

Orsay  
Numéro d'ordre :

Université Paris-Sud  
UFR Scientifique d'Orsay

Thèse  
présentée  
par

Bruno Concina

pour obtenir  
le grade de Docteur de l'Université Paris-Sud

Sujet :

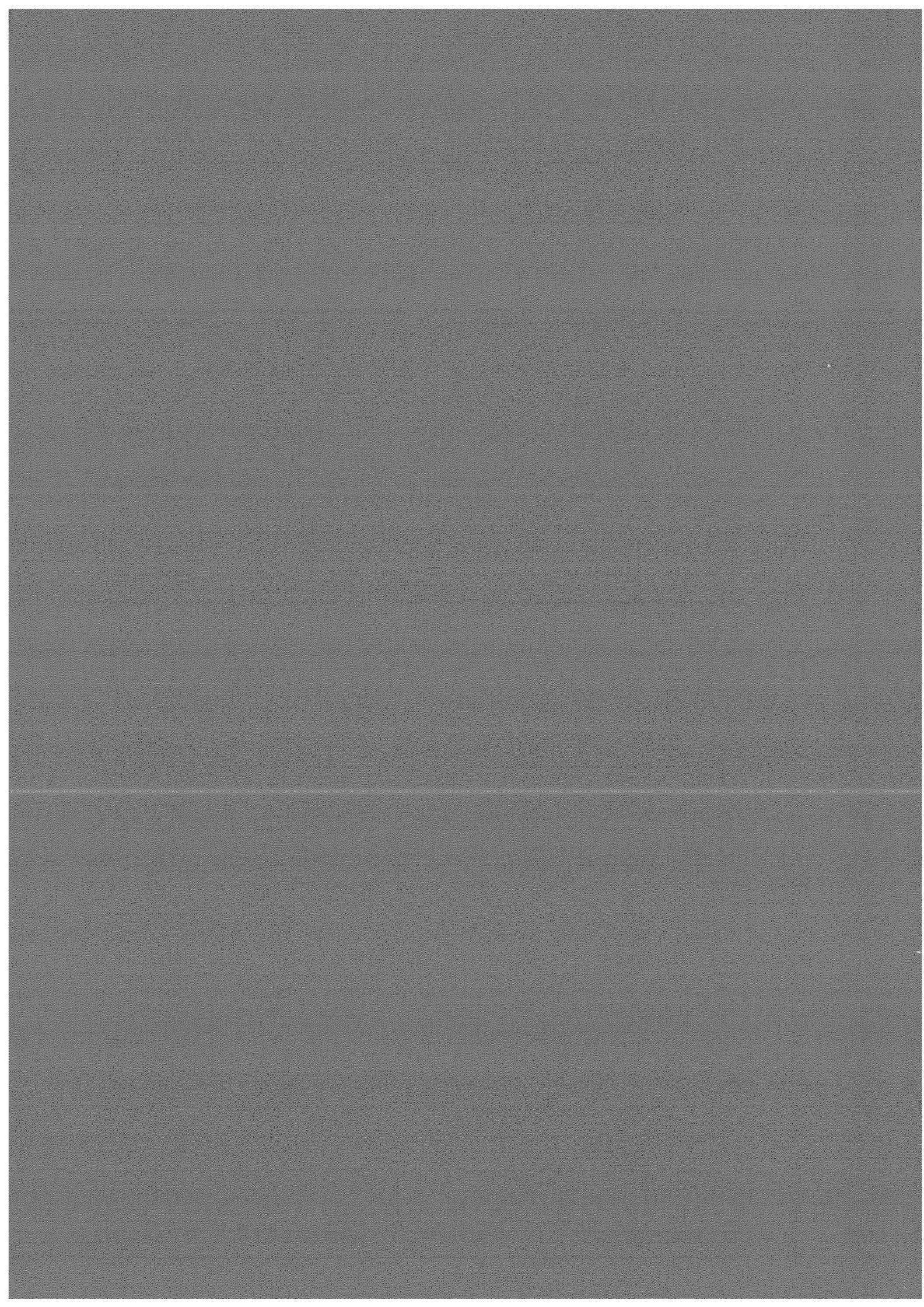
Effets de l'énergie interne sur l'évaporation unimoléculaire, la  
photoévaporation et la fission de petits agrégats atomiques.  
Approches expérimentales et théoriques.

Soutenue le 8 novembre 2002 devant la commission d'examen composée de :

M Philippe Bréchnac  
M Philippe Cahuzac  
M Xavier Campi  
M Pierre Labastie  
M Jérôme Leygnier  
M Michel Pellarin

Rapporteur

Rapporteur



Orsay  
Numéro d'ordre :

Université Paris-Sud  
UFR Scientifique d'Orsay

Thèse  
présentée  
par

Bruno Concina

pour obtenir  
le grade de Docteur de l'Université Paris-Sud

Sujet :

Effets de l'énergie interne sur l'évaporation unimoléculaire, la  
photoévaporation et la fission de petits agrégats atomiques.  
Approches expérimentales et théoriques.

Soutenue le 8 novembre 2002 devant la commission d'examen composée de :

M Philippe Bréchnignac	
M Philippe Cahuzac	
M Xavier Campi	
M Pierre Labastie	Rapporteur
M Jérôme Leygnier	
M Michel Pellarin	Rapporteur



Je tiens à remercier Pierre Labastie et Michel Pellarin pour avoir bien voulu être rapporteurs, ainsi que Philippe Bréchnac et Xavier Campi pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je voudrais remercier les chercheurs travaillant sur le montage 'agrégats libres' pour leur accueil et pour l'excellente formation scientifique qu'ils m'ont apporté pendant ces trois ans : Philippe Cahuzac, mon directeur de thèse, dont la persévérance et les talents d'expérimentateur m'ont bien souvent impressionné, Jérôme Leygnier, avec qui le travail au quotidien, sur la manip' et sur l'analyse des données, a été des plus formateurs et agréables, et Catherine Bréchnac dont l'enthousiasme et la persévérance ne se sont jamais démentis.

Je remercie également Pascal Parneix pour la discussion que nous avons eue à propos de mon manuscrit et les éclairages théoriques qu'il m'a ainsi apporté.

Je tiens à remercier l'ensemble du groupe agrégats pour les bons moments passés ensemble. Merci à Sophie, Alain et Frédéric de m'avoir accueilli pendant plus de six mois dans leur bureau. Merci à Alain de m'avoir ramené de Strasbourg en voiture. Merci à Nouari d'avoir répété ses blagues exprès pour moi.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire, que je croisais quotidiennement à la cafet', qui a su rendre ce séjour bien agréable. Mention spéciale à Sylvie, à Alain Drouet et à Maurice Raoult.

Bien sûr, je n'oublie pas l'ensemble des doctorants que j'ai connu pendant ces trois ans : Fabienne, Jérôme et Josselin, avec qui je formais le fameux groupe cafet', et tous les autres... Merci à Jérôme de m'avoir aidé à préparer mes transparents pour Physique en Herbe. Je garderai un bon souvenir de nos sorties thésards à la piscine, au théâtre et au restaurant.

Pour Mineille,  
en souvenir  
de votre gentillesse

Bruno



<b>Introduction</b> .....	5
<b>1 Modèles statistiques d'évaporation et distributions d'énergie cinétique libérée par évaporation</b> .....	9
1.1 Introduction à l'évaporation des agrégats .....	9
1.2 Lois de conservation .....	10
1.3 Modèle de Weisskopf .....	13
1.3.1 Probabilité d'évaporation par unité de temps : formule de Weisskopf.....	14
1.3.2 Distribution d'énergie cinétique de translation : distribution de Weisskopf.....	18
1.4 Modèle de Parneix-Bréchnac et sa limite harmonique .....	18
1.4.1 Lois de conservation .....	19
1.4.2 Relation entre énergie cinétique de translation et énergie cinétique de rotation .....	20
1.4.3 Densité d'états à l'état de transition et distributions d'énergie cinétique.....	22
1.4.4 Application de Parneix et Bréchnac à des agrégats atomiques ....	25
1.4.5 Limite harmonique .....	26
1.5 Modèle de l'équipartition de l'énergie .....	30
1.5.1 Hamiltonien à l'état de transition.....	30
1.5.2 Description canonique et distribution de Maxwell-Boltzmann .....	31
1.5.3 Description microcanonique .....	34
1.5.4 Modèle de Parneix et Bréchnac .....	35
1.5.4.1 <i>Hamiltonien de translation-rotation</i> .....	36
1.5.4.2 <i>Description microcanonique</i> .....	37
1.5.4.3 <i>Description canonique</i> .....	39
1.5.5 Interprétation canonique du modèle de Weisskopf.....	40
1.6 Comparaison des modèles .....	40
1.7 Eléments des modèles utilisés pour l'étude expérimentale .....	42
1.7.1 Modèle de Weisskopf.....	43
1.7.2 Modèle de Parneix-Bréchnac.....	43
1.7.3 Distribution de Maxwell-Boltzmann.....	44
<b>2 Energie cinétique libérée par évaporation unimoléculaire</b> .....	47
2.1 Dispositif expérimental .....	47
2.1.1 Source à condensation gazeuse .....	48
2.1.2 Ionisation et accélération .....	48
2.1.3 Temps de vol et spectrométrie de masse .....	50
2.1.4 Principe de la mesure de l'énergie cinétique de translation.....	51
2.2 Méthode de dépouillement.....	54
2.2.1 Elargissement à énergie cinétique constante.....	54

2.2.2	Elargissement pour une distribution d'énergie cinétique .....	57
2.2.3	Elargissement pour une distribution de Maxwell-Boltzmann .....	59
2.2.4	Elargissement pour une distribution de Weisskopf .....	62
2.2.5	Comparaison des dépouillements à partir des distributions de Maxwell-Boltzmann et de Weisskopf .....	62
<b>2.3</b>	<b>Détermination des énergies internes des agrégats subissant l'évaporation unimoléculaire .....</b>	<b>66</b>
<b>2.4</b>	<b>Comparaison entre l'expérience et les modèles .....</b>	<b>69</b>
2.4.1	Résultats expérimentaux .....	69
2.4.2	Comparaison entre l'expérience et le modèle de Weisskopf .....	71
2.4.3	Comparaison entre l'expérience et le modèle de Parneix- Bréchnignac .....	71
2.4.3.1	<i>Agrégats de Strontium : influence de la position de l'état de transition .....</i>	<i>71</i>
2.4.3.2	<i>Agrégats de sodium : effets de la rotation et de l'anharmonicité .....</i>	<i>74</i>
2.4.4	Conclusion .....	77
<b>3</b>	<b>Energie cinétique libérée par photoévaporation .....</b>	<b>79</b>
3.1	Analyse en masse des fragments chargés de photoévaporation .....	80
3.2	Mesure de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation .....	84
3.2.1	Acquisition des spectres .....	84
3.2.2	Principe du dépouillement .....	87
3.3	Résultats expérimentaux .....	90
3.4	Modèle statistique de photoévaporation .....	92
3.4.1	Détermination de la distribution initiale d'énergie interne .....	93
3.4.2	Chauffage par photon .....	95
3.4.3	Description de la cascade de photoévaporations et calcul du nombre moyen d'atomes perdus .....	95
3.4.4	Calcul de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation .....	102
3.5	Comparaison entre l'expérience et le modèle .....	104
3.6	Conclusion .....	106
<b>4</b>	<b>Energie déposée par une collision de transfert de charge .....</b>	<b>107</b>
4.1	Méthode expérimentale .....	108
4.1.1	Mesure de l'énergie transférée .....	109
4.1.2	Mesure de la section efficace .....	113
4.2	Probabilité par unité de temps d'évaporation .....	114
4.2.1	Formule de Kassel .....	114
4.2.2	Modèle cinétique paramétré .....	115
4.3	Modèle d'évolution des distributions d'énergie interne appliqué à l'évaporation unimoléculaire .....	117

voir  
EM of mm  
garn

4.4	<b>Modèle d'évolution des distributions d'énergie interne appliqué à la mesure de l'énergie déposée</b>	120
4.4.1	Modélisation du montage expérimental	120
4.4.1.1	<i>Première étape : formation de l'agrégat parent</i>	121
4.4.1.2	<i>Deuxième étape : premier temps de vol</i>	122
4.4.1.3	<i>Troisième étape : cellule à collision</i>	124
4.4.1.4	<i>Quatrième étape : deuxième temps de vol</i>	126
4.4.2	Détermination de l'énergie transférée	127
4.5	<b>Résultats</b>	128
4.6	<b>Etat électronique excité</b>	130
4.6.1	Calculs de P. A. Hervieux et al.	130
4.6.2	Modèle de courbes de potentiel	131
4.7	<b>Conclusion et perspectives</b>	135
<b>5</b>	<b>Effets de couche dans la fission d'agrégats d'alcalins doublement chargés</b>	137
5.1	Détermination expérimentale des canaux de fission	138
5.2	Modèle énergétique	143
5.2.1	Approche de la goutte liquide classique	144
5.2.2	Approche incluant les effets quantiques de taille	148
5.3	Modèle de Yannouleas et Landman : l'atténuation des effets de couche par effet de la température	151
5.4	Conclusion	156
	<b>Conclusion</b>	157
	<b>Annexes du chapitre 1</b>	159
1	<b>Cinématique du système dissocié</b>	160
1.1	Energie cinétique et moment cinétique du système dissocié	160
1.2	Quelques formules de cinématique du système dissocié	163
2	<b>Densités d'états</b>	164
2.1	Densité d'états de vibrations harmoniques	164
2.2	Densités d'états de translation	165
2.3	Densités d'états de rotation	166
3	<b>Modèle de Parneix-Bréchnignac</b>	167
3.1	Distribution d'énergie cinétique totale	167
3.2	Limite harmonique	169
3.2.1	<i>Energie cinétique totale</i>	169
3.2.2	<i>Energie cinétique de rotation</i>	170
3.2.3	<i>Energie cinétique de translation</i>	171
4	<b>Modèle de l'équipartition de l'énergie</b>	172

4.1 Description canonique : théorème de l'équipartition de l'énergie .....	172
4.2 Description canonique : démonstration du théorème de l'équipartition de l'énergie .....	173
4.2.1 <i>Démonstration : cas <math>j = 1</math></i> .....	173
4.2.2 <i>Démonstration : passage de <math>j</math> à <math>j + 1</math></i> .....	174
4.2.3 <i>Calcul de la valeur moyenne de la distribution</i> .....	175
4.3 Description microcanonique .....	176
<b>Annexes des chapitres 2 et 3</b> .....	179
<b>5 Relation univoque entre instant d'évaporation et énergie interne</b> .....	180
<b>6 Détermination des énergies de dissociation à partir d'expériences de photoévaporation</b> .....	182
<b>7 Calcul de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation</b> .....	185
<b>Annexes du chapitre 4</b> .....	189
<b>8 Description de l'échange de charge</b> .....	190
8.1 Forme du terme d'échange de charge dans les équations différentielles ....	190
8.2 Détermination expérimentale de la probabilité d'échange de charge par unité de temps .....	191
<b>9 Modèle d'évolution des distributions d'énergie interne</b> .....	192
9.1 Evaporation seule : solutions analytiques des équations différentielles ....	192
9.2 Mesure de l'énergie transférée : principe de résolution des équations différentielles .....	194
<b>Bibliographie</b> .....	197

# Introduction

Les agrégats d'atomes et de molécules ont fait l'objet d'une intense activité de recherche depuis plus de vingt ans. Leur étude s'est naturellement insérée entre la physique atomique et la physique du solide. La compréhension de leurs propriétés a souvent nécessité l'emprunt de concepts et de méthodes à ces deux domaines de la physique, et également à d'autres, comme la physique nucléaire. Deux exemples sont remarquables à ce point de vue : le modèle de la goutte liquide et les effets de couches électroniques. Ainsi, le modèle de la goutte liquide a été développé par Rayleigh à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle pour l'étude de systèmes macroscopiques. Il a été appliqué aux noyaux atomiques, dès les années trente, puis aux agrégats il y a vingt ans. Dans le même ordre d'idée, les effets de couches se retrouvent dans plusieurs domaines de la physique. Les électrons qui assurent la cohésion des agrégats métalliques se regroupent par couches. Cet effet rend certaines tailles d'agrégats plus stables que les tailles voisines. On explique de la même manière la stabilité remarquable des noyaux atomiques à nombre de nucléons "magiques" ainsi que celle des gaz rares.

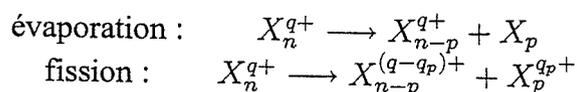
La physique des agrégats se bâtit sur ses emprunts aux autres domaines de la physique. Dans le même ordre d'idée, l'extension de la physique statistique et de la thermodynamique aux systèmes de taille finie est fondamentale pour la compréhension des propriétés des agrégats.

La thermodynamique a été fondée par Carnot au début du XIX<sup>ème</sup> siècle. Le nom de celui-ci reste attaché à ses travaux novateurs sur les machines à vapeur. La physique statistique, quant à elle fondée par Maxwell et Boltzmann, adopte un autre point de vue : elle part de la nature microscopique de la matière pour en expliquer les propriétés macroscopiques et, finalement, la thermodynamique. Cette démarche est basée sur le nombre considérable de particules (de l'ordre du nombre d'Avogadro) formant les systèmes macroscopiques.

Récemment, un certain engouement est apparu pour la généralisation de la thermodynamique et de la mécanique statistique aux systèmes à petit nombre de constituants. Les agrégats y ont trouvé tout naturellement leur place, comme systèmes dont le nombre de constituants est fini et variable sur une large gamme.

Ce mémoire se situe dans ce contexte. Il propose d'illustrer l'application de concepts statistiques et thermodynamiques aux agrégats à travers l'étude de l'évaporation et de la

fission qui sont deux formes jumelles de fragmentation. L'évaporation donne au moins un fragment neutre tandis que les deux produits de fission sont chargés :



En fait, ces deux phénomènes sont les deux facettes du même processus : le refroidissement de l'agrégat par éjection de matière. Ils constituent une sonde pour l'étude des agrégats.

Plus précisément, ce mémoire est consacré à l'étude de l'énergie cinétique libérée par évaporation, du dépôt d'énergie pendant une collision d'échange de charge et des effets de couches dans la fission. Précisons que les systèmes étudiés sont des petits agrégats d'atomes alcalins (lithium, sodium et potassium) et alcalino-terreux (strontium) comportant moins de trente atomes.

Les trois premiers chapitres sont consacrés à l'énergie cinétique libérée par l'évaporation d'un atome par un agrégat. Nous nous intéressons à l'énergie cinétique emportée par les produits de l'évaporation. Cette grandeur permet de caractériser, de manière fine, le phénomène même d'évaporation. Elle constitue également une sonde pour l'étude des agrégats.

Le premier chapitre présente trois modèles statistiques décrivant l'évaporation et permettant le calcul des distributions d'énergie cinétique libérée : modèle de Weisskopf, modèle de Parneix-Bréchnignac et modèle de l'équipartition de l'énergie. Ce chapitre apporte les éléments théoriques nécessaires à l'interprétation des expériences d'évaporation unimoléculaire (chapitre 2) et de photoévaporation (chapitre 3). D'un point de vue théorique, il se propose aussi de discuter les prédictions de chacun de ces trois modèles à partir de leurs hypothèses physiques.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de l'énergie cinétique libérée par évaporation unimoléculaire. Il présente le montage expérimental et la méthode de mesure de l'énergie cinétique libérée par évaporation. Il développe la comparaison entre l'expérience et la théorie. Les mesures sont interprétées, dans le cadre de modèles, à l'aide d'effets physiques, comme la rotation de l'agrégat fils ou l'anharmonicité des vibrations atomiques au sein des agrégats. Nous estimons quantitativement l'importance de ces différents effets.

L'énergie cinétique libérée par photoévaporation fait l'objet du troisième chapitre. Celui-ci présente les éléments spécifiques de la méthode expérimentale qu'introduit le chauffage laser. Un modèle est également décrit qui tient compte d'éléments particuliers à la photoévaporation, comme les cascades d'évaporations qui suivent le chauffage par

laser. L'importance de la prise en compte de la distribution d'énergie interne des agrégats est soulignée.

L'objet d'étude du quatrième chapitre est le transfert collisionnel d'un électron d'un atome sur un état électronique excité de l'agrégat. La signature expérimentale de ce dépôt d'énergie en faveur de l'agrégat est l'évaporation qu'il induit. Ce chapitre présente la méthode expérimentale et un modèle statistique décrivant l'évolution des distributions d'énergie interne et permettant d'estimer le transfert d'énergie. Cette étude permet, soulignons-le, la mise en évidence expérimentale d'états électroniques.

Le cinquième et dernier chapitre voit la fission remplacer l'évaporation mais la logique reste la même : la mise en évidence de propriétés thermodynamiques des agrégats. Dans ce chapitre, il s'agit d'étudier les effets de couche dans la fission d'agrégats. La méthode expérimentale de détermination des canaux de fission y est décrite. Des modèles énergétiques sont ensuite présentés et comparés aux mesures, cependant que l'accord entre expérience et théorie n'est atteint que dans le cadre de calculs qui tiennent compte explicitement d'effets thermodynamiques.

Comme on vient de le voir, ce mémoire aborde plusieurs sujets qui semblent, à première vue, très différents. Cependant, ces thèmes ont en commun la sonde utilisée : fission et évaporation qui sont les deux facettes du même processus de refroidissement. Par conséquent, les sujets étudiés se rejoignent sur la thermodynamique des agrégats qui est le sujet central de ce mémoire.



# Chapitre 1

## Modèles statistiques d'évaporation et distributions d'énergie cinétique libérée par évaporation

Les modèles statistiques sont des outils polyvalents applicables à de nombreux objets, comme les noyaux atomiques, les molécules et les solides. Dans ce chapitre, on s'intéresse à leur application à l'évaporation d'agrégats d'atomes. On tire de ces modèles deux grandeurs qui sont à l'origine de comparaisons avec l'expérience : la probabilité d'évaporation par unité de temps et la distribution d'énergie cinétique libérée par évaporation. La probabilité d'évaporation par unité de temps est à la base de nombreux développements expérimentaux de la physique des agrégats, comme la mesure des énergies de dissociation ou l'estimation de l'énergie interne. Une étude plus fine de l'évaporation permet d'obtenir les distributions d'énergie cinétique libérée par évaporation qui sont l'objet de ce chapitre. Ce chapitre, divisé en sept sections, présente trois modèles statistiques d'évaporation et les distributions d'énergie cinétique associées. La première section présente le phénomène physique d'évaporation d'un atome par les agrégats. La deuxième section établit les lois de conservation de l'énergie et du moment cinétique associées à l'évaporation. Ensuite, trois modèles statistiques sont présentés : le modèle de Weisskopf, le modèle de Parneix-Bréchnignac et le modèle de l'équipartition de l'énergie. La sixième section est consacrée à une comparaison de ces trois modèles. La dernière section regroupe les éléments issus de ces trois modèles utilisés dans le dépouillement des données expérimentales et dans la comparaison expérience-théorie des chapitres 2 et 3.

### 1.1 Introduction à l'évaporation des agrégats

Dans tout ce chapitre, on étudie l'évaporation d'un atome par un agrégat, c'est à dire la réaction :



On ne traite pas l'éjection d'un dimère, qui a été observée, par exemple, pour certaines tailles des agrégats d'alcalins.

Les  $n$  atomes formant l'agrégat parent effectuent un mouvement de vibration auquel correspond une énergie de vibration  $E_n$ , encore appelée énergie interne. Si  $E_n$  est inférieure à l'énergie de dissociation  $D$ , l'agrégat est stable. En revanche, si  $E_n$  est supérieure à l'énergie de dissociation  $D$ , l'agrégat est susceptible d'éjecter un atome selon la réaction décrite par l'équation 1.

Cette dissociation n'est pas instantanée, l'agrégat a une durée de vie  $\tau(E_n)$ , qui est d'autant plus petite que l'énergie interne  $E_n$  est grande. On peut expliquer ce fait de la manière suivante. L'énergie de vibration est répartie statistiquement sur les  $3n - 6$  degrés de liberté de vibration de  $M_n$ . Avec une fréquence donnée, cette répartition est renouvelée. Dès qu'il y a une énergie supérieure à l'énergie de dissociation sur un degré de liberté dissociatif, un atome est éjecté. On conçoit aisément que plus l'énergie de vibration est grande, plus rapidement une telle répartition statistique a lieu.

La probabilité d'évaporation par unité de temps est l'inverse de la durée de vie :

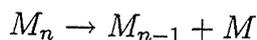
$$W(E_n) = \frac{1}{\tau(E_n)}$$

Une autre grandeur caractéristique de l'évaporation est l'énergie cinétique libérée par évaporation (cf. figure 1). L'évaporation donne lieu à la libération d'énergie cinétique : énergie cinétique de rotation de l'agrégat fils  $M_{n-1}$  et énergie cinétique de translation partagée entre l'agrégat fils et l'atome éjecté. Ce dernier en porte la majeure part, cette proportion étant d'autant plus grande que  $n$  est grand. En plus de la probabilité d'évaporation par unité de temps, l'évaporation est caractérisée par trois distributions d'énergie cinétique : la distribution d'énergie cinétique de translation, la distribution d'énergie cinétique de rotation de l'agrégat fils et la distribution d'énergie cinétique totale.

## 1.2 Lois de conservation

Dans cette section, nous nous proposons d'écrire les lois de conservation de l'énergie et du moment cinétique associées à l'évaporation d'un atome. Nous mettrons aussi en évidence le partage de l'énergie cinétique de translation entre l'agrégat fils et l'atome éjecté. Ces calculs cinématiques sont détaillés dans l'annexe 1 (page 160).

La réaction étudiée est



Soit  $G$  le centre de masse du système. On se place dans son référentiel. Les énergies cinétiques et les moments cinétiques sont calculés dans ce référentiel. Soit  $m$  la masse d'un atome  $M$ .

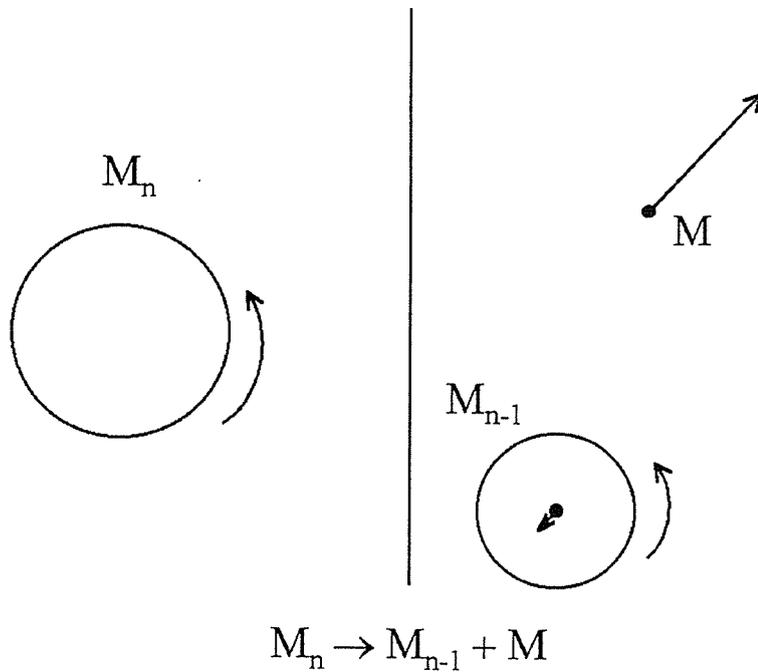


Figure 1: phénomène d'évaporation. L'évaporation donne lieu à la libération d'énergie cinétique : énergie cinétique de rotation de l'agrégat fils  $M_{n-1}$  et énergie cinétique de translation dont l'essentiel est porté par l'atome éjecté. L'agrégat parent est également susceptible d'être en rotation.

L'agrégat parent  $M_n$  est assimilé à une sphère homogène de rayon  $R_n$ . Son moment d'inertie  $I_n$  par rapport à un axe quelconque passant par son centre (c'est à dire  $G$ ) est égal à

$$I_n = \frac{2}{5} n m R_n^2$$

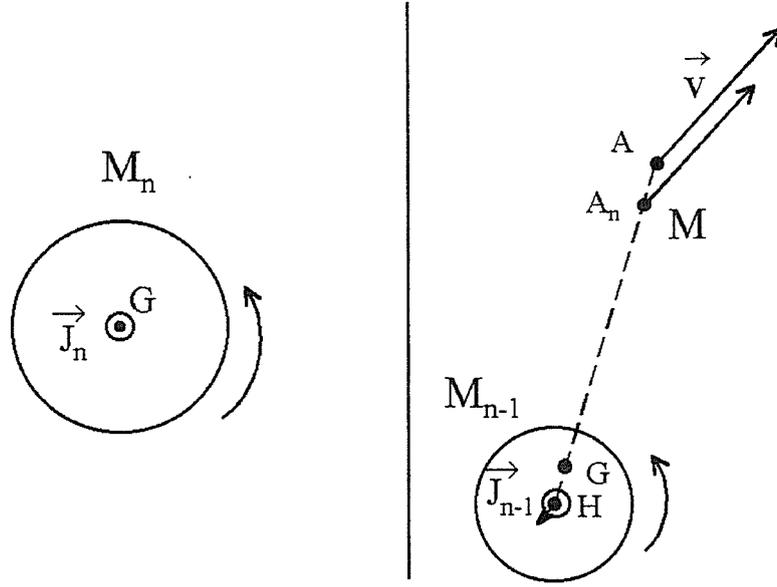
L'agrégat parent  $M_{n-1}$  est assimilé à une sphère homogène de rayon  $R_{n-1}$ . Son moment d'inertie  $I_{n-1}$  par rapport à un axe quelconque passant par son centre, que l'on note  $H$ , est égal à

$$I_{n-1} = \frac{2}{5} (n - 1) m R_{n-1}^2$$

L'atome éjecté est assimilé à un point  $A_n$  de masse  $m$ .

La figure 2 représente le système avant et après évaporation.

Avant l'évaporation,  $G$  est confondu avec le centre de l'agrégat  $M_n$ . L'agrégat parent ne subit pas de mouvement de translation global. En revanche, il est susceptible d'effectuer une rotation autour d'un axe passant par son centre. On note  $\vec{J}_n$  son moment cinétique



$$M_n(E_n, \varepsilon_r^n) \rightarrow M_{n-1}(E_{n-1}, \varepsilon_r^{n-1}) + M + D + \varepsilon_t$$

Figure 2: système avant et après évaporation. Les grandeurs sont définies dans le texte.

(calculé en  $G$ ) et  $\varepsilon_r^n$  son énergie cinétique de rotation :

$$\varepsilon_r^n = \frac{\vec{J}_n^2}{2I_n} \quad (2)$$

Après l'évaporation, le système est dissocié. L'agrégat fils peut être en rotation autour d'un axe passant par son centre  $H$ . L'agrégat fils et le monomère effectuent un mouvement de translation. Celui-ci est décrit par une particule fictive ponctuelle  $A$  de position définie par

$$\vec{GA} = \vec{HA}_n$$

La particule fictive  $A$  a pour masse la masse réduite  $\mu$ . Cette dernière vérifie :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{(n-1)m} + \frac{1}{m}$$

$$\mu = \frac{n-1}{n} m$$

Soit  $v$  la vitesse de la particule fictive :

$$\vec{v} = \frac{d}{dt} \vec{GA}$$

L'énergie cinétique de translation du système  $M_{n-1} + M$  est égale à l'énergie cinétique de la particule fictive :

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2}\mu v^2 \quad (3)$$

Dès que l'agrégat comporte quelques atomes, le monomère porte pratiquement toute l'énergie cinétique de translation  $\varepsilon_t$ . En effet, les énergies cinétiques de l'atome et de l'agrégat fils sont respectivement égales à  $\frac{(n-1)\varepsilon_t}{n}$  et  $\frac{\varepsilon_t}{n}$ .

En plus des moments cinétiques associés aux rotations des agrégats, il faut tenir compte du moment cinétique associé au mouvement de la particule fictive :

$$\vec{j} = \vec{GA} \times \mu \vec{v} \quad (4)$$

En bref, l'évaporation, qui est représentée schématiquement sur la figure 2, peut être décrite par

$$M_n (E_n, \varepsilon_r^n) \longrightarrow M_{n-1} (E_{n-1}, \varepsilon_r^{n-1}) + M + D + \varepsilon_t$$

Le tableau ci-dessous donne la signification des abréviations utilisées ci-dessus et dans certains cas leur expression.

$E_n$	énergie de vibration de $M_n$	
$E_{n-1}$	énergie de vibration de $M_{n-1}$	
$\varepsilon_r^n$	énergie cinétique de rotation de $M_n$	$\frac{\vec{J}_n^2}{2I_n}$
$\varepsilon_r^{n-1}$	énergie cinétique de rotation de $M_{n-1}$	$\frac{\vec{J}_{n-1}^2}{2I_{n-1}}$
$\varepsilon_t$	énergie cinétique de translation	$\frac{1}{2}\mu v^2$
$D$	énergie de dissociation de $M_n$	

Les lois de conservation de l'énergie et du moment cinétique s'écrivent sous la forme :

$$E_n + \varepsilon_r^n = E_{n-1} + \varepsilon_r^{n-1} + \varepsilon_t + D \quad (5)$$

$$\vec{J}_n = \vec{J}_{n-1} + \vec{j} \quad (6)$$

### 1.3 Modèle de Weisskopf

A la fin des années trente, Weisskopf a développé un modèle statistique, basé sur le principe de microréversibilité, similaire à celui décrivant l'évaporation d'une particule depuis un corps macroscopique. Il l'a appliqué à l'émission de neutrons et de particules chargées à partir d'un noyau atomique lourd excité [1] .

Cinquante ans plus tard, Engelking l'a transposé à l'évaporation des agrégats [2] [3] . En supposant que les vibrations atomiques sont harmoniques et que le processus de capture

d'un atome par un agrégat est une collision de type "sphères dures", il a trouvé une formule analytique simple pour la durée de vie des agrégats. Plus précisément, celle-ci permet de relier durée de vie, énergie de dissociation et énergie interne. Le modèle permet aussi de calculer la distribution d'énergie cinétique libérée par évaporation. Engelking l'a appliqué à la détermination des énergies de liaison des agrégats de van der Waals  $(CO_2)_n^+$  et  $Ar_n^+$  à partir de l'énergie cinétique libérée et de la durée de vie [3]. Les résultats qu'il a obtenu pour les agrégats  $(CO_2)_n^+$  sont en accord avec des mesures antérieures.

Le modèle de Weisskopf a été également repris par Gross et Hervieux pour l'étude des agrégats de sodium [4] [5]. Leur approche est basée sur le calcul de la densité d'états de vibrations à partir de l'entropie du sodium solide. Des corrections sont apportées pour tenir compte d'effets de taille finie (effets de surface) [4].

Les deux démarches ci-dessus appliqués aux agrégats montrent que le modèle de Weisskopf est un cadre général dans lequel il est nécessaire de faire des approximations pour la description des vibrations atomiques et pour la forme de la section efficace de capture. Dans la suite, nous allons établir les formules donnant la probabilité d'évaporation par unité de temps, la distribution d'énergie cinétique et sa valeur moyenne. Chacune d'entre elles est d'abord établie de manière générale, puis on donne son expression pour le cas particulier où les vibrations sont harmoniques et la section efficace de capture est de type "sphères dures". Les formules, dans ce dernier cas, ont été établies par Engelking.

Remarquons que, dans tout le reste du mémoire, le modèle de Weisskopf désigne cette application analytique établie par Engelking.

### 1.3.1 Probabilité d'évaporation par unité de temps : formule de Weisskopf

On suppose que ni l'agrégat parent  $M_n$ , ni l'agrégat fils  $M_{n-1}$  ne sont susceptibles d'avoir un mouvement de rotation. Les équations 5 et 6 deviennent donc :

$$\begin{aligned} E_n &= E_{n-1} + \varepsilon_t + D \\ \vec{0} &= \vec{j} \end{aligned}$$

D'après la définition de  $\vec{j}$  (équation 4), le mouvement de la particule fictive  $A$  est radial, son vecteur vitesse étant dirigé selon  $(GA)$ .

On cherche à calculer la probabilité par unité de temps  $W(E_n)$  d'évaporation d'un monomère :

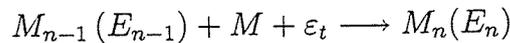
$$M_n(E_n) \longrightarrow M_{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t) + M + \varepsilon_t$$

$W(E_n)$  est la probabilité par unité de temps qu'un agrégat de  $n$  atomes d'énergie de vibration  $E_n$  évapore un monomère, l'énergie cinétique de translation  $\varepsilon_t$  étant quelconque

dans les limites de la conservation de l'énergie. C'est la probabilité de transition d'un état  $M_n(E_n)$  donné vers l'ensemble des états  $M_{n-1}(E_{n-1}) + M + \varepsilon_t$ .

La formule de Weisskopf découle du principe de microréversibilité. Ce principe stipule que la probabilité (par unité de temps) de transition d'un état A vers un état B est égale à la probabilité de transition de B vers A. On va donc, dans un premier temps, calculer la probabilité de capture du monomère  $M$  par  $M_{n-1}$ . En tenant compte du nombre d'états tant pour  $M_n$  que pour  $M_{n-1} + M$ , on pourra en déduire la probabilité d'évaporation  $W(E_n)$ .

On considère la capture suivante :



L'état initial est caractérisé par l'énergie de vibration  $E_{n-1}$  de  $M_{n-1}$ , et par l'énergie cinétique de translation  $\varepsilon_t$ . L'état final est caractérisé par l'énergie de vibration  $E_n$  de  $M_n$ .

Pour calculer la probabilité de capture, on imagine l'expérience suivante : un faisceau de particules de masse la masse réduite  $\mu$  du système  $M_{n-1} + M$  et de vitesse  $v$  ( $\varepsilon_t = \frac{1}{2}\mu v^2$ ) entre en collision avec une particule immobile équivalente au centre de masse du système  $M_{n-1} + M$ . On note  $\sigma$  la section efficace de capture, qui dépend a priori de la vitesse  $v$ , et  $N$  le nombre de particules incidentes par unité de volume du faisceau. La probabilité de capture par unité de temps est alors égale à

$$W_{capture}(v) = \sigma(v) N v$$

Soit  $\Omega$  le volume moyen occupé par une particule incidente du faisceau :

$$\Omega = \frac{1}{N}$$

On a alors :

$$W_{capture}(v) = \frac{\sigma(v) v}{\Omega}$$

$$W_{capture}(\varepsilon_t) = \frac{\sigma(\varepsilon_t)}{\Omega} \sqrt{\frac{2\varepsilon_t}{\mu}}$$

Il faut remarquer que  $W_{capture}(\varepsilon_t)$  est la probabilité de transition d'un état donné du système  $M_{n-1}(E_{n-1}) + M + \varepsilon_t$  à n'importe quel état du système  $M_n(E_n)$ . Ces derniers états sont au nombre de

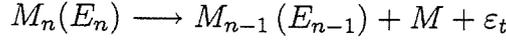
$$\omega_v^n(E_n) dE_n$$

$\omega_v^n(E_n)$  étant la densité d'états de vibration de  $M_n$ . La probabilité de transition d'un état donné  $M_{n-1}(E_{n-1}) + M + \varepsilon_t$  à un état donné  $M_n(E_n)$  est donc<sup>1</sup>

$$\frac{W_{capture}(\varepsilon_t)}{\omega_v^n(E_n) dE_n}$$

<sup>1</sup> si l'on admet que la section efficace donc la probabilité de transition ne dépend pas de l'état d'arrivée, tant que celui-ci est d'énergie  $E_n$

On considère maintenant l'évaporation :



Soit  $dW(E_n, \varepsilon_t)$  la probabilité par unité de temps de cette réaction. Il s'agit de la probabilité de transition depuis un état donné de  $M_n$  d'énergie de vibration  $E_n$  à n'importe quel état de  $M_{n-1} + M$  d'énergie de vibration  $E_{n-1}$  et d'énergie cinétique de translation  $\varepsilon_t$ . Ces derniers états sont au nombre de :

$$\omega_v^{n-1}(E_{n-1})dE_{n-1}\omega_t(\varepsilon_t)d\varepsilon_t$$

$\omega_v^{n-1}(E_{n-1})$  est la densité d'états de vibrations de  $M_{n-1}$  ;  $\omega_t(\varepsilon_t)$  est la densité d'états de translation à trois dimensions associée au mouvement de la particule fictive (cf. section 2 de l'annexe 2 page 165) :

$$\omega_t(\varepsilon_t) = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} \frac{\Omega\mu^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{\varepsilon_t}$$

La probabilité de transition d'un état donné de  $M_n(E_n)$  à un état donné de  $M_{n-1}(E_{n-1}) + M + \varepsilon_t$  est égale à

$$\frac{dW(E_n, \varepsilon_t)}{\omega_v^{n-1}(E_{n-1})dE_{n-1}\omega_t(\varepsilon_t)d\varepsilon_t}$$

Nous tenons compte à présent de la conservation de l'énergie dans l'expression ci-dessus :

$$E_n = E_{n-1} + \varepsilon_t + D$$

Dans l'expression  $\omega_v^{n-1}(E_{n-1})dE_{n-1}\omega_t(\varepsilon_t)d\varepsilon_t$ , on effectue le changement de variables suivant :

$$E_{n-1} \rightarrow E_n = E_{n-1} + \varepsilon_t + D$$

$$\varepsilon_t \rightarrow \varepsilon_t = \varepsilon_t$$

Le Jacobien associé au changement de variables est

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial E_{n-1}}{\partial E_n} & \frac{\partial E_{n-1}}{\partial \varepsilon_t} \\ \frac{\partial \varepsilon_t}{\partial E_n} & \frac{\partial \varepsilon_t}{\partial \varepsilon_t} \end{vmatrix}$$

On a alors la relation suivante entre éléments différentiels :

$$dE_{n-1}d\varepsilon_t = |J| dE_n d\varepsilon_t$$

après calcul :

$$dE_{n-1}d\varepsilon_t = dE_n d\varepsilon_t$$

La probabilité de transition d'un état donné de  $M_n(E_n)$  à un état donné de  $M_{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t) + M + \varepsilon_t$  est donc égale à

$$\frac{dW(E_n, \varepsilon_t)}{\omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t)\omega_t(\varepsilon_t)dE_n d\varepsilon_t}$$

Le principe de microréversibilité s'écrit alors :

$$\frac{dW(E_n, \varepsilon_t)}{\omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t) \omega_t(\varepsilon_t) dE_n d\varepsilon_t} = \frac{W_{capture}(\varepsilon_t)}{\omega_v^n(E_n) dE_n}$$

On en tire l'expression de  $dW(E_n, \varepsilon_t)$  [1] :

$$dW(E_n, \varepsilon_t) = W_{capture}(\varepsilon_t) \frac{\omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t) \omega_t(\varepsilon_t)}{\omega_v^n(E_n)} d\varepsilon_t$$

$$dW(E_n, \varepsilon_t) = \frac{\mu}{\pi^2 \hbar^3} \frac{\omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t)}{\omega_v^n(E_n)} \sigma(\varepsilon_t) \varepsilon_t d\varepsilon_t$$

$dW(E_n, \varepsilon_t)$  est la probabilité d'évaporation d'un monomère, l'énergie cinétique de translation étant égale à  $\varepsilon_t$  (à  $d\varepsilon_t$  près). La probabilité d'évaporation  $W(E_n)$ , quelle que soit l'énergie cinétique, est obtenue en intégrant  $dW(E_n, \varepsilon_t)$  sur toutes les énergies cinétiques possibles permises par la conservation de l'énergie :

$$W(E_n) = \int_{\varepsilon_t=0}^{\varepsilon_t=E_n-D} dW(E_n, \varepsilon_t)$$

$$W(E_n) = \frac{\mu}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_n-D} \frac{\omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t)}{\omega_v^n(E_n)} \sigma(\varepsilon_t) \varepsilon_t d\varepsilon_t$$

Dans ce cadre, deux approximations peuvent être faites, l'une concernant la section efficace de capture, l'autre la densité d'états de vibration.

Si l'on suppose que la collision est de type sphères dures, la section efficace de capture s'écrit alors simplement :

$$\sigma = \pi R_n^2$$

$R_n$  étant le rayon de l'agrégat  $M_n$ .

Si l'on suppose que les vibrations sont harmoniques, la densité d'états de vibrations harmoniques  $\omega_v^n(E_n)$  de l'agrégat  $M_n$  est égale à (cf. section 1 de l'annexe 2 page 164) :

$$\omega_v^n(E_n) = \frac{E_n^{3n-7}}{(3n-7)! (h\nu)^{3n-6}}$$

$\nu$  étant la fréquence propre des oscillateurs harmoniques.

Si l'on suppose que la collision de capture est de type sphères dures et que les vibrations sont harmoniques, on trouve, après calcul, la formule établie par Engelking :

$$dW(E_n, \varepsilon_t) = 8\pi^2 R_n^2 \mu \nu^3 (3n-7)(3n-8)(3n-9) \frac{(E_n - D - \varepsilon_t)^{3n-10} \varepsilon_t}{E_n^{3n-7}} d\varepsilon_t \quad (7)$$

L'intégrale donnant  $W(E_n)$  se calcule par parties. La probabilité par unité de temps d'évaporation d'un monomère à partir d'un agrégat de  $n$  atomes d'énergie de vibration  $E_n$  est :

$$W(E_n) = 8\pi^2 R_n^2 \mu \nu^3 (3n-7) \frac{(E_n - D)^{3n-8}}{E_n^{3n-7}} \quad (8)$$

Cette formule est appelée par la suite formule de Weisskopf.

### 1.3.2 Distribution d'énergie cinétique de translation : distribution de Weisskopf

La proportion d'agrégats donnant une énergie cinétique de translation  $\varepsilon_t$  (à  $d\varepsilon_t$  près) est égale à :

$$f_W(\varepsilon_t) d\varepsilon_t = \frac{dW(\varepsilon_t)}{\int_{\varepsilon_t=0}^{\varepsilon_t=E_n-D} dW(\varepsilon_t)}$$

Nous en déduisons que :

$$f_W(\varepsilon_t) = \frac{\omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t) \sigma(\varepsilon_t) \varepsilon_t}{\int_0^{E_n-D} \omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t) \sigma(\varepsilon_t) \varepsilon_t d\varepsilon_t}$$

L'énergie cinétique moyenne est égale à

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_t \rangle &= \int_0^{E_n-D} f_W(\varepsilon_t) \varepsilon_t d\varepsilon_t \\ \langle \varepsilon_t \rangle &= \frac{\int_0^{E_n-D} \omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t) \sigma(\varepsilon_t) \varepsilon_t^2 d\varepsilon_t}{\int_0^{E_n-D} \omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t) \sigma(\varepsilon_t) \varepsilon_t d\varepsilon_t} \end{aligned}$$

Si l'on suppose que les vibrations sont harmoniques et que la capture est une collision de type "sphères dures", on trouve les expressions établies par Engelking [3] :

$$f_W(\varepsilon_t) = \frac{(3n-8)(3n-9)}{(E_n-D)^2} \varepsilon_t \left(1 - \frac{\varepsilon_t}{E_n-D}\right)^{3n-10} \quad (9)$$

et

$$\langle \varepsilon_t \rangle = 2 \frac{E_n - D}{3n - 7} \quad (10)$$

Dans tout le reste du mémoire, la distribution 9 est appelée distribution de Weisskopf. Elle est comparée à des distributions issues d'autres modèles dans la dernière section de ce chapitre. Elle est également utilisée pour le dépouillement des spectres expérimentaux (cf. chapitre 2).

## 1.4 Modèle de Parneix-Bréchnignac et sa limite harmonique

Cette section décrit un modèle statistique qu'ont proposé Pascal Parneix et Philippe Bréchnignac du Laboratoire de Photophysique Moléculaire d'Orsay [6] [7]. Ce modèle tient compte explicitement de la rotation de l'agrégat fils et assure la conservation du moment cinétique. Parneix et Bréchnignac ont utilisé une densité d'états vibrationnels qui tient compte de l'anharmonicité.

Ce modèle est développé dans le cadre de la *Phase Space Theory* (P.S.T.) [8]. C'est un formalisme statistique basé sur les densités d'états. Parneix et Bréchnignac considèrent

le système lorsqu'il atteint ce qu'on appelle *the loose transition state* (l'état de transition dissocié). C'est un état où le monomère est déjà séparé du reste de l'agrégat ; cet état précède le départ irréversible de l'atome. Il est analogue à l'état de transition de la théorie RRKM [8] . Au niveau du *loose transition state*, le système peut être dans des états différents, tous caractérisés par une énergie de rotation et une énergie de translation données. La probabilité d'obtenir une énergie de rotation  $\varepsilon_r^{n-1}$  et une énergie de translation  $\varepsilon_t$  est proportionnelle au nombre d'états où ces énergies sont effectivement égales à  $\varepsilon_r^{n-1}$  et  $\varepsilon_t$ .

Ce modèle présente l'avantage de donner la distribution d'énergie cinétique de translation libérée par évaporation alors qu'en général, les modèles P.S.T. se contentent de prédictions concernant l'énergie cinétique totale [6] . Or on verra, dans le chapitre 2, que l'on ne peut mesurer que l'énergie de translation. Ce modèle peut donc être confronté directement aux mesures.

Cette section présente également la limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac, résultat original de cette thèse. Cette approximation permet d'obtenir un développement complètement analytique.

Dans la suite, on va d'abord établir une relation entre énergie de translation et énergie de rotation au niveau de l'état de transition, relation qui découle de la conservation du moment cinétique. Cette relation permet de mettre en évidence le seul paramètre de ce modèle. On établit ensuite l'expression de la densité d'états du système au niveau de l'état de transition, point central de ce modèle, de laquelle on peut tirer les distributions d'énergie cinétique (rotation, translation et totale). Enfin, on traite explicitement la limite harmonique du modèle, qui donne lieu à des formules analytiques simples pour les valeurs moyennes des énergies cinétiques totale, de rotation et de translation.

#### 1.4.1 Lois de conservation

Ce modèle ne s'intéresse qu'aux cas où l'agrégat *parent* n'est pas en rotation :

$$\vec{J}_n = \vec{0}$$

Les équations de conservation 5 et 6 deviennent :

$$E_n = E_{n-1} + \varepsilon_r^{n-1} + \varepsilon_t + D \quad (11)$$

$$\vec{0} = \vec{J}_{n-1} + \vec{j} \quad (12)$$

## 1.4.2 Relation entre énergie cinétique de translation et énergie cinétique de rotation

Nous allons établir une relation entre l'énergie cinétique de translation et l'énergie cinétique de rotation au niveau de l'état de transition. Cette relation découle de la conservation du moment cinétique, explicitée par l'équation 12 : la composante de la quantité de mouvement de la particule fictive  $A$  orthogonale à  $(GA)$  donne naissance à un moment cinétique contrebalancé par le moment cinétique de rotation de l'agrégat fils.

On étudie le système au niveau de l'état de transition, c'est à dire juste avant le départ irréversible de l'atome. Le système est déjà dissocié (*the loose transition state*). On suppose que pour une taille donnée de l'agrégat parent, l'état de transition est toujours caractérisé par la même distance centre de masse-particule fictive  $GA$ , qu'on a là une symétrie sphérique<sup>2</sup>. On note  $R_{TS}$  cette distance, qui ne dépend que de  $n$  :

$$GA = R_{TS}(n)$$

Par définition de la particule fictive, la distance entre le centre de masse  $G$  et la particule fictive  $A$  est égale à la distance entre le centre de l'agrégat fils  $H$  et l'atome éjecté  $A_n$  :

$$GA = HA_n = R_{TS}(n)$$

Soit  $\vec{P}$  la quantité de mouvement de la particule fictive  $A$ .  $\vec{P}$  se décompose en une composante  $\vec{P}_{par}$  parallèle à  $(GA)$  et une composante  $\vec{P}_{orth}$  orthogonale à  $(GA)$  (figure 3). La composante  $\vec{P}_{orth}$  est à l'origine du moment cinétique  $\vec{j}$  :

$$\begin{aligned}\vec{j} &= \vec{GA} \times \vec{P} = \vec{GA} \times \vec{P}_{orth} \\ j &= R_{TS}(n) P_{orth}\end{aligned}$$

On calcule l'énergie cinétique de translation de la particule fictive (équation 3) :

$$\begin{aligned}\varepsilon_t &= \frac{P^2}{2\mu} = \frac{P_{par}^2}{2\mu} + \frac{P_{orth}^2}{2\mu} \\ \varepsilon_t &= \frac{P_{par}^2}{2\mu} + \frac{j^2}{2\mu R_{TS}^2(n)}\end{aligned}$$

Du fait de la conservation du moment cinétique (équation 12),

$$\varepsilon_t = \frac{P_{par}^2}{2\mu} + \frac{J_{n-1}^2}{2\mu R_{TS}^2(n)}$$

L'énergie cinétique de rotation de l'agrégat fils s'écrit :

$$\varepsilon_r^{n-1} = \frac{J_{n-1}^2}{2I_{n-1}}$$

<sup>2</sup> Comme on suppose que les agrégats sont sphériques, on peut concevoir que les potentiels entrant en jeu vérifient cette symétrie et, par conséquent, l'état de transition.

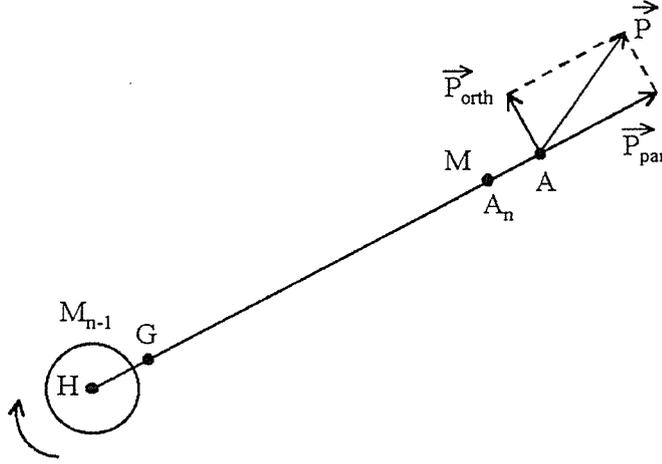


Figure 3: la quantité de mouvement de la particule fictive se projette en deux composantes. La composante orthogonale à  $(GA)$  donne naissance à un moment cinétique contrebalancé par le moment cinétique de rotation de l'agrégat fils  $M_{n-1}$ .

On en tire donc :

$$\varepsilon_t = \frac{P_{par}^2}{2\mu} + \frac{I_{n-1}}{\mu R_{TS}^2(n)} \varepsilon_r^{n-1}$$

On pose :

$$K_n = \frac{I_{n-1}}{\mu R_{TS}^2(n)}$$

On en déduit :

$$\varepsilon_t = \frac{P_{par}^2}{2\mu} + K_n \varepsilon_r^{n-1} \quad (13)$$

$K_n$  ne dépend que de  $n$ . Il s'agit du seul paramètre du modèle [6]. Il commande le partage de l'énergie cinétique entre rotation et translation ; ce point apparaîtra explicitement dans la discussion de la limite harmonique.

En assimilant l'agrégat fils à une sphère homogène (cf. section 2 page 11), c'est à dire en supposant que

$$I_{n-1} = \frac{2}{5} (n-1) m R_{n-1}^2$$

on trouve que :

$$K_n = \frac{2}{5} n \frac{R_{n-1}^2}{R_{TS}^2(n)} \quad (14)$$

### 1.4.3 Densité d'états à l'état de transition et distributions d'énergie cinétique

Dans le modèle de Parneix-Bréchnignac, la densité d'états du système au niveau de l'état de transition est le produit de la densité d'états vibrationnels  $\omega_v^{n-1}(E_{n-1})$  de  $M_{n-1}$ , de la densité d'états rotationnels  $\omega_r^{n-1}(\varepsilon_r^{n-1})$  de  $M_{n-1}$  et de la densité d'états translationnels  $\omega_t(\varepsilon_t)$  de la particule fictive :

$$\omega_v^{n-1}(E_{n-1}) \omega_r^{n-1}(\varepsilon_r^{n-1}) \omega_t(\varepsilon_t)$$

La probabilité d'obtenir l'énergie cinétique de rotation entre  $\varepsilon_r^{n-1}$  et  $\varepsilon_r^{n-1} + d\varepsilon_r^{n-1}$  et l'énergie cinétique de translation entre  $\varepsilon_t$  et  $\varepsilon_t + d\varepsilon_t$  est alors

$$d^2P(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t) = f_{PB}(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t) d\varepsilon_r^{n-1} d\varepsilon_t$$

avec

$$f_{PB}(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t) = \frac{\omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1}) \omega_r^{n-1}(\varepsilon_r^{n-1}) \omega_t(\varepsilon_t)}{\int \int \omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1}) \omega_r^{n-1}(\varepsilon_r^{n-1}) \omega_t(\varepsilon_t) d\varepsilon_r^{n-1} d\varepsilon_t}$$

où l'on a utilisé la conservation de l'énergie décrite par l'équation 11. On voit bien ici que  $d^2P(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t)$ , probabilité d'obtenir  $\varepsilon_r^{n-1}$  comme énergie de rotation et  $\varepsilon_t$  comme énergie de translation, est proportionnelle au nombre d'états qui ont de telles énergies. Il est bien entendu que ces énergies sont celles du système au niveau de l'état de transition. Les mesures expérimentales de l'énergie cinétique de translation correspondent, quant à elles, à une distance  $GA$  infinie. On doit donc supposer que les énergies cinétiques ne sont pas modifiées lorsque  $GA$  croît de  $R_{TS}(n)$  à l'infini, ce qui revient à dire que l'atome et l'agrégat fils n'interagissent pas dans cette région.

Afin d'explicitier les distributions d'énergie cinétique, évaluons les densités d'états. Pour la rotation, la densité d'états est constante (cf. section 3 de l'annexe 2 page 166). La densité de probabilités  $f_{PB}(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t)$  est donc égale à

$$f_{PB}(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t) = \frac{\omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1}) \omega_t(\varepsilon_t)}{\int d\varepsilon_r^{n-1} \int \omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1}) \omega_t(\varepsilon_t) d\varepsilon_t}$$

D'après la formule 13, la partie de l'énergie cinétique de translation correspondant à la composante de  $\vec{P}$  orthogonale à  $(GA)$  est liée par la conservation du moment cinétique à l'énergie cinétique de rotation. L'autre partie, provenant de la composante de  $\vec{P}$  parallèle à  $(GA)$ , est libre dans la limite de la conservation de l'énergie. Il lui correspond une densité d'états de translation à une dimension (cf. section 2 de l'annexe 2 page 165) :

$$\omega_t(\varepsilon_t) \propto (\varepsilon_t - K_n \varepsilon_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}}$$

On en tire alors :

$$f_{PB}(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t) = \frac{\omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1}) (\varepsilon_t - K_n \varepsilon_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}}}{\int d\varepsilon_r^{n-1} \int \omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1}) (\varepsilon_t - K_n \varepsilon_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_t}$$

Déterminons les bornes d'intégration du facteur de normalisation de  $f_{PB}(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t)$ . Cela revient à déterminer les énergies cinétiques autorisées par les conservations de l'énergie et du moment cinétique (cf. figure 4).

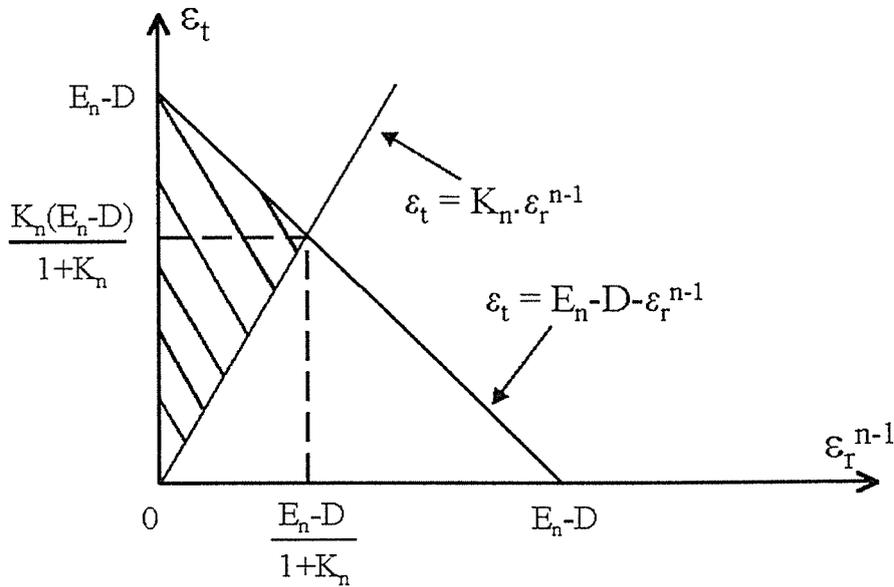


Figure 4: énergies cinétiques de rotation et de translation autorisées par les conservations de l'énergie et du moment cinétique. Les couples  $(\varepsilon_r^{n-1}; \varepsilon_t)$  autorisés correspondent à la zone hachurée.

La conservation de l'énergie (équation 11) implique que

$$E_{n-1} = E_n - D - \varepsilon_r^{n-1} - \varepsilon_t$$

Les énergies cinétiques de rotation et de translation vérifient donc

$$E_n - D - \varepsilon_r^{n-1} - \varepsilon_t \geq 0$$

c'est à dire

$$\varepsilon_t \leq E_n - D - \varepsilon_r^{n-1} \quad (15)$$

La conservation du moment cinétique implique l'équation 13 :

$$\varepsilon_t = \frac{P_{par}^2}{2\mu} + K_n \varepsilon_r^{n-1}$$

On en déduit :

$$\varepsilon_t \geq K_n \varepsilon_r^{n-1} \quad (16)$$

Les inéquations 15 et 16 permettent de définir les valeurs des énergies cinétiques de translation et de rotation possibles, qui correspondent à la zone hachurée de la figure 4.

On en déduit les bornes d'intégration de la constante de normalisation de  $f_{PB}(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t)$ .

En fin de compte :

$$f_{PB}(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t) = \frac{1}{C_{PB}} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1}) (\varepsilon_t - K_n \cdot \varepsilon_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}} \quad (17)$$

avec la constante de normalisation

$$C_{PB} = \int_0^{\frac{E_n - D}{1 + K_n}} d\varepsilon_r^{n-1} \int_{K_n \varepsilon_r^{n-1}}^{E_n - D - \varepsilon_r^{n-1}} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1}) (\varepsilon_t - K_n \cdot \varepsilon_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_t \quad (18)$$

La distribution d'énergie cinétique de translation est obtenue par intégration de la densité de probabilités  $f_{PB}(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t)$  par rapport à  $\varepsilon_r^{n-1}$ . Elle est donc égale à :

$$f_{PB}(\varepsilon_t) = \frac{1}{C_{PB}} \int_0^{\varepsilon_{\max}} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1}) (\varepsilon_t - K_n \cdot \varepsilon_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_r^{n-1}$$

pour  $\varepsilon_t \in [0; E_n - D]$

avec  $\varepsilon_{\max}$  définie de la façon suivante :

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\varepsilon_t}{K_n} \quad \text{pour } \varepsilon_t \in \left[ 0; \frac{K_n}{K_n + 1} (E_n - D) \right]$$

$$\varepsilon_{\max} = E_n - D - \varepsilon_t \quad \text{pour } \varepsilon_t \in \left[ \frac{K_n}{K_n + 1} (E_n - D); E_n - D \right]$$

La distribution d'énergie cinétique de rotation est obtenue par intégration de la densité de probabilités  $f_{PB}(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t)$  par rapport à  $\varepsilon_t$ . Elle est donc égale à :

$$f_{PB}(\varepsilon_r^{n-1}) = \frac{1}{C_{PB}} \int_{K_n \varepsilon_r^{n-1}}^{E_n - D - \varepsilon_r^{n-1}} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1}) (\varepsilon_t - K_n \cdot \varepsilon_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_t$$

pour  $\varepsilon_r^{n-1} \in \left[ 0; \frac{E_n - D}{K_n + 1} \right]$

Un changement de variables permet de calculer la distribution d'énergie cinétique totale (cf. section 1 de l'annexe 3 page 167) qui est un résultat original de cette thèse :

$$f_{PB}(\varepsilon) = \frac{1}{C_{PB}^\varepsilon} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon) \sqrt{\varepsilon} \quad (19)$$

avec

$$C_{PB}^\varepsilon = \int_0^{E_n - D} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (20)$$

Les distributions d'énergie cinétique dépendent de la densité d'états de vibration et du paramètre  $K_n$  qui caractérise la position de l'état de transition. Parneix et Bréchnac ont utilisé une densité d'états qui tient compte de l'anharmonicité et une paramétrisation de  $K_n$  obtenue par comparaison avec des simulations de Dynamique Moléculaire. Leur démarche est détaillée dans le paragraphe suivant. Nous présentons ensuite la limite harmonique du modèle qui donne lieu à des formules analytiques simples.

#### 1.4.4 Application de Parneix et Bréchnac à des agrégats atomiques

Parneix et Bréchnac ont appliqué leur modèle aux agrégats de Van der Waals  $Ar_n$  et aniline- $Ar_n$  [6], ainsi qu'aux agrégats métalliques  $Na_n$  [7]. Pour cela, ils ont dû déterminer le paramètre  $K_n$  et la densité d'états de vibration. Ils utilisent des densités d'états anharmoniques [6]. Celles-ci sont déterminées par la méthode de l'histogramme multiple à partir de simulations canoniques de Nosé à différentes températures [9] [10]. Ces simulations permettent de calculer la probabilité  $P_T(E)$  d'obtenir l'énergie  $E$  à  $dE$  près lorsque la température est fixée à  $T$ . La densité d'états microcanonique  $\omega_v(E)$  est obtenu ensuite à un facteur multiplicatif près (sans conséquence pour le modèle) :

$$P_T(E) = \frac{\omega_v(E) e^{-\frac{E}{kT}} \Delta E}{Z(T)}$$

$k$  est la constante de Boltzmann et  $Z(T)$  la fonction de partition. Les densités d'états ont été calculées par F. G. Amar pour les agrégats de Van der Waals [6] et par F. Calvo pour les agrégats métalliques [7] [11].

Parneix et Bréchnac ont validé leur modèle par comparaison avec des simulations de Dynamique Moléculaire (*Molecular Dynamics*, M.D.) sur les agrégats de van der Waals  $Ar_n$  et aniline- $Ar_n$  [6]. Ces simulations consistent à intégrer les équations classiques de Hamilton et à suivre les trajectoires des atomes formant l'agrégat. Le pas d'intégration est typiquement de 5 fs et on simule, au total, au plus une nanoseconde. On caractérise l'évaporation des agrégats qui ont fragmenté pendant cette durée.

La comparaison aux simulations de Dynamique Moléculaire permet de déterminer une paramétrisation de  $K_n$  pour les agrégats étudiés par Parneix et Bréchnac [6]. Le rayon de l'agrégat atomique  $M_{n-1}$  vérifie la relation classique :

$$R_{n-1} = r_s (n - 1)^{\frac{1}{3}}$$

avec  $r_s$  le rayon de Wigner-Seitz. Parneix et Bréchnac choisissent d'écrire la distance caractérisant l'état de transition sous la forme :

$$R_{TS}(n) = R_{n-1} + x r_s$$

Ils assimilent le système dissocié à un rotateur rigide [6] [12]. D'après l'équation 14 (page 21), on en déduit que :

$$K_n = \frac{n}{(1 + x (n - 1)^{-\frac{1}{3}})^2}$$

En comparant les énergies cinétiques moyennes de translation et de rotation issues des simulations de Dynamique Moléculaire à celles de leur modèle, Parneix et Bréchnignac en déduisent que

$$x = 5,5$$

soit

$$K_n = \frac{n}{(1 + 5,5 (n - 1)^{-\frac{1}{3}})^2}$$

### 1.4.5 Limite harmonique

La limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac est un résultat original de cette thèse. Dans cette approche, les distributions d'énergie cinétique libérée et les valeurs moyennes associées sont analytiques. Pour les degrés de liberté de vibration, on assimile l'agrégat fils  $M_{n-1}$  à  $3n - 9$  oscillateurs harmoniques. La densité d'états correspondante est égale à (cf. section 1 de l'annexe 2, page 164) :

$$\omega_v^{n-1}(E) = \frac{E^{3n-10}}{(3n - 10)! (h\nu)^{3n-9}}$$

Les distributions d'énergie cinétique et les valeurs moyennes sont calculées analytiquement en annexe (section 2 de l'annexe 3 page 169). On présente ici les valeurs moyennes de ces distributions.

	valeur moyenne de l'énergie cinétique
translation	$\frac{1 + 3K_n E_n - D}{1 + K_n 6n - 15}$
rotation	$\frac{2 E_n - D}{1 + K_n 6n - 15}$
translation + rotation	$3 \frac{E_n - D}{6n - 15}$

On rappelle que  $K_n$  dépend de la position de l'état de transition (équation 14 page 21) :

$$K_n = \frac{2}{5} n \frac{R_{n-1}^2}{R_{TS}^2(n)}$$

Les valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation et de rotation dépendent de la position de l'état de transition, contrairement à l'énergie cinétique totale. Les énergies de translation et de rotation ramenées à l'énergie cinétique totale s'écrivent

$$\frac{\langle \varepsilon_t \rangle}{\langle \varepsilon \rangle} = \frac{1}{3} \frac{1 + 3K_n}{1 + K_n}$$

$$\frac{\langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle}{\langle \varepsilon \rangle} = \frac{2}{3} \frac{1}{1 + K_n}$$

Les variations de ces deux quantités en fonction de  $K_n$  sont représentées sur le premier graphique de la figure 5. La part de la rotation est une fonction décroissante de  $K_n$  tandis que celle de la translation en est une fonction croissante. Interprétons ces variations en fixant la taille de l'agrégat et en faisant varier la distance  $R_{TS}(n)$  qui caractérise la position de l'état de transition. Pour une distance  $R_{TS}(n)$  nulle, qui correspond au cas de l'atome éjecté placé au centre de l'agrégat fils,  $K_n$  est infini. Dans ce cas limite, la valeur moyenne de l'énergie cinétique de rotation est nulle ; toute l'énergie cinétique est sous forme translationnelle. En revanche, lorsque l'état de transition est repoussé à l'infini,  $K_n$  est nul. La rotation correspond alors aux deux tiers de l'énergie cinétique totale alors que la translation correspond au tiers restant. On en déduit les bornes suivantes sur les énergies cinétiques de translation et de rotation :

$$\langle \varepsilon_t \rangle \in \left[ \frac{1}{3} \langle \varepsilon \rangle; \langle \varepsilon \rangle \right]$$

$$\langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle \in \left[ 0; \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle \right]$$

Ces variations de la répartition entre rotation et translation sont reprises dans le deuxième graphique de la figure 5 pour le cas  $n = 12$ . Les quantités  $\frac{\langle \varepsilon_t \rangle}{\langle \varepsilon \rangle}$  et  $\frac{\langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle}{\langle \varepsilon \rangle}$  sont représentées en fonction de  $\frac{R_{TS}(n)}{R_{n-1}}$  pour  $n = 12$ . La part de la rotation croît, aux dépens de la translation, lorsque la distance  $R_{TS}(n)$  croît.

