

ORSAY

n° d'ordre :

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

CARLIER Frédéric

SUJET : Excitations électroniques dans les agrégats d'alcalins
Stabilité vis à vis de cette excitation

Soutenue le : 10 Décembre 1991 devant la commission d'examen

Mme C. Bréchnignac Présidente

Mr S. Björnholm

Mr Ph. Cahuzac

Mr C. Guet

Mr H. Sergolle



Parvenu au terme de la rédaction de ce mémoire, il me faut coucher sur le papier quelques remerciements, et donc penser aux personnes auxquelles ils doivent être destinés.

De cette réflexion ressort tout d'abord Catherine Bréchnignac qui a su multiplier son temps de travail par un facteur inconnu de moi mais nettement supérieur à un, afin de guider discrètement mais efficacement l'apprenti-chercheur que je crois toujours être dans la voie menant à un emploi et à une thèse soutenue.

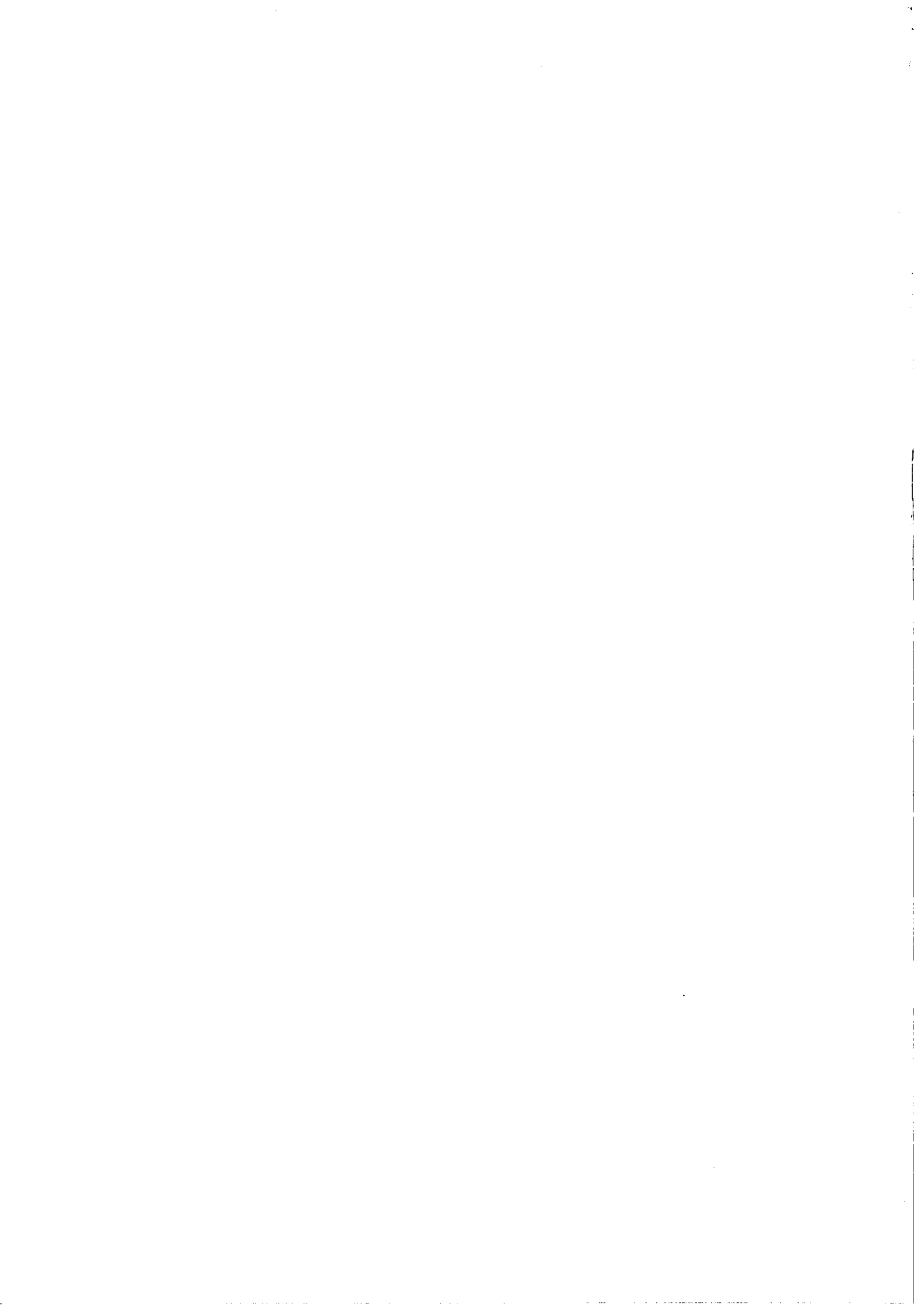
Je n'oublie pas bien sûr Philippe Cahuzac dont l'indestructible bonne humeur et les grands talents d'expérimentateur n'ont d'égal que les qualités d'encadrement du novice et le moelleux des tartes à la rhubarbe de son épouse.

Albert Masson qui m'a ouvert des perspectives insoupçonnées de carrière doit aussi rencontrer ma sollicitude : la chimie vaincra-t-elle ?

Pensons à Setra qui continue "sans broncher" de ranger mes tasses de café déposées "par erreur" là où il ne faut pas.

Terminons cette énumération par tous les commensaux qu'il m'a été donné de cotoyer; le plus drolatique d'entre eux, et dont je prétends être l'épigone, refuse d'être cité sur cette page, qu'il reçoive alors l'expression de mes meilleurs sentiments.

La liste s'allonge et elle se cloturera par la horde de comiques divers et variés dont certains sont bretons et d'autres brésiliens qui parsèment le laboratoire Aimé Cotton; citons par exemple les membres de l'académie de chirurgie mécanique qui réalisent les modifications que j'ai dessinées de trois coups de crayon entre deux traces de doigts, et ce, sans avoir recours à la menace terroriste, mais non sans avoir dû subir une foule de compliments admiratifs quant à l'harmonie somme toute relative entre les couleurs de mes bretelles. C'est d'ailleurs un point commun qu'ils ont avec le bureau de dessin et les maîtres du Feu sacré qui soudent et distillent; que tous trouvent ici un témoignage de ma gratitude sincère.



I INTRODUCTION :A- Présentation générale :1°)- Position du problème :

Comme le titre de ce manuscrit le laisse supposer, il est reporté ici l'étude expérimentale de propriétés *électroniques* des *agrégats d'alcalins*. Afin de mieux définir le sujet, nous expliciterons les trois mots clefs.

o **Agrégat** : n. m. Réunion de substances diverses formant un tout non homogène. (Petit Larousse en couleurs éd. 1972, © Librairie Larousse)

Cette définition générale s'applique au domaine particulier de la physique; les *substances diverses* à assembler sont dans notre cas les atomes, constitutants élémentaires de la matière; les agrégats sont donc des édifices comprenant un certain nombre d'atomes ou plus généralement de molécules liés entre eux par des forces coulombiennes responsables de la cohésion de l'ensemble. Contrairement à la définition du dictionnaire, les agrégats peuvent être homogènes.

Un atome isolé possède un comportement foncièrement différent du solide correspondant; ainsi, le suivi d'une propriété atomique vers son homologue dans le solide lorsque le nombre d'atomes augmente ne pourra se faire que via l'étude des agrégats.

La science chargée d'étudier les propriétés physiques, biologiques et chimiques des sols, la pédologie, définit les agrégats comme des *assemblages relativement stables des particules du sol*. Cette définition apporte une notion nouvelle, celle de la *stabilité*; outre la nature propre de la liaison qui entre en jeu et qui nous permet de discuter de propriétés statiques, la stabilité d'un agrégat peut être discutée vis à vis de l'excitation apportée. Elle nous permet d'accéder aux propriétés dynamiques. Il reste à définir à ce stade la nature de cette excitation.

o **Electronique** : adj. Relatif aux électrons. **Electron** : n.m. Corpuscule très petit chargé d'électricité négative, l'un des éléments constitutifs des atomes.

L'électron est l'un des *éléments constitutifs de l'atome* et plus généralement de la matière dans son ensemble; les électrons sont les responsables principaux des liaisons entre atomes dans les édifices moléculaires et dans le solide. Il est intéressant d'effectuer une rapide classification des différents types d'agrégats en fonction de la nature de leur liaison, sa force et de la localisation des électrons.

Premièrement, Les électrons peuvent rester localisés sur chaque atome de l'édifice; c'est le cas par exemple des agrégats de gaz rares liés par des forces du type dipôle induit/dipôle induit [1-5]. Cette liaison porte le nom de de liaison Van der Waals et est de l'ordre de quelques centièmes à quelques dixièmes d'électron-volt.

Une autre liaison pour laquelle les électrons restent localisés est la liaison ionique; la seule force électrostatique entre deux charges de signe opposé est responsable de la cohésion d'un agrégat [7-8]. Un exemple typique est celui des agrégats de chlorure de sodium (Na_nCl_n). L'écriture correcte d'un tel agrégat est ($\text{Na}_n^+\text{Cl}_n^-$); en effet, la liaison est si polarisée que l'électron Δ externe de l'atome de sodium passe entièrement sur l'atome de chlore afin d'y compléter sa couche externe lequel gagne une charge (-) au détriment du sodium qui est lui chargé (+); les forces de cohésion sont purement électrostatiques entre les diverses charges (+) et (-) des deux constituants. Cette liaison est bien entendu forte, d'un ordre de grandeur de plusieurs électron-volt.

La liaison covalente se comprend aisément comme une mise en commun des électrons de valence de chaque constituant; l'exemple typique, est fourni par la chimie organique, il correspond à la liaison carbone-carbone dans laquelle les électrons sont partiellement délocalisés suivant l'axe de la molécule; à

ce titre la liaison covalente est *directionnelle*. Elle est relativement forte, de un à quatre électron-volt [9-11].

Il existe enfin un dernier type de liaison dont la liaison ionique est l'opposée : la liaison métallique. Dans un échantillon macroscopique de métal, les électrons s'organisent suivant des bandes d'énergies accessibles dont la dernière occupée porte le nom de bande de conduction; les électrons qui y appartiennent sont totalement délocalisés sur l'ensemble de l'échantillon. Si une liaison covalente est due à l'échange d'électrons entre deux atomes, la liaison métallique peut se concevoir comme l'échange continu de tous les électrons de conduction entre tous les atomes. La particularité des métaux est leur grande conduction électrique; celle-ci est due à ces mêmes électrons de valence qui sont libres de se mouvoir dans l'échantillon de métal et sont particulièrement sensibles au champs électriques et magnétiques extérieurs.

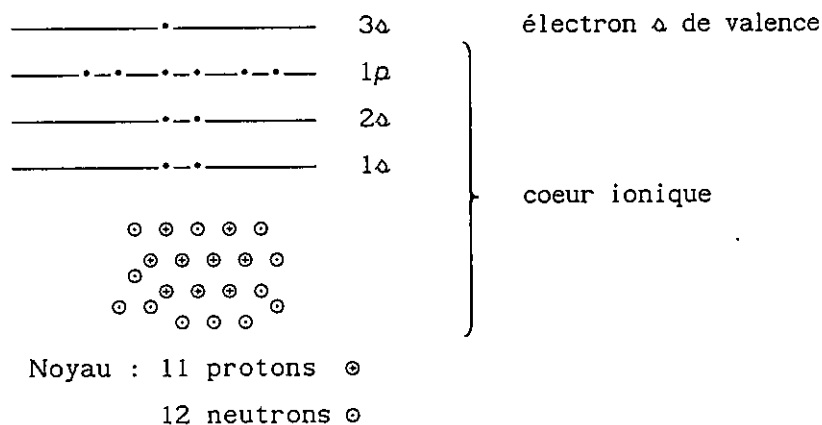
L'un des problèmes posé à la physique des agrégats est de suivre l'évolution de la liaison lorsque la taille de l'agrégat augmente. En particulier, les dimères de métaux sont liés par des liaisons Van der Waals (mercure) [6] ou covalente (alcalins). Il peut être intéressant de savoir à partir de combien d'atomes ou d'une manière équivalente à partir de combien d'électrons de conduction peut-on considérer que la délocalisation est suffisante pour assurer la conduction électrique. L'étude des propriétés des électrons de valence des agrégats métalliques est un des moyens les plus directs pour parvenir à apporter une réponse à cette question.

o Alcalin : Métaux alcalins : métaux très oxydables, comme le sodium ou le potassium. (Petit Larousse en couleurs éd. 1972, © Librairie Larousse).

Cette définition est elle si incomplète que nous décidons désormais d'abandonner le dictionnaire.

L'atome le plus simple qu'on puisse concevoir est l'atome d'hydrogène; presque aussi simples que l'hydrogène sont les atomes alcalins, situés dans

la même colonne que l'hydrogène dans la classification périodique de Mendeliev; on parle d'atomes hydrogénéoïdes pour lesquels le dernier électron du cortège se distingue très nettement des autres : c'est un électron situé seul sur le niveau ns^1 ($n = 3$ pour le sodium et 4 pour le potassium); les autres électrons, appelés électrons de coeur, remplissent complètement les couches définies par la structure électronique du gaz rare de taille inférieure. L'ensemble noyau + électrons de coeurs est communément appelé *coeur ionique* représenté sur le schéma ci-dessous.



L'électron s extérieur se détache de son atome dans les cristaux ioniques de NaCl, mais il devient électron participant à une liaison covalente dans le cas des molécules diatomiques Na_2 (non polaire) ou NaOH (polaire); cet électron se délocalise sur la totalité du solide massif qui est à bande s demi-pleine, lui conférant ainsi le titre de métal. Par extension, un agrégat d'alcalin possédant n atomes, tire sa cohésion des n électrons s de valence fournis par les atomes, qui, partiellement ou totalement délocalisés, assureront la liaison.

Cette idée maitresse gouverne la physique des agrégats d'alcalins, tant expérimentalement que théoriquement; celle d'un gaz de Fermi emprisonné dans un puits de potentiel.

2°)- Le modèle du jellium :

a)- Les hypothèses de base du modèle :

Cette vision des n électrons de valence assurant la cohésion de l'ensemble des n coeurs ioniques a guidé les premiers calculateurs dans leur démarche théorique. Le modèle "du jellium" a été proposé par Ekardt [12] pour interpréter nombre de propriétés électroniques des agrégats d'alcalins.

Gardons en tête que le modèle du jellium repose sur plusieurs hypothèses simplificatrices.

Ce modèle repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger *mono-électronique* d'un des électrons de valence plongé dans le potentiel créé par les n coeurs ioniques et des $n-1$ autres électrons de valence; en ce sens, le calcul est auto-cohérent : à l'étape n , l'équation de Schrödinger est résolue pour chaque électron plongé dans le potentiel créé par les n ions et celui créé par les $n-1$ autres électrons dont les fonctions d'ondes sont calculées à l'étape $n-1$; le choix d'un potentiel électronique ou d'une manière équivalente de fonctions d'onde est arbitrairement fait au début du calcul; les itérations s'arrêtent lorsque aucune variation significative n'est détectée dans les niveaux d'énergie.

Le potentiel créé par les n coeurs ioniques est une donnée *a priori* du problème; le terme "jellium" tire sa dénomination de la forme de ce potentiel : le potentiel exact est la somme des n contributions coulombiennes dues à chaque ion; il est remplacé par un potentiel plat, c'est-à-dire un puits carré sphérique en première approximation, ou un puit du type Wood-Saxon "arrondi" aux angles; les électrons se meuvent dans cette "gelée" de potentiel; le rayon de ce potentiel à symétrie sphérique est choisi de manière à identifier la densité en coeurs ioniques des agrégats avec celle du solide massif.

Résumons les principales hypothèses de bases qui caractérisent le modèle du jellium :

- Le modèle du jellium un modèle mono-électronique.
- Chaque électron se meut dans le potentiel moyen déterminé par les autres électrons; en ce sens c'est un calcul Hartree-Fock.
- Le potentiel créé par les ions est un puits carré sphérique plus ou moins adouci.
- Le rayon R de ce potentiel est déterminé de manière à identifier la densité de coeurs ioniques dans l'agrégat avec celle du solide massif.

Le fait de confiner les électrons dans un volume de dimensions finies conduit à la quantification des niveaux électroniques. Lorsque la taille de l'agrégat croît, l'écart entre niveaux décroît pour former la bande de valence rencontrée dans le solide.

b)- Résultats numériques :

Ce paragraphe présente quelques résultats numériques issus de la référence [12], ainsi que quelques courbes corrolaires.

α)- Suite des niveaux :

Les niveaux obtenus dans le modèle du jellium présentent des analogies avec ceux obtenus en physique nucléaire. Chaque niveau possède deux nombres quantiques n et l , le nombre quantique principal et le moment angulaire. Ceux-ci sont classés suivant la loi empirique suivante :

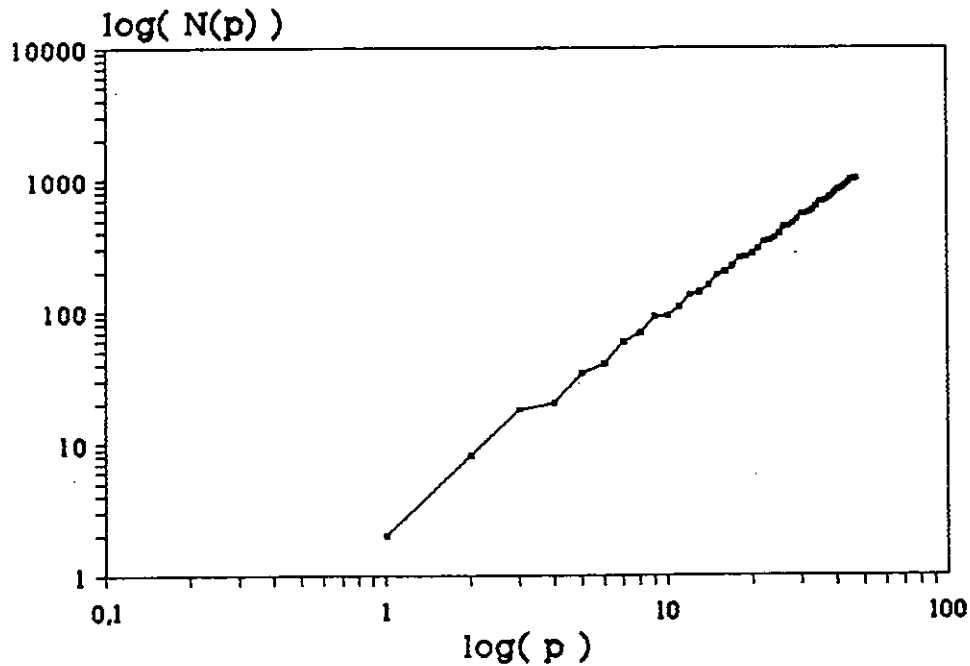
Les niveaux sont classés suivant leur " $3n + l$ " respectifs; en cas d'égalité, les niveaux apparaissant en premiers seront ceux de plus bas l ou d'une manière équivalente de plus haut n .

La liste des premiers niveaux obtenus à l'aide de cette règle ainsi que les nombres d'électrons de valence correspondant à la complétude d'une couche sont les suivants :

Niveau	1s	1p	1d	2s	1f	2p	1g	2d	1h	3s	2f	1i	3p	2g	1j
Numéro couche	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nombre d'e ⁻	2	6	10	2	14	6	18	10	22	2	14	24	6	18	28
Nombre cumulé	2	8	18	20	34	40	58	68	90	92	106	130	136	154	182

De la même manière qu'en physique nucléaire les noyaux les plus stables sont ceux correspondant à la complétude d'une couche (${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ...), les agrégats à nombres d'électrons correspondant à la fermeture d'un niveau doivent être plus stables ($n = 8$, $n = 18$...).

Cette suite de niveaux permet de tracer la courbe donnant le nombre de d'électrons $N(p)$ remplissant les p premiers niveaux :



Nombre $N(p)$ d'électrons remplissant les p premières couches.

Cette courbe peut être approximée par la formule :

$$N(p) \approx 2.60 p^{1.56}$$

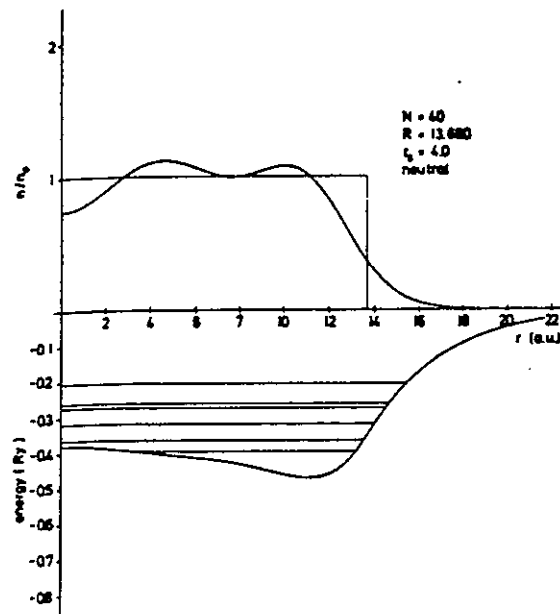
Ce qui fournit en inversant cette formule le nombre de couches $P(n)$ nécessaires pour distribuer n électrons :

$$P(n) = 0.542 n^{0.643}$$

Ces formules numériques reflètent la règle simple qui nous permet de classer les niveaux par ordre croissant. Rappelons que le potentiel mono-électronique coulombien conduit à des niveaux qui se classent suivant leur $n + \ell$ et que les niveaux distribués dans un potentiel harmonique se classent suivant leur $2n + \ell$; le potentiel mono-électronique donné par le modèle du jellium conduit donc à une classification suivant $3n + \ell$.

β - Diagrammes de niveaux :

Le schéma suivant représente les niveaux d'énergie pour l'agrégat de sodium à 40 atomes :



Rappelons $1 \text{ Ry} = 13.602 \text{ eV} = \frac{1}{2} \text{ Hartree}$

Les niveaux que nous détaillons ici sont :

Niveau	1s	1p	1d	2s	1f	2p
Nombre d'e ⁻	2	6	10	2	14	6
Nombre cumulé	2	8	18	20	34	40
- énergie (eV)	5.44	5.03	4.37	3.76	3.56	2.80

Le rayon adopté est $R = 7.24 \text{ \AA}$

B- Qu'est-ce qu'un métal ?

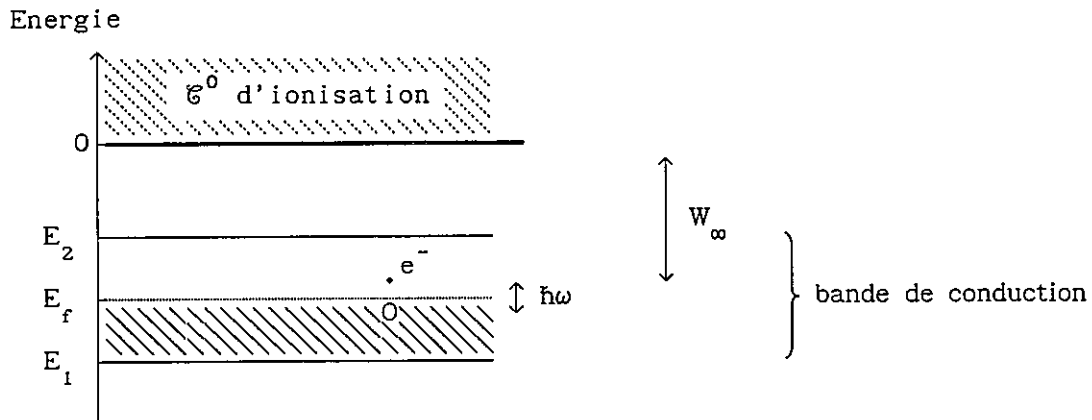
1°)- Les trois critères :

L'étude de l'établissement de la liaison métallique complètement délocalisée dans le solide lorsque le nombre d'atomes croît passe par la compréhension de la liaison dans les agrégats d'alcalin; plus grossièrement, la question est de savoir à partir de quelle taille les agrégats sont métalliques.

Pour répondre à cette question, il convient de s'interroger un peu plus sur la définition du caractère métallique. Essayons de dégager quelques définitions.

• Définition 1 :

Il est possible d'exciter les électrons à des fréquences aussi faibles que possible.



E_f représente l'énergie de Fermi, énergie du dernier état occupé; W_∞ est le travail de sortie, énergie minimale à fournir pour amener un électron du niveau de Fermi au niveau du vide. L'intervalle d'énergie compris entre E_1 et E_2 est la bande de conduction; les électrons ne peuvent avoir leur énergie que dans cet intervalle.

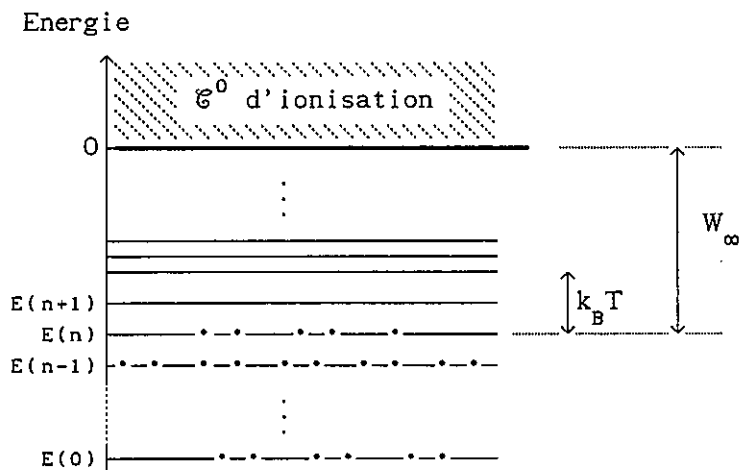
Sur ce schéma, l'excitation élémentaire est représentée par l'absorption d'un photon $\hbar\omega$ portant un électron d'un état rempli à un état vide et créant ainsi un trou. L'énergie $\hbar\omega$ doit pouvoir être aussi faible que possible pour que le système soit identifié comme un métal.

Classiquement, on se rappelle que dans le modèle du plasma pour les électrons libres d'un métal ne permet la propagation que des seules ondes de fréquences supérieures à la fréquence de coupure ω_p ; cela signifie que les

ondes de fréquences inférieures sont absorbées par le milieu réalisant ainsi l'excitation des électrons. Le fait que les ondes de basses fréquences sont absorbées par un plasma nous amène à généraliser cette propriété et à en faire une définition d'un métal.

• Définition 2 :

L'énergie thermique kT du système est très supérieure à l'écart entre deux niveaux autour du dernier niveau occupé, le niveau de Fermi.



L'expression mathématique de cette définition est :

$$E_{n+1} - E_n \ll k_B T$$

où : k_B est la constante de Boltzmann

Appelé critère de Kubo, cette définition est plus générale que la précédente; certains systèmes seront métalliques au sens de Kubo mais pas au sens de la définition 1. Pour le montrer considérons un corps métallique selon la première définition; il y a quasi-continuité de niveaux autour du niveau de Fermi, en d'autres termes $E_{n+1} - E_n$ est quasiment nul; l'énergie thermique $k_B T$, aussi faible soit-elle, est capable d'exciter des paires électrons/trous près

de l'énergie de Fermi qui, soumises à un champ électrique, vont pouvoir donner naissance à un courant. Ainsi si un corps satisfait à la première définition, il satisfait à la deuxième. A l'inverse si l'écart entre le dernier niveau occupé (niveau n) et le premier niveau vide (niveau $n+1$) est supérieur en énergie à l'énergie thermique disponible $k_B T$, il n'y aura pas création de paires électron-trou capables de générer un courant.

• Définition 3 :

Un métal est un corps où les électrons sont délocalisés.

Un électron est dit délocalisé quand sa fonction d'onde se rapproche plus d'une onde plane que d'un état localisé c'est-à-dire lorsque :

$$|\psi\rangle \approx |\vec{k}\rangle \approx e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

ou encore lorsque l'incertitude sur la position est très supérieure à l'incertitude sur la quantité de mouvement; rappelons :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx \hbar$$

Cette définition est délicate d'emploi; en effet, la fonction d'onde n'est pas une grandeur physique facile d'accès; le caractère délocalisé s'observera à travers un comportement caractéristique vis à vis d'une perturbation apportée au nuage électronique, par exemple sur des propriétés de transport, de chaleur ou d'électricité; la preuve de la délocalisation de la fonction d'onde électronique ne se mesurera jamais directement; toute réaction semblable à l'idée qu'on puisse se faire d'un gaz d'électrons libres classique jouera en faveur de la délocalisation.

Nous voyons qu'il n'est pas possible de trancher facilement entre métal ou non métal pour de si petits systèmes; tout dépend du critère choisi et tous concordent pour un très grand nombre d'électrons.

2°)- Application aux agrégats :

a)- Critère n°1 :

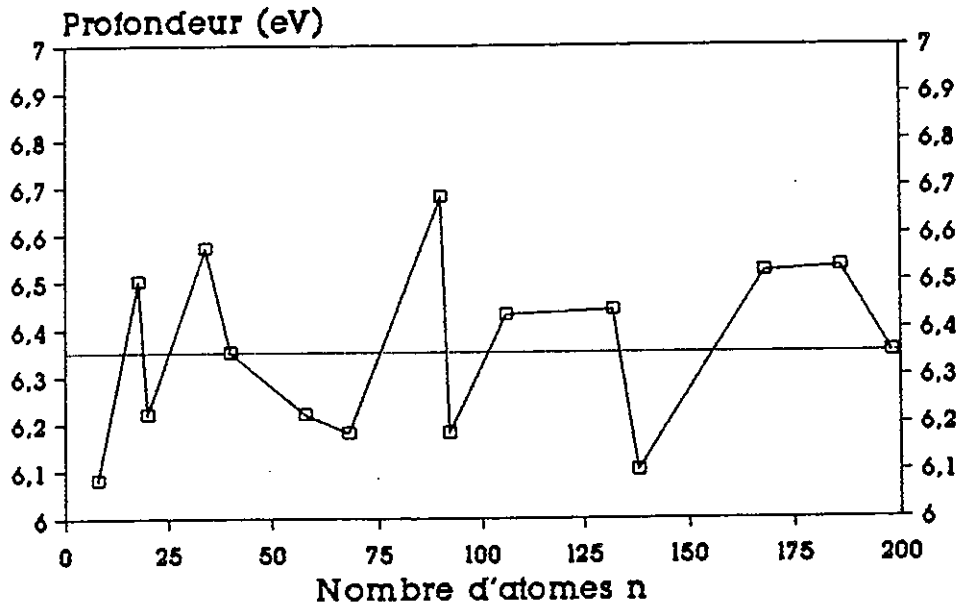
Au sens de la définition 1 du paragraphe précédent, les agrégats métalliques ne le sont pas ! En effet, celle-ci requiert l'existence d'excitations niveaux à niveaux pour des fréquences aussi basses que possible; au sens du modèle du jellium, il existe un nombre fini de niveau dans le puits et donc un "gap" au niveau de Fermi entre le dernier niveau occupé et le premier non-occupé. Cet intervalle en énergie constitue un seuil en dessous duquel l'excitation est impossible.

Cette définition est contraignante puisqu'en fait tout système fini ne répond pas au critère exigé. C'est pourquoi la définition n°2, moins restrictive est mieux applicable.

b)- Critère de Kubo :

Le critère de Kubo fait intervenir deux paramètres, la température kT du système considéré et l'écart entre deux niveaux ΔE_F au niveau de Fermi. Un calcul simple au premier ordre de cet écart est donné par le rapport de la profondeur du puits par le nombre de niveaux contenus dans ce puits.

Intéressons-nous à la profondeur du puits de potentiel E dans lequel est plongé un électron; celui-ci est la somme de plusieurs contributions : le potentiel créé par les ions et celui des autres électrons en fait partie, mais aussi l'énergie d'échange, de corrélation et l'énergie cinétique; ci-dessous est reproduit la valeur de la profondeur du puits en fonction de n :



Profondeur du puits en eV en fonction de n.

Nous pouvons constater que ce puits ne varie que peu suivant la taille. C'est pourquoi nous adopterons une valeur constante de la profondeur; dans le cas particulier du sodium, nous avons :

$$E = 6.35 \text{ eV}$$

Le nombre de niveau $P(n)$ nécessaire pour distribuer n électrons de valence est donné par une loi de puissance simple :

$$P(n) = 0.542 n^{0.643}$$

Soit :

$$\Delta E_F = \frac{E}{P(n)}$$

La comparaison entre kT et ΔE_F donne le caractère métallique; si $kT \gg \Delta E_F$ le système est métallique, c'est-à-dire si :

$$\frac{E}{P(n)} \gg kT \quad \text{ou} \quad P(n) \gg \frac{E}{kT}$$

Cela donne numériquement dans le cas du sodium :

$$n \gg \left[\frac{1.36 \cdot 10^5}{T} \right]^{1.56}$$

avec T en Kelvin

Nous pouvons vérifier que la taille critique est bien une fonction décroissante de la température; plus les agrégats seront chauds, plus vite ils seront métalliques.

Par exemple nous verrons que nos agrégats de sodium sont observés à une température de l'ordre de 900 kelvin ce qui donne une taille limite d'environ 2510 atomes.

Ce calcul est très rudimentaire, il suppose une distribution uniforme des niveaux dans le puits ce qui n'est pas réaliste du tout; on sait en effet que les niveaux sont très dégénérés aux grandes tailles; cette simple constatation nous permet d'estimer la taille critique en dessous de cette valeur, elle restera néanmoins de l'ordre du millier d'atomes.

c)- Critère n°3 :

Comme nous l'avons fait remarqué, cette définition n'est pas applicable directement mais n'est observable qu'à travers un comportement caractéristique d'un gaz de fermions libres.

Par exemple, l'existence de modes collectifs d'oscillations de plasma peut être un de ces traits caractéristiques; ceux-ci ont effectivement été observé dès les plus petites tailles ($n \geq 8$) dans des agrégats de sodium Na_n neutres [13]; en ce sens, les agrégats d'alcalins sont métalliques dès les plus petites tailles.

Les trois définitions que nous venons d'aborder donnent trois tailles critiques distinctes, l'une infinie (!), l'autre de quelques milliers d'atomes et la dernière de seulement quelques unités. Cela reflète la difficulté à appréhender la physique des agrégats en tant qu'un des domaines de la physique du solide.

C- Les diverses sondes de la liaison :

Deux des trois définitions proposées sont relatives à une excitation des électrons de valence d'un métal; elles mettent en oeuvre des excitations directes par une onde électromagnétique dans le premier cas ou par un apport de chaleur dans le deuxième; le caractère métallique dépend de l'excitation ou non des paires électron-trou.

Afin d'étudier la liaison dans un agrégat, il semble raisonnable d'observer le comportement de ses électrons vis à vis d'une excitation. Comment peut être réalisée cette excitation ?

Afin de la réaliser les photons sont préférés pour plusieurs raisons, tant fondamentales qu'expérimentales.

D'un point de vue fondamental tout d'abord : les photons sont des grains d'énergie; l'absorption d'un photon est équivalente à l'absorption d'une quantité définie d'énergie fixe et entièrement connue; du point de vue ondulatoire, l'excitation électromagnétique permet de sonder l'aspect dynamique du mouvement des électrons dans l'agrégat.

Les deux aspects ondulatoire et corpusculaire du photons pourront être avancés afin d'expliquer de la manière la plus élégante possible les phénomènes observés.

Expérimentalement, les sources lasers dispensent un fort flux de photons dont l'énergie est parfaitement connue. Elles sont faciles à mettre en oeuvre et on dispose d'une vaste gamme d'énergie de photons couvrant le proche infra-rouge jusqu'au proche ultra-violet.

