, chap. 3, p. 73 (Belin, 2006).

[50] M. Takagi, "Electron diffraction study of liquid-solid transitions of thin metal films," J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 359 (1954).

[51] P. Buffat and J.-P. Borel, "Size effect on the melting temperature of gold particles," Phys. Rev. A **13**, 2287 (1976).

[52] J. Farges, M. Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, "Structure and temperature of rare gas clusters in a supersonic expansion," Surf.Sci. **106**, 95 (1981).

[53] S. Krückeberg, D. Schooss, M. Maier-Borst, and J. H. Parks, "Diffraction of Trapped $(CsI)_nCs^+$: The Appearance of Bulk Structure," Phys. Rev. Lett. **85**(21), 4494–4497 (2000).

[54] T. P. Martin, U. Naher, H. Schaber, and U. Zimmermann, "Evidence for a size-dependent melting of sodium clusters," J. Chem. Phys. **100**(3), 2322–2324 (1994).

[55] K. Manninen, A. Rytkönen, and M. Manninen, "Influence of electronic and geometric properties on melting of sodium clusters," Eur. J. Phys. D **29**, 39 (2004).

[56] M. Schmidt, J. Donges, T. Hippler, and H. Haberland, "Influence of energy and entropy on the melting of sodium clusters," Phys. Rev. Lett. **90**(10), 103401 (2003).

[57] J. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen, P. Hvelplund, B. Liu, U. Pedersen, and S. Tomita, "Temperature concepts for small, isolated systems ; 1/t decay and radiative cooling," Eur. Phys. J. **24**, 191 (2003).

[58] M. Maier, G. Wrigge, M. Astruc Hoffmann, P. Didier, and B. von Issendorff, "Observation of Electron Gas Cooling in Free Sodium Clusters," Phys. Rev. Lett. **96**, 117405 (2006).

[59] A. Shvartsburg and M. Jarrold, "Tin clusters adopt prolate geometries," Phys. Rev. A **60**(2), 1235–1239 (1999).

[60] C. Bréchignac, P. Cahuzac, B. Concina, and J. Leygnier, "Caloric Curves of Small Fragmenting Clusters," Phys. Rev. Lett. **89**(20), 203401 (2002).

[61] C. Klots, "The evaporative ensemble," Z. Phys. D **5**, 83 (1986).

[62] W. Knight, "Metallic free clusters," Z.Phys. D **12**, 315 (1989).

[63] A. Aguado and J. Lopez, "Small sodium clusters that melt gradually :Melting mechanisms in Na_{30}," Phys. Rev. B **74**(11), 115403 (2006).

[64] A. Aguado and J. Lopez, "Anomalous Size Dependence in the Melting Temperatures of Free Sodium Clusters : An Explanation for the Calorimetry Experiments," Phys. Rev. Lett. **94**(23), 233401 (pages 4) (2005).

[65] M. Bixon and J. Jortner, "Energetic and thermodynamic size effects in molecular clusters," J. Chem. Phys. **91**, 1631 (1989).

[66] N. Mott and R. Gurney, "Note on the theory of liquids," Trans. Faraday Soc. p. 364 (1939).

[67] F. Stillinger and T. Weber, "Hidden structure in liquids," Phys. Rev. A **25**(2), 978–989 (1982).

[68] D. Wales, *Energy Landscapes*, chap. 7, p. 364 (Cambridge University Press, 2003).

[69] J. Leygnier, Ph.D. thesis, Université Paris Sud (1989).

[70] T. Hippler, "Thermodynamische Eigenschaften von Natriumclustern," Ph.D. thesis, Fakultät für Mathematik und Physik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau (2003).

[71] F. Calvo and F. Spiegelmann, "Geometric Size Effects in the Melting of Sodium Clusters," Phys. Rev. Lett. **82**(11), 2270–2273 (1999).

[72] R. Aguerre, C. Suárez, and P. Viollaz, "Enthalpy-Entropy Compensation in Sorption Phenomena : Application to the Prediction of the Effect of Temperature on Food Isotherms," J. Food Sci. **51**, 1547 (1986).

[73] M. Al Omari, M. Zughul, J. Davies, and A. Badwan, "Thermodynamic enthalpy-entropy compensation effects observed in the complexation of basic drug substrates with β-cyclodextrin," J. Inclus. Phen. Macrocyc. Chem. **57**, 379 (2007).

[74] S. Tunç and O. Dumana, "Thermodynamic properties and moisture adsorption isotherms of cottonseed protein isolate and different forms of cottonseed samples," Journal of Food Engineering **81**, 133 (2007).

[75] J. Doye and D. Wales, "Calculation of thermodynamic properties of small Lennard-Jones clusters incorporating anharmonicity," The Journal of Chemical Physics **102**(24), 9659–9672 (1995).

[76] E. Noya, J. Doye, D. Wales, and A. Aguado, "Geometric magic numbers of sodium clusters : Interpretation of the melting behaviour," Eur. J. Phys. D **43**, 57 (2007).

[77] D. Wales, *Energy Landscapes*, chap. 5, p. 241 (Cambridge University Press, 2003).

[78] F. Calvo, "communication privée," .

[79] S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathyamurthy, A. Kulkarni, and S. Gadre, "Structure and Stability of Water Clusters $(H_2O)_n$, (n = 8-20) : An Ab Initio Investigation," J. Phys. Chem. A **105**, 1025 (2001).

[80] K. Boyd, A. Lapicki, M. Aizawa, and S. Anderson, "A phase-spece-compressiong, mass-selecting beamline for hyperthermal, focused ion beam deposition," Rev. Sci. Instrum. **69**, 4106 (1998).

[81] L. Landau and E. Lifschitz, *Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1960).

[82] V. Weisskopf, "Statistics and Nuclear Reactions," Physical Review **52**, 295 (1937).

[83] C. Klots, "Reformulation of the quasiequilibrium theory of ionic fragmentation," J. Phys. Chem. **75**, 1525 (1971).