Physiquement, il est raisonnable de penser que

$$HA_n > R_{n-1}$$

ce qui revient à dire qu'au niveau de l'état de transition, l'atome qui va être éjecté est déjà à l'extérieur de l'agrégat fils. Cette relation permet de définir un paramètre  $K_n$  maximal :

$$K_n < K_n^{\max} = \frac{2}{5} n$$

On obtient ainsi une énergie cinétique de translation maximale et une énergie cinétique de rotation minimale (à  $n$  et  $E_n - D$  fixés). Les rapports de ces deux quantités à l'énergie cinétique totale sont

$$\frac{\langle \varepsilon_t \rangle_{\max}}{\langle \varepsilon \rangle} = \frac{1}{3} \frac{5 + 6n}{5 + 2n}$$

$$\frac{\langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle_{\min}}{\langle \varepsilon \rangle} = \frac{2}{3} \frac{5}{5 + 2n}$$

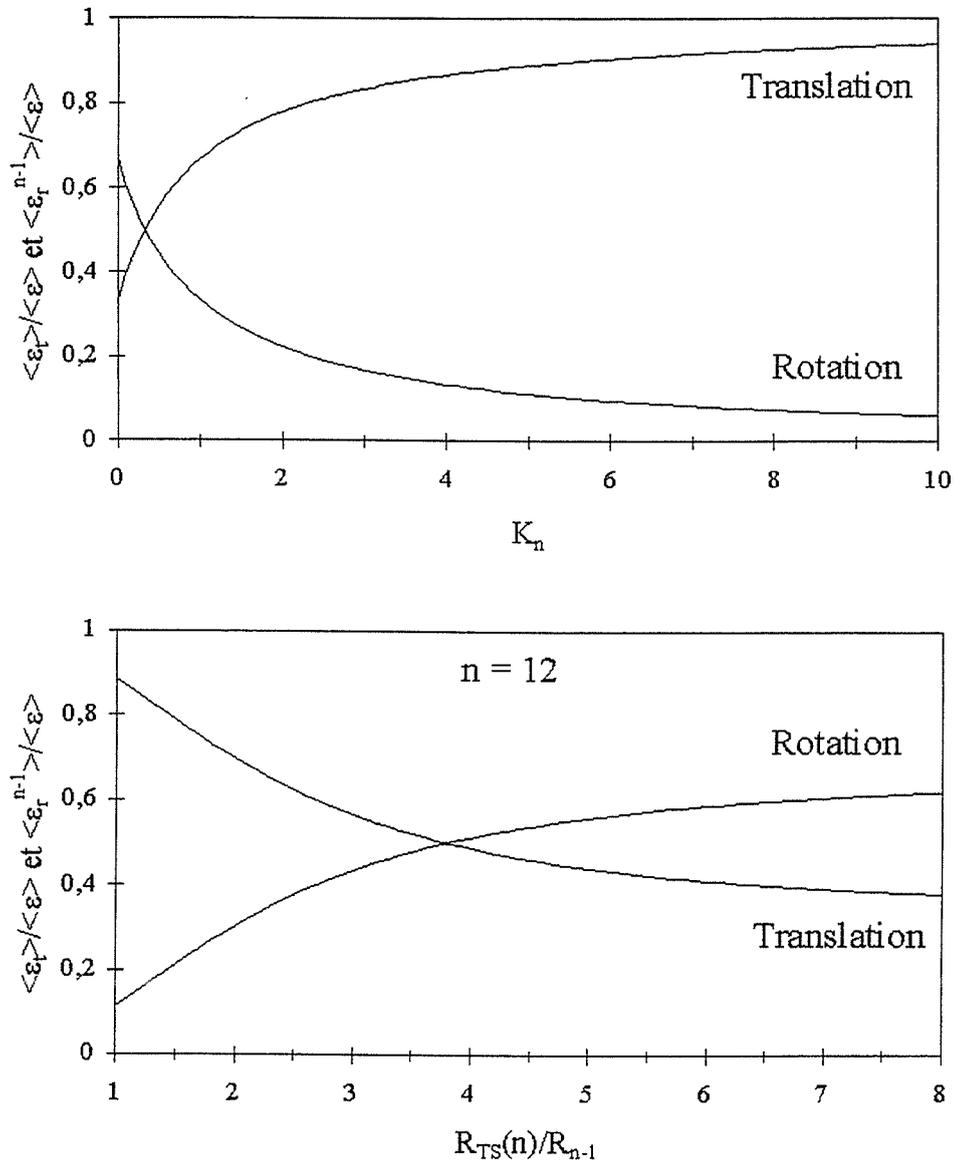


Figure 5: limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac. Répartition entre rotation et translation de l'énergie cinétique totale en fonction du facteur  $K_n$ . Répartition entre rotation et translation de l'énergie cinétique totale en fonction de  $R_{TS}(n)/R_{n-1}$  pour  $n = 12$ .

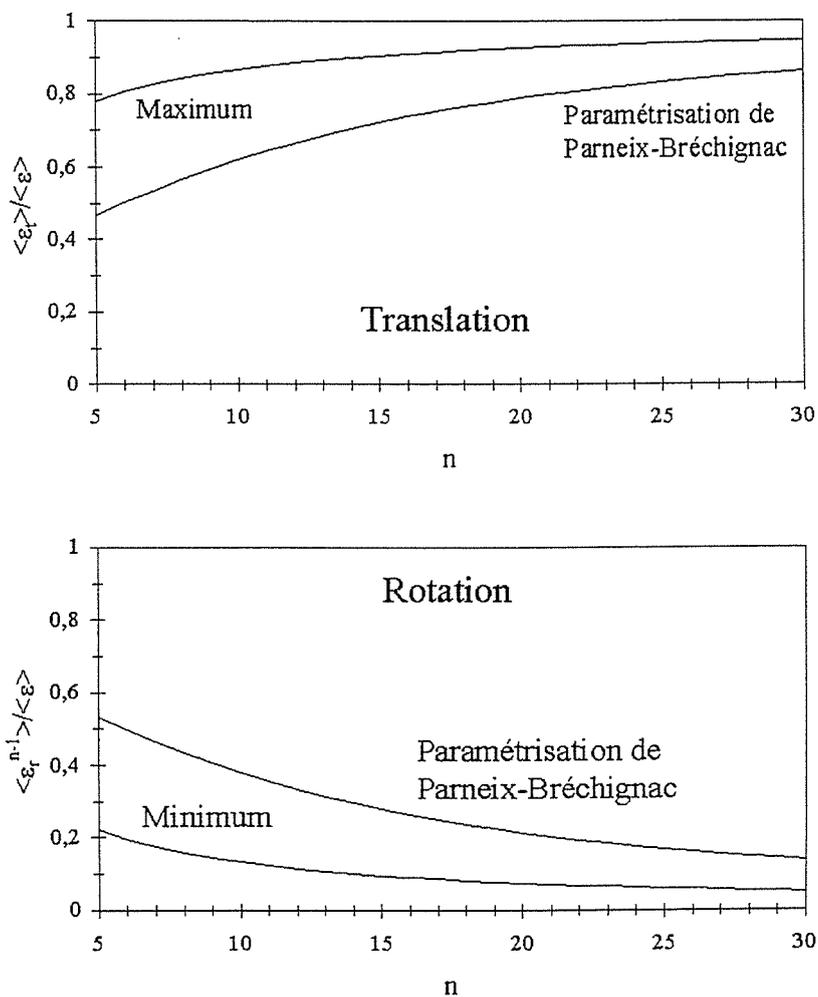


Figure 6: limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac. Parts respectives de la translation et de la rotation dans l'énergie cinétique totale en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat. Les courbes "Maximum" et "Minimum" correspondent à un état de transition où l'atome éjecté est placé à la surface de l'agrégat fils. On a reporté également les prédictions issues de la paramétrisation de  $K_n$  proposée par Parneix et Bréchnignac.

La figure 6 représente ces deux quantités en fonction de  $n$ . On y a joint les rapports déduits de la paramétrisation de  $K_n$  qu'ont proposée Parneix et Bréchnignac pour les agrégats atomiques (cf. sous-section précédente). Pour les tailles d'agrégats considérées, la part maximale de la translation est de l'ordre de 80 à 95 % de l'énergie totale. La paramétrisation de Parneix et Bréchnignac donne une part de la translation comprise entre 50 et 85 %.

## 1.5 Modèle de l'équipartition de l'énergie

On propose un modèle simple de statistique, dans le cadre de la mécanique classique. Le point de départ est ici l'hamiltonien du système, au lieu d'être les densités d'états comme dans les modèles précédemment présentés. Plus précisément, on écrit l'hamiltonien du système déjà dissocié  $M_{n-1} + M$  à l'état de transition. Cet hamiltonien comprend un terme de translation, un terme de rotation de l'agrégat  $M_{n-1}$  et un terme de vibration des atomes formant  $M_{n-1}$ . On calcule ensuite les distributions d'énergie cinétique libérée par évaporation dans la description canonique et dans la description microcanonique. Dans la première description, le théorème de l'équipartition de l'énergie est vérifié et l'on trouve des formules du type Maxwell-Boltzmann. Dans la description microcanonique, on établit des formules voisines de celle de Weisskopf. En imposant un moment cinétique total nul, on retrouve le modèle de Parneix-Bréchnignac.

### 1.5.1 Hamiltonien à l'état de transition

On considère le système déjà dissocié au niveau de l'état de transition (*the loose transition state*, cf. page 19). On se place dans le référentiel du centre de masse de  $M_{n-1} + M$ . L'espace est muni d'un repère  $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  fixe. Nous cherchons l'expression de l'hamiltonien du système. Ses termes se répartissent en trois groupes : translation, rotation de l'agrégat fils  $M_{n-1}$ , vibrations des atomes de  $M_{n-1}$ .

Etablissons, dans un premier temps, l'expression des termes de translation (pour plus de détails, cf. la section 1 de l'annexe 1 page 160). On note

$$\vec{P} = P_x \vec{e}_x + P_y \vec{e}_y + P_z \vec{e}_z$$

l'impulsion de la particule fictive  $A$  de masse  $\mu$ . On ne fait aucune hypothèse quant à la direction de  $\vec{P}$ . Le terme de translation associé au mouvement de la particule fictive s'écrit alors :

$$\frac{P_x^2}{2\mu} + \frac{P_y^2}{2\mu} + \frac{P_z^2}{2\mu}$$

Etablissons l'expression des termes de rotation de l'agrégat fils. On note

$$\vec{J}_{n-1} = J_{n-1}^x \vec{e}_x + J_{n-1}^y \vec{e}_y + J_{n-1}^z \vec{e}_z$$

le moment cinétique de l'agrégat fils assimilé à une sphère de moment d'inertie  $I_{n-1}$ . On ne fait aucune hypothèse quant à la direction de  $\vec{J}_{n-1}$ , qui définit l'axe autour duquel l'agrégat fils effectue son mouvement de rotation. Les termes correspondants de l'hamiltonien sont égaux à

$$\frac{(J_{n-1}^x)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^y)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^z)^2}{2I_{n-1}}$$

Le vecteur moment cinétique  $\vec{J}_{n-1}$  est associé à la vitesse angulaire de rotation  $\vec{\Omega}_{n-1}$  par la relation :

$$\vec{J}_{n-1} = I_{n-1} \vec{\Omega}_{n-1}$$

Pour la vibration, l'agrégat fils  $M_{n-1}$  est assimilé à un ensemble de  $3n - 9$  oscillateurs harmoniques identiques et indépendants à une dimension. La partie de l'hamiltonien correspondant à la vibration s'écrit alors :

$$\sum_{i=1}^{3n-9} \left( \frac{P_i^2}{2m_0} + \frac{1}{2} m_0 \omega_0^2 x_i^2 \right)$$

où  $m_0$  est la masse caractéristique de l'oscillateur et  $\omega_0$  sa pulsation propre.

On néglige l'interaction entre l'agrégat fils et l'atome éjecté, qui dépendrait, le cas échéant, de la distance  $GA$ . Il n'y a plus, déjà au niveau de l'état de transition, d'interaction entre l'agrégat fils  $M_{n-1}$  et l'atome éjecté  $M$ . Le modèle de Parneix-Bréchnignac s'appuie sur la même hypothèse. Dans le référentiel du centre de masse, l'hamiltonien à l'état de transition est égal à :

$$H = \frac{P_x^2}{2\mu} + \frac{P_y^2}{2\mu} + \frac{P_z^2}{2\mu} + \frac{(J_{n-1}^x)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^y)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^z)^2}{2I_{n-1}} + \sum_{i=1}^{3n-9} \left( \frac{P_i^2}{2m_0} + \frac{1}{2} m_0 \omega_0^2 x_i^2 \right)$$

Les coordonnées généralisées utilisées ici sont :

$$q_i = \{x, y, z, \Omega_{n-1}^x, \Omega_{n-1}^y, \Omega_{n-1}^z, x_i\}$$

avec  $(x, y, z)$  les coordonnées de la particule fictive  $A$  et  $(\Omega_{n-1}^x, \Omega_{n-1}^y, \Omega_{n-1}^z)$  les composantes de la vitesse angulaire de rotation de  $M_{n-1}$ . Les impulsions généralisées associées sont :

$$p_i = \{P_x, P_y, P_z, J_{n-1}^x, J_{n-1}^y, J_{n-1}^z, P_i\}$$

### 1.5.2 Description canonique et distribution de Maxwell-Boltzmann

Dans cette sous-section, on se propose de calculer les distributions d'énergie cinétique et les valeurs moyennes associées en utilisant la description canonique, dans le cadre de la

mécanique classique. Cette description suppose que le système  $M_{n-1} + M$  est en contact avec un thermostat qui lui impose sa température  $T$  [13]. En particulier, les degrés de liberté de translation-rotation sont à la même température que ceux de vibration. A propos de la définition de la température, il faut souligner que, puisqu'on considère le système dissocié  $M_{n-1} + M$ ,  $T$  est la température de l'agrégat fils  $M_{n-1}$ , celle-ci étant inférieure à celle de l'agrégat parent  $M_n$ .

Le calcul des distributions d'énergie a comme point de départ la densité de probabilité dans l'espace des phases accessible au système. Le système d'hamiltonien  $H(q_i, p_i)$  étant un contact avec un thermostat de température  $T$ , la probabilité que ses coordonnées généralisées soient égales à  $q_1, q_2, \dots, q_{s-1}, q_s$  à  $dq_1, dq_2, \dots, dq_{s-1}, dq_s$  près et ses impulsions généralisées égales à  $p_1, p_2, \dots, p_{s-1}, p_s$  à  $dp_1, dp_2, \dots, dp_{s-1}, dp_s$  près est égale à (paragraphe III.V de [13]) :

$$\frac{1}{C_{Can}} e^{-\beta H(q_i, p_i)} dV \quad (21)$$

avec

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

et

$$dV = dq_1 dq_2 \cdots dq_{s-1} dq_s dp_1 dp_2 \cdots dp_{s-1} dp_s$$

et

$$C = \int_V e^{-\beta H(q_i, p_i)} dV$$

cette intégrale de normalisation étant calculée sur le volume  $V$  de l'espace des phases accessible au système. Remarquons que pour le système dissocié  $M_{n-1} + M$  que nous étudions, ce volume correspond à des coordonnées et des impulsions généralisées variant entre  $-\infty$  et  $+\infty$ .

Cette probabilité (expression 21) est celle de trouver le point représentatif du système dans le volume élémentaire

$$dV = dq_1 dq_2 \cdots dq_{s-1} dq_s dp_1 dp_2 \cdots dp_{s-1} dp_s$$

au voisinage du point de l'espace des phases à  $2s$  dimensions de coordonnées

$$(q_1, q_2, \dots, q_{s-1}, q_s, p_1, p_2, \dots, p_{s-1}, p_s)$$

A partir de cette formulation statistique, on démontre le théorème de l'équipartition de l'énergie (énoncé et démonstration dans l'annexe 4 page 172). Ce théorème stipule que tout terme quadratique de l'hamiltonien a pour valeur moyenne  $\frac{1}{2}kT$ , un terme quadratique étant un terme qui comporte une impulsion ou une coordonnée généralisée élevée au carré que l'on ne retrouve nulle part ailleurs dans l'hamiltonien. Rappelons que l'hamiltonien

du système étudié s'écrit :

$$H = \frac{P_x^2}{2\mu} + \frac{P_y^2}{2\mu} + \frac{P_z^2}{2\mu} + \frac{(J_{n-1}^x)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^y)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^z)^2}{2I_{n-1}} + \sum_{i=1}^{3n-9} \left( \frac{P_i^2}{2m_0} + \frac{1}{2} \cdot m_0 \cdot \omega_0^2 \cdot x_i^2 \right)$$

La translation correspond à trois termes quadratiques. La valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation est donc égale à  $\frac{3}{2}kT$ . Le calcul des distributions d'énergie est effectué en annexes (annexe 4 page 172). Les valeurs moyennes se calculent à partir du théorème de l'équipartition de l'énergie. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous, l'énergie totale du système dissocié étant notée  $E_s$ .

	distribution	valeur moyenne
énergie cinétique de translation	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_t} e^{-\beta\varepsilon_t}$	$\frac{3}{2} kT$
énergie cinétique de rotation	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_r^{n-1}} e^{-\beta\varepsilon_r^{n-1}}$	$\frac{3}{2} kT$
translation + rotation	$\frac{1}{2} \beta^3 \varepsilon^2 e^{-\beta\varepsilon}$	$3 kT$
énergie de vibration	$\frac{1}{(3n-10)!} \beta^{3n-9} E_{n-1}^{3n-10} e^{-\beta E_{n-1}}$	$(3n-9) kT$
énergie totale du système	$\frac{1}{(3n-7)!} \beta^{3n-6} E_s^{3n-7} e^{-\beta E_s}$	$(3n-6) kT$

L'énergie totale  $E_s$  du système dissocié  $M_{n+1} + M$  vérifie :

$$E_s = \varepsilon_t + \varepsilon_r^{n-1} + E_{n-1}$$

Dans le cas où l'on considère que l'agrégat  $M_n$  d'énergie interne  $E_n$  et d'énergie de dissociation  $D$  évapore selon

$$M_n \rightarrow M_{n-1} + M$$

l'énergie  $E_s$  du système dissocié est égale à

$$E_s = E_n - D$$

Effectuons, dès à présent, une remarque concernant la distribution d'énergie cinétique de translation. Il s'agit de la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f_{MB}(\varepsilon_t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_t} e^{-\beta\varepsilon_t}$$

Elle sera utilisée dans les chapitres 2 et 3 pour le dépouillement des spectres expérimentaux. En vertu du théorème de l'équipartition de l'énergie, la forme de cette distribution d'énergie cinétique de translation qui correspond aux termes suivants de l'hamiltonien

$$\frac{P_x^2}{2\mu} + \frac{P_y^2}{2\mu} + \frac{P_z^2}{2\mu}$$

est indépendante de la forme du reste de l'hamiltonien (que les vibrations soient harmoniques ou non, par exemple) tant que l'on ne retrouve pas dans le reste de l'hamiltonien les variables  $P_x, P_y$  et  $P_z$ . Par conséquent, on peut utiliser une distribution de Maxwell-Boltzmann pour l'énergie cinétique de translation, que les vibrations soient harmoniques ou non.

### 1.5.3 Description microcanonique

Dans la description microcanonique, le système  $M_{n-1} + M$  est isolé. Son énergie est, par conséquent, constante. Dans cette approche, chaque point de l'espace des phases est affecté de la même probabilité. En effet, le système d'hamiltonien  $H(q_i, p_i)$  étant isolé et d'énergie  $E_s$ , la probabilité que ses coordonnées généralisées soient égales à  $q_1, q_2, \dots, q_{s-1}, q_s$  à  $dq_1, dq_2, \dots, dq_{s-1}, dq_s$  près et ses impulsions généralisées égales à  $p_1, p_2, \dots, p_{s-1}, p_s$  à  $dp_1, dp_2, \dots, dp_{s-1}, dp_s$  près est égale à :

$$\frac{1}{C_{micro}} dV$$

avec

$$dV = dq_1 dq_2 \cdots dq_{s-1} dq_s dp_1 dp_2 \cdots dp_{s-1} dp_s$$

et

$$C_{micro} = \int_{V(E_s)} dV$$

cette intégrale de normalisation étant calculée sur le volume  $V(E_s)$  de l'espace des phases accessible au système lorsque son énergie est égale à  $E_s$ . Remarquons que  $V(E_s)$  est inclus dans le volume  $V$  de l'espace des phases accessible au système lorsqu'il est en contact avec un thermostat.

La méthode de calcul des valeurs moyennes et des distributions microcanoniques est décrite dans la section 3 de l'annexe 4 page 176. Il en découle un résultat simple et analogue au théorème de l'équipartition de l'énergie. Pour un système d'énergie  $E_s$  dont l'hamiltonien est formé de  $J$  termes quadratiques ( $J = 2(3n - 6)$  pour le système dissocié  $M_{n-1} + M$ ), la valeur moyenne de  $j$  termes quadratiques est égale à :

$$\langle E \rangle = j \frac{E_s}{J}$$

Lorsque les vibrations ne sont pas harmoniques, les termes correspondants d'énergie potentielle ne sont pas quadratiques. Dans ce cas, le résultat ci-dessus n'est pas valable, ce qui le rend moins général que le théorème de l'équipartition de l'énergie<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> On peut faire la même remarque pour les distributions d'énergie. Les distributions microcaoniques présentées dans le tableau ne sont valables que si l'hamiltonien n'est formé que de termes quadratiques.

Dans le cadre de la description microcanonique, on trouve les distributions (au facteur de normalisation près) et les valeurs moyennes reportées dans le tableau suivant. Comme dans le cadre de l'approche canonique, l'énergie totale du système dissocié  $M_{n-1} + M$  est égale à :

$$E_s = E_n - D$$

	distribution	valeur moyenne
énergie cinétique de translation	$\sqrt{\varepsilon_t} \left(1 - \frac{\varepsilon_t}{E_n - D}\right)^{3n-6-\frac{5}{2}}$	$\frac{3}{2} \frac{E_n - D}{3n - 6}$
énergie cinétique de rotation	$\sqrt{\varepsilon_r^{n-1}} \left(1 - \frac{\varepsilon_r^{n-1}}{E_n - D}\right)^{3n-6-\frac{5}{2}}$	$\frac{3}{2} \frac{E_n - D}{3n - 6}$
translation + rotation	$\varepsilon^2 \left(1 - \frac{\varepsilon}{E_n - D}\right)^{3n-10}$	$3 \frac{E_n - D}{3n - 6}$
énergie de vibration	$E_{n-1}^{3n-10} \left(1 - \frac{E_{n-1}}{E_n - D}\right)^2$	$(3n - 9) \frac{E_n - D}{3n - 6}$

Les valeurs moyennes canoniques et microcanoniques sont identiques si l'on fait la correspondance :

$$kT \longleftrightarrow \frac{E_n - D}{3n - 6}$$

#### 1.5.4 Modèle de Parneix et Bréchnagnac

On se propose de retrouver les résultats du modèle de Parneix-Bréchnagnac à partir de l'hamiltonien du modèle de l'équipartition de l'énergie. Pour cela, on impose explicitement un moment cinétique total nul. On montre que ceci fait passer de six à trois le nombre de termes quadratiques concernant la translation-rotation. La valeur moyenne canonique de l'énergie cinétique totale passe dans ces conditions de  $3kT$  à  $\frac{3}{2}kT$ . Cette démonstration souligne l'importance des contraintes sur le moment cinétique pour l'énergie cinétique. Dans un premier temps, on établit l'hamiltonien de translation-rotation du modèle de Parneix-Bréchnagnac en imposant un moment cinétique total nul. En se plaçant dans la description microcanonique et en employant une densité d'états de vibrations harmonique, on retrouve la limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnagnac. La description canonique permet ensuite de généraliser le partage translation-rotation de la limite harmonique aux vibrations anharmoniques.

#### 1.5.4.1 Hamiltonien de translation-rotation

On se propose de calculer l'hamiltonien de translation-rotation associé au modèle de Parneix-Bréchnignac à partir de celui du modèle de l'équipartition de l'énergie en imposant un moment cinétique total nul :

$$\vec{J}_{n-1} + \vec{j} = \vec{0}$$

On considère la partie de l'hamiltonien du modèle de l'équipartition de l'énergie concernant la translation-rotation :

$$H_{tr} = \frac{P_x^2}{2\mu} + \frac{P_y^2}{2\mu} + \frac{P_z^2}{2\mu} + \frac{(J_{n-1}^x)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^y)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^z)^2}{2I_{n-1}}$$

On utilise les coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$  avec

$$\vec{r} = \overrightarrow{GA}$$

Les termes de translation s'écrivent en coordonnées sphériques [14] :

$$\frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{P_\theta^2}{2\mu r^2} + \frac{P_\varphi^2}{2\mu r^2 \sin^2 \theta}$$

Le moment cinétique associé à la rotation de l'agrégat fils s'écrit en projection sur cette base :

$$\vec{J}_{n-1} = J_{n-1}^r \vec{e}_r + J_{n-1}^\theta \vec{e}_\theta + J_{n-1}^\varphi \vec{e}_\varphi$$

On obtient alors

$$H_{tr} = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{P_\theta^2}{2\mu r^2} + \frac{P_\varphi^2}{2\mu r^2 \sin^2 \theta} + \frac{(J_{n-1}^r)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}}$$

Le moment cinétique total est nul :

$$\vec{J}_{n-1} + \vec{j} = \vec{0}$$

avec

$$\vec{j} = \vec{r} \times \vec{P}$$

On en déduit que  $\vec{J}_{n-1}$  est orthogonal à  $\vec{r}$  :

$$J_{n-1}^r = 0$$

L'hamiltonien ne comporte plus que cinq termes :

$$H_{tr} = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{P_\theta^2}{2\mu r^2} + \frac{P_\varphi^2}{2\mu r^2 \sin^2 \theta} + \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}}$$

Le modèle de Parneix-Bréchnignac est basé sur la relation suivante, qui découle du fait que le moment cinétique total est nul :

$$\varepsilon_t = \frac{P_r^2}{2\mu} + K_n \varepsilon_r^{n-1}$$

relation qui peut également s'écrire :

$$\frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{P_\theta^2}{2\mu r^2} + \frac{P_\varphi^2}{2\mu r^2 \sin^2 \theta} = \frac{P_r^2}{2\mu} + K_n \left( \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}} \right)$$

$$\frac{P_\theta^2}{2\mu r^2} + \frac{P_\varphi^2}{2\mu r^2 \sin^2 \theta} = K_n \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + K_n \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}}$$

On en tire :

$$H_{tr} = \frac{P_r^2}{2\mu} + K_n \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + K_n \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}}$$

Plus simplement :

$$H_{tr} = \frac{P_r^2}{2\mu} + (1 + K_n) \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + (1 + K_n) \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}}$$

L'hamiltonien de translation-rotation est donc formée de trois termes quadratiques. Les coordonnées généralisées correspondantes sont

$$q_i = \{r, \Omega_{n-1}^\theta, \Omega_{n-1}^\varphi\}$$

avec  $r = GA$  et  $(\Omega_\theta, \Omega_\varphi)$  projections de la vitesse angulaire de rotation de  $M_{n-1}$  sur  $\vec{e}_\theta$  et  $\vec{e}_\varphi$ . Les impulsions généralisées associées sont :

$$p_i = \{P_r, J_{n-1}^\theta, J_{n-1}^\varphi\}$$

#### 1.5.4.2 Description microcanonique

On se propose de retrouver la limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac à partir de l'hamiltonien de translation-rotation obtenu ci-dessus. Cela se fait dans le cadre microcanonique puisque dans le modèle de Parneix-Bréchnignac, décrit dans la section 4, l'énergie totale est fixée (et est égale à  $E_n - D$ ).

Si l'on suppose que les vibrations sont harmoniques, l'hamiltonien total du système dissocié  $M_{n-1} + M$  s'écrit

$$H = \frac{P_r^2}{2\mu} + (1 + K_n) \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + (1 + K_n) \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}} + \sum_{i=1}^{3n-9} \left( \frac{P_i^2}{2m_0} + \frac{1}{2} m_0 \omega_0^2 x_i^2 \right)$$

Le système dissocié étant issu de l'évaporation de l'agrégat  $M_n$  d'énergie interne  $E_n$  et d'énergie de dissociation  $D$

$$M_n \rightarrow M_{n-1} + M$$

son énergie totale est égale à

$$E_s = E_n - D$$

Des résultats figurant dans la section 3 de l'annexe 4 (page 176), on déduit les distributions (non normalisées) d'énergie cinétique totale et de vibration et les valeurs moyennes correspondantes. Pour aider à la compréhension des résultats concernant les valeurs

moyennes, rappelons que pour un système d'énergie  $E_s$  dont l'hamiltonien est formé de  $J$  termes quadratiques ( $J = 6n - 15$  pour le système dissocié  $M_{n-1} + M$ ), la valeur moyenne de  $j$  termes quadratiques est égale à :

$$\langle E \rangle = j \frac{E_s}{J}$$

	distribution	valeur moyenne
énergie cinétique totale	$\sqrt{\varepsilon} \left(1 - \frac{\varepsilon}{E_n - D}\right)^{3n-10}$	$3 \frac{E_n - D}{6n - 15}$
énergie de vibration	$E_{n-1}^{3n-10} \sqrt{1 - \frac{E_{n-1}}{E_n - D}}$	$(6n - 18) \frac{E_n - D}{6n - 15}$

On peut également trouver les valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation et de rotation. Dans les deux termes quadratiques

$$(1 + K_n) \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + (1 + K_n) \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}}$$

la contribution de la rotation est

$$C_{rot} = \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}}$$

celle de la translation est

$$C_{trans} = K_n \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + K_n \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}}$$

Puisque  $C_{rot} + C_{trans}$  est égal à deux termes quadratiques de l'hamiltonien, sa valeur moyenne est égale à  $2 \frac{E_n - D}{6n - 15}$ . L'énergie cinétique moyenne de rotation est donc égale à

$2 \frac{E_n - D}{6n - 15}$  multipliée par la part de la rotation dans ces deux termes quadratiques :

$$\langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle = \frac{C_{rot}}{C_{rot} + C_{trans}} 2 \frac{E_n - D}{6n - 15}$$

$$\langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle = \frac{2}{1 + K_n} \frac{E_n - D}{6n - 15}$$

Pour la translation, il faut également tenir compte de la contribution de  $\frac{P_r^2}{2\mu}$ , qui est un terme quadratique de l'hamiltonien.

$$\langle \varepsilon_t \rangle = \frac{E_n - D}{6n - 15} + \frac{C_{trans}}{C_{rot} + C_{trans}} 2 \frac{E_n - D}{6n - 15}$$

$$\langle \varepsilon_t \rangle = \frac{1 + 3K_n}{1 + K_n} \frac{E_n - D}{6n - 15}$$

L'approche du modèle de l'équipartition de l'énergie, associée à l'hamiltonien établi ci-dessus, permet de retrouver la limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac.

### 1.5.4.3 Description canonique

Nous allons voir comment la répartition entre translation et rotation calculée dans le cadre de la limite harmonique se généralise, dans l'approche canonique, à des vibrations anharmoniques. L'hamiltonien de translation-rotation s'écrit :

$$H_{tr} = \frac{P_r^2}{2\mu} + (1 + K_n) \frac{(J_{n-1}^\theta)^2}{2I_{n-1}} + (1 + K_n) \frac{(J_{n-1}^\varphi)^2}{2I_{n-1}}$$

Pour que l'on puisse appliquer le théorème de l'équipartition de l'énergie, le reste de l'hamiltonien, qui correspond aux vibrations de  $M_{n-1}$ , ne doit pas comporter les impulsions généralisées :

$$\{P_r, J_{n-1}^\theta, J_{n-1}^\varphi\}$$

Cette hypothèse est peu contraignante. Cela revient à décrire de manière indépendante les vibrations et la translation-rotation. C'est le cas pour le modèle de Parneix-Bréchnac décrit dans la section 4. En effet, celui-ci suppose que la densité d'états au niveau de l'état de transition est égale au produit des densités d'états de vibration, de translation et de rotation :

$$\omega = \omega_v^{n-1}(E_{n-1}) \omega_t(\varepsilon_t) \omega_r^{n-1}(\varepsilon_r^{n-1})$$

On peut donc établir, à partir du théorème de l'équipartition de l'énergie, les valeurs moyennes canoniques de l'énergie cinétique de translation et de rotation du modèle de Parneix-Bréchnac.

Dans le cadre de la description canonique, à chacun des termes quadratiques de  $H_{tr}$  correspond une énergie moyenne de  $\frac{1}{2}kT$ . Par conséquent, l'énergie cinétique totale moyenne est égale à  $\frac{3}{2}kT$ .

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$$

En suivant un raisonnement en tout point analogue à celui concernant la description microcanonique, on trouve la même répartition entre rotation et translation :

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= 3 \frac{kT}{2} \\ \langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle &= \frac{2}{1 + K_n} \frac{kT}{2} \\ \langle \varepsilon_t \rangle &= \frac{1 + 3K_n}{1 + K_n} \frac{kT}{2} \end{aligned}$$

Les rapports  $\frac{\langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle}{\langle \varepsilon \rangle}$  et  $\frac{\langle \varepsilon_t \rangle}{\langle \varepsilon \rangle}$  étant les mêmes que ceux obtenus dans le cadre de la limite harmonique (cf. page 26), la discussion sur le partage entre rotation et translation, qui a été faite dans ce cadre, reste valable quand les vibrations ne sont plus harmoniques, en description canonique.

### 1.5.5 Interprétation canonique du modèle de Weisskopf

Dans cette sous-section, on se propose d'interpréter en terme de température la valeur moyenne d'énergie cinétique de translation issue du modèle de Weisskopf. Cela revient à donner la version canonique de ce modèle microcanonique. La température  $T$  utilisée est celle du système  $M_{n-1} + M$ . Dans ce modèle, la densité d'états vibrationnels utilisée est harmonique ; elle correspond à  $3n - 9$  oscillateurs harmoniques. On a vu lors de la description canonique du modèle de l'équipartition de l'énergie que l'énergie moyenne correspondante est égale à

$$(3n - 9) kT$$

On écrit que l'énergie totale est répartie entre l'énergie de vibration et l'énergie cinétique de translation :

$$(3n - 9) kT + \langle \varepsilon_t \rangle = E_n - D$$

En sachant que

$$\langle \varepsilon_t \rangle = 2 \frac{E_n - D}{3n - 7}$$

on en tire

$$kT = \frac{E_n - D}{3n - 7}$$

On conclut que :

$$\langle \varepsilon_t \rangle = 2 kT$$

Ce résultat est discuté dans la section suivante.

## 1.6 Comparaison des modèles

On se propose de comparer les trois modèles (Weisskopf, Parneix-Bréchnignac et équipartition de l'énergie) par l'intermédiaire des valeurs moyennes des énergies cinétiques de translation et de rotation.

	Weisskopf	Parneix-Bréchnignac	Equipartition de l'énergie
translation	$2 kT$	$\frac{1}{2} kT < \frac{1 + 3K_n}{1 + K_n} \frac{kT}{2} < \frac{3}{2} kT$	$\frac{3}{2} kT$
rotation	0	$0 < \frac{3}{1 + K_n} \frac{kT}{2} < kT$	$\frac{3}{2} kT$
translation + rotation	$2 kT$	$\frac{3}{2} kT$	$3 kT$

Ces valeurs moyennes dépendent du modèle. Pour le modèle de Parneix-Bréchnignac, la répartition entre translation et rotation dépend de la taille de l'agrégat et de la position de

l'état de transition par l'intermédiaire du facteur  $K_n$ , contrairement à l'énergie cinétique totale.

On a montré que l'on peut retrouver le modèle de Parneix-Bréchnignac à partir du modèle de l'équipartition de l'énergie en imposant un moment cinétique total nul. Dans le modèle de l'équipartition de l'énergie, le moment cinétique de rotation de l'agrégat fils est traité de manière indépendante du moment cinétique lié à la translation ; le moment cinétique total n'est pas tenu de prendre une valeur particulière. Le fait de lui imposer une valeur nulle réduit le nombre de termes quadratiques de translation-rotation de l'hamiltonien et, par conséquent, la valeur moyenne de l'énergie cinétique.

La différence entre le modèle de Weisskopf et les deux autres est d'une autre nature.

Le modèle de l'équipartition de l'énergie et le modèle de Parneix-Bréchnignac sont basés sur une description statique : on se place à l'état de transition et on dénombre les états et les énergies correspondantes. Dans leur version microcanonique, tous les états sont équiprobables. Pour le modèle de Parneix-Bréchnignac, ceci se manifeste par son point de départ qui est la densité d'états au niveau de l'état de transition :

$$\omega = \omega_v^{n-1}(E_{n-1}) \omega_t(\varepsilon_t) \omega_r^{n-1}(\varepsilon_r^{n-1})$$

à laquelle on impose des contraintes liées à la conservation de l'énergie et du moment cinétique. Pour une comparaison directe au modèle de Weisskopf, il ne faut pas tenir compte de la rotation, mais seulement de la translation. Dans ce cas, la probabilité d'obtenir une énergie cinétique de translation  $\varepsilon_t$  (à  $d\varepsilon_t$  près) est proportionnelle à

$$\omega_t(\varepsilon_t) \omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t) \sqrt{\varepsilon_t} (E_n - D - \varepsilon_t)^{3n-10}$$

Comme on a utilisé une densité d'états de translation à 3 dimensions, on trouve pour la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation  $\frac{3}{2}kT$ . Cet argument, issu du modèle de l'équipartition de l'énergie, est corroboré par un calcul direct sur la distribution d'énergie ci-dessus qui montre que l'énergie cinétique moyenne est égale à  $3 \frac{E_n - D^4}{6n - 15}$ .

Le point de vue du modèle de Weisskopf est différent. Il présente un "aspect dynamique" que traduit le principe de microréversibilité : la probabilité de transition d'un état A vers un état B est égale à la probabilité de transition de B vers A. La distribution d'énergie cinétique de translation du modèle de Weisskopf est de la forme

$$W_{capture}(\varepsilon_t) \omega_t(\varepsilon_t) \omega_v^{n-1}(E_n - D - \varepsilon_t) \sqrt{\varepsilon_t} \sqrt{\varepsilon_t} (E_n - D - \varepsilon_t)^{3n-10}$$

<sup>4</sup> Cette distribution d'énergie cinétique de translation est identique à la distribution d'énergie cinétique totale de la limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac. Sa valeur moyenne est égale à  $\frac{3}{6n-15} E_s$ .

La valeur moyenne de cette distribution a été calculée dans la section consacrée au modèle de Weisskopf. Elle est égale à  $2 \frac{E_n - D}{3n - 7}$  ; son interprétation canonique donne  $2 kT$  (cf. section précédente). Les points de vue du modèle de Parneix-Bréchnac et de Weisskopf seraient identiques si  $W_{capture}$  ne dépendait pas de  $\varepsilon_t$ . Or  $W_{capture}$  est proportionnel à  $\sqrt{\varepsilon_t}$ . Ce facteur  $\sqrt{\varepsilon_t}$  a finalement pour effet d'ajouter  $\frac{1}{2}kT$  à la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation.

En conclusion, il est important de souligner le rôle crucial joué par le moment cinétique dans la détermination des distributions d'énergie cinétique. Nous avons également montré qu'un calcul basé sur le dénombrement des états au niveau de l'état de transition ou sur le principe de microréversibilité donne des résultats différents. Les distributions d'énergie cinétique sont très sensibles à ces hypothèses physiques.

Pour compléter cette étude, il serait intéressant de généraliser le modèle de Parneix-Bréchnac à un moment cinétique total non nul. On pourrait alors étudier la variation de l'énergie cinétique en fonction du moment cinétique total. Une telle variation a déjà été mise en évidence par S. Weerasinghe et F.G. Amar [15]. A l'aide de simulations numériques de Dynamique Moléculaire (*Molecular Dynamics*) sur  $Ar_{13}$  à énergie interne fixée, ils montrent que le taux d'évaporation ne dépend pas du moment cinétique initial  $\vec{J}_n$ . En revanche, l'énergie cinétique totale moyenne varie en fonction de  $\vec{J}_n$  ; elle est minimale pour un moment cinétique nul et elle croît lorsque le moment cinétique croît (figure 5 de [15]).

## 1.7 Eléments des modèles utilisés pour l'étude expérimentale

Dans cette section, nous précisons les éléments des modèles utilisés dans les chapitres 2 et 3 pour le dépouillement des données expérimentales et la comparaison expérience-théorie. Ces éléments sont les probabilités d'évaporation par unité de temps, les distributions d'énergie cinétique et leurs valeurs moyennes. Nous rappelons également les hypothèses physiques sous-jacentes à ces modèles.

Rappelons que nous étudions l'évaporation

$$M_n(E_n, \varepsilon_r^n) \longrightarrow M_{n-1}(E_{n-1}, \varepsilon_r^{n-1}) + M + D + \varepsilon_t$$

avec les notations suivantes :

$E_n$	énergie de vibration de $M_n$
$\varepsilon_r^n$	énergie cinétique de rotation de $M_n$
$E_{n-1}$	énergie de vibration de $M_{n-1}$
$\varepsilon_r^{n-1}$	énergie cinétique de rotation de $M_{n-1}$
$\varepsilon_t$	énergie cinétique de translation
$D$	énergie de dissociation de $M_n$

### 1.7.1 Modèle de Weisskopf

Le modèle de Weisskopf s'appuie sur le principe de microréversibilité. On ne tient pas compte de la rotation, que ce soit de celle de l'agrégat parent ou celle de l'agrégat fils. Les vibrations sont harmoniques. La probabilité d'évaporation par unité de temps est égale à

$$W(E_n) = 8\pi^2 R_n^2 \mu v^3 (3n - 7) \frac{(E_n - D)^{3n-8}}{E_n^{3n-7}}$$

avec  $R_n$  le rayon de l'agrégat  $M_n$ ,  $\mu$  la masse réduite du système dissocié  $M_{n-1} + M$  et  $v$  la fréquence propre des oscillateurs harmoniques modélisant les vibrations.

La distribution d'énergie cinétique de translation est égale à

$$f_W(\varepsilon_t) = \frac{(3n - 8)(3n - 9)}{(E_n - D)^2} \varepsilon_t \left(1 - \frac{\varepsilon_t}{E_n - D}\right)^{3n-10}$$

Sa valeur moyenne est égale à

$$\langle \varepsilon_t \rangle = 2 \frac{E_n - D}{3n - 7}$$

### 1.7.2 Modèle de Parneix-Bréchnignac

Le modèle de Parneix-Bréchnignac repose sur l'hypothèse de l'état de transition dissocié (*the loose transition state*). Au niveau de l'état de transition, le système est déjà dissocié et l'atome est sur le point d'être éjecté de manière irréversible. L'agrégat parent n'est pas en rotation. En revanche, l'agrégat fils, assimilé à une sphère homogène, est susceptible d'effectuer un mouvement de rotation dans le respect de la conservation du moment cinétique et de l'énergie. Le calcul des distributions d'énergie cinétique est basé sur le dénombrement des états accessibles au système dissocié au niveau de l'état de transition. Le partage de l'énergie cinétique totale en rotation et translation dépend de la taille  $n$  de l'agrégat parent et du rapport entre le rayon  $R_{TS}(n)$  définissant la position de l'état de transition et le rayon  $R_{n-1}$  de l'agrégat fils par l'intermédiaire de

$$K_n = \frac{2}{5} n \frac{R_{n-1}^2}{R_{TS}^2(n)}$$

Parneix et Bréchnignac ont proposé la paramétrisation de  $K_n$  suivante qui ont appliqué à de petits agrégats de van der Waals et de sodium :

$$K_n = \frac{n}{\left(1 + 5,5 (n - 1)^{-1/3}\right)^2}$$

Si l'on suppose que les vibrations des atomes formant l'agrégat fils sont harmoniques, on obtient les valeurs moyennes figurant dans le tableau ci-dessous (approche microcanonique).

	valeur moyenne de l'énergie cinétique
translation	$\frac{1 + 3K_n E_n - D}{1 + K_n 6n - 15}$
rotation	$\frac{2 E_n - D}{1 + K_n 6n - 15}$
translation + rotation	$3 \frac{E_n - D}{6n - 15}$

Dans l'approche canonique, que les vibrations soient harmoniques ou non, les valeurs moyennes d'énergie cinétique sont données par

	valeur moyenne de l'énergie cinétique
translation	$\frac{1 + 3K_n kT}{1 + K_n 2}$
rotation	$\frac{2 kT}{1 + K_n 2}$
translation + rotation	$3 \frac{kT}{2}$

Dans cette approche, la répartition entre rotation et translation est la même que celle trouvée dans l'approche harmonique microcanonique et ne dépend pas de la forme des vibrations.

### 1.7.3 Distribution de Maxwell-Boltzmann

La distribution de Maxwell-Boltzmann a été obtenu dans le cadre du modèle de l'équipartition de l'énergie, dans l'approche canonique. Ce modèle est basé sur l'hamiltonien du système dissocié au niveau de l'état de transition. La distribution de Maxwell-Boltzmann s'écrit :

$$f_{MB}(\varepsilon_t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \sqrt{\varepsilon_t} e^{-\beta\varepsilon_t}$$

avec

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Sa valeur moyenne est égale à

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$$

En vertu du théorème de l'équipartition de l'énergie, la forme de cette distribution d'énergie cinétique de translation qui correspond aux termes suivants de l'hamiltonien

$$\frac{P_x^2}{2\mu} + \frac{P_y^2}{2\mu} + \frac{P_z^2}{2\mu}$$

est indépendante de la forme du reste de l'hamiltonien (que les vibrations soient harmoniques ou non, par exemple) tant que l'on ne retrouve pas dans le reste de l'hamiltonien les variables  $P_x$ ,  $P_y$  et  $P_z$ . Par conséquent, on peut utiliser une distribution de Maxwell-Boltzmann pour l'énergie cinétique de translation, que les vibrations soient harmoniques ou non.



# Chapitre 2

## Energie cinétique libérée par évaporation unimoléculaire

Les trois premiers chapitres de ce mémoire sont consacrés à l'énergie cinétique libérée par évaporation. Le premier chapitre en est une étude théorique. On en tire un certain nombre d'éléments utiles au dépouillement des données expérimentales et à la comparaison expérience-théorie présentés dans les chapitres 2 et 3. En effet, ces deux chapitres sont consacrés à l'étude expérimentale de l'énergie cinétique libérée par évaporation dans deux cas : évaporation unimoléculaire et photoévaporation. Ce chapitre contient tous les éléments expérimentaux nécessaires à la comparaison entre les mesures issues de l'évaporation unimoléculaire et les prédictions des modèles statistiques présentés dans le chapitre 1. Il se termine par cette confrontation expérience-théorie qui interprète, dans le cadre du modèle de Parneix-Bréchnignac, les mesures par des effets physiques.

Dans la première section, le montage expérimental est décrit ainsi que la méthode d'acquisition des spectres de masse. La deuxième section présente la méthode de dépouillement à partir des pics de masse des spectres expérimentaux. On compare également les dépouillements basés sur deux distributions d'énergie cinétique différentes : la distribution de Maxwell-Boltzmann et la distribution de Weisskopf. La méthode de mesure des énergies internes fait l'objet de la troisième section, la connaissance de ces énergies étant indispensable à l'établissement de prédictions théoriques. Enfin, la dernière section est consacrée à la confrontation des mesures aux modèles de Weisskopf et de Parneix-Bréchnignac pour des agrégats de sodium, lithium et strontium. Les mesures sont interprétés dans le cadre du modèle de Parneix-Bréchnignac par divers effets physiques : rotation de l'agrégat fils, anharmonicité des vibrations atomiques au sein de l'agrégat fils et position de l'état de transition.

### 2.1 Dispositif expérimental

Le montage expérimental décrit ci-dessous est celui de l'équipe depuis plusieurs années. Il se compose de plusieurs parties : la source qui produit des agrégats neutres, un étage ionisation-accélération, un étage temps de vol qui permet le tri des agrégats (spectrométrie de masse). Tout ceci a été décrit dans plusieurs thèses du groupe [16]

[17] [18] . La méthode expérimentale d'acquisition des spectres d'agrégats parents et de fragments neutres issus de leur évaporation unimoléculaire est décrite à la suite du montage expérimental. Ces spectres sont à la base du dépouillement décrit dans la section suivante.

### 2.1.1 Source à condensation gazeuse

La source (figure 7) est en amont du montage. Elle permet la formation par condensation gazeuse d'agrégats neutres. Un creuset contient des fragments de l'élément étudié. Le creuset est chauffé par des filaments de tantale dans lesquels circule un courant de plusieurs ampères. Le couvercle est surchauffé pour y éviter toute condensation de vapeur. Les températures de fonctionnement nécessaires à l'obtention d'une pression de vapeur suffisante figurent dans le tableau ci-dessous.

élément	température du creuset	température du couvercle
lithium	680 °C	740 °C
sodium	380 °C	460 °C
potassium	300 °C	380 °C
strontium	680 °C	740 °C

Pour ces quatre éléments, la pression de vapeur est de l'ordre de 0,2 mbar au niveau du creuset et de 0,9 mbar au niveau du couvercle [19] . La vapeur sort du creuset par un trou de quatre millimètres de diamètre. Elle pénètre alors dans une atmosphère d'hélium. Ce gaz est introduit dans l'enceinte à une pression de 20 mbar et à température ambiante. Le flux d'hélium entraîne la vapeur vers un tube de 1,5 cm de diamètre refroidi par un circuit d'azote liquide. C'est dans cette région que se forment les agrégats par accréation. Les atomes du gaz d'hélium refroidissent et stabilisent les agrégats par collision [16] [18]

Les agrégats passent enfin par le trou de sortie d'environ deux millimètres de diamètre, traversent une double enceinte de pompage différentiel. On obtient alors un jet libre d'agrégats *neutres* qui pénètrent dans la zone d'accélération où règne un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar. Dans cette zone, le nombre moyen de collisions avec les particules du vide résiduel est très inférieur à un.

### 2.1.2 Ionisation et accélération

Le montage expérimental est représenté sur la figure 8. La zone d'accélération est formée de six plaques d'accélération (montage Wiley-Mac Laren) [20] . Les quatre premières sont portées à un potentiel positif ( $V_0 > V_1 > V_2 > V_3$ ), les deux dernières

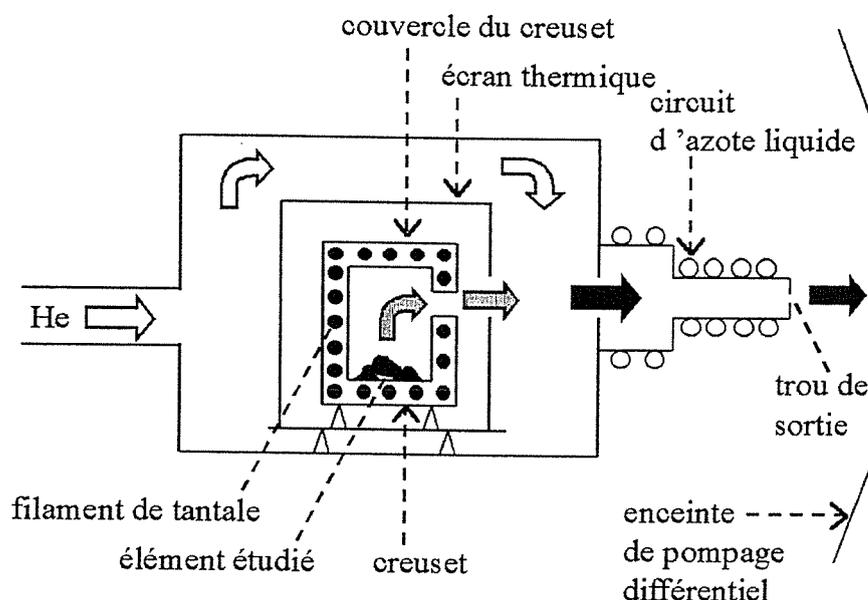


Figure 7: source à condensation gazeuse.

sont à la masse. Un faisceau laser issu d'un laser YAG:Nd triplé en fréquence ( $h\nu = 3,5$  eV) est focalisé sur un diamètre inférieur à 0,5 mm entre les deux premières plaques. Le laser est pulsé à la fréquence de 15 Hz. Le laser permet à la fois d'ioniser et de chauffer les agrégats. L'absorption de photons est suivie d'une fragmentation séquentielle rapide des agrégats pendant la durée du trajet (de l'ordre de la microseconde) entre le faisceau laser et la deuxième plaque. La distribution des agrégats ionisés est donc décalée vers les petites tailles par rapport à la distribution des agrégats neutres issus de la source.

Les agrégats ainsi formés peuvent être décrits par "l'ensemble en évaporation" introduit par C. E. Klots : il s'agit d'un ensemble d'agrégats isolés qui ne peuvent dissiper leur énergie interne que par évaporation ; l'hypothèse forte de ce concept est que depuis leur dernière interaction avec l'extérieur (dans notre cas, le laser), ils ont subi au moins une évaporation [21] [22] [23] . Le cadre théorique qu'est l'ensemble en évaporation va être repris plusieurs fois dans cette mémoire. En effet, il est indispensable à la description des agrégats formés par notre montage expérimental [26] . Il permet de calculer la distribution en énergie interne des agrégats ainsi que l'énergie interne de ceux qui subissent

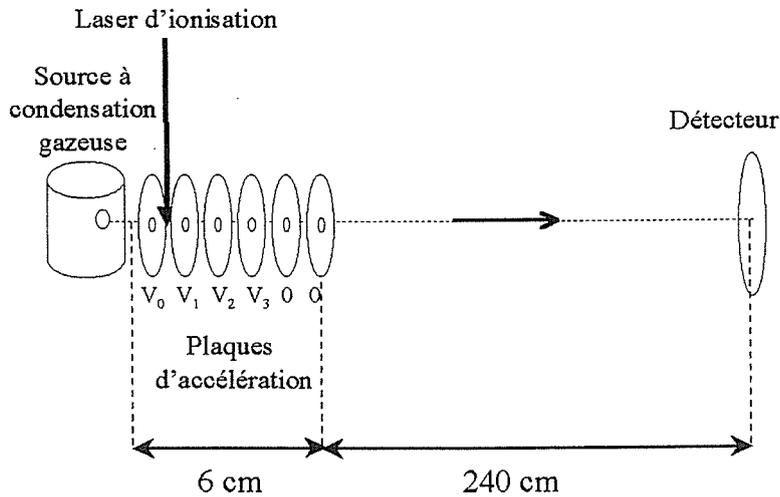


Figure 8: montage expérimental. Les éléments de ce montage sont décrits dans le texte.

l'évaporation unimoléculaire (cf. respectivement section 4 du chapitre 3 (page 92) et section 3 de ce chapitre (page 66)).

On note  $v_0$  la vitesse des agrégats lors de l'ionisation qui a lieu à un potentiel  $V$  compris entre  $V_0$  et  $V_1$ . Ils sortent de la zone de champ électrique non nul au niveau de la cinquième plaque à une vitesse  $v$ . Appliquons le théorème de l'énergie cinétique en négligeant  $v_0$  :

$$v = \sqrt{\frac{2qV}{m}}$$

Avec des potentiels  $V_0$  compris entre 2 kV et 9 kV, la vitesse  $v$  ainsi calculée est de l'ordre de  $10^4$ - $10^5$  m·s<sup>-1</sup> alors que  $v_0$  est d'environ  $10^2$  m·s<sup>-1</sup> [24] , ce qui justifie l'approximation  $v \gg v_0$ .

La vitesse des agrégats est donc fonction de leur rapport charge sur masse  $\frac{q}{m}$  et est de l'ordre de  $10^4$ - $10^5$  m·s<sup>-1</sup>.

### 2.1.3 Temps de vol et spectrométrie de masse

Le montage expérimental est représenté sur la figure 8. Après les plaques d'accélération, les agrégats traversent le temps de vol, une zone dépourvue de champ électrique. La vitesse des agrégats restant constante, la durée de la traversée du temps de

vol de longueur  $l$  s'écrit :

$$\Delta t = \frac{l}{v} = l \sqrt{\frac{m}{2qV}}$$

Les agrégats arrivent donc à des temps différents sur le détecteur, temps fonction du rapport  $\frac{q}{m}$ . La distribution en vitesse à la sortie des plaques d'accélération se transforme en distribution de temps d'arrivée sur le détecteur.

On se place maintenant dans le cas où l'on n'observe que des agrégats  $M_n^+$  simplement chargés ( $q = e > 0$ ) formés d'un seul élément chimique. Soit  $m_0$  la masse du monomère correspondant. La durée de la traversée du temps de vol s'écrit :

$$\Delta t = l \sqrt{\frac{m_0}{2eV}} \sqrt{n}$$

Les agrégats les plus légers vont arriver les premiers sur le détecteur. Les temps d'arrivée vérifient la loi suivante :

$$a \sqrt{n} + b$$

où  $b$  est un coefficient constant, dû à l'électronique (synchronisation). C'est le principe de la spectrométrie de temps de vol. Le premier spectre de la figure 9 est un exemple de spectre de masse d'agrégats de sodium<sup>5</sup>.

Si l'on tient compte de la vitesse des agrégats lors de l'ionisation et de la dimension finie du faisceau laser, des termes en  $n$  et  $n^{3/2}$  qui représentent environ 1 % du temps d'arrivée apparaissent dans la formule de temps de vol [16] [24].

Le détecteur est de type Microsphère Plate (*El Mul*), de surface 5 cm<sup>2</sup>.

#### 2.1.4 Principe de la mesure de l'énergie cinétique de translation

On se place dans des conditions expérimentales telles que le spectre de masse ne comporte que des agrégats simplement chargés ( $q = +e > 0$ ). Le premier spectre de la figure 9 en est un exemple pour les agrégats de sodium. Si l'on établit un champ électrique assez intense entre les plaques de déflexion situées à une distance de 40 cm des plaques d'accélération (cf. figure 10), seules les particules neutres atteignent le détecteur. On obtient un spectre analogue au deuxième spectre de la figure 9. Les pics de ces deux types de spectres sont placés aux mêmes temps, les pics de particules neutres étant plus larges que les pics de particules chargés. Malgré une moyenne sur 10<sup>4</sup> tirs lasers, le rapport signal sur bruit des pics de fragments neutres reste médiocre. Dans le même ordre d'idée, nous

<sup>5</sup> Les agrégats simplement chargés correspondent aux pics les plus intenses. On remarque également des pics de faible intensité qui sont ceux des agrégats doublement chargés (cf. le chapitre 5 pour la taille d'apparition des agrégats doublement chargés).

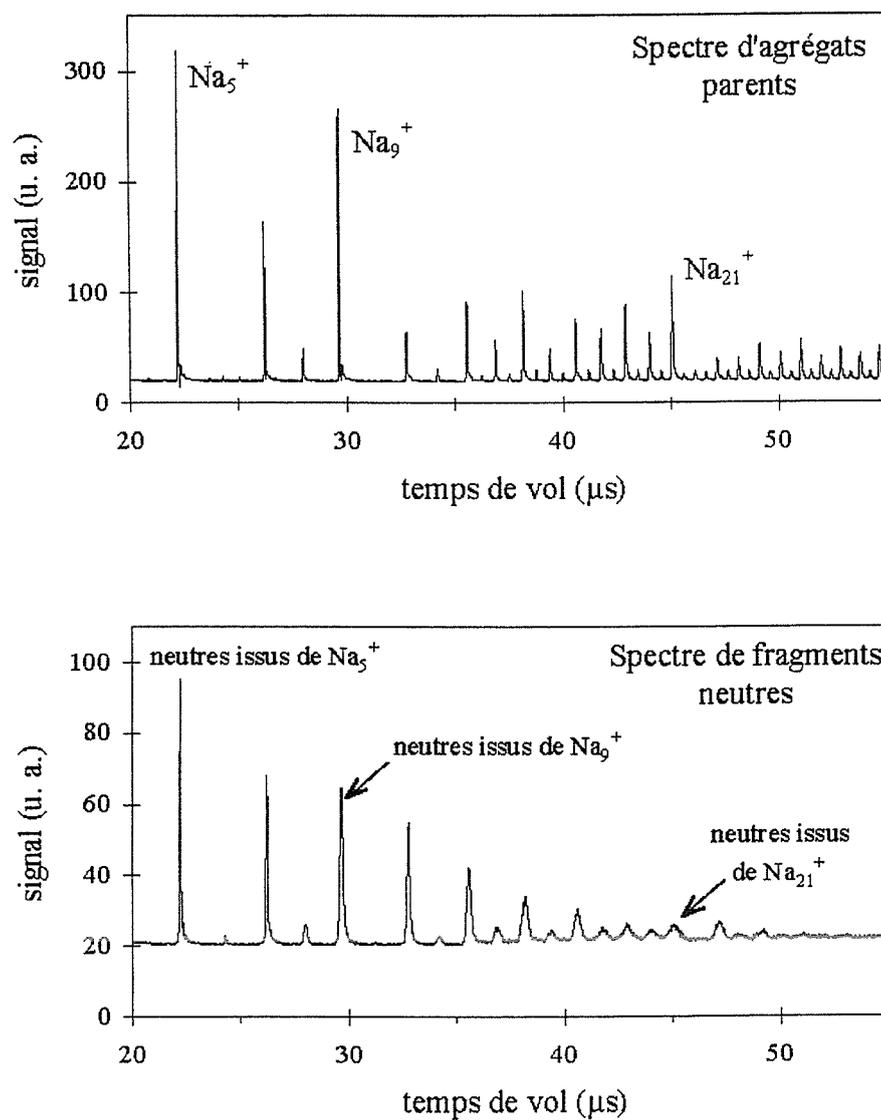


Figure 9: spectres d'agrégats parents et de fragments neutres produits par évaporation unimoléculaire. Les pics de fragments neutres sont plus larges que les pics d'agrégats parents à cause de l'énergie cinétique de translation libérée. Les unités utilisées sont différentes sur les deux spectres, le signal absolu étant environ 100 fois plus faible pour le spectre de fragments neutres.

travaillons à l'accélération maximale possible expérimentalement (9 kV) pour obtenir la meilleure sensibilité de détection.

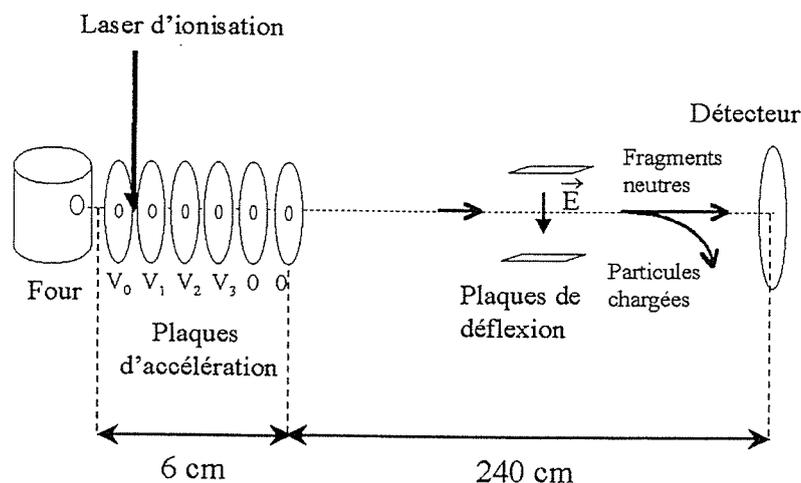
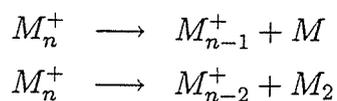


Figure 10: montage expérimental. Lorsque le champ électrique entre les plaques de déflection est nul, on obtient le spectre d'agrégats parents (spectre de masse). Dans le cas contraire, on obtient le spectre de fragments neutres.

Les particules neutres ainsi observées sont issues de l'évaporation unimoléculaire des agrégats<sup>6</sup>. En effet, un agrégat avec une énergie de vibration  $E_n$ , supérieure à l'énergie de dissociation  $D$ , est susceptible d'évaporer. Mais cette dissociation n'est pas instantanée. L'agrégat a une durée de vie qui est fonction de  $E_n$  et qui décroît lorsque  $E_n$  croît. Certains agrégats vont donc pouvoir évaporer pendant le trajet entre les plaques d'accélération et les plaques de déflection. Les fragments neutres issus de ces évaporations forment les spectres de particules neutres observés.

Cette étude porte sur les agrégats d'alcalins  $Na_n^+$  [25] et  $Li_n^+$  [26] qui évaporent des monomères ou des dimères, selon la taille, et sur les agrégats de strontium  $Sr_n^+$  [27] qui évaporent seulement des monomères. Les deux réactions observées sont donc



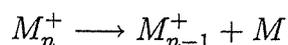
<sup>6</sup> Les agrégats (neutres) qui n'ont pas subi l'ionisation du laser ne possèdent pas assez d'énergie cinétique pour être détectés.

La vitesse d'éjection des fragments neutres dans le référentiel du centre de masse est bien inférieure à la vitesse des agrégats parents  $M_n^+$  dans le référentiel du laboratoire (d'après nos mesures  $10^2$ - $10^3$  m·s<sup>-1</sup> à comparer à  $10^4$ - $10^5$  m·s<sup>-1</sup>). Par conséquent, les agrégats parents et les fragments neutres issus de leur évaporation unimoléculaire ont pratiquement la même vitesse dans le référentiel du laboratoire et arrivent pratiquement en même temps sur le détecteur. Les fragments neutres forment alors des pics centrés au même temps que les pics des agrégats parents dont ils sont issus. Cependant, l'intervalle de temps entre l'évaporation (qui a lieu avant les plaques de déflexion) et l'arrivée sur le détecteur est suffisant pour que les agrégats parents et les fragments neutres arrivent à un instant légèrement différent. Ceci explique le fait que les pics de fragments neutres soient plus larges. La section suivante montre que cet élargissement est à la base du dépouillement et de la mesure de l'énergie cinétique libérée par évaporation.

## 2.2 Méthode de dépouillement

La mesure de l'énergie cinétique de translation est basée sur l'élargissement des pics de fragments neutres par rapport aux pics d'agrégats parents. Cet élargissement est provoqué par la vitesse acquise par les fragments neutres dans le référentiel du centre de masse, vitesse convertie en élargissement temporel grâce à la traversée du temps de vol.

Dans cette section, nous nous limitons au cas de l'éjection d'un monomère :



Dans un premier temps, nous étudions l'élargissement lorsque l'énergie cinétique est la même pour tous les atomes éjectés. Nous généralisons cette démarche lorsque l'évaporation est décrite par une distribution d'énergie cinétique. Nous nous arrêtons au cas de la distribution de Maxwell-Boltzmann, qui donne lieu à des formules simples. Le dépouillement numérique basé sur la distribution de Weisskopf est lui aussi évoqué. La grandeur que l'on tire de ces dépouillements est la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation. Enfin, nous comparons les deux dépouillements sur les mêmes spectres d'évaporation d'agrégats de strontium. Cette comparaison porte sur les valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation et sur la forme des distributions.

### 2.2.1 Elargissement à énergie cinétique constante

On suppose que les agrégats évaporent avec une seule énergie cinétique de translation  $\varepsilon_t$  qui correspond à une vitesse des fragments neutres  $v_N$  dans le référentiel du centre de

masse (cf. section 2 de l'annexe 1 page 163). La distribution des vitesses  $v_N$  est considérée comme isotrope. On suppose aussi que l'évaporation a lieu en un seul point du temps de vol<sup>7</sup>. Nous allons d'abord calculer l'écart des temps d'arrivée sur le détecteur d'un agrégat parent et d'un fragment neutre qu'il a produit. En utilisant le fait que la distribution de vitesse des neutres évaporés est isotrope, nous en tirons la distribution des temps d'arrivée des fragments neutres.

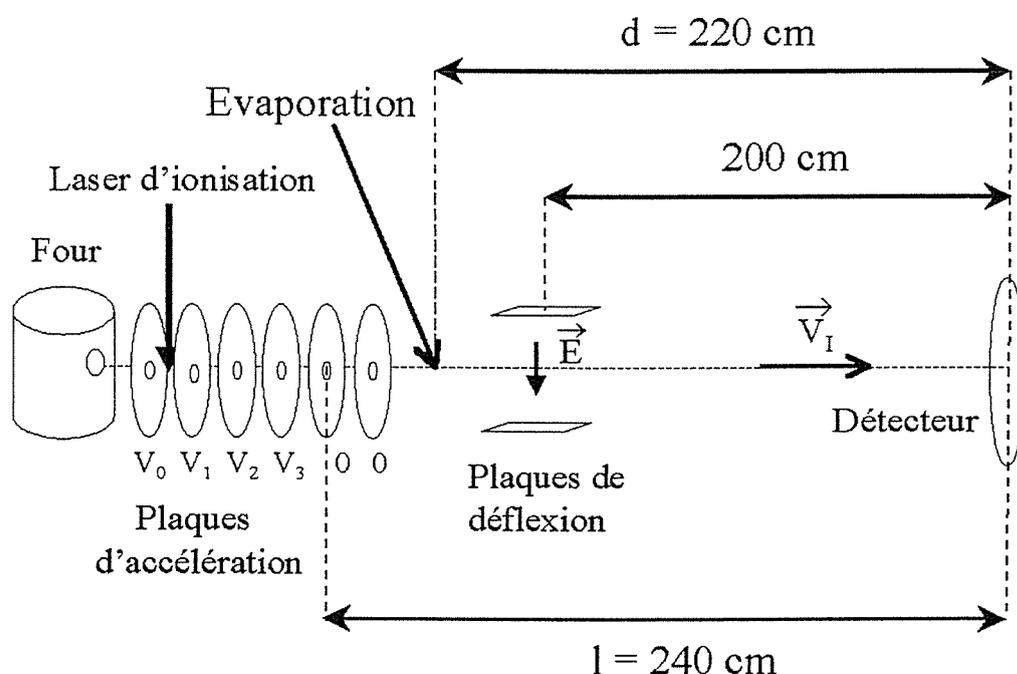


Figure 11: montage expérimental. On a indiqué la longueur  $l$  de la zone sans champ électrique que les agrégats parents parcourent à la vitesse constante  $V_I$ . On suppose que l'évaporation a lieu en un point situé à mi-chemin de l'entrée de la zone sans champ et des plaques de déflexion.