D- Plan de l'exposé :

Tout comme n'importe quel système moléculaire, un agrégat soumis à une excitation par une onde électromagnétique adopte deux comportements en fonction de l'énergie des photons incidents; selon que celle-ci est supérieure ou inférieure au potentiel d'ionisation, le photon absorbé peut ou ne peut pas arracher un électron à l'agrégat. Le présent travail est divisé en chapitres qui reflètent cette différence de comportement.

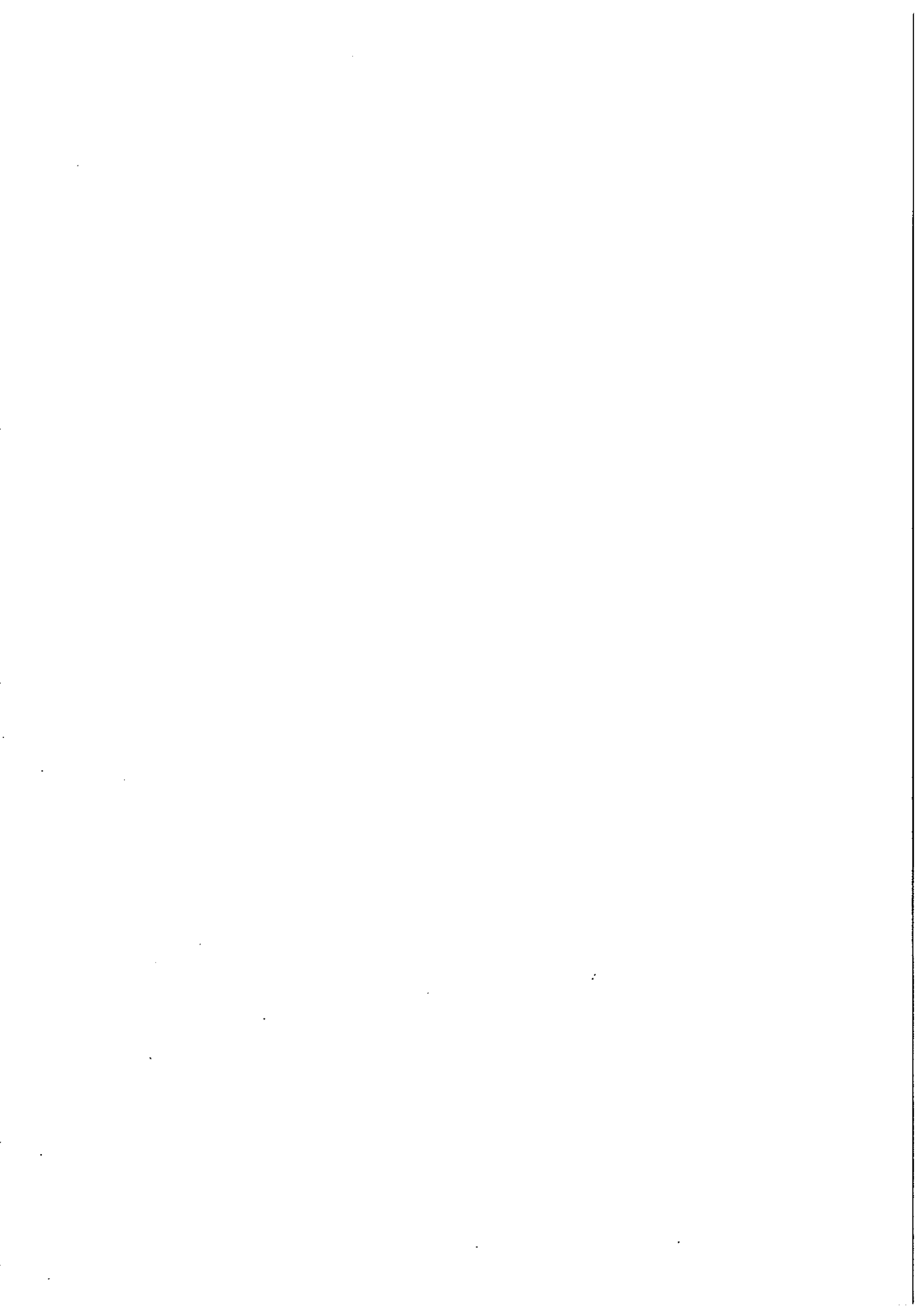
L'étude du comportement des agrégats lorsque l'énergie de photon est inférieure au potentiel d'ionisation fait l'objet de la partie II, dans laquelle il est mesuré les *sections efficaces de photo-absorption* en fonction de la taille de l'agrégat n et de la longueur d'onde λ du rayonnement incident. Un modèle simple classique est proposé afin d'interpréter les profils obtenus, lequel est comparé à quelques modèles quantiques simples.

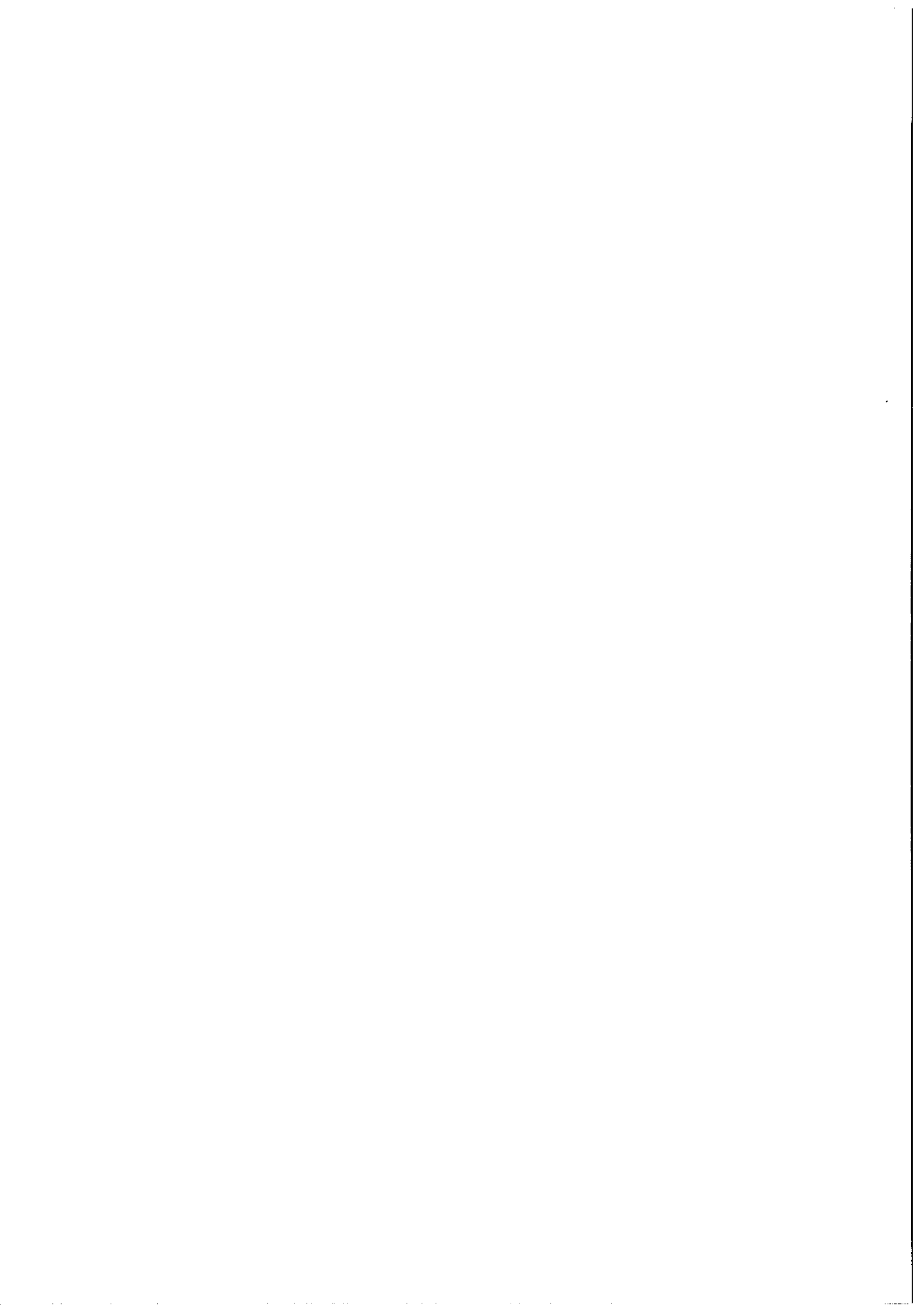
Dans une deuxième partie indexée III, dans laquelle le photon est suffisamment énergétique pour ioniser les agrégats, il est mesuré les *sections efficaces de photo-ionisation* ainsi que les *potentiels de multi-ionisation*. Un modèle classique similaire à celui développé en II permet un excellent accord avec les données expérimentales.

Enfin, en IV, il est discuté de la stabilité des agrégats d'alcalin vis à vis de ces excitations; les divers modes de relaxation par éjection de fragments neutres ou chargés sont observés et interprétés en faisant appel à des modèles classiques.

Références

- [1] Small particles and inorganic clusters *Z. Phys. D* 12 (1989)
- [2] O.F. Hagen et W. Obert *J. Chem. Phys.* 56 1793 (1972)
- [3] G. Gspann et K. Körting *J. Chem. Phys.* 59 4726 (1973)
- [4] K. Stephan et T.D. Märk *Chem. Phys. Lett.* 90 51 (1982)
- [5] J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult et G. Torchet *J. Chem. Phys.* 78 5067 (1982)
- [6] C. Bréchnac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delacrétaz, P. Labastie, J.P. Wolf et L. Wöste *Phys. Rev. Lett.* 60 275 (1988)
- [7] K. Sattler, J. Muhlbach, O. Echt, P. Pfau et E Recknagel *Phys. Rev. Lett.* 47 160 (1981)
- [8] R. Pflaum, K. Sattler et E. Recknagel *Phys Rev. B* 33 1522 (1986)
- [9] S.C. O'Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J.R. Heath, F.K. Tittel, R.F. Curl et R.E. Smalley *J. Chem. Phys.* 87 4074 (1986)
- [10] J.R. Heath, Y. Liu, S.C., O'Brien, Q.L. Zhang, R.F. Curl, F.K. Tittel et R.E. Smalley *Chem. Phys.* 83 5520 (1985)
- [11] E.A. Rohlfing, D.M. Cox et A. Kaldor *J. Chem. Phys.* 81 3322 (1984)
- [12] W. Ekardt *Phys. Rev. B* 29 1558 (1984)
- [13] Voir références [1] et [2] du chapitre II





II EXCITATION DES ÉLECTRONS DANS LEUR PUIITS :

A- Dispositif expérimental :

1°)- Introduction :

Notre but est de sonder par excitation photonique les électrons de valence des agrégats d'alcalin. Dans une démarche spectroscopique, nous allons mesurer *les sections efficaces de photo-absorption* en fonction de la longueur d'onde λ du rayonnement qui éclaire les agrégats, c'est-à-dire en termes quantiques mesurer la probabilité avec laquelle un agrégat absorbe un photon d'énergie $h\nu$. La gamme d'énergie sondée correspond aux énergies de liaison typiques des électrons de valence dans l'agrégat, de l'ordre de l'électron-volt; il est raisonnable de penser que les transitions se situeront dans cette région qui correspond au spectre visible étendu sur le proche ultra-violet.

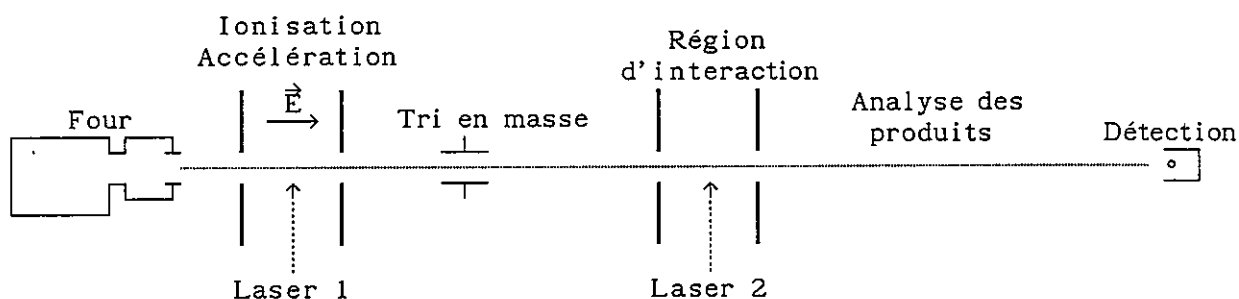
L'absorption d'un photon conduit à une excitation des électrons de valence. Il n'est pas possible pour des questions de rapport signal sur bruit de mesurer directement cette absorption sur l'atténuation du faisceau lumineux. Aussi, les mesures de sections efficaces ont été réalisées par photo-évaporation; en effet, il n'a pas été observé de fluorescence des agrégats d'alcalin ayant des nombres de constituants dépassant quatre. L'énergie électronique déposée dans l'agrégat relaxe très rapidement en énergie vibrationnelle conduisant à une fragmentation de l'édifice.

Afin de déterminer le ou les produits de la réaction, il convient de faire interagir un paquet d'agrégats A_n avec un flux de photons d'énergie $h\nu$ et d'observer le résultat. Cette expérience par la pensée peut être menée facilement sur des agrégats simplement ionisés puisqu'ils permettent une sélection en masse aisée à l'aide de champs électriques.

Le montage expérimental que nous allons décrire rend compte de la simplicité conceptuelle de l'expérience à bâtir : formation des agrégats - ionisation - sélection d'une masse unique - interaction avec un laser et enfin analyse des produits obtenus.

2°)- Montage expérimental :

La figure suivante illustre le dispositif expérimental utilisé :



Détaillons les diverses parties rencontrées sur ce schéma.

a)- Production des agrégats neutres :

Dans notre montage expérimental, les agrégats neutres sont produits par détente adiabatique de la vapeur métallique dont la pression peut atteindre une atmosphère, dans un vide de l'ordre de la fraction de μ torr.

Cette détente se produit à travers un orifice de $100 \mu\text{m}$ de diamètre auquel suit un cône divergent d'angle variable, la buse. Différentes géométries de buses ont été utilisées produisant ainsi des agrégats de quelques atomes à quelques centaines.

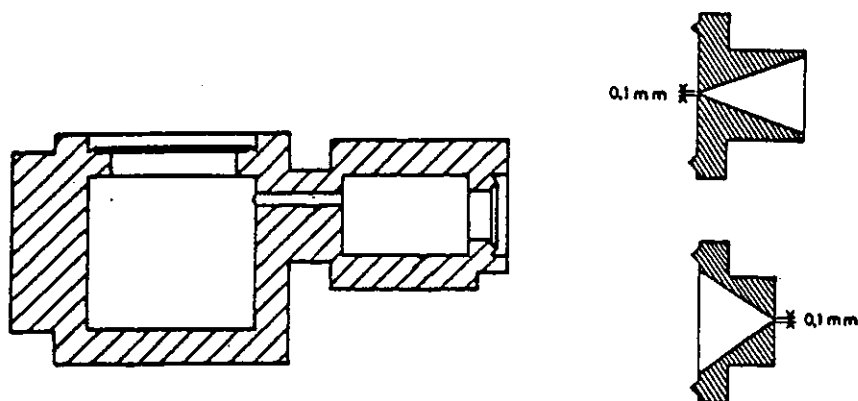
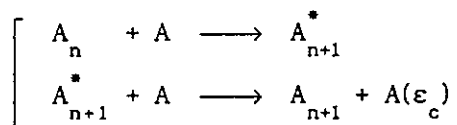
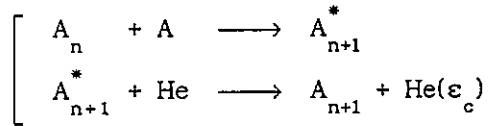


Schéma de l'ensemble four, buse conique et sonique.

Seuls l'importante détente et l'abaissement considérable de température qui ont lieu à la traversée de l'orifice de la buse sont responsables de la formation des agrégats; cette dernière dégage de la chaleur qui est l'énergie de formation; elle est évacuée lors des collisions avec les atomes ou les dimères de la vapeur qui emportent l'énergie résultant du collage des deux autres :



La plupart des groupes emploient un gaz porteur chargé d'évacuer l'énergie de formation, en général l'hélium est utilisé en surabondance par rapport à la vapeur et il est refroidi à la température de l'azote liquide (77 K = -196 °C = -321 °F). Dans ce cas, le mécanisme élémentaire diffère légèrement :



Le mécanisme de croissance des agrégats dans un jet supersonique ou ensemencé est difficilement modélisable, c'est pourquoi les montages expérimentaux rencontrés sont empiriques.

b)- Les deux interactions avec des lasers :

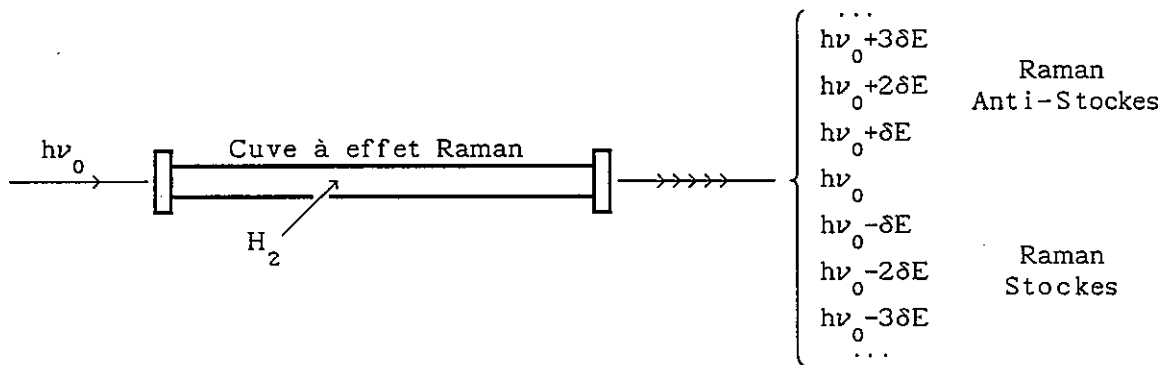
* *Production des agrégats ionisés :*

L'ionisation du jet d'agrégat neutres est assurée par un laser à azote pulsé délivrant un flux d'environ 150 mJ de photons d'énergie $h\nu = 3.67$ eV pendant une dizaine de nano-seconde. Les agrégats ionisés sont alors accélérés par le champ électrique permanent origine du premier temps de vol, de l'ordre de 3kV dans notre montage.

* *Interaction avec un deuxième faisceau laser :*

Le deuxième laser qui éclaire le paquet d'agrégats sélectionné est soit un laser à colorant pompé par la troisième ou la quatrième harmonique d'un laser à YAG, soit une des transitions Raman issues d'une de ces harmoniques. Ce laser fonctionne en impulsions d'une durée d'une quinzaine de nanosecondes. Il délivre une puissance variant entre le micro-joule et le joule par pulse dépendant beaucoup de la longueur d'onde choisie.

L'effet Raman stimulé est un processus non-linéaire qui engendre des photons d'énergies décalées d'un nombre entier de fois δE par rapport à l'énergie $h\nu_0$ des photons incidents; ce décalage en énergie δE est l'écart entre les deux premiers niveaux vibrationnels $\nu = 0$ et $\nu = 1$ de la molécule d'hydrogène H_2 et vaut $\delta E = 4155 \text{ cm}^{-1} = 0.515 \text{ eV}$.



Ci-dessous est reporté en électron-volt le tableau des énergies de photons accessibles dans notre montage :

Yag1=1.165 eV		
2.710	21859	4575
2.195	17704	5648
1.680	13549	7381
1.165	9394	10645
0.661	5329	19087
eV	cm ⁻¹	Å

Yag2=2.329 eV		
5.420	43718	2287
4.905	39563	2528
4.390	35408	2824
3.875	31253	3200
3.360	27098	3690
2.845	22943	4359
2.329	18788	5322
1.814	14633	6834
1.299	10478	9544
eV	cm ⁻¹	Å

Yag3=3.494 eV		
6.585	53112	1883
6.070	48957	2043
5.555	44802	2232
5.040	40647	2460
4.524	36492	2740
4.009	32337	3092
3.494	28182	3548
2.979	24027	4162
2.464	19872	5032
1.949	15717	6367
1.434	11562	8649
eV	cm ⁻¹	Å

Yag4=4.659 eV		
6.720	54196	1845
6.204	50041	1998
5.689	45886	2179
5.174	41731	2396
4.659	37576	2661
4.144	33421	2992
3.629	29266	3417
3.113	25111	3982
2.598	20956	4772
2.083	16801	5952
eV	cm ⁻¹	Å

1 eV = 8065.5 cm⁻¹

c)- Le temps de vol :* *Considérations générales :*

Dans cette partie nous rappelons la méthode classique de spectrométrie de masse par temps de vol qu'utilisent nombre de groupes expérimentaux. Initialement développée pour permettre la mesure de la masse d'un ion et son identification, elle peut être adaptée au tri en masse et à leur sélection.

Le faisceau d'agrégats neutres émis par la source présente une certaine distribution de taille, et se propage à la vitesse thermique ($E_c \approx 0.02$ eV); ces agrégats sont ionisés et accélérés par la même différence de potentiel V appliquée entre des plaques disposées de part et d'autre de la région d'ionisation. Chaque agrégat acquiert à la sortie du système accélérateur la même énergie cinétique E_c égale au produit de la charge $+e$ de celui-ci multiplié par la tension appliquée aux électrodes. Comme les masses des agrégats $M(A_n) = n M(A)$ diffèrent, leurs vitesses v_n à la sortie du système accélérateur diffèrent :

$$E_c(A_n) = eV = \frac{1}{2} n M(A) v_n^2$$

Soit :

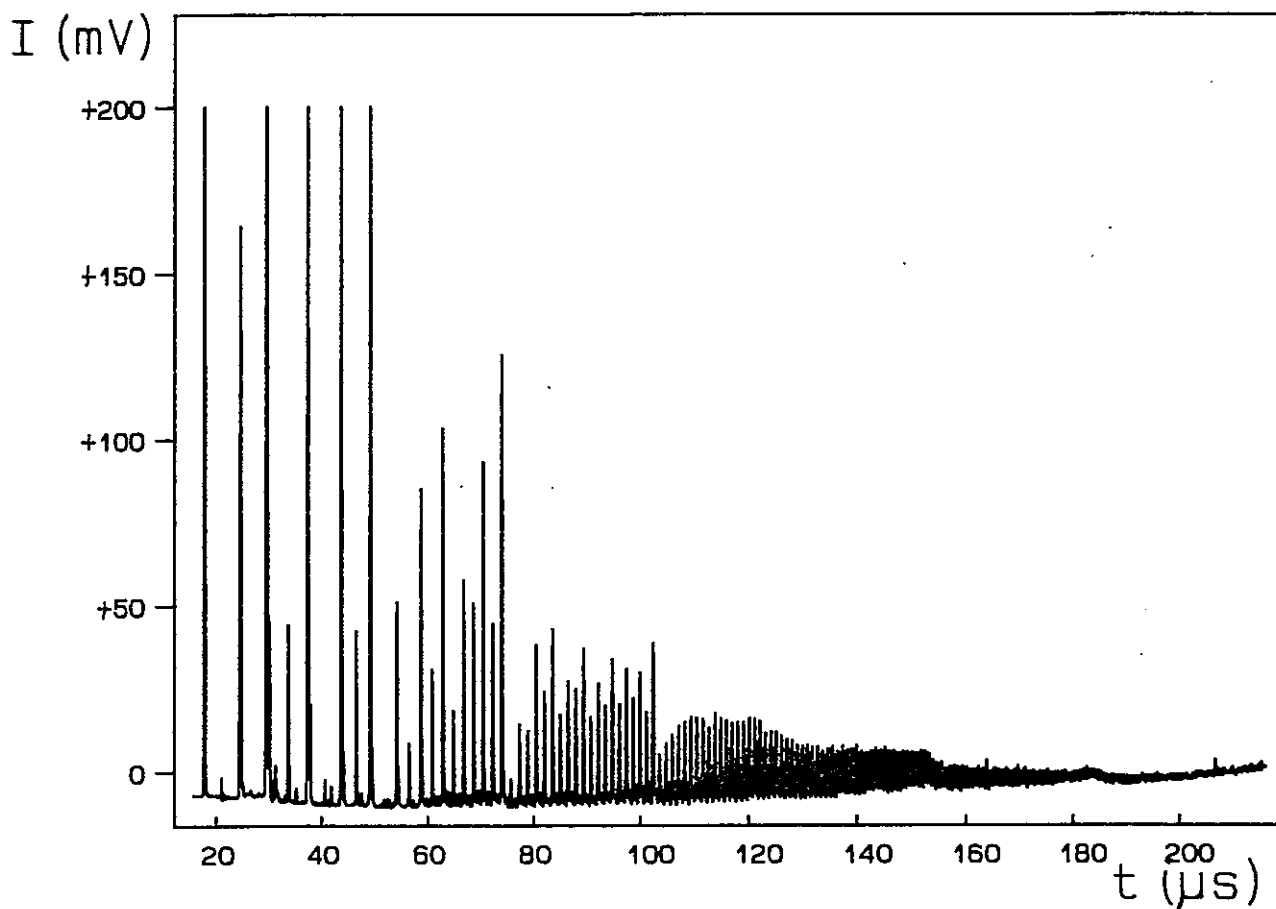
$$v_n = \sqrt{\frac{2 eV}{n M(A)}} = \frac{v_1}{\sqrt{n}}$$

Une zone libre de champs électriques appelée *temps de vol* fait suite à la région d'ionisation; le temps t_n mis par un agrégat A_n pour parcourir la longueur L du temps de vol est :

$$t_n = \frac{L}{v_n} = t_1 \sqrt{n}$$

Un détecteur est placé à l'extrémité du temps de vol détectera à des instants successifs l'arrivée des ions A_n^+ .

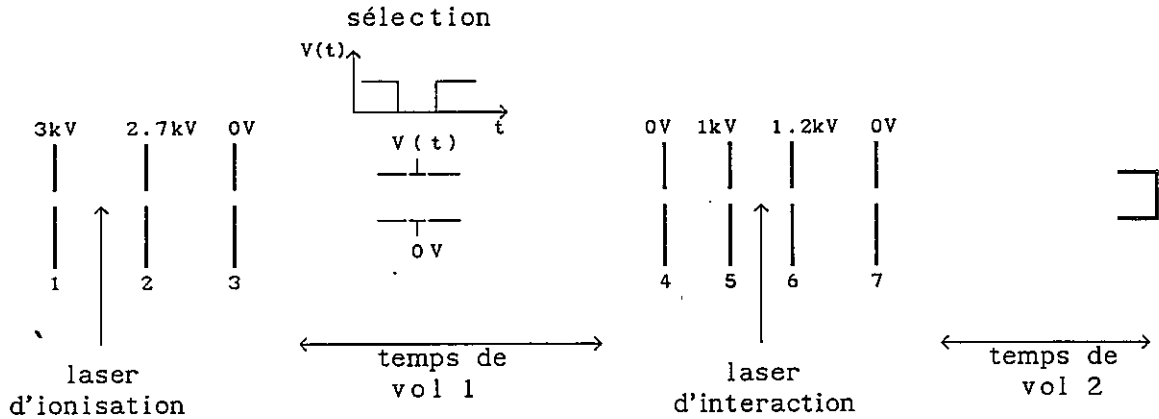
Le spectre de masse typique ci-dessous fait apparaître les agrégats de potassium ayant des tailles comprises entre l'unité et quelques dizaines :



Spectre de masses de potassium K_n^+ pour n variant entre un et quelques dizaines.

** Montage expérimental à deux temps de vol :*

Le montage que nous utilisons nécessite l'emploi de deux temps de vol; le premier est chargé de la dispersion qui va permettre la sélection en masse et le deuxième fait suite à la zone d'interaction entre le laser et le paquet d'agrégats sélectionnés permettant l'identification des produits ioniques éventuels de la réaction. Le schéma suivant précise les conditions expérimentales de tension utilisées.



L'accélération est d'environ 3000 volts appliquée entre les plaques 1 et 3 du système accélérateur.

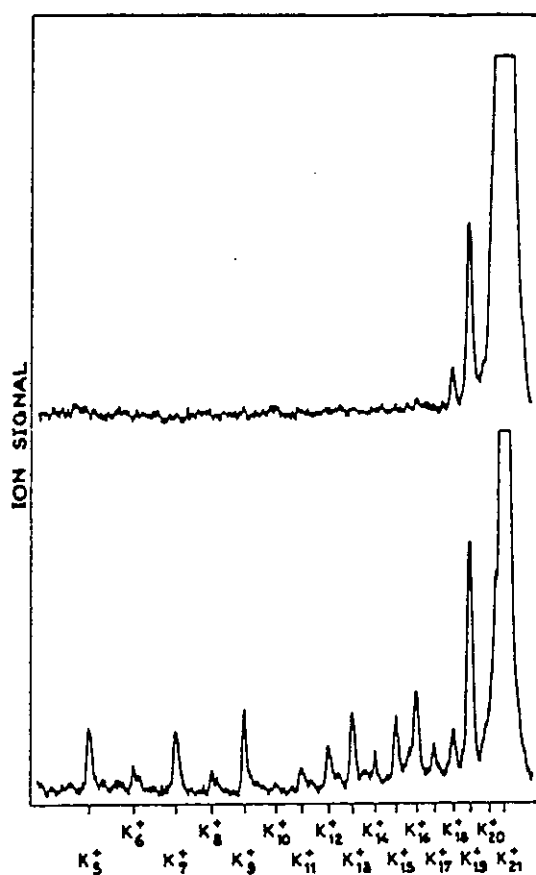
La sélection en masse est faite par un champ électrique pulsé transverse retardé $V(t)$ par rapport au tir du laser d'ionisation qui dévie tous les agrégats sauf ceux dont la masse est préalablement choisie.

Le paquet sélectionné parvient à l'intérieur d'une zone d'interaction entre les plaques 5 et 6 à l'instant précis où est déclenché le tir du deuxième laser.

Cette zone est portée à un potentiel positif (dans notre exemple 1.1 kV). Les produits ioniques sont dispersés en masse par le champ accélérateur créé par la différence de potentiel appliqué entre la zone d'interaction et le deuxième temps de vol maintenu à la masse. La légère différence de potentiel (ici 200 V) maintenue entre les plaques 5 et 6 est chargée de repousser les agrégats neutres issus du four migrant à vitesse thermique jusqu'à la zone d'interaction et qui pourraient être ionisés par le deuxième laser et accélérés par le champ électrique perturbant ainsi les mesures.

d)- Réaction de photo-évaporation :

Le montage expérimental décrit permet d'éluder la question de savoir quels sont les produits de l'absorption d'un photon $h\nu$ par un agrégat A_n^+ . Les deux spectres expérimentaux qui suivent ont été enregistrés dans les mêmes conditions de tensions et d'ionisation mais respectivement en fort et en faible flux laser. Le calcul des temps de vol permet l'identification des masses apparaissant dans le spectre avec laser.



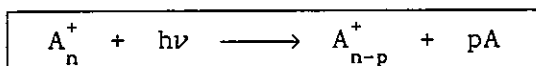
K_{21}^+ est sélectionné et l'interaction avec un flux de photon prouve qu'une partie des agrégats parents se sont fragmentés

Trace du haut : faible flux laser

Trace du bas : fort flux laser

Lorsque la puissance laser est suffisante, le fragment ionique A_{n-p}^+ peut lui même absorber un photon pour donner un autre fragment de taille inférieure donnant lieu par des processus en cascades à la multitude de fragments ioniques jusqu'au monomère ionisé A^+ .

Comme il a été montré antérieurement, l'agrégat absorbant un photon d'énergie $h\nu$ se fragmente en donnant des agrégats de masse inférieure :

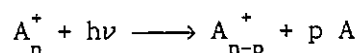


Dès lors que la fragmentation de l'agrégat sélectionné est détectée, nous sommes certains qu'il a absorbé un photon. En supposant que toute l'énergie absorbée se transforme en énergie de vibration, la mesure de la section efficace de photo-fragmentation donne la valeur de la section efficace de photo-absorption.

3°)- Procédures expérimentales :

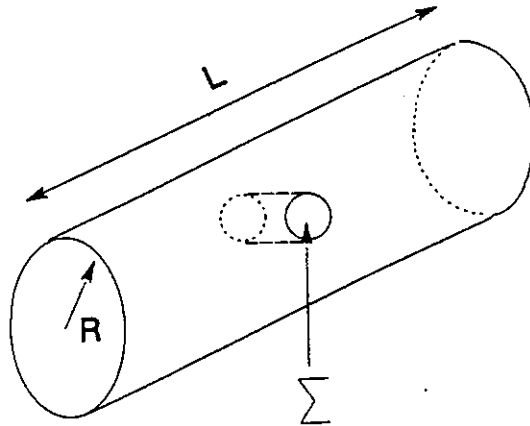
a)- Les agrégats simplement ionisés :

Considérons donc la réaction de photo-évaporation entre les plaques 4 et 5 du deuxième système accélérateur :



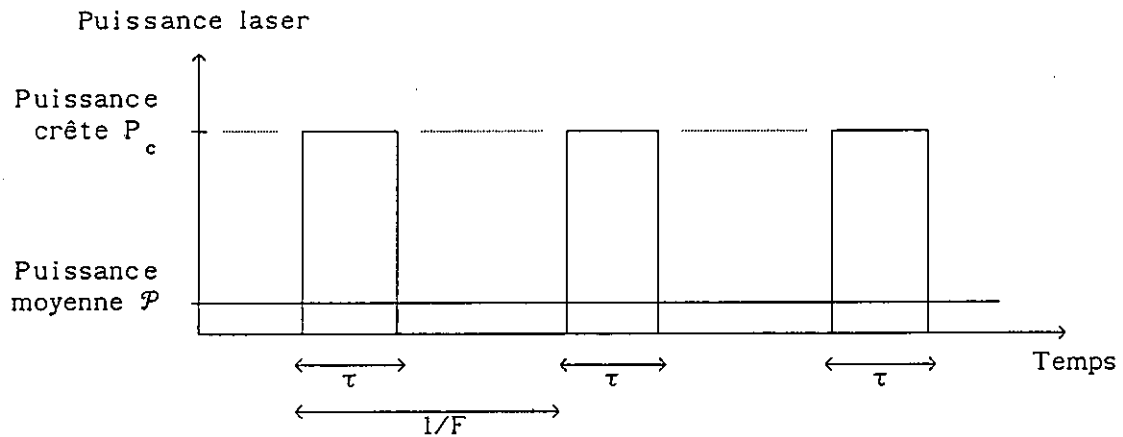
Le jet peut être considéré comme immobile pendant les quinze nanosecondes du pulse du deuxième laser; le paquet sélectionné est modélisé par un cylindre de longueur L (quelques mm) de rayon R (≈ 1 mm) contenant une densité uniforme ρ d'agrégats de taille n susceptibles de réagir; le laser est focalisé au mieux sur ce paquet (tache circulaire de surface Σ); la surface lumineuse au point focal est choisie de manière à éclairer qu'une

partie du paquet d'agrégats qui présente une surface transverse $S = 2R.L$ au faisceau laser; le volume total est donc de l'ordre de $2R.S$ et le volume éclairé est d'environ $2R.\Sigma$ avec $\Sigma < S$:



Sont mesurés la puissance \mathcal{P} incidente moyenne sur $F = 15$ coups par seconde, le diamètre W_0 du faisceau au point focal (ou d'une manière équivalente la surface Σ), la longueur d'onde utilisée (ou l'énergie $h\nu$ des photons) et le taux de fragmentation F .