La figure 11 représente le montage expérimental. Celui-ci comporte deux zones : la zone d'accélération, où règne un champ électrique longitudinal, et la zone sans champ de longueur  $l$ . Les agrégats parents d'une taille donnée parcourent cette zone à la vitesse  $V_I$

<sup>7</sup> Nous ferons la même hypothèse lorsque nous traiterons le cas des distributions d'énergie cinétique.

en une durée  $\Delta t_0$  :

$$\Delta t_0 = \frac{l}{V_I}$$

On suppose que l'évaporation n'a lieu qu'en un seul point. Les fragments neutres détectés sont formés entre le début de la zone sans champ et les plaques de déflexion. On a, dans ces conditions, choisi de fixer ce point au milieu de cette zone de formation (cf. figure 11). L'évaporation a lieu à la distance  $l - d$  du début de la zone sans champ. Pour les neutres de vitesse  $\vec{v}_N$  dans le référentiel du centre de masse, le temps de parcours est :

$$\Delta t = \frac{l - d}{V_I} + \frac{d}{V_I + \frac{\vec{v}_N \cdot \vec{V}_I}{V_I}}$$

On note  $\theta$  l'angle entre  $\vec{V}_I$  et  $\vec{v}_N$ . On a alors :

$$\Delta t = \frac{l - d}{V_I} + \frac{d}{V_I \left(1 + \frac{v_N}{V_I} \cos \theta\right)}$$

soit, comme  $\frac{v_N}{V_I} \ll 1$  :

$$\Delta t = \frac{l - d}{V_I} + \frac{d}{V_I} \left(1 - \frac{v_N}{V_I} \cos \theta\right)$$

ou encore :

$$\Delta t - \Delta t_0 = -d \frac{v_N}{V_I^2} \cos \theta$$

La durée de traversée de la zone d'accélération est identique pour les agrégats parents et les fragments neutres donc on peut remplacer  $\Delta t - \Delta t_0$  par  $t - t_0$ , différence des temps d'arrivée sur le détecteur :

$$t - t_0 = -d \frac{v_N}{V_I^2} \cos \theta \quad (22)$$

Ce calcul a été fait pour une évaporation avec un angle  $\theta$  donné. Il faut calculer la distribution en  $\cos \theta$  en sachant que la distribution en direction des vitesses  $\vec{v}_N$  est isotrope dans le référentiel du centre de masse.

On se place en coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$  et on cherche, dans un premier temps, la distribution en  $\theta$ . La probabilité d'obtenir un angle  $\theta$  à  $d\theta$  près est égale à la surface de la couronne sphérique de rayon  $\sin \theta$  divisée par la surface de la sphère de rayon unité :

$$f(\theta) d\theta = \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi}$$

$$f(\theta) d\theta = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$$

La distribution en  $\cos \theta$  est telle que :

$$g(\cos \theta) d(\cos \theta) = f(\theta) d\theta$$

$$-g(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$$

En valeur absolue :

$$g(\cos \theta) = \frac{1}{2} \text{ pour } |\cos \theta| < 1$$

Toutes les valeurs de  $\cos \theta$  sont équiprobables. Il en est donc de même pour toutes les valeurs possibles de  $t - t_0$  définies par l'équation 22 ; la distribution en  $t - t_0$  est donc égale à

$$h(t - t_0) = \frac{1}{2 \tau(v_N)} \text{ pour } |t - t_0| < \tau(v_N)$$

$$h(t - t_0) = 0 \text{ pour } |t - t_0| > \tau(v_N)$$

avec

$$\tau(v_N) = d \frac{v_N}{V_I^2}$$

$h$  est une fonction rectangle dont l'intégrale est fixée à un.

Si l'on suppose que les agrégats parents arrivent sur le détecteur sous forme d'un pic défini par  $I_I(t_0)$ , le pic des fragments neutres calculé est égal à la convolution de  $h$  par  $I_I$  :

$$I_N(t) = \int h(t - t_0) I_I(t_0) dt_0$$

Comme l'intégrale de  $h$  est égale à un, l'expression précédente suppose que tous les agrégats parents évaporent. Expérimentalement, on n'observe qu'environ 10 % d'évaporation unimoléculaire. Ceci devrait entraîner, dans les formules définissant les pics de fragments neutres, un coefficient de proportionnalité que nous allons ignorer systématiquement.

On peut préciser des bornes d'intégration et expliciter  $h$  :

$$I_N(t) = \frac{V_I^2}{2 d v_N} \int_{t-\tau(v_N)}^{t+\tau(v_N)} I_I(t_0) dt_0 \quad (23)$$

avec

$$\tau(v_N) = d \frac{v_N}{V_I^2}$$

### 2.2.2 Elargissement pour une distribution d'énergie cinétique

Les modèles statistiques d'évaporation, dont certains sont décrits dans le chapitre 1, suggèrent que l'énergie cinétique de translation soit définie par une distribution. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé deux distributions pour le dépouillement des données expérimentales : la distribution de Weisskopf et la distribution de Maxwell-Boltzmann. Ces distributions sont décrites dans la section 7 du chapitre 1 (page 42). La grandeur

que l'on extrait alors du dépouillement est la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation.

Les agrégats parents arrivent au détecteur sous forme d'un pic  $I_I(t_0)$ . Pour obtenir le pic des fragments neutres, on effectue une somme pondérée sur les pics définis par l'équation 23, les poids étant donnés par la distribution en vitesse  $w(v_N)$  de l'atome éjecté :

$$I_N(t) = \int_0^{+\infty} dv_N w(v_N) \frac{V_I^2}{2d v_N} \int_{t-\tau(v_N)}^{t+\tau(v_N)} I_I(t_0) dt_0$$

soit

$$I_N(t) = \frac{V_I^2}{2d} \int_0^{+\infty} \frac{w(v_N)}{v_N} dv_N \int_{t-\tau(v_N)}^{t+\tau(v_N)} I_I(t_0) dt_0 \quad (24)$$

avec

$$\tau(v_N) = d \frac{v_N}{V_I^2}$$

L'équation 24 s'exprime en fonction de la distribution de vitesse des atomes éjectés alors que les démonstrations du chapitre 1 sur les modèles statistiques donnent des distributions d'énergie cinétique de translation du système formé par l'agrégat fils et l'atome. L'énergie cinétique de translation calculée dans le référentiel du centre de masse se partage entre  $M_{n-1}^+$  et  $M$  en fonction de leur masse respective (cf. section 2 de l'annexe 1 page 163). On trouve pour la vitesse de l'atome :

$$v_N = \sqrt{\frac{2\varepsilon_t}{m}} \sqrt{\frac{n-1}{n}}$$

avec  $\varepsilon_t$  énergie cinétique de translation et  $m$  masse du monomère.

La relation entre la distribution  $f(\varepsilon_t)$  d'énergie cinétique de translation et la distribution  $w(v_N)$  de vitesse des fragments neutres s'écrit :

$$w(v_N) dv_N = f(\varepsilon_t) d\varepsilon_t$$

D'après l'équation 24 :

$$I_N(t) = \frac{V_I^2}{2d} \sqrt{\frac{n}{n-1}} \sqrt{\frac{m}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{f(\varepsilon_t)}{\sqrt{\varepsilon_t}} d\varepsilon_t \int_{t-\tau(\varepsilon_t)}^{t+\tau(\varepsilon_t)} I_I(t_0) dt_0 \quad (25)$$

avec

$$\tau(\varepsilon_t) = \frac{d}{V_I^2} \sqrt{\frac{2\varepsilon_t}{m}} \sqrt{\frac{n-1}{n}}$$

Considérons le cas où le pic d'agrégats parents est un pic delta centré sur le temps  $t_I$  :

$$I_I(t_0) = \delta(t_0 - t_I)$$

On a alors :

$$I_N^\delta(t) = \frac{V_I^2}{2d} \sqrt{\frac{n}{n-1}} \sqrt{\frac{m}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{f(\varepsilon_t)}{\sqrt{\varepsilon_t}} d\varepsilon_t \int_{t-\tau(\varepsilon_t)}^{t+\tau(\varepsilon_t)} \delta(t_0 - t_I) dt_0$$

La deuxième intégrale est non nulle (et égale à un) si :

$$t - \tau(\varepsilon_t) < t_I < t + \tau(\varepsilon_t)$$

c'est à dire si :

$$\varepsilon_t > \varepsilon_{\min} = \frac{n}{n-1} \frac{m}{2} \frac{V_I^4}{d^2} (t_I - t)^2$$

ce qui définit une énergie cinétique minimale.

Donc :

$$I_N^\delta(t) = \frac{V_I^2}{2d} \sqrt{\frac{n}{n-1}} \sqrt{\frac{m}{2}} \int_{\varepsilon_{\min}}^{+\infty} \frac{f(\varepsilon_t)}{\sqrt{\varepsilon_t}} d\varepsilon_t \quad (26)$$

avec  $\varepsilon_{\min}$  définie ci-dessus.

### 2.2.3 Elargissement pour une distribution de Maxwell-Boltzmann

On choisit, comme distribution d'énergie cinétique de translation, une distribution de Maxwell-Boltzmann (cf. section 7 du chapitre 1 page 42). Cette distribution permet d'obtenir des formules analytiques : un pic *gaussien* d'agrégats parents génère un pic de fragments neutres *gaussien*, l'énergie cinétique moyenne étant proportionnelle à la différence des carrés des largeurs de ces gaussiennes. La distribution de Maxwell-Boltzmann est une distribution canonique. Soit  $T$  la température du thermostat en contact avec le système dissocié agrégat fils-atome. La distribution s'écrit :

$$f_{MB}(\varepsilon_t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} \varepsilon_t^{\frac{1}{2}} e^{-\beta\varepsilon_t}$$

avec

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

La distribution de Maxwell-Boltzmann peut aussi s'exprimer en fonction de son énergie cinétique moyenne  $\langle \varepsilon_t \rangle$  (qui est égale à  $\frac{3}{2}kT$ ) :

$$f_{MB}(\varepsilon_t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\varepsilon_t}{\langle \varepsilon_t \rangle}} \frac{1}{\langle \varepsilon_t \rangle} \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{\varepsilon_t}{\langle \varepsilon_t \rangle}\right)$$

On veut tirer de ce dépouillement la valeur moyenne de l'énergie cinétique  $\langle \varepsilon_t \rangle$ . On cherche la forme du pic de fragments neutres correspondant à un pic delta d'agrégats parents centré en  $t_I$ . On tire de l'équation 26 :

$$I_N^\delta(t) = \frac{V_I^2}{2d} \sqrt{\frac{n}{n-1}} \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{\frac{3}{2}} \int_{\varepsilon_{\min}}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon_t} d\varepsilon_t$$

avec

$$\beta = \frac{3}{2 \langle \varepsilon_t \rangle}$$

soit après intégration :

$$I_N^\delta(t) = \frac{V_I^2}{d} \sqrt{\frac{n}{n-1}} \sqrt{\frac{m}{2}} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta\varepsilon_{\min}}$$

avec

$$\varepsilon_{\min} = \frac{n}{n-1} \frac{m}{2} \frac{V_I^4}{d^2} (t_I - t)^2$$

On pose :

$$l = 2\sqrt{\ln 2} \frac{d}{V_I^2} \sqrt{\frac{n-1}{n}} \sqrt{\frac{4 \langle \varepsilon_t \rangle}{3m}}$$

$I_N^\delta(t)$  est une gaussienne de largeur totale à mi-hauteur  $l$  centrée sur le temps  $t_I$  :

$$I_N^\delta(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{l} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{l^2}(t_I - t)^2\right)$$

De manière générale, quel que soit le pic d'agrégats parents, le pic de fragments neutres calculé est égal à la convolution du pic d'agrégats parents par la fonction  $I_N^\delta(t)$  :

$$I_N(t) = \int I_N^\delta(t_0 - t) I_I(t_0) dt_0$$

On rappelle le résultat général concernant les convolutions de gaussiennes. Si  $I_N^\delta(t)$  et  $I_I(t_0)$  sont deux gaussiennes alors  $I_N(t)$  est elle aussi une gaussienne, le carré de sa largeur étant égal à la somme des carrés des largeurs de  $I_N^\delta(t)$  et  $I_I(t_0)$ .

On peut donc énoncer maintenant le résultat important concernant la distribution de Maxwell-Boltzmann.

Si la distribution d'énergie cinétique de translation est une distribution de Maxwell-Boltzmann de valeur moyenne  $\langle \varepsilon_t \rangle$

$$f_{MB}(\varepsilon_t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\varepsilon_t}{\langle \varepsilon_t \rangle}} \frac{1}{\langle \varepsilon_t \rangle} \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{\varepsilon_t}{\langle \varepsilon_t \rangle}\right)$$

et si l'on suppose que le pic d'agrégats parents est une gaussienne centrée en  $t_I$  de largeur totale à mi-hauteur  $l_I$

$$I_I(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{l_I} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{l_I^2}(t_I - t)^2\right)$$

alors le pic de fragments neutres est lui aussi une gaussienne centrée en  $t_I$  de largeur à mi-hauteur  $l_N$  avec

$$l_N^2 - l_I^2 = 4 \ln 2 \frac{d^2}{V_I^4} \frac{n-1}{n} \frac{4 \langle \varepsilon_t \rangle}{3m}$$

On a donc simplement accès, à partir des largeurs, à l'énergie cinétique moyenne

$$\langle \varepsilon_t \rangle = \frac{3}{8 \ln 2} (l_N^2 - l_I^2) \frac{V_I^4}{d^2} \frac{n}{n-1} \frac{m}{2}$$

En fait, les pics expérimentaux d'agrégats parents sont assez proches de gaussiennes. Dans la pratique, on ajuste leur profil avec la somme de trois gaussiennes. En utiliser plus n'apporterait guère d'amélioration à la qualité de l'ajustement. Chacune de ces gaussiennes est caractérisée par la position temporelle de son maximum, sa surface et sa largeur<sup>8</sup>. On ajuste les pics de fragments neutres correspondants avec également trois gaussiennes centrées aux mêmes instants, dans le même rapport de surface, de largeurs

<sup>8</sup> Les largeurs des trois gaussiennes du pic d'agrégats parents sont a priori différentes.

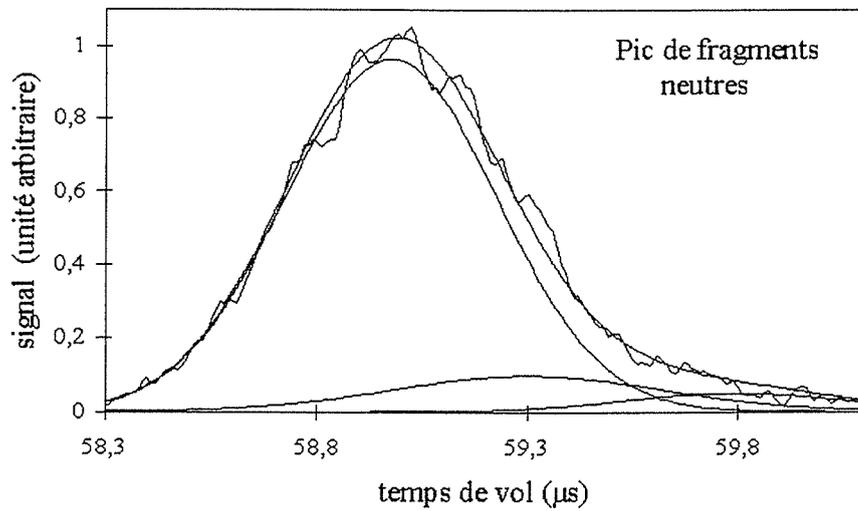
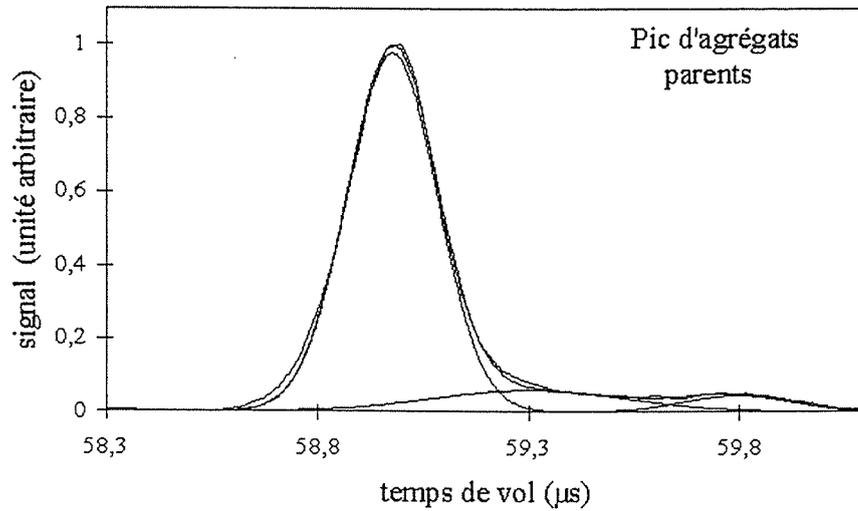


Figure 12: exemple de dépouillement basé sur la distribution de Maxwell-Boltzmann pour l'évaporation  $Sr_{10}^+ \rightarrow Sr_9^+ + Sr$ . Le principe de l'ajustement est expliqué dans le texte. Chaque graphique reprend le pic expérimental, l'ajustement par la somme de trois gaussiennes et chacune de ces trois gaussiennes. L'ajustement donne comme valeur moyenne de l'énergie cinétique 59 meV.

ajustables qui sont telles que la différence  $l_N^2 - l_I^2$  est la même pour les trois couples gaussienne agrégats parents - gaussienne fragments neutres. Comme l'énergie cinétique moyenne est proportionnelle à  $l_N^2 - l_I^2$ , les trois élargissements correspondent à la même énergie cinétique moyenne, qui est en fait le seul paramètre de cet ajustement. Un exemple de ce type de dépouillement est donné figure 12.

#### 2.2.4 Elargissement pour une distribution de Weisskopf

D'après la section 7 du chapitre 1 (page 42), la distribution de Weisskopf est une distribution microcanonique. Son expression et sa valeur moyenne s'écrivent :

$$f_W(\varepsilon_t) = \frac{(3n-8)(3n-9)}{(E_n - D)^2} \varepsilon_t \left(1 - \frac{\varepsilon_t}{E_n - D}\right)^{3n-10}$$

$$\langle \varepsilon_t \rangle = 2 \frac{E_n - D}{3n - 7}$$

Le but du dépouillement est de mesurer  $\langle \varepsilon_t \rangle$ . On paramétrise donc cette distribution par sa valeur moyenne :

$$f_W(\varepsilon_t) = \frac{4(3n-8)(3n-9)}{(3n-7)^2 \langle \varepsilon_t \rangle^2} \varepsilon_t \left(1 - \frac{2}{3n-7} \frac{\varepsilon_t}{\langle \varepsilon_t \rangle}\right)^{3n-10}$$

Cette distribution est placée dans l'équation 26 définissant le pic de fragments neutres issu d'un pic delta d'agrégats parents :

$$I_N^\delta(t) = \frac{V_I^2}{2d} \sqrt{\frac{n}{n-1}} \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{4(3n-8)(3n-9)}{(3n-7)^2 \langle \varepsilon_t \rangle^2} \int_{\varepsilon_{\min}}^{+\infty} \sqrt{\varepsilon_t} \left(1 - \frac{2}{3n-7} \frac{\varepsilon_t}{\langle \varepsilon_t \rangle}\right)^{3n-10} d\varepsilon_t$$

Le calcul analytique de cette grandeur est possible mais donne un résultat qui est loin d'être aussi simple que pour une distribution de Maxwell-Boltzmann.

Dans le cas de la distribution de Weisskopf, on opte pour un dépouillement numérique. Le pic de fragments neutres est calculé directement à partir du pic expérimental d'agrégats parents avec une valeur donnée de  $\langle \varepsilon_t \rangle$ . En modifiant la valeur de  $\langle \varepsilon_t \rangle$ , on cherche l'ajustement optimal du pic expérimental de fragments neutres par le pic calculé. Le deuxième graphique de la figure 13 est un exemple de ce type de dépouillement.

#### 2.2.5 Comparaison des dépouillements à partir des distributions de Maxwell-Boltzmann et de Weisskopf

On se propose dans ce paragraphe de comparer les valeurs de l'énergie cinétique moyenne obtenues par ces deux méthodes de dépouillement sur les mêmes spectres expérimentaux. On prolonge cette comparaison par l'étude des distributions d'énergie cinétique correspondantes. Nous nous sommes intéressés à l'évaporation unimoléculaire

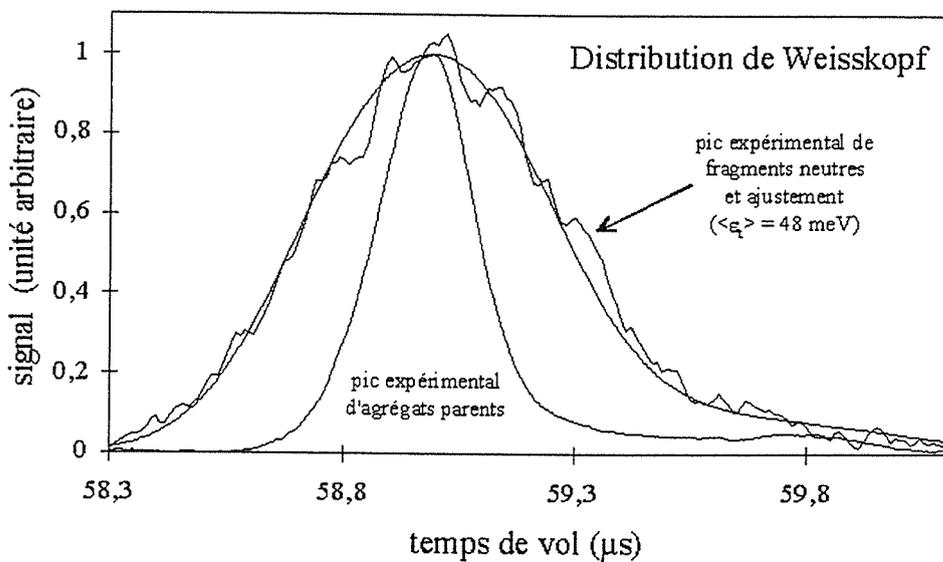
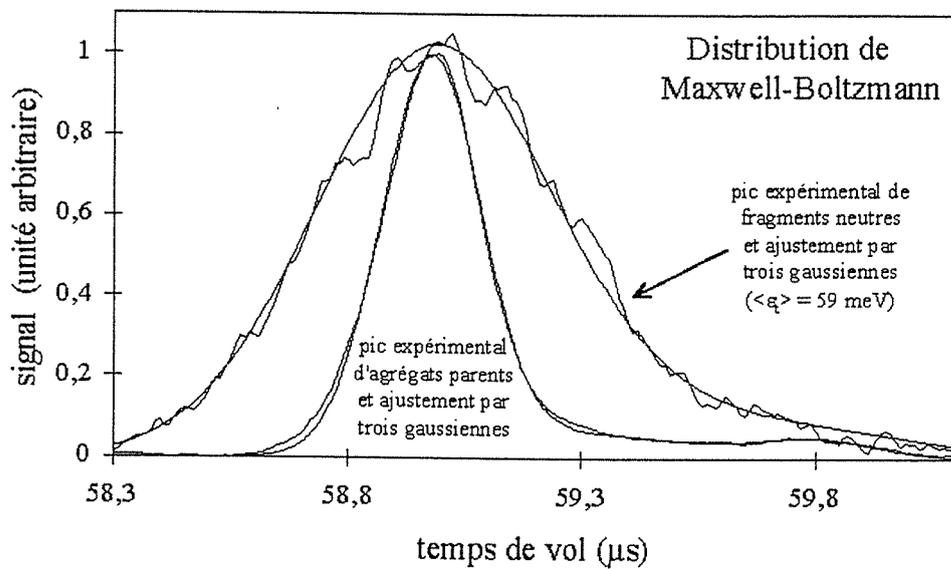
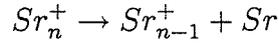
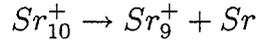


Figure 13: comparaison des dépouillements à partir des distributions de Maxwell-Boltzmann et de Weisskopf pour les mêmes spectres correspondant à l'évaporation de  $\text{Sr}_{10}^+$ . Les pics d'agrégats parents et de fragments neutres sont normalisés à un.

des agrégats de strontium qui se fait selon le canal du monomère [27] :



L'étude a été effectuée pour  $n$  variant de 5 à 15. La figure 13 rend compte du dépouillement pour



Sur les deux graphiques, sont représentés les pics expérimentaux d'agrégats parents  $Sr_{10}^+$  et de fragments neutres  $Sr$ . Pour le dépouillement basé sur la distribution de Maxwell-Boltzmann, le pic d'agrégats parents est ajusté par une somme de trois gaussiennes. Trois gaussiennes plus larges que les précédentes permettent d'ajuster le pic de fragments neutres. Ce dernier ajustement donne comme valeur moyenne de l'énergie cinétique  $59 \pm 4$  meV. Pour le dépouillement basé sur la distribution de Weisskopf, l'élargissement du pic expérimental est calculé numériquement. L'ajustement du pic calculé des fragments neutres avec le pic expérimental donne une valeur moyenne de  $48 \pm 3$  meV.

Pour les deux distributions, la qualité de l'ajustement est équivalente, ce qui ne nous permet pas de privilégier l'une d'entre elles. L'ajustement permet de déduire une valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation mais en aucun cas de rejeter ou de valider une forme de distribution et les hypothèses physiques sous-jacentes.

La figure 14 permet de visualiser les valeurs moyennes  $\langle \varepsilon_t \rangle$  mesurées dans le cadre de ces deux dépouillements en fonction de la taille de l'agrégat parent. Pour 7 des 12 masses étudiées, les valeurs obtenues sont compatibles car les barres d'erreur se recoupent. Pour les 5 autres masses, les deux dépouillements donnent des résultats voisins. Ceci montre que la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation est une bonne observable, que sa mesure dépend assez peu de la forme de la distribution.

Pour aller plus loin dans le parallèle entre ces deux dépouillements, on peut également comparer les deux distributions déterminées par les ajustements expérimentaux dans le cas de l'évaporation de  $Sr_{10}^+$  : elles sont représentées sur la figure 15. Les deux distributions ont un profil voisin mais elles ne sont pas superposables. La distribution de Maxwell-Boltzmann est une distribution canonique, elle n'admet pas de limite supérieure en énergie tandis que la distribution de Weisskopf, de nature microcanonique, n'est pas définie pour des valeurs supérieures à l'énergie  $E_s$  du système dissocié<sup>9</sup>. La probabilité d'obtenir des grandes valeurs de l'énergie cinétique est donc toujours supérieure avec la distribution de Maxwell-Boltzmann.

<sup>9</sup> dans l'exemple étudié,  $E_s$  est de l'ordre de 550 meV.

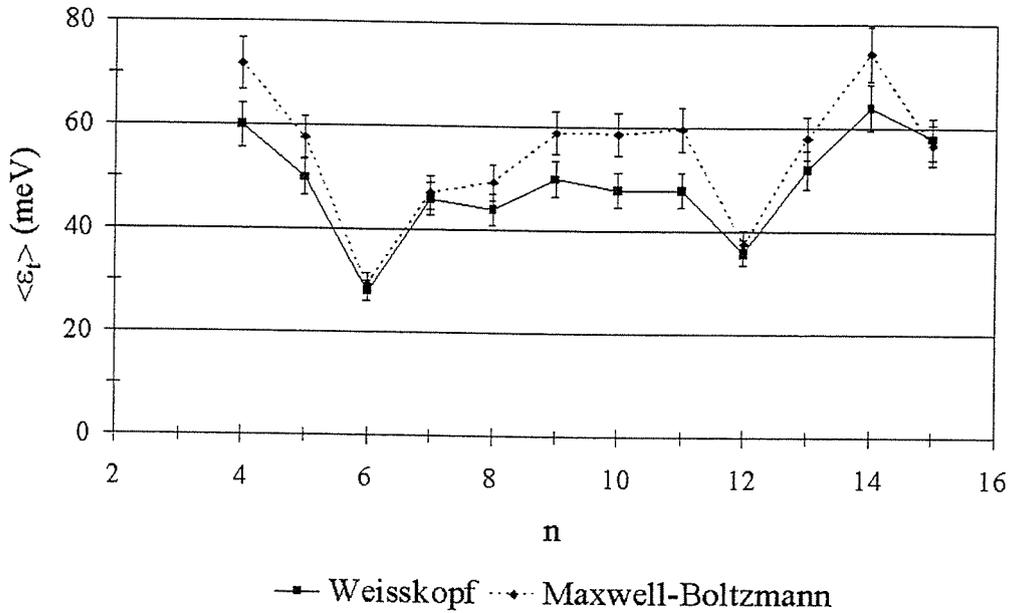


Figure 14: énergie cinétique moyenne de translation des distributions de Weisskopf et de Maxwell-Boltzmann en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat parent  $Sr_n^+$ . L'incertitude sur les mesures est de 7 %.

Que se passe-t-il pour les petites valeurs de l'énergie cinétique ? Dans cette région, d'après l'expression de la distribution  $f_W$  de Weisskopf, on obtient que

$$f_W(\varepsilon_t) \sim \varepsilon_t$$

alors que la distribution de Maxwell-Boltzmann vérifie

$$f_W(\varepsilon_t) \sim \sqrt{\varepsilon_t}$$

Comme pour les grandes énergies, la probabilité d'obtenir de petites énergies est supérieure pour la distribution de Maxwell-Boltzmann. Comme les deux distributions ont la même surface, il y a une région intermédiaire où la distribution de Weisskopf prend des valeurs supérieures à celles de la distribution de Maxwell-Boltzmann.

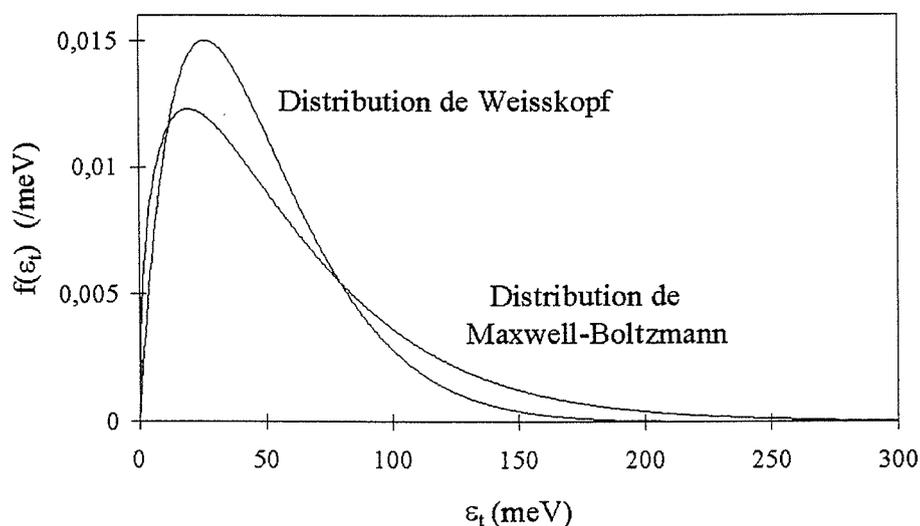
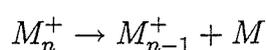


Figure 15: distributions de Weisskopf et de Maxwell-Boltzmann issues des fits expérimentaux pour l'évaporation de  $Sr_{10}^+$ . La valeur moyenne de la distribution de Weisskopf est de 48 meV et celle de la distribution de Maxwell-Boltzmann de 59 meV.

### 2.3 Détermination des énergies internes des agrégats subissant l'évaporation unimoléculaire

La section précédente a été consacrée au dépouillement permettant de mesurer l'énergie cinétique de translation libérée par évaporation unimoléculaire. Dans la section suivante, l'expérience et les modèles vont être comparés. Les expressions théoriques sont fonctions de l'énergie interne des agrégats qui évaporent. Cette section expose la méthode de détermination des énergies internes des agrégats subissant l'évaporation unimoléculaire à partir des conditions expérimentales. Nous allons montrer que l'énergie interne de ces agrégats est définie à quelques pour cent près dans les cas étudiés dans ce chapitre (agrégats de sodium, de lithium et de strontium comportant moins de 20 atomes ; cf. section suivante).

On observe les fragment neutres issus de l'évaporation unimoléculaire



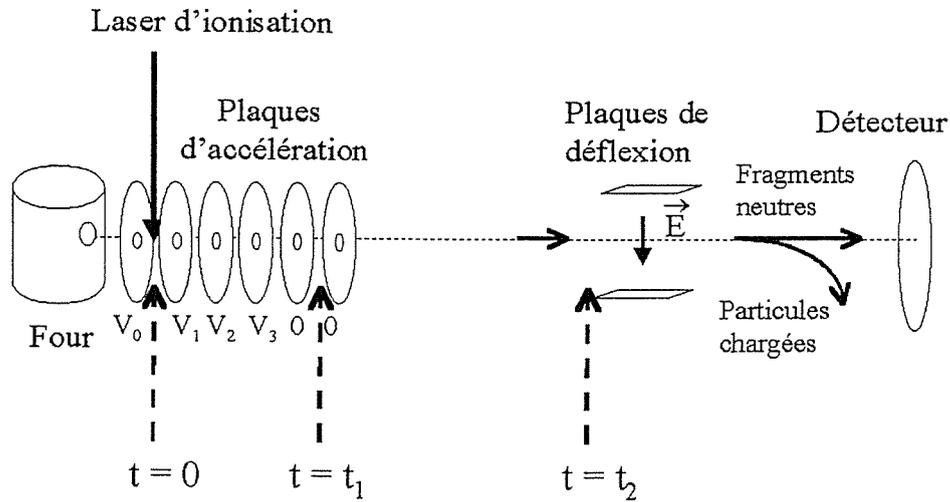
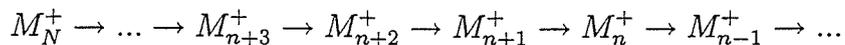


Figure 16: montage expérimental. On observe les fragments neutres issus des évaporations unimoléculaires se déroulant entre  $t = t_1$  et  $t = t_2$ . L'ionisation par le laser définit l'origine des temps.

Nous nous plaçons dans le cadre théorique de l'ensemble en évaporation de C. E. Klots [21] [22] [23]. Ce cadre a été appliqué à notre montage expérimental [26].

Rappelons brièvement comment est défini l'ensemble en évaporation.

La source produit des agrégats neutres de plusieurs centaines d'atomes qui sont ionisés et chauffés par le laser d'ionisation à l'instant  $t = 0$ . L'apport d'énergie interne par les photons de ce laser provoque une cascade d'évaporations séquentielles. L'agrégat parent  $M_n^+$  dont nous voulons calculer la distribution d'énergie interne est inclus dans de telles chaînes :



avec  $N \gg n$ . L'hypothèse forte de l'ensemble en évaporation est que tous les agrégats le formant ont subi au moins une évaporation depuis leur dernière interaction avec l'extérieur (ici, le laser d'ionisation).

En plus de l'hypothèse de l'ensemble en évaporation, nous devons supposer qu'une faible variation de l'énergie interne  $E_n$  (quelques pour cent) provoque une forte variation

de la durée de vie  $\tau_n(E_n)$  (un ordre d'un grandeur). Ceci se vérifie numériquement pour les agrégats étudiés à l'aide, par exemple, de la formule de Weisskopf.

Ces deux hypothèses étant vérifiées (ensemble en évaporation et grande sensibilité de la durée de vie), nous pouvons utiliser les résultats de l'annexe 5 (page 180). A un bon niveau d'approximation, il existe alors pour une taille d'agrégat donnée, une relation univoque entre instant d'évaporation et énergie interne. Plus précisément, tous les agrégats de taille  $n$  évaporant à l'instant  $t = t_0$  ont une énergie interne  $E_n^{évap}$  vérifiant :

$$\tau_n(E_n^{évap}) = t_0$$

Soient  $t = t_1$  l'instant où les agrégats  $M_n^+$  quittent la zone d'ionisation et  $t = t_2$  l'instant où ils arrivent au niveau des plaques de déflexion (cf. figure 16). Les fragments neutres observés sont issus des évaporations unimoléculaires se produisant entre  $t = t_1$  et  $t = t_2$ .

D'après les résultats de l'annexe 5, les agrégats parents dont sont issus les fragments neutres observés ont une énergie interne comprise entre  $E_n^2$  et  $E_n^1$  ( $E_n^2 < E_n^1$ ) avec

$$t_1 = \tau(E_n^1) \text{ et } t_2 = \tau(E_n^2)$$

Quel que soit le modèle statistique utilisé, l'écart entre  $E_n^1$  et  $E_n^2$  est typiquement de 3 %. On en retient la moyenne  $E_n$ . Le tableau ci-dessous présente une application numérique pour trois agrégats de sodium qui ont fait l'objet de mesures d'énergie cinétique libérée (cf. section suivante). Le modèle utilisé est celui de Weisskopf. D'autres modèles statistiques donnent des résultats proches. Les temps sont obtenus à partir de calculs simples de mécanique. Les énergies de dissociation sont extraites de la référence [25].

$n$	$D$ (eV)	$t_1$ ( $\mu$ s)	$t_2$ ( $\mu$ s)	$E_n^1$ (eV)	$E_n^2$ (eV)	$E_n$ (eV)	$E_n - D$ (eV)
8	0,76	2,0	7,8	1,02	0,99	1,01	0,25
12	0,68	2,5	9,5	1,22	1,17	1,20	0,52
21	0,93	3,3	12,6	2,68	2,56	2,62	1,69

Nous pouvons ainsi considérer, à un bon niveau d'approximation, que les agrégats parents de taille donnée dont sont issus les fragments neutres observés ont une énergie interne unique. Cela justifie, a posteriori, le dépouillement basé sur une distribution d'énergie cinétique de valeur moyenne donnée, cette distribution correspondant à une énergie interne donnée dans le cadre des modèles.

## 2.4 Comparaison entre l'expérience et les modèles

Dans cette section, on se propose de comparer l'expérience aux modèles pour l'évaporation unimoléculaire des agrégats de strontium, de lithium et de sodium dont le nombre d'atomes est compris entre 5 et 21.

Les pics expérimentaux sont analysés grâce au dépouillement basé sur la distribution de Weisskopf. On en tire, par ajustement du pic des fragments neutres, la valeur expérimentale de l'énergie cinétique moyenne de translation. L'ensemble des résultats expérimentaux sont présentés dans la première sous-section.

Les valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation ainsi obtenues sont comparées aux prédictions du modèle de Weisskopf et de Parneix-Bréchnignac. Ces prédictions s'expriment en fonction de l'énergie interne de l'agrégat parent que l'on détermine à partir des fenêtres de temps expérimentales (cf. section 3 page 66).

La deuxième sous-section est ainsi consacrée à la comparaison entre l'expérience et le modèle de Weisskopf pour les trois éléments étudiés (sodium, lithium et strontium). La comparaison entre l'expérience et le modèle de Parneix-Bréchnignac est l'objet de la troisième sous-section. Cette étude appliquée aux agrégats de strontium permet de mettre en évidence le rôle de la position de l'état de transition pour l'énergie cinétique libérée par évaporation. Dans le cadre de ce modèle, nous mettons aussi en évidence les effets de la rotation et de l'anharmonicité dans l'évaporation des agrégats de sodium.

Tous les éléments théoriques nécessaires à une bonne compréhension de ces comparaisons expérience-modèle sont regroupés dans la section 7 du chapitre 1 (page 42).

### 2.4.1 Résultats expérimentaux

L'ensemble des résultats expérimentaux sont représentés figure 17. Les énergies cinétiques moyennes de translation  $\langle \varepsilon_t \rangle$  libérées par évaporation unimoléculaire sont obtenues à partir du dépouillement basé sur la distribution de Weisskopf (dépouillement décrit dans la sous-section 4 de la section 2, page 62). Les modèles étudiés dans le chapitre 1 concernant seulement l'évaporation d'un atome, nous n'avons effectué des mesures que sur les masses qui n'évaporent que du monomère, c'est à dire toutes les masses pour le strontium [27] et les tailles qui ne sont pas concernées par l'évaporation du dimère pour les deux éléments alcalins [25] [26].

Les résultats expérimentaux sont quantitativement différents pour le strontium et le lithium, d'une part, et le sodium, d'autre part. Pour ces deux premiers éléments, les valeurs

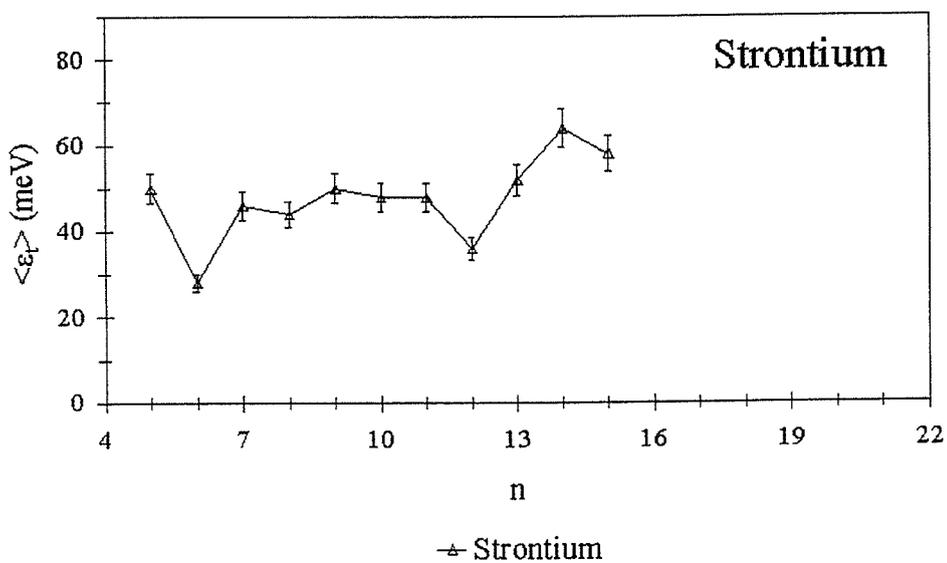
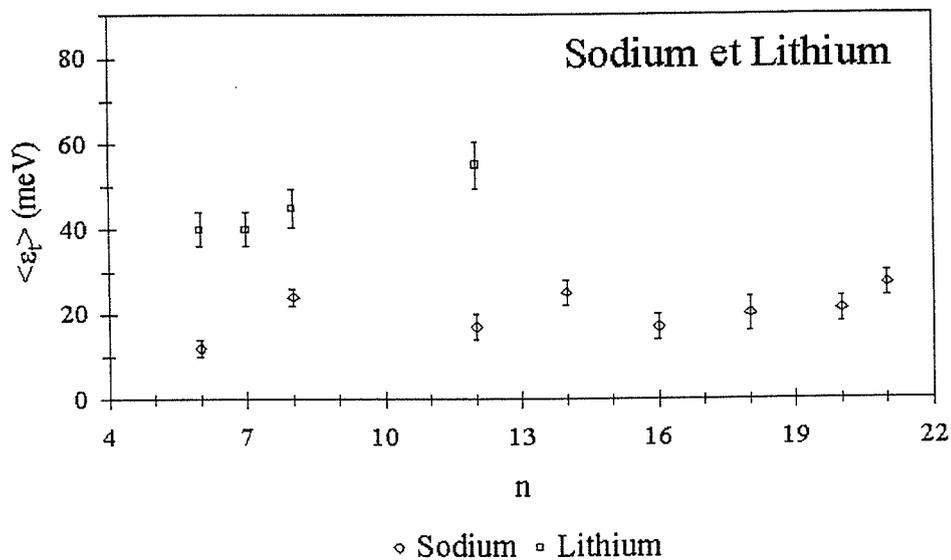


Figure 17: résultats expérimentaux. Valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation déterminées par le dépouillement basé sur la distribution de Weisskopf. Les résultats sont portés en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat parent.

moyennes de l'énergie cinétique de translation sont comprises entre 30 et 60 meV alors que pour le sodium, elles sont voisines de 20 meV.

#### 2.4.2 Comparaison entre l'expérience et le modèle de Weisskopf

Le modèle de Weisskopf prévoit que la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation libérée par l'évaporation d'un agrégat de taille  $n$  d'énergie de dissociation  $D$  et d'énergie interne  $E_n$  est égale à

$$\langle \varepsilon_t \rangle = 2 \frac{E_n - D}{3n - 7}$$

La figure 18 présente la comparaison entre l'expérience et les prédictions du modèle de Weisskopf pour les trois éléments étudiés (Sodium, Lithium et Strontium). L'accord expérience-théorie dépend de l'élément.

Pour le lithium, on remarque un très bon accord global.

Pour le sodium, l'accord est satisfaisant pour  $n = 6$  et  $n = 8$ . Pour  $n \geq 12$ , le désaccord est net et de l'ordre d'un facteur 2.

En ce qui concerne les agrégats de strontium, les prévisions du modèle de Weisskopf sont inférieures aux résultats expérimentaux pour  $n < 9$  ; pour  $n > 9$ , elles sont supérieures à ces mêmes mesures. Pour les masses comprises entre  $n = 6$  et  $n = 15$ , l'écart est inférieur à 40 %.

#### 2.4.3 Comparaison entre l'expérience et le modèle de Parneix-Bréchnignac

Cette sous-section présente la comparaison entre les mesures et les prédictions du modèle de Parneix-Bréchnignac. Elle permet de mettre en évidence l'influence de certains facteurs physiques sur l'énergie cinétique de translation libérée. L'étude menée sur les agrégats de strontium souligne l'importance de la position de l'état de transition. La comparaison expérience-théorie pour les agrégats de sodium met en exergue les effets respectifs de la rotation et de l'anharmonicité. Nous n'avons pas approfondi cette étude pour les agrégats de lithium. En effet, l'accord entre les mesures et les prévisions du modèle de Parneix-Bréchnignac ne peut être atteint (comparaison non représentée), la valeur moyenne de l'énergie cinétique *totale* calculée dans le cadre de ce modèle étant inférieure à la valeur expérimentale (de l'ordre de 30 %).

##### 2.4.3.1 Agrégats de Strontium : influence de la position de l'état de transition

Nous comparons les mesures aux prévisions de la limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac concernant l'énergie cinétique de translation et l'énergie cinétique

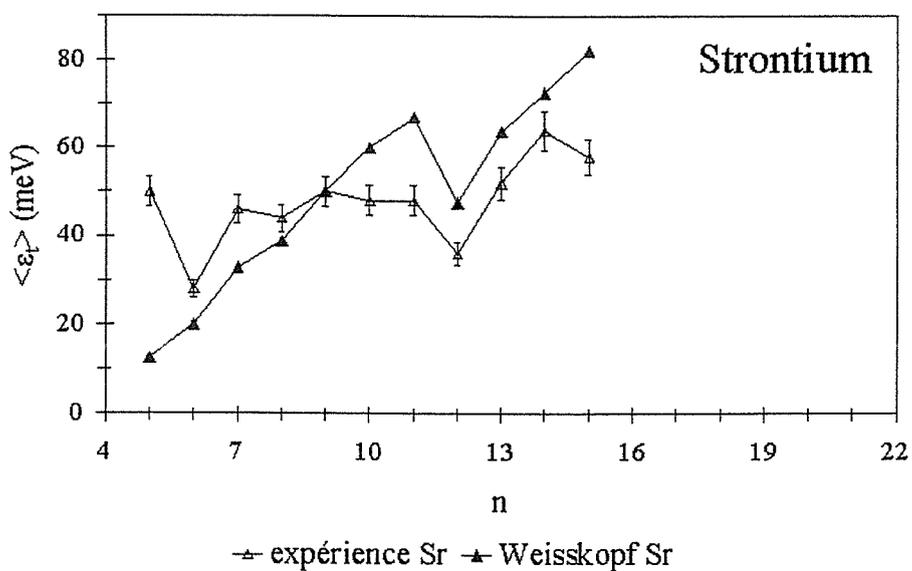
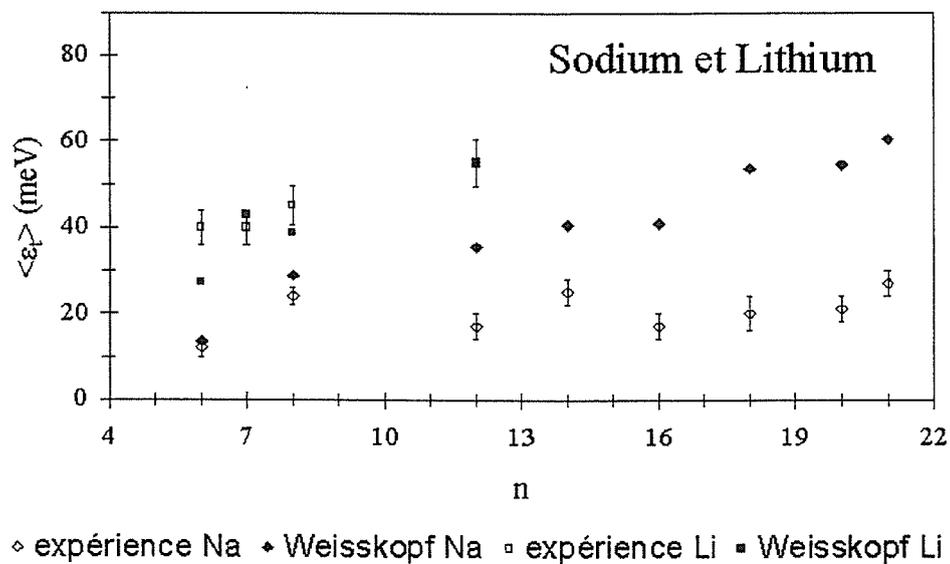


Figure 18: comparaison entre l'expérience et le modèle de Weisskopf pour le sodium, le lithium et le strontium. Valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat parent.

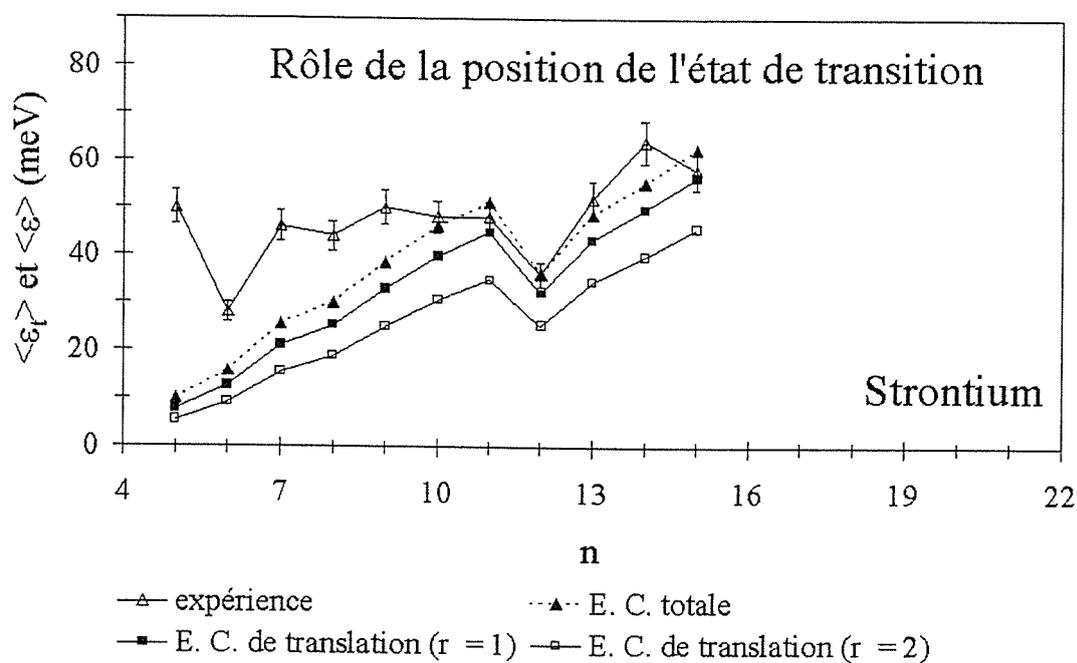


Figure 19: comparaison entre l'expérience et le modèle de Parneix-Bréchnignac pour le strontium. Valeurs moyennes de l'énergie cinétique en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat parent. Soit  $r$  le rapport  $R_{TS}(n)/R_{n-1}$ . Nous avons représenté d'une part les valeurs expérimentales, d'autre part les valeurs moyennes de l'énergie cinétique totale et de l'énergie cinétique de translation pour  $r = 1$  et  $r = 2$ .

totale. Dans cette limite, les vibrations de l'agrégat fils sont supposées harmoniques. Le paramètre  $K_n$  qui contrôle le partage entre rotation et translation dépend de la taille  $n$  de l'agrégat parent, du rayon  $R_{TS}(n)$  définissant la position de l'état de transition et du rayon  $R_{n-1}$  de l'agrégat fils

$$K_n = \frac{2}{5} n \frac{R_{n-1}^2}{R_{TS}^2(n)}$$

Rappelons que l'énergie cinétique totale (rotation + translation) ne dépend pas de  $K_n$  (elle ne dépend donc pas de la position de l'état de transition). Précisons l'influence de la distance définissant l'état de transition sur la répartition de l'énergie cinétique entre translation et rotation. La part de la translation tend à augmenter lorsque  $R_{TS}(n)$  diminue. L'énergie cinétique de translation se confond d'ailleurs avec l'énergie cinétique totale pour  $R_{TS}(n) = 0$ . Comme tous les cas où  $R_{TS}(n) < R_{n-1}$  ne sont pas physiques<sup>10</sup>,  $R_{TS}(n) = R_{n-1}$  définit une énergie cinétique de translation maximale.

Pour mettre en évidence le rôle de la position de l'état de transition, nous comparons aux mesures les prédictions suivantes : valeur moyenne de l'énergie cinétique totale (rotation + translation) et valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation pour  $R_{TS}(n) = R_{n-1}$  et pour  $R_{TS}(n) = 2 R_{n-1}$ . Pour fixer les ordres de grandeur, précisons que le rayon de Wigner-Seitz pour le strontium est de 2,38 Å [29] et donc le rayon  $R_{n-1}$  de l'agrégat fils est compris entre 3,8 et 5,7 Å pour la gamme de taille étudiée<sup>11</sup>.

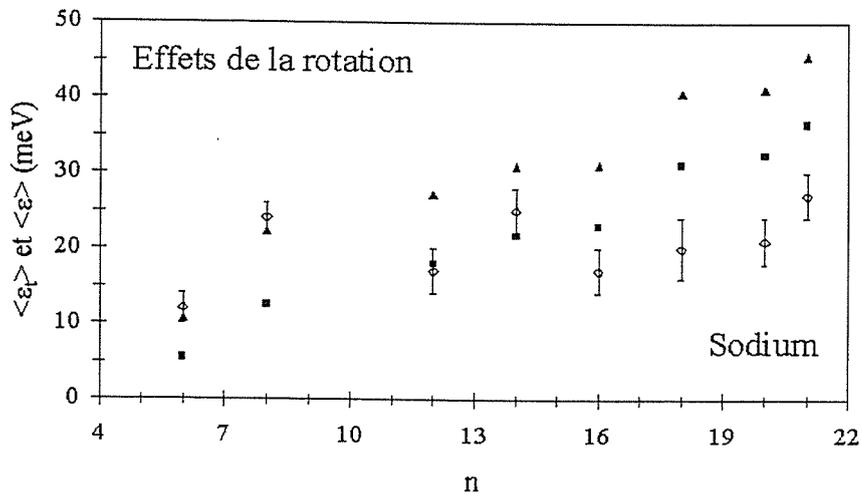
L'accord entre expérience et théorie n'est possible que pour  $n \geq 10$ . Pour  $n \geq 10$ , le meilleur accord est obtenu, assez paradoxalement, avec l'énergie cinétique totale. Si l'on se limite aux prédictions de l'énergie cinétique de translation, le meilleur accord est obtenu avec l'hypothèse de l'atome éjecté placé à la surface de l'agrégat fils ( $R_{TS}(n) = R_{n-1}$ ) qui, physiquement, correspond à la plus petite valeur moyenne possible de l'énergie cinétique de translation

#### 2.4.3.2 Agrégats de sodium : effets de la rotation et de l'anharmonicité

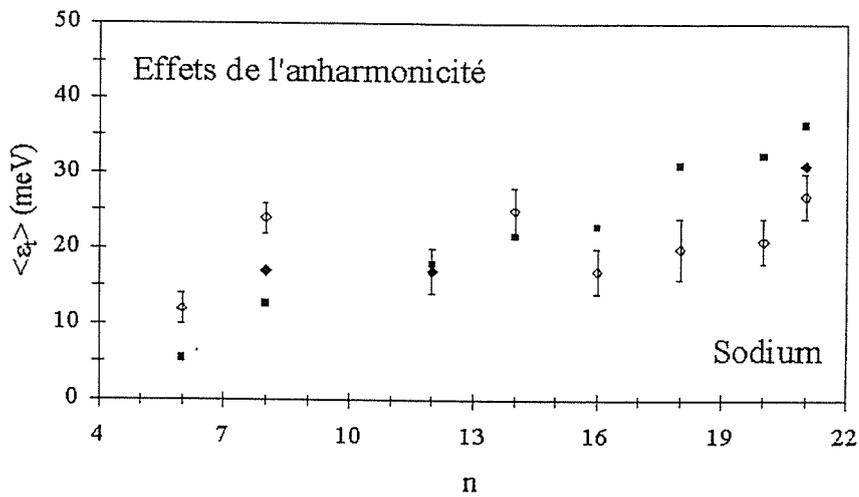
Nous nous proposons d'étudier les effets de la rotation et de l'anharmonicité sur l'énergie cinétique libérée par l'évaporation unimoléculaire des agrégats de sodium ( $n$  compris entre 6 et 21). Parneix et Bréchnac ont calculé l'énergie cinétique moyenne de translation pour trois masses en supposant que les vibrations des atomes de l'agrégat fils sont anharmoniques [7]. Les autres quantités présentées ici sont calculées dans le cadre de la limite harmonique. Nous avons utilisé systématiquement la paramétrisation de  $K_n$  proposée par Parneix et Bréchnac, dans un souci de cohérence par rapport à leurs calculs.

<sup>10</sup> A l'état de transition, l'atome éjecté est alors situé à l'intérieur de l'agrégat fils.

<sup>11</sup> Le rayon  $R_{n-1}$  de l'agrégat fils est donné en fonction du rayon de Wigner-Seitz  $r_s$  par la relation :  $R_{n-1} = r_s (n-1)^{1/3}$ .



$\diamond$  expérience Na  $\triangle$  énergie cinétique totale  $\blacksquare$  énergie cinétique de translation



$\diamond$  expérience Na  $\blacksquare$  harmonique  $\blacklozenge$  anharmonique

Figure 20: comparaison entre l'expérience et le modèle de Parneix-Bréchnignac pour les agrégats de sodium. Valeurs moyennes de l'énergie cinétique totale et de translation. Le premier graphique représente la comparaison entre, d'une part, les mesures et, d'autre part, l'énergie cinétique totale et l'énergie cinétique de translation (calculées dans le cadre de la limite harmonique). Il permet de visualiser les effets de la rotation. Le deuxième graphique est consacré à l'étude des effets d'anharmonicité. Il regroupe les mesures, les énergies cinétiques moyennes de translation calculées avec l'hypothèse de vibrations harmoniques ou anharmoniques.

Dans un premier temps, nous étudions les effets de rotation. Ils font l'objet du premier graphique de la figure 20. Nous avons représenté les mesures, les valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation et de l'énergie cinétique totale calculées dans le cadre de la limite harmonique du modèle.

L'accord entre l'expérience et le modèle de Parneix-Bréchnignac est meilleur que celui obtenu avec le modèle de Weisskopf. L'énergie cinétique de translation prédite est trop faible pour  $n = 6$  et  $8$ , en accord avec l'expérience pour  $n = 12$  et  $14$ , un peu supérieure aux mesures pour  $n > 14$ .

Les effets de la rotation peuvent être aisément étudiés à partir du graphique. En effet, la différence entre les valeurs moyennes de l'énergie cinétique totale et de translation est égale à la valeur moyenne de l'énergie cinétique de rotation. Le tableau ci-dessous permet de fixer les idées quant à la comparaison expérience-théorie et à l'estimation des effets de rotation dans le cadre du modèle de Parneix-Bréchnignac.

$n$	6	8	12	14	16	18	20	21
$\langle \varepsilon_t \rangle_{\text{exp}}$ (meV)	$12 \pm 2$	$24 \pm 2$	$17 \pm 3$	$25 \pm 3$	$17 \pm 3$	$20 \pm 4$	$21 \pm 3$	$27 \pm 3$
$\langle \varepsilon_t \rangle_{\text{théo}}$ (meV)	5	13	18	22	23	31	32	36
$\langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle_{\text{théo}}$ (meV)	5	10	9	9	8	10	9	9
$\left( \frac{\langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle}{\langle \varepsilon \rangle} \right)_{\text{théo}}$ (%)	50	43	33	30	26	24	21	20

La valeur moyenne de l'énergie cinétique de rotation dépend peu de  $n$ , elle reste stable autour de 10 meV et représente de 20 à 30 % de l'énergie cinétique totale (pour  $n \geq 12$ ). Cette proportion diminue lorsque la taille augmente.

La deuxième graphique de la figure 20 met en évidence le rôle de l'anharmonicité pour l'énergie cinétique libérée par évaporation. Il présente les mesures comparées aux valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation prédites dans le cadre du modèle de Parneix-Bréchnignac. Ces prédictions proviennent d'une part de la limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac et d'autre part des calculs anharmoniques de Parneix et Bréchnignac basés sur les densités d'états de F. Calvo [7]. Le calcul anharmonique a été fait pour les masses  $n = 8, 12$  et  $21$ . Pour  $n = 12$ , le calcul harmonique et le calcul anharmonique donnent le même résultat. Pour  $n = 12$  et  $n = 21$ , les prédictions anharmoniques sont en meilleur accord avec l'expérience que les calculs harmoniques. Les prédictions anharmoniques sont en très bon accord avec l'expérience pour  $n = 12$  et  $21$ . En revanche, l'accord est médiocre pour  $n = 8$ . On peut l'expliquer par le fait que le modèle de Parneix-Bréchnignac suppose que l'agrégat fils est sphérique, ce qui n'est pas le cas pour le petit agrégat  $Na_7^+$  [7] [30].

Dans le tableau ci-dessous, ces résultats sont reportés ainsi que les estimations de la température du système dissocié à l'état de transition. Ces dernières sont calculées à partir de la formule canonique liant l'énergie cinétique de translation  $\langle \varepsilon_t \rangle$  à la température  $T$ , ce calcul étant valable tant pour des vibrations harmoniques que des vibrations anharmoniques (cf. section 7 du chapitre 1, page 42) :

$$\langle \varepsilon_t \rangle = \frac{1 + 3K_n}{1 + K_n} \frac{kT}{2}$$

$n$	8	12	21
$\langle \varepsilon_t \rangle_{\text{exp}}$ (meV)	$24 \pm 2$	$17 \pm 3$	$27 \pm 3$
$\langle \varepsilon_t \rangle_{\text{harm}}$ (meV)	13	18	36
$\langle \varepsilon_t \rangle_{\text{anharm}}$ (meV)	17	17	31
écart harm-anharm (%)	24	6	16
$T_{\text{harm}}$ (K)	170	210	350
$T_{\text{anharm}}$ (K)	230	200	300

Les prédictions de température à partir des énergies cinétiques harmoniques et anharmoniques sont proches. En revanche, la corrélation entre la température et l'écart harmonique-anharmonique n'apparaît pas clairement.

#### 2.4.4 Conclusion

On peut d'abord souligner le fait qu'il serait intéressant de compléter ce travail par des mesures sur des agrégats plus grands, tout particulièrement pour le lithium. Nous observons que le comportement diffère en fonction de l'élément. Le lithium donne un bon accord avec le modèle de Weisskopf mais l'expérience n'a pas pour l'instant permis de vérifier si cela reste vrai pour  $n > 12$ . Les mesures sur les agrégats de strontium de masses comprises entre 11 et 15 s'accordent bien avec le modèle de Parneix-Bréchnignac, si l'on suppose que l'état de transition correspond à un atome éjecté à la surface de l'agrégat fils. Le meilleur accord expérience-théorie pour le sodium est atteint avec des vibrations anharmoniques dans le cadre du modèle de Parneix-Bréchnignac.

Comme des calculs anharmoniques ont été effectués sur le sodium, on peut, pour cet élément, se rendre compte des rôles respectifs de la rotation et de l'anharmonicité dans le cadre du modèle de Parneix-Bréchnignac. La rotation correspond à environ 20 – 30 % de l'énergie cinétique totale. La différence entre prédictions harmoniques et anharmoniques est d'environ 15 % pour l'énergie cinétique de translation.

L'étude menée sur les agrégats de strontium souligne l'importance de la position de l'état de transition pour la détermination de l'énergie cinétique de translation. Il serait intéressant de généraliser le modèle de Parneix-Bréchnignac à un moment cinétique total

non nul et d'étudier l'influence de cet autre paramètre. Comme nous l'avons discuté dans la section 6 du chapitre 1 (page 40), ceci devrait provoquer une augmentation de l'énergie cinétique.

# Chapitre 3

## Energie cinétique libérée par photoévaporation

Ce chapitre est le troisième et dernier consacré à l'énergie cinétique libérée par évaporation. Les modèles présentés dans le chapitre 1 ont été appliqués aux expériences d'évaporation unimoléculaire dans le chapitre 2. L'interprétation des mesures dans ce cadre a permis une étude fine de l'évaporation et des vibrations atomiques. L'énergie cinétique libérée s'est révélée être un outil puissant dans ces deux cas. Nous voudrions prolonger cette étude en mesurant l'énergie cinétique libérée pour différentes énergies internes d'agrégat parent. Ceci permettrait de pousser plus loin la confrontation avec les modèles et de mener l'étude des vibrations atomiques en fonction de l'énergie interne. Ceci ne peut pas être fait dans le cadre de l'évaporation unimoléculaire. En effet, l'énergie interne des agrégats qui subissent l'évaporation unimoléculaire est fixée par la fenêtre de temps expérimentale (cf. section 3 du chapitre 2 page 66).

C'est pourquoi, nous nous sommes tournés vers l'étude de la photoévaporation : les agrégats entrent en interaction avec un faisceau laser formé de photons d'énergie  $h\nu$ . L'énergie interne des agrégats qui absorbent un photon est fonction de l'énergie  $h\nu$ . Nous avons travaillé sur la gamme  $h\nu = 1, 16, 6, 42$  eV. Cependant, l'avantage d'avoir une énergie interne variant sur une large gamme s'accompagne de deux inconvénients : d'une part, pour une énergie de photon supérieure à l'énergie de dissociation (qui est de l'ordre de 1, 2 eV), nous observons plusieurs évaporations successives ; d'autre part, l'énergie interne des agrégats subissant la photoévaporation est distribuée sur un grand intervalle (alors que pour les cas d'évaporation unimoléculaire étudiés dans le chapitre 2, l'énergie interne est très bien définie). Ces deux points compliquent sensiblement l'analyse et l'interprétation des mesures d'énergie cinétique libérée par photoévaporation.

Ce chapitre est divisé en six sections. Les trois premières sont consacrées à l'expérience et au dépouillement. L'analyse en masse des fragments chargés issus de photoévaporation fait l'objet de la section 1. La section 2 est consacrée à la méthode de mesure de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation : nous présentons le principe d'acquisition des spectres de masse et le dépouillement. Les mesures d'énergie cinétique libérée par photoévaporation sont présentées dans la section 3. Le modèle statistique de photoévaporation fait l'objet de la section 4 : il décrit les cascades d'évaporations

provoquées par le laser de chauffage. Il tient compte explicitement de la distribution d'énergie interne des agrégats. La section 5 présente la comparaison entre l'expérience et le modèle.

### 3.1 Analyse en masse des fragments chargés de photoévaporation

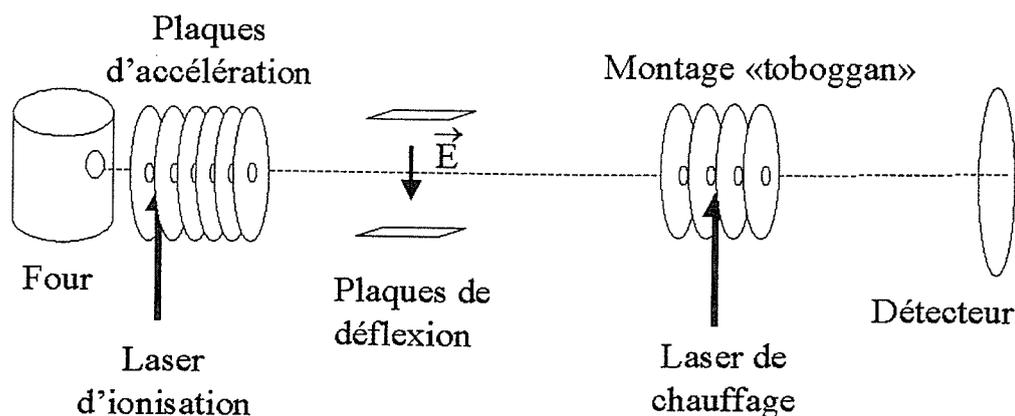


Figure 21: montage expérimental dédié à l'analyse en masse des fragments chargés issus de photoévaporation. L'interaction avec le laser de chauffage a lieu au milieu d'un système de plaques électrostatiques qui freinent puis accélèrent les agrégats. Cette accélération, associée au temps de vol qui suit, permet l'analyse en masse des fragments chargés.

La première configuration expérimentale (cf. figure 21) permet d'analyser en masse les fragments chargés issus de la photoévaporation de l'agrégat  $Sr_n^+$  chauffé à l'aide d'un laser d'énergie  $h\nu$ . Dans notre étude,  $n$  est compris entre 5 et 21. Nous avons utilisé plusieurs lasers de chauffage qui permettent de couvrir la gamme d'énergie comprise entre 1, 16 et 6, 42 eV : YAG:Nd (1, 16 eV), YAG:Nd doublé en fréquence (2, 33 eV), YAG:Nd triplé

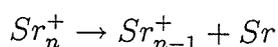
en fréquence (3,50 eV), YAG:Nd quadruplé en fréquence (4,67 eV), Eximère KrF (5,00 eV), Eximère ArF (6,42 eV).

Les plaques de déflexion permettent la sélection de la masse d'agrégats dont on désire étudier la photoévaporation. Avant d'entrer en interaction avec le laser de chauffage, les agrégats sélectionnés sont décélérés. Le tir du laser de chauffage s'effectue avec un retard ajustable par rapport au laser d'ionisation dans l'optique d'un recouvrement spatial optimal entre le faisceau du laser pulsé et le paquet d'agrégats  $Sr_n^+$ . L'accélération et le temps de vol qui suivent permettent l'analyse en masse des fragments chargés de photoévaporation.

Remarquons que, grâce à l'observation des masses des fragments chargés, on peut contrôler le nombre de photons absorbés par les agrégats. Dans cette étude, on se place systématiquement dans le régime de flux laser où un seul photon est absorbé.

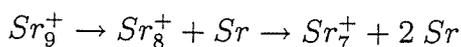
La figure 22 donne deux exemples de spectres d'analyse en masse de fragments photoévaporés. Ces spectres concernent les photoévaporations de  $Sr_9^+$  et de  $Sr_{11}^+$  qui suivent l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu = 2,33$  eV.  $Sr_9^+$  ne donne qu'un seul fragment chargé ( $Sr_7^+$ ) tandis que  $Sr_{11}^+$  produit deux fragments ( $Sr_9^+$  et  $Sr_{10}^+$ ). Nous interprétons de la façon suivante ces résultats expérimentaux.

L'absorption du photon provoque l'excitation des degrés de liberté électroniques. Le transfert de cette énergie aux degrés de liberté vibrationnels se fait en un temps de l'ordre de la picoseconde. L'agrégat subit alors une ou plusieurs évaporations (appelées photoévaporations). L'étude expérimentale de l'évaporation unimoléculaire du strontium [17] [27] ne met en évidence qu'un seul canal d'évaporation :



Nous admettons que la photoévaporation suit ce schéma et qu'elle correspond à une cascade séquentielle d'évaporations. Nous en déduisons les réactions induites par l'absorption du photon laser pour les deux exemples de la figure 22 :

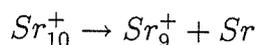
- Tous les agrégats  $Sr_9^+$  ayant interagi avec le laser subissent deux évaporations successives :



- Tous les agrégats  $Sr_{11}^+$  ayant interagi avec le laser subissent au moins une évaporation :



Certains donnent lieu à une deuxième évaporation :



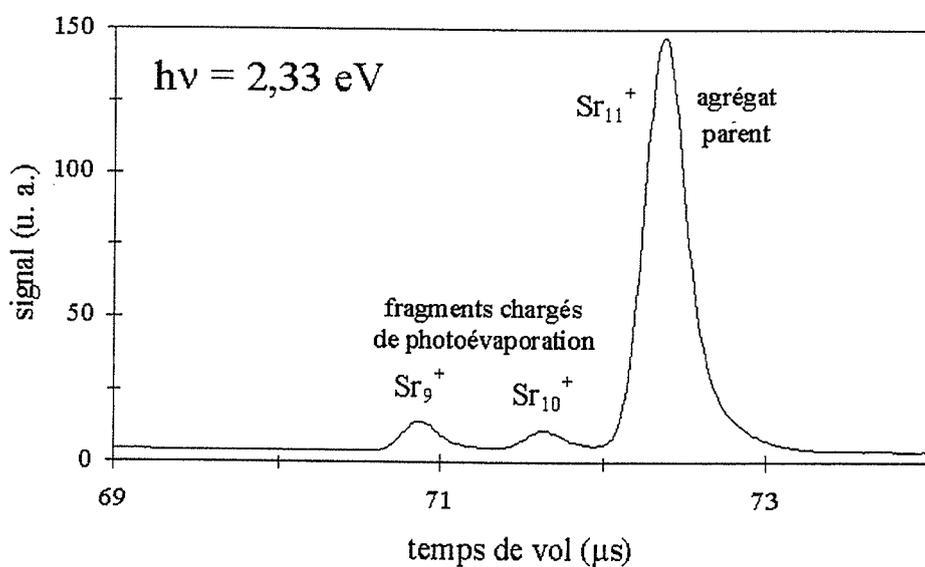
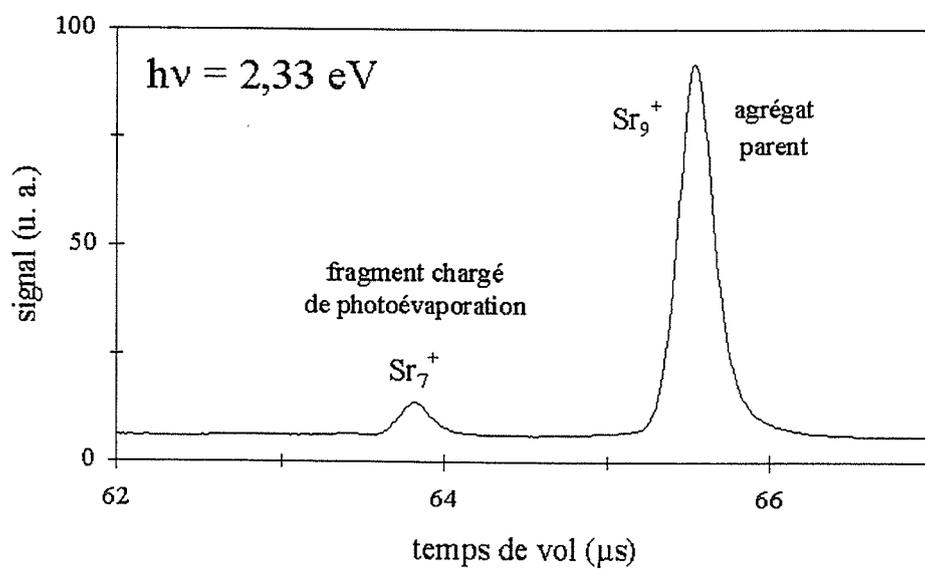


Figure 22: spectres d'analyse en masse des fragments chargés issus des photoévaporations de  $Sr_{11}^+$  et de  $Sr_9^+$  induites par l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu = 2,33 \text{ eV}$ . La photoévaporation de  $Sr_9^+$  ne donne un seul fragment alors que celle de  $Sr_{11}^+$  en produit deux.

En bref, les agrégats  $Sr_{11}^+$  subissent une *ou* deux photoévaporations. La raison tient au fait qu'ils n'ont pas tous la même énergie interne avant le chauffage laser. Ce point, capital, sera précisé lors de la description du modèle statistique de photoévaporation (section 4 page 92).

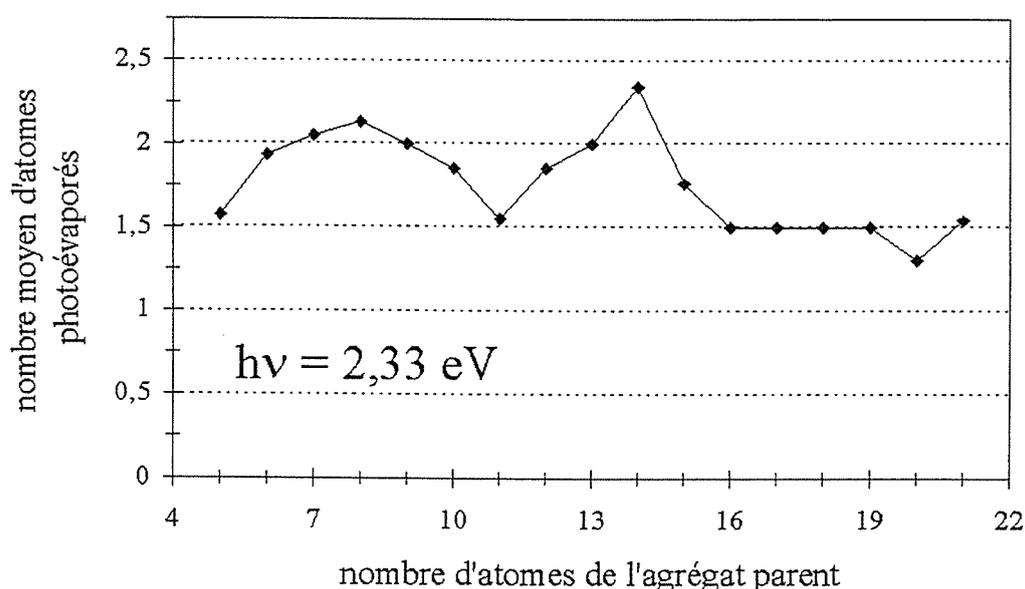


Figure 23: nombre moyen  $\langle n_{frag} \rangle$  d'atomes perdus par photoévaporation en fonction de la taille  $n$  de l'agrégat parent pour une énergie de photon  $h\nu = 2,33$  eV.

Nous pouvons faire l'analyse quantitative de ces résultats expérimentaux grâce au nombre moyen d'atomes perdus par photoévaporation. Celui-ci est défini par la relation :

$$\langle n_{frag} \rangle = \frac{\sum n_{frag} S_{n_{frag}}}{\sum S_{n_{frag}}}$$

avec  $S_{n_{frag}}$  la surface du pic de masse correspondant à l'éjection de  $n_{frag}$  atomes.

La figure 23 donne ce nombre  $\langle n_{frag} \rangle$  en fonction de la taille de l'agrégat parent pour  $h\nu = 2,33$  eV. Sur la gamme de taille 5 – 21, le nombre moyen d'atomes perdus varie entre 1,3 et 2,4.

Le nombre moyen d'atomes perdus par photoévaporation permet, dans le cadre d'un modèle dynamique<sup>12</sup> de photoévaporation, de déterminer les énergies de dissociation des agrégats. Cette démarche est présentée dans l'annexe 6 (page 182). Nous remarquons dans cette annexe que les énergies de dissociation permettent d'interpréter les extrêmes observés pour  $\langle n_{frag} \rangle$  sur la figure 23. Les énergies de dissociation ainsi déterminées (valeurs dans l'annexe 6) sont utilisées dans le modèle de photoévaporation de la section 4.

L'analyse en masse des fragments chargés issus de photoévaporation n'a pas été faite systématiquement pour toutes les masses d'agrégats à toutes les longueurs d'onde de laser. Nous avons observé sur les quelques cas étudiés que le nombre d'atomes perdus peut atteindre 5 ou 6 pour l'énergie de photon la plus élevée ( $h\nu = 6,42$  eV).

## 3.2 Mesure de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation

On se propose de mesurer la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation libérée par photoévaporation.

La configuration expérimentale utilisée et le principe d'acquisition des spectres font l'objet de la sous-section 1. La sous-section 2 est consacrée, quant à elle, au principe du dépouillement, basé sur la distribution de Maxwell-Boltzmann. En fait, la méthode de mesure est très voisine de celle décrite dans le chapitre 2. La différence réside dans la séparation du signal de photoévaporation de celui d'évaporation unimoléculaire.

### 3.2.1 Acquisition des spectres

La mesure de l'énergie cinétique est faite dans le cadre de la deuxième configuration expérimentale (présentée sur la figure 24). Cette configuration est identique à celle décrite dans le chapitre précédent, à la présence du laser de chauffage près. Nous avons choisi de placer le laser de chauffage à la fin des plaques électrostatiques d'accélération plutôt qu'au milieu des plaques du toboggan afin de laisser un plus grand temps de vol aux fragments neutres. De cette manière, à énergie cinétique libérée donnée, les pics de fragments neutres sont plus larges. Nous obtenons ainsi une meilleure résolution dans la mesure de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation.

---

<sup>12</sup> Ce modèle tient compte explicitement du temps laissé aux agrégats pour évaporer. Il ne se limite pas à des bilans d'énergie (modèle énergétique).

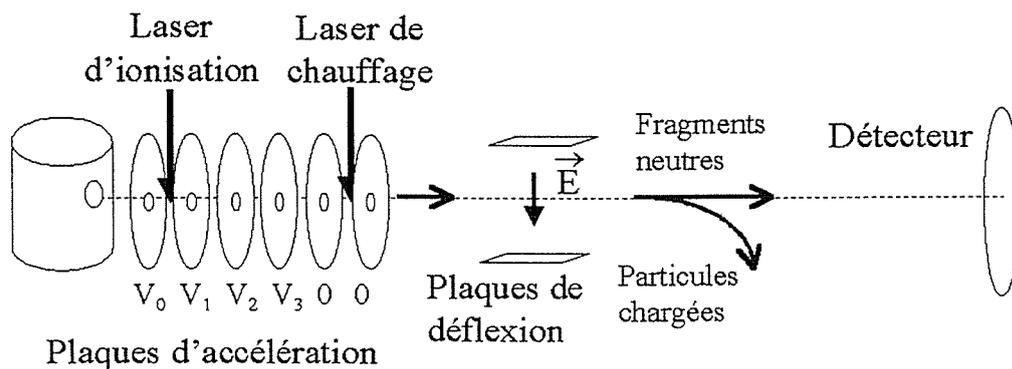
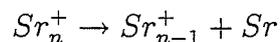


Figure 24: configuration expérimentale de mesure de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation.

La démarche expérimentale est la suivante. Dans un premier temps, on coupe le laser de chauffage et on n'applique aucune tension au niveau des plaques de déflexion. Le spectre observé est le spectre de masse des agrégats parents (cf. le premier spectre de la figure 25).

Dans un deuxième temps, on applique une tension de déflexion continue suffisante pour dévier toutes les particules chargées. Il ne reste plus que les fragments neutres issus de l'évaporation unimoléculaire. Dans ces conditions, une petite fraction des agrégats parents subissent une évaporation :



les autres n'évaporant pas du tout. Ce sont les agrégats les plus chauds qui évaporent. Les spectres de fragments neutres ainsi obtenus (cf. le second spectre de la figure 25) sont identiques à ceux étudiés dans le chapitre précédent.

La troisième étape consiste à maintenir cette tension de déflexion et à laisser le faisceau du laser de chauffage traverser le jet d'agrégats. En réglant finement l'écart de temps entre

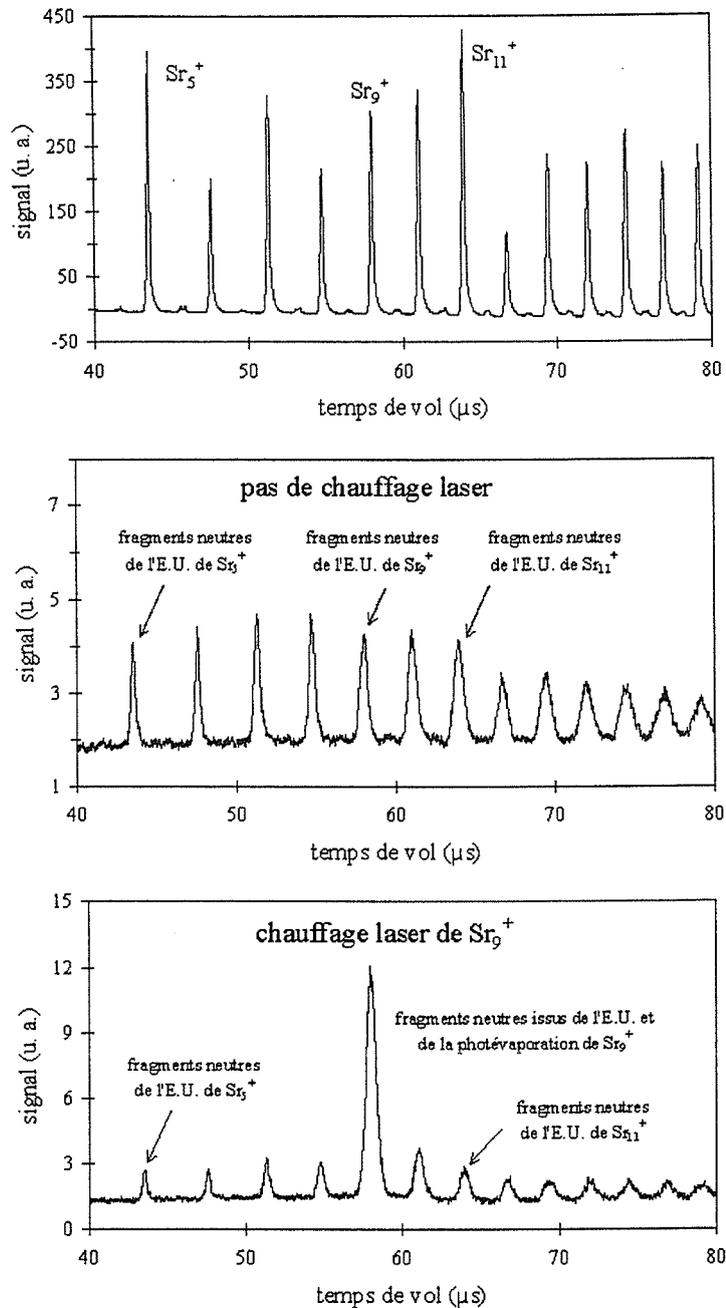


Figure 25: spectres de masse expérimentaux : spectre d'agrégats parents (en l'absence de laser de chauffage), spectre de fragments neutres en l'absence de laser de chauffage (évaporation unimoléculaire), spectre de fragments neutres en présence du laser de chauffage  $h\nu = 3,5$  eV (évaporation unimoléculaire + photoévaporation). Les unités de signal dépendent du spectre, le signal absolu étant environ 2 ordres de grandeur plus grand pour le spectre d'agrégats parents que pour les spectres de fragments neutres.

le tir du laser d'ionisation et le tir du laser de chauffage, on observe que l'intensité d'un seul pic de fragments neutres augmente (cf. le troisième spectre de la figure 25), les autres pics restant inchangés. Ceci montre que le laser de chauffage n'interagit qu'avec une seule masse d'agrégats. Les fragments neutres qui apparaissent de la sorte sont issus de la photoévaporation.

Le dépouillement présenté dans la section suivante nécessite trois types de spectres : le spectre des agrégats parents, le spectre des fragments neutres en l'absence de laser de chauffage (évaporation unimoléculaire), le spectre des fragments neutres en présence du laser de chauffage (évaporation unimoléculaire + photoévaporation).

### 3.2.2 Principe du dépouillement

On utilise le dépouillement basé sur la distribution de Maxwell-Boltzmann (cf. sous-section 3 de la section 2 du chapitre 2 page 59). On rappelle que, si la distribution d'énergie cinétique libérée est une distribution de Maxwell-Boltzmann de valeur moyenne  $\langle \varepsilon_t \rangle$ , il existe la relation suivante entre cette valeur moyenne et les largeurs à mi-hauteur  $l_I$  et  $l_N$  des pics d'agrégats parents  $Sr_n^+$  et de fragments neutres tous deux assimilés à des gaussiennes :

$$\langle \varepsilon_t \rangle = \frac{3}{8 \ln 2} (l_N^2 - l_I^2) \frac{V_I^4}{d^2} \frac{n}{n-1} \frac{m}{2}$$

avec  $V_I$  vitesse des agrégats parents dans le référentiel de laboratoire et  $m$  masse de l'atome de strontium.  $d$  est la distance entre le point d'évaporation et le détecteur.

La figure 26 détaille le dépouillement pour  $Sr_9^+$  avec un laser de chauffage de 3,5 eV. Le pic d'agrégats parents est ajusté par la somme de trois gaussiennes (premier spectre de la figure 26). Chacune de ces gaussiennes est caractérisée par la position temporelle de son maximum, sa surface et sa largeur. On ajuste le pic des fragments neutres obtenus en l'absence de laser de chauffage (second pic de la figure 26) avec la somme de trois gaussiennes centrées aux mêmes instants, dans le même rapport de surfaces, de largeurs telles que tous les élargissements correspondent à la même énergie cinétique libérée<sup>13</sup>. On obtient ainsi la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation libérée par l'évaporation unimoléculaire. Cette grandeur a déjà été mesurée dans le chapitre 2 (cf. sous-section 5 de la section 2, page 62).

L'interaction des agrégats parents avec le laser de chauffage augmente l'intensité et la largeur du pic de fragments neutres (cf. le troisième pic de la figure 26). En fait, tous les agrégats parents n'interagissent pas avec le laser de chauffage. Les agrégats parents qui n'absorbent pas de photons de chauffage sont dans les mêmes conditions

<sup>13</sup> Les trois différences  $l_N^2 - l_I^2$  sont égales.

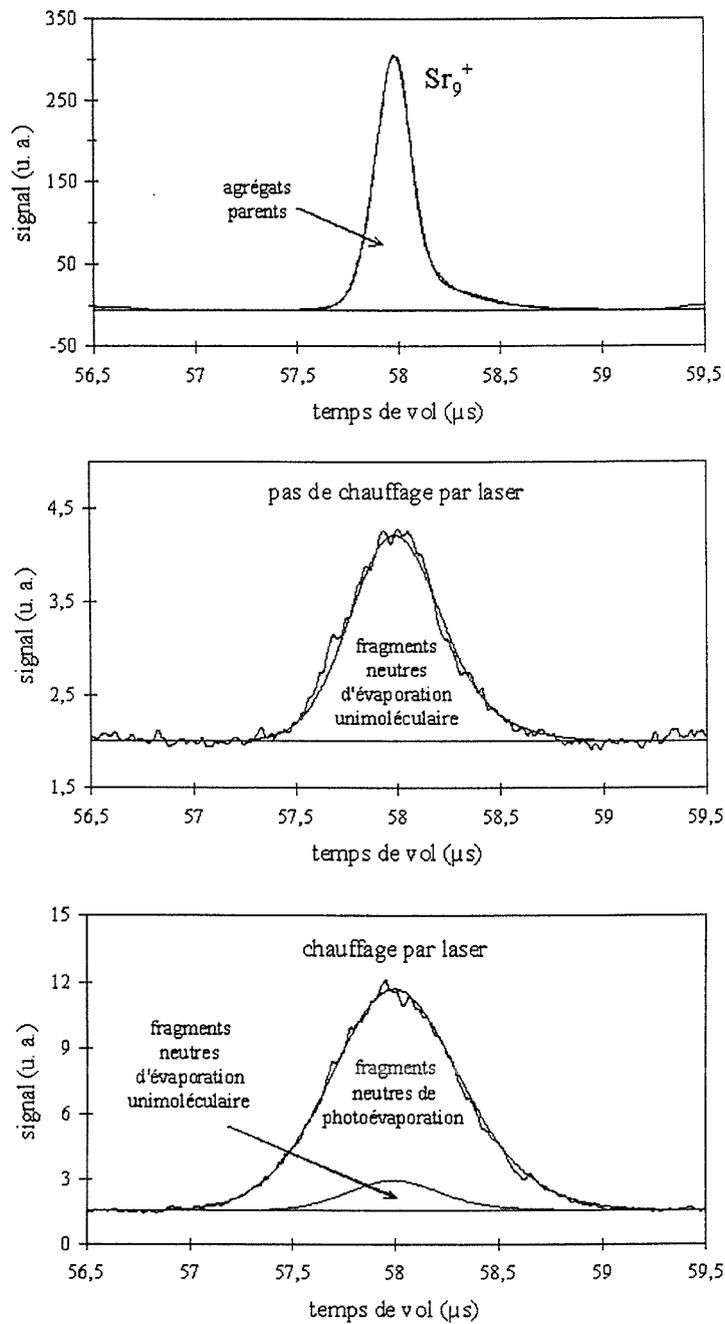


Figure 26: pics expérimentaux et ajustements par des gaussiennes (dépouillement utilisant la distribution de Maxwell-Boltzmann) : agrégat parent  $Sr_9^+$  (en l'absence de laser de chauffage), pic de fragments neutres sans laser de chauffage, pic de fragments neutres avec laser de chauffage 3, 5 eV. Les unités de signal dépendent du pic, le signal absolu du pic d'agrégats parents étant 100 fois plus grand que ceux des pics de fragments neutres.

énergétiques qu'en l'absence de chauffage. Ils produisent par conséquent le même pic de fragments neutres d'évaporation unimoléculaire que celui obtenu en l'absence de laser de chauffage. Les agrégats parents qui absorbent un photon de chauffage produisent des fragments neutres supplémentaires : ce sont les produits de photoévaporation.

L'ajustement du pic de fragments neutres en présence de laser de chauffage est obtenu par la somme de l'ajustement du pic de fragments neutres d'évaporation unimoléculaire obtenu en l'absence de laser de chauffage et de trois gaussiennes toujours centrées aux mêmes instants, dans les mêmes rapports de surfaces et de largeurs telles qu'elles correspondent toutes les trois à la même énergie cinétique moyenne. Ces trois gaussiennes ajustent le signal des fragments neutres de photoévaporation. Cette énergie cinétique, liée à l'élargissement du signal de photoévaporation, est ce que nous appelons l'énergie cinétique moyenne libérée par photoévaporation  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$ . C'est cette grandeur que nous mesurons.

Une difficulté apparaît immédiatement.

L'évaporation unimoléculaire est le fait des agrégats les plus chauds. Nous pouvons vérifier numériquement à l'aide de la méthode exposée dans la section 3 du chapitre 2 (page 66) que pour les masses d'agrégats étudiées ici, l'énergie interne des agrégats subissant l'évaporation unimoléculaire est bien définie (à quelques pour cent près, soit typiquement 0,1 eV). Par conséquent, l'énergie cinétique libérée par évaporation unimoléculaire peut être décrite par une distribution de Maxwell-Boltzmann.

En revanche, dans le cas de la photoévaporation, nous allons voir que l'énergie interne des agrégats qui évaporent est distribuée sur un grand intervalle. Par conséquent, l'énergie cinétique libérée est décrite par une somme de distributions de Maxwell-Boltzmann, chacune correspondant à une énergie interne bien définie de l'agrégat qui évapore. Nous pouvons également utiliser la distribution des valeurs moyennes de ces distributions de Maxwell-Boltzmann pour décrire l'énergie cinétique libérée par photoévaporation.

Précisons pourquoi, dans le cadre de la photoévaporation, l'énergie interne des agrégats évaporant est distribuée sur un grand intervalle (compris entre 1 et 1,5 eV pour les cas étudiés). Comme nous admettons que la section efficace d'absorption d'un photon ne dépend pas de l'énergie interne de l'agrégat et que l'apport d'énergie est supérieur (ou de l'ordre de grandeur) de l'énergie de dissociation, la photoévaporation concerne tous les agrégats, quelle que soit leur énergie interne. De plus, l'analyse en masse des fragments chargés nous a montré que plusieurs évaporations peuvent se succéder (à l'exception de la plus faible énergie laser  $h\nu = 1,16$  eV qui donne lieu à une seule évaporation). Le nombre d'évaporations successives peut atteindre 5 ou 6 pour l'énergie de photon la plus élevée ( $h\nu = 6,42$  eV).

Par conséquent, pour chacune des étapes de photoévaporation, nous obtenons une distribution d'énergie cinétique moyenne libérée. A l'ensemble de la cascade d'évaporations, correspond la somme de ces distributions d'énergie cinétique moyenne. En bref, la grandeur mesurée  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  à partir du signal de photoévaporation représente la somme des contributions élémentaires dues à chaque étape de la cascade d'évaporations et à chaque énergie interne initiale (juste après le chauffage).

Les résultats expérimentaux que nous allons présenter dans la section suivante vont être confrontés à un modèle dynamique de photoévaporation tenant compte de la distribution initiale d'énergie interne des agrégats et de la cascade d'évaporations.

### 3.3 Résultats expérimentaux

Les mesures d'énergie cinétique moyenne libérée par photoévaporation ont été effectuées pour des agrégats parents  $Sr_n^+$ , avec  $n$  compris entre 5 et 14. Nous avons utilisé plusieurs laser de chauffage qui permettent de couvrir la gamme d'énergie comprise entre 1, 16 et 6, 42 eV. La liste des lasers utilisés et des longueurs d'onde associées est présentée dans la section 1.

La figure 27 présente l'énergie cinétique moyenne de translation libérée par photoévaporation  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  en fonction de l'excitation laser pour les deux agrégats parents  $Sr_5^+$  et  $Sr_{10}^+$ . Nous y avons joint les points correspondant à l'évaporation unimoléculaire ( $h\nu = 0$ ). L'incertitude est de  $\pm 8\%$  pour l'ensemble des mesures et provient de l'ajustement entre les pics de masse calculés et les pics de masse expérimentaux.

Les résultats expérimentaux pour les agrégats  $Sr_n^+$  avec  $n$  compris entre 5 et 14, illustrés par les deux exemples de la figure 27, montrent les tendances suivantes. Pour les plus petits agrégats (5 et 6 atomes), l'énergie cinétique moyenne croît de manière régulière avec l'énergie de chauffage jusqu'à atteindre une saturation qui correspond à une énergie cinétique de l'ordre de 200 meV. Pour les autres agrégats ( $n > 7$ ), on observe la présence d'un plateau dont la largeur tend à augmenter avec la taille des agrégats. Ce plateau est centré au point  $h\nu = 3,5$  eV et correspond à une énergie cinétique d'environ 130 meV.

La figure 28 présente la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation libérée par photoévaporation  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  en fonction de la taille de l'agrégat parent pour deux énergies de photon :  $h\nu = 1,16$  eV et  $h\nu = 2,33$  eV.

Pour  $h\nu = 1,16$  eV, l'énergie cinétique est comprise entre 75 meV et 120 meV. Pour  $h\nu = 2,33$  eV, elle varie entre 100 et 135 meV. A l'exception des masses 8 et 10, nous

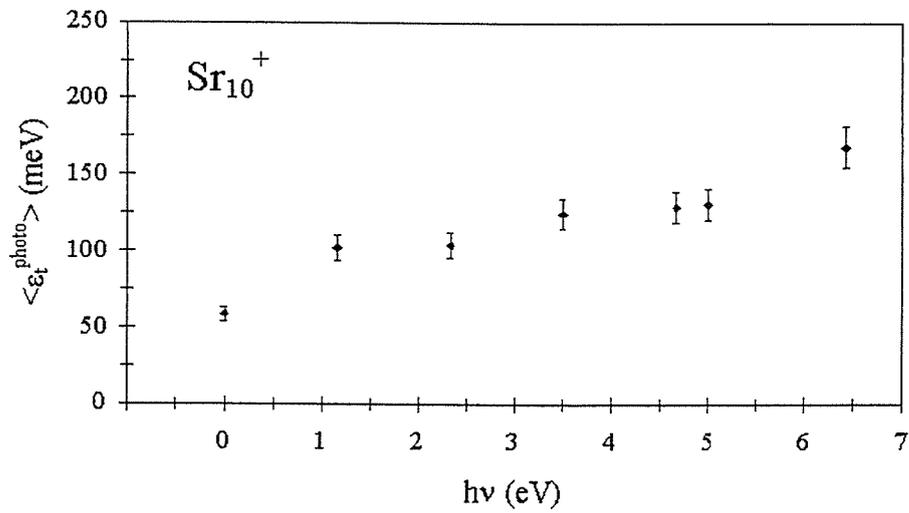
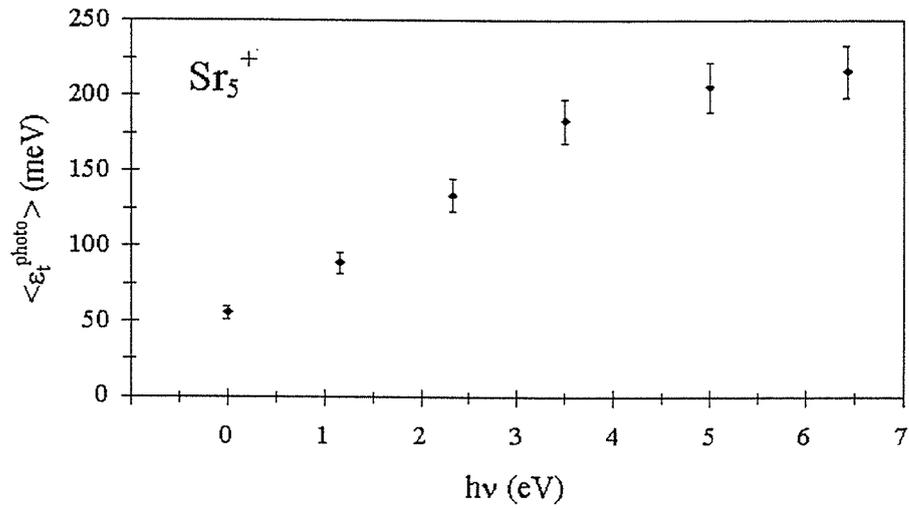


Figure 27: résultats expérimentaux. Valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation libérée par photoévaporation  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  en fonction de l'énergie du photon de chauffage pour les deux agrégats parents  $Sr_5^+$  et  $Sr_{10}^+$ .

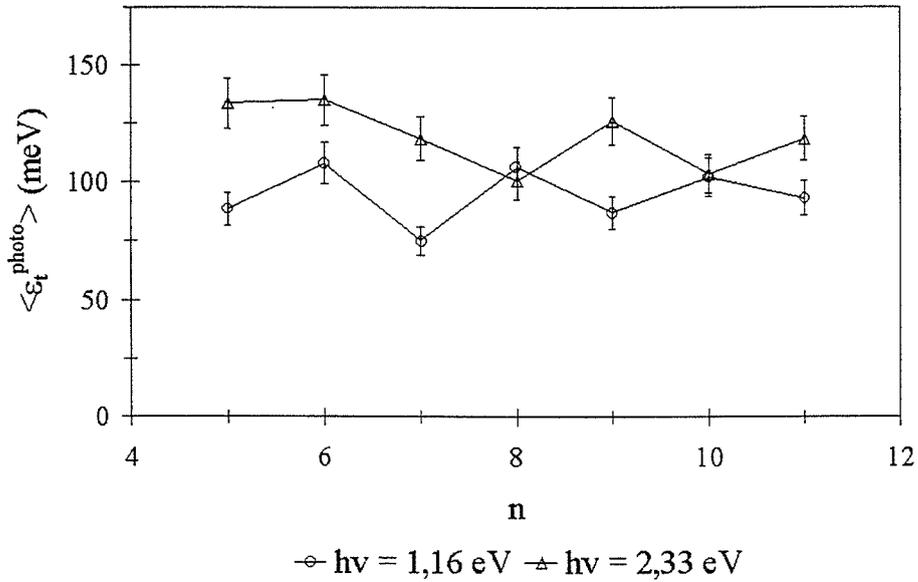


Figure 28: résultats expérimentaux. Valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation libérée par photoévaporation  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  en fonction de la taille de l'agrégat parent pour les deux énergies de photon 1,16 et 2,33 eV.

observons que pour une masse donnée, l'énergie cinétique libérée est plus grande pour  $h\nu = 2,33 \text{ eV}$  que pour  $h\nu = 1,16 \text{ eV}$ . Pour  $h\nu = 1,16 \text{ eV}$ , nous pouvons remarquer l'oscillation de l'énergie cinétique en fonction de la taille sur la gamme 5 – 11, les agrégats de nombre pair d'atomes donnant lieu à un maximum.

Les mesures d'énergie cinétique libérée pour  $h\nu = 1,16 \text{ eV}$  et  $h\nu = 2,33 \text{ eV}$  vont être comparées dans la section 5 aux prédictions du modèle statistique qui est l'objet de la section suivante.

### 3.4 Modèle statistique de photoévaporation

Cette section est consacrée à la présentation d'un modèle statistique décrivant les cascades de photoévaporation. Il permet de calculer deux grandeurs directement comparables à l'expérience : l'énergie cinétique libérée par photoévaporation  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$

et le nombre moyen d'atomes perdus par photoévaporation  $\langle n_{frag} \rangle$ . Ce modèle tient compte à la fois de la dynamique de l'évaporation et de la distribution d'énergie interne des agrégats.

La première étape consiste à déterminer la distribution d'énergie interne des agrégats parents avant leur interaction avec le laser de chauffage. Celle-ci est obtenue par inversion de la formule de Weisskopf (sous-section 1) à l'aide d'arguments issus de la théorie de l'ensemble en évaporation (C. E. Klots). La sous-section 2 décrit le chauffage laser. La sous-section 3 est consacrée à la description de la cascade de photoévaporations : nous en déduisons les distributions d'énergie interne et d'énergie cinétique libérée associées à chacune des étapes de la cascade. Nous en tirons également le nombre moyen d'atomes perdus par photoévaporation  $\langle n_{frag} \rangle$ . La sous-section 4 explicite le calcul de l'énergie cinétique moyenne libérée par photoévaporation  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$ .

### 3.4.1 Détermination de la distribution initiale d'énergie interne

Dans cette sous-section, nous cherchons la distribution d'énergie interne des agrégats  $Sr_n^+$  juste avant qu'ils absorbent un photon du laser de chauffage. La démarche décrite ici pour calculer les bornes de la distribution d'énergie interne de l'agrégat parent est basée sur des arguments développés par C. E. Klots dans le cadre de l'ensemble en évaporation [21] [22] [23]. Cette démarche a été appliquée à notre montage expérimental [26]. Dans ce mémoire, elle a été déjà appliquée à la détermination de l'énergie interne des agrégats subissant l'évaporation unimoléculaire (cf. section 3 du chapitre 2, page 66).

Rappelons brièvement comment est défini l'ensemble en évaporation. La source produit des agrégats neutres de plusieurs centaines d'atomes qui sont ionisés et chauffés par le laser d'ionisation à l'instant  $t = 0$ . L'apport d'énergie interne par les photons de ce laser provoque une cascade d'évaporations séquentielles. L'agrégat parent  $Sr_N^+$  dont nous voulons calculer la distribution d'énergie interne est inclus dans de telles chaînes :

$$Sr_N^+ \rightarrow \dots \rightarrow Sr_{n+3}^+ \rightarrow Sr_{n+2}^+ \rightarrow Sr_{n+1}^+ \rightarrow Sr_n^+ \rightarrow Sr_{n-1}^+ \rightarrow \dots$$

avec  $N \gg n$ . L'hypothèse forte de l'ensemble en évaporation est que tous les agrégats le formant ont subi au moins une évaporation depuis leur dernière interaction avec l'extérieur (ici, le laser d'ionisation).

En plus de l'hypothèse de l'ensemble en évaporation, nous devons supposer qu'une faible variation de l'énergie interne  $E_n$  (quelques pour cent) provoque une forte variation de la durée de vie  $\tau_n(E_n)$  (un ordre d'un grandeur). Ceci se vérifie numériquement pour les agrégats étudiés à l'aide, par exemple, de la formule de Weisskopf.

Ces deux hypothèses étant vérifiées (ensemble en évaporation et grande sensibilité de la durée de vie), nous pouvons utiliser les résultats de l'annexe 5 (page 180). A un bon niveau d'approximation, il existe alors pour une taille d'agrégat donnée, une relation univoque entre instant d'évaporation et énergie interne. Plus précisément, tous les agrégats de taille  $n$  évaporant à l'instant  $t = t_0$  ont une énergie interne  $E_n^{évap}$  vérifiant :

$$\tau_n(E_n^{évap}) = t_0$$

l'interaction avec le laser d'ionisation définissant l'instant  $t = 0$ .

Soit  $t = t_1$  l'instant d'interaction avec le laser de chauffage.

Montrons que la distribution d'énergie interne des agrégats parents  $Sr_n^+$  est bornée à l'instant  $t = t_1$  et calculons ses bornes.

Soit  $E_n^{\max}$  l'énergie interne des agrégats  $Sr_n^+$  évaporant à l'instant  $t = t_1$  :

$$\tau_n(E_n^{\max}) = t_1$$

Les agrégats d'énergie interne supérieure à  $E_n^{\max}$  ont évaporés à un instant antérieur à  $t = t_1$ . Les agrégats d'énergie interne inférieure à  $E_n^{\max}$  vont évaporer à un instant postérieur à  $t = t_1$ . Par conséquent,  $E_n^{\max}$  définit la borne supérieure de la distribution d'énergie interne des agrégats  $Sr_n^+$  à l'instant  $t = t_1$ .

Les agrégats  $Sr_n^+$  d'énergie interne  $E_n$  proviennent de l'évaporation de  $Sr_{n+1}^+$  d'énergie interne  $E_n + D_{n+1}$  (avec  $D_{n+1}$  l'énergie de dissociation de  $Sr_{n+1}^+$ ). Par conséquent, les agrégats  $Sr_n^+$  d'énergie interne  $E_n$  sont formés à l'instant  $t = t_0$  qui vérifie la relation :

$$\tau_{n+1}(E_n + D_{n+1}) = t_0$$

Soit  $E_n^{\min}$  l'énergie interne des agrégats  $Sr_n^+$  formés à l'instant  $t = t_1$  :

$$\tau_{n+1}(E_n^{\min} + D_{n+1}) = t_1$$

Comme les agrégats  $Sr_n^+$  d'énergie interne inférieure à  $E_n^{\min}$  ne sont formés qu'à un instant postérieur à  $t = t_1$ ,  $E_n^{\min}$  définit la borne inférieure de la distribution d'énergie interne des agrégats  $Sr_n^+$ .

On vérifie numériquement que  $E_n^{\min}$  et  $E_n^{\max}$  définissent un intervalle dont la largeur est environ l'énergie de dissociation (cf. par exemple le tableau ci-dessous). Ce type de raisonnement ne permet pas de connaître la forme des distributions d'énergie : dans un souci de simplicité, nous l'assimilons à une fonction rectangle.

Le tableau ci-dessous présente une application numérique faite dans le cadre du modèle de Weisskopf. Les énergies de dissociation sont issues de [31] (cf. aussi annexe 6 page 182).

$n$	$t_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$D_n$ (eV)	$E_n^{\text{max}}$ (eV)	$D_{n+1}$ (eV)	$E_n^{\text{min}} + D_{n+1}$ (eV)	$E_n^{\text{min}}$ (eV)
9	3,9	1,3	1,83	1,40	2,12	0,72
11	4,3	1,46	2,37	1,00	1,72	0,72

### 3.4.2 Chauffage par photon

Nous considérons le processus de chauffage par photon

$$Sr_n^+(E_n^{\text{ini}}) + h\nu \longrightarrow Sr_n^+(E_n)$$

L'énergie du photon absorbé par l'agrégat passe très rapidement (en moins de  $10^{-12}$  s) des degrés de liberté électroniques aux degrés de liberté vibrationnels. La distribution d'énergie interne résultante est obtenue par une simple translation de la distribution d'énergie interne initiale :

$$[E_n^{\text{min}}; E_n^{\text{max}}] \rightarrow [E_n^{\text{min}} + h\nu; E_n^{\text{max}} + h\nu]$$

### 3.4.3 Description de la cascade de photoévaporations et calcul du nombre moyen d'atomes perdus

Dans cette sous-section, nous décrivons la cascade de photoévaporations induite par le chauffage laser :

$$Sr_n^+ \rightarrow Sr_{n-1}^+ \rightarrow Sr_{n-2}^+ \rightarrow \dots$$

Nous présentons ensuite les hypothèses physiques concernant la description des vibrations atomiques et de l'évaporation. Puis, nous explicitons le calcul des distributions d'énergie interne des agrégats apparaissant successivement dans la chaîne d'évaporations. Nous décrivons également le calcul des distributions d'énergie cinétique moyenne libérée par chacune des étapes. Nous traitons dans la suite deux exemples :  $Sr_9^+$  et  $Sr_{11}^+$  chauffés par un photon  $h\nu = 2,33$  eV. Ces exemples permettent d'illustrer le calcul du nombre moyen  $\langle n_{\text{frag}} \rangle$  d'atomes perdus, quantité directement comparable à l'expérience.

La sous-section suivante présente la méthode pour obtenir à partir de cette description des cascades de photoévaporation une autre observable : l'énergie cinétique moyenne libérée par photoévaporation  $\langle \varepsilon_t^{\text{photo}} \rangle$ .

Nous faisons l'hypothèse que les vibrations atomiques au sein des agrégats sont harmoniques. La relation entre l'énergie interne  $E_j$  et la température  $T_j$  de  $Sr_j^+$  est donc la suivante :

$$E_j = (3n - 6) kT_j$$

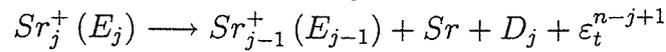
Un tel agrégat, s'il évapore, permet la libération d'une énergie cinétique de translation de valeur moyenne :

$$\frac{3}{2}kT_{j-1}$$

avec  $T_{j-1}$  la température du système dissocié formé de l'agrégat fils  $Sr_{j-1}^+$  et de l'atome éjecté  $Sr$ . Nous utilisons cette expression pour être en accord avec le choix fait pour le dépouillement. En effet, ce dernier utilise la distribution de Maxwell-Boltzmann à laquelle correspond une énergie cinétique moyenne égale à  $\frac{3}{2}kT$  (cf. chapitre 1).

Décrivons à présent une étape de la cascade de photoévaporation à *énergie interne initiale donnée*. Nous nous proposons de calculer l'énergie interne de l'agrégat fils et l'énergie cinétique moyenne libérée en fonction de l'énergie interne de l'agrégat parent et de l'énergie de dissociation.

Considérons l'évaporation de l'agrégat  $Sr_j^+$  d'énergie interne  $E_j$  donnée :



Il s'agit de la  $(n-j+1)^{\text{ème}}$  étape de la cascade initiée par le chauffage de  $Sr_n^+$ . Nous désirons calculer l'énergie interne  $E_{j-1}$  de l'agrégat fils  $Sr_{j-1}^+$  et la valeur moyenne  $\langle \varepsilon_t^{n-j+1} \rangle$  de l'énergie cinétique de translation libérée par cette étape.

Soient  $T_j$  la température du système avant évaporation (celle de  $Sr_j^+$ ) et  $T_{j-1}$  la température après évaporation (celle du système dissocié  $Sr_{j-1}^+ + Sr$ ). L'énergie totale avant évaporation s'écrit donc

$$(3j-6)kT_j$$

L'énergie totale après évaporation est égale à

$$(3j-9)kT_{j-1} + \frac{3}{2}kT_{j-1}$$

Ecrivons la conservation de l'énergie :

$$(3j-6)kT_j = \left(3j - \frac{15}{2}\right)kT_{j-1} + D_j$$

On obtient la relation entre les deux températures :

$$kT_{j-1} = \frac{(3j-6)kT_j - D_j}{3j - 15/2}$$

L'énergie interne de l'agrégat fils est par conséquent égale à :

$$E_{j-1} = \frac{3j-9}{3j - 15/2} (E_j - D_j) \quad (27)$$

La valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation libérée par l'évaporation de  $Sr_j^+$  est égale à

$$\langle \varepsilon_t^{n-j+1} \rangle = \frac{3/2}{3j - 15/2} (E_j - D_j) \quad (28)$$

A partir de la distribution d'énergie interne  $E_j$  de  $Sr_j^+$ , les relations 27 et 28 permettent de définir les distributions d'énergie interne  $E_{j-1}$  de  $Sr_{j-1}^+$  et d'énergie cinétique moyenne  $\langle \varepsilon_t^{n-j+1} \rangle$  libérée pendant cette étape. Toutes les distributions d'énergie interne et d'énergie cinétique moyenne libérée sont ainsi calculées de proche en proche à partir de la distribution d'énergie interne  $[E_n^{\min} + h\nu; E_n^{\max} + h\nu]$  de l'agrégat parent après chauffage laser.

Le nombre d'étapes dans une cascade d'évaporations à énergie interne donnée est déterminé à partir de la durée  $\Delta t_{evap}$  laissée aux agrégats pour évaporer. Dans notre montage expérimental, cette durée est celle nécessaire à la traversée du temps de vol depuis l'intersection avec le laser de chauffage jusqu'aux plaques de déflexion (cf. figure 24 page 85). Elle est proportionnelle à la racine carrée du nombre d'atomes formant l'agrégat parent. Nous négligeons cette dépendance après avoir vérifié qu'elle a une influence négligeable sur les prédictions du modèle. Nous prenons, pour toutes les masses d'agrégats parents étudiées :

$$\Delta t_{evap} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ s}$$

Nous avons utilisé la formule de Weisskopf pour estimer les durées de vie (cf. chapitre 1). Là aussi, nous vérifions numériquement que la durée de vie varie très vite avec l'énergie interne. Nous pouvons donc appliquer les résultats issus de l'annexe 5 (page 180) : il existe une relation univoque entre instant d'évaporation et énergie interne. Par conséquent, *pour une énergie interne initiale donnée, la cascade s'arrête lorsque la somme des durées de vie des agrégats formant la chaîne est supérieure à la durée  $\Delta t_{evap}$ .* Dans la pratique, nous verrons que comme la dernière étape est beaucoup plus longue que les précédentes (cf. les deux exemples traités dans la suite), nous ne tenons compte que de celle-ci pour la comparaison à  $\Delta t_{evap}$ .

Notre modèle est dynamique dans le sens où il tient compte à la fois de la durée nécessaire à chaque étape d'évaporation et de la durée laissée expérimentalement aux agrégats pour évaporer. Il ne se limite pas aux bilans d'énergie.

Nous présentons deux exemples de cascades de photoévaporations. Les cascades induites par l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu = 2,33 \text{ eV}$  par les agrégats  $Sr_9^+$  (figure 29) et  $Sr_{11}^+$  (figure 30). Les durées de vie sont calculées à partir de la formule de Weisskopf. Les énergies de dissociation sont extraites de [31] (cf. annexe 6 page 182).

Ces deux figures contiennent différents types d'informations. Nous avons représenté les distributions d'énergie interne des agrégats parents  $Sr_n^+$  avant et après chauffage laser ainsi que celles des agrégats produits par les chaînes d'évaporations. Les distributions de durée de vie associées à ces distributions d'énergie interne sont également données.

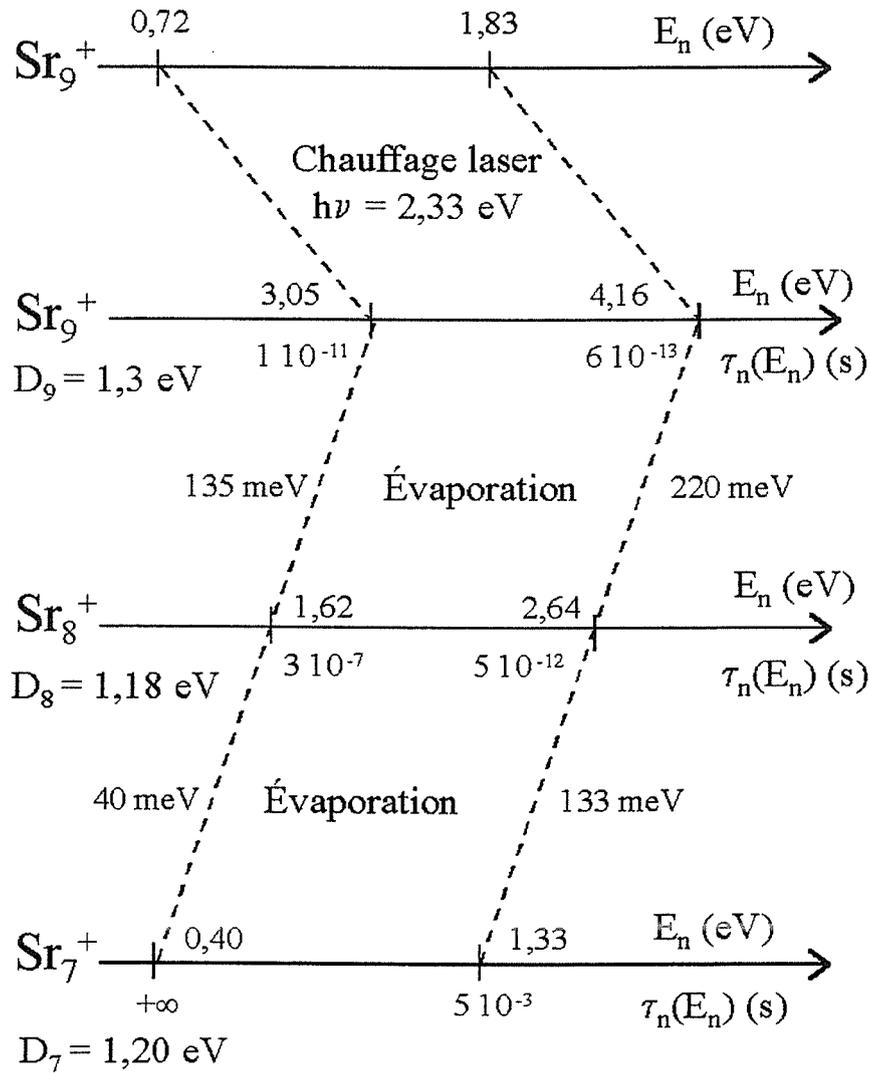


Figure 29: chauffage de l'agrégat  $Sr_9^+$  par un photon d'énergie  $h\nu = 2,33$  eV et cascade d'évaporations induite. Nous avons mentionné les bornes des distributions d'énergie interne, ainsi que les durées de vie correspondantes. Pour chaque évaporation, les bornes de la distribution de valeur moyenne de l'énergie cinétique libérée sont également précisées.

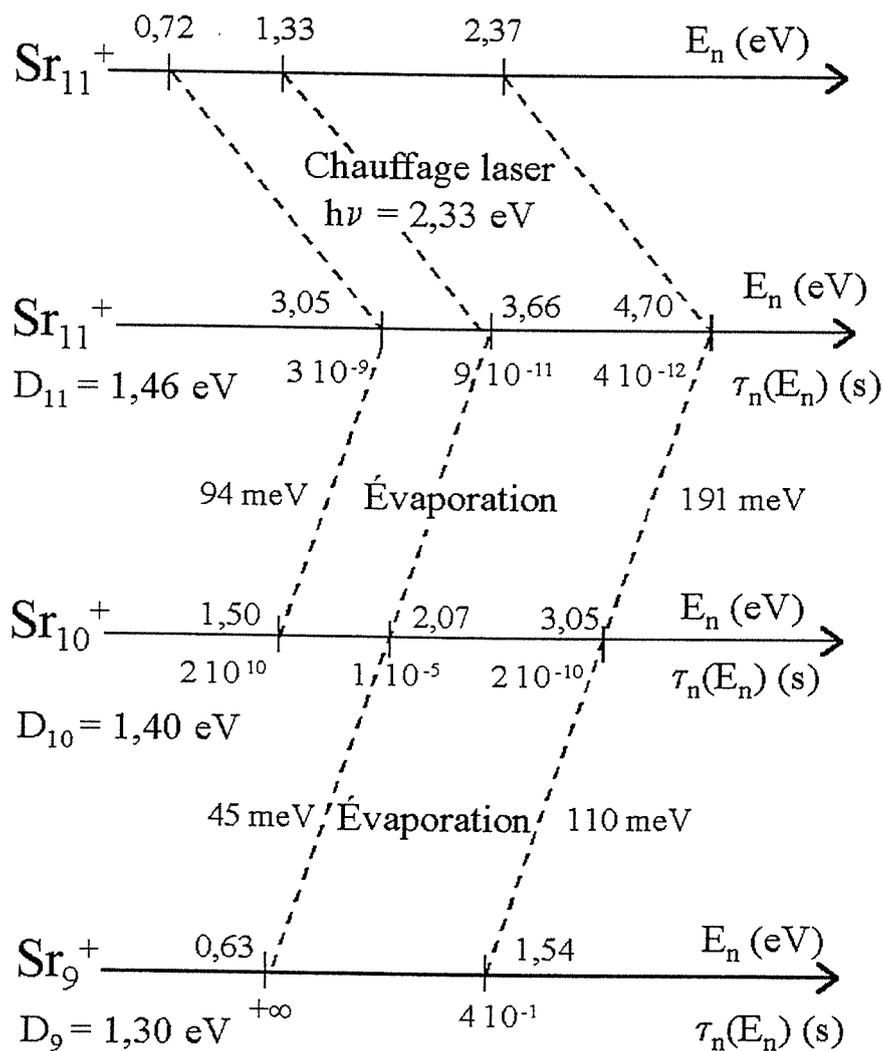


Figure 30: chauffage de l'agrégat  $Sr_{11}^+$  par un photon d'énergie  $h\nu = 2,33$  eV et cascade d'évaporations induite. Nous avons mentionné les bornes des distributions d'énergie interne, ainsi que les durées de vie correspondantes. Pour chaque évaporation les bornes de la distribution de valeur moyenne de l'énergie cinétique libérée sont également précisées.

Les bornes des distributions d'énergie cinétique moyenne libérée par chacune des étapes complètent ces deux schémas.

Explicitons sur ces deux exemples, la méthode qui permet de déterminer la fin des cascades à partir de la prise en compte de la durée  $\Delta t_{evap}$  laissée aux agrégats pour évaporer ( $\Delta t_{evap} = 1 \cdot 10^{-5}$  s). Nous calculons ensuite le nombre moyen d'atomes perdus par photoévaporation.

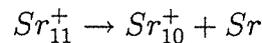
Considérons d'abord le cas du  $Sr_9^+$ . Les durées de vie de tous les agrégats  $Sr_9^+$  (après chauffage) sont inférieures à  $\Delta t_{evap}$  : ces agrégats donnent lieu à une évaporation dans la fenêtre de temps expérimentale. Il en est de même pour les agrégats  $Sr_8^+$  qu'ils produisent. Les agrégats  $Sr_7^+$  issus de ces deux évaporations successives ont, dans tous les cas, une durée de vie supérieure à  $\Delta t_{evap}$  : la chaîne d'évaporation s'arrête donc à leur niveau. Par conséquent, l'agrégat  $Sr_9^+$  subit deux évaporations successives, quelle que soit son énergie interne initiale :



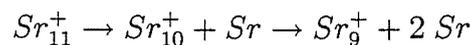
Remarquons que nous sommes en accord avec l'expérience (cf. section 1 page 80). Le modèle prévoit donc, pour cet exemple, un nombre moyen d'atomes perdus égal à 2.

Considérons le cas du  $Sr_{11}^+$  qui correspond, quant à lui, à un nombre moyen d'atomes perdus non entier. Les agrégats  $Sr_{11}^+$  après chauffage laser ont une durée de vie inférieure à  $\Delta t_{evap}$  : ils subissent tous une évaporation. Tous les agrégats  $Sr_{10}^+$  issus de  $Sr_{11}^+$  ne donnent pas lieu à une évaporation puisque leur durée de vie est comprise entre  $2 \cdot 10^{-10}$  s et  $2 \cdot 10^{10}$  s, cette dernière valeur étant supérieure à la durée  $\Delta t_{evap}$  laissée aux agrégats pour évaporer. Nous déterminons l'énergie interne de  $Sr_{10}^+$  telle que sa durée de vie soit égale à  $\Delta t_{evap}$  (pour cet exemple, elle est égale à 2,07 eV). Nous en déduisons l'énergie interne  $E_n^{lim}$  (avant chauffage) de l'agrégat  $Sr_{11}^+$  qui a produit cet agrégat  $Sr_{10}^+$ . Les agrégats parents  $Sr_{11}^+$  se répartissent alors en deux catégories en fonction de leur énergie interne :

- si leur énergie interne est comprise entre  $E_n^{min}$  et  $E_n^{lim}$ , ils ne donnent lieu qu'à une seule évaporation :



- si leur énergie interne est comprise entre  $E_n^{lim}$  et  $E_n^{max}$ , ils donnent lieu à deux évaporations successives :



Remarquons que nous avons déjà là un accord qualitatif avec l'expérience (cf. section 1 page 80).

Comme nous supposons que la distribution d'énergie interne est rectangulaire, le nombre moyen d'atomes perdus prévu par le modèle est égal à :

$$\langle n_{frag} \rangle = 1 + \frac{E_n^{\max} - E_n^{\text{lim}}}{E_n^{\max} - E_n^{\min}}$$

L'application numérique donne :

$$\langle n_{frag} \rangle = 1 + \frac{2,37 - 1,33}{2,37 - 0,72}$$

$$\langle n_{frag} \rangle = 1,63$$

Nous présentons dans le tableau suivant les nombres moyens  $\langle n_{frag} \rangle$  d'atomes perdus déduits de l'expérience (cf. figure 23 page 83) et du modèle pour une énergie de photon  $h\nu = 2,33 \text{ eV}$  :

$n$	6	7	8	9	10	11
$\langle n_{frag} \rangle_{\text{exp}}$	1,93	2,05	2,13	2,00	1,85	1,55
$\langle n_{frag} \rangle_{\text{mod}}$	1,87	2,00	2,00	2,00	1,93	1,63

L'accord entre expérience et théorie est bon. Pour cette énergie de photon, il s'agit plutôt d'une vérification de la cohérence de la démarche que d'une réelle prévision. En effet, les énergie de dissociation utilisées pour les calculs sont déterminées à partir du nombre moyen d'atomes perdus par photoévaporation pour cette longueur d'onde laser (cf. annexe 6 page 182). Les légères différences observées dans le tableau ci-dessus entre l'expérience et le modèle s'expliquent de la façon suivante : pour le calcul des énergies de dissociation, une description plus précise des distributions d'énergie interne a été suivie (distributions "rondes" analogues à celles décrites dans le chapitre 4 au lieu de distributions rectangulaires).

Achevons ce paragraphe sur quelques remarques concernant les durées de vie et les distributions d'énergie cinétique moyenne libérée pour ces deux exemples.

D'abord, nous constatons la grande variation des durées de vie pour une petite variation de l'énergie interne. Cette variation est d'autant plus forte que l'on se trouve proche de l'énergie de dissociation. Par exemple, pour l'agrégat  $Sr_{10}^+$  formé à partir de  $Sr_{11}^+$ , pour une variation de l'énergie interne de l'ordre de 1,50 eV, la durée de vie associée varie sur 20 ordres de grandeur.

Le deuxième point concerne les distributions d'énergie cinétique moyenne libérée. Nous remarquons que pour une étape d'évaporation donnée, il y a un facteur 2 ou 3 entre la borne inférieure et la borne supérieure de la distribution d'énergie cinétique moyenne libérée. De plus, les distributions correspondant à des étapes successives se recouvrent. C'est une conséquence directe du fait qu'il en est de même pour les distributions d'énergie interne d'agrégats successifs dans la chaîne d'évaporation, ce dernier point s'expliquant

par le fait que les distributions d'énergie interne ont une largeur de l'ordre de l'énergie de dissociation, qui est l'énergie perdue pendant une évaporation. Au total, pour l'ensemble des étapes formant la cascade issue de  $Sr_9^+$ , l'énergie cinétique moyenne libérée par une étape élémentaire est distribuée entre 40 meV et 220 meV ; et pour  $Sr_{11}^+$ , les bornes sont 45 et 191 meV.

Il est donc indispensable de détailler tous ces processus pour interpréter physiquement les largeurs des pics de fragments neutres de photoévaporation.

### 3.4.4 Calcul de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation

Cette sous-section est consacrée au calcul de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  à partir des distributions d'énergie cinétique moyenne libérée par chacune des étapes de la chaîne d'évaporations. Raisonnons, dans un souci de simplification, comme si le pic d'agrégats parents était ajusté par une seule gaussienne. La méthode est identique lorsque l'on utilise trois gaussiennes.

Le pic d'agrégats parents  $Sr_n^+$  et le signal des fragments neutres de photoévaporation sont ajustés par des gaussiennes de largeur respective à mi-hauteur  $l_I$  et  $l_N$ . L'énergie cinétique moyenne  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  mesurant l'élargissement du signal des fragments neutres de photoévaporation par rapport au pic des agrégats parents, elle est définie par la relation :

$$\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle = \frac{3}{8 \ln 2} (l_N^2 - l_I^2) \frac{V_I^4}{d^2} \frac{n}{n-1} \frac{m}{2} \quad (29)$$

avec  $V_I$  vitesse des agrégats parents dans le référentiel de laboratoire et  $m$  masse de l'atome de strontium.  $d$  est la distance entre le point d'évaporation et le détecteur. Le signal des fragments neutres de photoévaporation regroupe tous les atomes  $Sr$  issus des chaînes de photoévaporation, quelle que soit l'énergie interne de l'agrégat parent initiant la chaîne. Pour calculer  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$ , nous décomposons le signal total des fragments neutres de photoévaporation en contributions élémentaires correspondant chacune à une évaporation à énergie interne donnée. Comme le pic d'agrégats parents est supposé gaussien, chacune de ces contributions donne un signal gaussien (dans le cadre du dépouillement basé sur la distribution de Maxwell-Boltzmann). Nous admettons que la somme de toutes ces contributions gaussiennes est une gaussienne dont la largeur est liée à  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$ . Rigoureusement, une somme de gaussiennes n'est pas une gaussienne ; mais pour les cas étudiés, il a été vérifié numériquement que c'était une bonne approximation. Par ailleurs, ce résultat est en accord avec l'expérience puisque le signal expérimental de fragments neutres de photoévaporation est très bien ajusté par une gaussienne<sup>14</sup>.

<sup>14</sup> Ce signal est, en fait, ajusté par trois gaussiennes, le pic d'agrégats parents étant ajusté lui aussi par trois gaussiennes.

La distribution d'énergie interne  $[E_n^{\min} + h\nu; E_n^{\max} + h\nu]$  des agrégats parents après chauffage est divisée en  $l$  intervalles égaux, le centre de chaque intervalle étant noté  $E_n^k$  ( $k = 1, 2, \dots, l$ ).  $l$  est suffisamment grand pour que l'énergie interne puisse être considérée comme constante à l'intérieur d'un intervalle<sup>15</sup>. Nous étudions les  $l$  cascades issues des agrégats  $Sr_n^+$  d'énergie interne  $E_n^k$  ( $k = 1, 2, \dots, l$ ). Chacune de ces cascades comportent  $p(k)$  évaporations, ce nombre étant déterminé à partir de la fenêtre de temps expérimentale  $\Delta t_{evap}$ .

Nous considérons une cascade à énergie interne initiale donnée égale à  $E_n^k$  :

$$Sr_n^+ (E_n^k) \longrightarrow Sr_{n-p(k)}^+ (E_{n-p(k)}^k) + p(k) Sr$$

dont la  $i^{\text{ème}}$  étape est

$$Sr_{n-i+1}^+ (E_{n-i+1}^k) \longrightarrow Sr_{n-i}^+ (E_{n-i}^k) + Sr$$

Une telle étape donne lieu à un signal de fragments neutre gaussien auquel correspond une énergie cinétique moyenne égale à  $\langle \varepsilon_t^i(k) \rangle$ . Le signal issu d'une cascade à énergie interne fixée est égal à la somme des gaussiennes correspondant respectivement à chacune des étapes. Nous admettons que ce signal est également une gaussienne. Dans ces conditions, tout se passe comme si cette gaussienne avait une largeur qui correspondait à une énergie cinétique moyenne unique  $\langle \varepsilon_t(k) \rangle$  vérifiant :

$$\frac{1}{\sqrt{\langle \varepsilon_t(k) \rangle}} = \frac{1}{p(k)} \sum_{i=1}^{p(k)} \frac{1}{\sqrt{\langle \varepsilon_t^i(k) \rangle}} \sqrt{\frac{(n-i+1)(n-1)}{(n-i)n}}$$

La démonstration de cette formule fait l'objet de l'annexe 7 page 185. Le facteur en  $n$  étant très proche de 1, nous pouvons écrire plus simplement :

$$\frac{1}{\sqrt{\langle \varepsilon_t(k) \rangle}} = \frac{1}{p(k)} \sum_{i=1}^{p(k)} \frac{1}{\sqrt{\langle \varepsilon_t^i(k) \rangle}}$$

Nous remarquons que  $\langle \varepsilon_t(k) \rangle$  est issu d'une moyenne sur les puissances  $(-1/2)$  de  $\langle \varepsilon_t^i(k) \rangle$ .

Chacune des  $l$  cascades à énergie interne initiale fixée donne lieu à un signal gaussien. Le signal total correspondant à l'ensemble des cascades de photoévaporation est égal à la somme de ces  $l$  gaussiennes. Nous admettons que ce signal total est également gaussien, sa largeur étant liée à  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  par la relation 29. Dans ces conditions,  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  est donnée par la relation :

$$\frac{1}{\sqrt{\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle}} = \frac{1}{\sum_{k=1}^l p(k)} \sum_{k=1}^l \frac{p(k)}{\sqrt{\langle \varepsilon_t(k) \rangle}}$$

La démonstration de cette formule se trouve dans l'annexe 7 page 185.

<sup>15</sup>  $l$  est typiquement égal à 20.

Avant de présenter la comparaison expérience-théorie, objet de la section suivante, expliquons pourquoi  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  est issue d'une moyenne sur les puissances  $(-1/2)$  des énergies cinétiques moyennes associées à une évaporation à énergie interne donnée. On peut le comprendre par le raisonnement qualitatif simple qui suit et qui confirme que la grandeur mesurée  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  dépend de la méthode de mesure de l'énergie cinétique libérée par évaporation.

Nous mesurons l'énergie cinétique libérée par évaporation à partir de l'élargissement des pics de fragments neutres par rapport aux pics d'agrégats parents. Pour chacune des contributions élémentaires (évaporation donnée à énergie interne donnée), cet élargissement est un temps qui correspond grossièrement au rapport entre la distance  $d$  entre l'évaporation et la détection et la vitesse  $v$  des fragments neutres dans le référentiel du centre de masse :

$$\Delta t(i, k) = \frac{d}{v}$$

En assimilant la vitesse à la racine carrée de l'énergie cinétique moyenne, nous trouvons que :

$$\Delta t(i, k) = \frac{d}{\sqrt{\langle \varepsilon_t^i(k) \rangle}}$$

$\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  peut être défini de manière analogue à partir de l'élargissement  $\Delta t$  du signal total de photoévaporation :

$$\Delta t = \frac{d}{\sqrt{\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle}}$$

L'élargissement  $\Delta t$  est égal à la moyenne des élargissements  $\Delta t(i, k)$  correspondant chacun à une contribution élémentaire de signal. En supposant que la distance  $d$  ne dépend pas de l'évaporation considérée, nous pouvons dire que  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle^{-1/2}$  est la moyenne des énergies cinétiques  $\langle \varepsilon_t^i(k) \rangle^{-1/2}$ . Nous remarquons que la puissance  $(-1/2)$  provient du fait que nous mesurons des temps.

### 3.5 Comparaison entre l'expérience et le modèle

La figure 31 représente les mesures d'énergie cinétique moyenne  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  libérée par photoévaporation en fonction de la taille  $n$  de l'agrégat parent pour les deux énergies de photon  $h\nu = 1,16$  eV et  $h\nu = 2,33$  eV. Ces valeurs sont comparées aux prédictions du modèle. Les calculs pour  $h\nu > 2,33$  eV ne sont pas, pour l'instant, achevés.

L'accord est globalement bon.