Notons n le nombre de photons incidents par seconde lors du pulse de durée τ :



D'où on tire :

$$\begin{aligned}
 P_c &= n h\nu && \text{puissance crête en Watt} \\
 \mathcal{P} &= F P_c \tau && \text{puissance moyenne en Watt} \\
 \Phi &= P_c / \Sigma && \text{flux de puissance en Watt par m}^2 \\
 \Psi &= n / \Sigma && \text{flux de photons en photons par m}^2 \text{ et par seconde}
 \end{aligned}$$

Dans le petit volume V illuminé par le laser, notons $N(t)$ le nombre d'agrégats de taille n pouvant réagir.

A l'instant t , le nombre $dN(t)$ d'agrégats qui disparaissent par photo-fragmentation est proportionnel à la section efficace σ du processus, au nombre $N(t)$ d'agrégats susceptibles d'être fragmenté, au flux Ψ de photons incidents et à l'intervalle élémentaire de temps dt :

$$dN(t) = - N(t) \Psi dt \sigma$$

qui s'intègre facilement en :

$$N(t) = N(0) e^{-\Psi\sigma t} = 2R.\Sigma.\rho e^{-\Psi\sigma t}$$

A la fin du pulse laser, au bout du temps τ , $N(\tau)$ agrégats auront été photo-fragmentés. Cette perte en nombre d'agrégats de taille n est mesurée par un taux de fragmentation F sur la totalité du paquet :

$$F = \left[\underbrace{N(0)}_{\text{ce qui part}} - \underbrace{N(\tau)}_{\text{ce qu'il y avait}} \right] \frac{1}{\rho 2R \Sigma}$$

$$F = \frac{\Sigma}{S} (1 - e^{-\Psi\sigma\tau})$$

$$F = \frac{\Sigma}{S} \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{P} \sigma}{h\nu F \Sigma}\right) \right]$$

Cette formule relie les deux quantités mesurées taux de fragmentation F

et puissance moyenne \mathcal{P} :

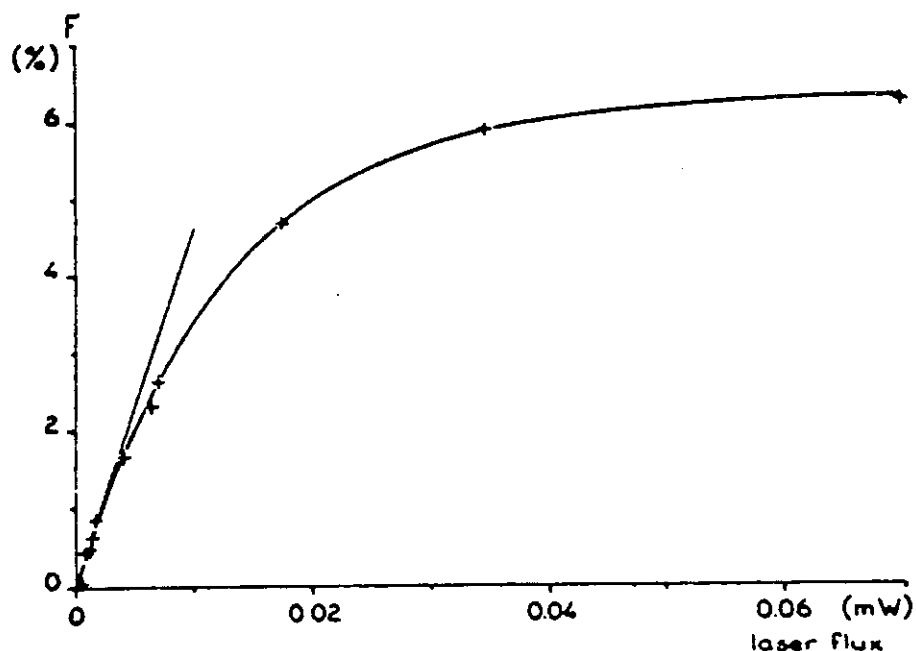
$$F = \alpha (1 - e^{-\beta \mathcal{P}}) \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{\Sigma}{S}$$
$$\text{et} \quad \beta = \frac{\sigma}{F h\nu \Sigma}$$

α est le taux de recouvrement du paquet d'agrégat qui présente une surface transverse S par le faisceau laser qui n'éclaire que l'aire Σ de ce paquet.

β est le paramètre qui contient la section efficace de photo-absorption. Si la section efficace σ , donc β , est grande alors l'exponentielle prendra une valeur proche de zéro pour une puissance relativement faible, le taux de fragmentation sera égal à α : on aura fait un trou dans le paquet d'agrégats sélectionnés.

On reconnaît dans cette formule la loi de Beer-Lambert qui donne l'intensité de la puissance lumineuse d'un faisceau traversant une substance colorée en fonction de la longueur de pénétration.

Les données sont recueillies sur une courbe F en fonction de la puissance \mathcal{P} dont une représentante typique est reproduite ci-dessous :



Taux de fragmentation F en % en fonction de la puissance laser \mathcal{P} en mW.

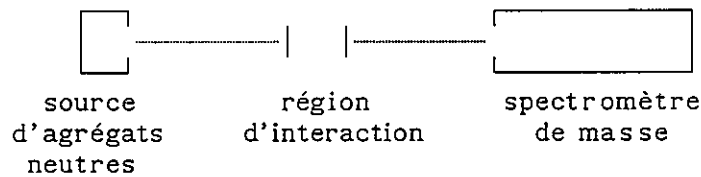
Après ajustage par une fonction $\alpha(1 - e^{-\beta\mathcal{P}})$, les valeurs des paramètres α et β sont tirés puis la formule $\sigma = \beta F h\nu \Sigma$ donne accès à la section efficace de photo-absorption.

Compte-tenu de la précision avec laquelle la puissance laser et la surface Σ sont mesurées, l'incertitude sur la section efficace ne peut être inférieure à 30 %; cependant, les valeurs relatives entre deux longueurs d'onde distinctes sont bonnes.

b)- Cas particulier des agrégats neutres :

Les agrégats neutres ne permettent pas une sélection en masse aisée; les mesures se font donc sur l'ensemble du spectre de masses. Il est cependant intéressant de connaître leur section efficace de photo-absorption. Ces

expériences sont réalisées dans différents groupes. Afin de pouvoir faire des comparaisons entre nos résultats sur les ions et ceux obtenus par d'autres groupes sur les neutres, décrivons rapidement le principe de la méthode illustrée sur le schéma suivant :

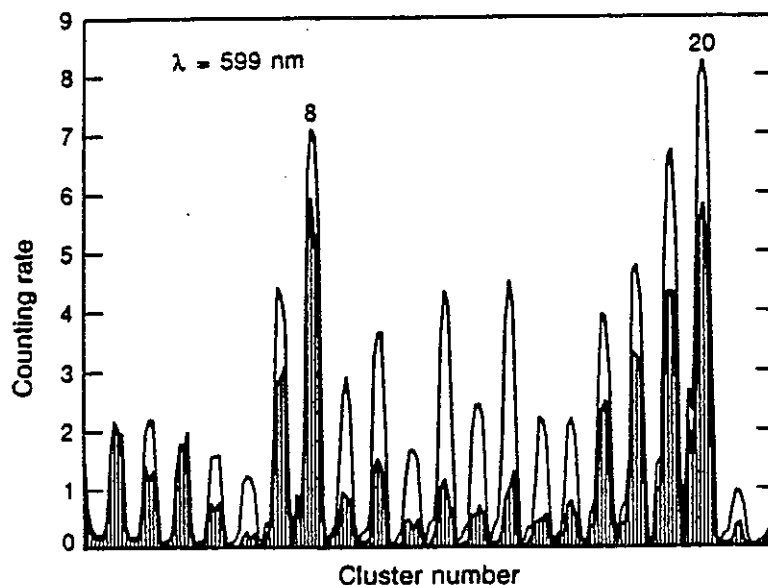


Les agrégats neutres provenant de la source sont soumis à l'interaction laser durant leur vol jusqu'au détecteur.

Les agrégats qui absorbent un photon et qui se fragmentent sont alors éjectés du jet; en effet, les fragments emportent chacun une partie de l'énergie de dissociation sous forme d'énergie cinétique, l'énergie de recul; celle-ci est en effet supérieure à l'énergie cinétique moyenne d'origine thermique des constituants dans le jet (de l'ordre de quelques centièmes d'eV à comparer à quelques dixièmes d'eV).

Les agrégats parents non-fragmentés poursuivent leur vol à vitesse thermique jusqu'au spectromètre de masse qui les détecte.

Le rapport du nombre d'agrégats détectés par unité de temps en présence et en l'absence de la source de lumière est en relation directe avec la section efficace de photo-absorption; la figure suivante montre deux spectres enregistrés en présence et en l'absence de laser :



Spectres de masses expérimentaux obtenus par W.D. Knight avec (traits hachurés) et sans laser (trait continu) [1-2].

Ces mesures prennent le nom de mesures par déplétion; la perte de signal sur la masse n est reliée à la section efficace de photo-absorption puisque les agrégats absents du spectre lorsque la source de lumière est allumée ont absorbé un photon.

Le problème est qu'il est difficile pour les gros fragments d'être éjectés du jet thermique; leur présence lors de l'ionisation mélange ainsi les contributions des différentes masses : un agrégat de taille n détecté peut provenir de la fragmentation d'une masse supérieure à n ou des agrégats de tailles n non fragmentés. Cette technique n'est donc applicable qu'à des agrégats de taille inférieure à la dizaine, voire inférieure à la vingtaine en perdant une partie notable de la précision.

B- Section efficaces de photo-absorption des agrégats d'alcalins :**1°)- Agrégats neutres :**

Plusieurs groupes ont opéré des mesures des sections efficaces de photo-absorption sur des agrégats non triés en masse en travaillant sur l'ensemble du spectre de masses; le premier à le faire et à fournir l'interprétation physique des profils obtenus est le groupe de W.D. Knight en relation avec W. Ekardt [1-4].

a)- Cas particulier des petits agrégats :

Les dimères d'alcalins sont des molécules liés par une liaison covalente. Ils sont étudiés spectroscopiquement depuis longtemps et présentent des bandes de vibrations rotations bien interprétées maintenant.

Les trimères ont été étudiés plus récemment [5-8]. La géométrie de l'état fondamental présente la particularité de ne pas être un triangle équilatéral, comme le prédirait un simple calcul de type Hückel, mais d'être isocèle. Cela est dû à un effet Jahn-Teller conduisant dans ce cas à un spectre de pseudo-rotation. Pour le trimère, le comportement est encore de type moléculaire.

Les tétramères n'ont été que peu étudiés mais ils présentent aussi des spectres de bandes attribués aux divers modes de vibrations dans différentes structures [9-11].

b)- Résultats expérimentaux $n \leq 20$:

Ce n'est que lorsque la taille de l'agrégat dépasse sept atomes que le spectre d'absorption peut s'interpréter en terme d'effet collectif

En effet, l'absorption présente des courbes de résonance qui s'élargissent (fraction d'eV) et qui sont intenses comparées aux transitions niveaux à niveaux atomiques ou moléculaires. La largeur de la transition donne un temps de vie de l'oscillation excitée de l'ordre de 10^{-14} s à comparer aux temps de vie radiatifs des niveaux atomiques de l'ordre de 10^{-9} s.

La section efficace à résonance croît linéairement avec le nombre d'électrons n et est d'une manière absolue grande (de l'ordre de quelques Å^2 par atomes).

Sous l'effet du champ électrique oscillant, le nuage électronique vibre de part et d'autre de l'agrégat; les courbes des sections efficaces de photo-absorption présentent donc une allure de courbe de résonance centrée sur la fréquence propre du système électronique

Le tableau suivant récapitule les données expérimentales obtenues sur les sections efficaces de photo-absorption des agrégats neutres :

	Cs ₈ (*)	Cs ₁₀ O (*)	Na ₈ (□)	Na ₂₀ (■)	
ω_0	1.55 eV	1.39 eV	2.54 eV	2.42 eV	2.78 eV
Γ	0.04 eV	0.09 eV	0.22 eV	0.2 eV	0.4 eV
σ_{\max}			11 Å^2	21 Å^2	7.5 Å^2

(*) Référence [14]. Les deux agrégats Cs₈ et Cs₁₀O possèdent tout deux huit électrons de valence, ils sont sphériques dans le cadre du modèle du jellium. Les courbes expérimentales présentent cependant une structure que l'auteur interprète comme l'amplification par le mode plasmon d'une transition mono-électronique qui en est proche énergétiquement. Les paramètres donnant la position et la largeur de cette transition sont les suivants :

	Cs ₈	Cs ₁₀ O
ω_{mono}	1.48 eV	1.54 eV
Γ_{mono}	0.05 eV	0.07 eV

Les variations de ces paramètres sont dues à la présence ou à l'absence de l'atome d'oxygène.

(□) Référence [12]. La courbe de section efficace présente une structure dans l'aile des basses énergies qui peut être interprétée par le même phénomène d'amplification de transitions mono-électroniques à proximité du mode plasmon. Les énergies des maxima locaux sont :

$$\begin{aligned}\omega_1 &= 740 \text{ nm} = 1.68 \text{ eV} \\ \omega_2 &= 600 \text{ nm} = 2.07 \text{ eV} \\ \omega_3 &= 520 \text{ nm} = 2.38 \text{ eV}\end{aligned}$$

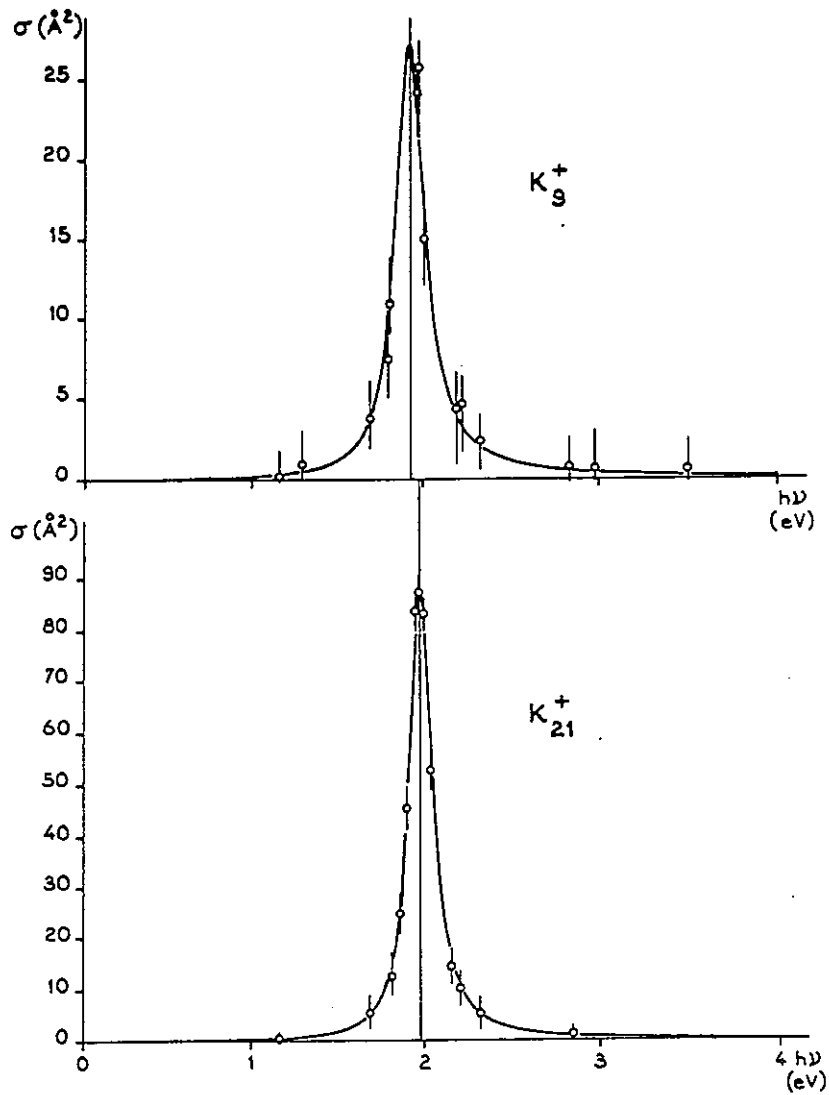
(■) Référence [13]. La courbe présente deux pics alors qu'un seul est attendu. Cet effet peut être d'origine purement quantique. L'ajustement par la somme de deux lorentziennes donne les paramètres donnés dans le tableau.

2°)- Agrégats simplement ionisés :

Les mesures de spectres de photo-absorption sur des agrégats triés en masse portent sur des agrégats de sodium et de potassium simplement ionisés de taille comprise entre quelques unités et la vingtaine d'atomes.

a)- Agrégats de potassium :

Nos premières mesures ont porté sur les agrégats de potassium simplement ionisés à huit et à vingt électrons de valence soit K_9^+ et K_{21}^+ [15].



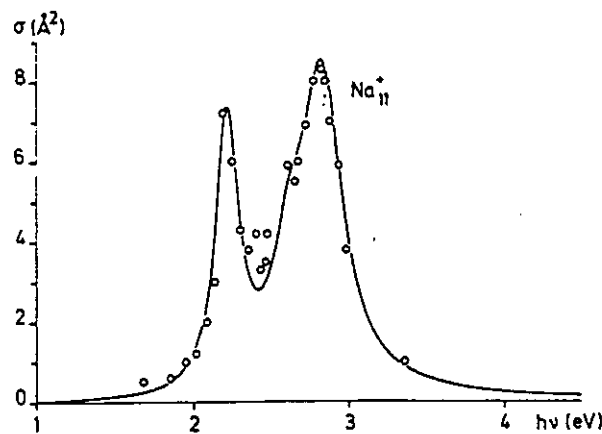
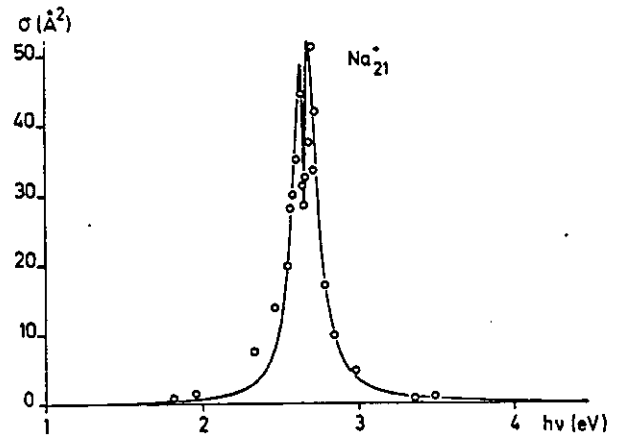
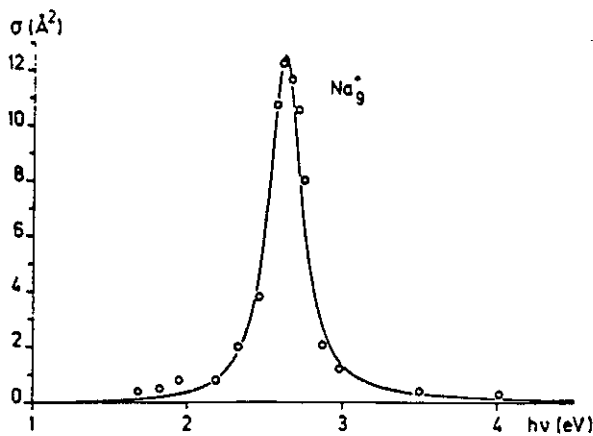
Sections efficaces de photo-absorption des agrégats K_9^+ et K_{21}^+ .

Les courbes présentent une unique résonance; l'unicité du pic de

résonance peut s'interpréter comme l'excitation Mie des agrégats sphériques. Les agrégats K_9^+ et K_{21}^+ qui ont respectivement 8 et 20 électrons de valence peuvent donc être en première approximation considérés comme sphériques en accord avec le modèle du jellium.

b)- Agrégats de sodium :

Récemment, des mesures ont été menées sur des agrégats de sodium ayant les mêmes tailles Na_9^+ et Na_{21}^+ ainsi que pour agrégat non-sphérique Na_{11}^+ [16].



Spectres de photo-absorption des agrégats Na_9^+ , Na_{21}^+ et Na_{11}^+ .

Les agrégats à nombre d'électrons correspondant à une couche complète sont sphériques et possèdent dans leur spectre d'absorption qu'un pic unique (Na_9^+ et Na_{21}^+); l'agrégat de sodium à 10 électrons (Na_{11}^+) n'est pas sphérique et possède deux composantes dans son spectre, l'une étant deux fois plus forte que l'autre.

Le cas de l'agrégat Na_{21}^+ est particulier; en effet, celui-ci est sphérique pour le jellium; cependant, la courbe de section efficace présente un trou à la résonance, ce qui diffère notablement de l'agrégat de potassium à même nombre d'électrons.

c)- Paramètres expérimentaux :

Le tableau suivant récapitule les paramètres expérimentaux obtenus.

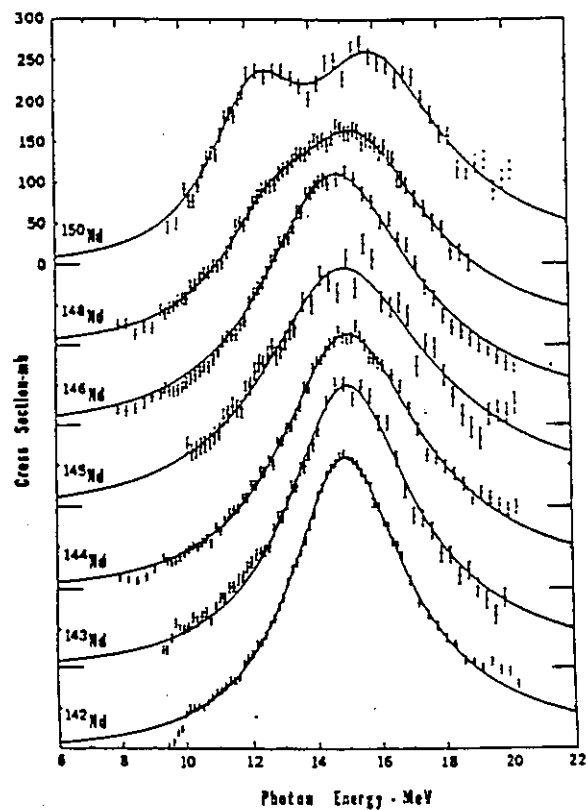
	K_9^+	K_{21}^+	Na_9^+	Na_{21}^+	Na_{11}^+	
ω_1	1.93 eV	1.98 eV	2.62 eV	2.65 eV	2.21 eV	2.82 eV
Γ_1	0.22 eV	0.16 eV	0.29 eV	0.23 eV	0.18 eV	0.23 eV
σ_1	26 Å ²	88 Å ²	12.5 Å ²	(50 Å ²)	7.5 Å ²	8.5 Å ²

C- Interprétation des résultats expérimentaux :

1°)- Introduction :

a)- Les résonances géantes en physique nucléaire :

Dès 1947, Les physiciens nucléaires ont excité les nucléons dans les noyaux en les bombardant de photons γ ; l'absorption d'un tel photon par un noyau conduit à l'éjection de neutrons, protons ou de particules α tout comme les agrégats qui, après absorption d'un photon, évaporent des atomes ou des dimères neutres; le parallèle peut se poursuivre puisque la section efficace de photo-absorption des noyaux est mesurée en détectant le nombre de nucléons "évaporés".



Section efficace de photo-absorption des divers isotopes du noyau de néodyme en fonction de l'énergie du photon. Le noyau ^{142}Nd est sphérique alors que le noyau ^{150}Nd est ellipsoïdal [17].

Les courbes obtenues présentent la même allure que les nôtres; une large et forte résonance domine complètement le spectre de photo-absorption; celle-ci prit alors le nom de résonance géante.

L'interprétation des ces profils a été faite en considérant l'oscillation du nuage de protons de part et d'autre du nuage de neutrons sous l'effet du champ électrique de l'onde γ incidente.

b)- Les plasmons en physique du solide :

Les résultats expérimentaux obtenus sur les agrégats d'alcalins font apparaître une résonance large et de forte intensité comparée aux excitations optiques des niveaux atomiques; ceux-ci ont des durées de vie très longue (de l'ordre de 10^{-9} s) comparées à celle que nous obtenons (d'environ 10^{-14} s); les sections efficaces de photo-absorption à résonance sont elles aussi grandes.

Ces deux constatations permettent d'interpréter le spectre de photo-absorption comme l'oscillation collective du nuage électronique de part et d'autre du centre de l'agrégat. Toutefois cela en est la vision classique; d'un point de vue quantique, il n'y a pas d'image simple qui puisse schématiser de telles excitations dans un diagramme de niveaux mono-électronique.

L'analogie de ces oscillations de charges se rencontre dans le solide massif [18]; là encore, les deux points de vue classique et quantique fournissent deux conceptions distinctes du phénomène; du côté classique, l'ensemble des coeurs ioniques et du gaz d'électrons d'un métal peut être traité comme un plasma qu'il est possible d'exciter à une fréquence bien

précise, la fréquence plasma; il apparaît en volume une onde de densité de charges se propageant suivant une certaine direction et alternant des régions où la densité est positive puis négative; appelant, ρ la densité de charge totale dans le solide, m et e les masse et charge d'un électron et N le nombre d'électrons moyen par unité de volume, un exemple peut être :

$$\rho(x,y,z) = \rho_0 \cos(kz - \omega_p t)$$

$$\text{avec } \omega_p = \sqrt{\frac{N e^2}{m \epsilon_0}} \quad (1)$$

La quantification de ce phénomène conduit à la notion de particules analogues aux photons qui sont *les plasmons*; un plasmon est une excitation élémentaire de ces ondes comme le photon est une excitation élémentaire des ondes électromagnétiques. Il est possible d'observer plusieurs plasmons identiques sur la même onde tout comme les photons. La seule différence réside dans la polarisation de ces particules; les plasmons peuvent être longitudinaux alors que les photons sont purement transversaux.

Ces plasmons sont relatifs à une oscillation de volume; tout échantillon physique est fini; la présence de cette rupture du plasma permet l'apparition de nouvelles excitations localisées au voisinage de la surface qui sont appelés *plasmons de surface*; leur fréquence est différente de celle des plasmons de volume et s'obtient par un simple raisonnement géométrique; elle vaut :

$$\omega_p^{\text{surf}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_p^{\text{volume}} \quad (2)$$

Ce sont des ondes stationnaires d'oscillation de la charge au voisinage de la surface.

2°)- Rappels sur les propriétés optiques des solides :a)- Réponses du métal à une excitation : α)- Constantes diélectriques :

* Introduction :

Supposons qu'une perturbation soit apportée à un métal sous la forme d'un champ \vec{E}_{ext} , d'un potentiel V_{ext} ou d'une charge ρ_{ext} externe. Les relations suivantes relient potentiel, champ et distribution de charge appliqués :

$$\text{div } \vec{E}_{\text{ext}} = \frac{\rho_{\text{ext}}}{\epsilon_0} \quad (3a)$$

$$\vec{\Delta} V_{\text{ext}} = - \frac{\rho_{\text{ext}}}{\epsilon_0} \quad (3b)$$

$$\vec{\text{grad}} V_{\text{ext}} = - \vec{E}_{\text{ext}} \quad (3c)$$

Le système d'électrons va réagir en adoptant une répartition de charges notée ici ρ_{lib} ; l'indice lib signifie que seuls les électrons libres répondent à l'excitation. La densité de charge totale ρ_{tot} est donc la somme de ρ_{lib} et de ρ_{ext} :

$$\rho_{\text{tot}} = \rho_{\text{ext}} + \rho_{\text{lib}}$$

Le potentiel total est aussi la somme du potentiel externe appliqué et du potentiel créé par les électrons libres :

$$V(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{lib}}(\vec{r})$$

Dans le cadre d'une théorie de réponse linéaire, la densité ρ_{lib} est proportionnelle au potentiel total; la constante de proportionnalité est une fonction notée ici κ :

$$\rho_{\text{lib}}(\vec{r}) = \int \epsilon_0 \kappa(\vec{r}-\vec{r}') V(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (4a)$$

Dans l'espace réciproque, où l'on effectue une transformée de Fourier espace \vec{r} /vecteur d'onde \vec{q} , la transformée d'une convolution est le produit des transformées de Fourier, soit :

$$\rho_{\text{lib}}(\vec{q}) = \varepsilon_0 \kappa(\vec{q}) V(\vec{q}) \quad (4b)$$

* Définitions de la susceptibilité :

Nous appliquons ici la définition issue de l'électromagnétisme classique. Lorsqu'un champ \vec{E}_{ext} est appliqué à un échantillon, celui-ci réagit, la distribution de charges à l'intérieur est modifiée. Le champ appliqué au milieu \vec{E}_{ext} oscillant à la pulsation ω pénètre dans le milieu et y engendre un champ électrique \vec{E} oscillant à la fréquence ω ; ce dernier induit un moment dipolaire par unité de volume $\vec{\mathcal{P}}_{\text{ind}}$ vibrant à cette même fréquence; les seuls électrons liés à leur ions répondent à ce champ, les électrons libres ne contribuent pas au dipôle induit mais subissent l'effet de chaque champ dipolaire. Ces électrons liés peuvent très bien être considérés comme des charges extérieures fixes qu'on apporte; lorsque le champ est nul, la charge en chaque point du réseau est nulle mais il apparaît un dipôle, soit une distribution de charge quand un champ électrique est appliqué; en ce sens la densité de charge ρ_{ind} est égale à ce que nous avons noté ρ_{ext} dans le chapitre précédent.

Dans le cadre de la réponse linéaire, ce dipôle est proportionnel au champ électrique moyen $\vec{E}(\vec{r})$ au voisinage du point considéré du milieu et la constante sans dimension de proportionnalité $\chi(\omega)$ est appelée susceptibilité électrique :

$$\vec{\mathcal{P}}_{\text{ind}}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \chi(\omega, \vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) \quad (5a)$$

Cette relation s'exprime d'une manière compliquée dans l'espace réciproque, la transformée de Fourier d'un produit est la convoluée des

transformées de Fourier :

$$\vec{\mathcal{P}}_{\text{ind}}(\vec{q}) = \epsilon_0 \int d^3\vec{q}' \chi(\vec{q}-\vec{q}', \omega) \vec{E}(\vec{q}') \quad (5b)$$

Lorsque le milieu est *homogène*, la fonction $\chi(\vec{q}-\vec{q}')$ se réduit à une distribution de Dirac piquée en $\vec{q} = \vec{q}'$:

$$\chi(\vec{q}-\vec{q}', \omega) = \delta(\vec{q}-\vec{q}') f(\omega)$$

Alors en remplaçant dans l'équation (5b) :

$$\vec{\mathcal{P}}_{\text{ind}}(\vec{q}) = \epsilon_0 \chi(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}) \quad (5c)$$

Le terme *moyen* s'entend par moyenne sur un petit volume $\delta\tau$ autour du point \vec{r} , contenant un grand nombre de particules élémentaires, mais qui doit rester petit devant le volume total de l'échantillon. Lorsque le moment dipolaire total sur le volume $\delta\tau$ est créé par des particules élémentaires identiques à raison de N par unité de volume, soit $n = N \delta\tau$ particules en tout dans le volume $\delta\tau$, nous avons la relation :

$$\vec{\mathcal{P}}_{\text{ind}} = N \vec{p}_{\text{ind}} = \frac{n}{\delta\tau} \vec{p}_{\text{ind}} \quad (6)$$

où \vec{p}_{ind} est le dipôle induit par le champ \vec{E} sur une particule.

La fonction $\chi(\omega, \vec{r})$ est donc une propriété moyenne du milieu; elle relie un moment dipolaire moyen à un champ électrique moyen. Il est aussi nécessaire d'introduire un autre modèle pour en donner une expression.

La relation entre le champ moyen \vec{E} et le champ extérieur \vec{E}_{ext} appliqué *dépend des conditions de passage* à l'interface vide/milieu; il n'y a pas de relation simple entre ces deux champs électriques; rappelons que les relations de passage font intervenir les composantes tangentielles et normales des champs au voisinage de la surface ainsi que les densités surfaciques de charges et de courants.

* *Le champ local; relation de Clausius-Mosotti :*

Les équations de Maxwell comme elles sont habituellement écrites font intervenir des champs moyennés sur un élément de volume $\delta\tau$ autour du point \vec{r} . Ainsi, \vec{E} est la moyenne sur $\delta\tau$ d'un champ microscopique noté ici \vec{E}_{loc} :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{\delta\tau} \int_{\delta\tau} d^3\vec{r}' \vec{E}_{loc}(\vec{r}') \quad (7)$$

La relation entre le champ local et le champ moyen est nécessairement tirée d'une étude microscopique du milieu répondant au champ local \vec{E}_{loc} par un dipôle élémentaire induit \vec{p}_{ind} ; de la même manière, ce dipôle est proportionnel au champ local et la constante de proportionnalité est par définition la *polarisabilité* $\alpha(\omega)$ du petit volume $\delta\tau$:

$$\vec{p}_{ind} = \epsilon_0 \alpha(\omega) \vec{E}_{loc} \quad (8a)$$

Soit pour le volume $\delta\tau$:

$$\vec{p}_{ind} = \epsilon_0 N \alpha(\omega) \vec{E}_{loc} \quad (8b)$$

La polarisabilité $\alpha(\omega)$ est une propriété microscopique du milieu; elle est nécessairement donnée par un modèle supplémentaire décrivant la particule élémentaire constituant le milieu pouvant par exemple prendre en compte la mécanique quantique ou tenir compte d'effets de températures jusqu'alors ignorés par l'électromagnétisme classique. Il n'est pas utile à ce stade de définir une polarisabilité par unité de volume $\alpha/\delta\tau$.

On montre alors que le champs local est relié au champ moyen et au moment dipolaire induit par la relation :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{p}_{ind}}{3\epsilon_0} = \vec{E} + \frac{N\alpha(\omega)}{3} \vec{E}_{loc}$$

Soit :

$$\vec{E}_{loc} = \frac{1}{1 - \frac{N\alpha}{3}} \vec{E} \quad \text{et} \quad \vec{p}_{ind} = \epsilon_0 \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3}} \vec{E} \quad (9ab)$$

On reconnaît dans la formule (9b) la relation (5a) définissant la susceptibilité $\chi(\omega)$; la formule de Clausius-Mosotti est celle qui relie la polarisabilité α à la susceptibilité χ :

$$\chi(\omega) = \frac{N \alpha(\omega)}{1 - \frac{N \alpha(\omega)}{3}} \quad (10a)$$

Dans le cas où le milieu est très peu polarisable ou lorsque il est dilué, $N\alpha$ est négligeable devant 1 et alors l'équation (10a) devient :

$$\chi(\omega) = N \alpha(\omega) \quad (10b)$$

ou encore :

$$\alpha(\omega) = \frac{n}{\delta\tau} \chi(\omega)$$

et d'après (9a) :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}$$

* *Définition de la constante diélectrique :*

Le dipôle induit nous permet de définir l'excitation électrique \vec{D} par la formule :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_{ind} \quad (11a)$$

$$= \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}$$

$$= \epsilon_0 [1 + \chi(\omega)] \vec{E}$$

$$\vec{D}(\vec{q}) = \epsilon_0 \epsilon(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}) \quad (11b)$$

Cette relation définit la constante diélectrique $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ ainsi que sa relation avec la susceptibilité :

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \chi(\omega) \quad (12a)$$

La fonction α est issue d'un calcul microscopique de perturbation; par contre, le calcul que nous venons d'effectuer rend compte de propriétés globales du milieu à travers les constantes ε et χ ; la densité ρ_{lib} est proportionnelle à l'excitation ρ_{ext} et la constante de proportionnalité $\kappa(\vec{q})$ est reliée aux propriétés microscopiques à travers les fonctions ε et α .