Pour  $h\nu = 1,16$  eV, l'expérience et la théorie sont en très bon accord pour les petites tailles (de 4 à 6 atomes). Pour les plus grandes tailles, les prévisions sont légèrement

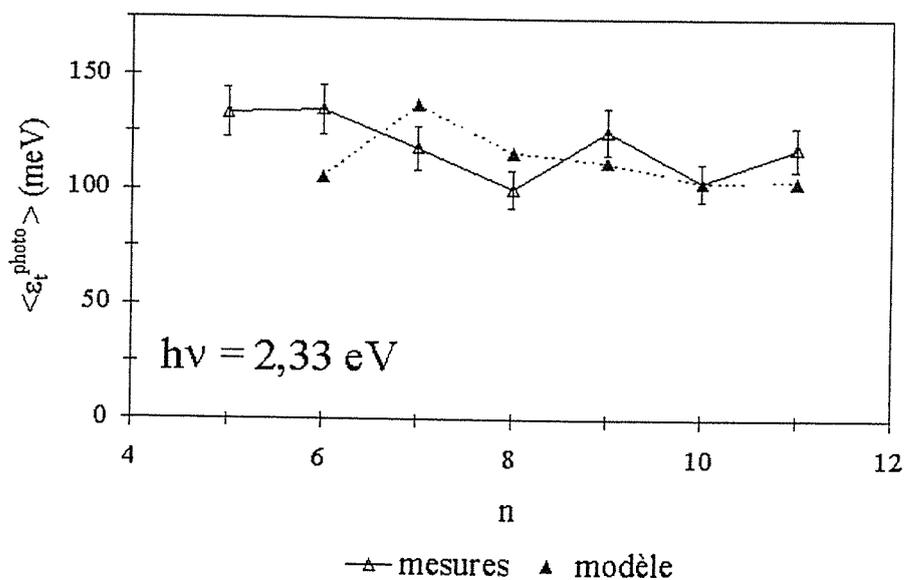
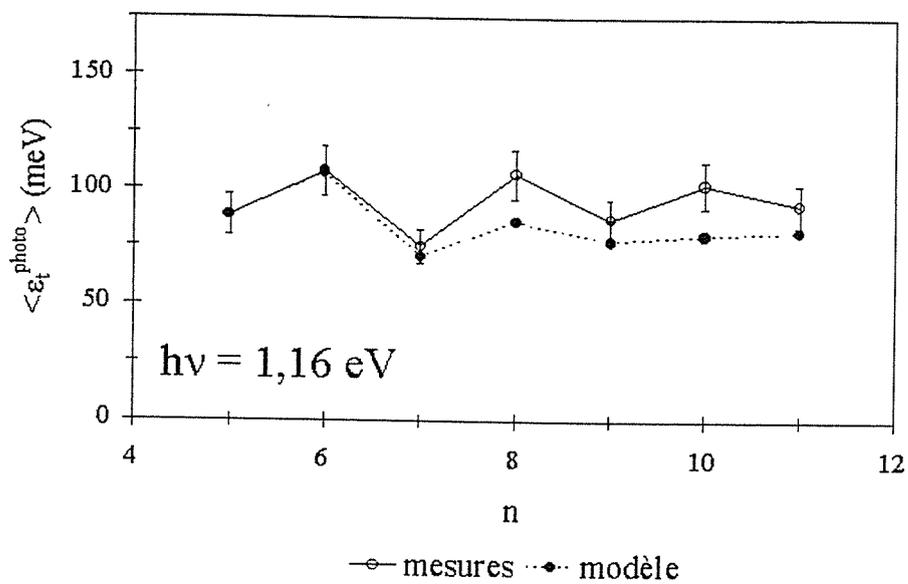


Figure 31: comparaison entre l'expérience et le modèle pour les deux énergies de photon  $h\nu = 1,16 \text{ eV}$  et  $h\nu = 2,33 \text{ eV}$ . Energie cinétique moyenne  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  libérée par photoévaporation en fonction de la taille  $n$  de l'agrégat parent.

inférieures aux mesures. Remarquons que les oscillations de l'énergie cinétique, pour la gamme de taille 5 – 9 sont bien reproduites.

Pour  $h\nu = 2,33$  eV, l'accord expérience-théorie est satisfaisant.

Les oscillations calculées pour  $h\nu = 1,16$  eV correspondent à des effets fins de la modélisation. En effet, nous avons développé un modèle plus simple qui ne tient compte que d'une seule cascade, cette cascade étant initiée par les agrégats parents  $Sr_n^+$  dont l'énergie interne est au milieu de la distribution. Ce modèle ne prévoit pas les oscillations de  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  en fonction de  $n$  mais une courbe légèrement décroissante.

### 3.6 Conclusion

L'étude de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation prolonge celle entreprise dans le chapitre précédent sur l'énergie cinétique libérée par évaporation unimoléculaire. La modélisation diffère dans ces deux cas bien plus que la réalisation expérimentale. En effet, les systèmes étudiés subissant l'évaporation unimoléculaire ont une énergie interne bien définie tandis que la photoévaporation concerne des agrégats pour lesquels la largeur de la distribution d'énergie interne ne peut être négligée. De plus, il est observé plusieurs évaporations successives pour les longueurs d'onde laser étudiées (à l'exception de  $h\nu = 1,16$  eV). En fin de compte, à chaque étape, il faut prendre en compte une distribution différente d'énergie cinétique moyenne libérée.

Dans le cas de la photoévaporation, il reste opportun de mesurer une énergie cinétique liée à l'élargissement du signal des fragments neutres. Cependant, l'interprétation de telles mesures est plus complexe que pour l'évaporation unimoléculaire. Le niveau de modélisation proposé est nécessaire pour rendre compte correctement de l'expérience.

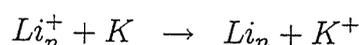
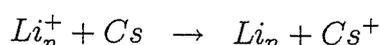
Il reste maintenant à prolonger ce travail pour les énergies laser supérieures à 2,33 eV, toujours en tenant compte à la fois de la distribution d'énergie interne et des cascades de photoévaporations.

Le chapitre suivant est consacré à l'énergie déposée par une collision de transfert de charge. Les analogies sont nombreuses avec l'étude de la photoévaporation. Dans les deux cas, l'agrégat est chauffé par un apport d'énergie et son refroidissement est assuré par l'évaporation.

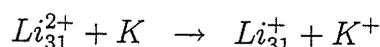
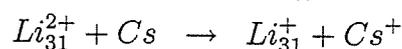
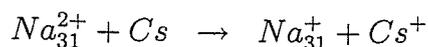
# Chapitre 4

## Energie déposée par une collision de transfert de charge

L'étude expérimentale du transfert de charge entre agrégats et atomes présente plusieurs intérêts. Ce type de collisions permet de sonder la structure électronique des agrégats : conductrice dans le cas des agrégats métalliques et isolante dans le cas de leurs composés oxydés ou hydrogénés. Dans cette optique, cette étude complète les expériences de photoionisation et de photoexcitation [32] [33] [34]. De plus, comme l'on peut voir le transfert de charge comme la première étape d'une réaction chimique, son étude pourrait avoir pour applications les recherches sur la catalyse ou sur les surfaces. Dans ce contexte, des mesures de sections efficaces d'échange de charge ont été effectuées au sein de l'équipe sur un grand nombre de couples collisionnels [18] [35] :



$n$  variant de 1 à 50. La section efficace est bien entendu un paramètre de tout premier ordre pour la description de l'échange de charge. Mais on peut aller plus loin en se demandant si l'électron transféré à l'agrégat arrive sur l'état fondamental ou sur un état excité. Dans ce dernier cas, l'énergie d'excitation est transférée en un temps de l'ordre de la picoseconde sur les degrés de liberté vibrationnels et provoque de l'évaporation post-collisionnelle. Dans cet ordre d'idée, ce chapitre se propose de décrire une méthode expérimentale et un modèle permettant de mesurer l'énergie déposée pendant une collision d'échange de charge. Le modèle décrit l'évolution des distributions d'énergie interne des agrégats. L'étude a porté sur trois collisions<sup>16</sup>:



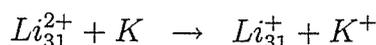
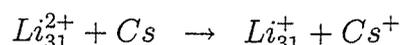
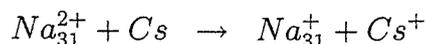
La mesure de l'énergie déposée est basée sur l'étude quantitative de l'évaporation qui suit la collision, la comparaison expérience-théorie s'effectuant sur les distributions en masse des produits d'évaporation.

<sup>16</sup> Le choix de ces trois couples collisionnels est détaillé dans la première section.

Dans la première section, nous présentons la méthode expérimentale, qui permet de recueillir les spectres de masse nécessaires à la mesure de l'énergie transférée. Nous décrivons également la méthode de mesure de la section efficace. Nous rappelons ensuite quelques éléments sur les deux formules donnant la probabilité d'évaporation qui ont été utilisées dans le modèle : formule de Kassel et modèle cinétique paramétré (section 2). La troisième section présente et applique le modèle au cas simple de l'évaporation unimoléculaire, sans échange de charge. La quatrième section l'applique à la mesure de l'énergie déposée lors d'un transfert de charge collisionnel. La cinquième section présente les résultats concernant les trois collisions ci-dessus. La section 6 décrit brièvement les calculs d'Hervieux et al. qui concernent l'échange de charge et l'évaporation qu'il induit, cette méthode ayant été récemment appliquée à la collision  $Li_{31}^{2+} + Cs$ . Cette section est également consacrée à un modèle de courbes de potentiel. Enfin, la dernière section propose des perspectives.

## 4.1 Méthode expérimentale

On a étudié trois collisions d'échange de charge :



On a choisi ces trois couples collisionnels afin de distinguer le rôle de la cible atomique et celui de l'élément chimique formant l'agrégat. Par ailleurs, des raisons expérimentales ont poussé au choix de  $Li_{31}^{2+}$  et de  $Na_{31}^{2+}$ . On choisit un agrégat doublement chargé plutôt qu'un agrégat simplement chargé afin que les produits de la collision soient chargés et donc séparables par un montage électrostatique. L'agrégat contient un nombre impair d'atomes pour ne pas être dans le même pic de temps de vol qu'un agrégat simplement chargé. Le nombre d'atomes est assez grand pour que l'agrégat évapore plutôt qu'il ne fissionne et assez petit pour que l'on puisse séparer les produits de collision.

Dans ces trois cas, on va montrer que l'échange de charge s'accompagne d'un dépôt d'énergie. Cette section expérimentale est consacrée dans sa première partie au protocole expérimental visant à la mesure de l'énergie transférée et dans sa seconde partie à la mesure de la section efficace d'échange de charge.

### 4.1.1 Mesure de l'énergie transférée

Le montage expérimental est représenté sur la figure 32. La description du four et des plaques d'accélération est faite dans le chapitre 2. Nous nous intéressons ici au reste du montage expérimental.

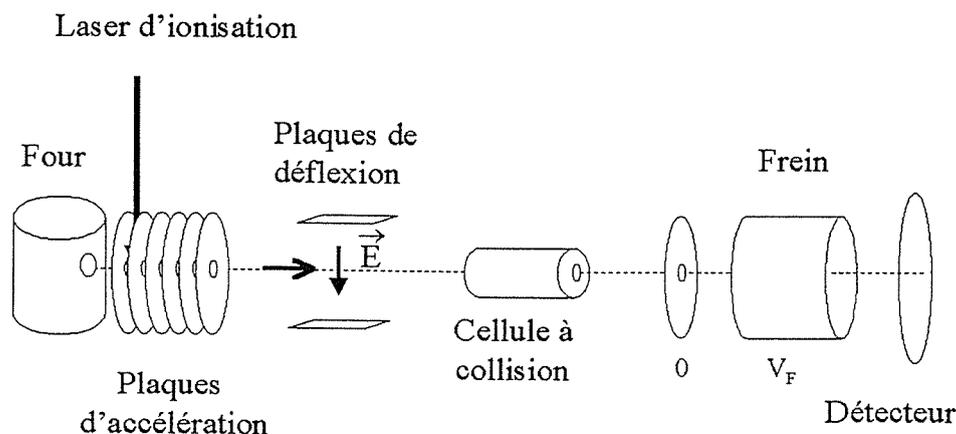


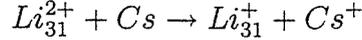
Figure 32: montage expérimental pour la détermination du dépôt d'énergie et la mesure de la section efficace d'échange de charge.

A la sortie des plaques d'accélération, les agrégats ont une vitesse qui est fonction du rapport  $\frac{q}{m}$  (charge sur masse). Ils parcourent ensuite une zone sans champ électrique avant d'arriver aux plaques de déflexion à un instant qui dépend du rapport  $\frac{q}{m}$ . Entre ces dernières, un champ électrique est établi en permanence sauf pendant la traversée des agrégats dont on veut étudier l'échange de charge. Nous avons ainsi sélectionné cette masse.

A l'intérieur de la cellule à collision, ces agrégats sélectionnés en masse peuvent entrer en interaction avec les atomes d'une vapeur de césium ou de potassium. La température de la cellule à collision détermine la densité de la vapeur atomique. Elle est fixée de telle façon que la probabilité pour qu'un agrégat subisse deux collisions soit très faible. Les produits de collision sont ensuite séparés par décélération, à l'aide d'un montage "frein".

Celui-ci est formé d'une grille à un potentiel nul et d'un cylindre à un potentiel positif  $V_F$ . Les agrégats sont alors triés en fonction de leur rapport  $\frac{q}{m}$ .

Considérons l'exemple de  $Li_{31}^{2+}$  en collision avec du césium.



Quelle serait la manifestation expérimentale d'un dépôt d'énergie au bénéfice de l'agrégat ? L'énergie d'excitation électronique éventuelle est transférée, en un temps de l'ordre de la picoseconde, aux degrés de liberté vibrationnels de l'agrégat. Par conséquent, chaque agrégat  $Li_{31}^+$  a une énergie interne plus grande que celle de l'agrégat  $Li_{31}^{2+}$  dont il est issu. Nous nous attendons alors à ce que l'évaporation concernant  $Li_{31}^+$  soit plus importante que l'évaporation unimoléculaire de  $Li_{31}^{2+}$ .

Pour déterminer les produits de collision et d'évaporation, on fait l'acquisition de trois spectres de masse, correspondant à trois potentiels d'analyse  $V_F$  différents (cf. figure 33).

Le premier spectre de la figure 33 correspond à un potentiel  $V_F$  nul. Il y a un seul pic formé par  $Li_{31}^{2+}$  et ses produits d'évaporation et de collision. Ils ne sont pas dispersés en masse. Le deuxième spectre correspond à un potentiel d'analyse  $V_F = 1250$  V ; les agrégats simplement et doublement chargés forment deux paquets différents, seul le paquet des agrégats doublement chargés est résolu en masse. Pour distinguer les différentes masses des agrégats simplement chargés, on applique un potentiel d'analyse double ( $V_F = 2500$  V). Les agrégats simplement chargés arrivent dans ces conditions aux mêmes instants que les agrégats doublement chargés de même masse freinés à  $1250$  V<sup>17</sup>. On remarque que l'évaporation est plus importante pour les agrégats simplement chargés que pour les doublement chargés, le pic correspondant à  $Li_{30}^+$  étant beaucoup plus intense que celui correspondant à  $Li_{31}^+$ . C'est la signature d'un échange de charge accompagné d'un transfert d'énergie au bénéfice de l'agrégat.

On propose une première formulation quantitative de ce phénomène [36] . On calcule à partir des intensités des pics des spectres de la figure 33 le nombre moyen d'atomes des agrégats doublement et simplement chargés que l'on note respectivement  $n^{2+}$  et  $n^+$ . On trouve que :

$$n^{2+} = 30,6 \text{ et } n^+ = 29,9$$

Comme  $n^+$  est inférieur à  $n^{2+}$ , l'évaporation est plus importante pour les agrégats simplement chargés que pour les agrégats doublement chargés. On peut l'interpréter comme la conséquence d'un transfert d'énergie pendant la collision. L'étude expérimentale de l'évaporation unimoléculaire [26] montre que le canal dominant est

<sup>17</sup> A un bon niveau d'approximation, les temps d'arrivée ne dépendent que de  $\frac{qV_F}{m}$ , à tension d'accélération initiale fixée.

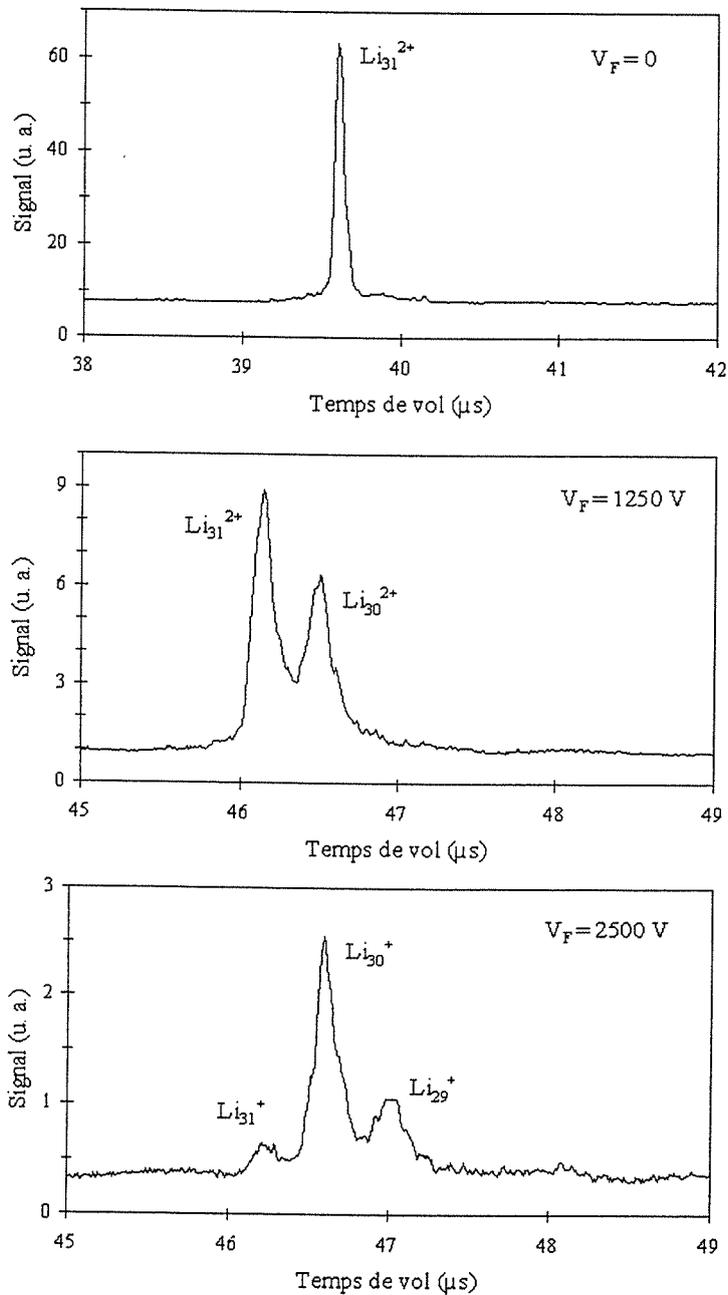
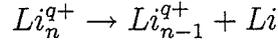


Figure 33: spectres expérimentaux correspondant à la collision  $Li_{31}^{2+} + Cs$  (accélération initiale 2500 V). En l'absence de potentiel d'analyse,  $Li_{31}^{2+}$  et ses produits d'évaporation et d'échange de charge forment un même pic. L'application de deux potentiels d'analyse différents permet de séparer toutes ces masses. L'évaporation des agrégats doublement chargés est plus importante que celle des agrégats simplement chargés, ce qui est la signature d'un transfert d'énergie associé à la collision.

l'éjection d'un monomère :



Nous néglignons l'autre canal qui est l'éjection du dimère. Ce transfert d'énergie peut être estimé, en première approximation, par

$$\Delta E = (n^{2+} - n^+) D$$

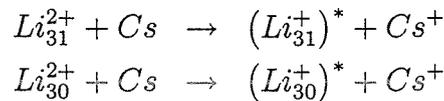
$D$  est l'énergie de dissociation moyenne d'un atome pour les agrégats de cette gamme de taille :  $D = 1,2$  eV [26]. On en déduit que :

$$\Delta E = 0,84 \text{ eV}$$

Ceci est une présentation simplifiée du problème qui se limite à l'aspect énergétique de l'évaporation. Elle ne tient pas compte de son aspect dynamique : le nombre moyen  $n^+$  dépend du temps laissé aux agrégats simplement chargés pour évaporer après la collision. L'aspect dynamique est à la base du modèle proposé dans la suite puisque celui-ci décrit l'évolution temporelle des distributions d'énergie interne des agrégats.

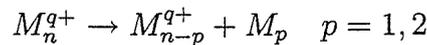
Ce modèle permet de calculer, pour une énergie transférée donnée, les distributions en masse des agrégats simplement et doublement chargés à l'instant de l'analyse en masse finale. Pour cela, nous étudions l'évolution temporelle des distributions d'énergie interne de chaque taille d'agrégat depuis l'ionisation jusqu'à la détection. Nous avons choisi la description en énergie interne parce que la durée de vie dépend fortement de l'énergie interne.

Par ailleurs, une telle étude met en évidence le fait que certains agrégats  $Li_{31}^{2+}$  évaporent avant de pénétrer dans la cellule à collision pour produire des agrégats  $Li_{30}^{2+}$ . La cellule à collision est donc le siège de deux échanges de charge différents :

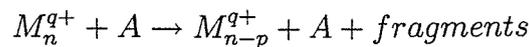


Dans le modèle présenté dans ce chapitre, on tient compte de l'évaporation avant et après collision et des deux échanges de charge ci-dessus.

L'analyse des résultats expérimentaux suppose que le seul processus qui provoque la fragmentation est l'évaporation :



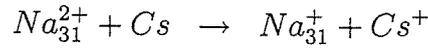
Dans le modèle, nous faisons l'hypothèse que la dissociation induite par collision a un rôle négligeable :



Ceci a été vérifié expérimentalement sur les agrégats doublement chargés. Nous avons observé que la distribution en masse de ces agrégats est la même en présence et en absence de vapeur atomique dans la cellule à collision.

#### 4.1.2 Mesure de la section efficace

La section efficace d'échange de charge a été mesurée pour les collisions :



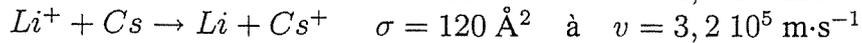
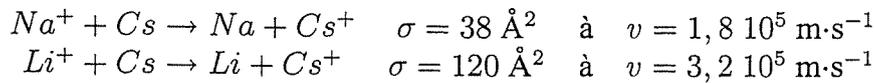
Le protocole expérimental est le suivant. A partir des spectres expérimentaux présentés dans la sous-section précédente (figure 33), on calcule le rapport entre le nombre d'agrégats doublement chargés et le nombre total d'agrégats, noté

$$\frac{N^{2+}}{N^{2+} + N^+}$$

D'après l'annexe 8 (page 190), la section efficace  $\sigma$  d'échange de charge est égale à

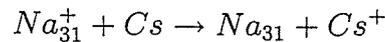
$$\sigma = -\frac{1}{n_c l} \ln \left( \frac{N^{2+}}{N^{2+} + N^+} \right)$$

avec  $l$  la longueur de la cellule à collision et  $n_c$  la densité de cibles atomiques. Il est difficile de connaître précisément la densité de cibles dans le cadre de notre montage expérimental. C'est pourquoi, on préfère calibrer la densité de cibles par les sections efficaces mesurées par Perel et Daley pour les échanges de charge atomiques [37] :



On mesure les taux de neutralisation expérimentaux qui correspondent à ces collisions. On en déduit le facteur  $n_c l$  qui permet de connaître les sections efficaces recherchées.

La figure 34 donne la section efficace d'échange de charge pour le couple  $Na_{31}^{2+} + Cs$  en fonction de la vitesse de collision dans le référentiel du laboratoire [36]. Ces mesures sont comparées à celles provenant de l'échange de charge



La section efficace d'échange de charge de l'agrégat doublement chargé est plus grande d'un facteur 4 que celle de l'agrégat simplement chargé correspondant [36].

En ce qui concerne la collision  $Li_{31}^{2+} + Cs$ , la section efficace d'échange de charge a été mesurée pour la vitesse de collision  $v = 6,5 \cdot 10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  :

$$\sigma = 250 \pm 50 \text{ \AA}^2$$

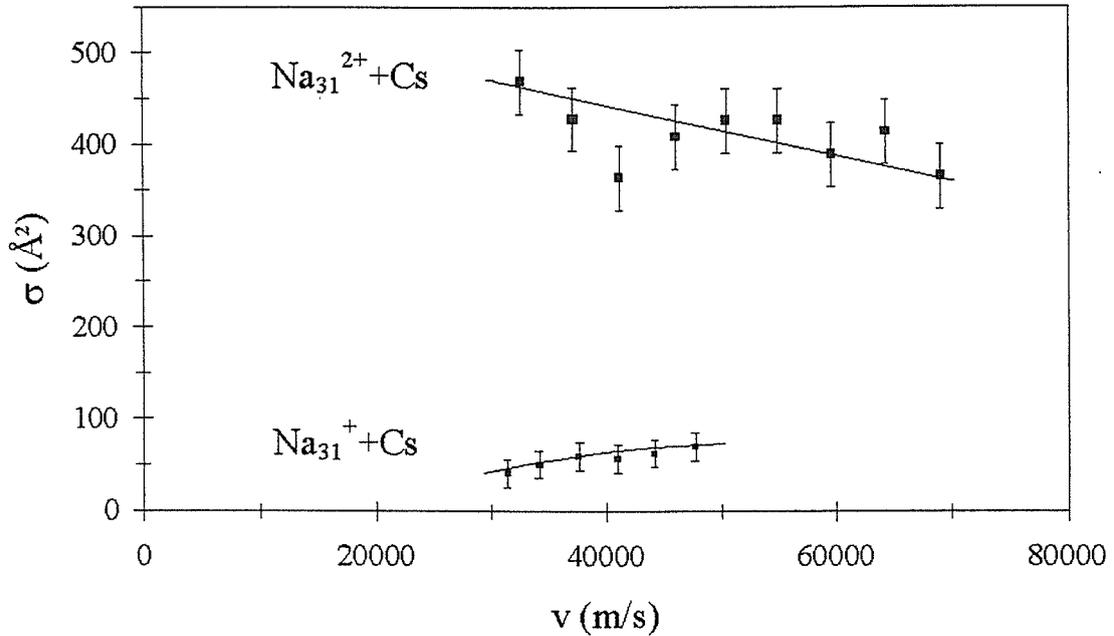


Figure 34: section efficace d'échange de charge en fonction de la vitesse de collision (dans le référentiel du laboratoire). Les mesures sont données pour les couples collisionnels  $\text{Na}_{31}^{2+} + \text{Cs}$  et  $\text{Na}_{31}^{+} + \text{Cs}$ .

## 4.2 Probabilité par unité de temps d'évaporation

Dans les deux sections suivantes, nous allons décrire le modèle qui calcule l'évolution des distributions d'énergie interne et qui permet de mesurer l'énergie transférée pendant la collision à partir de la distribution en masse des produits de collision. Ce modèle nécessite la connaissance des probabilités par unité de temps d'évaporation en fonction de l'énergie interne. Pour cela, nous utilisons deux modèles statistiques différents : le modèle de Kassel et le modèle cinétique paramétré. En utilisant différentes formulations, nous pouvons voir dans quelle mesure l'énergie transférée dépend du modèle statistique choisi.

### 4.2.1 Formule de Kassel

La formule de Kassel est sans doute la plus simple qui décrit l'évaporation d'un agrégat ou d'une molécule. Elle est à la base de la théorie RRK. La démonstration de cette

formule a été établie par Kassel en 1928 [38]. On peut aussi consulter [8] [15]. Dans ce cadre, on assimile un agrégat de  $n$  atomes et d'énergie interne  $E$  à un ensemble de  $3n - 6$  oscillateurs harmoniques classiques de fréquence caractéristique  $\nu$ . Il y a éjection d'un atome lorsque l'un de ces oscillateurs possède une énergie supérieure à l'énergie de dissociation  $D$ . La probabilité d'évaporation est donc proportionnelle au rapport du nombre de façons de répartir l'énergie  $E - D$  entre les  $3n - 6$  oscillateurs et du nombre de façons de répartir l'énergie  $E$  entre les  $3n - 6$  oscillateurs. En utilisant les densités d'états classiques harmoniques de vibration (cf. section 1 de l'annexe 2 page 164), on trouve que cette probabilité est proportionnelle à

$$\left(\frac{E - D}{E}\right)^{3n-7}$$

On considère que l'énergie fluctue à la fréquence caractéristique  $\nu$ . La probabilité d'évaporation est alors

$$k(E) = n\nu \left(1 - \frac{D}{E}\right)^{3n-7}$$

Le facteur  $n$  tient compte du fait que plus l'agrégat comporte d'atomes, plus le nombre d'atomes susceptibles d'être éjecté est grand<sup>18</sup>. Cette formule décrit l'éjection d'un monomère. On a utilisé la même formule pour l'éjection d'un dimère.

Les énergies de dissociation utilisées sont issues de [25] pour le sodium et de [26] pour le lithium. Pour ces tailles, elles dépendent peu de l'état de charge de l'agrégat. On néglige cette dépendance.

#### 4.2.2 Modèle cinétique paramétré

Le modèle cinétique paramétré permet de tenir compte de façon simple de l'entropie à partir de données expérimentales mesurées pour l'évaporation en phase condensée (solide ou liquide). La formule de Kassel est basée sur une analyse microscopique de l'évaporation. Il en est de même de la formule de Weisskopf dont la dérivation figure dans le chapitre 1. Cette dernière donne la durée de vie  $\tau_n(E)$  d'un agrégat de  $n$  atomes d'énergie interne  $E$  et d'énergie de dissociation  $D$  :

$$\frac{1}{\tau_n(E)} = k_n(E) = 8\pi^2 g R^2 \mu \nu^3 \frac{3n-7}{E} \left(1 - \frac{D}{E}\right)^{3n-8}$$

avec  $g$  la dégénérescence électronique de l'atome éjecté (égale à 2 pour le lithium et le sodium),  $R$  le rayon de l'agrégat parent,  $\mu$  la masse réduite,  $\nu$  la fréquence propre de vibration du solide.

<sup>18</sup> A la place du nombre total d'atomes, on pourrait prendre le nombre d'atomes à la surface de l'agrégat. En fait, cette modification a peu de conséquences sur les calculs.

On peut aussi partir du point de vue de la théorie cinétique des gaz, qui décrit l'évaporation d'un atome à partir d'une surface [28]

$$k = \frac{A}{\sqrt{2\pi mT}} P(T)$$

avec  $A$  l'aire de la surface,  $m$  la masse du monomère et  $P(T)$  la pression de vapeur en équilibre avec le solide à la température  $T$ . L'utilisation de cette formule a été proposée par Bertsch et al. [41].

Nous allons utiliser une approche semi-empirique combinant l'approche cinétique et la paramétrisation par l'entropie du solide. Celle-ci a été développée dans l'équipe [39] [40].

On utilise l'expression de Clausius-Clapeyron

$$\ln P = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

On obtient alors

$$k = \frac{A}{\sqrt{2\pi mT}} \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left( -\frac{\Delta H}{RT} \right)$$

On assimile la variation d'enthalpie  $\Delta H$  à l'énergie de dissociation  $D$ . La température est donnée par l'équipartition de l'énergie interne entre  $3n - 6$  oscillateurs harmoniques

$$k_B T = \frac{E}{3n - 6}$$

On en tire

$$k = \frac{\pi R^2}{\sqrt{2\pi mE}} \sqrt{3n - 6} \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left( -\frac{D}{k_B T} \right)$$

Par analogie avec la formule de Weiskopf, on assimile  $\exp \left( -\frac{D}{k_B T} \right)$  à  $\left( 1 - \frac{D}{E} \right)^{3n-8}$  en sachant que ce sont des formes asymptotiques équivalentes pour  $n$  grand et qui supposent la relation  $k_B T = \frac{E}{3n - 6}$ . Il vient :

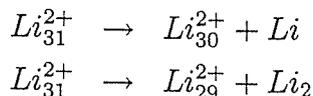
$$k_n(E) = \frac{\pi R^2}{\sqrt{2\pi mE}} \sqrt{3n - 6} \exp \frac{\Delta S}{R} \left( 1 - \frac{D}{E} \right)^{3n-8}$$

Les valeurs de  $\Delta S$  sont issues des tables thermodynamiques (mesures pour les solides ou les liquides) [42]. Les énergies de dissociation utilisées sont issues de [39]. Pour ces tailles, elles dépendent peu de l'état de charge de l'agrégat. On néglige cette dépendance.

On notera qu'utiliser dans l'expression précédente le  $\Delta S$  prévu par un modèle harmonique conduit à retrouver la formule de Weiskopf.

### 4.3 Modèle d'évolution des distributions d'énergie interne appliqué à l'évaporation unimoléculaire

Avant de l'appliquer à la détermination de l'énergie transférée pendant l'échange de charge, on se propose ici d'appliquer le modèle au cas où on étudie l'évaporation unimoléculaire (sans échange de charge). L'étude expérimentale [26] montre que l'agrégat  $Li_{31}^{2+}$  est susceptible d'évaporer selon les deux canaux



les énergies de dissociation correspondantes sont  $D_{31}^1$  et  $D_{31}^2$ , les probabilités d'évaporation par unité de temps sont  $k_{31}^1(E)$  et  $k_{31}^2(E)$  avec  $E$  énergie interne de  $Li_{31}^{2+}$ .

On note  $k_{31}(E)$  la probabilité d'évaporation totale (quel que soit le canal) par unité de temps :

$$k_{31}(E) = k_{31}^1(E) + k_{31}^2(E) \quad (30)$$

Il est important de souligner que les probabilités d'évaporation par unité de temps dépendent beaucoup de l'énergie interne de l'agrégat parent  $Li_{31}^{2+}$ . En fait, à cause de la puissance de l'ordre de  $3n$  dans l'expression de ces probabilités en fonction de l'énergie interne, une variation de l'ordre de 10 % de l'énergie peut entraîner un changement de plusieurs ordres de grandeur de la probabilité d'évaporation, et donc d'autant de la durée de vie.

On considère à  $t = 0$  un ensemble d'agrégats  $Li_{31}^{2+}$  dont les énergies internes ne sont pas identiques. On note  $N_{31}^{2+}(0, E)$  la distribution d'énergie interne  $E$  des agrégats  $Li_{31}^{2+}$  à  $t = 0$ . La probabilité pour que, à  $t = 0$ , un agrégat  $Li_{31}^{2+}$  ait une énergie interne comprise entre  $E$  et  $E + dE$  est alors égale à<sup>19</sup>

$$\frac{N_{31}^{2+}(0, E) dE}{\int N_{31}^{2+}(0, E) dE}$$

On laisse évoluer ces agrégats. Ils sont susceptibles d'évaporer un monomère ou un dimère à tout instant. La distribution  $N_{31}^{2+}(t, E)$  (à l'instant  $t$ ) vérifie l'équation différentielle suivante

$$\frac{dN_{31}^{2+}}{dt}(t, E) = -k_{31}^1(E) \cdot N_{31}^{2+}(t, E) - k_{31}^2(E) \cdot N_{31}^{2+}(t, E)$$

Cette équation exprime le fait que la variation du nombre d'agrégats à l'instant  $t$  est due à l'évaporation de monomères et de dimères. D'après l'équation 30, cette expression s'écrit plus simplement

<sup>19</sup> Le facteur de normalisation tient compte du fait que la distribution n'est pas forcément normalisée.

$$\frac{dN_{31}^{2+}}{dt}(t, E) = -k_{31}(E) \cdot N_{31}^{2+}(t, E)$$

La population des agrégats  $Li_{31}^{2+}$  a tendance à diminuer, cette diminution étant fonction de l'énergie interne. Il apparaît des agrégats  $Li_{30}^{2+}$  et  $Li_{29}^{2+}$  dont les distributions d'énergie interne vérifient

$$\frac{dN_{30}^{2+}}{dt}(t, E) = -k_{30}(E) \cdot N_{30}^{2+}(t, E) + k_{31}^1(E + D_{31}^1) \cdot N_{31}^{2+}(t, E + D_{31}^1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{29}^{2+}}{dt}(t, E) &= -k_{29}(E) \cdot N_{29}^{2+}(t, E) + k_{31}^2(E + D_{31}^2) \cdot N_{31}^{2+}(t, E + D_{31}^2) \\ &\quad + k_{30}^1(E + D_{30}^1) \cdot N_{30}^{2+}(t, E + D_{30}^1) \end{aligned}$$

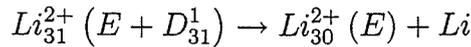
avec les conditions initiales sur  $N_{30}^{2+}(t, E)$  et  $N_{29}^{2+}(t, E)$

$$N_{30}^{2+}(0, E) = 0$$

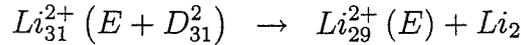
$$N_{29}^{2+}(0, E) = 0$$

quelle que soit l'énergie interne  $E$ .

Donnons quelques explications sur ces deux équations différentielles. La première concerne la distribution d'énergie interne des agrégats  $Li_{30}^{2+}$ . Le premier terme correspond à l'évaporation de ces agrégats par les deux canaux possibles, monomère et dimère. Le second terme correspond à la formation d'agrégats  $Li_{30}^{2+}$  par la réaction



où on a fait figurer les énergies internes des agrégats. La deuxième équation différentielle fait apparaître deux canaux de formation pour  $Li_{29}^{2+}$



La résolution analytique de ces équations est l'objet de la section 1 de l'annexe 9 (page 192).

L'exemple que nous allons décrire provient de l'étude de la section suivante concernant la mesure du dépôt d'énergie. Nous considérons la distribution d'énergie  $N_{31}^{2+}(0, E)$  des agrégats  $Li_{31}^{2+}$  à la sortie des plaques d'accélération. Le calcul de cette distribution est décrit dans la section suivante. Son évolution, pendant le premier temps de vol, jusqu'à l'entrée de la cellule à collision, est représentée sur la figure 35. Dans cet exemple, la probabilité d'évaporation par unité de temps est donnée par le modèle cinétique paramétré. On remarque sur la figure 35 que, pendant la durée du temps de vol  $t_0 = 11 \mu s$ , ce sont les agrégats  $Li_{31}^{2+}$  de plus grande énergie interne qui évaporent. Les agrégats  $Li_{30}^{2+}$  et  $Li_{29}^{2+}$  ont une énergie interne inférieure à celle des agrégats  $Li_{31}^{2+}$  qui ont évaporé, la différence

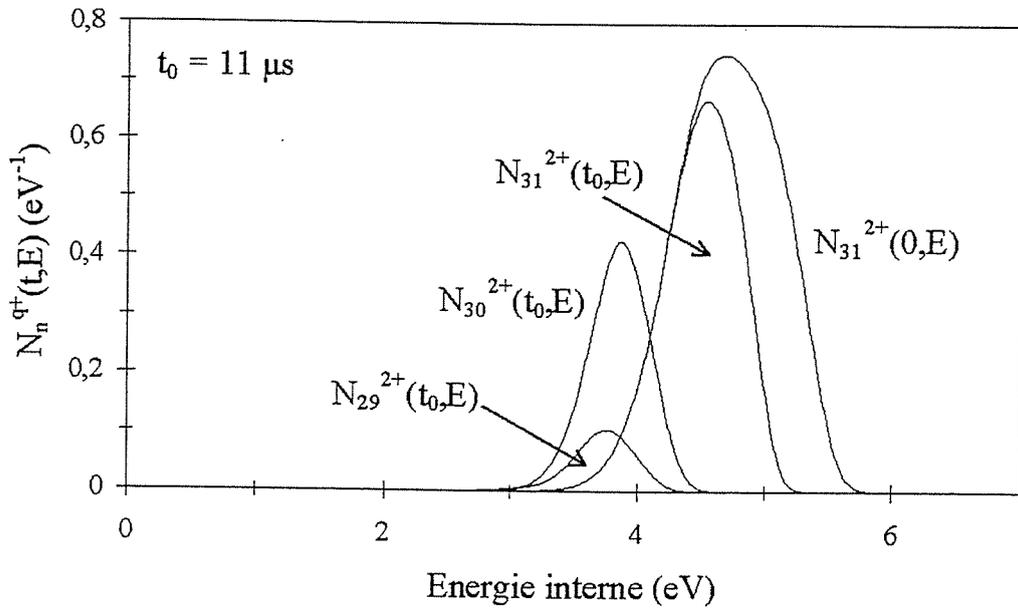
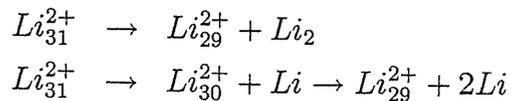


Figure 35: un ensemble d'agrégats  $Li_{31}^{2+}$ , dont la distribution d'énergie interne à  $t = 0$  est notée  $N_{31}^{2+}(0, E)$ , évolue par évaporation pendant la durée  $t_0 = 11 \mu s$ . Les distributions d'énergie résultantes de  $Li_{31}^{2+}$ , de  $Li_{30}^{2+}$  et de  $Li_{29}^{2+}$  sont notées  $N_{31}^{2+}(t_0, E)$ ,  $N_{30}^{2+}(t_0, E)$  et  $N_{29}^{2+}(t_0, E)$ .

correspondant aux énergies de liaison mises en jeu.  $Li_{29}^{2+}$  peut être formé par deux canaux :



Dans le cas étudié, le premier canal est prépondérant, le deuxième ne correspondant qu'à quelques pour cent des agrégats  $Li_{29}^{2+}$  formés.

Remarquons que la figure 35 illustre le fait qu'en plus de  $Li_{31}^{2+}$ ,  $Li_{30}^{2+}$  et  $Li_{29}^{2+}$  sont présents à l'entrée de la cellule à collision et par conséquent sont susceptibles de subir une collision de transfert de charge.

## 4.4 Modèle d'évolution des distributions d'énergie interne appliqué à la mesure de l'énergie déposée

Cette section propose l'extension du modèle de la section précédente à la détermination de l'énergie déposée par collision d'échange de charge. Pour cela, le parcours des agrégats, de leur formation à leur analyse en masse finale est traité complètement. Il est divisé en quatre étapes explicitées dans la sous-section 1. Chaque étape donne lieu à un jeu d'équations différentielles, les conditions initiales d'une étape étant données par les solutions de la précédente. Les équations différentielles correspondant à la traversée de la cellule à collision font apparaître le terme d'échange de charge, en plus des termes dus à l'évaporation. La sous-section 2 décrit la méthode d'ajustement pour obtenir la valeur de l'énergie transférée.

Les applications numériques et les figures de cette section illustrent le couple collisionnel  $Li_{31}^{2+} + Cs$  dont les spectres expérimentaux sont donnés dans la section 1 sur le montage expérimental (figure 33). La probabilité d'évaporation par unité de temps est donnée, pour cet exemple, par le modèle cinétique paramétré.

En annexe, on a explicité la forme du terme d'échange de charge qui apparaît dans les équations différentielles (annexe 8, page 190). On y décrit également la méthode de résolution des équations différentielles (section 2 de l'annexe 9, page 194).

### 4.4.1 Modélisation du montage expérimental

L'objectif que l'on se donne est d'obtenir les distributions d'énergie interne de

$$Li_{31}^{2+}, Li_{30}^{2+}, Li_{29}^{2+}, Li_{31}^+, Li_{30}^+ \text{ et } Li_{29}^+$$

au niveau de l'analyse finale en masse des produits d'évaporation et de collision. Les aires de ces distributions donnent les poids relatifs des fragments qui peuvent être comparés aux valeurs expérimentales.

Nous allons décrire l'évolution des distributions d'énergie des agrégats concernés tout au long du montage expérimental. Cette évolution se décompose en quatre étapes représentées sur la figure 36 (on note entre parenthèses les phénomènes physiques mis en jeu) :

- formation de l'agrégat parent<sup>20</sup>(évaporation) ;
- premier temps de vol (évaporation) ;
- cellule à collision (évaporation et échange de charge) ;
- deuxième temps de vol (évaporation).

<sup>20</sup>  $Li_{31}^{2+}$  pour l'exemple étudié.

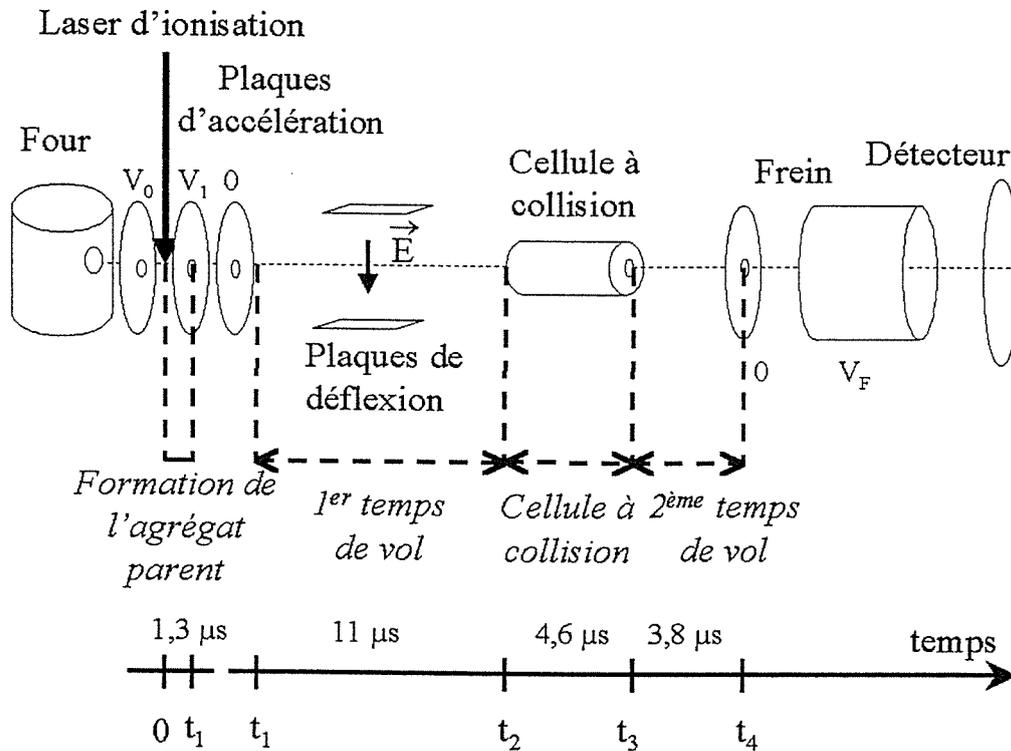


Figure 36: les quatre étapes d'évolution des distributions d'énergie portées sur le montage expérimental. Les valeurs numériques correspondent à la collision  $Li_{31}^{2+} + Cs$ .

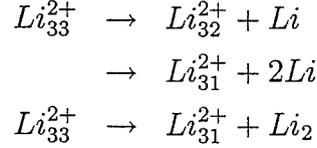
Le deuxième temps de vol n'inclut pas le montage "frein", la distribution en charge et en masse observée sur le détecteur étant celle existant au début du montage "frein" (grille au potentiel nul) à l'instant  $t_4$  <sup>21</sup>.

#### 4.4.1.1 Première étape : formation de l'agrégat parent

Cette première étape se déroule au niveau des plaques d'accélération. La source permet la formation d'agrégats neutres qui comportent au moins une centaine d'atomes. Le laser les ionise et les fragmente. L'agrégat parent  $Li_{31}^{2+}$  est ainsi le produit d'une longue série d'évaporations séquentielles. Ces cascades sont décrites dans le cadre de l'ensemble en

<sup>21</sup> En effet, la décélération, dont la durée peut être négligée, permet le tri des fragments chargés en leur donnant une vitesse fonction du rapport  $\frac{q}{m}$ . Cette distribution de vitesse est transformée en distribution de temps d'arrivée au détecteur par le temps de vol au potentiel constant  $V_F$ . Les agrégats sont bien entendu susceptibles d'évaporer pendant la traversée de ce temps de vol. Cependant, les fragments issus d'évaporation sont émis avec une très faible vitesse relative par rapport à l'agrégat parent. Ils arrivent donc dans le même pic de masse que l'agrégat parent.

évaporation de C. E. Klots [21] [22] [23]. On montre que, dans ce cadre, la dernière étape est beaucoup plus longue que les précédentes. C'est pourquoi, on considère que juste après l'ionisation, à  $t = 0$ , il n'y a que des agrégats  $Li_{33}^{2+}$ . On suppose que leur distribution d'énergie est constante. On laisse évoluer  $Li_{33}^{2+}$  et on s'intéresse à la formation de  $Li_{31}^{2+}$  qui suit les deux canaux suivants :



L'accélération suivant l'ionisation se décompose en deux phases : la première phase entre le faisceau laser ( $t = 0$ ) et la première plaque ( $t = t_1$ ) et la deuxième phase qui recouvre la suite de l'accélération.

La deuxième phase d'accélération a une faible influence sur la distribution d'énergie. Pendant cette phase, les agrégats  $Li_{31}^{2+}$ , produits pendant la première phase, sont susceptibles d'évaporer. Cependant, comme pendant cette phase l'accélération est forte, il est raisonnable de penser que leurs produits d'évaporation disparaissent dans le bruit de fond du spectre de masse. Par ailleurs, l'effet de cette phase doit être faible, comme elle est plus courte que la précédente.

Un calcul simple d'électrostatique montre que, pour la collision étudiée, la durée  $t_1$  est égale à 1,1  $\mu s$ . Cependant, on préfère ajuster  $t_1$  de façon à obtenir la distribution en masse des agrégats doublement chargés observée au niveau de l'analyse finale. Un tel ajustement donne  $t_1 = 1,3 \mu s$ , valeur compatible avec le calcul électrostatique. Le fait de procéder à un ajustement pour déterminer doit diminuer l'effet supposé faible de la deuxième phase d'accélération.

On retient donc de cette étape la distribution d'énergie interne de  $Li_{31}^{2+}$  à  $t = t_1$ , à la fin de la première phase d'accélération. Elle est représentée sur la figure 37. Cette étape correspond à la formation de la distribution initiale d'énergie de  $Li_{31}^{2+}$  (par l'évaporation entre  $t = 0$  et  $t = t_1$  des agrégats  $Li_{33}^{2+}$  existant à  $t = 0$ ).

A la sortie des plaques, les agrégats  $Li_{31}^{2+}$  ont la vitesse (d'après le théorème de l'énergie cinétique)

$$v = \sqrt{\frac{4eV}{m}}$$

avec  $V$  le potentiel où a lieu l'ionisation et  $m$  la masse de  $Li_{31}^{2+}$ . Dans le cas qui nous intéresse, la vitesse des agrégats est  $v = 6,5 \cdot 10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### 4.4.1.2 Deuxième étape : premier temps de vol

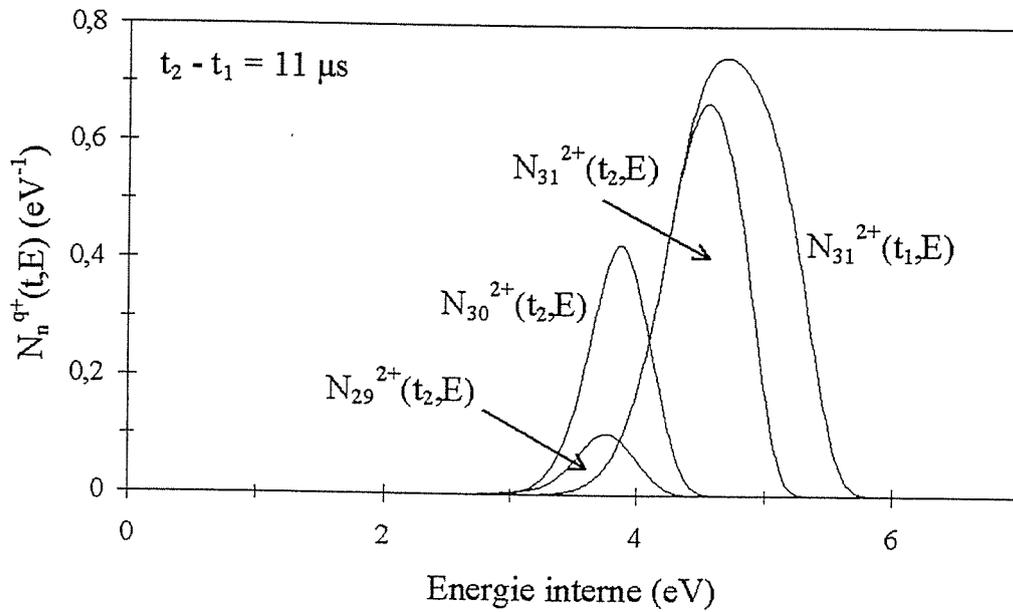
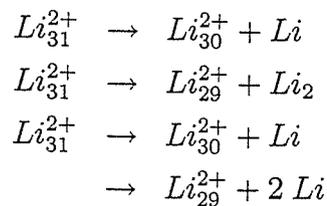


Figure 37: évolution des distributions d'énergie pendant le premier temps de vol. Les agrégats parents ont, à la sortie des plaques d'accélération, une distribution d'énergie interne  $N_{31}^{2+}(t_1, E)$ . Ils évoluent par évaporation pendant la durée  $t_2 - t_1$ , qui correspond au premier temps de vol.  $N_{31}^{2+}(t_2, E)$ ,  $N_{30}^{2+}(t_2, E)$  et  $N_{29}^{2+}(t_2, E)$  sont les distributions d'énergie de  $Li_{31}^{2+}$ , de  $Li_{30}^{2+}$  et de  $Li_{29}^{2+}$  à la fin du premier temps de vol et donc à l'entrée de la cellule à collision.

Entre les plaques d'accélération et la cellule à collision, les agrégats  $Li_{31}^{2+}$  traversent une zone de longueur  $l_2 = 0,7$  m dépourvue de champ électrique. Le temps nécessaire à la traversée de cette zone est

$$t_2 - t_1 = \frac{l_2}{v}$$

Les agrégats  $Li_{31}^{2+}$  sont susceptibles d'évaporer. On détermine les distributions d'énergie à la fin de l'étape pour les agrégats  $Li_{31}^{2+}$ ,  $Li_{30}^{2+}$  et  $Li_{29}^{2+}$ . Ces deux derniers sont formées par les réactions :



Cette étape a été décrite en détail dans la section 3 (page 117). L'application numérique est identique (cf. figure 37).

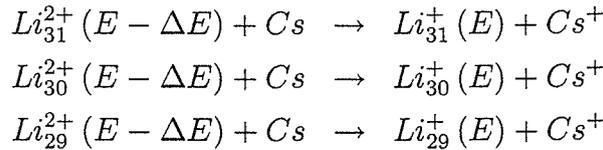
#### 4.4.1.3 Troisième étape : cellule à collision

La cellule à collision a une longueur  $l_3 = 0,3$  m. Sa traversée dure :

$$t_3 - t_2 = \frac{l_3}{v}$$

Deux phénomènes physiques ont lieu pendant la traversée de la cellule à collision : évaporation et échange de charge. Nous avons montré expérimentalement que la dissociation induite par collision est négligeable.

Les atomes de césium peuvent induire un échange de charge avec les trois masses d'agrégats doublement chargés présentes. L'échange de charge s'effectue avec un transfert d'énergie  $\Delta E$  :



On suppose que la section efficace d'échange de charge et l'énergie déposée sont les mêmes dans ces trois collisions. L'expression de la probabilité par unité de temps d'échange de charge est établie dans la section 1 de l'annexe 8 (page 190). Cette probabilité est égale au produit de la densité par unité de surface de cibles atomiques  $n_c$ , de la section efficace  $\sigma$  et de la vitesse  $v$  des agrégats :

$$k_{ec} = n_c \sigma v$$

On remarque que  $k_{ec}$  ne dépend pas de l'énergie interne, contrairement aux probabilités d'évaporation par unité de temps. Dans ce modèle, on préfère utiliser une autre expression de  $k_{ec}$  qui ne fait intervenir que des grandeurs que l'on tire directement des spectres expérimentaux et de la connaissance de l'accélération initiale :

$$k_{ec} = -\frac{v}{l_3} \ln \left( \frac{N^{2+}}{N^{2+} + N^+} \right)$$

Cette expression est établie dans la section 2 de l'annexe 8 (page 191).  $N^{2+}$  est le nombre d'agrégats doublement chargés et  $N^+$  le nombre d'agrégats simplement chargés.

Les six espèces d'agrégats sont également susceptibles d'évaporer des monomères et dimères. Le modèle tient compte de toutes les combinaisons : échange de charge seul, évaporation seule, échange de charge puis évaporation, évaporation puis échange de charge etc (cf. section 2 de l'annexe 9, page 194).

On détermine les distributions d'énergie interne à la fin de l'étape de  $Li_{31}^{2+}$ ,  $Li_{30}^{2+}$ ,  $Li_{29}^{2+}$ ,  $Li_{31}^+$ ,  $Li_{30}^+$  et  $Li_{29}^+$ . On ajuste  $\Delta E$  de telle façon que la répartition des fragments

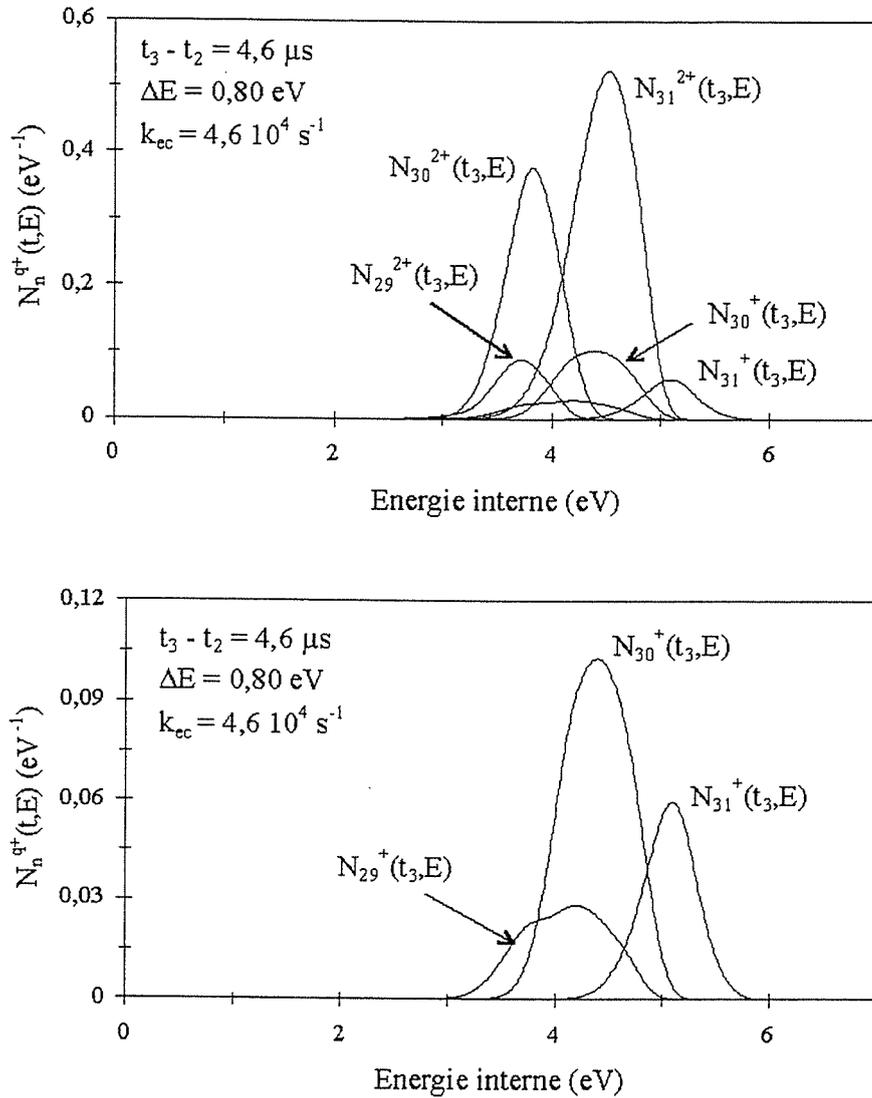


Figure 38: distributions d'énergie à  $t = t_3$  à la sortie de la cellule à collision pour un dépôt d'énergie collisionnel  $\Delta E = 0,80 \text{ eV}$  et une probabilité par unité de temps d'échange de charge  $k_{cc} = 4,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Le premier graphique regroupe les distributions d'énergie des agrégats simplement et doublement chargés. Le deuxième graphique ne retient que les distributions d'énergie des agrégats simplement chargés.

simplement chargés au niveau de l'analyse en masse soit celle expérimentalement observée (La procédure est détaillée dans la suite). La figure 38 illustre l'application numérique de cette troisième étape.

#### 4.4.1.4 Quatrième étape : deuxième temps de vol

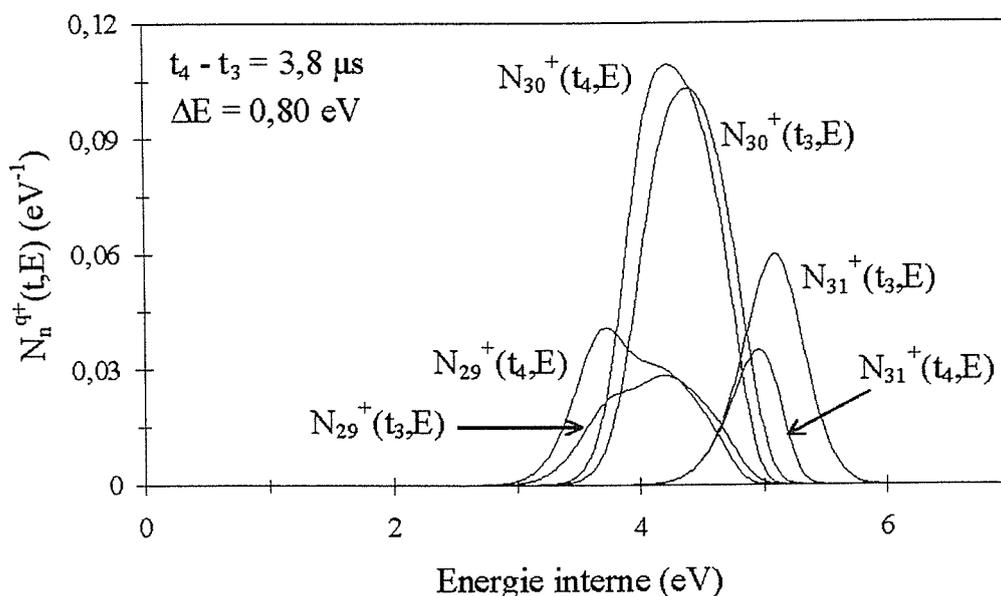


Figure 39: évolution des distributions d'énergie interne des agrégats simplement chargés pendant la traversée du deuxième temps de vol, soit de la sortie de la cellule à la collision ( $t = t_3$ ) à l'analyse en masse par freinage ( $t = t_4$ ). On remarque l'augmentation du nombre d'agrégats  $Li_{29}^+$ , la stagnation du nombre de  $Li_{30}^+$  et la diminution du nombre de  $Li_{31}^+$ .

On étudie l'évolution des distributions d'énergie des six agrégats pendant la traversée du second temps de vol, en considérant qu'ils sont susceptibles d'évaporer des monomères et dimères. La durée à considérer est

$$t_4 - t_3 = \frac{l_4}{v}$$

$l_4$  est la distance séparant la cellule à collision du début du montage "frein" (c'est à dire la grille à potentiel nul ;  $l_4 = 0,25$  m).

On vérifie numériquement que les agrégats doublement chargés évaporent très peu pendant cette étape. Les agrégats simplement chargés évaporent d'autant plus que le dépôt d'énergie  $\Delta E$  est grand. La figure 39 illustre leur évaporation lorsque  $\Delta E$  est égal à 0,80 eV.

#### 4.4.2 Détermination de l'énergie transférée

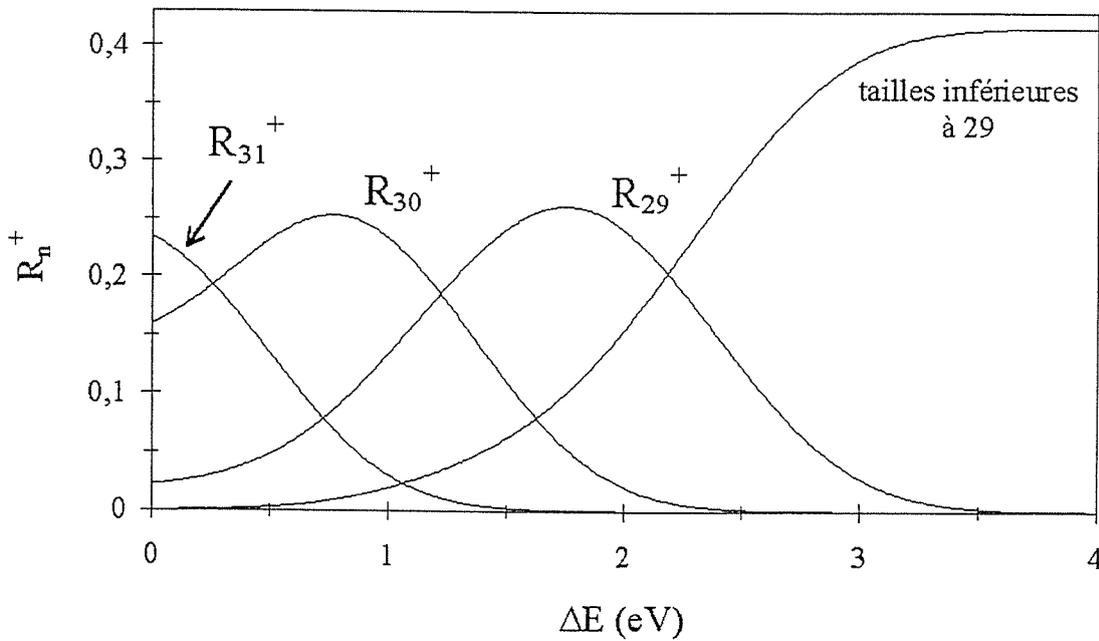


Figure 40: rapports  $R_n^+$  (pour  $t_1 = 1,3 \mu s$ ) en fonction de l'énergie déposée  $\Delta E$  pendant la collision  $Li_{31}^{2+} + Cs$ . Le rapport correspondant à l'ensemble des agrégats de taille inférieure à 29 est également représenté. On déduit, à partir des valeurs expérimentales de  $R_n^+$ , que  $\Delta E = 0,80 \pm 0,05$  eV.

Le nombre d'agrégats de chaque espèce (taille  $n$  et charge  $q$ ) au niveau de l'analyse en masse finale est proportionnel à l'intégrale de la distribution d'énergie lui correspondant calculée à  $t = t_4$

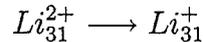
$$I_n^{q+}(t_4) = \int N_n^{q+}(t_4, E) dE$$

Pour comparer avec l'expérience, on calcule les rapports suivants

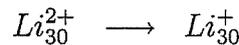
$$R_n^{q+} = \frac{I_n^{q+}(t_4)}{I_{31}^{2+}(t_4)}$$

Dans cette modélisation, il y a deux paramètres : le temps  $t_1$  et l'énergie déposée  $\Delta E$ . La distribution en masse des agrégats doublement chargés, c'est à dire  $R_{30}^{2+}$  et  $R_{29}^{2+}$ , dépend de la durée  $t_1$  de la première étape. En effet, cette étape définit la distribution initiale des agrégats  $Li_{31}^{2+}$  à partir de laquelle l'évaporation unimoléculaire des agrégats doublement chargés a lieu. La distribution en masse des agrégats doublement chargés est indépendante de  $\Delta E$ . On ajuste d'abord  $t_1$  de façon à retrouver les rapports concernant les agrégats doublement chargés ( $R_{30}^{2+}$  et  $R_{29}^{2+}$ ). La valeur ajustée est proche (20 %) de la valeur estimée d'après la géométrie de l'expérience. Une fois le temps  $t_1$  fixé, on trace les rapports  $R_{31}^+$ ,  $R_{30}^+$  et  $R_{29}^+$  en fonction de  $\Delta E$  (figure 40). La comparaison aux trois rapports expérimentaux correspondants permet d'évaluer  $\Delta E$ .

Le graphique 40 appelle quelques commentaires. Nous pouvons remarquer que  $R_{31}^+$  est une fonction décroissante du dépôt d'énergie  $\Delta E$  alors que  $R_{30}^+$  et  $R_{29}^+$  présentent un maximum. Ceci s'explique par le fait que  $Li_{31}^+$  est produit seulement par échange de charge à partir de  $Li_{31}^{2+}$  alors que les agrégats simplement chargés de tailles inférieures peuvent être également produits par évaporation :



alors que



ou



Les courbes du graphique 40 dépendent de manière implicite du temps laissé aux agrégats simplement chargés pour évaporer après la collision de transfert de charge. Il est donc nécessaire de tenir compte, au delà de son énergétique, de la dynamique de l'évaporation pour déterminer le transfert d'énergie.

## 4.5 Résultats

Nous avons déterminé l'énergie transférée pour trois couples collisionnels à différentes vitesses de collision. Nous avons utilisé deux modèles statistiques d'évaporation, le modèle cinétique paramétré (MCP) et le modèle de Kassel, afin de voir à quel point la valeur obtenue d'énergie dépend du modèle.

	$v$ (m·s <sup>-1</sup> )	$\Delta E(MCP)$ (eV)	$\Delta E(Kassel)$ (eV)
$Li_{31}^{2+} + K$	$7,2 \cdot 10^4$	$0,50 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,05$
$Li_{31}^{2+} + Cs$	$6,5 \cdot 10^4$	$0,80 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,05$
	$1,1 \cdot 10^5$	$0,80 \pm 0,05$	$0,90 \pm 0,05$
$Na_{31}^{2+} + Cs$	$4,5 \cdot 10^4$		$0,60 \pm 0,10$
	$5,5 \cdot 10^4$		$0,73 \pm 0,07$
	$6,4 \cdot 10^4$		$0,70 \pm 0,10$

Les barres d'erreur sont issues de la comparaison entre valeurs mesurées et calculées des rapports  $R_n^+$ . On remarque que, pour un couple collisionnel donné à une vitesse donnée, les mesures obtenues à partir des deux modèles sont compatibles. L'énergie transférée mesurée ne dépend pratiquement pas du modèle utilisé.