Il est possible de rencontrer des auteurs définissant la constante diélectrique ε comme le facteur de proportionnalité entre ρ_{lib} et ρ_{ext} (ce que nous appelons $\kappa(\vec{q})$ ici).

* Lien entre les diverses définitions :

Rappelons les diverses définitions :

$$\rho_{lib}(\vec{q}) = \varepsilon_0 \kappa(\vec{q}) V(\vec{q}) \quad (4a)$$

$$\vec{\mathcal{P}}_{ind}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \chi(\omega, \vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) \quad (5a)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E} \quad (11b)$$

En conséquence en utilisant (3b) et (4b) :

$$\frac{\rho_{lib}}{\rho_{ext}} = \frac{1}{\varepsilon(\omega)} - 1 = \frac{\kappa(\vec{q}, \omega)/q^2}{1 + \kappa(\vec{q}, \omega)/q^2}$$

$\rho_{lib} = \frac{1 - \varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \rho_{ext} = - \frac{\chi(\omega)}{1 + \chi(\omega)} \rho_{ext} = \frac{\kappa(\vec{q}, \omega)/q^2}{1 + \kappa(\vec{q}, \omega)/q^2} \rho_{ext} \quad (13abc)$

D'où :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) \quad \chi(\omega) = \varepsilon(\omega) - 1 \quad (12ab)$$

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{\kappa(\vec{q}, \omega)}{q^2} \quad \kappa(\vec{q}, \omega) = q^2 [1 - \varepsilon(\vec{q}, \omega)] \quad (14ab)$$

$$\chi(\omega) = - \frac{\kappa(\vec{q}, \omega)}{q^2} \quad \kappa(\vec{q}, \omega) = - q^2 \chi(\omega) \quad (15ab)$$

Le résultat important de cette étude est l'ensemble des formules (13abc) encadrées ci-dessus; la composante \vec{q} de la transformée de Fourier de la densité de charge des électrons ρ_{lib} est proportionnelle à la composante \vec{q} de la transformée de Fourier de la densité de charge externe ρ_{ext} .

β)- Conséquence physique; les modes plasmons :

La densité de charge induite est proportionnelle à l'excitation; la constante de proportionnalité peut s'écrire (éq. (13a)) :

$$\rho_{lib} = \frac{1 - \epsilon(\omega)}{\epsilon(\omega)} \rho_{ext} \quad (13a)$$

Les zéros de la fonction diélectrique correspondent aux fréquences plasmons du système. En effet, pour une fréquence ω_p telle que $\epsilon(\omega_p) = 0$, la densité induite ρ_{lib} est infinie lorsque ρ_{ext} est finie; cela signifie qu'une perturbation extérieure infinitésimale induira une réponse finie macroscopique; à la limite, les modes d'oscillation à la pulsation ω_p se développent spontanément dans le milieu.

γ)- Modèle de Drude :

Le modèle de Drude est un modèle qui traite classiquement les électrons comme les particules d'un gaz sans interaction. Ce modèle donne une forme simple de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ capable de décrire un grand nombre de propriétés du métal massif. Le modèle suppose une constante diélectrique sous la forme :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (16)$$

La pulsation ω_p est un paramètre de ce modèle; on peut toutefois lui attribuer une valeur expérimentale ou théorique, par exemple la formule

(1) lorsque on adopte une formule classique.

Les zéros de ϵ correspondent à $\omega = \omega_p$. Les seuls modes d'oscillation de la charge pouvant exister dans le milieu sont à des fréquences égales à la fréquence plasma.

Quand on fait tendre la pulsation ω vers $+\infty$, la constante diélectrique tend vers +1; cela signifie qu'aux grandes fréquences le milieu décrit par une telle formule devient transparent et qu'il ne réagit plus à l'onde incidente.

Les ondes de pulsations inférieures à la pulsation ω_p conduisent à des constantes diélectriques négatives non physiques; cela signifie que pour ces fréquences, le champ dépolarisant est égal à l'opposé du champ incident ayant pour effet d'annuler l'excitation électrique \vec{D} ; on adopte alors $\epsilon = 0$ pour ces pulsations.

Toutes ces constatations nous permettent d'affirmer que le modèle de Drude tente de modéliser d'une manière rudimentaire le comportement électronique d'un métal pour lequel les électrons n'interagissent que peu avec les ions.

b)- Relation entre la constante diélectrique et la section efficace de photo-absorption :

α)- Cas d'une sphère :

Un agrégat est modélisé dans ce calcul par une sphère de rayon R , de volume $V = \frac{4\pi}{3} R^3$, possédant n électrons de valence, soit une densité de $N = n/V$ électrons par unité de volume.

L'équation de propagation la plus générale s'écrit :

$$\vec{\Delta} \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \quad (17a)$$

Supposons le milieu diélectrique isotrope (car sphérique) et homogène; cela implique l'existence d'une relation entre le vecteur courant \vec{j} et le champ \vec{E} ; en effet, le moment dipolaire induit est proportionnel au champ électrique; d'après l'équation (5a) :

$$\vec{p}_{\text{ind}} = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} \quad (5a)$$

$\chi(\omega)$ est un nombre complexe que l'on décompose suivant sa partie réelle et imaginaire :

$$\chi = \chi' + i\chi''$$

Le moment dipolaire est produit par les n électrons de valence :

$$\vec{p}_{\text{ind}} = n \vec{p}_{\text{ind}} = \sum_1 e \vec{r}_1$$

Or :

$$\vec{j} = \sum_1 e \dot{\vec{r}}_1 = \dot{\vec{p}}_{\text{ind}}$$

Soit :

$$\vec{j} = \epsilon_0 \chi(\omega) \dot{\vec{E}} \quad (18)$$

L'équation de propagation (17a) s'écrit donc en n'utilisant que le champ \vec{E} :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} [1 + \chi(\omega)] \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0} \quad (17b)$$

Les dérivées temporelles se simplifient lorsque la seule variation en $e^{-i\omega t}$ des champs électriques est prise en compte; cela revient à faire une transformée de Fourier temps/fréquence :

$$\Delta \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi(\omega)] \vec{E} = \vec{0} \quad (17c)$$

La méthode consiste à chercher les solutions de l'équation (17c) sous la forme :

$$\vec{E}(x,y,z) = E_0(z) e^{i(kz-\omega t)} \vec{u}_y$$

avec :

$$\bullet \quad k = \frac{\omega}{c}$$

$$\bullet \quad E'_0(z) \ll k E_0(z) \quad \text{et} \quad E''_0(z) \ll k E'_0(z) \ll k^2 E_0(z)$$

(approximation de l'enveloppe lentement variable : la fonction E_0 varie lentement comparée à la dépendance en e^{ikz} présente dans l'amplitude globale)

Tout calcul fait, on obtient la solution :

$$\vec{E}(z) = E_0 e^{-\frac{k\chi''}{2}z} \cdot e^{ik(1+\frac{\chi'}{2})z - i\omega t} \cdot \vec{u}_y \quad (19)$$

L'indice de réfraction du milieu est égal à $1+\frac{\chi'}{2}$; la partie réelle de la polarisabilité χ' est responsable d'une diminution de la vitesse de propagation de la lumière dans le milieu.

La partie imaginaire est à l'origine d'une atténuation exponentielle de l'amplitude du champ électrique soit une perte de puissance dans le milieu sur une distance caractéristique $z_0 = 1/k\chi''$.

Il suffit alors, pour obtenir la section efficace σ du processus d'écrire :

$$\sigma = \frac{\mathcal{P}}{\Phi} \quad (20a)$$

où :

\mathcal{P} est la puissance dissipée dans le milieu

Φ est le flux de puissance incident

Calculons la puissance \mathcal{P} dissipée dans l'agrégat :

$$\mathcal{P} = - \int_{\text{Volume de l'agrégat}} \overline{\text{Re}(\vec{j}(\vec{r}, t)) \cdot \text{Re}(\vec{E}(\vec{r}, t))} d^3\vec{r} \quad (21a)$$

où \bar{X} désigne la moyenne dans le temps de la grandeur X.

Nous avons montré (éq. (18)) que :

$$\vec{j} = -i\omega \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} = \lambda \vec{E} \quad (18)$$

Soit pour la puissance en remplaçant dans (21a) :

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= - \int_{\text{Volume de l'agrégat}} \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\lambda) \|\vec{E}\|^2 d^3\vec{r} \\ \mathcal{P} &= \frac{\omega \varepsilon_0 \chi''}{2} \int_{\text{Volume de l'agrégat}} \|\vec{E}\|^2 d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (21b)$$

Calculons la puissance \mathcal{P} en intégrant sur un cube de côté a tel que $a^3 = V$ et en utilisant l'expression (19) du champ électrique :

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \frac{\omega \varepsilon_0 \chi''}{2} \int_0^a \|\vec{E}_0\|^2 e^{-k\chi''z} dz \int_0^a dx \int_0^a dy \\ \mathcal{P} &= \frac{\omega \varepsilon_0 \chi''}{2} \|\vec{E}_0\|^2 a^2 \frac{(1 - e^{-k\chi''a})}{k\chi''} \end{aligned} \quad (21c)$$

Lorsque les dimensions de l'agrégat sont petites devant la longueur d'onde λ du rayonnement incident, le produit sans dimension ka est petit devant 1, alors :

$$1 - e^{-k\chi''a} \approx k\chi''a - \frac{(k\chi''a)^2}{2} + \mathcal{O}[(k\chi''a)^3]$$

La puissance se réécrit alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= -\frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \chi'' \|\vec{E}_0\|^2 a^3 \left[1 - \frac{k\chi''a}{2} + \mathcal{O}[(k\chi''a)^2] \right] \\ \mathcal{P} &\approx -\frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \chi'' \|\vec{E}_0\|^2 a^3 \end{aligned} \quad (21d)$$

à l'ordre 0 en $k\chi''a$

Il ne reste qu'à exprimer le flux de puissance incident Φ qui n'est autre

que la moyenne temporelle de la norme du vecteur de Pointing pour une onde plane :

$$\Phi = \overline{\left\| \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{\mu_0} \right\|} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c \|\vec{E}_0\|^2 \quad (22)$$

Ce qui va donner au total pour la section efficace en combinant les équations (21d), (20a) et (22) :

$$\sigma = \frac{\omega \chi''}{c} V \quad (20b)$$

Valable rappelons-le lorsque la longueur d'onde est grande devant les dimensions de l'agrégat c'est-à-dire lorsque le produit $k\chi''$ est petit devant 1.

Dans le cas général, le calcul de la section efficace prend en compte l'exponentielle non développée (eq. (21c)), on obtient alors :

$$\sigma = \frac{\omega \chi''}{c} V \frac{(1 - e^{-k\chi'' a})}{k\chi'' a} \quad (20c)$$

a est alors la dimension typique transverse de l'agrégat.

3°)- Application aux agrégats d'alcalins :

a)- Modèles classiques :

α)- Agrégat sphérique :

L'agrégat métallique est modélisé par un milieu isotrope dont la susceptibilité χ est donnée par le gaz d'électrons. Nous modélisons ici un agrégat à n électrons, de volume V soit une densité moyenne de $N = n/V$ électrons par unité de volume. Le calcul qui suit rejoint le calcul des ondes électromagnétiques dans un plasma.

Nous ne connaissons pas précisément le rayon R ni le volume V mais en première approximation, il est possible de l'estimer en supposant que le volume d'un agrégat à n constituants est égal à n fois le volume d'un constituant :

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = n \left(\frac{4}{3}\pi r_s^3 \right)$$

Soit :

$$\boxed{R = r_s n^{1/3}} \quad \text{ou} \quad \boxed{V = n r_s^3} \quad (23ab)$$

L'équation du mouvement pour un de ces électrons est :

$$\ddot{\vec{r}} + \Gamma \dot{\vec{r}} + \omega_0^2 \vec{r} = -\frac{e}{m} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (24)$$

où :

- \vec{r} est l'écart à la position d'équilibre de l'électron au repos.
- ω_0 est la fréquence de résonance propre du système relié à la polarisabilité statique de l'agrégat, soit une force de rappel due au confinement de l'électron dans un volume fini.
- Γ est un facteur d'amortissement phénoménologique responsable de l'absorption dans le milieu par effet Joule.

En cherchant des solutions de (24) sous la forme $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$, on trouve :

$$\vec{r}(t) = -\frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (25)$$

Cela nous permet d'obtenir le dipôle induit élémentaire :

$$\vec{p}_{\text{ind}} = e \vec{r}(t)$$

Puisqu'il y a n électrons dans le volume V , soit une densité de $N = \frac{n}{V}$ électrons par unité de volume, nous obtenons le moment dipolaire induit $\vec{\mathcal{P}}_{\text{ind}}$:

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{P}}_{\text{ind}}(t) &= N \vec{p}_{\text{ind}} = N e \vec{r}(t) \\ &= -N \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \Gamma \omega} \vec{E}(t)\end{aligned}$$

La relation entre $\vec{\mathcal{P}}_{\text{ind}}$ et \vec{E} est linéaire, soit une susceptibilité χ donnée par la formule (5a) :

$$\chi = \frac{N e^2}{m \varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \Gamma \omega} = \chi' + i \chi'' \quad (26a)$$

avec :

$$\chi' = \frac{N e^2}{m \varepsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (26b)$$

$$\chi'' = \frac{N e^2}{m \varepsilon_0} \frac{\Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (26c)$$

Ce chapitre est un exemple de modèle microscopique d'un agrégat métallique donnant la susceptibilité $\chi(\omega)$ ou d'une manière équivalente la polarisabilité $\alpha = \mathcal{V} \chi(\omega)$ d'un gaz de n électrons dans une sphère de volume \mathcal{V} :

$$\begin{aligned}\alpha(\omega) &= \frac{e^2}{m \varepsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \Gamma \omega} \\ \chi(\omega) &= \frac{n}{\mathcal{V}} \alpha(\omega) = \frac{n e^2}{m \varepsilon_0 \mathcal{V}} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \Gamma \omega}\end{aligned} \quad (26abcd)$$

En utilisant la formule générale (20b) reliant la section efficace à la partie imaginaire de la susceptibilité, on obtient la formule classique donnant la section efficace de photo-absorption d'un agrégat sphérique :

$$\sigma = \frac{n e^2}{c \Gamma m \varepsilon_0} \frac{\Gamma^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (20e)$$

Il apparaît que la section efficace est le produit d'une constante, la section efficace maximale σ_{\max} , multipliée par une courbe d'allure lorentzienne à un pic $f(\omega)$ avec :

$$\sigma_{\max} = \frac{n e^2}{c \Gamma m \epsilon_0} \quad f(\omega) = \frac{\Gamma^2 \omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$

Notons que la section efficace maximale est proportionnelle à n ; ceci sera vrai tant que la distance z_0 d'atténuation de l'onde électromagnétique dans le milieu est inférieure aux dimensions de l'agrégat; au-delà de cette limite, l'onde n'atteindra plus les électrons du centre de l'agrégat, d'où une saturation de l'effet Joule et donc de la section efficace.

Ces relations nous permettent maintenant d'estimer la taille à partir de laquelle est attendue cette saturation; en effet, cette formule simple de la section efficace est valable lorsque le produit $k\chi''a$ est petit devant 1

Nous possédons une valeur de la partie imaginaire χ'' à résonance ($\omega = \omega_0$) en utilisant l'expression (26c) :

$$\chi'' = \frac{N e^2}{m \epsilon_0} \frac{1}{\Gamma \omega_0} = \frac{n e^2}{m \epsilon_0 V} \frac{1}{\Gamma \omega_0} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m r_s^3} \frac{1}{\Gamma \omega_0}$$

Application numérique valable dans le cas du potassium :

$$\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_s^3} = (2.54 \text{ eV})^2 \quad \Gamma = 0.16 \text{ eV} \quad \omega_0 = 1.98 \text{ eV}$$

$$\chi'' = 20.3$$

Cette valeur approximative de χ'' est supposée ne pas varier dans le cas du sodium. Retenons $\chi'' \approx 20$.

Le vecteur d'onde est relié à la longueur d'onde par la relation :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

La dimension transverse a vaut deux fois le rayon R de l'agrégat :

$$a = 2 r_s n^{1/3}$$

Le produit $ka\chi''$ vaut donc :

$$ka\chi'' \approx 4\pi \cdot 20 \cdot n^{1/3} \frac{r_s}{\lambda} \ll 1$$

$$\Leftrightarrow \boxed{n \ll \left(\frac{\lambda}{80\pi r_s} \right)^3} \quad (27)$$

Sodium : $n \ll 860$ pour $\lambda = 4950 \text{ \AA}$

Potassium : $n \ll 880$ pour $\lambda = 6180 \text{ \AA}$

β) - Un électron dans une sphère uniformément chargée :

Considérons une sphère de rayon R chargée avec la densité uniforme ρ_0 modélisant un agrégat neutre portant la charge ne .

Soit pour la densité de charge ρ_0 :

$$\rho_0 = \frac{ne}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{e}{\frac{4}{3}\pi r_s^3} = \frac{3e}{4\pi r_s^3} \quad (28a)$$

qui est la définition du rayon de Wigner-Seitz identifiant la densité de charges du solide massif ρ avec celle obtenue en attribuant une charge e à chaque sphère de rayon r_s .

Le champ électrique à la distance r est, par symétrie sphérique, purement radial, $\vec{E}_0(\vec{r}) = E_0(r) \vec{u}_r$. Ecrivons le théorème de Gauss pour une sphère de rayon $r \leq R$ afin obtenir l'expression de $E(r)$:

$$\begin{aligned} 4\pi r^2 E_0(r) &= \frac{q}{\epsilon_0} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0}{\epsilon_0} \\ \Rightarrow E_0(r) &= \frac{\rho_0}{3\epsilon_0} r = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{r}{r_s^3} \end{aligned} \quad (29a)$$

Soit une force radiale F_0 subie par un électron de charge $-e$ qui est identifiée à celle d'un oscillateur harmonique de masse m , masse d'un électron et de pulsation propre ω_0 :

$$F_0(r) = -e E_0(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r}{r_s^3} = -m \omega_0^2 r$$

Qui fournit la valeur de ω_0 :

$$\omega_0^2 = \frac{e^2}{4\pi m \epsilon_0} \frac{1}{r_s^3} = \frac{n e^2}{m \epsilon_0} \frac{1}{4\pi n r_s^3} \quad (30a)$$

γ - La polarisabilité statique :

Rappelons que la fréquence de résonance plasmon calculée classiquement au paragraphe ci-dessus est :

$$\omega_0^2 = \frac{e^2}{4\pi m \epsilon_0} \frac{1}{r_s^3} \quad \text{ou encore} \quad \omega_0^2 = \frac{n e^2}{m \epsilon_0} \frac{1}{4\pi n r_s^3} \quad (30a)$$

Un calcul classique de la polarisabilité d'une sphère métallique de rayon R fournit la valeur:

$$\alpha_{\text{sphère}} = 3 \text{ Volume} = 4\pi R^3$$

Pour un atome alcalin modélisé par une telle sphère de rayon r_s :

$$\alpha_{\text{atome}} = 4\pi r_s^3$$

et pour un agrégat de n atomes de rayon R :

$$\alpha_n = 4\pi R^3$$

Remarquons que $R^3 = n r_s^3$, d'où on tire :

$$\alpha_n = 4\pi n r_s^3 = n \alpha_{\text{atome}}$$

Il est possible de fournir une généralisation de la formule classique en ne tenant compte que de la polarisabilité :

$$\omega_0^2 = \frac{n e^2}{\epsilon_0 m 4\pi n r_s^3} = \frac{n e^2}{m \epsilon_0 \alpha_n} \quad (30b)$$

où α_n est la polarisabilité de l'agrégat n qui pourra être donnée par ailleurs par une mesure ou un calcul quantique.

Ce calcul ne saurait être satisfaisant dans la mesure où la polarisabilité de l'agrégat est la même que celle d'un ensemble de n atomes sans relation entre eux comme dans le cas des isolants; l'équation (26a) donnant la polarisabilité dynamique χ développée dans le chapitre précédent est :

$$\alpha(\omega) = V \chi(\omega) = \frac{n e^2}{m \epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \Gamma \omega} \quad (26a)$$

Faisant $\omega = 0$ dans cette formule, on tire la relation entre la polarisabilité statique α_n et la fréquence de résonance ω_0 :

$$\boxed{\omega_0^2 = \frac{n e^2}{m \epsilon_0 \alpha_n}} \quad (30b)$$

Applications numériques :

$$\omega_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi m \epsilon_0} \frac{1}{r_s^3} \right)^{1/2} = 2.53 \text{ eV} \quad \text{pour le potassium}$$

$$\omega_0 = \left(\frac{n e^2}{4\pi m \epsilon_0} \frac{1}{\alpha_n} \right)^{1/2} = 2.04 \text{ eV} \quad \text{pour } K_{20}$$

Rappelons maintenant que dans le solide, la fréquence plasma ω_p est donnée par :

$$\omega_p^2 = \frac{N e^2}{m \epsilon_0} \quad (1)$$

où N est le nombre d'électron par unité de volume

Dans l'alcalin massif classiquement traité, il y a un électron par cellule de Wigner-Seitz, soit :

$$N = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} r_s^3} = \frac{3}{4\pi r_s^3}$$

ce qui fournit la valeur de la fréquence plasma :

$$\omega_p^2 = 3 \frac{e^2}{4\pi m \epsilon_0} \frac{1}{r_s^3} = 3 \omega_0^2$$

d'où $\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ (31)

Résultat important : la fréquence plasma classique dans nos agrégats ne dépend pas de la taille et est dans un rapport $\sqrt{3}$ avec la fréquence plasma du solide; il serait agréable que la limite de la fréquence ω_0 lorsque n tend vers $+\infty$ soit la fréquence plasma. Cette différence est attribuée à une disparité fondamentale dans le type de symétrie envisagée : le solide est à symétrie de translation selon les trois axes, l'agrégat est à symétrie sphérique; les fréquences de résonance tirent leur origine de la même physique mais la géométrie impose des facteurs correctifs adimensionnés, ici $\sqrt{3}$.

Ce point de vue est classique et ne tient pas compte de la vraie valeur de la polarisabilité statique; classiquement, α_n est proportionnel à n , ce qui signifie que α_n/n prend la valeur de la polarisabilité statique atomique $\alpha_n/n = \alpha_{at} = \alpha_1$ alors qu'expérimentalement α_n/n décroît quand n croît; dans ces conditions, ω_0 croît et tend effectivement vers la valeur de la fréquence plasma du solide.

δ)- Cas particulier des agrégats ionisés :

Notre dispositif expérimental n'est capable que de travailler sur des ions pour effectuer une sélection en masse. Pour rendre quantitatif la modification à apporter sur la formule (30b) concernant les agrégats neutres,

considérons la même sphère de rayon R chargée avec la densité uniforme ρ_+ due aux $n+1$ coeurs ioniques si n désigne toujours le nombre d'électrons :

$$\rho_+ = \frac{(n+1)e}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{n+1}{n} \frac{e}{\frac{4}{3}\pi r_s^3} = \frac{n+1}{n} \rho_0 \quad (28b)$$

Le rayon de l'agrégat R est défini par les n électrons de valence, il est le même pour un agrégat neutre et simplement ionisé.

Le champ électrique à la distance r est, par symétrie sphérique, purement radial, $\vec{E}_+(\vec{r}) = E_+(r) \vec{u}_r$; $E_+(r)$ est obtenu par le théorème de Gauss :

$$E_+(r) = \frac{\rho_+}{3\epsilon_0} r = \frac{n+1}{n} \frac{\rho_0}{3\epsilon_0} r = \frac{n+1}{n} E_0(r) \quad (29b)$$

Soit une force subie par un électron de charge $-e$:

$$F_+(r) = -e E_+(r) = -\frac{n+1}{n} F_0(r) = -m \omega_+^2 r = -m \frac{n+1}{n} \omega_0^2 r$$

Et donc pour la pulsation propre ω_+ :

$$\omega_+^2 = \frac{n+1}{n} \omega_0^2$$

Soit en adoptant la formule pour ω_0 qui utilise la polarisabilité statique α_n^+ de l'agrégat A_n^+ :

$$\omega_+^2 = \frac{n+1}{n} \frac{n e^2}{m \epsilon_0 \alpha_n} = \frac{(n+1) e^2}{m \epsilon_0 \alpha_n}$$

$$\boxed{\omega_+^2 = \frac{(n+1) e^2}{m \epsilon_0 \alpha_n}} \quad (30c)$$

Les polarisabilités statiques des agrégats simplement ionisés n'ont pas été mesurées; dans une première approximation, la polarisabilité ne dépend que des électrons ce qui revient à prendre la polarisabilité de l'agrégat A_{n+1}^+ égale à celle du neutre à même nombre d'électrons A_n . Cependant, un ion est moins polarisable qu'un agrégat neutre puisque la force de rappel vers le centre de l'agrégat ionique est plus grande que dans le neutre.

ε)- Agrégat ellipsoïdal :

Les agrégats que nous considérons peuvent ne pas avoir la symétrie sphérique. Il faut aussi mener les mêmes calculs dans le cas plus précis d'un ellipsoïde dont les axes sont (a,b,c). Les calculs sont identiques à ceci près que le tenseur χ n'est plus scalaire (égal à $\chi_0 \cdot \text{Id}$ en fait) mais il est seulement diagonal si on a pris soin de fixer les axes de coordonnées le long des axes propres de l'ellipsoïde. Soit :

$$\vec{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_x & 0 & 0 \\ 0 & \chi_y & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{pmatrix}$$

Les calculs sont identiques et il est fait à la fin une moyenne sur les polarisations incidentes afin de ne privilégier aucun axe :

$$\sigma = \frac{\omega V}{c} \frac{1}{3} (\chi''_x + \chi''_y + \chi''_z) \quad (20d)$$

En adoptant un équivalent classique à la formule (26a) donnant la susceptibilité d'une sphère métallique, on peut supposer :

$$\vec{\chi} = \frac{N e^2}{m \epsilon_0} \begin{pmatrix} \xi_x & 0 & 0 \\ 0 & \xi_y & 0 \\ 0 & 0 & \xi_z \end{pmatrix}$$

Avec :

- $\xi_i = 1 / (\omega_{i0}^2 - \omega^2 - i\Gamma_i \omega_{i0})$
- $i = x, y$ ou z (axes a, b ou c).
- ω_{i0} est la pulsation propre suivant l'axe i.
- Γ_i est le facteur d'amortissement associé à ω_{i0} .

Et la section efficace vaut alors :

$$\sigma = \frac{n e^2}{\Gamma c m \epsilon_0} \frac{1}{3} \left[\frac{\Gamma^2 \omega^2}{(\omega^2 - \omega_{0x}^2)^2 + \Gamma_x^2 \omega^2} + \frac{\Gamma^2 \omega^2}{(\omega^2 - \omega_{0y}^2)^2 + \Gamma_y^2 \omega^2} + \frac{\Gamma^2 \omega^2}{(\omega^2 - \omega_{0z}^2)^2 + \Gamma_z^2 \omega^2} \right] \quad (20f)$$

qui est la généralisation immédiate de la formule (20e) pour une sphère dans laquelle on reconnaît la section efficace maximale σ_{\max} multipliée par la somme de trois lorentziennes correspondant aux trois fréquences propres selon les trois axes de l'ellipsoïde.

Dans le cas où tous les ω_{i0} et les Γ_i sont égaux la formule (20f) redonne l'expression (20e) valable dans le cas des sphères.

Lorsque l'agrégat est ellipsoïdal, le spectre de photo-absorption présente l'allure d'une courbe à trois pics; chacune de ces trois bosses est interprétée comme la courbe de résonance associée à l'oscillation du nuage électronique le long d'un des axes propres de l'ellipsoïde résonance; les fréquences de résonance diffèrent suivant l'axe et le but est maintenant de relier cette fréquence à un paramètre quelconque représentant la déformation de l'ellipsoïde.

Suivons pour cela la référence [19] en nous restreignant aux cas d'agrégats ellipsoïdaux à symétrie de révolution d'équation :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} = 1$$

Le paramètre de déformation δ est défini par :

$$\delta = \frac{3}{2} \frac{b^2 - a^2}{b^2 + 2a^2} \quad (32)$$

Les déformations à paramètre δ positif donnent $b > a$ et correspondent donc aux agrégats étirés (des "cigares").

Les déformations à δ négatif conduisent à $b < a$ et donc à des agrégats aplatis (des "biscuits").

Alors, les fréquences propres le long des trois axes sont données par les formules suivantes valables dans le cas de petites déformations ($\delta \ll 1$) :

$$\omega_x = \omega_y \approx \omega_0 \left[1 + \frac{\delta}{5} \right] \quad (33a)$$

$$\omega_z \approx \omega_0 \left[1 - \frac{2\delta}{5} \right] \quad (33b)$$

où ω_0 est la fréquence propre de résonance de l'agrégat sphérique à même densité de charge de coeurs ioniques; comme cette dernière est identifiée à la valeur du solide massif, ω_0 est aussi la fréquence propre de l'agrégat sphérique à même volume que l'ellipsoïde. Notons la relation :

$$\omega_x^2 \omega_z \approx \omega_0^3$$

à l'ordre 1 en δ , qui reste valable dans le cas général.

La déformation δ est reliée au rapport des fréquences propres par la formule :

$$\frac{1 + \delta/5}{1 - 2\delta/5} = \frac{\omega_x}{\omega_z} \quad (34a)$$

qu'il est facile d'inverser :

$$\delta = 5 \frac{\frac{\omega_x}{\omega_z} - 1}{2\frac{\omega_x}{\omega_z} + 1} \quad (34b)$$

Soulignons que ω_x est la fréquence propre suivant les deux axes dégénérés et ω_z est celle selon l'axe d'aplatissement ou d'étirement; ces deux fréquences se distinguent sur le spectre expérimental puisque la résonance suivant Ox ou Oy est deux fois plus intense que celle suivant Oz. Cela permet d'accéder à des paramètres de déformation δ positifs ou négatifs et à des agrégats aplatis ou étirés.

b)- Modèles quantiques :

La constante diélectrique $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ est calculée d'une manière analogue en

appliquant un champ classique \vec{E}_{ext} au système d'électrons traité d'une manière *quantique*. Présentons brièvement un tel calcul (réf. [20]).

Le Hamiltonien d'un électron de charge $-e$ en présence d'un champ électromagnétique caractérisé par le potentiel vecteur $\vec{A}_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$ et le potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ (qui peut être pris nul pour un bon choix de jauge) est :

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{p} + e \vec{A}_{\text{ext}}(\vec{r}, t)]^2 + U_0(\vec{r}) \quad (35a)$$

où $U_0(\vec{r})$ est le potentiel sans champ électromagnétique qui contribue à donner l'état fondamental du hamiltonien non-perturbé $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U_0(\vec{r})$.

En toute rigueur la perturbation réside dans le terme en \vec{A}_{ext} ; à la suite d'une approximation, dite RPA, on remplace le champ perturbateur \vec{A}_{ext} par le potentiel vecteur total \vec{A} décrivant le champ total dans le milieu; cette approximation sur laquelle il ne convient pas de revenir ici prend une place importante dans les calculs de physique du solide; soulignons seulement l'idée physique qu'elle contient : le système d'électrons répond non seulement au champ appliqué \vec{A}_{ext} mais aussi à son propre champ, l'ensemble des deux étant décrit par le champ total \vec{A} .

Cette approximation donne l'expression suivante du Hamiltonien :

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{p} + e \vec{A}(\vec{r}, t)]^2 + U_0(\vec{r}) \quad (35b)$$

au lieu de :

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{p} + e \vec{A}_{\text{ext}}(\vec{r}, t)]^2 + U_0(\vec{r}) \quad (35a)$$

Développons le crochet pour obtenir la forme habituelle du hamiltonien perturbé :

$$H = \underbrace{\frac{1}{2m} \vec{p}^2 + U_0(\vec{r})}_{H_0} + \underbrace{\frac{e}{2m} [\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}] + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2}_{V} \quad (35c)$$

La perturbation est toujours contenue dans le terme en \vec{A} qui apparaît dans le crochet; cependant, si \vec{A}_{ext} est un infiniment petit de premier ordre, le potentiel vecteur total \vec{A} ne l'est pas forcément; à priori le terme quadratique en \vec{A} est du même ordre de grandeur que le terme linéaire en \vec{A} et ne saurait être négligé; toutefois, seules nous importent ici les propriétés optiques du milieu, c'est-à-dire pour des fréquences assez élevées; on peut alors comparer l'ordre de grandeur de ces deux termes :

$$\frac{\text{quadratique}}{\text{linéaire}} = \frac{e^2 A^2}{e p \cdot A} \approx e \frac{A}{p} \approx \frac{k}{k_F} \ll 1$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi et k le vecteur de l'onde appliquée.

Le terme en \vec{A} est enfin traité comme une perturbation. On choisit de développer ce champ suivant ses composantes de Fourier :

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

La section efficace de photo-absorption est donnée par le produit scalaire de \vec{E} et de l'opérateur \vec{j} donnant ensuite la constante diélectrique à l'aide de la formule (20b) reliant la partie imaginaire de ϵ à σ . La technique de calcul importe peu et le résultat obtenu est le suivant :

$$\epsilon(\omega) = \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right] - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{n m} \sum_{ij} \frac{(f_i - f_j) |\langle i | p_E | j \rangle|^2}{\epsilon_{ij} - \hbar \omega} \quad (36)$$

où :

$$\omega_p = \frac{n e^2}{m \epsilon_0 V} \quad \text{est la fréquence plasma classique (éq. (1))}$$

$|i\rangle$ et $|j\rangle$ sont les états propres du Hamiltonien non perturbé H_0 .

$\epsilon_{ij} = \langle i | H_0 | i \rangle - \langle j | H_0 | j \rangle$ est la différence d'énergie entre les deux états $|i\rangle$ et $|j\rangle$.

$f_i = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] + 1}$ est le facteur d'occupation de Fermi-Dirac pour l'état $|i\rangle$.

$$\vec{p}_E = \vec{p} + e \vec{A}(\vec{r}, t) \quad \text{est l'opérateur quantité de mouvement.}$$

Cette formule fait apparaître un premier terme identique à celui donné par le modèle de Drude :

$$\varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (16)$$

auquel est ajouté un terme purement quantique :

$$\varepsilon_{\text{quant}}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{n m} \sum_{ij} \frac{(f_i - f_j) |\langle i | p_E | j \rangle|^2}{\varepsilon_{ij} - \hbar\omega}$$

Ce terme en $1/\omega^3$ apparaît alors comme une correction au comportement classique donné par le modèle de Drude qui disparaît aux hautes fréquences d'excitation.

c)- Largeur de la résonance :

Le paramètre Γ représentant la largeur de la courbe de la section efficace de photo-absorption est un paramètre phénoménologique; cela signifie que la valeur qu'il prend doit provenir d'un modèle distinct que le modèle classique que nous avons présenté; ainsi, les auteurs se sont succédé pour invoquer un mécanisme dominant de relaxation du mode plasmon afin de tirer une valeur raisonnable du temps de vie d'une telle excitation.

α)- Effets de températures :

Un agrégat comme il est formé en jet libre n'est pas à température nulle; cette dernière n'est en général pas connue précisément mais nous savons seulement qu'elle doit appartenir à un intervalle bien défini lorsque l'ensemble des agrégats est un ensemble en évaporation comme dans notre montage expérimental (cf §III); ils sont alors le plus chaud possible à l'instant d'observation.

La température d'un agrégat est définie par la formule de l'ensemble

microcanonique :

$$kT = \frac{E^*}{3n-6}$$

qui signifie que l'énergie interne E^* est répartie uniformément sur les $3n-6$ modes de vibration et ceci en moyenne dans le temps. Le couplage entre le mode plasmon et les modes de vibration est donc le premier effet que les théoriciens ont cherché à modéliser.

Un des mécanismes de relaxation de l'oscillation collective du nuage électronique peut être le suivant; imaginons un agrégat sphérique à zéro kelvin, sa surface est bien définie et constante avec le temps; ainsi, le nuage électronique oscille dans un potentiel non fluctuant et reste en phase, le caractère collectif ne se perd pas au cours du temps. La température n'est plus strictement nulle maintenant; la surface de l'agrégat fluctue, le nuage électronique oscille dans un puits non harmonique; le potentiel dans lequel se meuvent les électrons est développé autour du potentiel quadratique de l'oscillateur harmonique donnant des termes d'ordre supérieur vont agir comme une perturbation à l'oscillation harmonique à zéro kelvin; il va résulter une perte de cohérence, soit un temps de vie à l'excitation, soit enfin une largeur. Le traitement de cet effet est fait dans le cadre du modèle du jellium; dans ce dernier, les modes de vibrations sont représentés par les fluctuations de la surface de l'agrégat; en effet, les coeurs ioniques sont ignorés et remplacés par un puits de potentiel, ainsi, lorsque les coeurs vibrent, cela correspond à une fluctuation de la forme du puits de potentiel.

Il est calculé l'énergie $\mathcal{E}[\rho(\vec{r})]$ fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ en fonction d'un paramètre de déformation qui exprime la fluctuation de la forme du potentiel; il est choisi pour cette déformation un étirement suivant un axe de la sphère initiale :

Sphère de rayon R \longrightarrow Ellipsoïde d'axes a, b, c avec

$$a = e^{2\varepsilon} R \quad b = e^{-\varepsilon} R \quad c = e^{-\varepsilon} R$$

Cette transformation conserve le volume V de l'agrégat :

$$V = \frac{4\pi}{3} abc = \frac{4\pi}{3} (e^{2\epsilon R}) (e^{-\epsilon R}) (e^{-\epsilon R}) = \frac{4\pi}{3} R^3$$

Ce type de déformation est dipolaire, il est tout à fait possible d'étudier l'effet de déformations d'ordre supérieur, quadrupolaires par exemple; dans ce cas, la déformation dépend de deux paramètres.

Enfin, deux calculs sont faits, lorsque le nuage électronique suit quasi-statiquement la déformation et lorsqu'il reste figé au cours de la transformation (réf. [21]).

Les prédictions issues de ce modèle sont de deux types. La largeur de l'excitation est du bon ordre de grandeur; dans le cas de déformations dipolaires elle vaut $\Gamma = 0.07$ eV pour l'agrégat Na_{20} à température ambiante (celle que nous mesurons) dans le cas d'une transformation diabatique et $\Gamma = 0.4$ eV dans le cas d'une déformation adiabatique dans les mêmes conditions; cette dernière valeur est en bon accord avec les données expérimentales, cependant, la bonne valeur théorique doit se trouver entre ces deux extrêmes (0.07 eV et 0.4 eV); cela est le signe qu'il faudra rechercher un autre mécanisme de relaxation qui sera capable de rendre compte de la totalité de la largeur expérimentale; une étude systématique de l'élargissement en fonction de la température de l'agrégat devrait être d'une très grande utilité afin d'isoler le comportement intrinsèque en température; de telles expériences sont délicates à mener car l'énergie interne des agrégats en jet est une quantité difficile à mesurer et à contrôler.

De plus, cette largeur est proportionnelle à $n^{-1/3}$ et est par conséquent une fonction décroissante de n ; cela signifie qu'il faudra invoquer d'autres causes d'élargissement pour les gros agrégats. Enfin, la dépendance en température est extrêmement sensible (en racine carré de kT), phénomène qui devrait être facile à mettre en évidence expérimentalement. La prise en compte de déformations quadrupolaires [22] semble rassembler la totalité de la largeur; il est obtenu un rapport $\Gamma/\omega_0 = 0.1$ eV en excellent accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

La deuxième prédiction théorique de ce modèle réside dans l'allure de la courbe de section efficace de photo-absorption. Le profil obtenu est purement gaussien; l'échec de ce modèle réside dans cette prédiction car aucun profil expérimental n'a pu recevoir d'ajustage correct par une gaussienne; seules les courbes d'allure lorentzienne comme elles sont obtenues peuvent coller parfaitement avec les données expérimentales.

β)- Diffusion sur la surface :

Un mécanisme connu en physique du solide d'atténuation des plasmons de surface est la diffusion des électrons sur la surface [20]. Le nuage électronique se diffracte sur la surface comme pourrait le faire une onde électromagnétique sur un réseau optique; pour un agrégat de rayon R, la largeur résultante est la somme d'un terme constant et d'une correction de sphéricité :

$$\Gamma(R) = \Gamma_0 + \frac{v_F}{R} \quad (37)$$

Le terme constant Γ_0 est facilement identifié; il correspond au passage à la limite $\lim_{R \rightarrow +\infty} \Gamma(R) = \Gamma_0$; Γ_0 est l'inverse du temps de vie d'un mode plasmon dans le solide; il contient des renseignements intrinsèquement liés au type de matériau étudié et aux mécanismes de relaxation invoqués et doit donc pour recevoir une valeur théorique être issu d'un modèle supplémentaire.

Dans cette formule, Γ a la dimension de l'inverse d'un temps, v_F est donc une vitesse; v_F/R est l'inverse du temps de parcours de la distance R à la vitesse v_F , v_F est donc la vitesse de Fermi qui est une estimation raisonnable de la vitesse d'un électron participant au mode plasmon; un tel électron mettra le temps R/v_F pour passer d'un bord à l'autre de l'agrégat. La largeur $\Gamma(R)$ est supérieure à la valeur du solide car un mécanisme d'élargissement est venu s'ajouter à tous ceux contenus dans Γ_0 , la diffusion à la traversée de l'agrégat; ainsi, on peut retenir la formule :

$$\Gamma = \Gamma_{\text{bulk}} + \frac{v_F}{R} \quad (37)$$

Le problème de cette formule est que la valeur de la largeur des modes plasmons du bulk sont déjà dix fois supérieure à celle mesurée dans les agrégats; la correction de taille en $1/R$ ne fait qu'augmenter cette largeur ayant pour résultat de fournir des valeurs de l'ordre de l'électron-volt pour les largeurs dans les agrégats; cela n'est pas satisfaisant; la raison en est simple : nombre de mécanismes physiques d'atténuation contenus dans Γ_{bulk} n'existent pas dans les agrégats; en suivant cette idée, on pourrait penser proposer une formule ne tenant pas compte de ce terme et affirmer :

$$\Gamma = \frac{\omega_F}{R} \quad (38)$$

En retenant l'idée physique de laquelle est issu ce terme correctif en ω_F/R , à savoir l'inverse du temps mis par une électron de valence pour traverser l'agrégat, il devient possible de le réinterpréter en disant que ce temps de traversée est exactement la période de l'excitation plasmon; ainsi :

$$\Gamma = \frac{1}{T_0} = \frac{\omega_0}{2\pi}$$

Soit un rapport Γ/ω_0 :

$$\frac{\Gamma}{\omega_0} = \frac{1}{2\pi} \approx 0.159$$

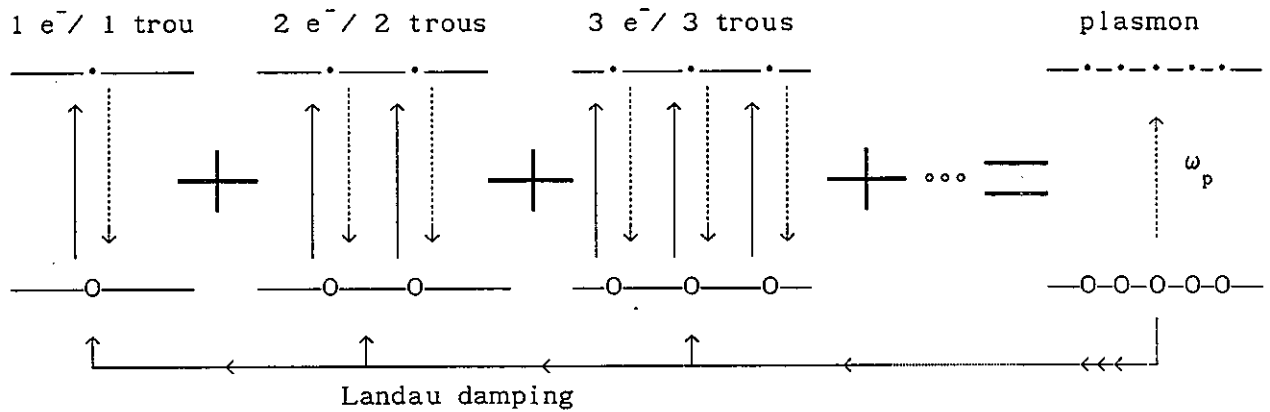
qui n'est pas si éloigné des constatations expérimentales.

Cette formule ne prédit pas une décroissance en $n^{-1/3}$ de la largeur comme la dépendance en $1/R$ pourrait le laisser croire et est de ce point de vue plus satisfaisante que la largeur purement thermique qui dépend fortement de n .

γ - "Landau damping" :

Le Landau damping est un mécanisme purement quantique d'atténuation du mode plasmon; l'excitation collective du nuage électronique est impossible à représenter sur un diagramme de niveaux mono-électronique comme peut le donner

le modèle du jellium; la vision RPA de cette excitation est la cohérence entre toutes les excitations une particule - un trou, deux particules - deux trous ...etc... qui elles, peuvent se représenter sur le schéma mono-électronique; il est raisonnable d'envisager que l'oscillation collective se désagrège en excitations individuelles; ce mécanisme d'élargissement est précisément le Landau damping qui existe aussi bien dans le solide que dans les systèmes finis.



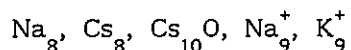
Un calcul RPA donne la fonction force d'oscillateur $f(E)$ qui représente la probabilité d'excitation à l'énergie E (réf. [23]); si cette fonction est très piquée en une valeur précise, le Landau damping est très faible puisqu'une transition unique recueille la totalité de la force d'oscillateur; c'est le cas des agrégats neutres et simplement ionisés d'alcalins dans lesquels toute la probabilité se concentre sur une seule transition à plus de 90%. Pour conclure, il semblerait que le Landau damping ne contribue que très très peu dans l'élargissement des excitations plasmons.

D Comparaisons entre les divers résultats expérimentaux :

0°)- Introduction :

Nous disposons des courbes expérimentales donnant la section efficace de photo-absorption σ en fonction de l'énergie du photon absorbé pour divers agrégats; rappelons qui ils sont en les classant par nombre d'électrons de valence.

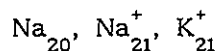
Huits électrons de valence :



Dix électrons de valence :



Vingt électrons de valence :



Cela nous permet d'étudier le comportement fin des modes plasmons en fonction des divers paramètres, élément, taille et état de charge.

1°)- La taille n est fixée :

Plus précisément, nous allons dans ce paragraphe effectuer une comparaison entre les courbes des agrégats à même nombre d'électrons de valence n.

a)- Neutres à huit électrons :

Nous disposons des courbes pour Cs_8 , Cs_{10}O et Na_8 . Les allures de ces trois courbes diffèrent, alors que celle obtenues pour Na_8 présente peu de structure superposée à la tendance donnée par le modèle classique, les deux autres courbes démontrent une allure à plusieurs pics; ceux-ci sont

interprétés comme l'amplification d'une résonance mono-électronique par la proximité de l'oscillation plasmon.

Le décalage vers les hautes énergies de la fréquence propre lorsque on passe successivement de Cs_{10}O (1.39 eV) à Cs_8 (1.55 eV) puis à Na_8 (2.54 eV) est interprétée comme le résultat d'une plus petite polarisabilité en accord avec la formule (30b). L'agrégat Cs_{10}O est plus polarisable que son homologue Cs_8 puisqu'il est plus grand (onze atomes au lieu de huit) et l'agrégat Cs_8 ($r_s = 2.97 \text{ \AA}$) est lui-même plus grand que l'agrégat Na_8 ($r_s = 2.07 \text{ \AA}$).

Le problème de la largeur reste entier; les courbes relatives au césium sont plus fine que celle pour le sodium d'un facteur de l'ordre de six; ce phénomène n'est pas clairement compris et pourrait être dû à un effet de température puisque les agrégats de césium sont formés plus froid que les agrégats de sodium.

b)- Simplement ionisés à huit et vingt électrons :

Nous disposons de nos mesures effectuées sur les agrégats simplement ionisés K_9^+ et Na_9^+ d'une part et K_{21}^+ et Na_{21}^+ d'autre part.

Dans les deux cas le décalage vers les hautes énergies de la fréquence est aussi interprété comme une diminution de la polarisabilité. K_9^+ (1.93 eV) et Na_9^+ (2.62 eV) d'un côté et K_{21}^+ (1.98 eV) et Na_{21}^+ (2.65 eV) de l'autre côté.

Les largeurs semblables tendrait à faire croire que la température joue un rôle essentiel puisque dans les deux cas les températures des agrégats et les largeurs des courbes restent proches l'une de l'autre.

c)- Comparaison entre agrégats neutres et ionisés :

L'ensemble des mesures permet la comparaison entre le comportement d'un agrégat neutre et simplement ionisé à *même nombre d'électrons de valence*; nous savons que la géométrie d'un agrégat ne dépend que de son nombre d'électrons, et que Na_9^+ est sphérique, tout comme Na_8 , puisque tout deux possèdent huit électrons de valence et que cela correspond à la complétude d'une couche dans le modèle du jellium. Ainsi, il devient intéressant d'étudier l'influence de la charge additionnelle apportée à un agrégat. Cette étude se limitera au cas de ces deux agrégats à huit électrons pour lesquels la courbe de résonance ne présente pas de structure comme dans le cas de Na_{20} et Na_{21}^+ et pour lesquels il est difficile d'identifier une unique fréquence de résonance.

Mis à part la largeur qui semblerait ne pas recevoir d'interprétation satisfaisante, intéressons-nous à la position de la résonance. Rappelons :

$$\omega_0(\text{Na}_9^+) = 2.62 \text{ eV} \qquad \omega_0(\text{Na}_8) = 2.54 \text{ eV}$$

Ce décalage vers les hautes énergies est en accord avec la formule (30c) développée au chapitre précédent qui relie la pulsation de résonance du neutre ω_0 à celle de l'ion ω_+ à même nombre d'électrons :

$$\omega_+^2 = \frac{n+1}{n} \omega_0^2 \qquad (30c)$$

Soit dans ce cas où $n = 8$:

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{9}{8}} \omega_0 = 1.06 \times 2.54 = 2.69 \text{ eV}$$

à comparer à 2.62 eV obtenu expérimentalement.

Si la correction est faite dans le bon sens, elle est dans son ordre de grandeur trop importante; cela est dû l'approximation effectuée.

2°)- L'élément est fixé :

La dernière étude que nous menons compare les positions des fréquences de résonance lorsque la taille augmente. Nous pouvons pour cela utiliser les résultats obtenus sur trois séries de mesures :

$$K_9^+ \text{ et } K_{21}^+ \qquad Na_9^+ \text{ et } Na_{21}^+ \qquad Na_8 \text{ et } Na_{20}$$

La dernière n'est pas exploitable facilement puisque elle ne fait pas apparaître une fréquence de résonance unique pour Na_{20} .

Avant tout, rappelons les formules donnant les pulsation de résonance pour les agrégats neutres; le raisonnement qui suit restera valable pour les agrégats ionisés.

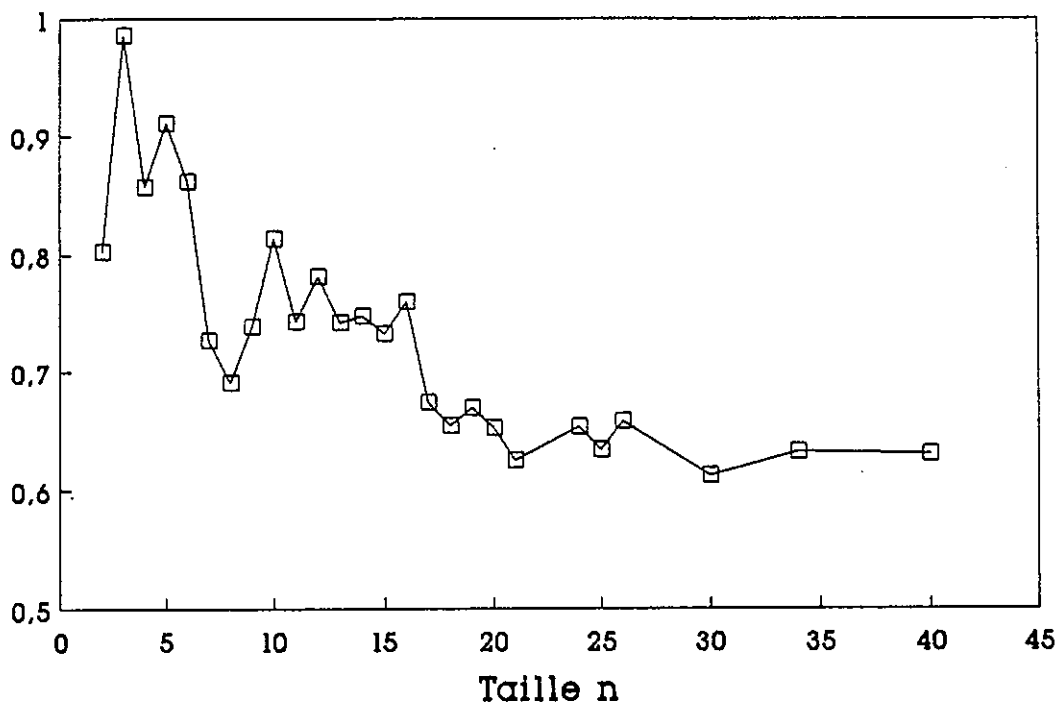
$$\omega_0^2 = \frac{n e^2}{m \epsilon_0 \alpha(Na_n)} \qquad (30b)$$

Le calcul électrostatique classique fournit une valeur de la polarisabilité α_n de l'agrégat Na_n proportionnelle au nombre d'atomes n : $\alpha(Na_n) = n \alpha(Na)$, d'où une fréquence ω_0 qui ne dépend pas de n , égale à la fréquence pour l'atome :

$$\omega_0^2(Na_n) = \frac{n e^2}{m \epsilon_0 \alpha(Na_n)} = \frac{e^2}{m \epsilon_0 \alpha(Na)} = \omega_0^2(Na)$$

est indépendant de n .

Expérimentalement, la polarisabilité α_n n'est pas linéaire en n . Les mesures de W.D. Knight [6] montrent que α_n/n est une fonction décroissante de n :



○—○ Polarisabilité α_n de l'agrégat Na_n rapportée au nombre d'atomes n et à la polarisabilité atomique $\alpha_{at.}$

Appelons β_n le rapport représenté sur la figure ci-dessus :

$$\beta_n = \frac{\alpha_n}{n \alpha_{at.}} \quad \text{est une fonction décroissante de } n$$

Ce qui donne pour la fréquence de résonance une fonction croissante de n :

$$\omega_0(A_n) = \sqrt{\frac{n e^2}{m \epsilon_0 n \alpha_{at.} \beta_n}} = \frac{\omega_0(A)}{\beta_n^{1/2}}$$

Cette constatation expérimentale permet de voir que la fréquence d'oscillation de l'agrégat $\omega_0(A_n)$ subit un décalage vers les hautes énergies de la fréquence plasmon quand n augmente.

Cela est en excellent accord avec nos données expérimentales qui observe un décalage vers le bleu en passant aussi bien de K_9^+ (1.93 eV) à K_{21}^+ (1.98 eV) que de Na_9^+ (2.62 eV) à Na_{21}^+ (2.65 eV).

Le deuxième paramètre que nous pouvons étudier réside dans la section efficace à résonance. Le modèle classique prédit une forme analytique pour la courbe de section efficace à résonance que nous rappelons :

$$\sigma = \frac{n e^2}{c \Gamma m \epsilon_0} \frac{\Gamma^2 \omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (16a)$$

Mise sous cette forme cette formule fait apparaître le produit d'une constante, la section efficace maximale σ_{\max} , par une fonction d'allure lorentzienne à un pic $f(\omega)$ avec :

$$\sigma_{\max} = \frac{n e^2}{c \Gamma m \epsilon_0} \quad f(\omega) = \frac{\Gamma^2 \omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$

Ainsi, lorsque $\omega = \omega_0$ la fonction f prend la valeur 1 et la section efficace prend la valeur σ_{\max} . Nous ne disposons pas a priori de la largeur Γ ; c'est pourquoi la dépendance linéaire en n de la section efficace de photo-absorption se retrouve non pas dans σ_{\max} mais dans le produit $\sigma_{\max} \cdot \Gamma$. Notons que Γ possède la dimension de l'inverse d'un temps qu'il est possible de traduire en eV grâce à \hbar .

Dans le cas du potassium :

$$K_9^+ : \quad \sigma_{\max} = 26 \text{ \AA}^2 \quad \Gamma = 0.22 \text{ eV} = 3.56 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$K_9^+ : \quad \sigma_{\max} = 88 \text{ \AA}^2 \quad \Gamma = 0.16 \text{ eV} = 2.44 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Soit pour le produit $\sigma_{\max} \cdot \Gamma/n$:

$$\sigma_{\max} \cdot \Gamma/8 = 1.16 \cdot 10^{15} \text{ \AA}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{pour } K_9^+$$

$$\sigma_{\max} \cdot \Gamma/20 = 1.07 \cdot 10^{15} \text{ \AA}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{pour } K_{21}^+$$

A comparer à la valeur théorique classique $e^2/mc\epsilon_0$:

$$\frac{e^2}{mc\epsilon_0} = 1.06 \cdot 10^{15} \text{ \AA}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces résultats expérimentaux sont en très bon accord avec le modèle classique; il ne serait pas raisonnable d'exploiter la légère différence puisque la section efficace de photo-absorption est obtenue expérimentalement avec une grosse barre d'erreur.

3°)- Les agrégats ellipsoïdaux :

Les premières études ont porté sur des agrégats que le modèle du jellium prévoit sphériques; ainsi, toutes les mesures que nous rapportons concernent les systèmes à huit et vingt électrons de valence correspondant à la complétude de la troisième et de la quatrième couche, sauf une, l'agrégat Na_{11}^+ .

Rappelons la forme prévue pour un agrégat neutre à dix électrons. L'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ est minimisée en faisant varier la fonction de la densité $\rho(\vec{r})$ mais aussi en faisant varier un paramètre δ de déformation ainsi défini; b est la longueur de l'ellipsoïde le long de l'axe Oz d'étirement (pour $\delta > 0$) ou d'applatissage (pour $\delta < 0$) de la sphère et a désigne la longueur de l'ellipsoïde le long de l'axe dégénéré perpendiculaire à Oz; δ est défini par la formule :

$$\delta = \frac{3}{2} \frac{b^2 - a^2}{b^2 + 2a^2} \quad (32a)$$

ou encore :

$$\frac{b}{a} = \left(\frac{1 + 4\delta/3}{1 - 2\delta/3} \right)^{1/2} \quad (32b)$$

La déformation δ est reliée au rapport des fréquences propres par la formule :

$$\delta = 5 \frac{\omega_x/\omega_z - 1}{2\omega_x/\omega_z + 1} \quad (34b)$$

Ici, $\omega_x = 2.82 \text{ eV}$ (grande composante)

$$\omega_z = 2.21 \text{ eV (petite composante)}$$

Cela conduit à un paramètre de déformation par la formule (34b) :

$$\delta = 0.39$$

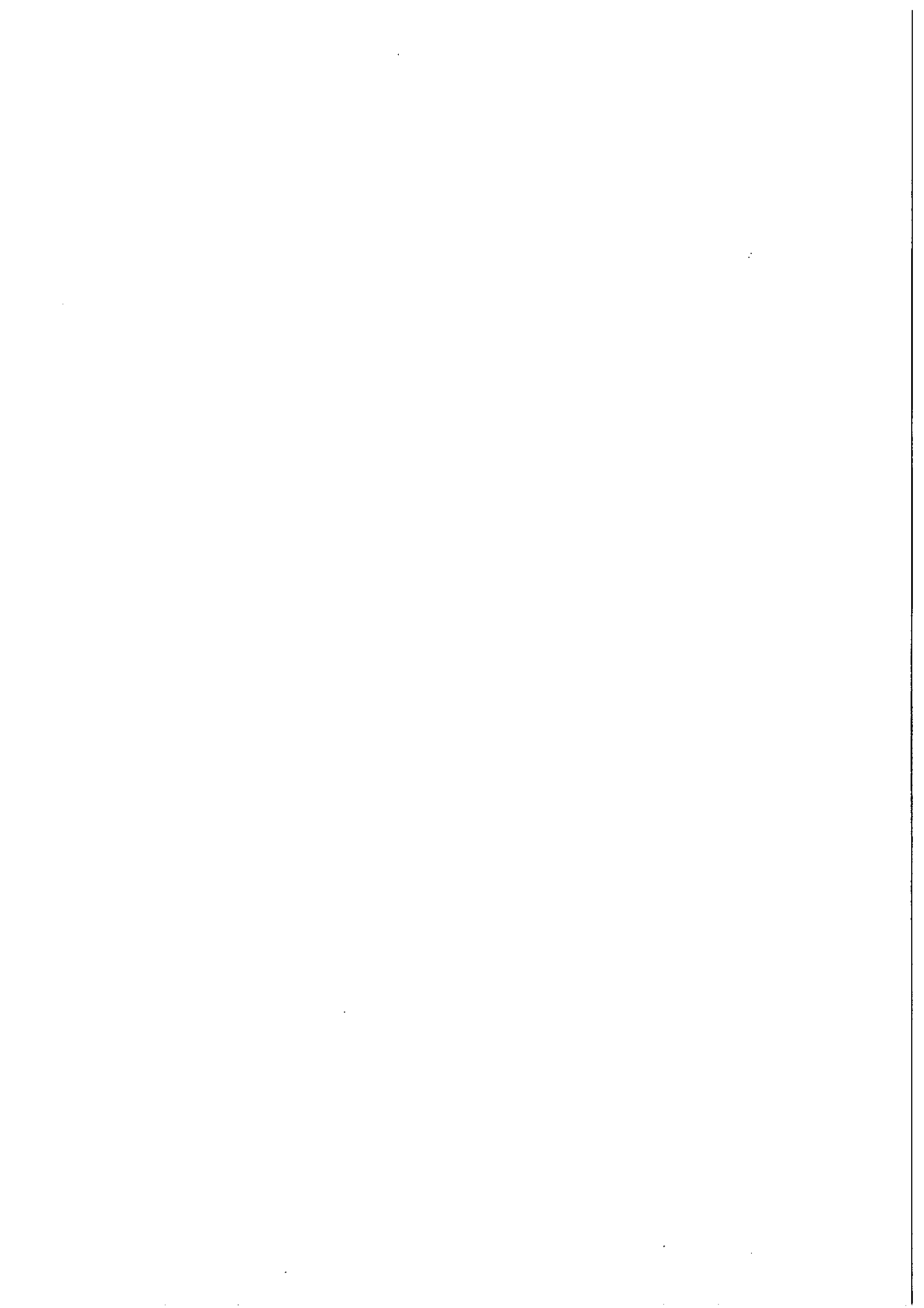
Soit un rapport axe étiré/axe dégénéré à l'aide de l'expression (32b) :

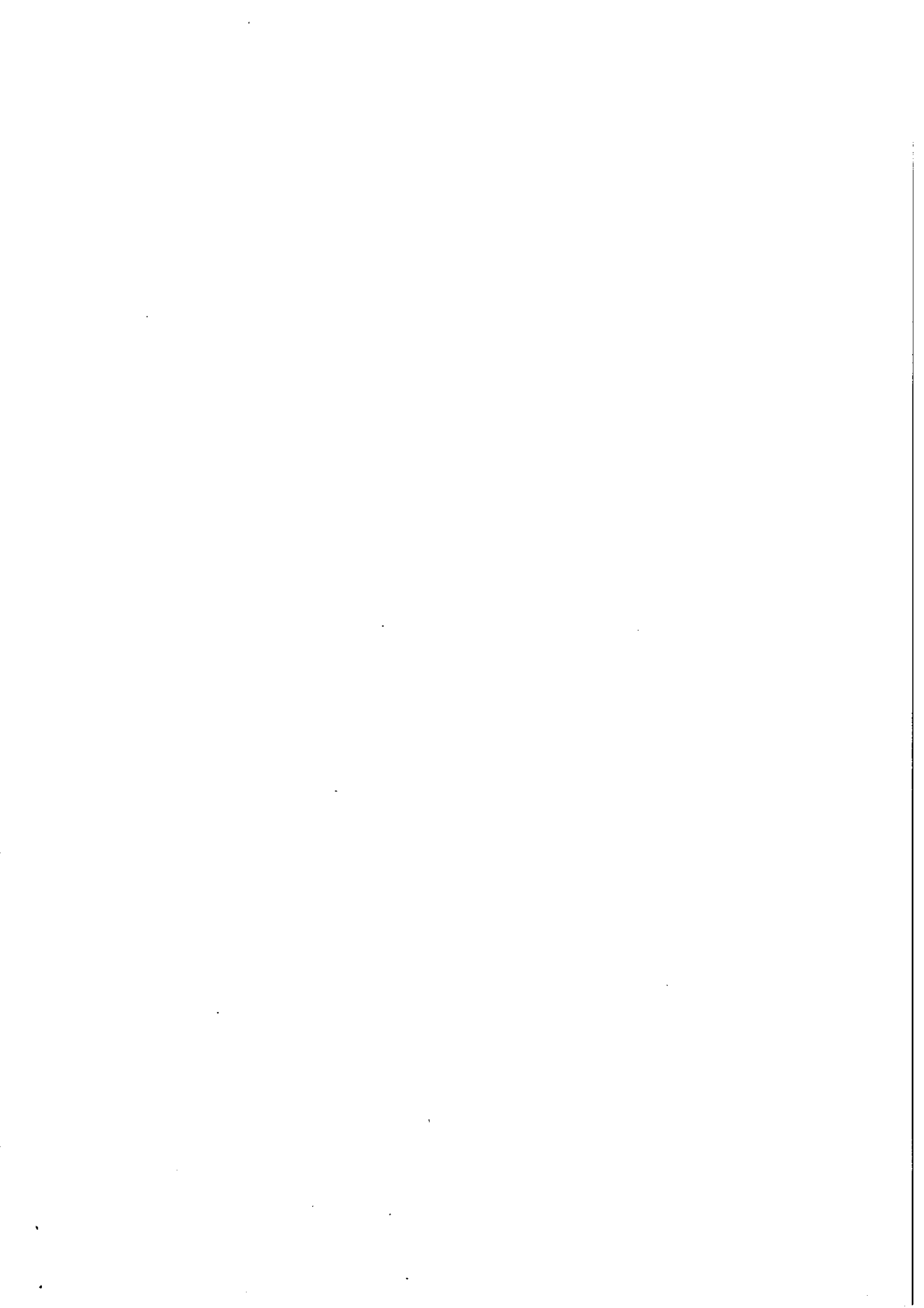
$$\frac{b}{a} = 1.43$$

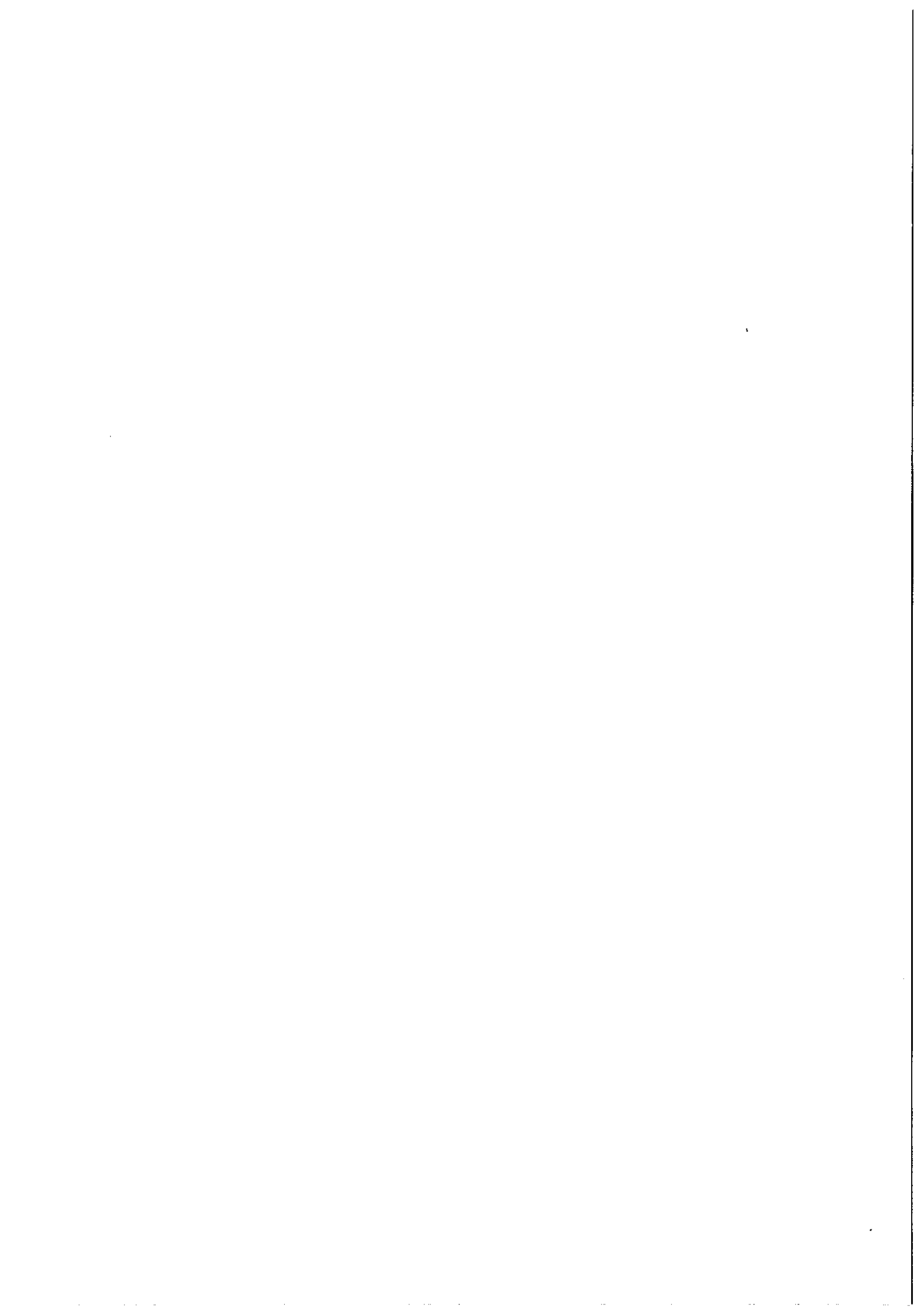
Ces résultats sont en très bon accord avec une autre donnée expérimentale obtenue sur l'agrégat Na_{10} [2] ($b/a = 1.47$), mais aussi avec les calculs de W. Ekardt [4] ($b/a = 1.63$) ou de K. Clemenger [23].