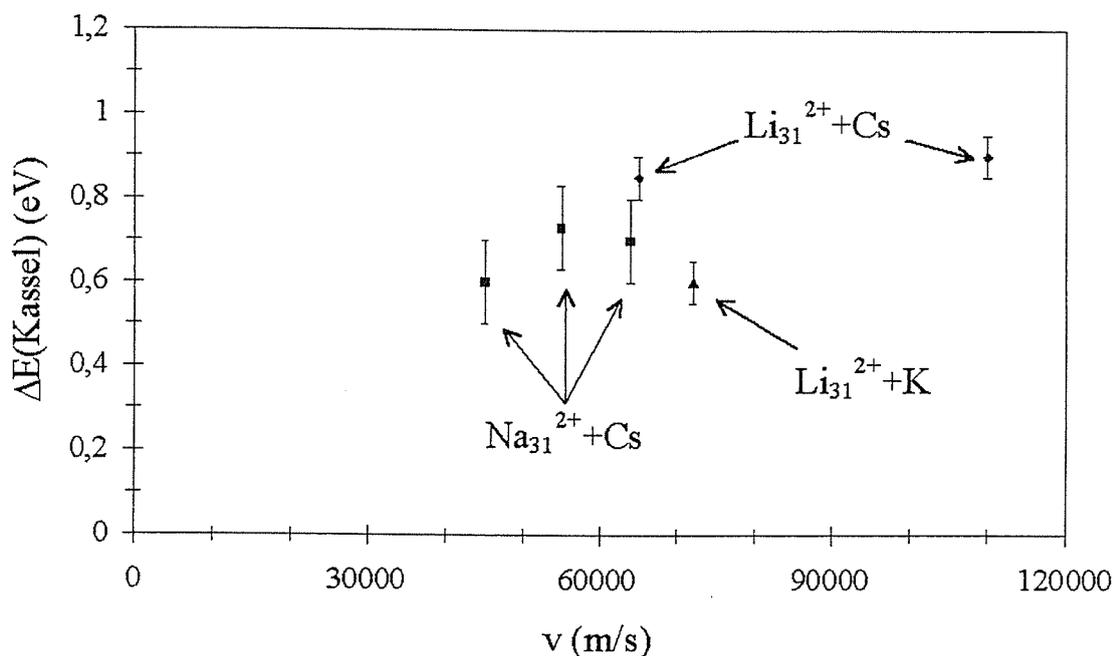


Figure 41: énergie déposée en fonction de la vitesse de collision pour les trois couples collisionnels  $Li_{31}^{2+} + K$ ,  $Li_{31}^{2+} + Cs$  et  $Na_{31}^{2+} + Cs$ . On a estimé cette énergie en utilisant la formule de Kassel.

La comparaison des mesures pour les différents couples collisionnels, dans le cadre d'un même modèle (celui de Kassel), est représentée sur la figure 41. On peut considérer

qu'au vu des barres d'erreur, l'énergie transférée ne dépend pas de la vitesse de collision. Il en est de même des mesures issues du modèle cinétique paramétré.

## 4.6 Etat électronique excité

L'origine de l'accroissement de l'évaporation observé dans nos expériences et décrit par notre modèle est interprété par le transfert de l'électron sur un état excité de l'agrégat. Nous avons supposé que le transfert de l'énergie d'excitation électronique sur les degrés de liberté de vibration est instantané, en comparaison du temps caractéristique ( $10^{-7}$  s) du modèle d'évolution des distributions d'énergie. Des expériences de photofragmentation [43] [44] donnent une estimation de l'ordre de grandeur du couplage électron-phonon et permettent d'évaluer ce temps de transfert à  $10^{-12}$  s.

Dans la première sous-section, nous présentons le modèle développé par P. A. Hervieux et al. qui décrit l'échange de charge et l'évaporation post-collisionnelle. Ce modèle est basé sur une discussion sur les temps caractéristiques de ces deux phénomènes qui permet de les traiter séparément, le lien étant l'énergie déposée. Ce modèle a été appliqué très récemment à la collision  $Li_{31}^{2+} + Cs$  décrite dans ce mémoire.

La deuxième sous-section est consacrée à un modèle simple de courbes de potentiel qui nous permet de calculer la section efficace d'échange de charge, connaissant l'énergie transférée. L'accord entre les sections efficaces calculées et mesurées nous permet de conclure sur la pertinence de l'hypothèse de l'état électronique excité.

### 4.6.1 Calculs de P. A. Hervieux et al.

P. A. Hervieux, J. Hanssen, B. Zarour, M. F. Politis et F. Martin se sont intéressés à l'échange de charge entre agrégat et atome : ils ont d'abord étudié le système proton- $Na_{20}$  [45], puis  $Na_9^+ - Cs$  [46] et tout récemment le système  $Li_{31}^{2+} - Cs$  [47]. Ils traitent séparément l'échange de charge et l'évaporation qui suit la collision, la connexion entre ces deux problèmes étant l'énergie déposée. Leur méthode se base sur le fait que les échelles de temps caractéristiques de la collision et du mouvement des noyaux atomiques au sein de l'agrégat sont très différentes. La durée de la collision ( $10^{-14}$  s) pour les vitesses de collision étudiées est beaucoup plus petite que la période vibrationnelle de l'agrégat ( $10^{-12}$  s). Le seul degré de liberté nucléaire pertinent dans la dynamique de la collision est donc la distance relative entre l'agrégat et la cible atomique.

Par ailleurs, les agrégats qui sont excités électroniquement durant la collision ne relaxent leur énergie qu'une fois que la collision est terminée. En effet, le couplage

électron-phonon responsable de la dissociation observée possède un temps caractéristique de l'ordre de  $10^{-13} - 10^{-12}$  s [43] [44] et par conséquent peut être ignoré durant la collision. L'évaporation est ainsi un effet post-collisionnel qui peut être analysé séparément s'il l'on connaît l'énergie déposée par la collision.

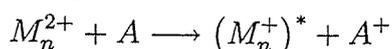
La collision est traitée par la méthode du paramètre d'impact : le projectile suit une trajectoire rectiligne alors que les électrons sont traités quantiquement. L'atome est considéré comme un système à un électron. Un potentiel de type Jellium sphérique est utilisé pour l'agrégat. Les courbes de potentiel décrivant les états de la quasi-molécule formée par l'agrégat et l'atome peuvent être tracées en fonction de la distance agrégat-atome. On peut également calculer, état par état, les probabilités de transfert électronique. On en déduit alors l'énergie transférée en fonction du paramètre d'impact.

Pour le système  $Li_{31}^{2+} + Cs$ , Hervieux et al. trouvent que l'énergie déposée a un comportement fortement oscillatoire en fonction du paramètre d'impact ; elle varie entre 0 et 3,5 eV (pour un paramètre d'impact compris entre 7,5 et 15 Å) [47]. Remarquons que dans notre démarche, nous admettons que l'énergie déposée est la même pour toutes les collisions et nous l'ajustons en fonction de l'expérience tandis qu'Hervieux et al. obtiennent à partir de leurs calculs une distribution d'énergie déposée.

Hervieux et al. ont étudié l'évaporation qui suit la collision dans le cadre d'une formule de Weisskopf tenant compte de l'anharmonicité. Ils soulignent le fait que la répartition entre les fragments dépend beaucoup de la température des agrégats et du temps de vol post-collisionnel [46].

#### 4.6.2 Modèle de courbes de potentiel

On considère l'échange de charge entre un atome et un agrégat doublement chargé :



l'électron étant déposé sur un état excité d'énergie  $\Delta E$  de l'agrégat.

Soit  $r$  la distance entre l'atome, supposé ponctuel, et le centre de l'agrégat. On cherche d'une part l'énergie potentielle électrostatique  $V_{entrée}(r)$  associée à la voie d'entrée, c'est à dire au système  $M_n^{2+} + A$ , et d'autre part l'énergie potentielle électrostatique  $V_{sortie}(r)$  associée à la voie de sortie, c'est à dire au système  $(M_n^+)^* + A^+$ .

La région où s'effectue l'échange de charge est celle où ces deux potentiels sont pratiquement égaux ; elle comprend le point de croisement  $r_c$  défini par :

$$V_{entrée}(r_c) = V_{sortie}(r_c)$$

On se retrouve dans le cadre des hypothèses du modèle de Landau-Zener [48] [49] [50]. Par analogie avec ce modèle, on suppose que la section efficace d'échange de charge est

donnée par la section efficace au maximum du profil de Landau-Zener :

$$\sigma = 1,42 r_c^2$$

On ne s'intéresse pas ici à la dépendance en vitesse de la section efficace ; deux raisons nous y poussent. Les résultats expérimentaux concernant le système  $Na_{31}^{2+} + Cs$  montrent une faible dépendance par rapport à la vitesse. Par ailleurs, la vitesse au maximum dépend du terme d'interaction entre les deux voies. Il n'existe pas de formulation simple de ce terme pour les systèmes agrégat-atome, contrairement aux systèmes atomiques [51].

Les sections efficaces ainsi calculées vont être comparées aux mesures pour les systèmes  $Li_{31}^{2+} + Cs$  et  $Na_{31}^{2+} + Cs$ .

Calculons les potentiels électrostatiques  $V_{entrée}(r)$  et  $V_{sortie}(r)$ .

On choisit comme état de référence d'énergie nulle l'état  $M_n^+ + A$  où ces deux partenaires sont à une distance infinie l'un de l'autre ; ils sont alors sans interaction. Soient  $W_{entrée}(r)$  et  $W_{sortie}(r)$  les énergies d'interaction entre d'une part  $M_n^{2+}$  et  $A$ , et d'autre part  $M_n^+$  et  $A^+$ . Soient  $PI(M_n^+)$  et  $PI(A)$  les potentiels d'ionisation de  $M_n^+$  et de  $A$ . Avec ces notations :

$$\begin{aligned} V_{entrée}(r) &= PI(M_n^+) + W_{entrée}(r) \\ V_{sortie}(r) &= PI(A) + W_{sortie}(r) + \Delta E \end{aligned}$$

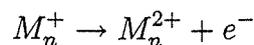
Le potentiel d'ionisation et la polarisabilité des agrégats  $Li_{31}^{2+}$  et  $Na_{31}^{2+}$  n'ont pas été mesurés. Cependant, des mesures ont été faites sur des agrégats métalliques, pour la plupart, neutres [52] [53] [54] [55] [56]. Avec une assez bonne précision, elles sont compatibles avec le modèle où l'agrégat est assimilé à une sphère métallique classique.  $PI(M_n^+)$  et  $W_{sortie}(r)$  sont calculés dans ce cadre.

L'agrégat est assimilé à une sphère homogène isolée de rayon  $r_a$ , de charge fixée  $Q$  ( $Q$  est égale à  $+2e$  avant échange de charge et  $+e$  après échange de charge). L'énergie d'interaction entre cette sphère et une charge ponctuelle  $q$  située à une distance  $r$  du centre de la sphère est égale à :

$$U(r) = \frac{q^2 r_a}{4\pi\epsilon_0 2} \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r^2 - r_a^2} \right) + \frac{qQ}{(4\pi\epsilon_0) r}$$

Cette formule se démontre par la méthode de "la charge image" [57] [58]. A partir de cette expression, on calcule le potentiel d'ionisation de  $M_n^+$  et le terme d'interaction  $W_{sortie}(r)$ .

Pour le calcul du potentiel d'ionisation, la charge ponctuelle est l'électron ( $q = -e$ ) que l'on arrache à  $M_n^+$  selon



Le potentiel d'ionisation de  $M_n^+$  est égal à la variation d'énergie du système, lorsque  $r$  varie de  $r_a$  à  $+\infty$  :

$$\begin{aligned} PI(M_n^+) &= U(+\infty) - U(r_a) \\ &= -U(r_a) \end{aligned}$$

Pour contourner la divergence qui apparaît pour  $r = r_a$ , on écrit que [17]

$$\frac{1}{r^2 - r_a^2} = \frac{1}{2r_a(r - r_a)} - \frac{1}{2r_a(r + r_a)}$$

Par conséquent :

$$PI(M_n^+) = \frac{11}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4} \lim_{r \rightarrow r_a} \frac{1}{r - r_a}$$

On remarque que

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4x}$$

est l'énergie potentielle d'un électron situé à une distance  $x$  d'un plan infini conducteur. Ce terme peut être interprété, lorsque  $x$  tend vers zéro, comme le travail de sortie du solide  $W_\infty$ , c'est à dire l'énergie nécessaire pour arracher un électron du solide. En fin de compte :

$$PI(M_n^+) = W_\infty + \frac{11}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a}$$

Pour le calcul du terme d'interaction  $W_{sortie}(r)$  ( $r > r_a$ ), la charge ponctuelle est l'ion  $A^+$  ( $q = +e$ ) :

$$\begin{aligned} W_{sortie}(r) &= U(r) \\ W_{sortie}(r) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r_a}{2} \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r^2 - r_a^2} \right) + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) r} \end{aligned}$$

Pour la voie d'entrée, on assimile l'agrégat à une charge ponctuelle et l'atome à un dipôle de polarisabilité  $\alpha(A)$ . L'énergie d'interaction charge-dipôle induit s'écrit [40] :

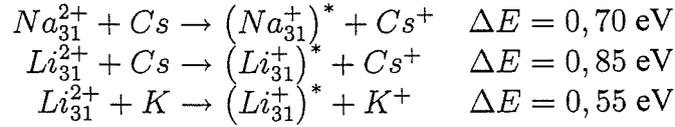
$$W_{entrée}(r) = -\frac{1}{2} \frac{(2e)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha(A)}{r^4}$$

Dans le cadre de ces hypothèses, les potentiels d'entrée et de sortie s'écrivent :

$$V_{entrée}(r) = PI(M_n^+) - \frac{1}{2} \frac{(2e)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha(A)}{r^4} \quad (31)$$

$$V_{sortie}(r) = PI(A) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r_a}{2} \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r^2 - r_a^2} \right) + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) r} + \Delta E$$

On applique ce modèle aux trois collisions ci dessous avec le dépôt d'énergie  $\Delta E$  déduit de l'expérience :



Le tableau ci-dessous donne les grandeurs nécessaires au calcul des courbes de potentiel :

	<i>Na</i>	<i>Li</i>		<i>Cs</i>	<i>K</i>
$W_\infty$	2,75 eV	2,38 eV	<i>PI</i>	3,89 eV	4,34 eV
$r_s$	2,07 Å	1,72 Å	$\alpha / (4\pi\epsilon_0)$	59,6 Å <sup>3</sup>	43,4 Å <sup>3</sup>

Ces grandeurs sont tirées de [32] [75] .

Le rayon de l'agrégat est obtenu à partir du rayon de Wigner-Seitz  $r_s$  selon

$$r_a = r_s n^{1/3}$$

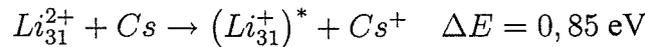
Les grandeurs calculées pour les agrégats sont donc :

	$Na_{31}^+$	$Li_{31}^+$
<i>PI</i>	5,5 eV	6,0 eV
$r_a$	6,5 Å	5,5 Å

En utilisant la valeur de  $\Delta E$  issue de l'expérience, nous calculons le rayon de croisement  $r_c$  des courbes de potentiel (définies par l'équation 31). Nous en déduisons la section efficace d'échange de charge par :

$$\sigma = 1,42 r_c^2$$

La figure 42 représente les courbes de potentiel pour la collision



La principale incertitude sur la position du point de croisement et donc sur la section efficace provient du potentiel d'ionisation de l'agrégat  $M_n^+$ . Son calcul, dans le cadre décrit ci-dessus, est assorti d'une incertitude de l'ordre de 0,1 eV. Il faut également ajouter l'incertitude sur  $\Delta E$  qui est de 0,05 eV. Les résultats ci-dessous tiennent compte de ces deux incertitudes.

	$r_c$ (Å)	$\sigma_{\text{modèle}}$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_{\text{exp}}$ (Å <sup>2</sup> )
$Na_{31}^{2+} + Cs$	$15,7^{+3,1}_{-2,4}$	$350^{+150}_{-100}$	$420 \pm 50$
$Li_{31}^{2+} + Cs$	$11,5^{+1,6}_{-1,2}$	$190 \pm 50$	$250 \pm 50$
$Li_{31}^{2+} + K$	$12,9^{+2,1}_{-1,6}$	$240^{+80}_{-60}$	

Pour les mesures concernant  $Na_{31}^{2+} + Cs$ , nous avons pris la valeur moyenne de l'interpolation linéaire (cf. figure 34 page 114). Les sections efficaces issues du modèle et de mesures sont en bon accord. Le modèle permet de trouver une cohérence entre les

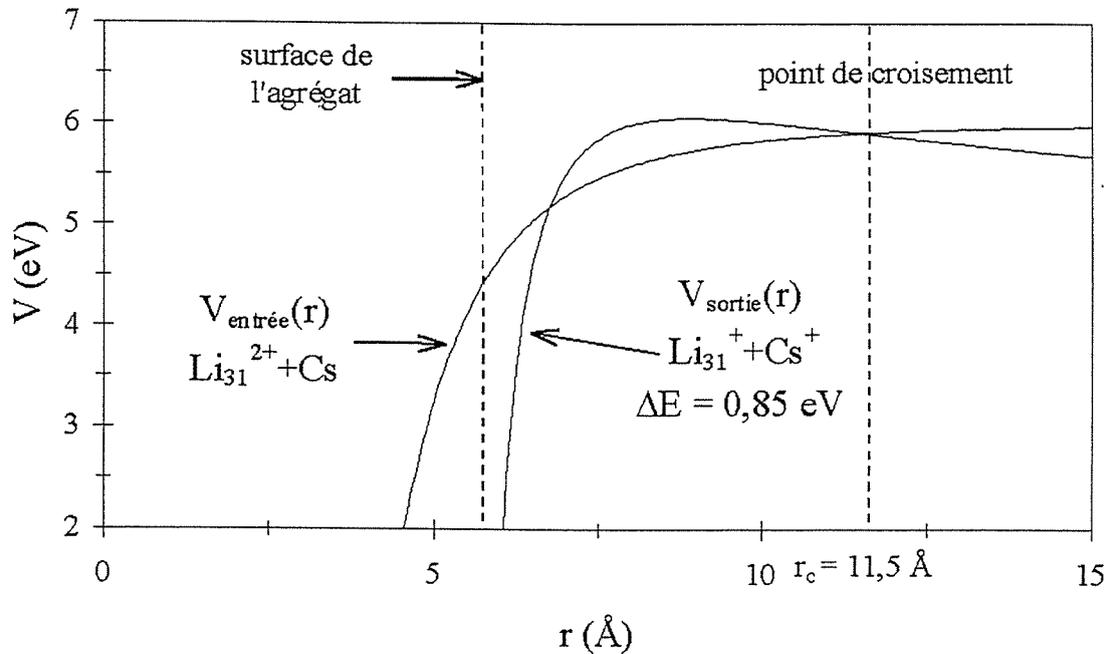


Figure 42: courbes de potentiel pour la collision  $Li_{31}^{2+} + Cs$ . Pour le calcul de la section efficace d'échange de charge, on ne tient pas compte du premier point de croisement.

valeurs mesurées de section efficace et d'énergie déposée. Il permet une description simple du transfert de l'électron sur un état excité de l'agrégat.

## 4.7 Conclusion et perspectives

L'évaporation s'est révélée être un outil performant pour la détermination de l'énergie déposée au bénéfice d'un agrégat pendant une collision de transfert de charge avec un atome. L'évaporation qu'induit ce transfert énergétique a été quantitativement analysée dans le cadre d'un modèle décrivant la dynamique de l'évaporation: Nous en avons déduit l'énergie déposée avec une précision de l'ordre de 10 %. Le dépôt d'énergie dépend faiblement du modèle statistique d'évaporation choisi (modèle cinétique paramétré ou modèle de Kassel).

Les collisions étudiées sont des échanges de charge. Nous déduisons des expériences que l'électron arrive sur un état excité de l'agrégat. Cette déduction est corroborée par

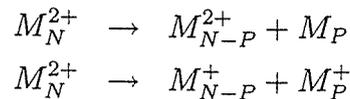
un modèle simple de courbes de potentiel qui montre une cohérence entre les mesures d'énergie déposée et de section efficace d'échange de charge.

Il semble pertinent de continuer ce travail tant sur le plan théorique qu'expérimental. Des mesures devraient être faites sur d'autres couples collisionnels, pour mettre en évidence de façon plus claire le rôle de la cible atomique, de l'élément formant l'agrégat et de la taille de celui-ci. Il serait intéressant de trouver des couples collisionnels pour lesquels le transfert d'énergie serait nul et de dégager ainsi une systématique. L'axe théorique ne devrait pas être négligé. Les collisions entre agrégats et atomes manquent de modèles applicables à un grand nombre de systèmes collisionnels par l'intermédiaire de paramètres expérimentaux simples (comme le potentiel d'ionisation, la polarisabilité...). En un mot, il est pertinent de développer les extensions des modèles de Landau-Zener et de Demkov-Olson qui ont été établis pour des systèmes atomiques. Ce travail a été entamé par Sophie Pellegrin, Alain Sarfati et Vladimir Akulin, au Laboratoire Aimé Cotton. Leur modèle étudie l'interaction entre un niveau isolé et un semi-continuum, l'un et l'autre modélisant l'atome et l'agrégat. Ils se sont pour l'instant intéressés au calcul de la section efficace d'échange de charge [59]. Mais le modèle devrait aussi permettre le calcul de l'énergie déposée. Il devrait donner une vision plus correcte que le modèle simple de courbes de potentiel présenté dans cette thèse.

# Chapitre 5

## Effets de couche dans la fission d'agrégats d'alcalins doublement chargés

L'évaporation est le fil conducteur des quatre précédents chapitres. Ce phénomène, capital dans l'étude des agrégats, correspond à la production de deux fragments, dont au moins un est neutre. Pour les agrégats multichargés, on observe également la fission. Les deux fragments sont, dans ce cas, chargés. Nous allons restreindre la suite de cette étude aux agrégats doublement chargés. Evaporation et fission s'écrivent alors :



Le processus dominant est fonction de la taille  $N$ , les plus petits agrégats fissionnant et les plus grands évaporant. Le paramètre de fissibilité, introduit par Rayleigh dans le cadre du modèle de la goutte liquide [62], permet de distinguer deux régimes de fission. Il se présente comme le quotient de deux énergies, indispensables à la compréhension de la stabilité des agrégats multichargés :

$$\chi = \frac{E_{Coulomb}}{2E_{Surface}}$$

Ce paramètre rend compte du fait que l'agrégat est le siège de deux types de forces. Les forces de Coulomb, répulsives, d'autant plus grandes que l'agrégat est petit et chargé, tendent à provoquer sa fission, tandis que les forces de surface, attractives, tendent à regrouper ses constituants. On comprend bien, alors, que plus  $\chi$  est grand, plus la fission est probable.

A charge fixée, le paramètre de fissibilité est une fonction décroissante de la taille<sup>22</sup> [63]. La condition  $\chi = 1$  définit la taille critique  $N_c$  qui sépare les deux régimes de fission. Par exemple, pour les éléments étudiés dans ce chapitre (lithium, sodium et potassium), on calcule dans le cadre du modèle de la goutte liquide que la taille critique est voisine de 10 [64].

Si  $N$  est inférieur à  $N_c$  ( $\chi > 1$ ), l'agrégat est intrinsèquement instable. Il fissionne spontanément même à température nulle. Si  $N$  est supérieur à  $N_c$  ( $\chi < 1$ ), une barrière de potentiel apparaît. Celle-ci ne peut être franchie que si l'agrégat possède une température

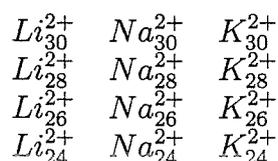
<sup>22</sup> L'énergie de surface est proportionnelle au nombre d'atomes en surface, soit  $N^{2/3}$ . L'énergie de Coulomb est l'énergie électrostatique d'une sphère chargée. Elle est donc proportionnelle à l'inverse du rayon de l'agrégat, soit  $N^{-1/3}$ . Par conséquent, le paramètre de fissibilité est proportionnel à  $1/N$ .

suffisante. Cette condition vérifiée, la fission n'a lieu que si elle a une probabilité comparable à celle de l'évaporation, avec laquelle elle est en compétition. Ce régime, dit de faible fissibilité, est l'objet de ce chapitre.

Cette étude porte sur la fission des agrégats d'alcalins (lithium, sodium et potassium) comportant entre 24 et 30 atomes. Nous déterminons expérimentalement, pour ces agrégats, les canaux de fission, c'est à dire la taille des fragments issus de la fission. Les résultats expérimentaux sont comparés aux prédictions d'un modèle énergétique pour lequel deux approches ont été suivies : la première est basée sur le modèle de la goutte liquide classique ; la seconde sur les énergies de dissociation expérimentales, qui permettent de tenir compte simplement des effets de couches. L'accord entre expérience et théorie n'est atteint de manière satisfaisante que dans un modèle plus complet, tenant compte de la thermodynamique des agrégats. Cette dernière démarche a été développée par Constantine Yannouleas et Uzi Landman (Georgia Institute of Technology, Atlanta, EU).

## 5.1 Détermination expérimentale des canaux de fission

Dans cette section, nous décrivons le montage expérimental permettant de déterminer les canaux de fission. Ces derniers sont présentés et commentés. Précisons que l'étude porte sur les douze agrégats parents suivants :



Les raisons du choix de ces agrégats sont précisées également dans cette section.

Le montage expérimental est représenté sur la figure 43. Le fonctionnement de la source est décrit dans le chapitre 2. Pour les trois alcalins lithium, sodium et potassium, nous avons utilisé un laser d'ionisation Nd-YAG triplé en fréquence ( $h\nu = 3, 5 \text{ eV}$ ).

A la sortie des plaques d'accélération, les agrégats ont une vitesse fonction de leur rapport  $\frac{q}{m}$ . En fonction de ce même rapport, ils arrivent à des instants différents aux plaques de sélection qui joue le rôle d'une porte électrostatique. En effet, pour ne laisser traverser que la masse d'agrégats dont on veut étudier la fission, on établit en permanence au niveau de ces plaques un champ électrique, sauf à l'instant où passe cette masse. Un potentiel retardateur permet ensuite l'analyse en masse des fragments chargés issus de la fission et de l'évaporation. La figure 43 donne un exemple d'analyse en masse par

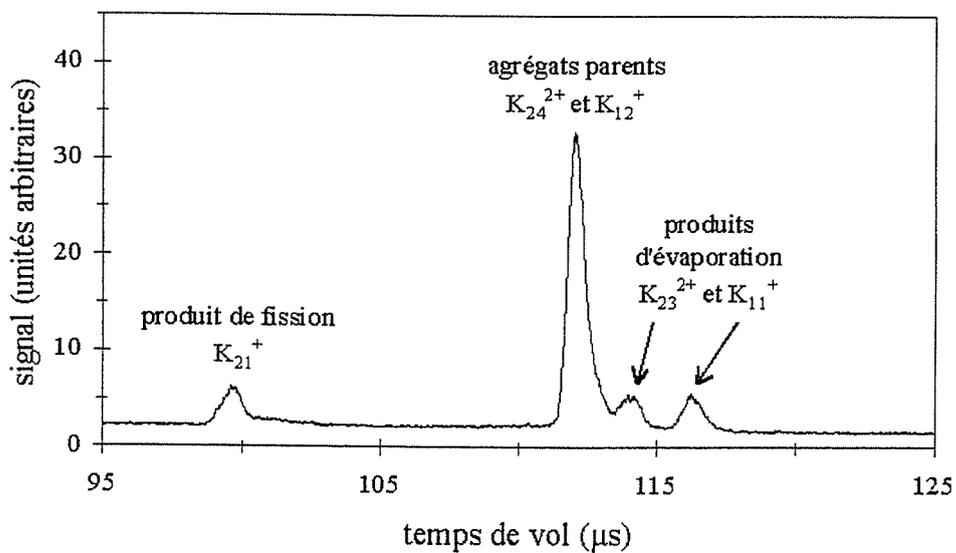
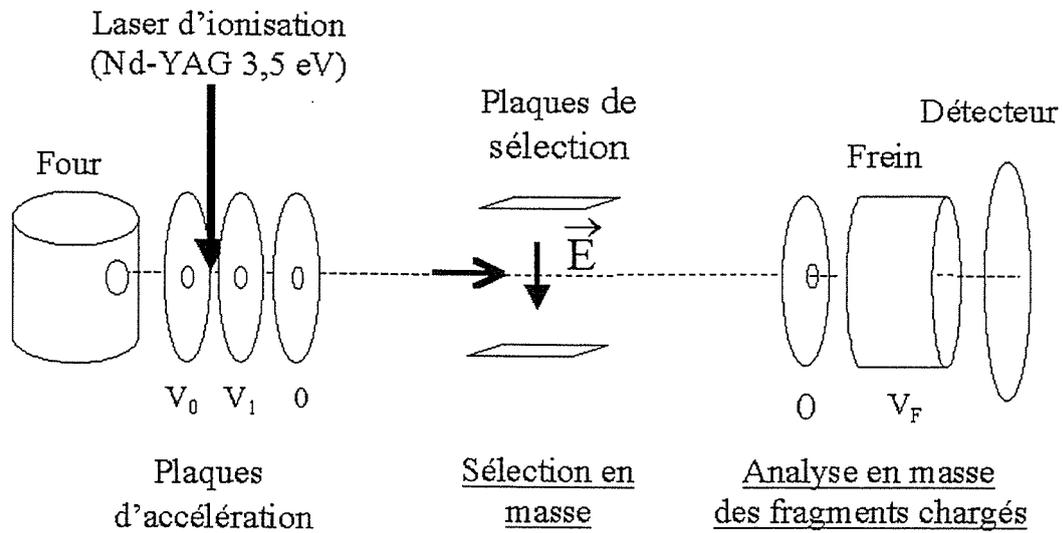
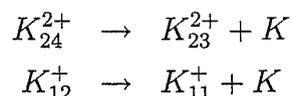
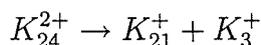


Figure 43: montage expérimental et spectre d'analyse en masse des fragments chargés issus de l'évaporation et de la fission de  $K_{24}^{2+}$  et de  $K_{12}^+$ . Pour ce spectre, l'accélération initiale est de 2000 V et la tension d'analyse de 1100 V.

spectrométrie de temps de vol. Les agrégats parents sont  $K_{24}^{2+}$  et  $K_{12}^+$ . Ils sont présents dans le même pic de masse car ils correspondent au même rapport charge sur masse. Ils sont tous les deux susceptibles d'évaporer selon les réactions :



Seul l'agrégat doublement chargé peut fissionner. La dispersion en masse par le potentiel retardateur permet l'observation du fragment lourd  $K_{21}^+$  de la fission :



Remarquons que cette configuration expérimentale ne permet pas d'observer le fragment léger. Deux raisons peuvent être avancées : la détectivité est plus faible pour ce fragment de petite taille ; le cône d'émission des fragments légers est plus grand que celui des fragments lourds et ne permet pas au détecteur de tous les recevoir. Cependant, une autre configuration expérimentale, détaillée dans [17] [65], permet de mesurer la taille du fragment léger.

La gamme de taille (24 – 30) des agrégats parents a été choisie en fonction des contraintes expérimentales suivantes. Notre montage expérimental ne permet d'observer les agrégats doublement chargés qu'à partir d'une certaine taille, appelée taille d'apparition. Elle est égale à 19 pour le potassium et 25 pour le sodium et le lithium. Les agrégats plus petits, qui se dissocient par fission (plutôt que par évaporation), ont eu le temps de le faire pendant leur temps de résidence (de l'ordre de la microseconde) dans la région d'ionisation. La taille d'apparition des agrégats de sodium doublement chargés est illustrée par la figure 44. Ce spectre de masse permet également d'estimer la taille d'apparition des agrégats triplement chargés. Le plus petit agrégat triplement chargé observé est  $Na_{64}^{3+}$ . La taille d'apparition des agrégats triplement chargés est plus grande que celle des doublement chargés car la répulsion Coulombienne est plus élevée dans ce cas.

La limite supérieure de la gamme de taille étudiée est liée, quant à elle, à la décroissance du signal de fission. Cette perte d'intensité s'explique par la diminution du paramètre de fissibilité lorsque la taille croît : la barrière de fission devient plus grande que l'énergie de dissociation liée à l'évaporation qui devient prépondérante. La plus grande taille pour laquelle on arrive à détecter un signal de fission est de l'ordre de trente pour les trois éléments alcalins étudiés.

Avant de présenter les canaux de fission de l'ensemble des agrégats étudiés, nous précisons quelques arguments qualitatifs concernant les effets de couches qui permettent d'introduire ces résultats expérimentaux.

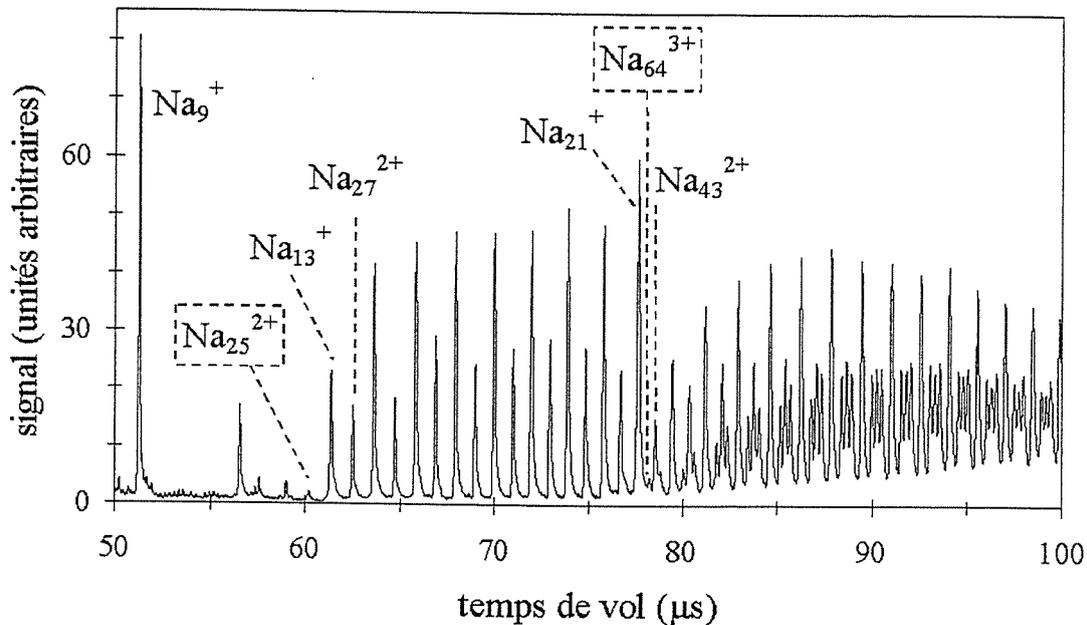
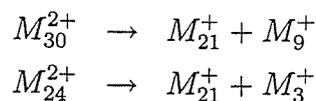


Figure 44: tailles d'apparition des agrégats de sodium doublement et triplement chargés. Le spectre de masse ci-dessus permet d'estimer les tailles à partir desquelles le montage expérimental permet d'observer les agrégats doublement et triplement chargés : 25 et 64.

On s'attend à ce que la fission produise des agrégats avec un nombre pair d'électrons de valence. En effet, à cause des effets quantiques d'appariement, ces agrégats sont plus stables que leurs voisins de nombre impair d'électrons. A fortiori, les agrégats qui ne contiennent que des couches électroniques fermées (2, 8 et 20 électrons) devraient être privilégiés. Dans cet ordre d'idée, les canaux correspondant à deux fragments à couches complètes devraient être les plus fréquents :



Remarquons que les agrégats qui comportent un nombre pair d'électrons sont les seuls qui peuvent donner deux fragments porteurs d'un nombre pair d'électrons. Les effets de couche apparaissent plus clairement sur la fission de ces agrégats que sur celle des agrégats à nombre impair d'électrons. Dans ces conditions, il apparaît opportun de limiter aux agrégats à nombre pair d'électrons l'étude du rôle des effets de couche dans la fission.

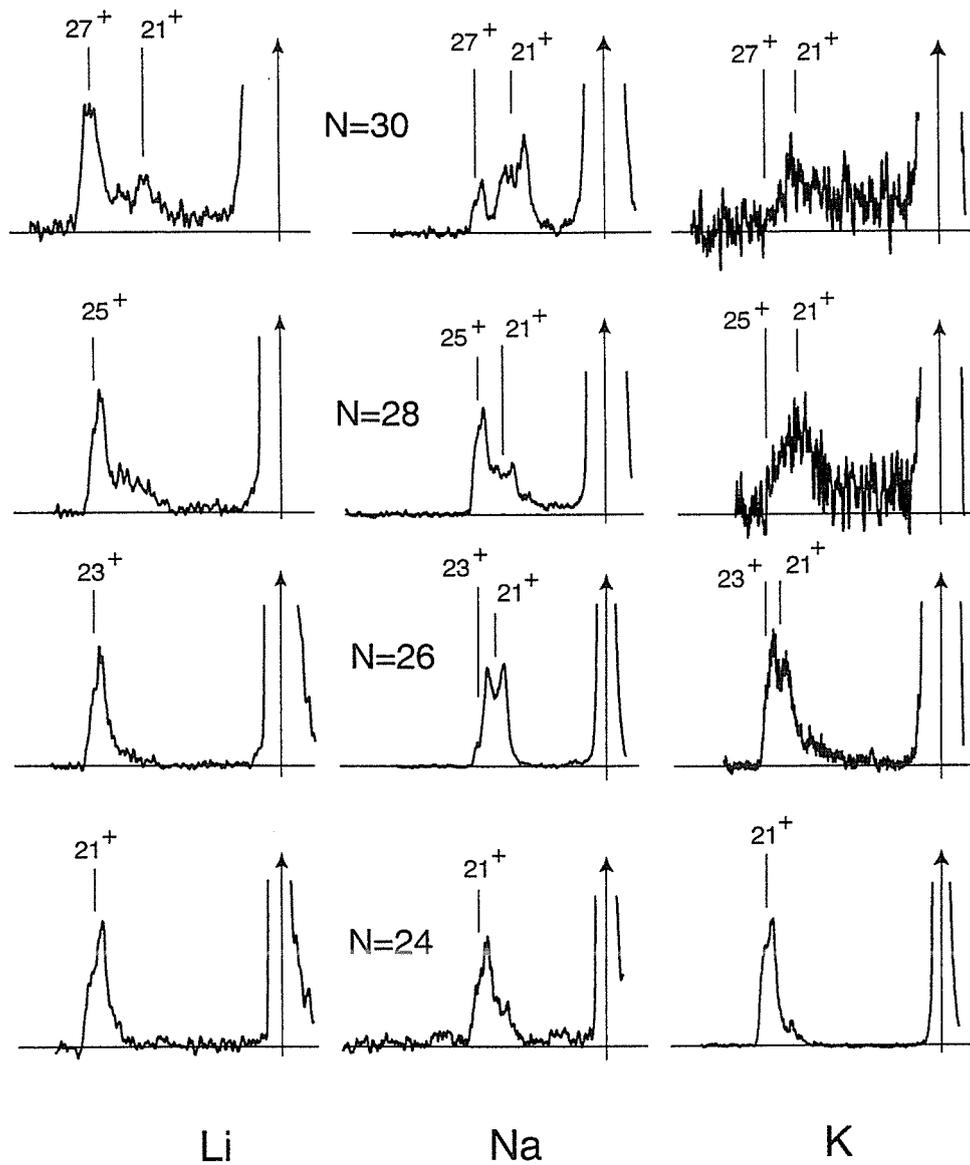


Figure 45: canaux de fission pour les agrégats d'alcalins  $Li_N^{2+}$ ,  $Na_N^{2+}$  et  $K_N^{2+}$  ( $N = 24, 26, 28$  et  $30$ ). On donne les spectres expérimentaux d'analyse en masse des fragments chargés. La flèche correspond au pic d'agrégats parents.

La figure 45 rassemble les spectres d'analyse en masse, limités à la zone où figurent les pics de masse des produits de fission. La détermination des tailles des gros fragments, reportées sur la figure, est basée sur des calculs électrostatiques [17].

Notons que la résolution des spectres est suffisante pour que les effets de l'énergie cinétique libérée soient visibles sur les pics de masse de certains fragments lourds. En effet, la vitesse de recul est à l'origine, par exemple, du dédoublement du pic de masse de  $Na_{21}^+$  dans la fission de  $Na_{26}^{2+}$  [66].

Les canaux de fission observés font apparaître au moins un fragment à couches fermées. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous. Pour chacune des masses étudiées, nous donnons le fragment à couches fermées observé. Les parenthèses indiquent un canal minoritaire. Pour  $N = 24$ , le seul canal observé fait apparaître les deux fragments à couches fermées  $3^+$  et  $21^+$ .

N/élément	Li	Na	K
30	$3^+$ ( $21^+$ )	$21^+$ ( $3^+$ )	$21^+$
28	$3^+$	$3^+$ ( $21^+$ )	$21^+$ ( $3^+$ )
26	$3^+$	$21^+$ ( $3^+$ )	$21^+$ ( $3^+$ )
24	$3^+ + 21^+$	$3^+ + 21^+$	$3^+ + 21^+$

L'augmentation de la taille de l'agrégat parent (sur la gamme 26 – 30) tend à ouvrir le canal correspondant au  $21^+$  aux dépens de celui du  $3^+$ . Cet effet est plus fort pour le potassium que pour le lithium, le sodium présentant un comportement intermédiaire où domine la compétition entre les canaux du  $3^+$  et du  $21^+$ .

Le canal  $21^+$  est un canal plus symétrique que le canal  $3^+$ , et ce d'autant plus que l'agrégat parent est grand. Ainsi, la fission devient plus symétrique lorsque la taille augmente. De plus, elle est plus symétrique pour le potassium que pour le lithium, le sodium étant un cas intermédiaire.

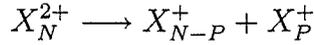
La suite du chapitre va consister à présenter des modèles de complexité croissante dans le but d'expliquer les canaux de fission observés.

## 5.2 Modèle énergétique

Cette section présente un modèle énergétique. Ce modèle suppose que les canaux de fission observés sont ceux qui sont énergétiquement favorisés. Ils ne retiennent pas les facteurs qui ont trait à la thermodynamique des agrégats (entropie ou densités d'états) ou à la dynamique de la fission. Les énergies des canaux de fission sont calculées selon deux approches : à partir du modèle de la goutte liquide classique et à partir des énergies de dissociation mesurées. Cette deuxième approche permet de retrouver les effets

d'appariement et de couche. Nous introduisons d'abord quelques éléments communs à ces deux approches énergétiques.

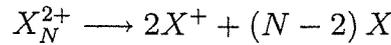
On étudie la fission de l'agrégat  $X_N^{2+}$  :



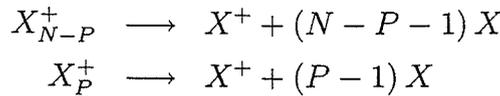
On cherche à prévoir le canal observé de manière préférentielle, c'est à dire l'état final le plus fréquent. Pour cela, on suit une démarche énergétique. On admet que le canal le plus probable correspond à l'énergie finale la plus basse, c'est à dire que le système se dirige préférentiellement vers les états de plus basse énergie.

On ne tient pas compte de la barrière de fission. Pourtant, la hauteur de la barrière est un critère énergétique plus pertinent que l'énergie de l'état final. En fait, on suppose que la hauteur de la barrière varie dans le même sens que l'énergie de l'état final. Dans le même ordre d'idée, cette approche ne considère pas la dynamique du passage de la barrière.

Soit  $E_N^{2+}$  l'énergie d'atomisation de  $X_N^{2+}$ , c'est à dire l'énergie qu'il faut fournir à cet agrégat pour le dissocier en constituants élémentaires :



Soient  $E_{N-P}^+$  et  $E_P^+$  les énergies d'atomisation  $X_{N-P}^+$  et de  $X_P^+$ . Elles correspondent aux réactions :



Par rapport à l'état de référence complètement dissocié  $2X^+ + (N-2)X$ ,  $X_N^{2+}$ ,  $X_{N-P}^+$  et  $X_P^+$  ont respectivement pour énergie (négative)  $-E_N^{2+}$ ,  $-E_{N-P}^+$  et  $-E_P^+$  (cf. figure 46). On note  $\Delta_{N,P}^{2+}$  la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial de la réaction de fission :

$$\begin{aligned} \Delta_{N,P}^{2+} &= E_{final} - E_{initial} \\ \Delta_{N,P}^{2+} &= -(E_{N-P}^+ + E_P^+) - (-E_N^{2+}) \end{aligned}$$

En fin de compte :

$$\Delta_{N,P}^{2+} = E_N^{2+} - E_{N-P}^+ - E_P^+ \quad (32)$$

Nous allons suivre deux démarches pour calculer cette quantité. Nous allons utiliser, dans un premier temps, le modèle de la goutte liquide. Ensuite, nous ferons le calcul à partir des énergies de dissociation expérimentales.

### 5.2.1 Approche de la goutte liquide classique

Le modèle de la goutte liquide a été développé pour décrire des objets macroscopiques [62]. Son domaine d'application s'est étendu à la physique microscopique où il a donné

lieu à de nombreuses applications, en particulier en physique nucléaire [67] [68] . Soit  $E_N^0$  l'énergie d'atomisation de l'agrégat  $X_N$ , c'est à dire l'énergie qu'il faut fournir à cet agrégat pour séparer les  $N$  atomes le formant. Si le système était de dimensions infinies, ce qui revient à négliger les effets de surface,  $E_N^0$  serait proportionnelle à  $N$  :

$$E_N^0 = a_v N$$

On suppose que l'agrégat est sphérique et que tous les atomes occupent le même volume. Sous ses hypothèses, le rayon  $R_N$  de l'agrégat vérifie :

$$R_N = r_s N^{1/3}$$

$r_s$  étant une constante dépendant de l'élément considéré. Les atomes présents sur la surface externe sont moins liés que les autres, ce qui donne lieu, pour l'énergie d'atomisation, à un terme correctif négatif proportionnel au nombre d'atomes de surface :

$$E_N^0 = a_v N - a_s N^{2/3}$$

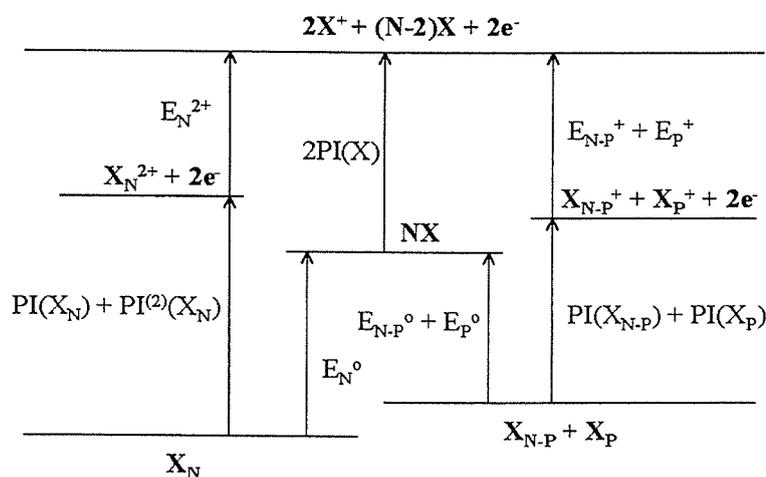
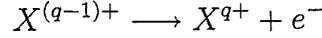


Figure 46: diagramme énergétique permettant le calcul de  $\Delta_{N,P}^{2+} = E_N^{2+} - E_{N-P}^+ - E_P^+$ . Tous les énergies figurant sur ce diagramme sont positives.  $PI^q(X)$  est le potentiel de  $q^{ème}$  ionisation de  $X$ .

Pour relier les énergies intervenant dans la définition du bilan énergétique  $\Delta_{N,P}^{2+}$  de la fission aux énergies d'atomisation des agrégats neutres obtenues dans le cadre du modèle de la goutte liquide, on utilise le diagramme de la figure 46. On note  $PI^q(X)$  le potentiel de  $q^{ème}$  ionisation de  $X$ , c'est à dire l'énergie minimale nécessaire pour arracher un

électron à  $X^{(q-1)+}$  :



Le potentiel de première ionisation est notée  $PI(X)$ . On déduit des bilans d'énergie de la figure 46 :

$$\begin{aligned} E_N^{2+} &= E_N^0 + 2 PI(X) - PI(X_N) - PI^{(2)}(X_N) \\ E_{N-P}^+ + E_P^+ &= E_{N-P}^0 + E_P^0 + 2 PI(X) - PI(X_{N-P}) - PI(X_P) \end{aligned}$$

Donc :

$$\Delta_{N,P}^{2+} = E_N^0 - E_{N-P}^0 - E_P^0 + PI(X_{N-P}) + PI(X_P) - PI(X_N) - PI^{(2)}(X_N)$$

En supposant que l'agrégat est assimilable à une sphère métallique de charge fixée et de rayon  $r_s N^{1/3}$ , on peut établir que le potentiel de  $q^{ème}$  ionisation de l'agrégat  $X_N$  est égal à [53] :

$$\begin{aligned} PI^q(X_N) &= W_\infty + \left(q - \frac{5}{8}\right) a_c N^{-1/3} \\ \text{avec } a_c &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_s} \end{aligned}$$

$W_\infty$  étant le travail d'extraction du solide, c'est à dire l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron au solide macroscopique.

On en déduit que la variation d'énergie  $\Delta_{N,P}^{2+}$  est composée de deux termes : un terme  $\Delta\Sigma$  de surface et d'un terme coulombien  $\Delta C$  :

$$\begin{aligned} \Delta_{N,P}^{2+} &= \Delta\Sigma + \Delta C \\ \text{avec } \Delta\Sigma &= a_s \left(P^{2/3} + (N-P)^{2/3} - N^{2/3}\right) \\ \text{avec } \Delta C &= a_c \left(\frac{3}{8} \left(P^{-1/3} + (N-P)^{-1/3}\right) - \frac{7}{4} N^{-1/3}\right) \end{aligned}$$

Le calcul de cette grandeur a été effectué pour les douze agrégats étudiés expérimentalement. Les valeurs de  $a_s$  sont tirées de [60] et celles de  $r_s$  de [32]. La figure 47 représente  $\Delta_{N,P}^{2+}$  pour les canaux de fission de  $Li_{30}^{2+}$ . De ces douze calculs, nous tirons les mêmes informations physiques.

Le terme de surface est proportionnel à la variation de surface. La sphère correspondant au minimum de surface à volume donné, le terme  $\Delta\Sigma$  est positif et son minimum est atteint pour  $P = 1$ . Il favorise ainsi les fissions disymétriques. Le terme de Coulomb est négatif, quelle que soit la valeur de  $P$ . Son minimum étant atteint pour  $P = N/2$ , il tend à favoriser les fissions symétriques.

Le minimum de  $\Delta_{N,P}^{2+}$  est atteint, dans ces conditions, pour  $P = 2$ . Le canal de fission prévu par le modèle de la goutte liquide pour les douze agrégats d'alcalins étudiés est

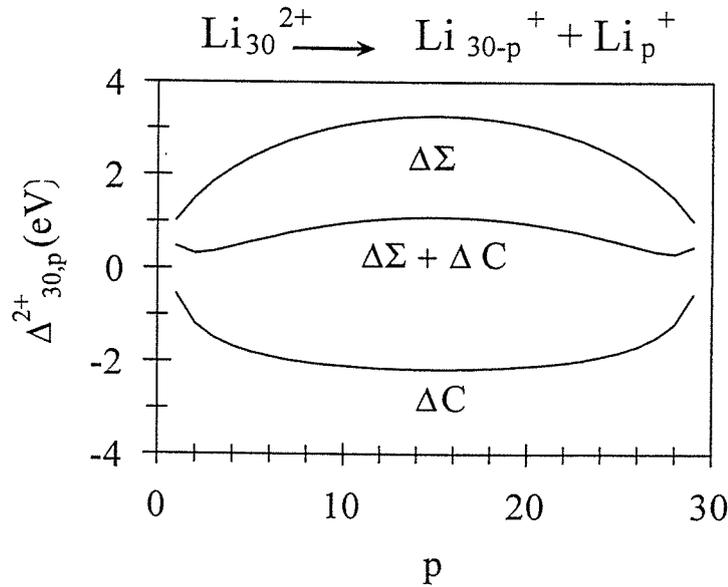
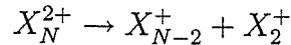


Figure 47: calcul, dans le cadre du modèle de la goutte liquide classique, du bilan d'énergie  $\Delta_{N,P}^{2+}$  pour les fissions  $\text{Li}_{30}^{2+} \rightarrow \text{Li}_p^+ + \text{Li}_{30-p}^+$ . On fait également figurer le terme de surface  $\Delta\Sigma$  et le terme de Coulomb  $\Delta C$ . Le terme de surface favorise les fissions dissymétriques, au contraire du terme de Coulomb qui tend à les symétriser. Au final, c'est le canal  $P = 2$  qui est le plus favorable énergétiquement.

ainsi :



Il s'agit d'une fission dissymétrique.

La comparaison avec l'expérience présente un bilan mitigé. En effet, le canal correspondant à  $X_2^+$  n'est pas observé. La comparaison ne peut être que qualitative et reposer sur le caractère symétrique/dissymétrique de la fission.

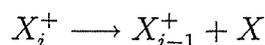
Le modèle prévoit une fission fortement dissymétrique. Ses prévisions sont qualitativement en accord avec l'expérience pour les plus petites tailles (surtout  $N = 24$ ) et pour le lithium plus que pour le sodium et le potassium. Le modèle n'est pas en mesure de prévoir l'apparition de fissions plus symétriques qui correspondent au canal du  $X_{21}^+$ .

Une comparaison quantitative expérience-théorie ne peut être effectuée que si le modèle prévoit l'éjection de fragments à couches électroniques fermées. Ceci nécessite l'ajout au modèle d'effets quantiques de taille (effet d'appariement et effets de couche) qui sont à l'origine de variations locales (d'une taille à l'autre) des énergies d'atomisation.

La sous-section suivante propose une autre approche énergétique qui tient compte de ces effets quantiques électroniques par l'intermédiaire des énergies de dissociation expérimentales.

### 5.2.2 Approche incluant les effets quantiques de taille

Cette approche énergétique diffère du modèle de la goutte liquide classique par l'incorporation d'effets quantiques de taille, celle-ci s'effectuant par le biais des énergies de dissociation mesurées. Remarquons que les agrégats aux fermetures de couches électroniques se caractérisent par une énergie de dissociation plus élevée que celles des masses voisines, signe d'une plus grande stabilité. Pour l'effet d'appariement, il existe un effet analogue, mais de moindre amplitude. Soit  $D_{i,1}^+$  l'énergie de dissociation de l'agrégat simplement chargé  $X_i^+$ , associée à l'éjection d'un monomère. Elle correspond à la réaction :



Dans cette sous-section, nous nous proposons de calculer le bilan d'énergie  $\delta_{N,P}^{2+}$  défini par :

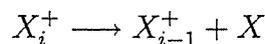
$$\delta_{N,P}^{2+} = \Delta_{N,P}^{2+} - \Delta_{N,1}^{2+}$$

D'après l'équation 32 :

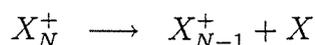
$$\begin{aligned} \delta_{N,P}^{2+} &= (E_N^{2+} - E_{N-P}^+ - E_P^+) - (E_N^{2+} - E_{N-1}^+ - E_1^+) \\ \delta_{N,P}^{2+} &= E_{N-1}^+ + E_1^+ - (E_{N-P}^+ + E_P^+) \end{aligned}$$

D'après cette dernière équation, le bilan d'énergie  $\delta_{N,P}^{2+}$  est égal à la différence des énergies des systèmes  $X_{N-P}^+ + X_P^+$  et  $X_{N-1}^+ + X^+$  tandis que, par définition,  $\Delta_{N,P}^{2+}$  correspond à la différence des énergies des systèmes  $X_{N-P}^+ + X_P^+$  et  $X_N^{2+}$ . Ces deux quantités apportent la même information physique : le canal préférentiel correspond à la plus petite valeur de  $\Delta_{N,P}^{2+}$  ou de  $\delta_{N,P}^{2+}$ . Cependant, pour la démarche basée sur les énergies de dissociation, nous préférons utiliser  $\delta_{N,P}^{2+}$  car son calcul est plus simple que celui de  $\Delta_{N,P}^{2+}$ .

Soit  $D_{i,1}^+$  l'énergie de dissociation de l'agrégat simplement chargé  $X_i^+$ , associée à l'éjection d'un monomère. Elle correspond à la réaction :



L'agrégat  $X_N^+$  se décompose en ses constituants élémentaires selon la cascade d'évaporations :



$$\begin{aligned}
&\longrightarrow X_{N-2}^+ + 2X \\
&\longrightarrow X_{N-3}^+ + 3X \\
&\dots\dots \\
&\longrightarrow X^+ + (N-1)X
\end{aligned}$$

D'après sa définition, l'énergie d'atomisation de  $X_N^+$  est égale à :

$$E_N^+ = \sum_{i=2}^N D_{i,1}^+$$

De même :

$$\begin{aligned}
E_{N-P}^+ &= \sum_{i=2}^{N-P} D_{i,1}^+ \\
E_P^+ &= \sum_{i=2}^P D_{i,1}^+
\end{aligned}$$

Par conséquent, la différence d'énergie  $\delta_{N,P}^{2+}$  est égale à :

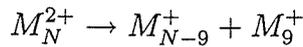
$$\delta_{N,P}^{2+} = \sum_{i=N-P+1}^{N-1} D_{i,1}^+ - \sum_{i=2}^P D_{i,1}^+$$

On peut calculer  $\delta_{N,P}^{2+}$  de proche en proche en remarquant que :

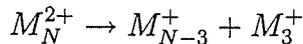
$$\begin{aligned}
\delta_{N,1}^{2+} &= 0 \\
\delta_{N,P}^{2+} &= \delta_{N,P-1}^{2+} + D_{N-P+1,1}^+ - D_{P,1}^+
\end{aligned}$$

On effectue ce calcul pour les douze agrégats étudiés expérimentalement :  $Li_N^{2+}$ ,  $Na_N^{2+}$  et  $K_N^{2+}$  ( $N = 30, 28, 26$  et  $24$ ). La figure 48 rassemble l'ensemble de ces résultats. Les énergies de dissociation sont issues de [26] pour le lithium, de [73] pour le sodium et de [61] pour le potassium. Rappelons que le canal préférentiel est celui de plus basse énergie.

Le modèle prévoit la fission



pour toutes les masses, à l'exception de  $K_{24}^{2+}$  et de  $K_{26}^{2+}$  auxquels correspond le canal préférentiel



Ce modèle a le mérite de prévoir la production de produits de fission à couches fermées.

La comparaison entre ce modèle et les mesures montre qu'il tend à surestimer l'importance du canal  $M_9^+$  alors que les canaux de fission observées sont  $M_3^+$  et  $M_{21}^+$ . L'accord expérience-théorie diffère en fonction de l'élément.

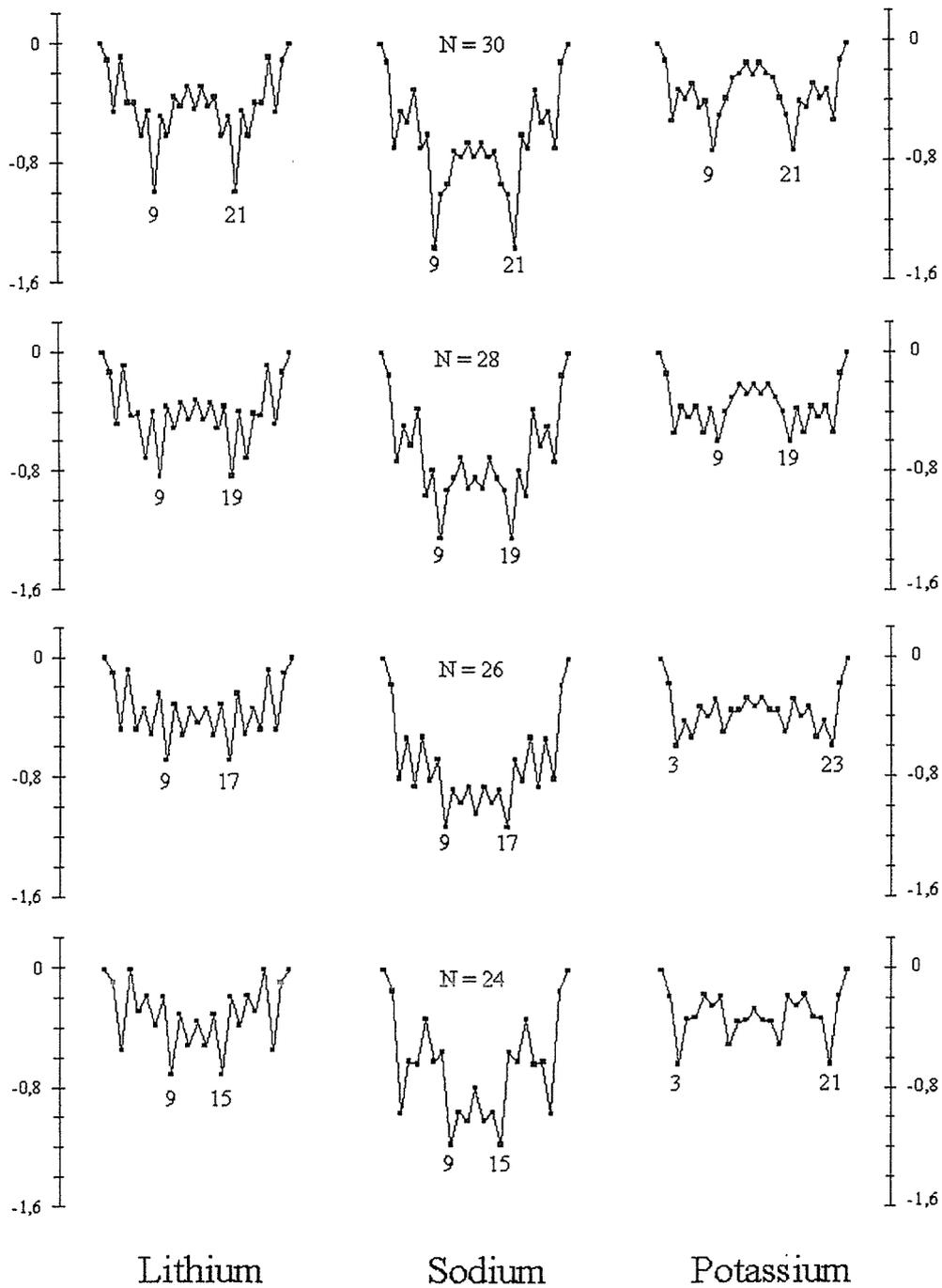


Figure 48:  $\delta_{N,P}^{2+}$  (en eV) en fonction de  $P$  ( $P$  compris entre 1 et  $N - 1$ ) pour les quatre masses  $N = 30, 28, 26$  et  $24$ , pour les trois éléments lithium, sodium et potassium. Ce sont les valeurs calculées à partir des énergies de dissociation expérimentales. L'échelle verticale est identique pour les douze graphiques.

Il est assez bon pour le potassium. Pour les agrégats  $K_{24}^{2+}$  et  $K_{30}^{2+}$ , les canaux de plus basse énergie sont ceux qui sont effectivement observés. Pour les agrégats  $K_{26}^{2+}$  et  $K_{28}^{2+}$ , l'écart énergétique entre canaux observés ( $21^+$  et  $3^+$ ) et prévus ( $9^+$  ou  $3^+$ ) est faible (moins de 0,1 eV).

L'accord entre l'expérience et la théorie est médiocre pour le lithium et le sodium. Il est atteint de manière quantitative seulement pour  $Na_{30}^{2+}$  : le canal observé  $Na_{21}^+ + Na_9^+$  est le canal préférentiel selon le modèle. En revanche, le deuxième canal observé  $Na_{27}^+ + Na_3^+$  n'est pas le plus favorable sur le plan énergétique : de nombreux canaux plus symétriques ont des énergies inférieures. On remarque ainsi que, pour ces deux éléments, les canaux dominants ne sont pas du tout favorisés énergétiquement ; par exemple, pour  $Li_{26}^{2+}$ , le canal observé  $Li_3^+ + Li_{23}^+$  a une énergie voisine de celles de nombreux canaux ( $P = 5, 7, 9, 11, 13$ ).

L'introduction des effets quantiques de taille par le biais des énergies de dissociation dans la démarche énergétique améliore assez peu l'accord avec l'expérience. Deux pistes s'ouvrent à nous pour mieux décrire les résultats expérimentaux :

- tenir compte de la barrière. Il faudrait décrire correctement sa forme (hauteur et largeur) et la dynamique de son franchissement.
- tenir compte d'effets thermodynamiques.

Cette dernière voie a été suivie par Yannouleas et Landman. Leur modèle est décrit dans la section suivante.

### 5.3 Modèle de Yannouleas et Landman : l'atténuation des effets de couche par effet de la température

Dans cette section, nous présentons succinctement le modèle développé par Constantine Yannouleas et Uzi Landman. Il s'agit d'une extension du modèle de la goutte liquide qui tient compte des effets quantiques de couches [69]. La température finie des agrégats est prise en compte par l'intermédiaire de deux effets : l'entropie électronique et les fluctuations de forme [70].

Dans un premier temps, nous présentons les grandes lignes de ce modèle ; ensuite, nous en montrons l'application à la détermination des canaux de fission.

Les nombreuses analogies conceptuelles et expérimentales entre les agrégats métalliques et les noyaux atomiques (couches électroniques, résonances géantes, fragmentation et fission) incitent à adapter aux agrégats les concepts théoriques développés en physique nucléaire. Le modèle développé par Constantine Yannouleas et

Uzi Landman en est un exemple. Il est basé sur l'hypothèse que l'énergie de l'agrégat, en fonction de sa taille, se décompose en deux parties : une énergie moyenne et des variations locales dues à des effets quantiques de taille [69].

L'énergie moyenne est calculée dans le cadre du modèle de la goutte liquide. Dans cette approche, l'agrégat est assimilé à un ellipsoïde. L'énergie d'un agrégat neutre comporte alors trois termes : un terme de volume, un terme de surface et un terme lié à la courbure de la surface

$$E = \alpha_v N + \alpha_s N^{2/3} + \alpha_c N^{1/3}$$

La présence de charges entraîne un terme supplémentaire, différent de celui calculé en physique nucléaire. La différence provient du fait que les charges sont en surface pour les agrégats métalliques alors qu'elles sont en volume pour les systèmes nucléaires. De plus, alors que les charges des protons sont décrites dans le cadre de l'électrostatique classique, le gaz d'électrons est traité quantiquement. On calcule l'énergie de chacun des électrons dans un potentiel de même symétrie que l'ellipsoïde modélisant l'agrégat. Ce calcul donne la correction due aux effets de couches.

Cette approche permet de déterminer l'énergie du niveau fondamental électronique de l'agrégat. Pour cela, on minimise l'énergie du fondamental en modifiant la forme de l'agrégat selon ses trois axes (déformation triaxiale). Ce modèle permet d'obtenir un bon, voire un très bon accord avec les mesures de potentiel d'ionisation des agrégats de potassium, de cuivre et de sodium [69].

L'accord peut être amélioré si l'on tient compte de la température finie des agrégats [70]. La grandeur qu'il faut alors calculer est l'énergie libre. Elle tient compte des déformations triaxiales (comme ci-dessus) et également de l'entropie électronique et des effets thermiques dus aux fluctuations de forme. Dans cette approche dépendant de la température, les coefficients gouvernant l'énergie de la goutte liquide (comme la tension de surface) dépendent explicitement de la température.

L'accord entre expérience et théorie est alors sensiblement amélioré pour ce qui concerne les potentiels d'ionisation de potassium. L'introduction d'une température finie (dans ce cas particulier 300 K) tend à atténuer, sur cette observable, les alternances pair-impair et les sauts aux fermetures de couches électroniques. On montre que l'essentiel de cet effet est dû à l'entropie électronique et que les fluctuations de forme ont un faible rôle. L'atténuation des effets de couche s'explique par le fait que les électrons arrivent à atteindre des niveaux inoccupés à  $T = 0$ .

Ce modèle est appliqué à la détermination des canaux de fission. Dans l'approche énergétique, la grandeur à minimiser est la différence d'énergie entre l'état initial et final. La grandeur correspondante dans un modèle qui tient compte de la température est la

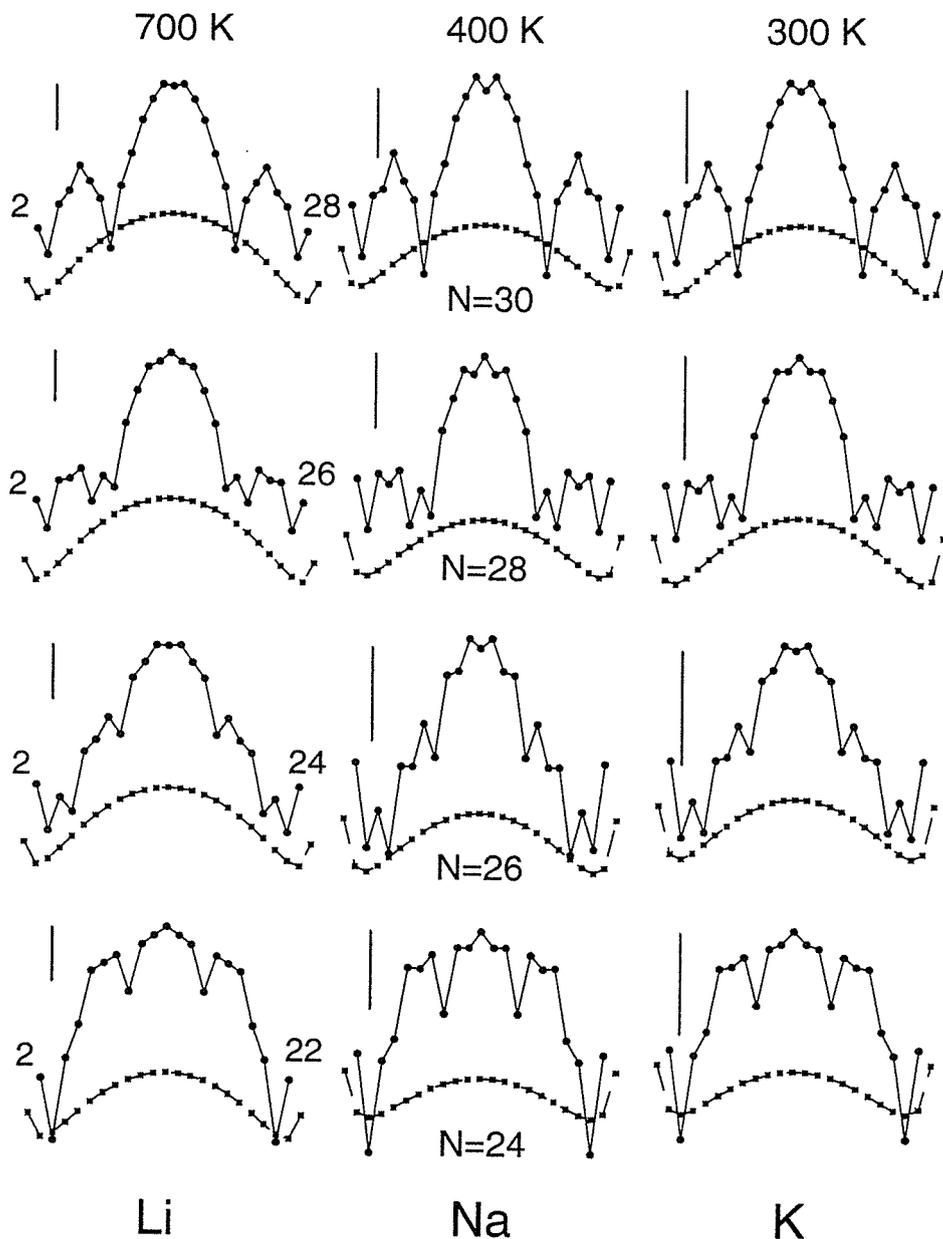
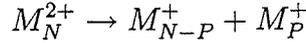


Figure 49: différences d'énergies libres pour les réactions de fission  $M_N^{2+} \rightarrow M_P^+ + M_{N-P}^+$  (avec  $M = Li, Na, K$  et  $N = 24, 26, 28, 30$ ). La température est déduite des conditions expérimentales dans le cadre du modèle de l'ensemble en évaporation. Les pointillés sont les prédictions du modèle de la goutte liquide. L'échelle en énergie est donnée par les barres verticales qui correspondent chacune à 0, 4 eV.

différence des énergies libres :

$$Q_T = F_P^+ + F_{N-P}^+ - F_N^{2+}$$

correspondant à la réaction de fission



Le canal préférentiel est celui qui correspond à la plus petite valeur de  $Q_T$ .