Références

- [1] W.A. de Heer, K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Châtelain et W.D. Knight Phys. Rev. Lett. 59 1805 (1987)
- [2] K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, W.A. de Heer, A. Scheidemann et W.D. Knight Phys.Rev. B 43 4565 (1991-II)
- [3] W. Eckardt Phys. Rev. B 31 6360 (1985)
- [4] W. Eckardt et Z. Penzar Phys. Rev. B 43 1322 (1991-I)
- [5] M. Broyer, G. Delacrétaz, G.Q. Ni, R.L. Whetten, J.P. Wolfe et L.Wöste J.Chem. Phys.90 843 (1989)
- [6] M.Broyer, G. Delacrétaz, P. Labastie, J.P. Wolf et L. Wöste Phys. Rev. Lett. 57 1851 (1986)
- [7] M.Broyer, G. Delacrétaz, G.Q. Ni, R.L. Whetten, J.P. Wolf et L. Wöste Phys. Rev. Lett.62 2100 (1989)
- [8] M.Broyer, G. Delacrétaz, P. Labastie, J.P. Wolf et L. Wöste J. Phys. Chem. 91 2626 (1987)
- [9] C. Wang, S. Pollack et M. Kappes Chem. Phys. Lett. 166 26 (1990)
- [10] C. Wang, S. Pollack, T. Hoover et M. Kappes (à paraître)
- [11] M. Broyer, J. Chevalerey, Ph. Dugourd, J.P. Wolf et L. Wöste (soumis)
- [12] C. Wang, S. Pollack, D. Cameron et M. Kappes J. Chem. Phys.93 3787 (1987)
- [13] S. Pollack, C. Wang et M. Kappes J. Chem. Phys. 94 2496 (1991)
- [14] H. Fallgren et T.P. Martin Chem. Phys. Lett. 168 233 (1990)
- [15] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier et J. Leygnier Chem. Phys. Lett. 164 433 (1989)
- [16] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier et M. de Frutos à paraître dans Chem. Phys. Lett.
- [17] F. Berman et F. Fultz Rev of Mod. Phys. 47 713 (1975)
- [18] C. Kittel Introduction à la physique du solide Dunod université p233
- [19] E. Lipparini et S. Stringari Z. Phys. D 18 193 (1991)
- [20] D.M. Wood et N. W. Ashcroft Phys. Rev. B 25 6255 (1982)
- [21] G.F. Bertsch et D. Tománek Phys. Rev. B 40 2749 (1989-I)
- [22] C. Yannouleas, J.M. Pacheco et R.A. Broglia (à paraître)
- [23] C. Yannouleas, R.A. Broglia, M. Brack et P.F. Bortignon Phys. Rev. Lett. 63 255 (1989)
- [24] K. Clemenger Phys. Rev. B 32 1359 (1985)

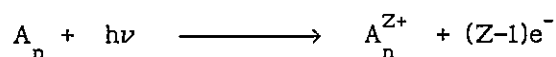






III EJECTION D'UN ÉLECTRON HORS DU PUIITS :A- Position du problème :

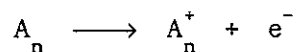
Lorsque l'énergie du photon est assez élevée, c'est-à-dire supérieure à l'énergie de liaison de l'électron dans l'agrégat, il s'ouvre un deuxième canal qui permet la dissipation du surplus d'énergie absorbée suivant la réaction :



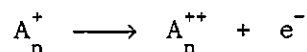
Le seuil en énergie de photon au-dessus duquel l'ionisation de l'agrégat sélectionné $A_n^{(Z-1)+}$ de taille n et de charge $Z-1$ est possible est *noté par la suite* W_n^Z ; c'est le potentiel d'apparition du multi-ion de charge Z et de taille n et est identifié au potentiel de Z -ième ionisation de l'agrégat n .

Avec cette convention :

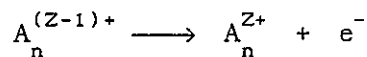
- W_n^1 est le potentiel de première ionisation :



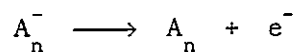
- W_n^2 est le potentiel de deuxième ionisation :



- W_n^Z est le potentiel de Z ième ionisation :

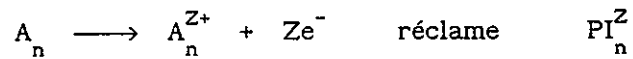


- Par extension, W_n^0 est l'affinité électronique :



Il peut être utile de considérer l'énergie nécessaire pour ioniser Z fois

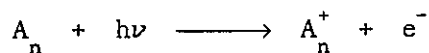
l'agrégat neutre pour former l'ion de charge Z; appelons PI_n^Z cette énergie :



PI_n^Z s'écrit facilement en fonction des W_n^Z :

$$PI_n^Z = \sum_{k=1}^{k=Z} W_n^Z$$

La détermination du seuil des potentiels de première ionisation associés à la réaction :

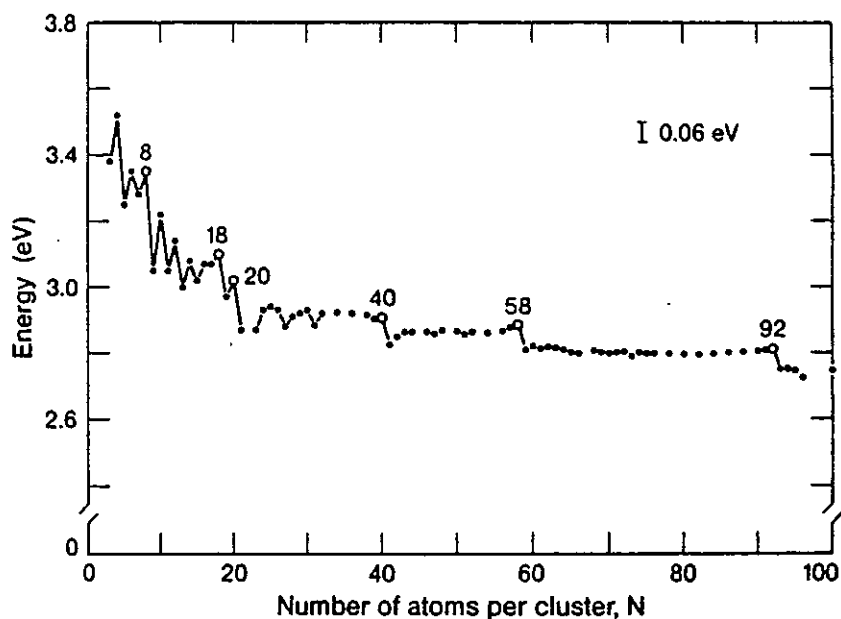


ainsi que la comparaison des mesures expérimentales avec les diverses théories existantes ont fait l'objet de travaux nombreux [1-5].

L'expérience montre un comportement en dents de scie des potentiels d'ionisation avec des sauts brutaux lors du passage à certains nombres ($n = 4, 8, 20\dots$) superposés à une décroissance générale suivant une loi en $n^{-1/3}$.

Les potentiels de première ionisation sont de l'ordre de 2 à 5 eV correspondant à des photons de longueurs d'onde situées dans le visible et le proche ultra-violet, $\lambda \approx 2500$ à 6000 \AA . Ils décroissent de la valeur du potentiel d'ionisation de l'atome (5.14 eV pour le sodium, 4.34 eV pour le potassium) jusqu'au travail de sortie du solide (2.75 eV pour le sodium, 2.22 eV pour le potassium).

La figure ci-dessous présente les résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'agrégats de potassium [6] :



PHOTOIONIZATION THRESHOLDS FOR K_n , $3 \leq n \leq 101$

N	Threshold (eV)	(KAP 86)	(BRE 85)	N	Threshold (eV)	N	Threshold (eV)
3	3.38		3.34	37		71	2.881
4	3.52	3.68	3.36	38	2.914	72	2.883
5	3.25	3.40	3.28	39	2.982	73	2.798
6	3.35	3.44	3.25	48	2.986	74	2.881
7	3.28	3.48	3.24	41	2.825	75	2.798
8	3.35	3.49	3.28	42	2.849	76	2.798
9	3.04	3.48		43	2.863	77	
10	3.22	3.27		44	2.863	78	2.798
11	3.05	3.38		45		79	
12	3.14	3.25		46	2.863	88	2.795
13	3.08	3.28		47	2.857	81	
14	3.08			48	2.868	82	2.795
15	3.02	3.21		49		83	
16	3.07			58	2.865	84	2.798
17	3.07			51	2.855	85	
18	3.10			52	2.863	86	2.881
19	2.97	3.23		53		87	
20	3.02	3.23		54	2.868	88	2.883
21	2.87	3.16		55		89	
22				56	2.865	98	2.886
23	2.87			57	2.876	91	2.889
24	2.93			58	2.884	92	2.812
25	2.94			59	2.889	93	2.752
26	2.93			60	2.828	94	2.752
27	2.88			61	2.812	95	2.747
28	2.91	3.05		62	2.817	96	2.725
29	2.92			63	2.814	97	
30	2.93			64	2.889	98	
31	2.884			65	2.881	99	
32	2.919			66	2.798	100	2.747
33				67		101	2.747
34	2.922	3.01		68	2.886		
35				69	2.881		
36	2.919			70	2.798		

Potentiels de première ionisation des agrégats K_n d'après W.D. Knight [6].

Le modèle du jellium prévoit correctement la position de ces sauts pour des agrégats dont le nombre d'électrons correspond à des couches pleines. Cependant la décroissance globale en $1/n^{1/3}$ est mal reproduite. En revanche, elle est en accord remarquable avec une interprétation issue du modèle électrostatique classique.

Les oscillations autour de ce comportement moyen tirent leur origine de la mécanique quantique que le modèle du jellium parvient à traiter; il est possible de découpler entièrement ces deux phénomènes et nous nous intéressons ici qu'à la seule limite classique et à la tendance douce en $n^{-1/3}$.

La mesure des potentiels de première ionisation est effectuée sur une distribution d'agrégats neutres. Il est alors impossible d'étudier la compétition qui existe entre l'évaporation et l'ionisation et de mesurer les sections efficaces absolues de photo-ionisation; ces difficultés sont levées lorsque la distribution des agrégats se réduit à une masse unique, ce qui est possible en travaillant sur des agrégats ionisés susceptibles d'être triés en taille facilement.

C'est pourquoi nous avons complété ces mesures de potentiels de première ionisation en effectuant une nouvelle série de mesures des potentiels de deuxième et troisième ionisation; dans le solide, ils ne dépendent pas du nombre d'électrons arrachés et prennent tous la valeur du travail de sortie du solide W_{∞} alors que dans l'atome ils deviennent très rapidement élevés. Les agrégats se présentent ainsi comme le juste intermédiaire entre l'atome et le solide.

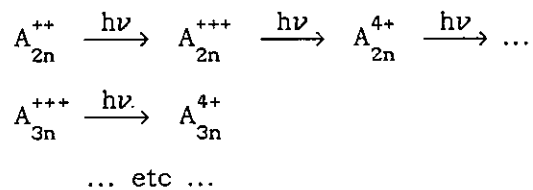
B- Procédure expérimentale :

Les mesures des seuils de photo-ionisation ainsi que des sections efficaces au-dessus du seuil sont obtenus à l'aide du montage expérimental utilisé pour la photo-absorption. Il requiert l'emploi de deux temps de vol

distincts et de deux lasers; un agrégat ionisé par le premier laser est sélectionné à l'aide du premier temps de vol selon son rapport charge sur masse Z/n ; une fois parvenu dans la région d'interaction portée à un potentiel positif, il est à nouveau ionisé par un second laser dont le déclenchement est retardé par rapport à la première ionisation; ce retard correspond au temps de vol dans la première région; les produits ioniques sont analysés par la dispersion en vitesse dans le second temps de vol selon leur propre rapport Z'/n' ; la présence éventuelle d'un agrégat de même masse ($n' = n$) mais dans un état de charge supérieur ($Z' > Z$) est alors détectée car les temps de vol diffèrent.

L'ensemble four-ionisation permet d'obtenir des agrégats dont le nombre d'atomes dépasse le millier. Dans un pic sélectionné A_n^+ , il est possible de rencontrer des agrégats A_{2n}^{++} , A_{3n}^{+++} ,... de même rapport charge sur masse; cela est rendu possible par l'emploi d'un laser d'ionisation suffisamment intense pour réaliser l'ionisation multiple de gros agrégats à laquelle suit l'absorption de photons supplémentaires induisant de nombreuses cascades ionisation - évaporation.

C'est sur les agrégats multiplement chargés présents dans le paquet sélectionné qu'il est possible de mesurer des seuils d'ionisation supérieurs suivant le schéma :



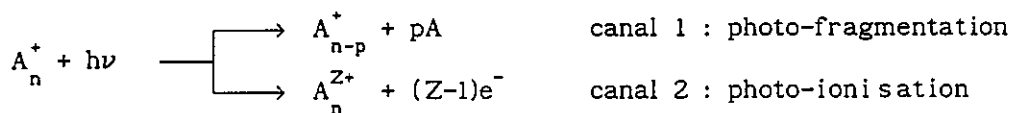
L'énergie du photon étant fixée à $h\nu$, il reste à chercher le plus petit agrégat $K_{n_0}^{(Z-1)+}$ sélectionné qui donne l'agrégat multiplement chargé $K_{n_0}^{Z+}$.

Alors :

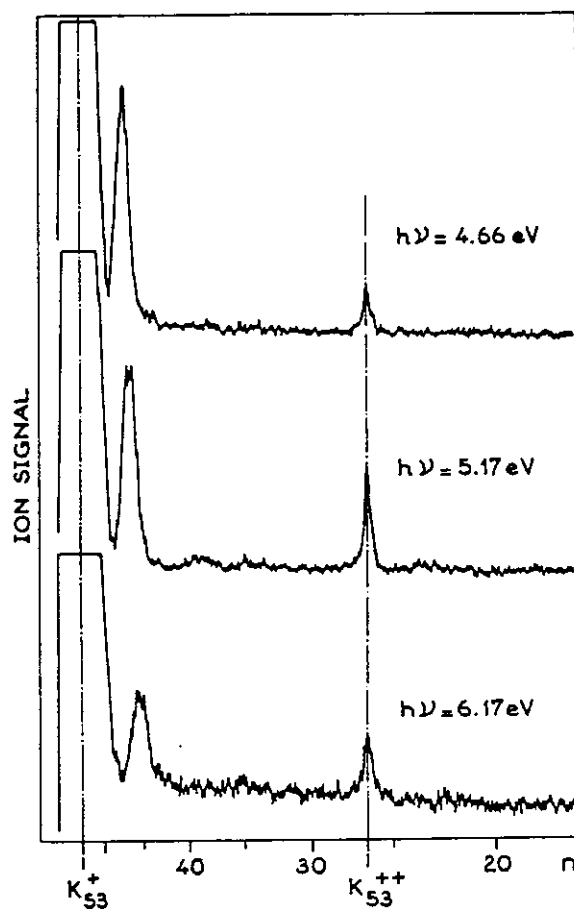
$$W_{n_0}^Z = h\nu$$

C- Résultats expérimentaux :1°)- Compétition ionisation - évaporation :

Lorsque l'énergie du photon absorbé dépasse le potentiel d'ionisation, il coexiste deux canaux d'évacuation du surplus d'énergie; la photo-évaporation entre en compétition avec la photo-ionisation :



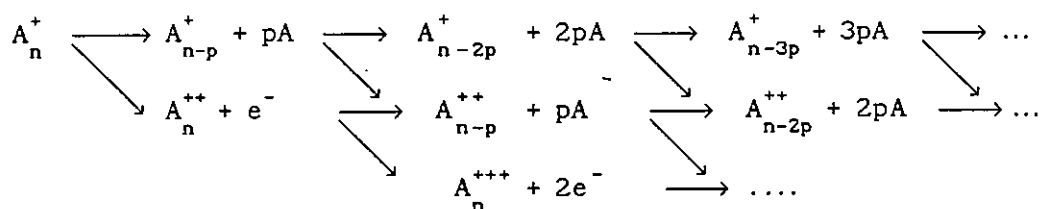
La superposition des trois spectres expérimentaux ci-dessous illustre clairement cette compétition :



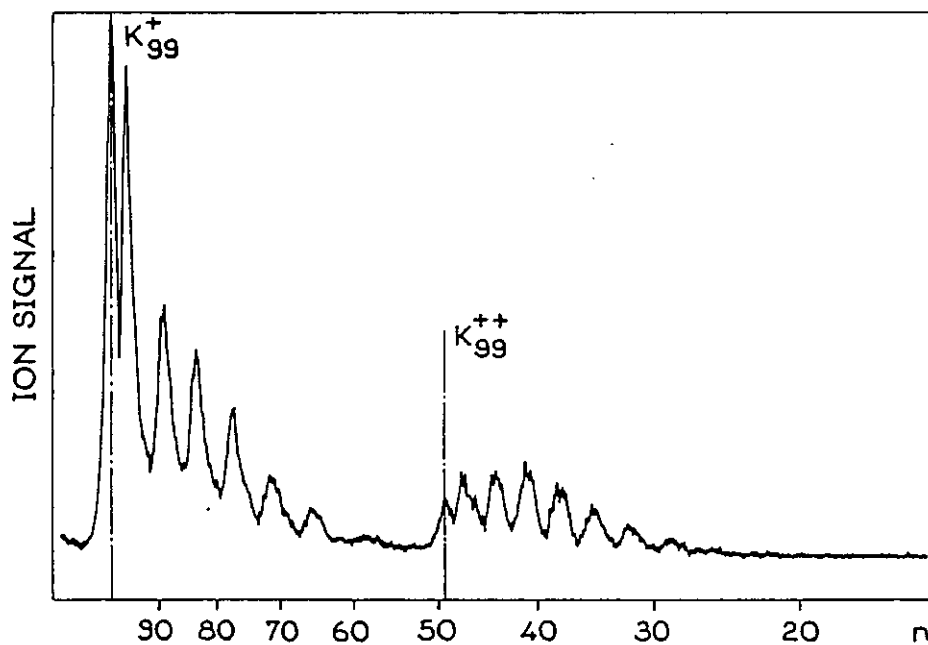
Dans les trois cas, un paquet d'agrégats K₅₃⁺ est sélectionné. L'interaction avec un faible flux de photons d'énergie respective 4.66, 5.17

et 6.20 eV fait apparaître l'agrégat doublement ionisé K_{53}^{++} ainsi que le fragment simplement ionisé obtenu après évaporation d'un nombre p de monomères neutres fonction de l'énergie du photon absorbé. Dans cette figure le flux de photon est maintenu suffisamment faible afin que les agrégats parents n'absorbent qu'au plus un photon.

Lorsque la puissance du laser est accrue, des processus en cascade apparaissent selon le schéma suivant où chaque flèche représente l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$:



Comme l'illustre le spectre expérimental suivant :



K_{99}^+ est sélectionné; l'interaction avec un fort flux de photons d'énergie $h\nu = 5.17$ eV provoque jusqu'à sept étapes ionisation-fragmentation successives.

2°)- Sections efficaces de photo-ionisation :

La mesure de la section efficace de photo-ionisation doit tenir compte de cette compétition entre ionisation et fragmentation. Le taux d'ionisation $\tau_i(n)$ est donné par :

$$\tau_i(n) = \frac{[A_n^{++}]}{[A_n^+] + [A_n^{++}] + [A_{n-p}^+]}$$

et le taux d'évaporation $\tau_e(n)$:

$$\tau_e(n) = \frac{[A_{n-p}^+]}{[A_n^+] + [A_n^{++}] + [A_{n-p}^+]}$$

où $[A_k^{C+}]$ représente l'intensité du pic en milli-volt correspondant aux agrégats A_k^{C+} dans le spectre expérimental.

Le faisceau laser est suffisamment défocalisé afin de ne considérer que les processus à un seul photon; le taux d'ionisation ou de dissociation est relié à la puissance laser par la formule :

$$\tau = \alpha (1 - e^{-\beta \mathcal{P}})$$

où α est le facteur de recouvrement

$$\beta = \frac{\sigma}{F h \nu W_0^2} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} \sigma \text{ section efficace du processus} \\ F \text{ taux de répétition du laser} \\ h \nu \text{ énergie de photon} \\ W_0 \text{ diamètre du faisceau laser} \\ \text{au point focal} \end{array}$$

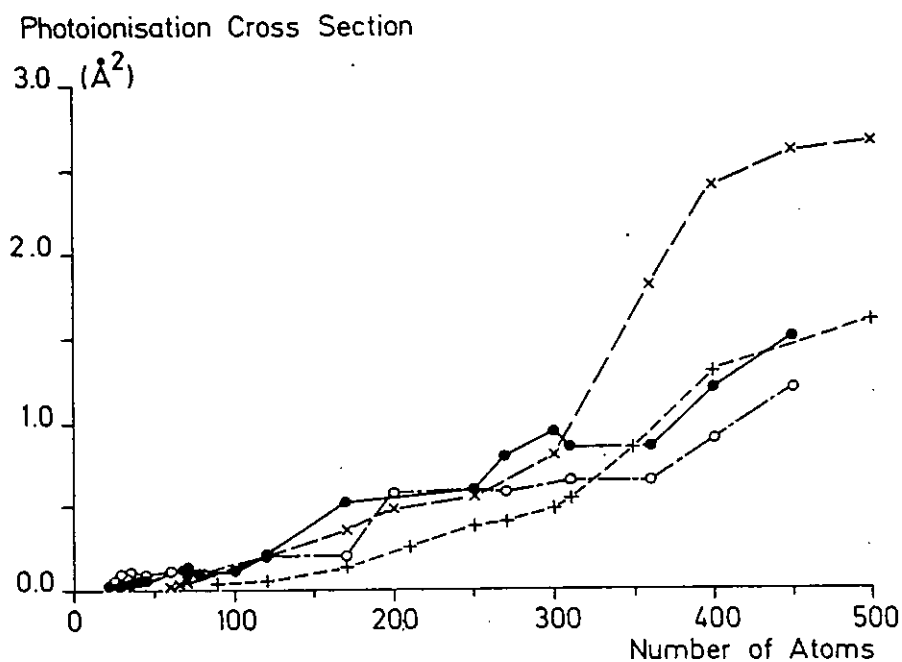
Pour une énergie de photon fixée, la courbe reliant le taux d'ionisation à la puissance laser permet d'accéder aux paramètres α et β à l'aide d'une méthode classique d'ajustage par la courbe $\tau = \alpha (1 - e^{-\beta \mathcal{P}})$ comme il est

fait lors de la mesure des sections efficaces de photo-absorption; elle vaut alors :

$$\sigma_{\text{ion.}} = \beta F h\nu W_0^2$$

Globalement, à énergie de photon fixée au-dessus du seuil le section efficace d'ionisation tout comme la section efficace de dissociation croît linéairement avec la taille de l'agrégat :

$h\nu$
 + 4.01 eV
 x 4.15 eV
 • 4.66 eV
 o 5.17 eV



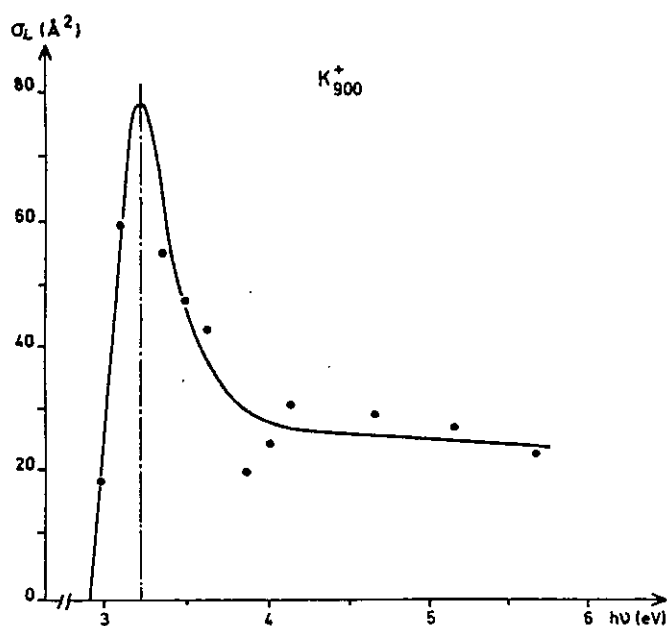
Section efficace d'ionisation $\sigma_{\text{ion.}}$ en fonction du nombre de constituants n de l'agrégat K_n^+ à $h\nu$ fixé.

La croissance linéaire de la section efficace d'ionisation avec le nombre de constituants de l'agrégat s'explique par la dégenérescence des n électrons de valence qui sont équivalents en ce qui concerne la photo-ionisation; ce point de vue se conçoit à l'aide d'un modèle à particules indépendantes qui

prédit cependant une dépendance linéaire en n de la section efficace.

Ce processus mono-électronique n'exclue pourtant pas l'ionisation assistée par plasmons : la résonance géante est excitée par l'absorption du photon au dessus du seuil et le couplage avec le continuum d'ionisation conduit à l'éjection d'un électron hors de l'agrégat; dans pareil cas, le couplage avec ce continuum est plus fort qu'avec le continuum de vibration qui conduit, on le sait, à la dissociation par évaporation de monomères neutres; la section efficace est ici aussi proportionnelle au nombre de constituants; seule l'allure du profil au-dessus du seuil permettra de trancher entre les deux mécanismes.

Ce profil de photo-ionisation en fonction de $h\nu$ à taille n fixée est donné par l'intersection des courbes expérimentales précédentes avec une droite verticale; cette courbe démontre une montée rapide au dessus du seuil suivie d'un maximum situé aux alentours de 4 eV qui pourrait être dû à la contribution d'un effet collectif :

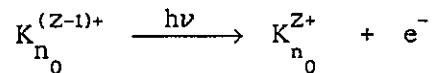


Section efficace de photo-ionisation pour l'agrégat K_{900}^+ en fonction de

l'énergie de photon $h\nu$ ionisant.

3°)- Seuils de photo-ionisation multiple :

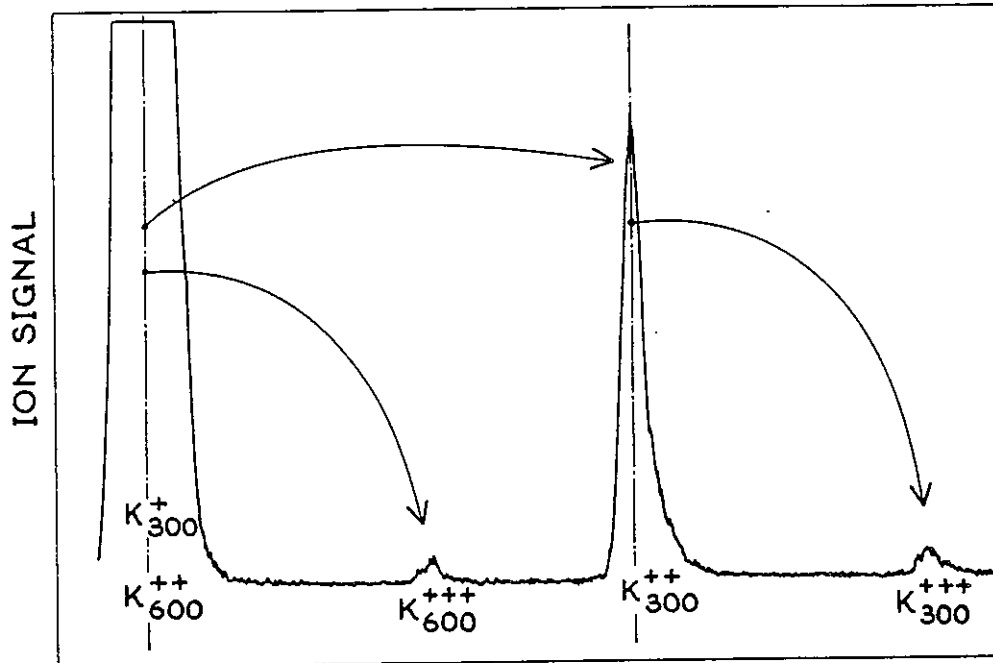
Les seuils de photo-ionisation sont mesurées à l'aide de la technique expérimentale décrite au paragraphe B; rappelons que l'énergie du photon est fixée à $h\nu$ et qu'il est recherché la plus petite taille d'agrégat n_0 de charge $(Z-1)+$ donnant par photo-ionisation l'agrégat de même taille et de charge $Z+$:



Alors :

$$W_{n_0}^{Z+} = h\nu$$

Cette nouvelle série de mesures des potentiels de deuxième et troisième ionisation a été effectuée sur de relativement grosses tailles (nombre de constituants de l'ordre de la centaine). Elles sont faites en enregistrant plusieurs spectres dont est tiré celui qui est représenté ci-dessous; il correspond aux ionisations successives d'un paquet d'agrégats K_{300}^+ et K_{600}^{++} de même rapport $n/Z = 300$:

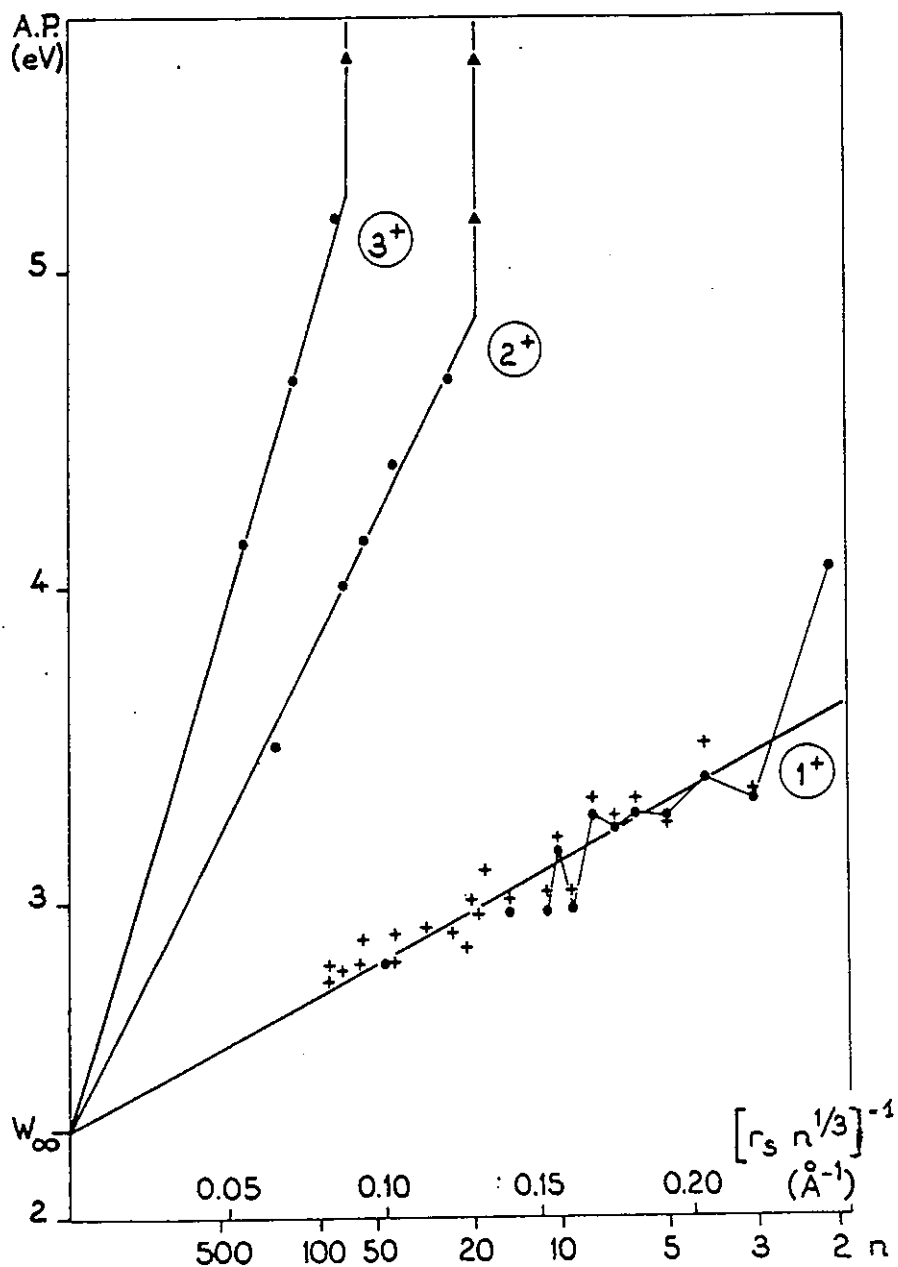


Interaction entre un flux de photons d'énergie $h\nu = 4.66 \text{ eV}$ avec un paquet d'agrégat de rapport $n/Z = 300$.

Sachant que les potentiels d'ionisation convergent tous vers la valeur du travail de sortie du solide, nous avons tracé les potentiels d'ionisation en fonction de l'inverse du rayon de l'agrégat; celui-ci reste à définir précisément mais en première approximation, il est possible de l'estimer en adoptant la formule obtenue au paragraphe II :

$$R = r_s n^{1/3}$$

La figure suivante regroupe les deux séries de mesures sur les potentiels de multi-ionisation en fonction de $n^{-1/3}$; sont tracées les valeurs des potentiels de deuxième et troisième ionisation ainsi que les anciennes mesures de potentiels de première ionisation :



Potentiels de première ionisation (1^+), deuxième (2^+) et troisième ionisation (3^+) des agrégats de potassium en fonction de $1/R$ ou de $1/n^{1/3}$.

Les o correspondent à nos mesures [7]

Les + correspondent aux mesures du groupe de W.D. Knight [6].

Les données se regroupent remarquablement le long de droites de pentes d'autant plus grandes que Z est élevé ayant toutes pour ordonnée à l'origine

le travail de sortie du solide :

$$W_n^Z = W_\infty + b(Z) n^{-1/3}$$

D- Interprétation des potentiels d'ionisation :

1°)- La goutte métallique classique :

L'idée la plus simple qu'on puisse avoir d'un agrégat métallique est celle d'une sphère métallique classique; aussi peut-il être intéressant de comparer l'énergie de liaison d'un électron dans un agrégat que nous avons mesurée à celle d'un électron dans une sphère métallique. Lorsque le rayon de la sphère augmente cette énergie de liaison tend vers la valeur du travail de sortie du solide qui est identifié dans ce cadre au travail à fournir pour arracher un électron d'un plan métallique.

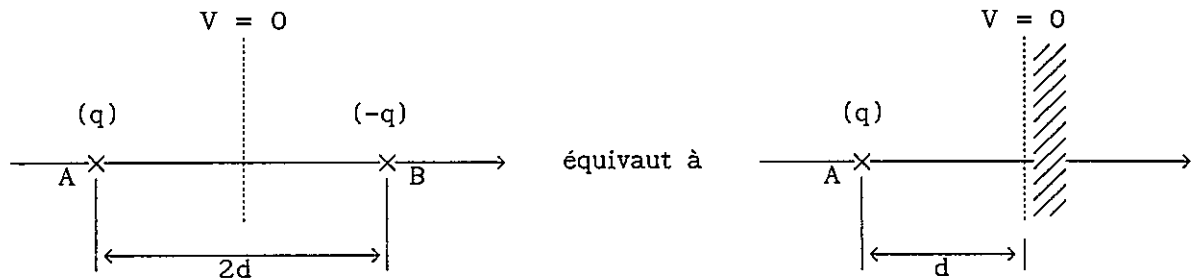
De plus l'électrostatique est le formalisme le plus simple à mettre en oeuvre pour calculer de tels travaux.

a)- Plan métallique infini :

Une charge $q = -e$ placée à la distance d d'un plan métallique parfait induit une distribution non uniforme de charge de signe opposé à q sur ce plan; l'interaction résultante entre la charge q et la charge induite est attractive. Le potentiel dans lequel se meut l'électron est donné par la méthode des charges images.