Ce modèle nécessite la connaissance de la température. La température moyenne des agrégats qui fissionnent a été déterminée à partir des énergies de dissociation et des fenêtres de temps expérimentales dans le cadre de l'ensemble en évaporation (section 3 du chapitre 2 (page 66) ou [26]) :

$$T(Li) = 700 \pm 100 \text{ K}$$

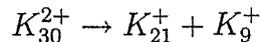
$$T(Na) = 400 \pm 50 \text{ K}$$

$$T(K) = 300 \pm 50 \text{ K}$$

Les prédictions de ce modèle dépendant de la température sont rassemblées sur la figure 49 qui rassemblent les différences d'énergie libre  $Q_T$  en fonction du canal. L'accord entre expérience et théorie est très bon. Pour le lithium, le seul canal prévu est l'éjection du trimère, à l'exception de  $Li_{30}^{2+}$  dont la fission peut donner aussi  $Li_{21}^+$ , ce canal demeurant cependant moins abondant que celui de  $Li_3^+$ . La compétition entre ces deux canaux pour le sodium et le potassium est bien reproduite.

Par rapport au modèle énergétique, le modèle de Yannouleas et Landman prévoit l'ouverture du canal correspondant à l'éjection du fragment magique  $M_{21}^+$ . L'importance de cet effet est croissante lorsqu'on le passe du lithium au potassium, via le sodium, ce qui correspond à une diminution de la température. La variété de comportements observée sur les trois éléments peut ainsi s'expliquer par leurs températures différentes dans les conditions expérimentales. Le rôle de cette grandeur est confirmé par l'étude spécifique de la fission de  $K_{30}^{2+}$ . La figure 50 représente les différences d'énergies libres pour la fission de ce système à différentes températures comprises entre 200 K et 1000 K.

A basse température ( $T = 200 \text{ K}$ ), le canal dominant est



L'augmentation de la température fait décroître son importance au détriment de



qui devient dominant. On peut également remarquer qu'à haute température ( $T = 1000 \text{ K}$ ), les effets de couche s'estompent et que la courbe représentant  $Q_T$  en fonction de  $P$  a le même profil lisse que celle déduite du modèle de la goutte liquide. Cet estompement des effets de couche est dû à l'entropie électronique dont le modèle tient compte explicitement.

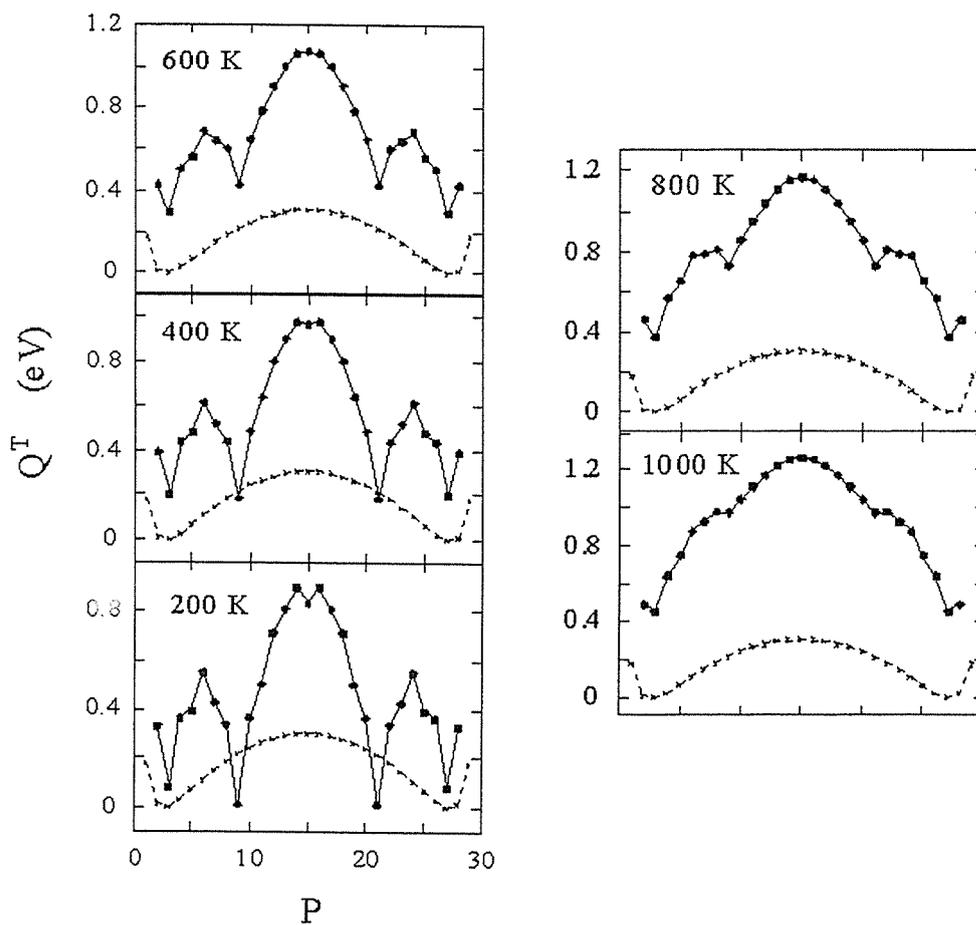


Figure 50: différences d'énergies libres  $Q_T$  calculées pour  $K_{30}^{2+} \rightarrow K_P^+ + K_{30-P}^+$  pour différentes températures. Les pointillés correspondent aux prédictions du modèle de la goutte liquide. L'augmentation de la température provoque l'atténuation des effets de couche.

Plus précisément, il s'explique par le fait que les électrons parviennent à atteindre des niveaux inoccupés à température nulle.

## 5.4 Conclusion

Nous avons déterminé expérimentalement les canaux de fission d'agrégats d'alcalins (lithium, sodium et potassium) doublement chargés dont les tailles sont comprises entre 24 et 30. Ces agrégats tendent à donner des fragments à couches électroniques fermées. Plus précisément, on observe d'une part l'éjection du  $M_3^+$  et d'autre part celle du  $M_{21}^+$ , l'importance relative de ces canaux dépendant de la taille et de l'élément chimique. L'approche énergétique ne rend pas compte des résultats expérimentaux. En effet, le modèle de la goutte liquide prévoit une fission très dissymétrique, et en aucun cas l'éjection de  $M_{21}^+$ . L'ajout des effets quantiques de taille par l'intermédiaire des énergies de dissociation expérimentales n'apporte guère d'améliorations puisqu'elle conduit à la prédiction de l'éjection de  $M_9^+$  pour la plupart des masses étudiées. Cette simple démarche énergétique montre ici ses limites.

L'accord avec l'expérience n'a pu être atteint que par le modèle développé par Yannouleas et Landman. Celui-ci est basé sur le modèle de la goutte liquide auquel des corrections d'effets de couches sont apportées [69]. Un développement plus récent a constitué à tenir compte des effets de la température par l'intermédiaire, entre autres, de l'entropie électronique [70]. Cette version prédit de manière très satisfaisante la compétition entre les deux canaux observée expérimentalement. Dans ce cadre, la variété de comportements observée pour les trois éléments s'expliquent par leur différence de températures. L'augmentation de la température tend à lisser les effets de couche et à favoriser les fissions dissymétriques.

# Conclusion

L'évaporation et la fission sont des sondes puissantes pour l'étude des propriétés tant thermodynamiques qu'électroniques des agrégats. Ce mémoire l'illustre par trois exemples. L'énergie cinétique libérée par évaporation unimoléculaire permet d'étudier les vibrations atomiques au sein des agrégats. La mesure de l'énergie déposée pendant un transfert de charge donne accès, quant à elle, aux propriétés électroniques des agrégats. Enfin, la fission est un phénomène commandé de manière non négligeable par l'entropie électronique, comme l'a montrée l'étude des canaux de fission.

Ce mémoire se place dans la continuité des recherches du groupe "agrégats" du laboratoire Aimé Cotton. En effet, depuis de nombreuses années, l'évaporation des petits agrégats est pour ce groupe un sujet de recherche essentiel. Ses recherches ont porté sur la détermination des canaux d'évaporation et sur la mesure des taux d'évaporation, aboutissant à la mesure des énergies de dissociation. Une nouvelle observable, l'énergie cinétique libérée par évaporation, est au centre de cette thèse. Elle permet d'étudier finement le phénomène d'évaporation, d'atteindre une compréhension plus poussée de ses mécanismes. En effet, les mesures d'énergie cinétique libérée par évaporation unimoléculaire s'interprètent grâce à une description précise de l'évaporation qui met en exergue le rôle de la rotation de l'agrégat fils et de la position de l'état de transition. Elle ne saurait être complète sans l'étude du rôle du moment cinétique initial qui devrait faire l'objet de prochaines recherches. Un axe d'études à plus long terme serait l'extension de la modélisation à des évaporations donnant des fragments plus gros voire à la fission. La description de ces phénomènes serait sans aucun doute plus complexe mais la comparaison à l'expérience apporterait des informations sur l'état de transition et, pour la fission, sur la barrière de potentiel et la dynamique de son franchissement.

L'étude de l'évaporation donne lieu à des applications nombreuses. Il est possible de déterminer les énergies de dissociation d'agrégats à partir d'expériences d'évaporation unimoléculaire ou de photoévaporation. Une autre application est développée dans ce mémoire : l'étude quantitative de l'évaporation qui suit un dépôt d'énergie par un processus a priori quelconque. Elle est présentée dans deux contextes : la photoévaporation et le transfert de charge. Cette double étude montre que nous sommes capables de déterminer le dépôt d'énergie grâce à la distribution en masse des produits d'évaporation ; inversement, à partir de la connaissance du dépôt d'énergie, nous pouvons calculer cette distribution en masse ainsi que l'énergie cinétique libérée.

Cette modélisation s'appuie de manière fondamentale sur la description des populations d'agrégats en termes de distributions d'énergie interne.

Ce mémoire montre l'intérêt des recherches sur l'évaporation et la fission de petits agrégats atomiques libres, vingt ans après la mise en évidence de ces deux phénomènes. Cet intérêt réside, au delà de la description précise de l'évaporation et de la fission, dans leur capacité à sonder les propriétés des agrégats, tant électroniques que thermodynamiques, et leur application à l'étude des échanges énergétiques des agrégats avec l'extérieur.

# **Annexes du chapitre 1**

# Annexe 1

## Cinématique du système dissocié

### 1.1 Energie cinétique et moment cinétique du système dissocié

Dans cette section, on se propose de séparer les contributions de la translation et de la rotation de  $M_{n-1}$  dans l'énergie cinétique et le moment cinétique du système dissocié  $M_{n-1} + M$ . Ce calcul est présenté pour bien fixer les idées, préciser quelques notations et introduire la particule fictive liée à la translation. Il ne prétend n'être ni complet, ni rigoureux (surtout parce qu'il ne traite pas de la séparation de la vibration avec le reste du mouvement). Ce sujet a d'ailleurs été largement traité en physique moléculaire (cf. par exemple [71]). En fait, pour simplifier le problème, on suppose que les atomes de l'agrégat fils sont en position d'équilibre par rapport à la vibration. Pour tenir compte de cette dernière, on peut ajouter à la fin du calcul un terme *ad hoc* de vibration à l'énergie cinétique. On admet, par ailleurs, qu'il n'y a pas de contribution de la vibration au moment cinétique. On considère  $n$  particules ponctuelles  $A_i$  de masse  $m$ .  $A_n$  est le monomère éjecté  $M$ . Les  $n - 1$  autres points forment l'agrégat  $M_{n-1}$ . On note  $G$  le centre de masse de ces  $n$  points :

$$\sum_{i=1}^n \overrightarrow{GA_i} = \vec{0} \quad (33)$$

On se place dans le référentiel du centre de masse  $G$ . Soit  $\vec{v}_i$  la vitesse de  $A_i$  :

$$\vec{v}_i = \frac{d\overrightarrow{GA_i}}{dt}$$

On note  $e_c^i$  l'énergie cinétique de  $A_i$  ainsi que  $\vec{j}_i$  son moment cinétique, tous les deux calculés dans le référentiel du centre de masse :

$$e_c^i = \frac{1}{2} m v_i^2$$

$$\vec{j}_i = \overrightarrow{GA_i} \times m \vec{v}_i$$

On se propose de calculer l'énergie cinétique des  $n$  points dans le référentiel du centre de masse  $G$  :

$$E_c = \sum_{i=1}^n e_c^i$$

ainsi que leur moment cinétique :

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^n \vec{j}_i$$

Pour la rotation, on assimile l'agrégat fils  $M_{n-1}$  à une sphère de centre  $H$ , de rayon  $R_{n-1}$ , de moment cinétique  $\vec{J}_{n-1}$ , de moment d'inertie  $I_{n-1}$ <sup>23</sup>. On suppose qu'à chaque instant,  $H$  est le centre de masse des  $n - 1$  points formant l'agrégat fils :

$$\sum_{i=1}^{n-1} \vec{HA}_i = \vec{0} \quad (34)$$

On a :

$$\vec{GA}_i = \vec{GH} + \vec{HA}_i$$

On note  $\vec{v}_H$  la vitesse de  $H$ . On dérive par rapport au temps :

$$\vec{v}_i = \vec{v}_H + \vec{w}_i$$

avec

$$\vec{w}_i = \frac{d\vec{HA}_i}{dt}$$

$\vec{v}_H$  caractérise le mouvement de translation de l'agrégat, les  $\vec{w}_i$  la rotation autour de  $H$ . On dérive par rapport au temps l'équation 33 :

$$m \vec{v}_n + \sum_{i=1}^{n-1} m (\vec{v}_H + \vec{w}_i) = \vec{0}$$

$$m \vec{v}_n + (n - 1) m \vec{v}_H + \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{n-1} \vec{HA}_i = \vec{0}$$

D'après l'équation 34 :

$$m \vec{v}_n + (n - 1) m \vec{v}_H = \vec{0} \quad (35)$$

On considère maintenant l'expression du moment cinétique total où l'on introduit le point  $H$  :

$$\vec{J} = \vec{j}_n + \sum_{i=1}^{n-1} \left( \vec{HA}_i \times m \frac{d\vec{HA}_i}{dt} + \vec{GH} \times m \frac{d\vec{GH}}{dt} + \vec{GH} \times m \frac{d\vec{HA}_i}{dt} + \vec{HA}_i \times m \frac{d\vec{GH}}{dt} \right)$$

D'après l'équation 34 :

$$\vec{J} = \vec{j}_n + \vec{GH} \times (n - 1) m \frac{d\vec{GH}}{dt} + \sum_{i=1}^{n-1} \vec{HA}_i \times m \frac{d\vec{HA}_i}{dt}$$

Les deux premiers termes correspondent au moment cinétique de translation. Le dernier terme correspond au moment cinétique de rotation de l'agrégat. Cette contribution est

<sup>23</sup>  $I_{n-1} = \frac{2}{5}(n - 1)mR_{n-1}^2$

égale à  $\vec{J}_{n-1}$  :

$$\vec{J}_{n-1} = \sum_{i=1}^{n-1} \vec{H}\vec{A}_i \times m \frac{d\vec{H}\vec{A}_i}{dt}$$

On considère maintenant l'énergie cinétique totale :

$$E_c = \frac{1}{2}mv_n^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{2}m(v_H^2 + w_i^2 + 2\vec{v}_H \cdot \vec{w}_i)$$

D'après l'équation 34 dérivée par rapport au temps, le terme croisé est nul :

$$E_c = \frac{1}{2}mv_n^2 + \frac{1}{2}(n-1)mv_H^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{2}mw_i^2$$

Là aussi, les deux premiers termes correspondent à la translation, et le dernier à la rotation. En faisant l'hypothèse que l'agrégat est une sphère, on doit admettre que :

$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{2}mw_i^2 = \frac{\vec{J}_{n-1}^2}{2I_{n-1}}$$

On introduit la particule fictive  $A$  associée au système formé de  $A_n$  (de masse  $m$ ) et de  $H$  (de masse  $(n-1)m$ ). La différence des équations 33 et 34

$$\vec{G}\vec{A}_n + (n-1)\vec{G}\vec{H} = \vec{0}$$

montre que  $G$  est le centre de masse de ce système. Par définition de la particule fictive [72] :

$$\vec{G}\vec{A} = \vec{H}\vec{A}_n \quad (36)$$

Sa masse est égale à

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} &= \frac{1}{m} + \frac{1}{(n-1)m} \\ \mu &= \frac{n-1}{n}m \end{aligned}$$

On note  $\vec{v}$  sa vitesse. Son énergie cinétique est alors égale à :

$$e_c = \frac{1}{2}\mu v^2$$

et son moment cinétique à :

$$\vec{j} = \vec{G}\vec{A} \times \mu \vec{v}$$

Finalement, on obtient par un calcul classique :

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \vec{G}\vec{A} \times \mu \vec{v} + \vec{J}_{n-1} \\ E_c &= \frac{1}{2}\mu v^2 + \frac{\vec{J}_{n-1}^2}{2I_{n-1}} \end{aligned}$$

Moment cinétique et énergie cinétique comportent un terme de translation et un terme de rotation.

## 1.2 Quelques formules de cinématique du système dissocié

Comme  $G$  est le barycentre du système formé de  $A_n$  (de masse  $m$ ) et de  $H$  (de masse  $(n-1)m$ ) et  $A$  est la particule fictive de ce même système (équation 36) :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{GH} &= -\frac{1}{n}\overrightarrow{GA} \\ \overrightarrow{GA_n} &= \frac{n-1}{n}\overrightarrow{GA}\end{aligned}$$

Par dérivation par rapport au temps, on obtient :

$$\begin{aligned}\vec{v}_H &= -\frac{1}{n}\vec{v} \\ \vec{v}_n &= \frac{n-1}{n}\vec{v}\end{aligned}$$

On note  $\varepsilon_t$  l'énergie cinétique de translation. En utilisant l'équation 35 ou en partant des relations précédentes, on montre que les vitesses du centre  $H$  de l'agrégat et du monomère  $A_n$  vérifient :

$$\begin{aligned}v_H &= \sqrt{\frac{2\varepsilon_t}{m}} \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \\ v_n &= \sqrt{\frac{2\varepsilon_t}{m}} \sqrt{\frac{n-1}{n}}\end{aligned}$$

Les énergies cinétiques vérifient :

$$\begin{aligned}E_c(H) &= \frac{\varepsilon_t}{n} \\ E_c(A_n) &= \frac{n-1}{n}\varepsilon_t\end{aligned}$$

## Annexe 2

### Densités d'états

#### 2.1 Densité d'états de vibrations harmoniques

On considère  $s$  oscillateurs harmoniques de fréquence propre  $\nu_0$  dont l'énergie totale est  $E$ . On note  $p = \frac{E}{h\nu_0}$ . On suppose que  $p$  est entier, ce qui revient à dire que  $E \gg h\nu_0$ . Calculons d'abord le nombre de façons de placer  $p$  billes identiques (quanta) dans  $s$  boîtes numérotées (oscillateurs). Le calcul est tiré de [73]. Notons  $u_i$  le nombre de billes dans la boîte  $i$  ( $i$  varie de 1 à  $s$ ) :

$$\sum_{i=1}^s u_i = p$$

On pose :  $v_i = u_i + 1$ . Donc :

$$\sum_{i=1}^s v_i = p + s$$

On définit :

$$w_n = \sum_{i=1}^n v_i$$

Les  $w_n$  sont des entiers tels que :

$$0 < w_1 < \dots < w_{n-1} < w_n < w_{n+1} < \dots < w_s = p + s$$

Le nombre de manières de placer  $p$  billes identiques parmi  $s$  boîtes numérotées est égal au nombre de manières de placer les  $w_n$  numérotées de 1 à  $s-1$  parmi les  $p+s-1$  valeurs possibles. Ce nombre vaut :

$$C_{p+s-1}^{s-1} = \frac{(p+1) \cdots (p+s-1)}{(s-1)!}$$

On a donc :

$$\rho(E) \cdot h\nu_0 = \frac{\left(\frac{E}{h\nu_0} + 1\right) \cdots \left(\frac{E}{h\nu_0} + s - 1\right)}{(s-1)!}$$

Alors :

$$\rho(E) = \frac{(E + h\nu_0) \cdots (E + (s-1) \cdot h\nu_0)}{(h\nu_0)^s (s-1)!}$$

Comme  $E \gg h\nu_0$ ,

$$\rho(E) = \frac{E^{s-1}}{(h\nu_0)^s (s-1)!}$$

## 2.2 Densités d'états de translation

On s'intéresse à la densité d'états quantiques d'une particule unique sans structure forcée de se déplacer dans une boîte (3D), sur une surface (2D) ou sur un segment (1D). On donne ici les grandes étapes du calcul à 3D (détaillé dans [13]). On calcule la densité d'états pour une particule de masse  $m$  enfermée dans un cube d'arête  $L$  et de volume  $V = L^3$ . On peut prendre comme fonctions d'ondes stationnaires les ondes planes d'impulsion  $\hbar \vec{k}$  :

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Ces fonctions correspondent à une énergie cinétique de translation  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . On impose des conditions aux limites périodiques (sur les parois de la boîte) à la fonction d'onde de la particule, ce qui provoque la quantification de  $\vec{k}$  :

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (l_x \vec{e}_x + l_y \vec{e}_y + l_z \vec{e}_z)$$

où  $l_x, l_y$  et  $l_z$  sont des entiers relatifs. La densité d'états dans l'espace des vecteurs d'onde est donc égale à  $\frac{V}{8\pi^3}$ . Les vecteurs  $\vec{k}$  correspondant à une énergie  $E$  (à  $dE$  près) ont leur extrémité dans la coquille sphérique comprise entre la sphère de rayon  $k$  et celle de rayon  $k + dk$ , coquille de volume  $4\pi k^2 dk$ . Donc :

$$\frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = \rho(E) dE$$

On en tire la densité d'états dans une boîte à trois dimensions :

$$\rho(E) = \frac{V\sqrt{2}}{2\pi^2 \hbar^3} m^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

Les densités d'états de translation pour une, deux et trois dimensions sont données dans le tableau ci-dessous.

	densité d'états de translation
une dimension	$\frac{L}{\sqrt{2\pi\hbar}} m^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{E}}$
deux dimensions	$\frac{S}{2\pi\hbar^2} m$
trois dimensions	$\frac{V\sqrt{2}}{2\pi^2\hbar^3} m^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$

## 2.3 Densités d'états de rotation

On considère une sphère homogène susceptible de tourner autour d'un axe passant par son centre. L'hamiltonien associé à un tel mouvement est :

$$H = \frac{\vec{J}^2}{2I}$$

avec  $\vec{J}$  moment cinétique et  $I$  moment d'inertie. La quantification (cf. complément  $C_{VI}$  de [74]) donne des énergies de la forme :

$$E(J) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$$

avec  $J$  entier naturel. Le niveau d'énergie  $E(J)$  a une dégénérescence égale à  $2J+1$ . La densité d'états correspondante est égale à :

$$\rho(E) = \frac{1}{2} \frac{(2(J+1)+1) + (2J+1)}{E(J+1) - E(J)}$$

soit

$$\rho(E) = \frac{2I}{\hbar^2}$$

densité d'états constante par rapport à l'énergie.

## Annexe 3

# Modèle de Parneix-Bréchignac

Cette section présente des calculs originaux concernant le modèle de Parneix-Bréchignac. La distribution d'énergie cinétique totale est exprimée en fonction de la densité d'états de vibration. La limite harmonique du modèle donne lieu à des formules analytiques (distributions et valeurs moyennes de l'énergie cinétique totale, de rotation et de translation).

### 3.1 Distribution d'énergie cinétique totale

Le point de départ est la densité de probabilité (équation 17 page 24). La probabilité d'obtenir l'énergie cinétique de rotation entre  $\varepsilon_r^{n-1}$  et  $\varepsilon_r^{n-1} + d\varepsilon_r^{n-1}$  et l'énergie cinétique de translation entre  $\varepsilon_t$  et  $\varepsilon_t + d\varepsilon_t$  est :

$$d^2P(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t) = \frac{1}{C_{PB}} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1}) (\varepsilon_t - K_n \cdot \varepsilon_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_r^{n-1} d\varepsilon_t$$

avec  $C_{PB}$  constante de normalisation. On effectue le changement de variables suivant :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_t + \varepsilon_r^{n-1} \\ \beta &= \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1} \end{aligned}$$

c'est à dire

$$\begin{aligned} \varepsilon_t &= \frac{\varepsilon + \beta}{2} \\ \varepsilon_r^{n-1} &= \frac{\varepsilon - \beta}{2} \end{aligned}$$

Le changement de variables est représenté sur la figure 51. Le jacobien associé au changement de variables est

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial \varepsilon_t}{\partial \varepsilon} & \frac{\partial \varepsilon_t}{\partial \beta} \\ \frac{\partial \varepsilon_r^{n-1}}{\partial \varepsilon} & \frac{\partial \varepsilon_r^{n-1}}{\partial \beta} \end{vmatrix}$$

On a alors la relation suivante entre éléments différentiels :

$$d\varepsilon_t d\varepsilon_r^{n-1} = |J| d\varepsilon d\beta$$

après calcul :

$$d\varepsilon_t d\varepsilon_r^{n-1} = \frac{1}{2} d\varepsilon d\beta$$

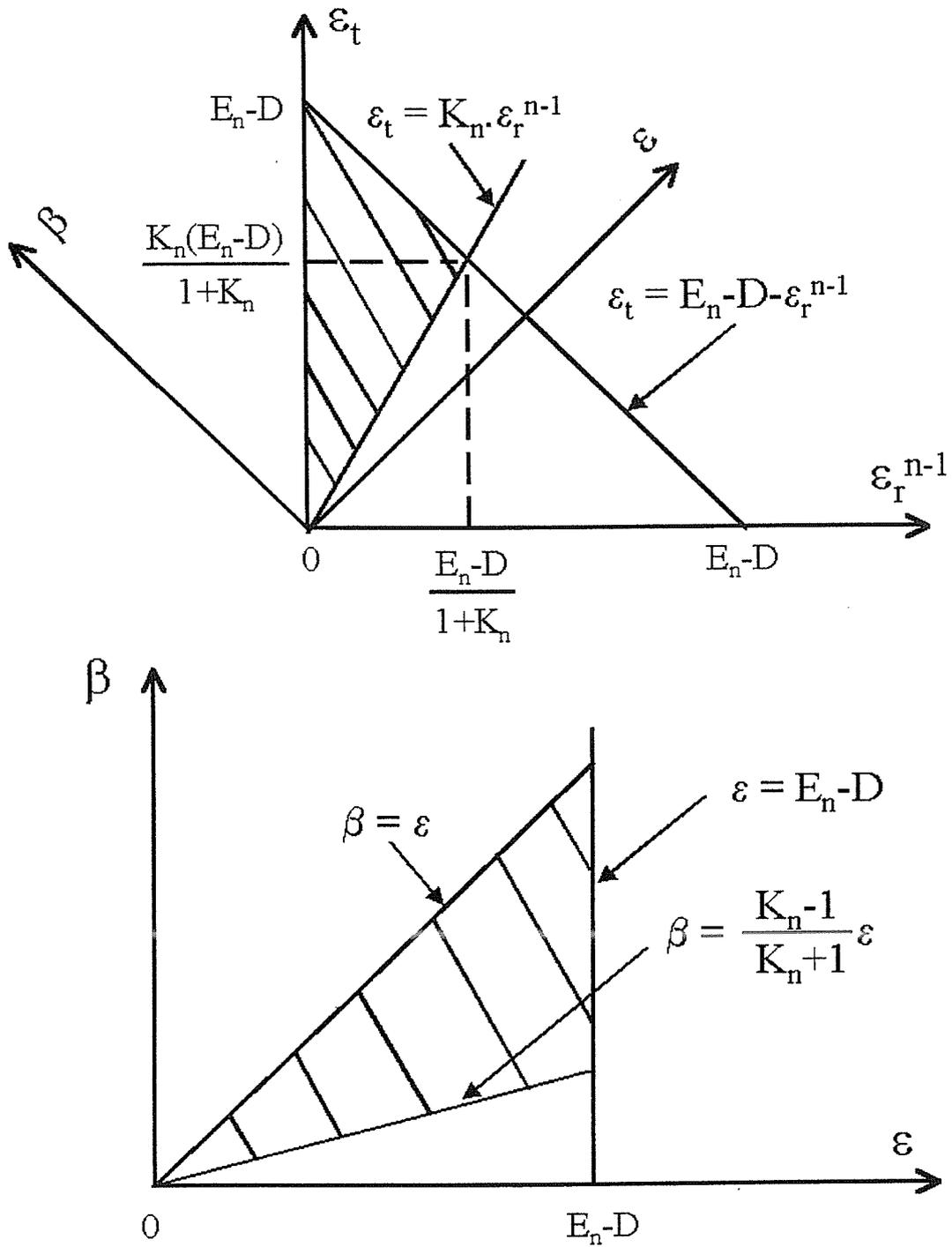


Figure 51: Changement de variables  $(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t) \rightarrow (\varepsilon; \beta)$ . La zone hachurée correspond aux valeurs possibles pour les énergies cinétiques.

La probabilité d'obtenir l'énergie cinétique totale entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$  et  $\beta$  entre  $\beta$  et  $\beta + d\beta$  est

$$d^2 P(\varepsilon, \beta) = \frac{1}{C} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon) \left( \frac{\varepsilon + \beta}{2} - K_n \frac{\varepsilon - \beta}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon d\beta$$

avec  $C$  constante de normalisation. Donc :

$$d^2 P(\varepsilon, \beta) = \frac{\sqrt{2}}{C} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon) ((1 - K_n)\varepsilon + (1 + K_n)\beta)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon d\beta$$

Les domaines de variations de  $\varepsilon$  et  $\beta$  sont représentées sur la figure 51. Pour obtenir la distribution d'énergie cinétique totale, il faut intégrer sur  $\beta$ . La probabilité d'obtenir l'énergie cinétique totale entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$  est égale à :

$$dP(\varepsilon) = \frac{1}{C} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon) d\varepsilon \int_{\frac{K_n-1}{K_n+1}\varepsilon}^{\varepsilon} ((1 - K_n)\varepsilon + (1 + K_n)\beta)^{-\frac{1}{2}} d\beta$$

Après intégration :

$$dP(\varepsilon) = \frac{1}{C_{PB}^\varepsilon} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (37)$$

avec

$$C_{PB}^\varepsilon = \int_0^{E_n-D} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (38)$$

La distribution d'énergie cinétique totale (rotation + translation) est

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{C_{PB}^\varepsilon} \omega_v^{n-1} (E_n - D - \varepsilon) \sqrt{\varepsilon}$$

## 3.2 Limite harmonique

Dans cette section, on utilise les variables sans dimensions :

$$\begin{aligned} \alpha_t &= \frac{\varepsilon_t}{E_n - D} \\ \alpha_r^{n-1} &= \frac{\varepsilon_r^{n-1}}{E_n - D} \\ \alpha &= \frac{\varepsilon}{E_n - D} \end{aligned}$$

### 3.2.1 Energie cinétique totale

Dans le cas de vibrations harmoniques, on obtient d'après les équations 37 et 38 :

$$dP(\alpha) = \frac{1}{C_{PB}^\alpha} (1 - \alpha)^{3n-10} \sqrt{\alpha} d\alpha$$

avec

$$C_{PB}^\alpha = \int_0^1 (1 - \alpha)^{3n-10} \sqrt{\alpha} d\alpha$$

Cette dernière intégrale se calcule par parties :

$$C_{PB}^\alpha = \frac{(3n-10)!}{\frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdots (3n-10 + \frac{3}{2})}$$

La valeur moyenne de  $\alpha$  est égale à :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{C_{PB}^\alpha} \int_0^1 (1-\alpha)^{3n-10} \alpha^{\frac{3}{2}} d\alpha$$

ce qui donne après une intégration par parties :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{C_{PB}^\alpha} \frac{(3n-10)!}{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} \cdots (3n-10 + \frac{5}{2})}$$

soit plus simplement :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\frac{3}{2}}{3n-10 + \frac{5}{2}}$$

ou encore :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{3}{6n-15}$$

### 3.2.2 Energie cinétique de rotation

La densité de probabilité non normalisée, fonction de  $\varepsilon_t$  et de  $\varepsilon_r^{n-1}$ , s'écrit

$$d^2 P(\varepsilon_r^{n-1}, \varepsilon_t) = (E_n - D - \varepsilon_t - \varepsilon_r^{n-1})^{3n-10} (\varepsilon_t - K_n \cdot \varepsilon_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_r^{n-1} d\varepsilon_t$$

En fonction des variables sans dimensions  $\alpha_t$  et  $\alpha_r^{n-1}$ , elle devient

$$d^2 P(\alpha_r^{n-1}, \alpha_t) = (1 - \alpha_t - \alpha_r^{n-1})^{3n-10} (\alpha_t - K_n \cdot \alpha_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}} d\alpha_r^{n-1} d\alpha_t$$

La distribution (non normalisée) d'énergie cinétique de rotation est obtenue par intégration sur  $\alpha_t$

$$f(\alpha_r^{n-1}) = \int_{K_n \alpha_r^{n-1}}^{1-\alpha_r^{n-1}} (1 - \alpha_t - \alpha_r^{n-1})^{3n-10} (\alpha_t - K_n \cdot \alpha_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}} d\alpha_t$$

avec  $\alpha_r^{n-1} \in \left[0; \frac{1}{K_n + 1}\right]$ .

L'intégration est faite par parties

$$f(\alpha_r^{n-1}) = \frac{(3n-10)!}{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdots (3n-10 + \frac{1}{2})} (1 - (K_n + 1) \alpha_r^{n-1})^{3n-10 + \frac{1}{2}}$$

La distribution normalisée d'énergie cinétique de rotation est égale à

$$f(\alpha_r^{n-1}) = \left(3n - 10 + \frac{3}{2}\right) (K_n + 1) (1 - (K_n + 1) \alpha_r^{n-1})^{3n-10 + \frac{1}{2}}$$

avec  $\alpha_r^{n-1} \in \left[0; \frac{1}{K_n + 1}\right]$ .

Une intégration par parties permet de calculer la valeur moyenne de l'énergie cinétique de rotation :

$$\langle \alpha_r^{n-1} \rangle = \frac{2}{6n-15} \frac{1}{1+K_n}$$

La distribution et la valeur moyenne de l'énergie cinétique de rotation dépendent explicitement du facteur  $K_n$ .

### 3.2.3 Energie cinétique de translation

La distribution d'énergie cinétique de translation s'obtient par intégration sur  $\alpha_r^{n-1}$  de la densité de probabilité :

$$f(\alpha_t) = \int_0^{\alpha_{\max}} (1 - \alpha_t - \alpha_r^{n-1})^{3n-10} (\alpha_t - K_n \cdot \alpha_r^{n-1})^{-\frac{1}{2}} d\alpha_r^{n-1}$$

$\alpha_{\max}$  est définie de la façon suivante :

$$\text{Pour } \alpha_t \in \left[ 0; \frac{K_n}{K_n+1} \right], \alpha_{\max} = \frac{\alpha_t}{K_n}$$

$$\text{Pour } \alpha_t \in \left[ \frac{K_n}{K_n+1}; 1 \right], \alpha_{\max} = 1 - \alpha_t$$

On obtient comme distribution normalisée d'énergie cinétique de translation :

Pour  $\alpha_t \in [0; 1]$ ,

$$f(\alpha_t) = (1 + K_n) \sum_{j=0}^{3n-10} (-1)^j \frac{\left(\frac{3}{2} + j\right) \cdot \left(\frac{5}{2} + j\right) \cdots \left(\frac{3}{2} + 3n - 10\right)}{K_n^{j+1} \cdot (3n - 10 - j)!} (1 - \alpha_t)^{3n-10-j} \alpha_t^{j+\frac{1}{2}} + g(\alpha_t)$$

$$\text{Pour } \alpha_t \in \left[ 0; \frac{K_n}{K_n+1} \right], g(\alpha_t) = 0$$

$$\text{Pour } \alpha_t \in \left[ \frac{K_n}{K_n+1}; 1 \right],$$

$$g(\alpha_t) = (-1)^{3n-9} (1 + K_n) \left( 3n - 10 + \frac{3}{2} \right) \frac{(\alpha_t (1 + K_n) - K_n)^{3n-10+\frac{1}{2}}}{K_n^{3n-9}}$$

La valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation est égale à

$$\langle \alpha_t \rangle = \frac{1}{6n-15} \frac{1+3K_n}{1+K_n}$$

La distribution et la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation dépendent explicitement du facteur  $K_n$ .

# Annexe 4

## Modèle de l'équipartition de l'énergie

### 4.1 Description canonique : théorème de l'équipartition de l'énergie

Soit un système décrit par l'hamiltonien  $H(p, q)$  en contact avec un thermostat qui lui impose sa température  $T$  ( $\beta = \frac{1}{kT}$ ). Le système est décrit par les  $s$  coordonnées généralisées  $q_i$  et les  $s$  impulsions généralisées  $p_i$ . On appelle terme quadratique un terme de l'hamiltonien de la forme  $ax^2$  où  $x$  est l'une des  $2s$  variables (coordonnée ou impulsion), cette variable n'intervenant nulle part ailleurs dans l'hamiltonien, et  $a$  un coefficient qui peut dépendre des  $2s - 1$  autres variables<sup>24</sup>. On considère une partie de l'hamiltonien formée de  $j$  termes quadratiques. On note  $E_j$  l'énergie totale correspondant à la partie de l'hamiltonien sélectionnée. La probabilité d'obtenir  $E_j$  (à  $dE_j$  près) est :

$$W_j(E_j) dE_j = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{j}{2}\right)} (\beta E_j)^{\frac{j-2}{2}} e^{-\beta E_j} \beta dE_j$$

où la fonction  $\Gamma$  est le facteur de normalisation.

La valeur moyenne de  $E_j$  est égale à :

$$\langle E_j \rangle = \frac{j}{2} kT$$

$\Gamma$ , le facteur de normalisation, est la fonction Gamma définie par :  $\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$  [75]. Pour les facteurs qui nous intéressent [75] :

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

Si  $j$  est pair,

$$\Gamma\left(\frac{j}{2}\right) = \left(\frac{j-2}{2}\right)!$$

Si  $j$  est impair et différent de 1,

$$\Gamma\left(\frac{j}{2}\right) = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (j-2) 2^{\frac{1-j}{2}} \sqrt{\pi}$$

<sup>24</sup> exemples de termes quadratiques :  $\frac{P_x^2}{2\mu}$ ,  $\frac{(J_{n-1}^z)^2}{2I_{n-1}}$ ,  $\frac{1}{2} m_0 \omega_0 x_i^2$

## 4.2 Description canonique : démonstration du théorème de l'équipartition de l'énergie

Le théorème de l'équipartition de l'énergie est énoncé et démontré pour ce qui concerne les valeurs moyennes par [13]. Voir aussi [76] pour les distributions d'énergie. La démonstration qui suit suppose que  $a$  est une constante. [13] calcule les valeurs moyennes lorsque  $a$  n'est pas une constante et correspond aux conditions énoncées dans le théorème ci-dessus. On démontre ce théorème par récurrence.

### 4.2.1 Démonstration : cas $j = 1$

L'hamiltonien s'écrit alors :

$$H(p, q) = aq_1^2 + h(p, q)$$

$q_1$  n'intervenant pas dans  $h(p, q)$  et  $a$  étant une constante. La probabilité d'être dans le volume

$$dV = dq_1 dq_2 \cdots dq_{s-1} dq_s dp_1 dp_2 \cdots dp_{s-1} dp_s$$

au voisinage du point

$$(q_1, q_2, \dots, q_{s-1}, q_s, p_1, p_2, \dots, p_{s-1}, p_s)$$

dans l'espace des phases est égale à

$$\frac{1}{C} e^{-\beta H(q_i, p_i)} dV$$

avec

$$C = \int e^{-\beta H(q_i, p_i)} dV$$

La probabilité d'obtenir  $q_1$  à  $dq_1$  près s'obtient par intégration sur les  $2s-1$  autres variables.

On la note  $w_1(q_1)dq_1$  :

$$w_1(q_1)dq_1 = D e^{-\beta a q_1^2} dq_1$$

avec

$$D = \frac{\int e^{-\beta h(q_i, p_i)} dq_2 \cdots dq_{s-1} dq_s dp_1 dp_2 \cdots dp_{s-1} dp_s}{\int e^{-\beta H(q_i, p_i)} dq_1 dq_2 \cdots dq_{s-1} dq_s dp_1 dp_2 \cdots dp_{s-1} dp_s}$$

Comme  $q_1$  n'intervient pas dans  $h(q_i, p_i)$ ,  $D$  s'écrit :

$$D = \frac{\int e^{-\beta h(q_i, p_i)} dq_2 \cdots dq_{s-1} dq_s dp_1 dp_2 \cdots dp_{s-1} dp_s}{\int e^{-\beta h(q_i, p_i)} dq_2 \cdots dq_{s-1} dq_s dp_1 dp_2 \cdots dp_{s-1} dp_s \int e^{-\beta a q_1^2} dq_1}$$

Donc :

$$w_1(q_1)dq_1 = \frac{e^{-\beta a q_1^2}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a q_1^2} dq_1} dq_1$$

On a :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a q_1^2} dq_1 = \sqrt{\frac{\pi}{\beta a}}$$

Donc :

$$w_1(q_1) dq_1 = \sqrt{\frac{\beta a}{\pi}} e^{-\beta a q_1^2} dq_1$$

On pose  $E_1 = a q_1^2$ . La probabilité d'obtenir l'énergie  $E_1$  (à  $dE_1$  près) est égale à :

$$W_1(E_1) dE_1 = 2 \sqrt{\frac{\beta a}{\pi}} e^{-\beta E_1} d\left(\sqrt{\frac{E_1}{a}}\right)$$

Le facteur 2 vient du fait qu'à une valeur de  $E_1$  correspond deux valeurs de  $q_1$ , l'une positive, l'autre négative. Finalement :

$$W_1(E_1) dE_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\beta} e^{-\beta E_1} dE_1$$

qui correspond au résultat annoncé.

#### 4.2.2 Démonstration : passage de $j$ à $j + 1$

On considère dans l'hamiltonien un terme formé de  $j$  termes et un autre formé d'un seul terme. La probabilité que l'énergie correspondant au premier sous-hamiltonien soit égale à  $E_j$  (à  $dE_j$  près) et que l'énergie correspondant au deuxième sous-hamiltonien soit égale à  $E_1$  (à  $dE_1$  près) est :

$$d^2 P = W_j(E_j) dE_j W_1(E_1) dE_1$$

soit

$$d^2 P = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{j}{2}\right)} (\beta E_1)^{-\frac{1}{2}} (\beta E_j)^{\frac{j-2}{2}} e^{-\beta(E_1+E_j)} \beta^2 dE_1 dE_j$$

On effectue le changement de variables suivant :

$$\begin{aligned} E_{j+1} &= E_j + E_1 \\ F &= E_j - E_1 \end{aligned}$$

On a alors :

$$dE_j dE_1 = \begin{vmatrix} \frac{\partial E_j}{\partial E_{j+1}} & \frac{\partial E_j}{\partial F} \\ \frac{\partial E_1}{\partial E_{j+1}} & \frac{\partial E_1}{\partial F} \end{vmatrix} dE_{j+1} dF$$

soit, en valeur absolue :

$$dE_j dE_1 = \frac{1}{2} dE_{j+1} dF$$

On suppose que les énergies  $E_j$  et  $E_1$  sont positives. En représentant le changement de variables graphiquement (comme sur la figure 51 page 168), on remarque que  $F$  varie de  $-E_{j+1}$  à  $+E_{j+1}$ .

C'est la distribution de  $E_{j+1}$  qui nous intéresse. Nous allons donc intégrer sur  $F$ .

$$W_{j+1}(E_{j+1}) dE_{j+1} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{j}{2}\right)} e^{-\beta E_{j+1}} \beta dE_{j+1} \int_{-E_{j+1}}^{+E_{j+1}} \left(\beta \frac{E_{j+1} - F}{2}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\beta \frac{E_{j+1} + F}{2}\right)^{\frac{j-2}{2}} \frac{\beta dF}{2}$$

On pose :

$$t = \frac{1 + \frac{F}{E_{j+1}}}{2}$$

On a alors :

$$dt = \frac{dF}{2E_{j+1}}$$

et :

$$W_{j+1}(E_{j+1}) dE_{j+1} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{j}{2}\right)} e^{-\beta E_{j+1}} (\beta E_{j+1})^{\frac{(j+1)-2}{2}} dE_{j+1} \int_0^1 (1-t)^{-\frac{1}{2}} t^{\frac{j-2}{2}} dt$$

Par définition, la fonction bêta  $B(m; n)$  est égale à [75] :

$$B(m; n) = \int_0^1 t^{m-1} (1-t)^{n-1} dt$$

On a donc :

$$B\left(\frac{j}{2}; \frac{1}{2}\right) = \int_0^1 t^{\frac{j}{2}-1} (1-t)^{\frac{1}{2}-1} dt$$

La fonction bêta vérifie la propriété [75] :

$$B(m; n) = \frac{\Gamma(m) \Gamma(n)}{\Gamma(m+n)}$$

Donc on trouve le résultat recherché :

$$W_{j+1}(E_{j+1}) dE_{j+1} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{j+1}{2}\right)} e^{-\beta E_{j+1}} (\beta E_{j+1})^{\frac{(j+1)-2}{2}} \beta dE_{j+1}$$

#### 4.2.3 Calcul de la valeur moyenne de la distribution

Il reste à calculer la valeur moyenne de :

$$W_j(E_j) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{j}{2}\right)} e^{-\beta E_j} (\beta E_j)^{\frac{j-2}{2}} \beta$$

qui est, par définition, égale à :

$$\langle E_j \rangle = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{j}{2}\right)} \cdot \int_0^{+\infty} e^{-\beta E_j} (\beta E_j)^{\frac{j-2}{2}} \beta E_j dE_j$$

On pose  $x = \beta E_j$  :

$$\langle E_j \rangle = \frac{kT}{\Gamma\left(\frac{j}{2}\right)} \int_0^{+\infty} e^{-x} x^{\frac{j}{2}} dx$$

D'après la définition de la fonction Gamma [75] :

$$\langle E_j \rangle = \frac{kT}{\Gamma\left(\frac{j}{2}\right)} \Gamma\left(\frac{j}{2} + 1\right)$$

La fonction Gamma vérifie [75] :

$$\Gamma(x + 1) = x\Gamma(x)$$

Par conséquent :

$$\langle E_j \rangle = \frac{j}{2} kT$$

### 4.3 Description microcanonique

On décrit le passage des distributions canoniques aux distributions microcanoniques, qui se présentent en fait comme un rapport de distributions canoniques.

L'état du système est décrit par un point de coordonnées

$$(q_1, q_2, \dots, q_{s-1}, q_s, p_1, p_2, \dots, p_{s-1}, p_s)$$

dans l'espace des phases que ce soit en canonique ou en microcanonique.

En canonique, si le système est en contact avec un thermostat de température  $T$ , la probabilité que ses coordonnées généralisées soient égales à  $q_1, q_2, \dots, q_{s-1}, q_s$  à  $dq_1, dq_2, \dots, dq_{s-1}, dq_s$  près et ses impulsions généralisées soient égales à  $p_1, p_2, \dots, p_{s-1}, p_s$  à  $dp_1, dp_2, \dots, dp_{s-1}, dp_s$  près est égale à :

$$\frac{1}{C_{can}} e^{-\beta H(q_i, p_i)} dV$$

avec

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

et

$$dV = dq_1 dq_2 \cdots dq_{s-1} dq_s dp_1 dp_2 \cdots dp_{s-1} dp_s$$

et

$$C_{can} = \int_V e^{-\beta H(q_i, p_i)} dV$$

cette dernière intégrale étant calculée sur le volume  $V$  de l'espace des phases, sans contrainte particulière sur l'énergie totale du système.

En microcanonique, tous les états accessibles au système sont équiprobables. L'énergie du système étant fixée à  $E_s$ , cette même probabilité est donc égale à

$$\frac{1}{C_{micro}} dV$$

avec

$$C_{micro} = \int_{V(E_s)} dV$$

cette dernière intégrale étant calculée sur le volume  $V(E_s)$  de l'espace des phases où l'énergie totale est égale à  $E_s$ . On remarque que  $V(E_s)$  est un sous ensemble de  $V$ .

Cherchons une distribution concernant un exemple concret. Ensuite, nous généraliserons à toutes les distributions.

On considère le système dissocié  $M_{n-1} + M$  dont les vibrations sont harmoniques. Son hamiltonien est égal à

$$H = \frac{P_x^2}{2\mu} + \frac{P_y^2}{2\mu} + \frac{P_z^2}{2\mu} + \frac{(J_{n-1}^x)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^y)^2}{2I_{n-1}} + \frac{(J_{n-1}^z)^2}{2I_{n-1}} + \sum_{i=1}^{3n-9} \left( \frac{P_i^2}{2m_0} + \frac{1}{2} m_0 \omega_0^2 x_i^2 \right)$$

En canonique, la probabilité d'avoir l'énergie cinétique totale égale à  $\varepsilon$  (à  $d\varepsilon$  près) avec une énergie totale égale à  $E_s$  est égale à

$$\frac{1}{C_{can}} \int_{V(E_s; \varepsilon)} e^{-\beta H(q_i, p_i)} dV$$

avec  $V(E_s; \varepsilon)$  le volume de l'espace des phases correspondant. Bien entendu,  $V(E_s; \varepsilon) \subset V(E_s)$ . Normalisons cette probabilité canonique par celle pour le système d'avoir l'énergie  $E_s$  (sans contraintes sur  $\varepsilon$ ). L'équation précédente devient

$$\frac{\frac{1}{C_{can}} \int_{V(E_s; \varepsilon)} e^{-\beta H(q_i, p_i)} dV}{\frac{1}{C_{can}} \int_{V(E_s)} e^{-\beta H(q_i, p_i)} dV} = \frac{\int_{V(E_s; \varepsilon)} e^{-\beta H(q_i, p_i)} dV}{\int_{V(E_s)} e^{-\beta H(q_i, p_i)} dV}$$

Tant dans  $V(E_s; \varepsilon)$  que dans  $V(E_s)$ , tous les états ont pour énergie totale  $E_s$ . Donc  $e^{-\beta H(q_i, p_i)}$  est une constante (égale d'ailleurs à  $e^{-\beta E_s}$ ). On obtient donc :

$$\frac{\int_{V(E_s; \varepsilon)} dV}{\int_{V(E_s)} dV}$$

qui n'est rien d'autre que la probabilité en microcanonique pour un système d'énergie  $E_s$  d'avoir une énergie cinétique totale égale à  $\varepsilon$  (à  $d\varepsilon$  près). C'est la distribution d'énergie cinétique totale microcaconique.

La distribution d'énergie cinétique totale microcanonique est donc donnée par le quotient des grandeurs canoniques (définies dans l'énoncé du théorème de l'équipartition de l'énergie)

$$\frac{W_6(\varepsilon) W_{2(3n-9)}(E_s - \varepsilon)}{W_{2(3n-6)}(E_s)}$$

soit

$$\frac{(3n-7)(3n-8)(3n-9)}{2} \frac{\varepsilon^2}{E_s^3} \left(1 - \frac{\varepsilon}{E_s}\right)^{3n-10}$$

De manière générale, soit un système microcanonique d'énergie totale  $E_s$ . Son hamiltonien est formé de  $J$  termes quadratiques. La distribution de l'énergie  $E_j$  correspondant à  $j$  termes quadratiques est égale à

$$\frac{1}{B\left(\frac{J-j}{2}; \frac{j}{2}\right)} \frac{1}{E_s^{\frac{j}{2}}} E_j^{\frac{j-2}{2}} \left(1 - \frac{E_j}{E_s}\right)^{\frac{J-j-2}{2}}$$

Le facteur de normalisation  $B$  est la fonction bêta [75] :

$$B(m; n) = \int_0^1 t^{m-1} (1-t)^{n-1} dt$$

La fonction bêta peut être définie à partir de la fonction gamma [75] :

$$B(m; n) = \frac{\Gamma(m) \cdot \Gamma(n)}{\Gamma(m+n)}$$

On montre que la valeur moyenne de cette distribution est égale à

$$\langle E_j \rangle = \frac{B\left(\frac{J-j}{2}; \frac{j}{2} + 1\right)}{B\left(\frac{J-j}{2}; \frac{j}{2}\right)} \cdot E_s$$

En utilisant les propriétés de la fonction gamma [75], on trouve que

$$\langle E_j \rangle = \frac{j}{J} \cdot E_s$$

## **Annexes des chapitres 2 et 3**

## Annexe 5

# Relation univoque entre instant d'évaporation et énergie interne

Nous nous plaçons dans le cadre de l'ensemble en évaporation. De la sorte, nous considérons que les agrégats sont formés par des cascades d'évaporations initiées à  $t = 0$  par une interaction avec l'extérieur (dans notre cas, le laser d'ionisation) :

$$X_N^+ \longrightarrow X_{N-1}^+ \longrightarrow \dots \longrightarrow X_{n+1}^+ \longrightarrow X_n^+ \longrightarrow X_{n-1}^+$$

Cette annexe se propose de calculer la distribution d'énergie interne des agrégats  $X_n^+$  résultant de cette chaîne qui évaporent à l'instant  $t = t_0$  arbitraire. Nous allons montrer que cette distribution admet pour maximum l'énergie interne  $E_n^{evap}$  qui vérifie la relation :

$$t_0 = \tau_n(E_n^{evap})$$

La durée de vie des agrégats  $X_n^+$  d'énergie interne  $E_n^{evap}$  est égale à  $t_0$ . De plus, si  $\tau_n(E_n)$  varie rapidement avec  $E_n$  au voisinage de  $E_n^{evap}$ , la distribution d'énergie se confond avec un delta en  $E_n^{evap}$ . Dans ces conditions, il existe une relation univoque entre instant d'évaporation et énergie interne.

Ce résultat nous est utile pour déterminer l'énergie interne des agrégats subissant l'évaporation unimoléculaire (cf. section 3 du chapitre 2 page 66) et pour estimer la distribution d'énergie interne des agrégats à la sortie de la zone d'accélération du montage expérimental, avant leur interaction avec le laser de chauffage (cf. section 4 du chapitre 3 page 92).

Les agrégats  $X_n^+$  sont formés par des cascades d'évaporations et on étudie leur propre évaporation :

$$X_N^+ \longrightarrow X_{N-1}^+ \longrightarrow \dots \longrightarrow X_{n+1}^+ \longrightarrow X_n^+ \longrightarrow X_{n-1}^+$$

A l'aide d'une formule donnant la durée de vie (comme celle de Weisskopf), on montre que, dans de telles cascades, la durée de la dernière étape ( $X_n^+ \longrightarrow X_{n-1}^+$ ) est beaucoup plus longue que la durée cumulée des précédentes. Ceci permet de considérer que les agrégats  $X_n^+$  qui évaporent à l'instant  $t = t_0$  existent déjà à  $t = 0$ .

Nous cherchons la distribution d'énergie interne des agrégats  $X_n^+$  qui évaporent à l'instant  $t = t_0$ . Le nombre d'agrégats  $N_n(t, E_n)$  d'énergie interne  $E_n$  à l'instant  $t$  vérifie l'équation différentielle :

$$\frac{d}{dt} N_n(t, E_n) = -\frac{1}{\tau_n(E_n)} N_n(t, E_n)$$

Pour une énergie interne  $E_n$  donnée,

$$N_n(t, E_n) = N_n(t=0, E_n) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n(E_n)}\right)$$

avec  $N_n(t=0, E_n)$  le nombre d'agrégats  $X_n^+$  à  $t=0$ . Le nombre d'agrégats, d'énergie interne donnée  $E_n$ , qui évaporent entre  $t=t_0$  et  $t=t_0+dt_0$  est égal à :

$$N_n(t_0, E_n) - N_n(t_0+dt_0, E_n) = \frac{N_n(t=0, E_n)}{\tau_n(E_n)} \exp\left(-\frac{t_0}{\tau_n(E_n)}\right) dt_0$$

La distribution  $f_n$  en énergie interne  $E_n$  des agrégats  $X_n^+$  qui évaporent à  $t=t_0$  est égale à :

$$f_n(E_n) = \frac{N_n(t=0, E_n)}{\tau_n(E_n)} \exp\left(-\frac{t_0}{\tau_n(E_n)}\right)$$

Si  $N_n(t=0, E_n)$  varie peu avec  $E_n$ , le maximum de  $f_n(E_n)$  est atteint pour l'énergie interne  $E_n^{evap}$  qui vérifie la relation :

$$t_0 = \tau_n(E_n^{evap})$$

Normalisée par rapport à son maximum, la distribution d'énergie interne vérifie :

$$\frac{N_n(t=0, E_n)}{N_n(t=0, E_n^{evap})} \frac{\tau_n(E_n^{evap})}{\tau_n(E_n)} \exp\left(-\frac{\tau_n(E_n^{evap})}{\tau_n(E_n)}\right)$$

Comme la distribution  $N_n(t=0, E_n)$  varie peu avec  $E_n$ , nous pouvons simplifier l'expression de la distribution d'énergie interne des agrégats  $X_n^+$  évaporant à  $t=t_0$  :

$$\frac{\tau_n(E_n^{evap})}{\tau_n(E_n)} \exp\left(-\frac{\tau_n(E_n^{evap})}{\tau_n(E_n)}\right)$$

On retrouve la fonction :

$$xe^{-x}$$

avec

$$x = \frac{\tau_n(E_n^{evap})}{\tau_n(E_n)}$$

Dans les cas étudiés, les formules des modèles statistiques prévoient pour une faible variation de l'énergie interne (typiquement quelques pour cent) une variation d'au moins un ordre de grandeur de la durée de vie. La distribution d'énergie interne des agrégats évaporant à  $t=t_0$  est donc une distribution très piquée autour de  $E_n^{evap}$ . On peut alors avec une très bonne approximation supposer que les agrégats de taille  $n$  évaporant à l'instant  $t=t_0$  ont tous pour énergie interne  $E_n^{evap}$  qui vérifie la relation :

$$t_0 = \tau_n(E_n^{evap})$$

## Annexe 6

# Détermination des énergies de dissociation à partir d'expériences de photoévaporation

Cette annexe se propose de décrire les grandes lignes de la méthode suivie par Jérôme Leygnier pour obtenir les énergies de dissociation d'agrégats de strontium de tailles comprises entre 4 et 21 à partir d'expériences de photoévaporation [31]. Cette méthode se caractérise par l'utilisation d'un modèle dynamique décrivant les évaporations séquentielles suivant l'absorption du photon du laser de chauffage. L'intérêt de présenter ce travail est double. D'une part, la démarche suivie est proche des méthodes utilisées dans cette thèse pour calculer l'énergie cinétique libérée par photoévaporation (chapitre 3) et l'énergie déposée par une collision de transfert de charge (chapitre 4). D'autre part, nous utilisons les énergies de dissociation ainsi déterminées dans le modèle décrit dans le chapitre 3. La configuration expérimentale utilisée est celle décrite dans la section 1 du chapitre 3 (page 80) avec un laser de chauffage  $h\nu = 2,33$  eV. Nous mesurons ainsi le nombre moyen d'atomes perdus par photoévaporation (cf. figure 23 page 83). Cette grandeur expérimentale permet la détermination des énergies de dissociation de la façon suivante.

La distribution d'énergie interne des agrégats avant chauffage laser est déterminée à l'aide d'une méthode inspirée par l'ensemble en évaporation (similaire à celle décrite dans la section 4 du chapitre 3, page 92). Le chauffage laser est assimilé à une simple translation de la distribution. Les agrégats sont ensuite laissés libres d'évaporer pendant une durée déterminée par le montage expérimental<sup>25</sup>, plusieurs évaporations pouvant avoir lieu en cascade en fonction de l'énergie interne initiale. La comparaison à l'expérience s'effectue par le biais des nombres moyens d'atomes photoévaporés, les énergies de dissociation étant les seuls paramètres ajustables de ce modèle.

Les modèles statistiques choisis pour décrire l'évaporation sont le modèle cinétique paramétré (cf. section 2 du chapitre 4 page 114) ou le modèle de Weisskopf (cf. section 3 du chapitre 1 page 13) qui donnent tous les deux les mêmes résultats. Les énergies de dissociation issues de cette modélisation de l'expérience sont représentées sur la figure 52 et dans le tableau ci-dessous.

<sup>25</sup> Cette durée correspond au trajet entre le laser de chauffage et la plaque électrostatique qui le suit immédiatement. Elle est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-7}$  s.

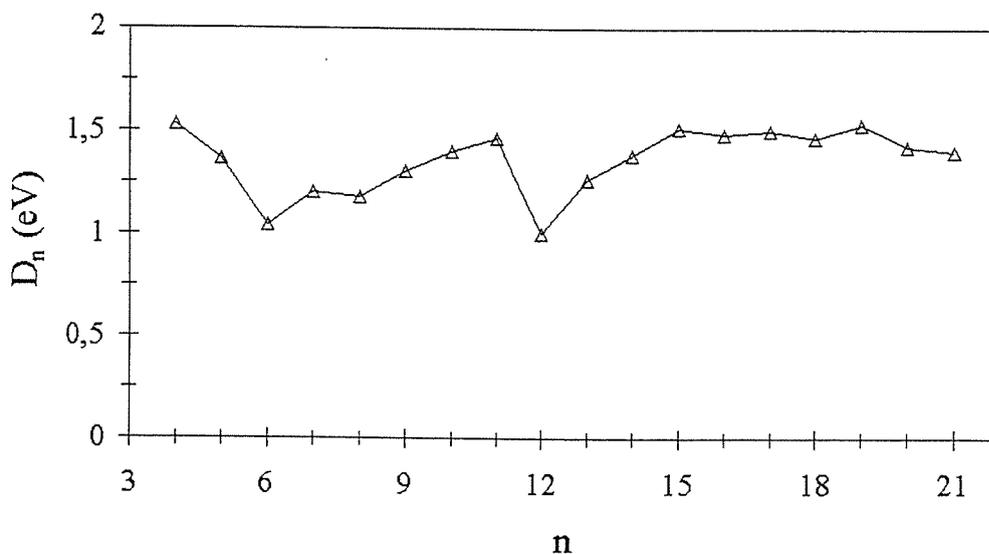


Figure 52: énergies de dissociation  $D_n$  des agrégats de strontium  $Sr_n^+$  en fonction de leur taille  $n$ . Ces énergies de dissociation ont été déterminées à partir d'expériences de photoévaporation dans le cadre d'un modèle dynamique d'évaporation.

$n$	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$D_n$ (eV)	1,53	1,36	1,04	1,20	1,18	1,30	1,40	1,46	1,00
$n$	13	14	15	16	17	18	19	20	21
$D_n$ (eV)	1,26	1,38	1,51	1,48	1,50	1,46	1,53	1,42	1,40

Les énergies de dissociation ainsi déterminées varient entre 1,00 et 1,53 eV. Elles rendent compte de la stabilité des agrégats. Ainsi,  $Sr_{12}^+$  a une énergie de dissociation particulièrement faible (1,00 eV) : sur les spectres de masse, son pic est de faible intensité (cf. le premier spectre de la figure 25 page 86). La taille immédiatement inférieure  $Sr_{11}^+$  présente une grande stabilité dont rend compte son énergie de dissociation plutôt élevée (1,46 eV).

Nous pouvons également nous intéresser au nombre moyen d'atomes perdus par photoévaporation (cf. figure 23 page 83). Nous allons expliquer pourquoi la faible stabilité de  $Sr_{12}^+$  explique le maximum de ce nombre moyen pour  $n = 14$  et pourquoi la grande stabilité de  $Sr_{11}^+$  est à l'origine du minimum observé pour  $n = 12$ .

Dans le premier cas, les agrégats  $Sr_{14}^+$  subissent deux étapes d'évaporations successives. Les agrégats  $Sr_{12}^+$  les plus chauds peuvent à leur tour évaporer à cause de la faible stabilité de cet agrégat. Il est ainsi possible d'obtenir un nombre moyen de fragments supérieur à 2.

Dans le second cas, les agrégats  $Sr_{10}^+$  issus de  $Sr_{11}^+$  sont produits avec une faible énergie interne à cause de la valeur relativement élevée de l'énergie de dissociation de  $Sr_{11}^+$ . Ainsi, une grande proportion des agrégats  $Sr_{10}^+$  (les plus froids) ne peuvent évaporer pendant la fenêtre de temps expérimentale.

## Annexe 7

# Calcul de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation

Nous détaillons dans cette annexe le calcul de l'énergie cinétique moyenne libérée par photoévaporation  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  à partir des distributions d'énergie cinétique moyenne libérée par chacune des étapes de la chaîne d'évaporations. Dans ce calcul, le signal des fragments correspondant à une évaporation donnée à énergie interne donnée est assimilé à une gaussienne. Nous faisons l'hypothèse qu'en sommant l'ensemble de ces contributions élémentaires, nous trouvons une gaussienne. Cette hypothèse demande à être vérifiée et l'a été numériquement sur les cas étudiés. Dans un premier temps, nous calculons l'énergie cinétique moyenne  $\langle \varepsilon_t(k) \rangle$  associée au signal des fragments neutres issus d'une cascade d'évaporations à énergie interne initiale donnée. Dans un second temps, nous sommons l'ensemble des contributions de chacune des cascades pour obtenir l'énergie cinétique moyenne  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  libérée par photoévaporation qui est directement comparable aux mesures.

Dans ce modèle, nous avons tenu compte de la distribution d'énergie interne de la façon suivante. Nous avons divisé la distribution d'énergie interne  $[E_n^{\min} + h\nu; E_n^{\max} + h\nu]$  de l'agrégat parent (après chauffage) en  $l$  intervalles, le centre de chaque intervalle étant noté  $E_n^k$  ( $k = 1, 2, \dots, l$ ). Les agrégats parents d'énergie interne  $E_n^k$  donnent lieu à une cascade de  $p(k)$  évaporations, le nombre d'étapes dépendant a priori de l'énergie  $E_n^k$ .

Considérons une cascade d'évaporations initiée par un agrégat d'énergie interne donnée égale à  $E_n^k$  :

$$Sr_n^+(E_n^k) \longrightarrow Sr_{n-p(k)}^+(E_{n-p(k)}^k) + p(k) Sr$$

dont la  $i^{\text{ème}}$  étape est :

$$Sr_{n-i+1}^+(E_{n-i+1}^k) \longrightarrow Sr_{n-i}^+(E_{n-i}^k) + Sr$$

Nous allons raisonner, dans un souci de simplification, comme si le pic d'agrégats parents était ajusté par une seule gaussienne. Le raisonnement est tout à fait semblable lorsqu'on utilise trois gaussiennes de la façon décrite dans les chapitres 2 et 3. Soit  $l_I$  la largeur à mi-hauteur de la gaussienne d'agrégats parents. Le signal de fragments neutres de la  $i^{\text{ème}}$  étape de la cascade initiée par les agrégats  $Sr_n^+$  d'énergie interne  $E_n^k$  est une

gaussienne de largeur  $l_i(k)$  et de surface  $S_i(k)$ . Son expression analytique est la suivante :

$$G_i^k(t) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{S_i(k)}{l_i(k)} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{l_i^2(k)} (t_0 - t)^2\right)$$

L'énergie cinétique moyenne  $\langle \varepsilon_t^i(k) \rangle$  libérée par cette étape est liée aux largeurs  $l_I$  et  $l_i(k)$  par la relation :

$$\langle \varepsilon_t^i(k) \rangle = \frac{3}{8 \ln 2} (l_i^2(k) - l_I^2) \frac{V_I^4}{d^2} \frac{n - i + 1}{n - i} \frac{m}{2}$$

avec  $V_I$  la vitesse des agrégats parents dans le référentiel du laboratoire et  $m$  masse du monomère.  $d$  est la distance entre le lieu de l'évaporation et le détecteur. Nous négligeons dans la suite le carré de la largeur de la gaussienne d'agrégats parents par rapport à celui de la gaussienne de fragments neutres :

$$l_i^2(k) \gg l_I^2$$

Nous en déduisons que :

$$\langle \varepsilon_t^i(k) \rangle = \frac{3}{8 \ln 2} l_i^2(k) \frac{V_I^4}{d^2} \frac{n - i + 1}{n - i} \frac{m}{2} \quad (39)$$

Nous admettons que le signal généré par l'ensemble des fragments neutres de cette cascade est également une gaussienne, notée  $G^k$ . Par définition :

$$G^k = \sum_{i=1}^{p(k)} G_i^k \quad (40)$$

Soient  $l(k)$  et  $S(k)$  la largeur et la surface de cette gaussienne. Son expression analytique est alors :

$$G^k(t) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{S(k)}{l(k)} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{l^2(k)} (t_0 - t)^2\right)$$

A la largeur de cette gaussienne, nous pouvons faire correspondre une énergie cinétique moyenne libérée  $\langle \varepsilon_t(k) \rangle$  définie par :

$$\langle \varepsilon_t(k) \rangle = \frac{3}{8 \ln 2} l^2(k) \frac{V_I^4}{d^2} \frac{n}{n - 1} \frac{m}{2} \quad (41)$$

Nous tirons de la relation 40 définissant  $G_k$  que :

$$S(k) = \sum_{i=1}^{p(k)} S_i(k)$$

En sachant que chaque étape produit le même nombre de fragments neutres, nous en déduisons que quel que soit  $i$  :

$$S_i(k) = \frac{S(k)}{p(k)} \quad (42)$$

D'après la relation 40, l'intensité de la gaussienne  $G_k$  est égale à la somme des intensités des gaussiennes  $G_k^i$  :

$$G^k(t_0) = \sum_{i=1}^{p(k)} G_i^k(t_0)$$

soit

$$\frac{S(k)}{l(k)} = \sum_{i=1}^{p(k)} \frac{S_i(k)}{l_i(k)}$$

En tenant compte de l'équation 42, nous trouvons que :

$$\frac{1}{l(k)} = \frac{1}{p(k)} \sum_{i=1}^{p(k)} \frac{1}{l_i(k)}$$

D'après les relations 39 et 41, cette dernière équation s'écrit sous la forme :

$$\frac{1}{\sqrt{\langle \varepsilon_t(k) \rangle}} = \frac{1}{p(k)} \sum_{i=1}^{p(k)} \frac{1}{\sqrt{\langle \varepsilon_t^i(k) \rangle}} \sqrt{\frac{(n-i+1)(n-1)}{(n-i)n}}$$

Le facteur en  $n$  étant très proche de 1, nous pouvons écrire plus simplement :

$$\frac{1}{\sqrt{\langle \varepsilon_t(k) \rangle}} = \frac{1}{p(k)} \sum_{i=1}^{p(k)} \frac{1}{\sqrt{\langle \varepsilon_t^i(k) \rangle}}$$

La somme des contributions dues à chacune des cascades s'effectue de la façon suivante.