Deux charges de signe opposés q au point A et $-q$ au point B situées à la distance $2d$ l'une de l'autre créent en tout point un potentiel ayant la symétrie de révolution autour de l'axe (A,B) portant les charges; l'équipotentielle $V = 0$ est le plan médiateur du segment [A,B]; après métallisation de ce plan on obtient le potentiel d'interaction entre la charge

q et le plan qui est le même que le potentiel d'interaction entre les deux charges q et $-q$:



La force subie par la charge q est :

$$\vec{F}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(d) = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(2d)^2} \vec{u}_{AB}$$

où \vec{u}_{AB} est le vecteur unitaire allant de B vers A.

Remarques :

- Dans toute la suite l'indice indiquera la forme du conducteur métallique; il pourra être un plan ou une sphère; dans ce dernier cas, le rayon de la sphère considérée apparaîtra éventuellement à travers un indice n désignant le nombre de constituants de l'agrégat et par conséquent son rayon de manière implicite.

- L'exposant désignera l'état de charge ou de potentiel de ce conducteur; ce sera soit *masse* pour rappeler que le conducteur n'est pas dans un état de charge défini mais que son potentiel est maintenu à zéro, soit z ou $z+$ pour définir la charge portée égale à Ze . Notons qu'un plan infini est nécessairement au potentiel nul.

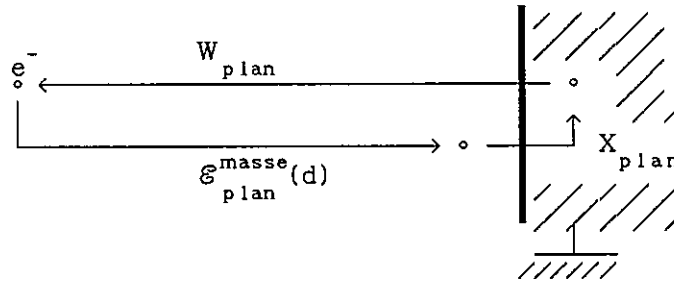
L'énergie d'interaction $\mathcal{E}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(d)$ entre la charge extérieure et le plan est le travail à fournir pour amener la charge de $+\infty$ jusqu'à la distance d du plan :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(d) &= \int_{+\infty}^d \vec{F}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(x) \cdot d\vec{x} \\ &= \int_{+\infty}^d \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4x^2} dx \end{aligned}$$

$$\boxed{\mathcal{E}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(d) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4d}}$$

Cette énergie d'interaction est du type attractive, elle crée un puits au point $d = 0$.

Afin de calculer le travail de sortie dans ce modèle, il faut calculer le travail à fournir pour amener la charge q de l'intérieur du plan ($d < 0$) jusqu'à l'infini; pour cela effectuons le cycle en trois étapes représenté sur le schéma suivant :



- L'électron est à l'infini et se retrouve au voisinage immédiat du plan ($d \approx 0$) : le travail fourni est $\mathcal{E}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(d)$ que nous venons de calculer. La distance d au plan apparaît explicitement; le "voisinage" du plan s'entend par la limite $d \rightarrow 0$ qu'il faudra prendre à la fin du calcul.

- L'électron est amené du voisinage du plan jusqu'à l'intérieur du plan ($d < 0$) : appelons X_{plan} le travail fourni pour cette opération.

- L'électron passe de l'intérieur du plan jusqu'à l'infini : le travail mis en jeu est le travail de sortie d'un plan métallique infini identifié au travail de sortie du solide massif; il est noté dans ce paragraphe W_{plan} avec donc la relation $W_{\text{plan}} = W_{\infty}$.

Au cours de ce cycle le travail fourni est nul, soit :

$$W_{\text{plan}} + \mathcal{E}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(d) + X_{\text{plan}} = 0$$

Le travail X_{plan} est nul puisque le déplacement de la charge est infinitésimal; ceci nous donne la relation entre le travail de sortie du solide W_{plan} et le travail à fournir pour amener l'électron de l'infini jusqu'au voisinage du plan :

$$W_{\text{plan}} = - \lim_{d \rightarrow 0} \mathcal{E}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(d) = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4d}$$

L'énergie d'interaction présente une divergence en $d = 0$ due au fait que la charge q se rapproche indéfiniment de la charge induite sur la surface du plan au point de contact. Cette divergence non physique est éliminée facilement en affirmant que le travail W_{plan} est non pas infini mais qu'il vaut le travail de sortie du solide expérimental W_{∞} , qu'on écrit :

$$W_{\text{plan}} = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4d} = W_{\infty}$$

La mécanique quantique que nous avons oublié dans ce calcul nous apprend que lorsque $d \approx r_s$ l'électron entre en contact effectivement avec les autres électrons du solide et qu'à partir de ce moment, il n'est plus possible de considérer l'électron comme ponctuel ainsi que le fait ce calcul électrostatique classique. La divergence en $d = 0$ pourrait être éliminée par l'emploi d'une distance de coupure égale à r_s ; ainsi le travail de sortie est approximé par la valeur que prend l'énergie d'interaction au point $d = r_s$:

$$W_{\infty} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4r_s}$$

Cette formule très approximative permet néanmoins de saisir les raisons pour lesquelles le travail de sortie d'un métal augmente lorsque r_s diminue; concluons cette remarque en comparant les rayons de Wigner-Seitz des premiers

alcalins à leur travail de sortie :

	r_s	W_∞
Li	1.72 Å	2.38 eV
Na	2.07 Å	2.75 eV
K	2.57 Å	2.22 eV
Ru	2.75 Å	2.16 eV
Cs	2.97 Å	1.81 eV

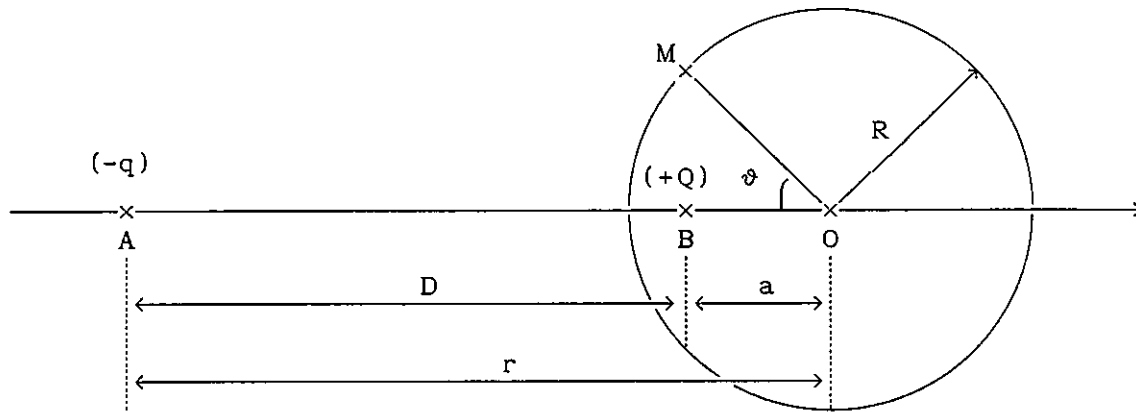
b)- Sphère métallique maintenue au potentiel nul :

L'idée qu'on peut se faire de nos agrégats métalliques est relativement éloignée d'un plan infini; dans un premier temps, il est possible de les modéliser par une sphère métallique conductrice; pour plus de simplicité, supposons-la au potentiel nul; un électron extérieur à cette sphère va par influence polariser la sphère et faire apparaître une distribution surfacique de charges sur le conducteur; cette dernière n'est pas uniforme et s'avère dipolaire.

Ici, on se donne deux charges ponctuelles $+Q$ au point B et $-q$ au point A de signes opposés et de modules distincts situées à la distance D l'une de l'autre avec la relation $0 < Q < q$:

L'équipotentielle $V = 0$ est une sphère de rayon R situé à la distance a de la charge $+Q$ avec :

$$\left. \begin{aligned} R &= \frac{q/Q}{(q/Q)^2 - 1} D \\ a &= \frac{1}{(q/Q)^2 - 1} D \end{aligned} \right\} \Rightarrow a = \frac{R^2}{r} \quad \text{et} \quad Q = \frac{R}{r} q$$



Cette équipotentielle $V = 0$ métallisée fournit la solution du problème de l'influence d'une charge $-q$ placé à la distance r d'une sphère métallique maintenue au potentiel nul.

La force subie par la charge $-q$ est la même que celle créée par la charge Q en B et est donné par :

$$\vec{F}_{\text{sphère}}^{\text{masse}}(A) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{D^2} \vec{u}_{BA}$$

\vec{u}_{AB} est le vecteur unitaire allant de B vers A.

Soit en exprimant cette force en fonction de q , R et r :

$$\vec{F}_{\text{sphère}}^{\text{masse}}(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Rr}{(r^2 - R^2)^2} \vec{u}_{BA}$$

L'énergie potentielle $\mathcal{E}_{\text{sphère}}^{\text{masse}}(r)$ est donnée par la formule générale :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{sphère}}^{\text{masse}}(R+d) &= \int_{+\infty}^{R+d} \vec{F}_{\text{sphère}}^{\text{masse}}(r) \cdot d\vec{r} = \int_{+\infty}^{R+d} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Rr}{(r^2 - R^2)^2} dr \\ &= \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{R}{2(r^2 - R^2)} \right]_{+\infty}^{R+d} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{R}{2(2Rd + d^2)} \end{aligned}$$

$$\mathcal{E}_{\text{sphère}}^{\text{masse}}(R+d) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4d} \frac{1}{1 + \frac{d}{2R}}$$

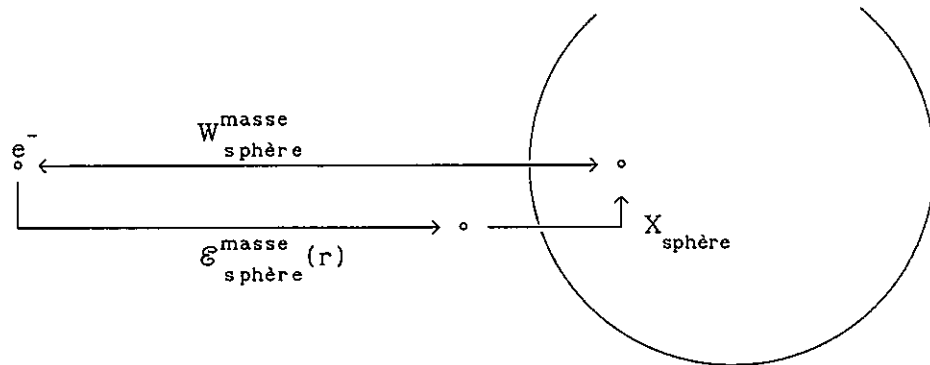
Et comme d tend vers 0, il est possible d'effectuer un développement asymptotique de cette expression :

$$\mathcal{E}_{\text{sphère}}^{\text{masse}}(R+d) \approx -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4d} + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{8R}$$

$$\mathcal{E}_{\text{sphère}}^{\text{masse}}(R+d) \approx \mathcal{E}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(d) + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{8R}$$

L'énergie d'interaction est attractive, elle crée un puits de potentiel en $r = R$ ou $d = 0$.

Afin de calculer le potentiel d'ionisation d'une telle sphère métallique écrivons un cycle thermodynamique comme nous venons de le faire dans le cas du plan infini :



Pareillement, $X_{\text{sphère}}$ est nul puisque la charge parcourt un trajet infinitésimal; ainsi le travail de sortie d'une sphère métallique est donné par :

$$\begin{aligned} W_{\text{sphère}}^{\text{masse}} &= \lim_{d \rightarrow 0} -\mathcal{E}_{\text{sphère}}^{\text{masse}}(d) \\ &= \lim_{d \rightarrow 0} -\mathcal{E}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(d) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{8R} \end{aligned}$$

Le terme divergent en $r = R$ ou $d = 0$ apparaît sous la forme déjà

rencontrée au paragraphe précédent; il représente l'interaction d'une charge ponctuelle $-e$ à la distance d d'un plan infini placé tangentiellement à la sphère. Il donne le travail de sortie du solide W_∞ ; l'autre terme ne dépend pas de d et donc :

$$W_{\text{sphère}}^{\text{masse}} = W_\infty - \frac{1}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

La dépendance en n , nombre de constituants de l'agrégat se fait à travers le rayon R ; notons donc plus explicitement le travail de sortie d'une sphère métallique maintenue au potentiel nul W_n^{masse} :

$$W_n^{\text{masse}} = W_\infty - \frac{1}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

La tendance vers le solide se retrouve correctement :

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} W_n^{\text{masse}} = W_\infty$$

La charge image Q équivalente au conducteur sphérique n'est pas placée au centre de la sphère; elle se situe à la distance a de celui-ci; le problème de l'influence d'une charge ponctuelle sur une sphère au potentiel nul n'a pas la symétrie sphérique autour du point O centre de la sphère; c'est pourquoi le résultat comportera un terme d'origine géométrique qui est intrinsèquement lié à cette rupture de symétrie. Ce terme est identifié dans la formule ci-dessus, il est $-\frac{1}{8} e^2/R$.

Le potentiel d'ionisation d'une sphère métallique maintenue au potentiel nul est inférieur de cette même quantité $\frac{1}{8} e^2/R$ au potentiel d'ionisation d'un plan métallique infini nécessairement au potentiel nul. L'origine géométrique de ce terme n'est plus à discuter; son signe négatif provient aussi de considérations géométriques : la charge image se répartit à la surface du conducteur considéré plan ou sphère; un plan infini possède une capacité infinie qui lui permet d'être chargé quand bien même son potentiel est nul (nous savons que $Q = CV$) et la charge image est égale en module à la charge

extérieure; dans le cas d'une sphère reliée à la terre, la charge image est inférieure en module à la charge extérieure ($Q = qR/r$); une sphère à la masse possède une capacité inférieure à un plan infini; c'est pourquoi la charge extérieure est moins liée à sa charge image dans le cas d'une sphère que dans le cas d'un plan; ceci explique pourquoi le potentiel d'ionisation est plus petit.

Ce comportement est à rapprocher de ce qui s'appelle le pouvoir des pointes dont l'aptitude à initier les arcs électriques entre le sol et les nuages n'est plus à louer; les pointes et plus généralement toute surface présentant une courbure non nulle augmentent notablement le champ électrique à leur voisinage par rapport à un plan dans un même état de charge; il est donc plus facile d'éloigner un électron d'une pointe que d'un plan et c'est cette propriété qui s'illustre dans la formule comparant W_{∞} à W_n^{masse} .

c)- Sphère métallique chargée :

Les agrégats libres en jet ne sont pas au potentiel nul mais possède une charge constante; de la même manière que l'agrégat au potentiel nul adapte sa charge pour maintenir son potentiel, les agrégats libres adaptent leur potentiel afin que leur charge reste fixe.

Pour obtenir le potentiel de Zième ionisation d'un agrégat isolé, nous superposons à la solution obtenue au paragraphe précédent le potentiel créé par une charge $Ze+(-Q) = Ze - qR/r = Ze - eR/r$ placé au centre O de la sphère; comme la surface de la sphère est aussi une équipotentielle de ce problème, il est légitime d'additionner les solutions des états d'équilibre obtenus et les énergies potentielles; ainsi la charge du conducteur sphérique est modifiée au dépend de son potentiel qui n'est plus nul maintenant.

Le fait de soustraire la charge Q neutralise la sphère; en lui rajoutant ensuite la charge Ze, la sphère se charge et elle porte en définitive Ze; une

telle sphère provient de l'éjection d'un électron d'une sphère qui portait initialement la charge $(Z-1)e$; le travail pour ioniser cette sphère est bien le potentiel de Z ème ionisation W_n^Z .

Signalons que ce problème possède la symétrie sphérique de révolution que n'a pas le problème précédent; nous serons amené à comparer la contribution aux potentiels d'ionisation de ce problème avec celle apportée par le problème précédent.

Cette charge $Ze-Q$ est responsable d'une force qui agit sur la charge extérieure $-e$:

$$\vec{F}_{\text{sphère}}^{Ze-Q}(r) = -e \frac{Ze - \frac{eR}{r}}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_{BA}$$

L'énergie potentielle est donnée par la formule générale :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{sphère}}^{Ze-Q}(R+d) &= \int_{+\infty}^{R+d} \vec{F}_{\text{sphère}}^{Ze-Q}(r) \cdot d\vec{r} \\ &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} \right]_{+\infty}^{R+d} - \frac{1}{2} \frac{e^2 R}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} \right]_{+\infty}^{R+d} \\ \mathcal{E}_{\text{sphère}}^{Ze-Q}(R+d) &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 (R+d)} - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{R}{(R+d)^2} \end{aligned}$$

L'énergie potentielle d'interaction $\mathcal{E}_{\text{sphère}}^{Ze}$ entre un électron et une sphère chargée avec Ze est égale à la somme de cette énergie d'interaction $\mathcal{E}_{\text{sphère}}^{Ze-Q}$ et de l'énergie $\mathcal{E}_{\text{sphère}}^{\text{masse}}$ puisqu'une sphère au potentiel nul porte la charge Q :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{sphère}}^Z(R+d) &= \underbrace{\mathcal{E}_{\text{sphère}}^{\text{masse}}(R+d)} + \underbrace{\mathcal{E}_{\text{sphère}}^{Ze-Q}(R+d)} \\ &= \mathcal{E}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(d) + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{8R} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 (R+d)} - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{R}{(R+d)^2} \end{aligned}$$

Le travail pour amener la charge $-e$ de $+\infty$ jusqu'à $r = R+d$ est égal à l'inverse du travail de sortie d'une sphère métallique portant la charge Ze :

$$W_n^Z = \lim_{d \rightarrow 0} \mathcal{E}_{\text{sphère}}^Z(R+d)$$

$$= \lim_{d \rightarrow 0} \left(\mathcal{E}_{\text{plan}}^{\text{masse}}(d) + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{8R} \right) + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0(R+d)} - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{R}{(R+d)^2} \right)$$

qui permet d'extraire la contribution spécifique aux potentiels d'ionisation due à la charge $Ze - er/R$ placée au centre de la sphère qui est dans le deuxième terme entre parenthèses :

$$\lim_{d \rightarrow 0} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0(R+d)} - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{R}{(R+d)^2} \right) = \left(Z - \frac{1}{2} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Au total, le potentiel de Z -ième ionisation vaut :

$$W_n^Z = \underbrace{W_\infty - \frac{1}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}}_{\text{contribution charge/dipôle}} + \underbrace{\left(Z - \frac{1}{2} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}}_{\text{contribution sphérique}}$$

$$W_n^Z = W_\infty + \left(Z - \frac{5}{8} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Le terme correctif en $1/R$ décroît bien quand n (ou R) augmente. La tendance vers le solide est correctement reproduite :

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} W_n^Z = W_\infty$$

Comme souvent en physique, la seule énergie électrostatique construite l'est à partir des paramètres pertinents du problème. La seule grandeur fondamentale est R (r varie de R à $+\infty$ et ne doit pas apparaître dans le résultat, c'est une variable muette d'intégration); $-e$ est la seule charge qui intervienne au bout du compte (la charge induite Q dépend de r et varie

déjà avec e). On bâtit alors l'énergie $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$ qui est effectivement celle qui sort du calcul. Le facteur $Z-5/8$ qui la précède ne peut être obtenu avec un tel raisonnement.

d)- Application aux agrégats métalliques :

La question qui se pose maintenant est relative au rayon de l'agrégat R à adopter; en effet, dans ce modèle, R est le rayon de la sphère métallique; quel rayon choisir pour rendre compte des propriétés des petits agrégats; l'hypothèse la plus simple consiste à prendre la taille moyenne créée par les ions ayant la densité du solide massif; ainsi :

$$R = r_s n^{1/3}$$

Mais, ce rayon diffère du rayon de l'agrégat; les électrons dans leur potentiel débordent de la sphère des ions; les queues exponentiellement décroissantes des fonctions d'onde associées aux électrons font que la densité de charge n'est pas nulle hors de la sphère ionique : la densité de charges décroît comme $\exp(-(r-R)/a)$; la longueur caractéristique de décroissance a est appelée spill-out ou spill-over; c'est une correction petite devant r_s et donc devant $r_s n^{1/3}$; en première approximation a ne dépend pas du nombre de constituants n mais dépend de l'élément constituant les agrégats. La valeur communément admise est celle qui identifie le potentiel d'ionisation expérimental de l'atome et celui que calcule les théoriciens du jellium [8] :

$$PI(K) = W_\infty + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (r_s + a)}$$

Soit :

$$a = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 [PI(K) - W_\infty]} - r_s$$

Ce qui donne :

pour le potassium $a = 0.83 \text{ \AA}$.

pour le sodium $a = 0.94 \text{ \AA}$.

Le rayon de l'agrégat est alors le rayon de la densité de charges :
 $R = r_s n^{1/3} + a$

$R = r_s n^{1/3} + a$ est le rayon de la sphère des électrons et $r_s n^{1/3}$ est le rayon du puits des ions.

La formule définitive donnant les potentiels classiques de multi-ionisation des agrégats est donc :

$$W_n^Z = W_\infty + \left(Z - \frac{5}{8} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (r_s n^{1/3} + a)}$$

Calculons maintenant le travail à effectuer pour ioniser Z fois un agrégat initialement neutre; celui-ci est la somme des potentiels d'ionisation de $Z = 0$ jusqu'à Z ; pour obtenir une formule simple d'emploi, adoptons une formule sans correction de spill-out ($a = 0$); dans ce cas :

$$W_n^Z = W_\infty + \left(Z - \frac{5}{8} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_s n^{1/3}}$$

Notons désormais a_c l'énergie coulombienne :

$$a_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_s}$$

Avec ces notations, calculons PI_n^Z :

$$\begin{aligned} PI_n^Z &= \sum_{k=0}^{Z-1} W_n^k = \sum_{k=1}^Z W_\infty + \left(k - \frac{5}{8} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \\ &= Z W_\infty - \frac{5}{8} Z a_c n^{-1/3} + \sum_{k=1}^Z k a_c n^{-1/3} \\ &= Z \left(W_\infty - \frac{5}{8} a_c n^{-1/3} \right) + \frac{Z(Z+1)}{2} a_c n^{-1/3} \end{aligned}$$

$$PI_n^Z = Z \left(W_\infty - \frac{1}{8} a_c n^{-1/3} \right) + \frac{Z^2}{2} a_c n^{-1/3}$$

PI_n^Z apparaît comme étant la somme de deux termes :

Le premier est le potentiel d'ionisation d'une sphère métallique maintenue au potentiel nul multiplié par le nombre Z d'électrons éjectés; nous avons noté celui-ci W_n^{masse} dans ce paragraphe.

Le deuxième est l'énergie électrostatique de la distribution Ze de charge répartie sur une sphère de rayon R .

Séparer PI_n^Z en deux termes linéaire et quadratique en Z revient à réaliser les Z ionisations en deux étapes :

o la première étape consiste à arracher les Z électrons tout en maintenant l'agrégat au potentiel zéro grâce à un fil fictif relié à un réservoir infini de charges. Il faut alors fournir le travail $Z \times W_n^{\text{masse}}$.

o la deuxième étape consiste à couper ce fil et à bâtir la distribution surfacique de charge Ze sur la sphère de rayon R ; il faut fournir pour cela l'énergie coulombienne :

$$\frac{1}{2} \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 R} = \frac{Z^2}{2} a_c n^{-1/3}$$

Le terme linéaire en Z est proportionnel à W_n^{masse} et non à W_∞ . Cette remarque nous permet de saisir la différence qui existe entre le solide massif et les agrégats; l'équivalent pour un nombre macroscopique de charges contenues dans un échantillon de solide est :

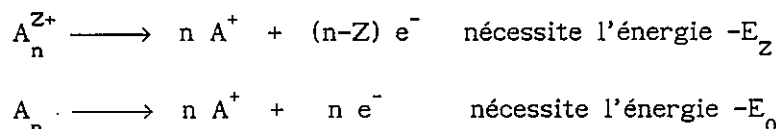
$$PI_n^Z(\text{bulk}) = Z W_\infty = \lim_{n \rightarrow +\infty} PI_n^Z(\text{agrégat})$$

Cette énergie est linéaire en Z et le coefficient de proportionalité est le travail de sortie W_∞ .

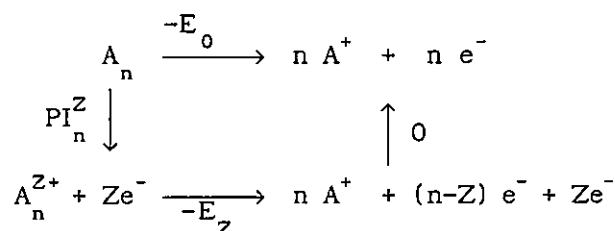
2°)- La sphère métallique quantique :

Le modèle du jellium facile à mettre en oeuvre numériquement est souvent utilisé pour expliquer et interpréter nombre de propriétés électroniques des agrégats métalliques simples (d'alcalins entre autres) [9-11]. Outre la mise en évidence du modèle en couche pour les électrons (sphère métallique quantique), il est possible de présenter un calcul asymptotique "semi-analytique" qui prédit une valeur de la pente $b(Z)$ des fonctions affines W_n^Z en fonction de $n^{-1/3}$. Ce calcul est mené analytiquement en s'appuyant sur des approximations dont la validité est issue d'un calcul numérique ce qui explique l'adjectif "semi-analytique".

Il est calculé l'énergie de valence E_Z de l'agrégat Z fois ionisé; cette énergie est l'énergie du système constitué par les $n-Z$ électrons de valence plongés dans le puits des ions; dans cette optique, l'influence des électrons de coeurs est ignorée.



Le cycle suivant permet de relier E_Z à E_0 :



Qui donne la relation :

$$E_Z = E_0 + \text{PI}_n^Z$$

L'énergie de valence E_Z d'un agrégat Z fois chargé est développée formellement autour de l'énergie du neutre E_0 à l'équilibre :

$$E_z = E_0 + Z \frac{\partial E}{\partial N}(N_0) + \frac{1}{2} Z^2 \frac{\partial^2 E}{\partial N^2}(N_0) + \dots$$

où N_0 représente le nombre d'électrons de valence de l'agrégat neutre

Il suffit d'analyser terme à terme les contributions qui apparaissent :

o $\frac{\partial E}{\partial N}(N_0)$ s'évalue dans deux cas distincts.

Supposons qu'un électron de valence soit enlevé du neutre ($\partial N = -1$); estimons la variation d'énergie ∂E résultante; dans cette théorie de perturbation ∂E est l'opposé de l'énergie du dernier état monoélectronique occupé de l'agrégat neutre notée \mathcal{E}_{do} ; le départ de l'électron n'affecte pas l'agrégat parent et les autres électrons, il n'y a donc pas lieu de recalculer les niveaux d'énergies dans cette nouvelle configuration électronique; \mathcal{E}_{do} est une valeur propre d'un opérateur positif, \mathcal{E}_{do} est positive :

$$\left. \begin{array}{l} \text{neutre} \quad E_0 = \sum_1 n_1 \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_{do} \\ \text{ion (+)} \quad E_1 = \sum_1 n_1 \mathcal{E}_1 \end{array} \right\} \partial E = E_1 - E_0 = -\mathcal{E}_{do}$$

La variation en énergie est $\partial E = -\mathcal{E}_{do} < 0$ avec $\mathcal{E}_{do} > 0$; soit :

$$\frac{\partial E}{\partial N}(N_0) = \frac{-\mathcal{E}_{do}}{-1} = \mathcal{E}_{do}$$

Supposons maintenant qu'un électron est apporté au neutre ($\partial N = +1$); l'énergie varie de ∂E qui est ici l'énergie du premier état monoélectronique non occupé \mathcal{E}_{pno} ; cette énergie est positive tout comme \mathcal{E}_{do} :

$$\left. \begin{array}{l} \text{neutre} \quad E_0 = \sum_1 n_1 \mathcal{E}_1 \\ \text{ion (-)} \quad E_{-1} = \sum_1 n_1 \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_{pno} \end{array} \right\} \partial E = E_{-1} - E_0 = \mathcal{E}_{pno}$$

Soit :

$$\frac{\partial E}{\partial N}(N_0) = \frac{+\mathcal{E}_{pno}}{+1} = \mathcal{E}_{pno}$$

Dans ce calcul on ne s'intéresse qu'au comportement asymptotique (N_0 très grand); à l'ordre 0 en $1/R$, la dérivée première de l'énergie par rapport à N est prise égale à sa limite pour $N_0 = +\infty$, soit W_∞ ; on écrit :

$$Z \frac{\partial E}{\partial N}(N_0) \approx Z W_\infty$$

car W_∞ est la limite pour $N_0 \rightarrow +\infty$ des deux énergies \mathcal{E}_{do} et \mathcal{E}_{pno} . Lorsque N_0 varie \mathcal{E}_{do} et \mathcal{E}_{pno} présentent un comportement en escalier représentatif du modèle en couche superposé à la tendance globale vers le travail de sortie du solide. Le choix est délibéré d'ignorer ces sauts au passage d'une couche complète pour ne garder que le comportement moyen autour de W_∞ .

- $\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}(N_0)$ est plus subtil à analyser.

Pour cela il faut réexprimer ce terme du deuxième ordre en faisant apparaître explicitement les fonctionnelles de la densité; notons :

- $n_0(\vec{r})$ la densité électronique du neutre à l'équilibre
- $\delta n(\vec{r})$ la variation de la fonctionnelle de la densité électronique qui réalise explicitement la variation ∂N du nombre d'électrons.
- $n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})$ est donc la densité électronique de l'agrégat Z fois ionisé.
- $n^+(\vec{r})$ est la densité créée par les n coeurs ioniques et ne varie donc pas lorsque le nombre d'électrons de valence change.
- La densité totale de l'agrégat neutre est donc :

$$n(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) - n_0(\vec{r}).$$

Dans ces notations le terme du deuxième ordre se réécrit :

$$\frac{1}{2} Z^2 \frac{\partial^2 E}{\partial N^2}(N_0) = \frac{1}{2} \iint \frac{\partial^2 E}{\partial n(\vec{r}) \partial n(\vec{r}')} \cdot \delta n(\vec{r}) \cdot \delta n(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$$

- $E(N) = E[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de la densité $n(\vec{r})$

$$\text{soit ici } E_0 = E [n_0(\vec{r})]$$

$$\text{et } E_z = E [n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})]$$

• $\frac{\partial^2 E}{\partial n(\vec{r}) \partial n(\vec{r}')}$ est la dérivée seconde de $E[\vec{n}(r)]$ par rapport aux fonctionnelles $n(\vec{r})$ et $n(\vec{r}')$

$E[n(\vec{r})]$ est développé suivant ses trois termes :

$$E [n(\vec{r})] = E_{\text{cin}} [n(\vec{r})] + E_{\text{elec.stat.}} [n(\vec{r})] + E_{\text{ech.corr.}} [n(\vec{r})]$$

et les trois dérivées secondes correspondant aux trois fonctionnelles énergie cinétique, électrostatique et échange/corrélation sont calculées séparément; cela nous permet de déduire ensuite la contribution à l'intégrale de chacun d'eux. Il faut pour cela choisir un $\delta n(\vec{r})$ arbitraire qui doit cependant rester raisonnable du point de vue physique.

Il convient d'attirer plus particulièrement l'attention sur l'hypothèse qui est faite; l'argument généralement développé ici est de considérer que, comme l'agrégat est métallique, la charge Ze excédentaire après arrachement de Z électrons va se répartir *uniformément* sur la surface de l'agrégat; il est choisit donc :

$$\delta n(\vec{r}) = Ze \delta(r-R) / 4\pi R^2$$

Remarque : La dimension de $\delta(x)$ est l'inverse de la dimension de x . Ainsi, $\delta(r-R)$ est l'inverse d'une longueur donc $\delta n(\vec{r})$ est bien une densité de charge.

Des calculs numériques montrent alors que les dérivées secondes des énergies cinétique et échange/corrélation ne contribuent que dans des termes en $1/R^2$ alors que l'énergie électrostatique donne elle un terme dominant en $1/R$ qui se calcule aisément; le terme global du second ordre :

$$\frac{1}{2} Z^2 \frac{\partial^2 E(N_0)}{\partial^2 N} = \frac{1}{2} \iint \frac{\partial^2 E}{\partial n(\vec{r}) \partial n(\vec{r}')} \delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$$

se réduit donc au terme électrostatique :

$$= \frac{1}{2} \iint \frac{\partial^2 E_{\text{elec.stat.}}}{\partial n(\vec{r}) \partial n(\vec{r}')} \delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$$

$$\text{Or } E_{\text{elec.stat.}} = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} n(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$$

avec :

$$n(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) - n_0(\vec{r})$$

d'où il est déduit :

$$\frac{\partial^2 E_{\text{elec.stat.}}}{\partial n(\vec{r}) \partial n(\vec{r}')} = \frac{1}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|}$$

Soit au total :

$$\frac{1}{2} Z^2 \frac{\partial^2 E}{\partial N^2}(N_0) = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} \delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$$

qui apparaît comme étant l'énergie électrostatique de la distribution $\delta n(\vec{r})$; elle se calcule soit directement avec l'intégrale ci-dessus, soit en apportant de l'infini la coquille sphérique de rayon R portant la charge $q_{\text{sphère}} = Ze$ sur la sphère où règne déjà le potentiel $V_{\text{sphère}} = Ze/4\pi\epsilon_0 R$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} Z^2 \frac{\partial^2 E}{\partial N^2}(N_0) &= E_{\text{élect.stat.}} \\ &= \frac{1}{2} q_{\text{sphère}} V_{\text{sphère}} = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \end{aligned}$$

En ajoutant les deux contributions en Z et en Z^2 :

$$E_Z = E_0 + Z W_\infty + \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Remarque :

Ce développement est fait au deuxième ordre en Z ; il comporte un terme linéaire en Z et un terme quadratique en Z .

- Le terme linéaire en Z est lui-même développé à l'ordre 0 en $1/R$:

$$Z \frac{\partial E}{\partial N}(N_0) \approx Z W_\infty$$

- Le développement du terme quadratique pour être non nul doit se poursuivre au premier ordre en $1/R$ car il ne comporte pas de terme constant :

$$\frac{1}{2} Z^2 \frac{\partial^2 E}{\partial N^2}(N_0) = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Le potentiel de première ionisation est l'écart entre l'énergie de neutre et l'énergie de l'ion $Z = 1$ (un électron est parti) :

$$W_n^1 = E_1 - E_0$$

et plus généralement le potentiel de Z ième ionisation est donné par :

$$\begin{aligned} W_n^Z &= E_Z - E_{Z-1} \\ &= W_\infty + \frac{1}{2} \left(Z^2 - (Z-1)^2 \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \\ &= W_\infty + \frac{1}{2} (2Z - 1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \end{aligned}$$

$W_n^Z = W_\infty + (Z - \frac{1}{2}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$

Un calcul plus complexe peut être mené numériquement qui choisit une perturbation $\delta n(\vec{r})$ plus réaliste; cette perturbation est non pas une distribution de Dirac mais possède une largeur finie; elle n'est pas piquée en $r = R$ mais en $r = R+a$; elle traduit l'extension spatiale de la charge excédentaire au voisinage de la surface et de son débordement du puits carré sphérique de rayon R créé par les coeurs ioniques; à priori, la paramètre de spill-out a est celui qui est issu de calculs d'états électroniques d'agrégats neutres à l'équilibre et prend une valeur distincte de celle que nous avons adopté lors du paragraphe sur la sphère métallique classique.