Nous admettons que le signal global de photoévaporation est gaussien. Cette hypothèse est bien vérifiée expérimentalement. Soient  $G$  cette gaussienne et  $l$  sa largeur. Nous avons la relation :

$$G = \sum_{i=1}^l G^k$$

Nous associons à la largeur  $l$  de la gaussienne  $G$  l'énergie cinétique moyenne libérée par photoévaporation définie par la relation :

$$\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle = \frac{3}{8 \ln 2} l^2 \frac{V_I^4}{d^2} \frac{n}{n-1} \frac{m}{2}$$

Par un raisonnement analogue au précédent, nous montrons que l'énergie cinétique moyenne  $\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle$  libérée par photoévaporation vérifie la relation :

$$\frac{1}{\sqrt{\langle \varepsilon_t^{photo} \rangle}} = \frac{1}{\sum_{k=1}^l p(k)} \sum_{k=1}^l \frac{p(k)}{\sqrt{\langle \varepsilon_t(k) \rangle}}$$

Remarquons que cette relation est obtenue en tenant compte du fait que la distribution d'énergie interne de  $Sr_n^+$  après chauffage est rectangulaire. En effet, de cette façon, n'importe quelle évaporation de n'importe quelle cascade génère le même nombre de

fragments neutres. Ainsi, une cascade donnée a un poids proportionnel à son nombre d'étapes.

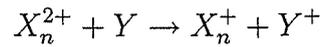
## **Annexes du chapitre 4**

# Annexe 8

## Description de l'échange de charge

### 8.1 Forme du terme d'échange de charge dans les équations différentielles

On considère un faisceau d'agrégats  $X_n^{2+}$  de vitesse  $v$  qui entre en collision avec une vapeur d'atomes  $Y$  placée dans une cellule de longueur  $l_3$ . La densité volumique de cibles est  $n_c$ . L'échange de charge se fait selon



A ce phénomène, est associée une section efficace  $\sigma$ . On note  $N(x)$  le nombre d'agrégats à l'abscisse  $x$  de la cellule. Le nombre d'agrégats ayant effectué un échange de charge entre  $x$  et  $x + dx$  est

$$N(x) - N(x + dx) = n_c \sigma N(x) dx$$

si l'on fait l'hypothèse que l'échange de charge est le seul processus possible. Si l'on fait intervenir le temps au lieu de l'abscisse,

$$N(t) - N(t + dt) = n_c \sigma N(t) v dt$$

avec

$$t = \frac{x}{v}$$

On en tire l'équation différentielle

$$\frac{dN}{dt} = -k_{ec} N$$

avec

$$k_{ec} = n_c \sigma v$$

L'échange de charge est ainsi décrit dans les équations différentielles par des termes de la forme

$$k_{ec} N$$

avec une probabilité d'échange de charge par unité de temps  $k_{ec}$  qui ne dépend pas de l'énergie interne des agrégats (contrairement à l'évaporation).

## 8.2 Détermination expérimentale de la probabilité d'échange de charge par unité de temps

On se propose de voir comment on peut déterminer  $k_{ec}$  à partir des données expérimentales. On considère maintenant un faisceau d'agrégats doublement chargés  $X_n^{2+}$ ,  $X_{n-1}^{2+}$  et  $X_{n-2}^{2+}$ . On admet que ces trois agrégats ont la même section efficace d'échange de charge et donc la même probabilité par unité de temps d'échange de charge. On note  $N^{2+}(t)$  et  $N^+(t)$  le nombre total d'agrégats doublement et simplement chargés. La seule façon pour un agrégat de changer d'état de charge est l'échange de charge.  $N^+(t)$  et  $N^{2+}(t)$  vérifient donc le système d'équations différentielles

$$\begin{aligned}\frac{dN^{2+}}{dt} &= -k_{ec}N^{2+} \\ \frac{dN^+}{dt} &= k_{ec}N^{2+}\end{aligned}$$

L'échange de charge se fait dans la cellule de longueur  $l_3$ . On exprime les nombres d'agrégats simplement et doublement chargés  $N^+$  et  $N^{2+}$  à la sortie de la cellule en fonction du nombre d'agrégats doublement chargés  $N_0^{2+}$  à l'entrée

$$\begin{aligned}N^{2+} &= N_0^{2+} \exp\left(-k_{ec} \frac{l_3}{v}\right) \\ N^+ &= N_0^{2+} \left(1 - \exp\left(-k_{ec} \frac{l_3}{v}\right)\right)\end{aligned}$$

On en tire

$$\frac{N^{2+}}{N^{2+} + N^+} = \exp\left(-k_{ec} \frac{l_3}{v}\right)$$

soit

$$k_{ec} = -\frac{v}{l_3} \ln \left( \frac{N^{2+}}{N^{2+} + N^+} \right)$$

La quantité  $\frac{N^{2+}}{N^{2+} + N^+}$  peut être tirée des spectres expérimentaux. On peut donc déterminer  $k_{ec}$  de manière expérimentale sans connaître ni la section efficace absolue d'échange de charge, ni le nombre de cibles.

# Annexe 9

## Modèle d'évolution des distributions d'énergie interne

### 9.1 Evaporation seule : solutions analytiques des équations différentielles

Dans cette section, on se propose de résoudre analytiquement le cas simple exposé dans la section 3 du chapitre 4, page 117. Le problème se ramène à un système de trois équations différentielles linéaires du premier ordre couplées à second membre :

$$\begin{aligned} \frac{dN_n^{2+}}{dt}(t, E) + k_n(E) \cdot N_n^{2+}(t, E) &= 0 \\ \frac{dN_{n-1}^{2+}}{dt}(t, E) + k_{n-1}(E) \cdot N_{n-1}^{2+}(t, E) &= k_n^1(E + D_n^1) \cdot N_n^{2+}(t, E + D_n^1) \\ \frac{dN_{n-2}^{2+}}{dt}(t, E) + k_{n-2}(E) \cdot N_{n-2}^{2+}(t, E) &= k_n^2(E + D_n^2) \cdot N_n^{2+}(t, E + D_n^2) \\ &\quad + k_{n-1}^1(E + D_{n-1}^1) \cdot N_{n-1}^{2+}(t, E + D_{n-1}^1) \end{aligned}$$

avec les conditions initiales

$$\begin{aligned} N_n^{2+}(0, E) &= f(E) \\ N_{n-1}^{2+}(0, E) &= 0 \\ N_{n-2}^{2+}(0, E) &= 0 \end{aligned}$$

On montre, par exemple par la méthode de la variation de la constante, que les solutions sont

$$\begin{aligned} N_n^{2+}(t, E) &= f(E) \cdot F_0(k_n(E), t) \\ N_{n-1}^{2+}(t, E) &= f(E + D_n^1) \cdot k_n^1(E + D_n^1) \cdot F_1(k_n(E + D_n^1), k_{n-1}(E), t) \\ N_{n-2}^{2+}(t, E) &= f(E + D_n^2) \cdot k_n^2(E + D_n^2) \cdot F_1(k_n(E + D_n^2), k_{n-2}(E), t) \\ &\quad + f(E + D_n^1 + D_{n-1}^1) \cdot k_n^1(E + D_{n-1}^1 + D_n^1) \cdot k_{n-1}^1(E + D_{n-1}^1) \\ &\quad \cdot F_2(k_n(E + D_n^1 + D_{n-1}^1), k_{n-1}(E + D_{n-1}^1), k_{n-2}(E), t) \end{aligned}$$

avec

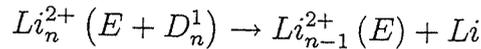
$$F_0(a, t) = e^{-at}$$

$$F_1(a, b, t) = \frac{F_0(a, t) - F_0(b, t)}{b - a}$$

$$F_2(a, b, c, t) = \frac{F_1(a, c, t) - F_1(b, c, t)}{b - a}$$

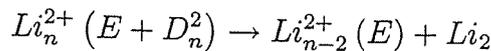
On fait quelques commentaires sur ces solutions pour introduire la méthode de résolution générale présentée dans la section suivante et appliquée au cas plus complexe où il y a de l'évaporation et de l'échange de charge. Celle-ci n'est pas une résolution mathématique des équations différentielles en jeu, mais une méthode commode pour retrouver les solutions sans les démontrer.

Dans ce problème, il y a un seul agrégat présent à  $t = 0$  : l'agrégat  $Li_n^{2+}$ . C'est l'agrégat source dont la distribution est  $f(E)$ . Pour former  $Li_{n-1}^{2+}$ , il existe un seul processus constitué d'une étape

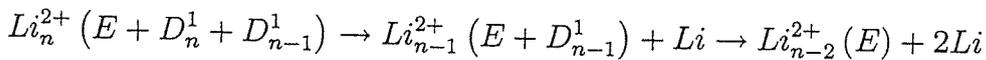


C'est pourquoi,  $N_{n-1}^{2+}(t, E)$  est formé d'un seul terme. Ce terme est proportionnel à  $f(E + D_n^1)$  car ce sont les agrégats sources  $Li_n^{2+}$  d'énergie  $E + D_n^1$  qui donnent les agrégats  $Li_{n-1}^{2+}$  d'énergie  $E$ . Il est proportionnel à  $F_1(a, b, t)$  qui est caractéristique des processus en une étape.  $a$  et  $b$  prennent les valeurs des probabilités par unité de temps de disparition (tous processus confondus, incluant éventuellement l'échange de charge) des deux agrégats reliés par le processus. Enfin, ce terme est proportionnel à  $k_n^1(E + D_n^1)$  qui est la probabilité par unité de temps associée au processus en une étape en question.

Pour former  $Li_{n-2}^{2+}$ , il existe deux processus, l'un en une étape



l'autre en deux étapes



Le premier processus donne le terme

$$f(E + D_n^2) \cdot k_n^2(E + D_n^2) \cdot F_1(k_n(E + D_n^2), k_{n-2}(E), t)$$

Le deuxième processus donne le terme

$$f(E + D_{n-1}^1 + D_n^1) \cdot k_n^1(E + D_{n-1}^1 + D_n^1) \cdot k_{n-1}^1(E + D_{n-1}^1) \cdot F_2(k_n(E + D_{n-1}^1 + D_n^1), k_{n-1}(E + D_{n-1}^1), k_{n-2}(E), t)$$

$f(E + D_n^1 + D_{n-1}^1)$  caractérise les agrégats  $Li_n^{2+}$  à l'origine du processus.  $k_n^1(E + D_{n-1}^1 + D_n^1)$  et  $k_{n-1}^1(E + D_{n-1}^1)$  sont les constantes de temps associées aux deux réactions formant le processus.  $F_2(a, b, c, t)$  est caractéristique des processus en deux étapes,  $a, b$  et  $c$  étant les probabilités totales d'évaporation des agrégats intervenant dans le processus.

Considérons, pour terminer,  $Li_n^{2+}$ . Lorsque l'agrégat est susceptible de seulement disparaître, aucun processus ne permettant sa formation, il y a un seul terme de la forme

$$f(E) \cdot F_0(k_n(E), t)$$

qui est juste une exponentielle décroissante.

## 9.2 Mesure de l'énergie transférée : principe de résolution des équations différentielles

Le principe de résolution est le suivant. On écrit, pour chacune des étapes décrites dans la section 4 page 120, un système d'équations différentielles linéaires du premier ordre couplées à second membre décrivant les processus physiques mis en jeu (évaporation et éventuellement échange de charge). On obtient des solutions analytiques semblables à celles décrites ci-dessus. Pour une étape donnée, les conditions initiales sont les distributions finales de l'étape précédente. Dans ces conditions, les distributions d'énergie interne au niveau de l'analyse en masse présentent une forme analytique complexe. C'est pourquoi, nous avons écrit un programme Fortran dans lequel figurent explicitement les solutions analytiques de chacune des étapes. Les distributions finales d'énergie interne sont calculées numériquement par appels successifs des solutions de chacune des étapes. Pour chaque étape, on peut représenter l'ensemble des processus mis en jeu pour former un agrégat donné sous forme d'un schéma. On va expliciter, dans la suite, des schémas correspondant à la troisième étape (cellule à collision) se déroulant entre les instants  $t_2$  et  $t_3$ . Dans un premier temps, on étudie la formation de  $Li_n^+$ . L'équation différentielle régissant la variation de distribution d'énergie de  $Li_n^+$  s'écrit

$$\frac{dN_n^+}{dt}(t, E) = -k_n(E) \cdot N_n^+(t, E) + k_{ec} \cdot N_n^{2+}(t, E - \Delta E)$$

D'après cette équation différentielle, la distribution  $N_n^+$  dépend de  $N_n^{2+}$  qui est régi par l'équation différentielle

$$\frac{dN_n^{2+}}{dt}(t, E) = -k_n(E) \cdot N_n^{2+}(t, E) - k_{ec} \cdot N_n^{2+}(t, E)$$

Les agrégats  $Li_n^+$  d'énergie interne  $E$  ("agrégat final") proviennent des agrégats  $Li_n^{2+}$  d'énergie interne  $E - \Delta E$  ("agrégat source"). Ceci se fait par le biais de l'échange de charge donc par un processus en une étape. La solution concernant  $Li_n^+$  s'écrit

$$N_n^+(t_3, E) = N_n^{2+}(t_2, E - \Delta E) \cdot k_{ec} \cdot F_1(k_n(E - \Delta E) + k_{ec}, k_n(E), t_3 - t_2)$$

$N_n^{2+}(t_2, E)$  est la solution de l'étape précédente pour  $Li_n^{2+}$ . On peut regrouper tous les éléments nécessaires à l'écriture de la solution concernant  $Li_n^+$  dans un schéma.

$$k_n (E - \Delta E) + k_{ec} [Li_n^{2+}] \xrightarrow{k_{ec}} \boxed{Li_n^+} k_n (E)$$

L'agrégat source est entre crochets. L'agrégat final est encadré. On fait également figurer les probabilités par unité de temps de disparition et de transition.  $Li_n^+$  est formé par un processus en une étape.

La situation est plus complexe pour  $Li_{n-1}^+$ , puisqu'il y a un processus en une étape et deux processus en deux étapes.

$$\begin{array}{ccc} k_n (E - \Delta E + D_n^1) + k_{ec} [Li_n^{2+}] & \xrightarrow{k_{ec}} & Li_n^+ k_n (E + D_n^1) \\ k_n^1 (E - \Delta E + D_n^1) & \downarrow & \downarrow k_n^1 (E + D_n^1) \\ k_{n-1} (E - \Delta E) + k_{ec} [Li_{n-1}^{2+}] & \xrightarrow{k_{ec}} & \boxed{Li_{n-1}^+} k_{n-1} (E) \end{array}$$

La formation de  $Li_{n-2}^+$  peut être réalisée de nombreuses façons.

$$\begin{array}{ccc} k_n (E - \Delta E + D_{n-1}^1 + D_n^1) + k_{ec} [Li_n^{2+}] & \xrightarrow{k_{ec}} & Li_n^+ k_n (E + D_{n-1}^1 + D_n^1) \\ k_n^1 (E - \Delta E + D_{n-1}^1 + D_n^1) & \downarrow & \downarrow k_n^1 (E + D_{n-1}^1 + D_n^1) \\ k_{n-1} (E - \Delta E + D_{n-1}^1) + k_{ec} [Li_{n-1}^{2+}] & \xrightarrow{k_{ec}} & Li_{n-1}^+ k_{n-1} (E + D_{n-1}^1) \\ k_{n-1}^1 (E - \Delta E + D_{n-1}^1) & \downarrow & \downarrow k_{n-1}^1 (E + D_{n-1}^1) \\ k_{n-2} (E - \Delta E) + k_{ec} [Li_{n-2}^{2+}] & \xrightarrow{k_{ec}} & \boxed{Li_{n-2}^+} k_{n-2} (E) \\ k_n^2 (E - \Delta E + D_n^2) & \uparrow & \uparrow k_n^2 (E + D_n^2) \\ k_n (E - \Delta E + D_n^2) + k_{ec} [Li_n^{2+}] & \xrightarrow{k_{ec}} & Li_n^+ k_n (E + D_n^2) \end{array}$$

On dénombre, pour la formation de  $Li_{n-2}^+$ , un processus en une étape, quatre processus en deux étapes et trois processus en trois étapes. Les processus en trois étapes ont pour fonction caractéristique

$$F_3 (a, b, c, d, t) = \frac{F_2 (a, c, d, t) - F_2 (b, c, d, t)}{b - a}$$



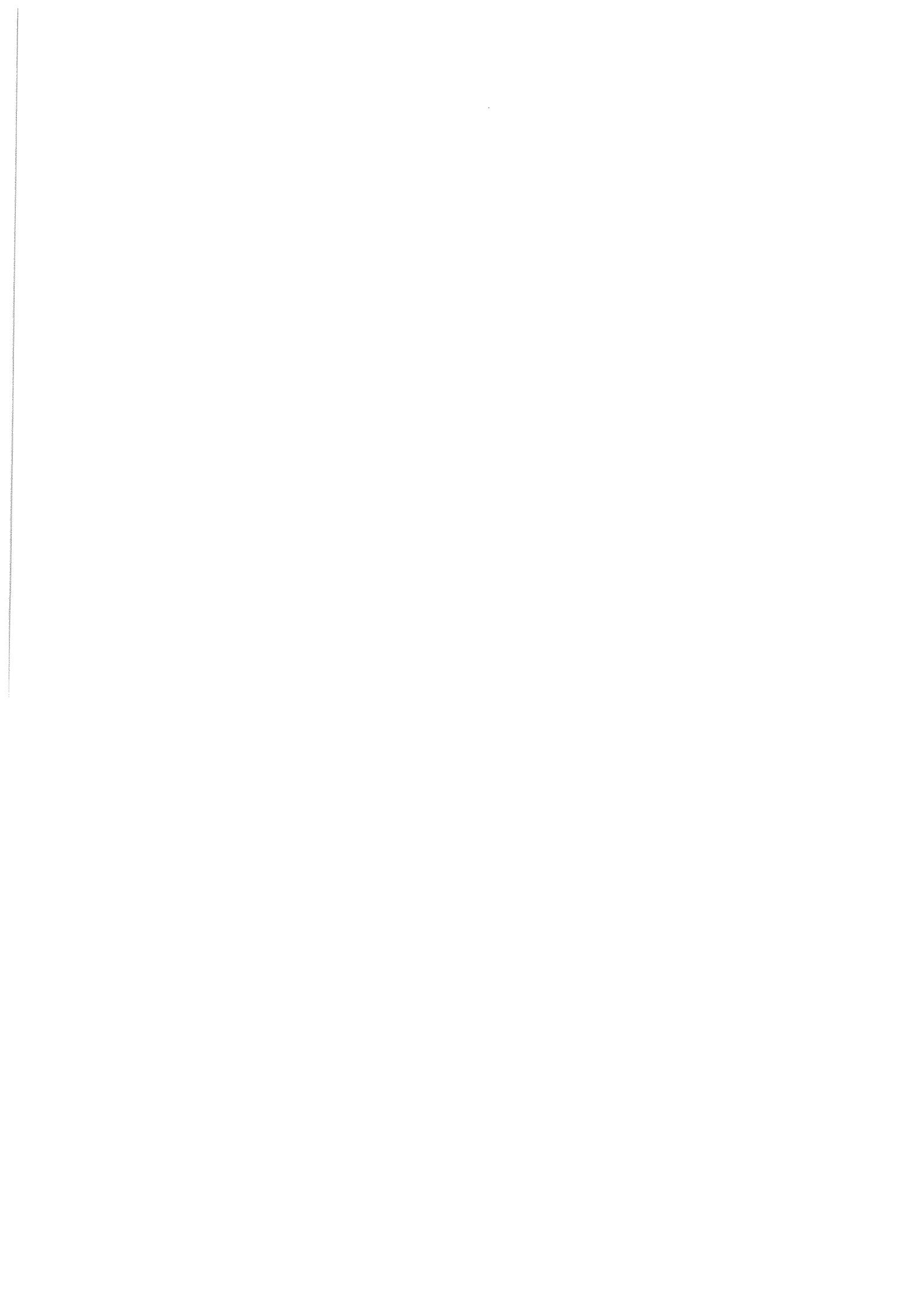
# Bibliographie

- [1] Statistics and nuclear reactions, V. Weisskopf, Phys. Rev. **52** (1937) 295
- [2] Photoinduced evaporation of charged clusters, P. C. Engelking, J. Chem. Phys. **85** (1986) 3103
- [3] Determination of cluster binding energy from evaporative lifetime and average kinetic energy release : application to  $(CO_2)_n^+$  and  $Ar_n^+$  clusters, P. C. Engelking, J. Chem. Phys. **87** (1987) 936
- [4] Evaporation of hot mesoscopic atomic metal clusters, P. A. Hervieux and D. H. E. Gross, Z. Phys. D **33** (1995) 295
- [5] Statistical fragmentation of hot atomic metal clusters, P. A. Hervieux and D. H. E. Gross, Z. Phys. D **35** (1995) 27
- [6] Rotation/translation interplay in the recoil statistics of cluster evaporation, P. Parneix and Ph. Bréchnignac, Eur. Phys. J. D **13** (2001) 43
- [7] Experimental evidence for anharmonic and rotational effects in the evaporation of sodium clusters, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, B. Concina, J. Leygnier, B. Villard, P. Parneix and Ph. Bréchnignac, Chem. Phys. Lett. **335** (2001) 34
- [8] M. F. Jarrold, Introduction to Statistical Reaction Rate Theories, in Clusters of Atoms and Molecules I, Hellmut Haberland Editor, Springer Series in Chemical Physics 52, 1994
- [9] S. Nosé, Mol. Phys. **52** (1984) 255 ; S. Nosé, J. Chem. Phys. **81** (1984) 511
- [10] Statistical thermodynamics of the cluster solid-liquid transition, P. Labastie and R. L. Whetten, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1567
- [11] Phenomenological model for the statistical study of charged metal clusters, F. Calvo, Phys. Rev. B, **60** (1999) 15601
- [12] On the use of evaporation dynamics to characterize phase transitions in van der Waals clusters : investigations in aniline-(argon) $_n$  up to  $n = 15$ , P. Parneix, F. G. Amar, Ph. Bréchnignac, Chem. Phys. **239** (1998) 121
- [13] Eléments de physique statistique, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, Hermann, 1989
- [14] Physique théorique, tome 1, Mécanique, L. Landau et E. Lifchitz, Editions Mir, Moscou, 1982
- [15] Absolute classical densities of states for very anharmonic systems and applications to evaporation of rare gas clusters, S. Weerasinghe and F. G. Amar, J. Chem. Phys., **98** (1993) 4967
- [16] Thèse de doctorat de Jean-Philippe Roux, Université Paris-Sud, 1988
- [17] Thèse de doctorat de Nouari Kébaïli, Réponse optique, effets thermodynamiques dans les agrégats métalliques, Université Paris-Sud, 1997
- [18] Thèse de doctorat d'Isabelle Tignères, Université de Cergy-Pontoise, 2000
- [19] Vapor pressure of the chemical elements, by A.N. Nesmeyanov, edited by R. Gary, Elsevier, 1963
- [20] Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution, W. C. Wiley, I. H. Mc Laren, Rev. Sci. Instruments, **26-12** (1955) 1150

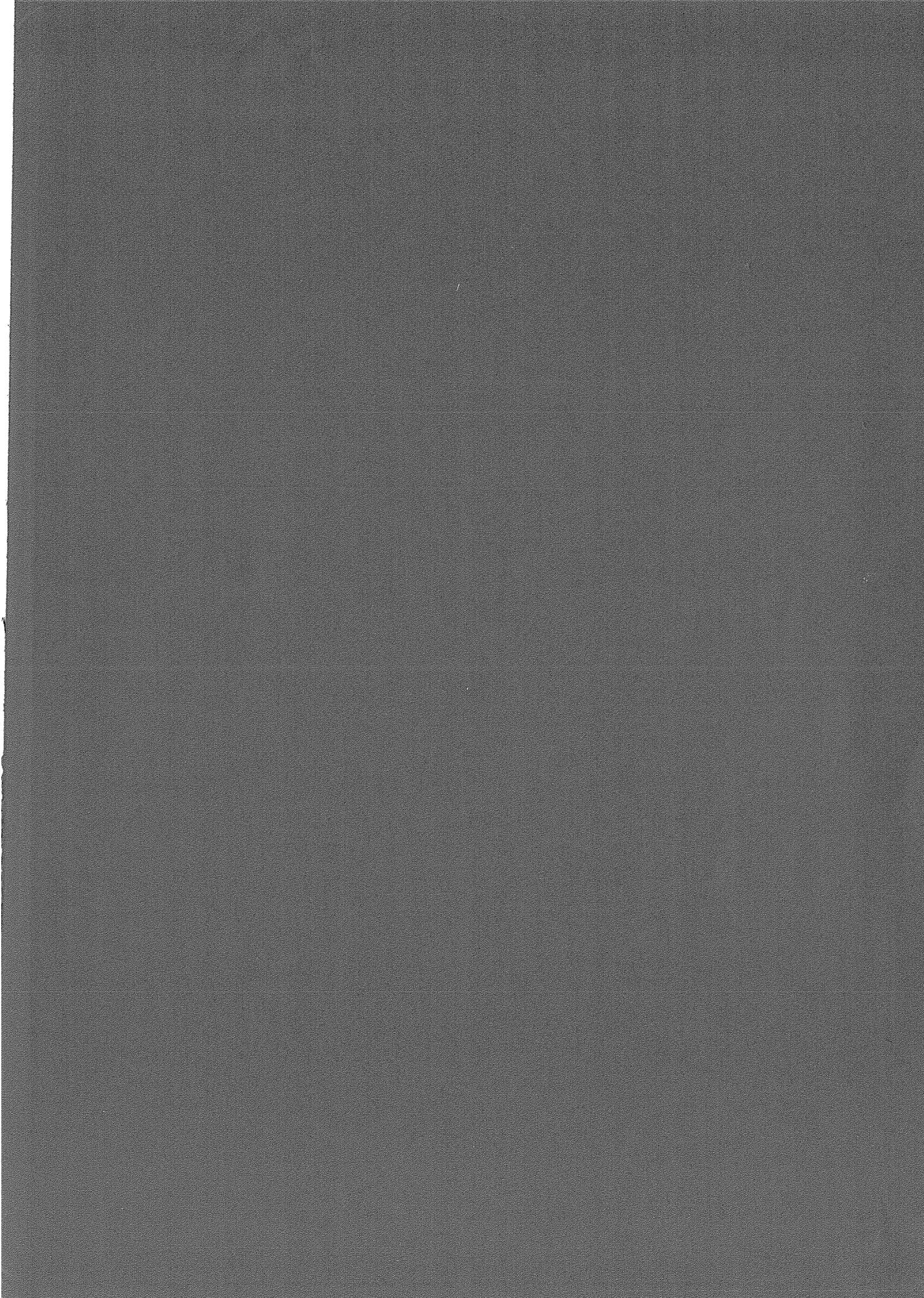
- [21] C. E. Klots, Evaporative cooling, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 5854
- [22] C. E. Klots, The Evaporative Ensemble, *Z. Phys. D*, **5** (1987) 83
- [23] C. E. Klots, Evaporation from small particles, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 5864
- [24] Thèse de doctorat de Jérôme Le Roux, Université Paris-Sud, 2002
- [25] Dynamics of unimolecular dissociation of sodium cluster ions, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and J. Weiner, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1492
- [26] Dissociation pathways and binding energies of lithium clusters from evaporation experiments, C. Bréchnignac, H. Busch, Ph. Cahuzac and J. Leygnier, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 6992
- [27] Interband effect in the optical response of strontium clusters, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kébaïli, J. Leygnier and H. Yoshida, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 7280
- [28] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Oxford, Pergamon Press 1969
- [29] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976
- [30] General properties of the electronic structure of alkali metal clusters and Ia-IIa mixed clusters, P. Fantucci, V. Bonaić-Koutecky and J. Koutecky, *Z. Phys. D*, **12** (1989) 307
- [31] C. Bréchnignac et al., à paraître
- [32] Thèse de doctorat de Frédéric Carlier, Excitations électroniques dans les agrégats d'alcalins, stabilité vis à vis de cette excitation, Université Paris-Sud, 1991
- [33] Thèse de doctorat de Marta de Frutos, Effets collectifs dans les agrégats d'alcalins, Université Paris-Sud, 1992
- [34] Thèse de doctorat d'Alain Sarfati, Effets collectifs dans les agrégats d'alcalins, Evolution avec la taille, Université Paris 7, 1993
- [35] Charge transfer between alkali cluster ions and atoms in the 1 to 10 keV collisional energy range, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, B. Concina, J. Leygnier and I. Tignères, *Eur. Phys. J. D* **12** (2000) 185
- [36] Doubly charged clusters-neutral atom charge transfer : the role of the Coulombic repulsion, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, B. Concina and J. Leygnier, *Eur. Phys. J. D* **16** (2001) 91
- [37] J. Perel, H. L. Daley, *Electronic and atomic collisions*, abstract of papers VIII ICPEAC, Vol. II, edited by B. C. Cobic, M. V. Kurepa (Beograd, Yougoslavia, 1973)
- [38] *Studies in homogeneous gas reactions I*, L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.*, **32** (1928) 225
- [39] Evaporation of finite systems : the case of atomic clusters, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, B. Concina, J. Leygnier and B. Villard, *Proceedings of Tours Symposium on nuclear physics IV*, M. Arnould et al. editors, *AIP conference proceedings*, **561** (2001) 184
- [40] Habilitation à diriger les recherches de Jérôme Leygnier, Etude expérimentale de l'évaporation d'agrégats d'atomes. Application à la mesure de propriétés thermodynamiques ou électroniques, Université Paris-Sud, U.F.R. d'Orsay, 2000
- [41] Evaporation of atoms from metal clusters, G. F. Bertsch, N. Oberhofer and S. Stringari, *Z. Phys. D*, **20** (1991) 123
- [42] *Thermochemical properties of inorganic substances*, O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann Editors, Springer Verlag 2<sup>nd</sup> Ed. (1991)
- [43] Collective excitation in closed-shell potassium cluster ions, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and J. Leygnier, *Chem. Phys. Let.* **164** (1989) 433

- [44] Optical excitation in small ionized sodium clusters : closed-shell and open-shell systems, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos and J. Leygnier, Chem. Phys. Let. **189** (1992) 28
- [45] Electron capture and excitation in proton- $Na_{20}$  collisions at low velocities, M. F. Politis, P. A. Hervieux, J. Hanssen, M. E. Madjet and F. Martin, Phys. Rev. A, **58** (1998) 367
- [46] Fragmentation in collisions of  $Na_9^+$  clusters with  $Cs$  atoms, P. A. Hervieux, B. Zarour, J. Hanssen, M. F. Politis and F. Martin, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **34** (2001) 3331
- [47] Charge transfer and dissociation in collisions of metal clusters with atoms, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, B. Concina, J. Leygnier, L. F. Ruitz, B. Zarour, P. A. Hervieux, J. Hanssen, M. F. Politis and F. Martin, soumis à Phys. Rev. Let.
- [48] Non-adiabatic crossing of energy levels, C. Zener, Proc. Roy. Soc. A **137** (1932) 696
- [49] Physique théorique, tome III, Mécanique quantique, Théorie non relativiste, L. Landau et E. Lifchitz, Editions Mir, Moscou, 1967 ; chapitre XI, paragraphe 90 (Prédissociation)
- [50] Two-state Stueckelberg-Landau Zener theory applied to oscillatory inelastic total cross sections, R. E. Olson, Phys. Rev. A, **2** (1970) 121
- [51] Estimation of the coupling matrix elements for one-electron transfer systems, R. E. Olson, F. T. Smith and E. Bauer, Applied Optics, **10** (1971) 1848
- [52] Sodium cluster ionisation potentials revisited : higher-resolution measurements for  $Na_x$  ( $x < 23$ ) and their relation to bondings models, M. M. Kappes, M. Schär, U. Röthlisberger, C. Yeretian and E. Schumacher, Chem. Phys. Let. **143** (1988) 251
- [53] Photoionization of Mass-Selected  $K_n^+$  ions : a test for the ionization scaling law, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and J. Leygnier, Phys. Rev. Let. **63** (1989) 1368
- [54] Polarizability of alkali clusters, W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer and W. A. Saunders, Phys. Rev. B **31** (1985) 2539
- [55] Thèse de doctorat d'Emmanuel Benichou, Polarisabilité statique et moment dipolaire électrique d'agrégats d'alcalins, Université Claude Bernard-Lyon I, 1999
- [56] Measurement of static electric dipole polarizabilities of lithium clusters : consistency with measured dynamic polarizabilities, E. Benichou et al., Phys. Rev. A, **59** (1999) R1
- [57] Classical Electrodynamics, J. D. Jackson, J. Wiley and Sons Inc, 1962
- [58] Champs et ondes électromagnétiques, P. Lorrain et D.R. Corson, Armand Colin, 1979
- [59] Sophie Pellegrin, Alain Sarfati et Vladimir Akulin, soumis à Phys. Rev. Let.
- [60] Dissociation and Binding Energies of Metal Clusters, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier, J. Ph. Roux and A. Sarfati, Comments At. Mol. Phys. **31**, 3-6 (1995) 361
- [61] Cohesive energies of  $K_n^+$   $5 < n < 200$  from photoevaporation experiments, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos and J. Leygnier, J. Chem. Phys. **93** (1990) 7449
- [62] L. Rayleigh, Phil. Mag., **14** (1882) 184
- [63] Fission and liquid-drop behavior of charged gold clusters, W. A. Saunders, Phys. Rev. Let., **64** (1990) 3046
- [64] Unimolecular Coulombic fission in doubly charged alkali-metal clusters, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J. Leygnier and A. Sarfati, Phys. Rev. B, **44** (1991) 11386
- [65] Experimental determination of the energy barrier for the  $Li_{26}^{2+}$  cluster, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, M. de Frutos, P. Garnier and N. Kebaïli, Phys. Rev. B, **53** (1996) 1091

- [66] Dynamics and energy release in fission of small doubly charged clusters, C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, R. N. Barnett and U. Landman, *Phys. Rev. Let.*, **72** (1994) 1636
- [67] The Mechanism of nuclear fission, N. Bohr and J. A. Wheeler, *Phys. Rev.*, **56** (1939) 426
- [68] A. Bohr and B. R. Mottelson, *Nuclear structure, volume II*, W. A. Benjamin, Reading, Massachusetts, USA, 1975.
- [69] Electronic shell effects in triaxially deformed metal clusters: A systematic interpretation of experimental observations, C. Yannouleas and U. Landman, *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 1902
- [70] Electronic Entropy, Shell Structure, and Size-Evolutionary Patterns of Metal Clusters, C. Yannouleas and U. Landman, *Phys. Rev. Let.*, **78** (1997) 1424
- [71] Christain Boulet, *Cours de Physique Moléculaire du DEA Lasers et Matière*, 1997
- [72] M. Bertin, J.P. Faroux, J. Renault, *Cours de physique, Mécanique 1, mécanique classique de systèmes de points et notions de relativité*, Dunod Université, Bordas, Paris 1985
- [73] Thèse de doctorat de Jérôme Leygnier, Université Paris-Sud, 1989
- [74] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique*, Hermann, 1973
- [75] *Handbook of Chemistry and Physics*, 74<sup>th</sup> Edition, Editor David R. Lide, CRC Press, 1993 -94
- [76] Theories of unimolecular gas reactions at low pressures, O. K. Rice and H. C. Ramsperger, *Jour. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927) 1617







## Titre :

Effets de l'énergie interne sur l'évaporation unimoléculaire, la photoévaporation et la fission de petits agrégats atomiques. Approches expérimentales et théoriques.

## Résumé :

Cette thèse est consacrée aux effets de température sur l'évaporation et la fission de petits agrégats atomiques. L'étude de l'énergie cinétique libérée par évaporation unimoléculaire a été menée sur de petits agrégats de sodium et de strontium. Elle permet de caractériser de manière fine le phénomène même d'évaporation. Ainsi, la comparaison entre l'expérience et un modèle statistique met en évidence les effets dus à la rotation de l'agrégat fils et à l'anharmonicité de ses vibrations (dans le cas des agrégats de sodium). Nous avons également étudié le rôle de la position de l'état de transition (pour les agrégats de strontium). Nous avons prolongé cette étude par celle de l'énergie cinétique libérée par photoévaporation de petits agrégats de strontium : les mesures sont comparées aux prédictions d'un modèle statistique qui décrit les cascades de photoévaporations en tenant compte de la distribution d'énergie interne des agrégats. Tout comme l'absorption d'un photon, l'interaction avec un atome peut donner lieu à un dépôt d'énergie. Certaines collisions d'échange de charge entre agrégats d'alcalins doublement chargés et atomes alcalins en sont un exemple. Nous avons estimé le dépôt d'énergie associé à ces échanges de charge par l'analyse de l'évaporation post collisionnelle. Cette thèse a également porté sur la fission d'agrégats d'alcalins doublement chargés. Nous avons déterminé expérimentalement l'importance relative des canaux de fission. Celle-ci ne peut être expliquée de manière satisfaisante que grâce à la prise en compte d'effets thermodynamiques.

## Mots clés :

Agrégat  
Température  
Energie interne  
Evaporation unimoléculaire  
Photoévaporation  
Energie cinétique libérée  
Echange de charge  
Fission

## 2.4 Comparaison entre l'expérience et les modèles

Dans cette section, on se propose de comparer l'expérience aux modèles pour l'évaporation unimoléculaire des agrégats de strontium, de lithium et de sodium dont le nombre d'atomes est compris entre 5 et 21.

Les pics expérimentaux sont analysés grâce au dépouillement basé sur la distribution de Weisskopf. On en tire, par ajustement du pic des fragments neutres, la valeur expérimentale de l'énergie cinétique moyenne de translation. L'ensemble des résultats expérimentaux sont présentés dans la première sous-section.

Les valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation ainsi obtenues sont comparées aux prédictions du modèle de Weisskopf et de Parneix-Bréchnac. Ces prédictions s'expriment en fonction de l'énergie interne de l'agrégat parent que l'on détermine à partir des fenêtres de temps expérimentales (cf. section 3 page 66).

La deuxième sous-section est ainsi consacrée à la comparaison entre l'expérience et le modèle de Weisskopf pour les trois éléments étudiés (sodium, lithium et strontium). La comparaison entre l'expérience et le modèle de Parneix-Bréchnac est l'objet de la troisième sous-section. Cette étude appliquée aux agrégats de strontium permet de mettre en évidence le rôle de la position de l'état de transition pour l'énergie cinétique libérée par évaporation. Dans le cadre de ce modèle, nous mettons aussi en évidence les effets de la rotation et de l'anharmonicité dans l'évaporation des agrégats de sodium.

Tous les éléments théoriques nécessaires à une bonne compréhension de ces comparaisons expérience-modèle sont regroupés dans la section 7 du chapitre 1 (page 42).

### 2.4.1 Résultats expérimentaux

L'ensemble des résultats expérimentaux sont représentés sur les figures 17 et 18. Les énergies cinétiques moyennes de translation  $\langle \varepsilon_t \rangle$  libérées par évaporation unimoléculaire sont obtenues à partir du dépouillement basé sur la distribution de Weisskopf (dépouillement décrit dans la sous-section 4 de la section 2, page 62). Les modèles étudiés dans le chapitre 1 concernant seulement l'évaporation d'un atome, nous n'avons effectué des mesures que sur les masses qui n'évaporent que du monomère, c'est à dire toutes les masses pour le strontium [27] et les tailles qui ne sont pas concernées par l'évaporation du dimère pour les deux éléments alcalins [25] [26].

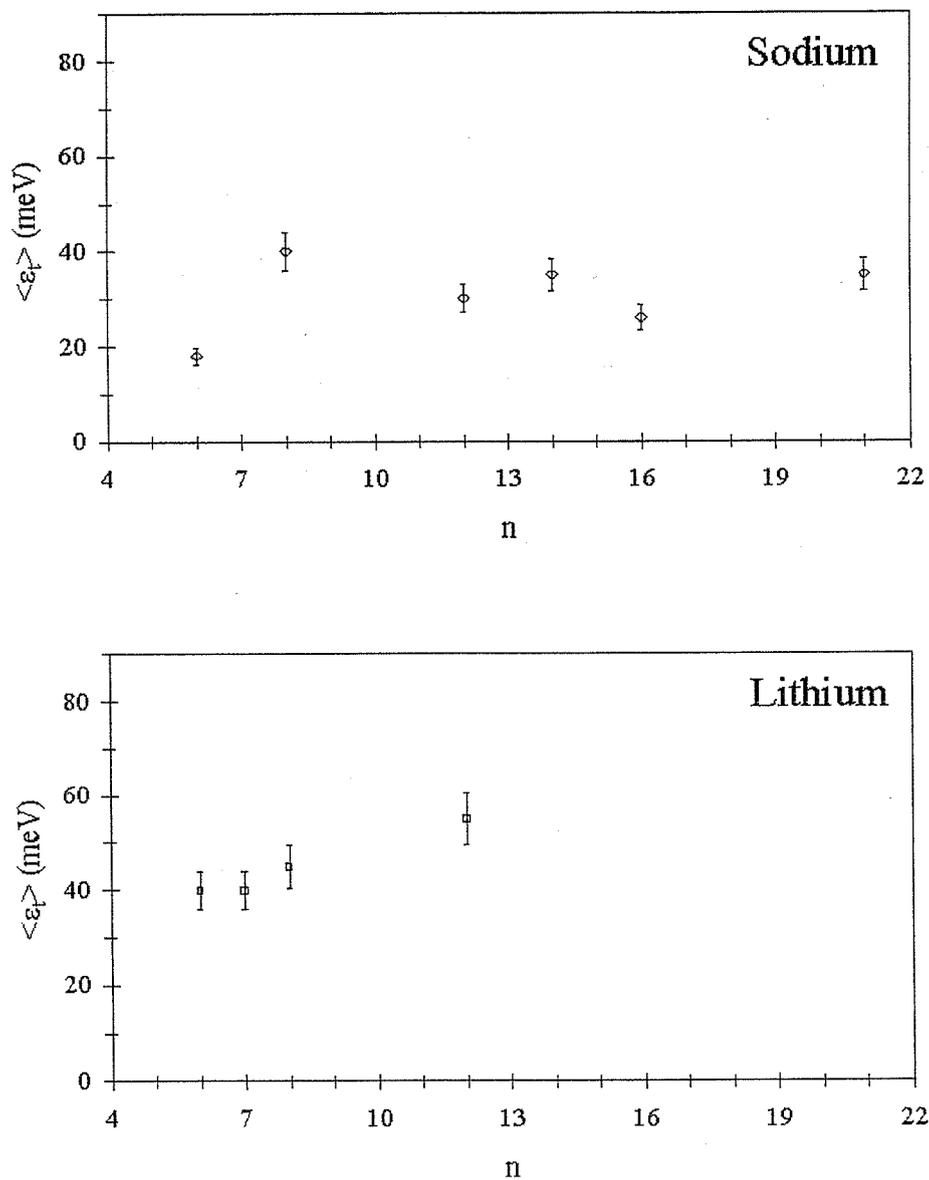


Figure 17: résultats expérimentaux pour les agrégats de sodium et de lithium. Valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation déterminées par le dépouillement basé sur la distribution de Weisskopf. Les résultats sont portés en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat parent. L'incertitude sur les mesures est de 10%.

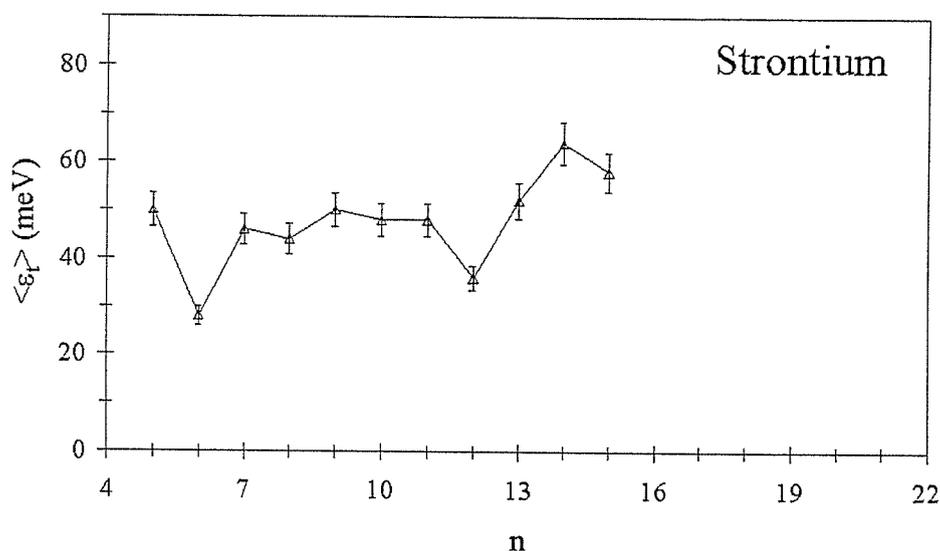


Figure 18: résultats expérimentaux pour les agrégats de strontium. Valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation déterminées par le dépouillement basé sur la distribution de Weisskopf. Les résultats sont portés en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat parent. L'incertitude sur les mesures est de 7%.

Pour le sodium, les valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation sont comprises entre 20 et 40 meV alors que pour le lithium et le strontium, elles varient entre 30 et 60 meV.

#### 2.4.2 Comparaison entre l'expérience et le modèle de Weisskopf

Le modèle de Weisskopf prévoit que la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation libérée par l'évaporation d'un agrégat de taille  $n$  d'énergie de dissociation  $D$  et d'énergie interne  $E_n$  est égale à

$$\langle \varepsilon_t \rangle = 2 \frac{E_n - D}{3n - 7}$$

Les figures 19 et 20 présentent la comparaison entre l'expérience et les prédictions du modèle de Weisskopf pour les trois éléments étudiés (Sodium, Lithium et Strontium). L'accord expérience-théorie dépend de l'élément.

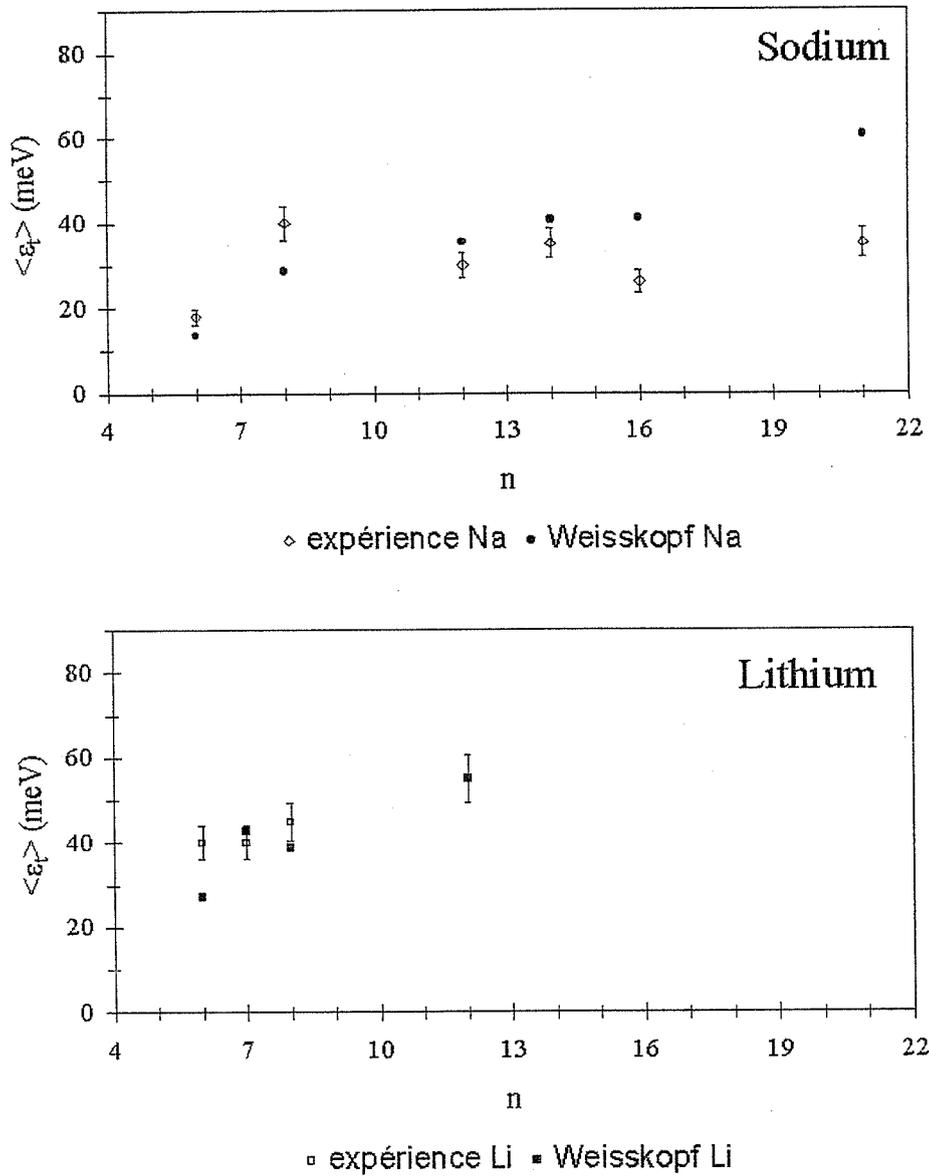


Figure 19: comparaison entre l'expérience et le modèle de Weisskopf pour le sodium et le lithium. Valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat parent.

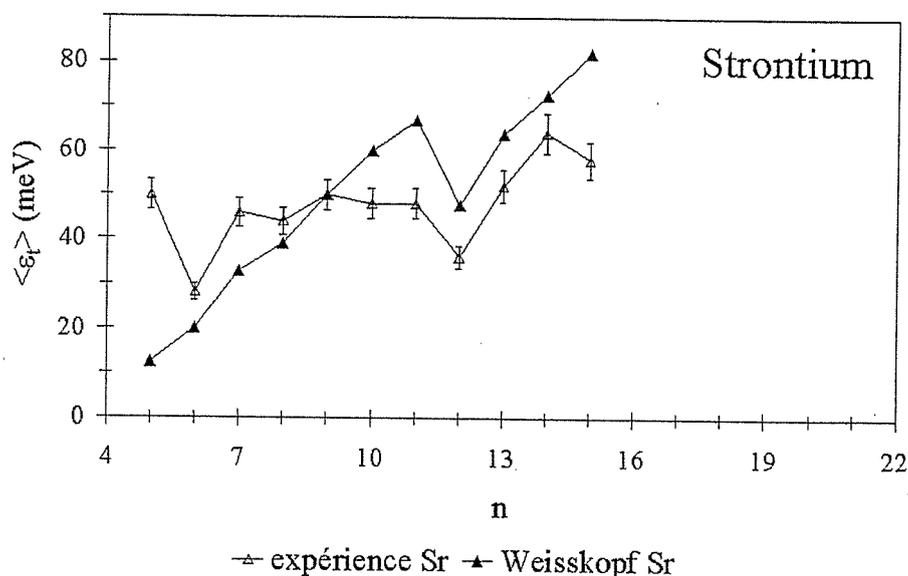


Figure 20: comparaison entre l'expérience et le modèle de Weisskopf pour le strontium. Valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat parent.

Pour le sodium, le modèle sous-estime légèrement les mesures pour les petits agrégats ( $n = 6$  et  $n = 8$ ). Pour les gros agrégats ( $n \geq 12$ ), les prévisions sont supérieures aux mesures. L'écart est d'autant plus grand que l'agrégat est gros (pratiquement un facteur 2 pour  $n = 21$ ).

Pour le lithium, on remarque un très bon accord global.

En ce qui concerne les agrégats de strontium, les prévisions du modèle de Weisskopf sont inférieures aux résultats expérimentaux pour  $n < 9$  ; pour  $n > 9$ , elles sont supérieures à ces mêmes mesures. Pour les masses comprises entre  $n = 6$  et  $n = 15$ , l'écart est inférieur à 40 %.

### 2.4.3 Comparaison entre l'expérience et le modèle de Parneix-Bréchnignac

Cette sous-section présente la comparaison entre les mesures et les prédictions du modèle de Parneix-Bréchnignac. Elle permet de mettre en évidence l'influence de certains

facteurs physiques sur l'énergie cinétique de translation libérée. L'étude menée sur les agrégats de strontium souligne l'importance de la position de l'état de transition. La comparaison expérience-théorie pour les agrégats de sodium met en exergue les effets respectifs de la rotation et de l'anharmonicité. Nous n'avons pas approfondi cette étude pour les agrégats de lithium. En effet, l'accord entre les mesures et les prévisions du modèle de Parneix-Bréchnignac ne peut être atteint (comparaison non représentée), la valeur moyenne de l'énergie cinétique *totale* calculée dans le cadre de ce modèle étant inférieure à la valeur expérimentale (de l'ordre de 30 %).

#### 2.4.3.1 Agrégats de Strontium : influence de la position de l'état de transition

Nous comparons les mesures aux prévisions de la limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac concernant l'énergie cinétique de translation et l'énergie cinétique totale. Dans cette limite, les vibrations de l'agrégat fils sont supposées harmoniques. Le paramètre  $K_n$  qui contrôle le partage entre rotation et translation dépend de la taille  $n$  de l'agrégat parent, du rayon  $R_{TS}(n)$  définissant la position de l'état de transition et du rayon  $R_{n-1}$  de l'agrégat fils

$$K_n = \frac{2}{5} n \frac{R_{n-1}^2}{R_{TS}^2(n)}$$

Rappelons que l'énergie cinétique totale (rotation + translation) ne dépend pas de  $K_n$  (elle ne dépend donc pas de la position de l'état de transition). Précisons l'influence de la distance définissant l'état de transition sur la répartition de l'énergie cinétique entre translation et rotation. La part de la translation tend à augmenter lorsque  $R_{TS}(n)$  diminue. L'énergie cinétique de translation se confond d'ailleurs avec l'énergie cinétique totale pour  $R_{TS}(n) = 0$ . Comme tous les cas où  $R_{TS}(n) < R_{n-1}$  ne sont pas physiques<sup>10</sup>,  $R_{TS}(n) = R_{n-1}$  définit une énergie cinétique de translation maximale.

Pour mettre en évidence le rôle de la position de l'état de transition, nous comparons aux mesures les prédictions suivantes : valeur moyenne de l'énergie cinétique totale (rotation + translation) et valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation pour  $R_{TS}(n) = R_{n-1}$  et pour  $R_{TS}(n) = 2 R_{n-1}$ . Pour fixer les ordres de grandeur, précisons que le rayon de Wigner-Seitz pour le strontium est de 2,38 Å [29] et donc le rayon  $R_{n-1}$  de l'agrégat fils est compris entre 3,8 et 5,7 Å pour la gamme de taille étudiée<sup>11</sup>.

L'accord entre expérience et théorie n'est possible que pour  $n \geq 10$ . Pour  $n \geq 10$ , le meilleur accord est obtenu, assez paradoxalement, avec l'énergie cinétique totale. Si l'on se limite aux prédictions de l'énergie cinétique de translation, le meilleur accord est obtenu

<sup>10</sup> A l'état de transition, l'atome éjecté est alors situé à l'intérieur de l'agrégat fils.

<sup>11</sup> Le rayon  $R_{n-1}$  de l'agrégat fils est donné en fonction du rayon de Wigner-Seitz  $r_s$  par la relation :  
 $R_{n-1} = r_s (n-1)^{1/3}$ .

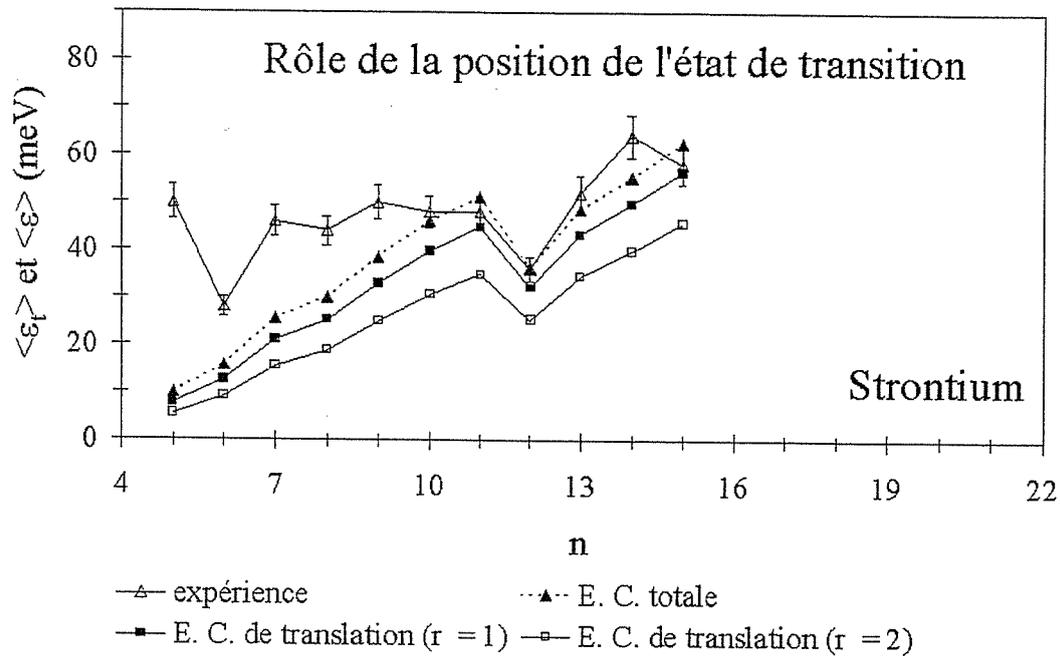


Figure 21: comparaison entre l'expérience et le modèle de Parneix-Bréchnignac pour le strontium. Valeurs moyennes de l'énergie cinétique en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat parent. Soit  $r$  le rapport  $R_{TS}(n)/R_{n-1}$ . Nous avons représenté d'une part les valeurs expérimentales, d'autre part les valeurs moyennes de l'énergie cinétique totale et de l'énergie cinétique de translation pour  $r = 1$  et  $r = 2$ .

avec l'hypothèse de l'atome éjecté placé à la surface de l'agrégat fils ( $R_{TS}(n) = R_{n-1}$ ) qui, physiquement, correspond à la plus grande valeur moyenne possible de l'énergie cinétique de translation

#### 2.4.3.2 Agrégats de sodium : effets de la rotation et de l'anharmonicité

Nous nous proposons d'étudier les effets de la rotation et de l'anharmonicité sur l'énergie cinétique libérée par l'évaporation unimoléculaire des agrégats de sodium ( $n$  compris entre 6 et 21). Parneix et Bréchnignac ont calculé l'énergie cinétique moyenne de translation pour trois masses en supposant que les vibrations des atomes de l'agrégat fils sont anharmoniques [7]. Ils se sont appuyés sur les densités d'états de vibration calculées par F. Calvo. Les autres quantités présentées ici sont calculées dans le cadre de la limite harmonique. Nous avons utilisé systématiquement la paramétrisation de  $K_n$  proposée par Parneix et Bréchnignac, dans un souci de cohérence par rapport à leurs calculs:

Dans un premier temps, nous étudions les effets de rotation. Ils font l'objet du premier graphique de la figure 22. Nous avons représenté les mesures, les valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation et de l'énergie cinétique totale calculées dans le cadre de la limite harmonique du modèle.

Pour ce qui concerne l'énergie cinétique de translation, l'accord entre l'expérience et la limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac n'est atteint que pour les plus gros agrégats ( $n = 16$  et  $n = 21$ ). La valeur prédite est trop faible pour  $n = 6, 8, 12$  et  $14$ .

Les effets de la rotation peuvent être aisément étudiés à partir du graphique. En effet, la différence entre les valeurs moyennes de l'énergie cinétique totale et de translation est égale à la valeur moyenne de l'énergie cinétique de rotation. Le tableau ci-dessous permet de fixer les idées quant à la comparaison expérience-théorie et à l'estimation des effets de rotation dans le cadre du modèle de Parneix-Bréchnignac.

$n$	6	8	12	14	16	21
$\langle \varepsilon_t \rangle_{\text{exp}} \text{ (meV)}$	$18 \pm 2$	$40 \pm 4$	$30 \pm 3$	$35 \pm 4$	$26 \pm 3$	$35 \pm 4$
$\langle \varepsilon_t \rangle_{\text{théo}} \text{ (meV)}$	5	13	18	22	23	36
$\langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle_{\text{théo}} \text{ (meV)}$	5	10	9	9	8	9
$\left( \frac{\langle \varepsilon_r^{n-1} \rangle}{\langle \varepsilon \rangle} \right)_{\text{théo}} \text{ (%)}$	50	43	33	30	26	20

Les valeurs théoriques de ce tableau sont déduites de la limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac.

La valeur moyenne de l'énergie cinétique de rotation dépend peu de  $n$ , elle reste stable autour de 10 meV et représente de 20 à 30 % de l'énergie cinétique totale (pour  $n \geq 12$ ). Cette proportion diminue lorsque la taille augmente.

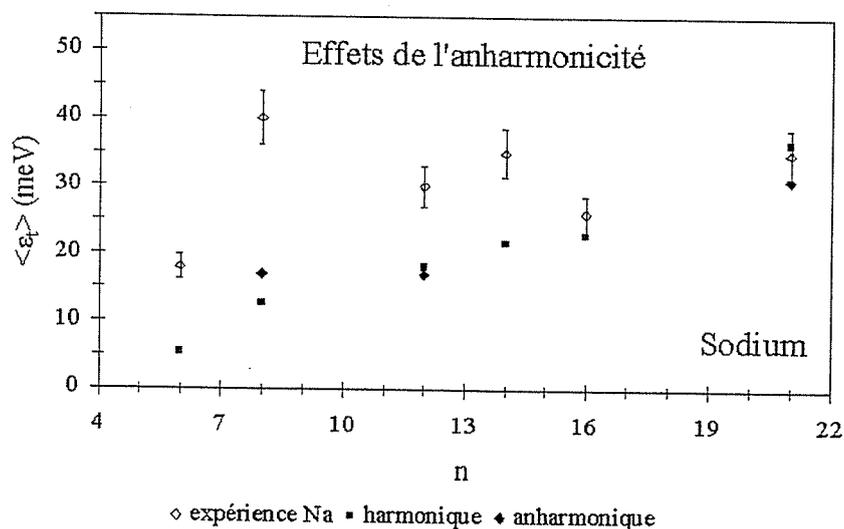
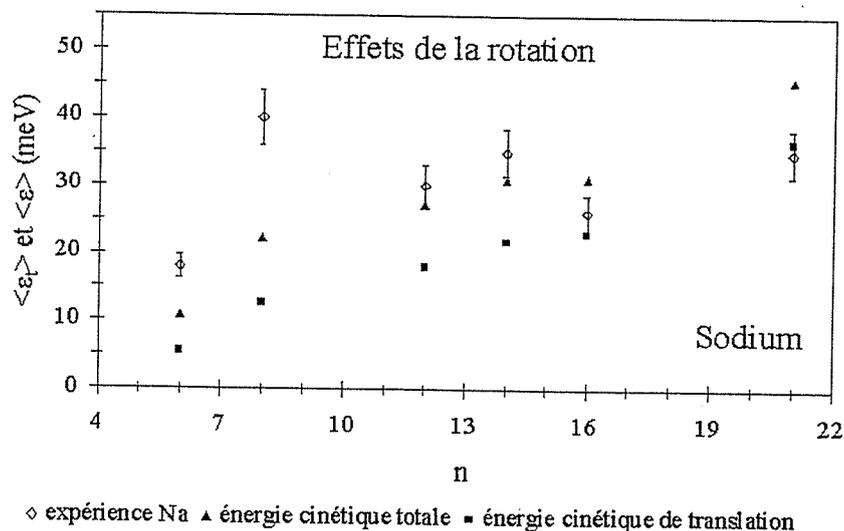


Figure 22: comparaison entre l'expérience et le modèle de Parneix-Bréchnignac pour les agrégats de sodium. Valeurs moyennes de l'énergie cinétique totale et de translation. Le premier graphique représente la comparaison entre, d'une part, les mesures et, d'autre part, l'énergie cinétique totale et l'énergie cinétique de translation (calculées dans le cadre de la limite harmonique). Il permet de visualiser les effets de la rotation. Le deuxième graphique est consacré à l'étude des effets d'anharmonicité. Il regroupe les mesures, les énergies cinétiques moyennes de translation calculées avec l'hypothèse de vibrations harmoniques ou anharmoniques.

La deuxième graphique de la figure 22 met en évidence le rôle de l'anharmonicité pour l'énergie cinétique libérée par évaporation. Il présente les mesures comparées aux valeurs moyennes de l'énergie cinétique de translation prédites dans le cadre du modèle de Parneix-Bréchnignac. Ces prédictions proviennent d'une part de la limite harmonique du modèle de Parneix-Bréchnignac et d'autre part des calculs anharmoniques de Parneix et Bréchnignac basés sur les densités d'états de F. Calvo [7]. Le calcul anharmonique a été fait pour les masses  $n = 8, 12$  et  $21$ . Il n'apporte pas d'amélioration sensible à l'accord expérience-théorie. En effet, sur les trois masses précédentes, l'accord n'est atteint que pour  $n = 21$ . Le désaccord persistant concernant les petites masses peut s'expliquer par le fait que le modèle de Parneix-Bréchnignac suppose que l'agrégat fils est sphérique [7] [30]

Dans le tableau ci-dessous, ces résultats sont reportés ainsi que les estimations de la température du système dissocié à l'état de transition. Ces dernières sont calculées à partir de la formule canonique liant l'énergie cinétique de translation  $\langle \varepsilon_t \rangle$  à la température  $T$ , ce calcul étant valable tant pour des vibrations harmoniques que des vibrations anharmoniques (cf. section 7 du chapitre 1, page 42) :

$$\langle \varepsilon_t \rangle = \frac{1 + 3K_n kT}{1 + K_n 2}$$

$n$	8	12	21
$\langle \varepsilon_t \rangle_{\text{exp}}$ (meV)	40	30	35
$\langle \varepsilon_t \rangle_{\text{harm}}$ (meV)	13	18	36
$\langle \varepsilon_t \rangle_{\text{anharm}}$ (meV)	17	17	31
écart harm-anharm (%)	24	6	16
$T_{\text{harm}}$ (K)	170	210	350
$T_{\text{anharm}}$ (K)	230	200	300

Les prédictions de température à partir des énergies cinétiques harmoniques et anharmoniques sont proches. En revanche, la corrélation entre la température et l'écart harmonique-anharmonique n'apparaît pas clairement.

#### 2.4.4 Conclusion

On peut d'abord souligner le fait qu'il serait intéressant de compléter ce travail par des mesures sur des agrégats plus grands, tout particulièrement pour le lithium. Nous observons que le comportement diffère en fonction de l'élément. Le lithium donne un bon accord avec le modèle de Weisskopf mais l'expérience n'a pas pour l'instant permis de vérifier si cela reste vrai pour  $n > 12$ . Les mesures sur les agrégats de strontium de masses comprises entre 11 et 15 s'accordent bien avec le modèle de Parneix-Bréchnignac, si l'on

suppose que l'état de transition correspond à un atome éjecté à la surface de l'agrégat fils. Pour les petits agrégats de sodium ( $n \leq 14$ ), le modèle de Weisskopf donne un meilleur accord que le modèle de Parneix-Bréchnac. Cependant, ce dernier rend très bien compte des mesures pour  $n = 16$  et  $n = 21$  (contrairement au modèle de Weisskopf).

Comme des calculs anharmoniques ont été effectués sur le sodium, on peut, pour cet élément, se rendre compte des rôles respectifs de la rotation et de l'anharmonicité dans le cadre du modèle de Parneix-Bréchnac. La rotation correspond à environ 20 – 30 % de l'énergie cinétique totale. La différence entre prédictions harmoniques et anharmoniques est d'environ 15 % pour l'énergie cinétique de translation.

L'étude menée sur les agrégats de strontium souligne l'importance de la position de l'état de transition pour la détermination de l'énergie cinétique de translation. Il serait intéressant de généraliser le modèle de Parneix-Bréchnac à un moment cinétique total non nul et d'étudier l'influence de cet autre paramètre. Comme nous l'avons discuté dans la section 6 du chapitre 1 (page 40), ceci devrait provoquer une augmentation de l'énergie cinétique et améliorer ainsi l'accord avec les mesures pour les petits agrégats des trois éléments étudiés.