La formule définitive revient à remplacer R par le rayon électronique réel $R+a$:

$$W_n^Z = W_\infty + (Z - \frac{1}{2}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (R+a)}$$

Tous les degrés d'approximation possibles ont été testés pour calculer les contributions des énergies cinétiques et échange/corrélation, et toutes ne font qu'apporter des contributions en $1/R^2$; examinons plus précisément ces corrections :

$$W_n^Z = W_\infty + \frac{A}{R+a} + \underbrace{\frac{B}{R^2}}_{\substack{\text{corrections cinétique} \\ \text{échange et corrélation}}}$$

Si on développe $A/R+a$:

$$\frac{A}{R+a} = \frac{A}{R} + A \frac{a}{R^2} + O(R^{-3})$$

et si on introduit les corrections en $1/R^2$ dues aux énergies d'échange et corrélation et cinétique :

$$\frac{A}{R+a} + \frac{B}{R^2} = \frac{A}{R} + \frac{(aA+B)}{R^2} + O(R^{-3})$$

Regroupons maintenant les deux premiers termes sous la forme :

$$\frac{A}{R+a} + \frac{B}{R^2} = \frac{A}{R+a'} + O(R^{-3})$$

si on définit : $a' = a + \frac{B}{A}$

Soit au total :

$$W_n^Z = W_\infty + \frac{A}{R+a'}$$

Cette manipulation renormalise le spill-out a qui regroupe au bout du compte tout une série de phénomènes physiques en supplément de la réalité physique dont il rend compte initialement, le débordement du nuage électronique en dehors du puit des ions. C'est pourquoi il est adopté la valeur qui identifie le potentiel d'ionisation atomique avec la formule donnée

par le modèle du jellium; ce critère permet d'inclure tous les effets décrits ci-dessus à travers de données expérimentales.

3°)- Discussion des résultats :

a- Comparaison des résultats expérimentaux avec les deux modèles :

Résumons brièvement les accords et désaccords entre modèles; dans les deux cas:

$$\left(W_n^Z \right)_{\text{théo.}} = W_\infty + \left(Z - \frac{p}{8} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(R+a)}$$

où

- $p = 4$ pour le jellium
- $p = 5$ pour les charges images
- $R = r_s n^{1/3}$
- $a = 0.83 \text{ \AA}$
- $W_\infty = 2.22 \pm 0.1 \text{ eV}$

En fait, le travail de sortie du solide massif est la donnée expérimentale la moins bien connue; la difficulté à obtenir des échantillons très propres et des surfaces très planes est la principale cause d'erreur dans la mesure de W_∞ ; il n'est pas exclu non plus d'envisager que le travail de sortie dépend du plan réticulaire selon lequel l'échantillon est découpé; globalement, on possède une fourchette:

$$W_\infty \in [2.21 , 2.23] \text{ en eV}$$

C'est pourquoi W_∞ sera notre seul paramètre ajustable mais devra appartenir à l'intervalle expérimental.

Le spill-out prendra la valeur $a = 0.83 \text{ \AA}$ dont l'origine a été déjà

discutée.

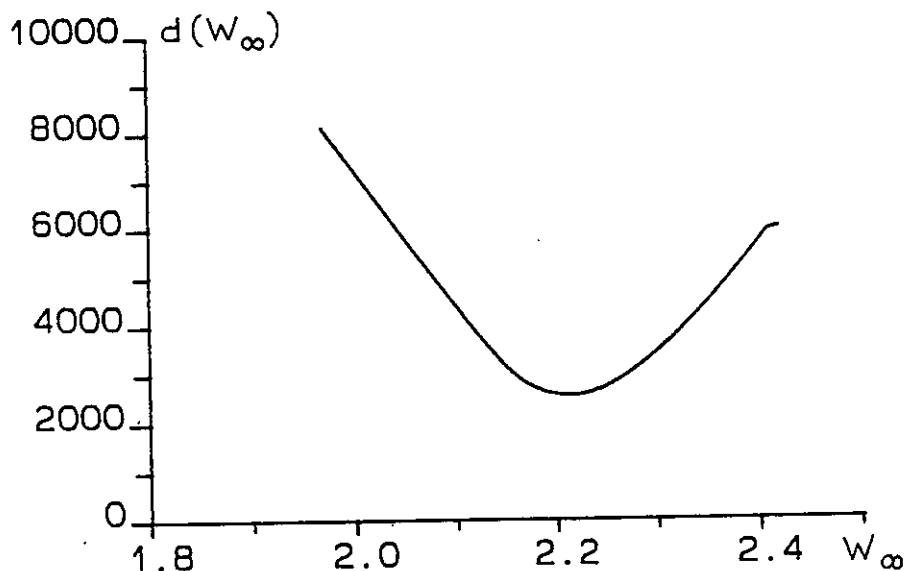
La comparaison se fera en minimisant la moyenne du carré des distances entre points expérimentaux et droites théoriques, soit:

$$d(W_{\infty}) = \left(\frac{1}{n} \sum_{l,Z} \left[\left(W_l^Z \right)_{\text{exp.}} - \left(W_l^Z \right)_{\text{théo.}} \right]^2 \right)^{1/2}$$

à minimiser dans les deux cas $p = 4$ (modèle du jellium) et $p = 5$ (modèle classique).

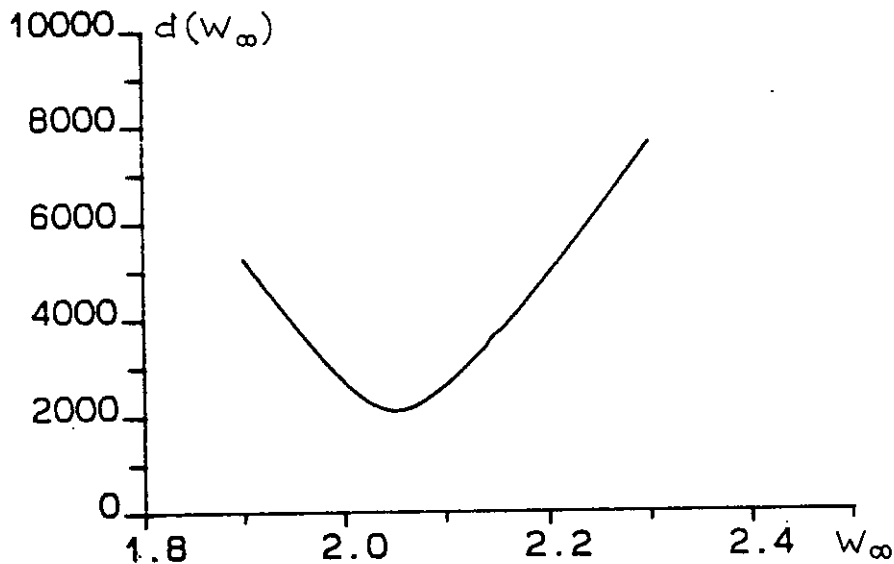
Afin de ne pas privilégier les potentiels de première ionisation qui recueillent de dix à vingt fois plus de données que les autres, l'ajustage est fait en attribuant le même poids à chaque ensemble de points expérimentaux de même Z .

Le modèle classique pour lequel $p = 5$ fournit la courbe de meilleur moindre carré et la valeur $W_{\infty} = 2.22$ eV :



le minimum de $d(W_{\infty})$ est obtenu pour $W_{\infty} = 2.22$ eV

Pour le modèle du jellium, $p = 4$, la courbe est :



Le minimum de $d(W_\infty)$ est obtenu pour $W_\infty = 2.01 \text{ eV}$

b)- Discussion des modèles :

La conclusion est immédiate; le modèle du jellium ne parvient pas à décrire la réalité physique : il conduit à une valeur trop faible du travail de sortie du solide massif. Seule la simplicité des charges images nous donne une idée plus réelle de l'ionisation d'un agrégat métallique.

La différence entre les potentiels d'ionisation donnés par les deux modèles est :

$$W_{n \text{ jellium}}^Z - W_{n \text{ electro.}}^Z = \frac{1}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Rappelons brièvement d'où provient ce terme. L'expression du potentiel d'ionisation d'un agrégat maintenu à la masse est :

$$W_n^{\text{masse}} = W_\infty - \frac{1}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

l'interprétation qui est faite de cette expression est issue du calcul de la charge image.

Le travail de sortie du solide W_∞ tire son origine d'un terme divergent en $1/d$ où d est la distance au bord de la sphère; la divergence est supprimée en remarquant que ce terme est l'énergie d'interaction entre une charge ponctuelle et un plan tangent à la sphère; le travail associé à ce terme converge vers le travail de sortie expérimental.

L'autre terme non divergent conduit à $\frac{1}{8} a_0 n^{-1/3}$; il est interprété comme l'interaction entre la charge ponctuelle extérieure et la charge induite Q d'une sphère au potentiel nul. Il correspond à la courbure du conducteur métallique qui s'appelle le pouvoir des pointes.

Enfin, rappelons le développement obtenu donnant l'énergie de l'ion de charge Z par rapport à celle du neutre dans le modèle du jellium :

$$E_Z = E_0 + Z W_\infty + \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Nous savons que l'écart entre l'énergie du neutre et celle de l'ion de charge Z est donné par la somme des Z potentiels d'ionisation :

$$E_Z - E_0 = PI_n^Z = \sum_{k=1}^Z W_n^k$$

Le modèle du jellium donne pour l'énergie d'ionisation :

$$PI_n^Z = Z W_\infty + \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Alors que les calculs de charges images fournissent :

$$PI_n^Z = Z \left(W_\infty - \frac{1}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) + \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Il apparaît clairement que la différence entre les deux modèles réside dans l'estimation du terme du premier ordre linéaire en Z . Dans le modèle du jellium, celui provient de la limite $n \rightarrow +\infty$ qui est prise implicitement en affirmant :

$$Z \frac{\partial E}{\partial N}(n) \approx Z W_{\infty}$$

Or, même s'il existe dans ce terme du premier ordre une correction en $1/R$, il faut en tenir compte puisque le développement à l'ordre suivant fournit lui des termes en $1/R$; oublier cette correction est autorisé si le développement est arrêté partout à l'ordre zéro en $1/R$; l'écriture de :

$$E_Z = E_0 + Z \frac{\partial E}{\partial N}(N_0) \approx E_0 + Z W_{\infty}$$

est correcte, mais sans intérêt puisqu'elle remplace un agrégat par un plan métallique de travail de sortie W_{∞} ; la formule :

$$E_Z = E_0 + Z W_{\infty} + \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

est *imcomplète* car elle oublie $\frac{1}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$ dans le terme linéaire en Z .

Une fois que cette correction de sphéricité est prise en compte comme il a été fait récemment [12], le modèle du jellium présente de nombreux avantages; il est illusoire de prétendre que la sphère métallique quantique rend moins bien compte des propriétés électroniques des agrégats métallique qu'un modèle électrostatique classique; celui-ci parvient à traiter des comportements fins dus aux effets de couches; afin de raffiner le modèle, la forme non sphérique des agrégats peut être traitée dans le modèle du jellium.

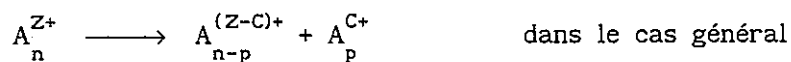
E- Tailles critiques :

Certaines tailles minimales d'agrégats pour lesquelles on n'observe plus d'ions multiplement chargés s'écartent notablement des droites issues des deux modèles. En effet, d'un point de vue expérimental, il n'est possible d'observer des agrégats doublement chargés de potassium que si leur taille excède une taille dite critique qui est K_{19}^{++} . De même les seuls agrégats triplement chargés de taille supérieure à K_{75}^{+++} ont pu être formés. Cela nous incite à discuter la stabilité d'un agrégat vis à vis d'un état de charge élevé.

Intuitivement, la liaison métallique est le résultat de la délocalisation des électrons de valence; si l'on prive un agrégat d'une partie de ceux-ci, la cohésion de l'édifice s'en trouvera affectée; d'un point de vue énergétique, cela revient à comparer l'énergie coulombienne résultat d'un départ de Z électrons à l'énergie de dissociation de l'agrégat; appelons très généralement E_c l'énergie coulombienne et D l'énergie de dissociation; dans une première approximation, D dépend très peu de l'état de charge de l'agrégat; par contre, E_c dépend à la fois de n et de Z .

Lorsque $E_c < D$ alors l'agrégat se dissociera par évaporation
 mais quand $E_c > D$ alors l'agrégat fissionnera en fragments
 emportant chacun une partie de la
 charge du parent.

L'instabilité d'une agrégat se traduit par une fragmentation spontanée de celui-ci; le parent multiplement chargé cherchera un nouvel état dans lequel l'énergie coulombienne des fragments deviendra inférieure à l'énergie de dissociation. La dépendance quadratique en Z de l'énergie coulombienne fait que lorsque l'état de charge de l'agrégat est diminué de moitié, l'énergie coulombienne est divisée par quatre; lors de fragmentation en deux agrégats emportant chacun une partie de la charge, l'énergie coulombienne est sensiblement abaissée; ceci nous amène donc à envisager des canaux de fragmentation du type :



Ces canaux de dissociation sont pour cela appelés fissions coulombiennes.

Les agrégats dont la taille est sous-critique sont instables et n'apparaissent donc pas dans les spectres de masses.

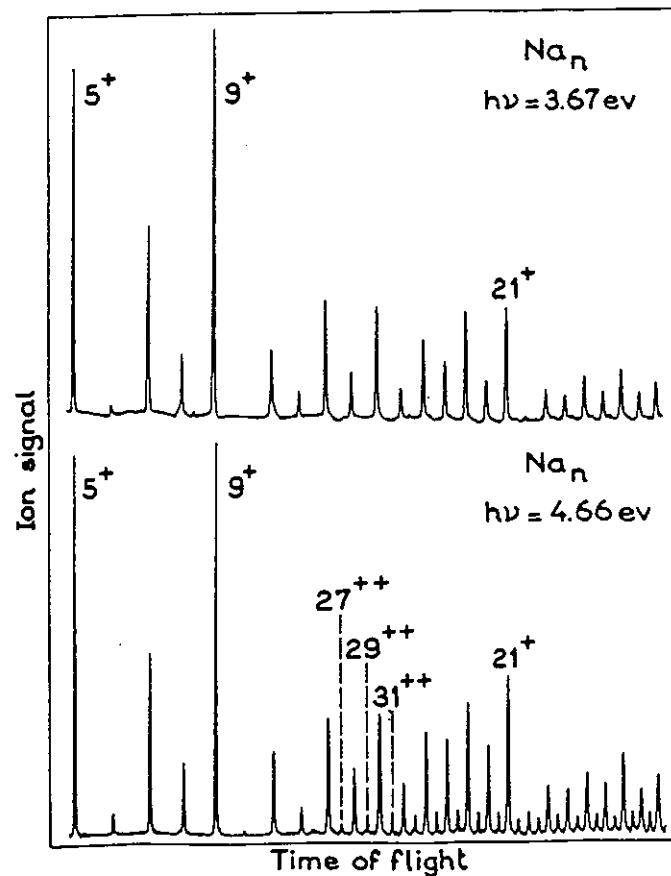
Ci-dessous, sont représentés deux spectres de masses de sodium pris dans deux conditions d'ionisation distinctes; dans un premier temps le laser d'ionisation est un laser à azote dont l'énergie de photon n'est pas

suffisante pour fabriquer d'agrégats doublement chargés :

$$h\nu_{\text{azote}} > W_n^{++}$$

donne $n > 1424$ en adoptant la formule classique pour W_n^Z

Le deuxième spectre expérimental est enregistré avec une énergie de photon suffisamment élevée pour que les agrégats doublement chargés apparaissent :



Spectres de masses de sodium enregistrés avec un laser d'ionisation (1) à azote $h\nu = 3.60 \text{ eV}$ et (2) YAG 4 $h\nu = 4.66 \text{ eV}$. Seulement dans le deuxième cas les agrégats doublement chargés apparaissent.

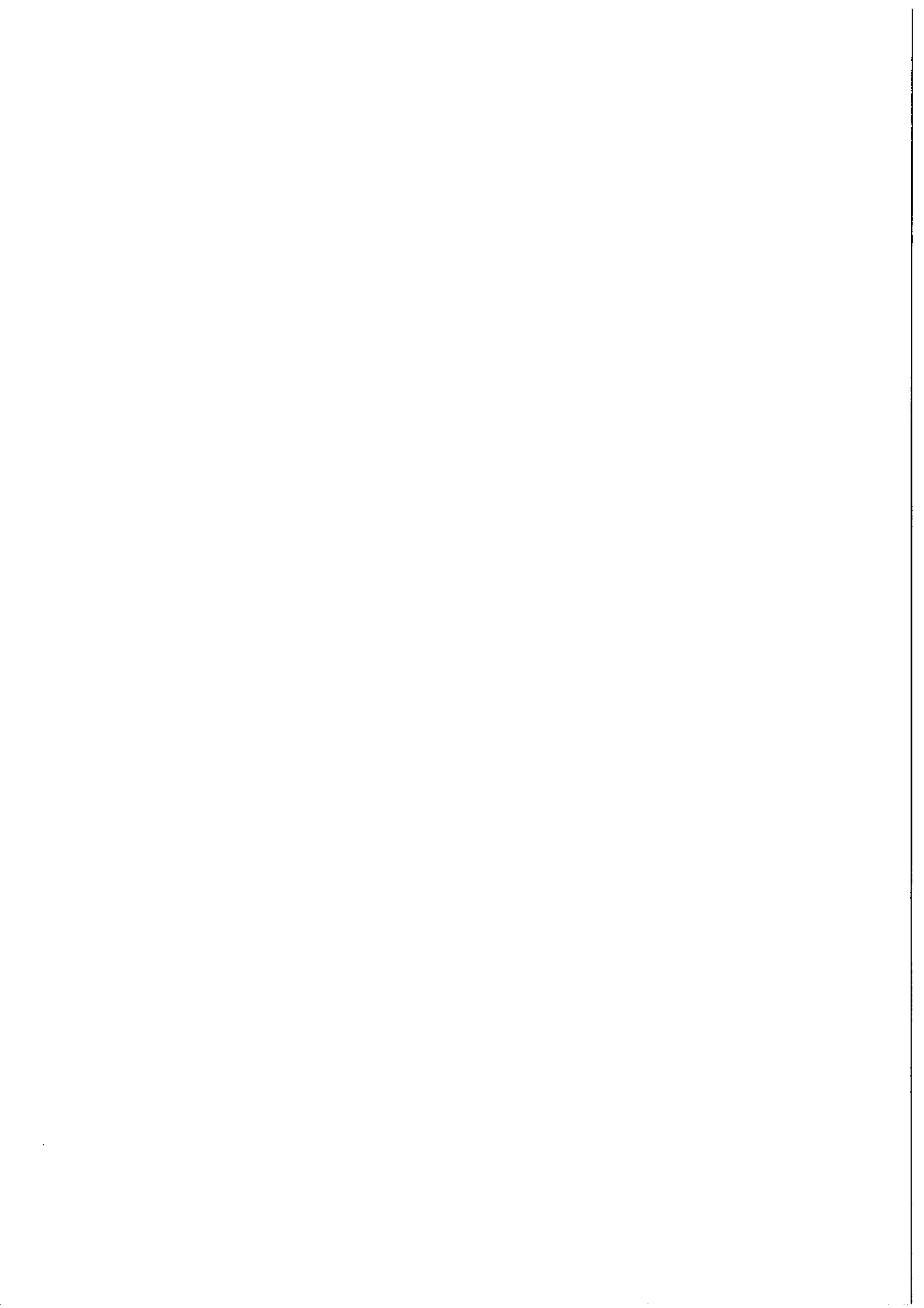
La série des agrégats doublement chargés s'arrête brusquement pour $n = 27$

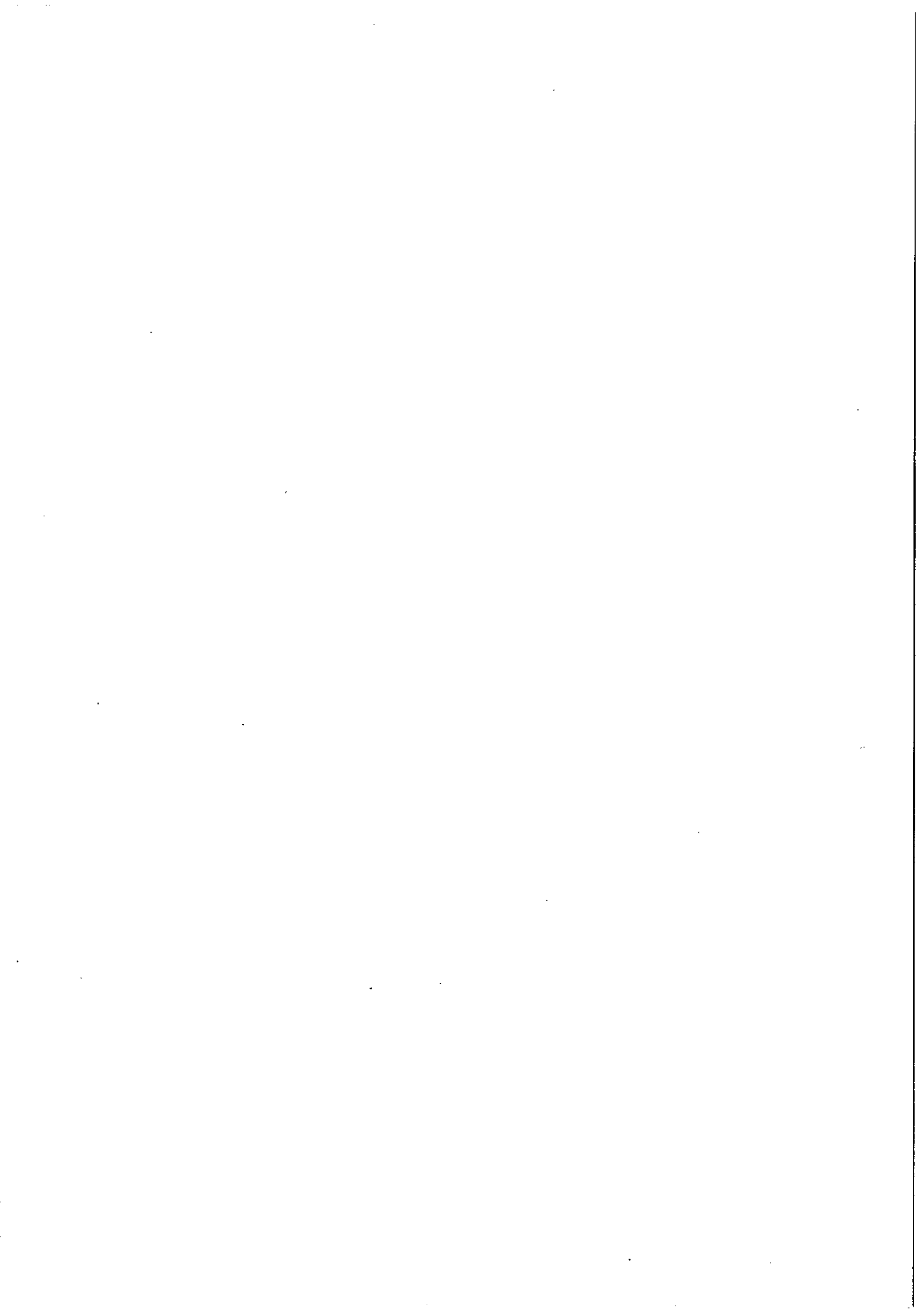
montrant que les doublement chargés de tailles inférieures sont instables.

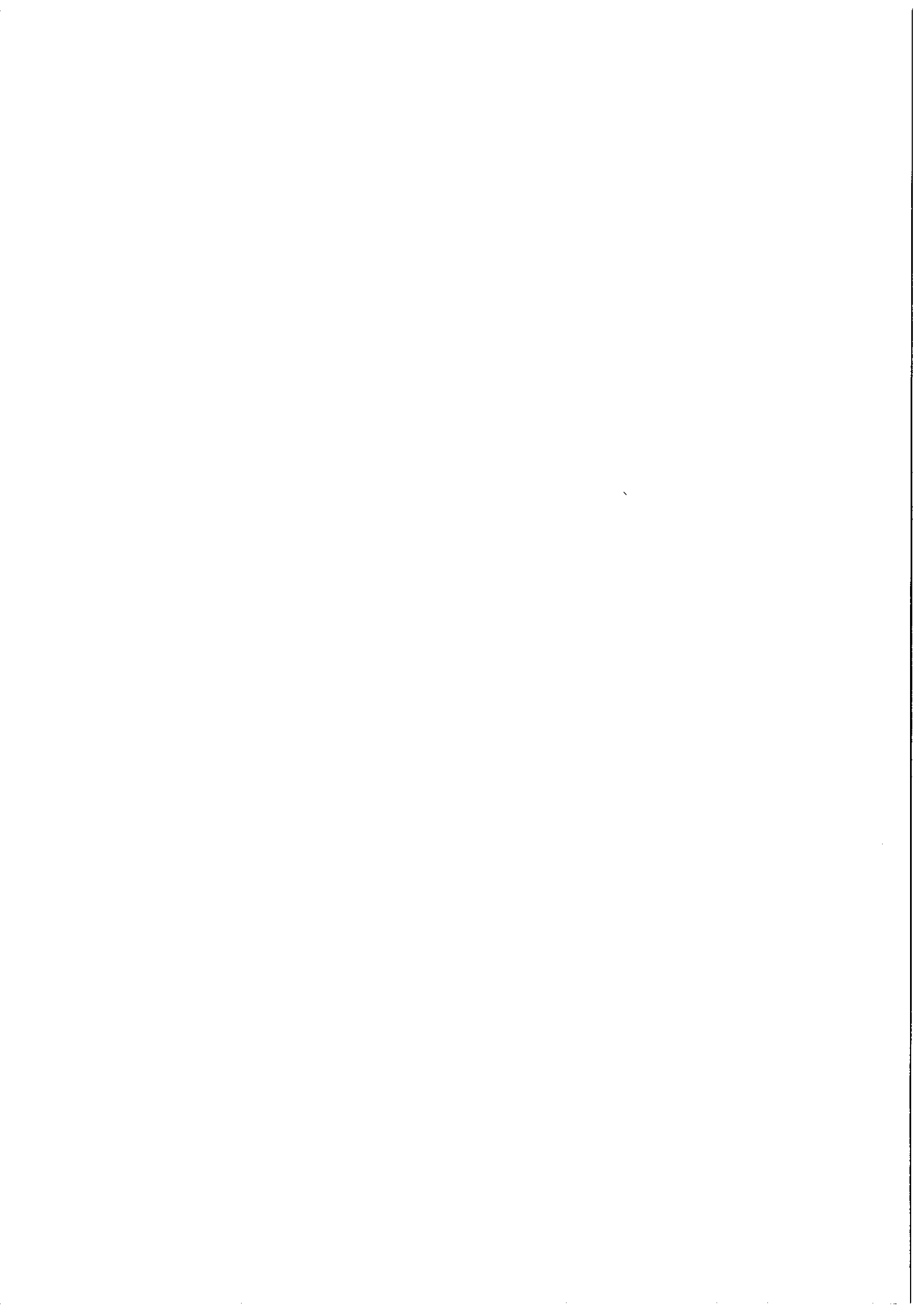
Ces tailles critiques en dessous desquels un agrégat multi-chargé n'existe pas nous amène tout naturellement à discuter plus finement la stabilité d'un agrégat vis-à-vis d'un excès de charges afin de déterminer quel sera le canal de fission emprunté et comment se fait réellement la compétition entre l'énergie coulombienne et l'énergie de dissociation.

Références

- [1] Metal clusters proceedings of the International Symposium on Metal Clusters, Heidelberg 1986, édité par F. Träger et G. Zu Pulitz, Z Phys D 3 (1986)
- [2] Proceedings of the 4th International Symposium on Small particles and Inorganic Clusters, Aix en Provence, Juillet 1988, édité par C. Chapon, M. Gillet et C. Henry, Z. Phys. D.
- [3] D.M. Wood, Phys. Rev. Lett. 46 749 (1981)\$
- [4] M. Kappes, M. Schär, P. Radi et E. Schumacher J. Chem. Phys. 84 1863 (1986)
- [5] K. Rademann, B. Kaiser, V. Even et F. Hensel Phys. Rev. Lett. 59 2319 (1987)
- [6] W. de Heer, W.D. Knight, M.Y. Chou et M.L. Cohen Solid States Physics 40 93 (1987)
- [7] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier et J. Leygnier Phys. Rev. Lett. 63 1368 (1989)
- [8] J.P. Perdew Phys. Rev. B 37 6175 (1988)
- [9] M.P. Staveren, H.B. Brom, L.J. de Jongh et Y. Ishii Phys. Rev. B 35 7749 (1987)
- [10] J.P. Perdew Condensed Matter Theories 4 (1989)
- [11] O.H. Schmidt, P. Schruttenberger, H.C. Siegmann Phys. Rev. Lett. 45 1284 (1980)
- [12] J. Perdew et E. Engel Phys. Rev. B 43 1331 (1991)







IV STABILITÉ DES AGRÉGATS À UNE EXCITATION :

Le chapitre A est majoritairement expérimental. Il y sera décrit comment il est possible de mesurer les énergies nécessaires à la dissociation partielle ou totale d'un agrégat grâce à l'étude de l'éjection d'atome ou de dimère neutres analogue à l'évaporation du solide.

Le chapitre B se rapproche de préoccupations plus théoriques relatives à l'énergie absolue d'un agrégat que suggèrent les mesures faites au chapitre A.

Les bilans énergétiques que l'on peut calculer à partir des énergies absolues permettent au chapitre C l'interprétation correcte de certaines constatations expérimentales du chapitre A.

Le chapitre D conclue en étudiant la dissociation des agrégats doublement chargés qui mettent en jeu non seulement de simples bilans énergétiques mais aussi des barrières coulombiennes.

A- Evaporation :

1°)- Evaporation unimoléculaire; photo-évaporation :

La stabilité d'un agrégat vis-à-vis d'une excitation peut être définie comme l'aptitude de cet édifice à absorber de l'énergie sans se casser. Cette notion dépend de plusieurs paramètres, mais entre autre *du temps*.

Cette capacité à stocker de l'énergie se fait dans nos agrégats à travers les modes de vibrations; l'analogie en physique du solide conduit à la notion de phonons. A priori, l'analyse des modes de vibrations d'un agrégat d'alcalin à n constituants est un problème complexe tant du point de vue expérimental que théorique compte tenu du grand nombre d'isomères possible. Cependant, certains modèles parviennent à décrire le comportement d'un système constitué de n particules élémentaires identiques.

a)- Modèle statistique; formule de Kassel :

* *Le modèle en lui-même* :[1]

Le modèle retenu pour représenter l'agrégat est simple, il reprend les idées du modèle d'Einstein des vibrations dans le solide et il suppose un comportement statistique des vibrations dans l'agrégat; ce dernier, s'il comporte n constituants, sera doté de $3n-6$ modes de vibrations; ces $3n-6$ modes de vibrations sont supposés être des oscillateurs harmoniques quantiques couplés de même fréquence de vibration ν_0 . Notons Δ le nombre de modes de vibrations ($\Delta = 3n-6$). Pour ν_0 il est retenu la valeur du solide qui n'est pas éloignée de la valeur du dimère; ν_0 varie peu lorsque la taille croît dans le cas des alcalins; cette fréquence ν_0 est celle qui fournit une valeur correcte de la température de Debye.

Ce système de Δ oscillateurs est un système thermodynamiquement fermé; l'état du système est fonction de son énergie interne E^* qui se répartit aléatoirement parmi les modes sous forme de quanta d'énergie $h\nu_0$; nous disposons donc de $q = E^*/h\nu_0$ quanta à distribuer sur les Δ modes. Cette distribution se renouvelle à la fréquence ν_0 , fréquence caractéristique de vibration de l'énergie dans l'agrégat. Lorsque l'énergie accumulée sur un mode lors d'une répartition dépasse l'énergie de dissociation D de ce mode, l'agrégat se dissocie, c'est-à-dire lorsque le nombre de quanta disposé sur le mode excède le nombre $q_0 = D/h\nu_0$ de quanta nécessaire à la fragmentation. Le nombre de possibilités de dissociation est exactement égal au nombre d'atomes en surfaces n_s seuls susceptibles de s'évaporer. Il suffit alors de compter le nombre de redistribution de l'énergie qu'il y a eu avant cet événement pour avoir une évaluation du temps d'évaporation.

Ce modèle repose sur un comportement statistique des vibrations sur un nombre fini de modes; ce nombre Δ est grand mais il est assez petit pour que les fluctuations y soit notable. Il apparaît ici la température de l'agrégat,

définie par la formule de l'ensemble micro-canonique :

$$T = \frac{dE^*}{dS}$$

où :

E^* est l'énergie interne et S l'entropie

Ici :

$$k_B T = \frac{E^*}{\Delta} = \frac{E^*}{3n-6}$$

Il est possible de calculer la probabilité \mathcal{P} de localiser une énergie supérieure à D ; celle-ci est exactement la probabilité d'empiler un nombre de quanta supérieur à q_0 dans une des Δ cases alors que q sont disponibles au départ; multipliée par ν_0 et par le nombre de modes dissociatifs n_s , cette probabilité donnera la probabilité d'évaporation par unité de temps, soit l'inverse du temps d'évaporation; dans le cas de l'évaporation, n_s est le nombre d'atomes en surface de l'agrégat; \mathcal{P} vaut alors :

$$\mathcal{P} = n_s \left(1 - \frac{q_0}{q} \right)^\Delta$$

$$\mathcal{P} = n_s \left(1 - \frac{D}{E^*} \right)^{(3n-6)}$$

Soit un temps d'évaporation :

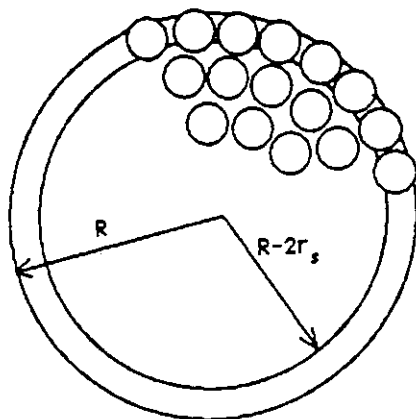
$$\tau = \frac{1}{n_s \nu_0} \left(1 - \frac{D}{E^*} \right)^{-(3n-6)}$$

Estimons rapidement le nombre d'atomes à la surface d'un agrégat de n constituants. Le rayon d'un atome est r_s et celui d'un agrégat est R ; rappelons :

$$R = r_s n^{1/3}$$

Les atomes en surface sont situés à l'extérieur de la sphère de rayon

$R - 2r_s$ mais à l'intérieur de la sphère de rayon R :



Soit :

$$n_s^1 = \frac{V_{\text{extérieur}}}{V_{\text{atome}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi (R-2r_s)^3}{\frac{4}{3}\pi r_s^3}$$

$$n_s^1 = n - (n^{1/3} - 2)^3 = 6n^{2/3} - 12n^{1/3} - 8$$

Un autre calcul consiste à paver la surface de la sphère de rayon R par des petits disques d'aire égale à la surface apparente πr_s^2 d'un atome; soit :

$$n_s^2 = \frac{4\pi R^2}{\pi r_s^2} = 4 n^{2/3}$$

Le tableau donne quelques valeurs numériques du pourcentage $n_s^{1,2}/n$ d'atomes en surface en fonction de divers n :

n	1	10	50	100	500	10^3	10^4
n_s^1	(2)	10	45	81	290	488	2534
n_s^2	(4)	(18)	(54)	86	251	400	1856
n_s^1/n (%)	(200%)	100%	90%	81%	58%	49%	25%
$n - n_s^1$	(-1)	0	5	9	210	512	7465

(entre parenthèses les valeurs numériques aberrantes)

* Conséquences physiques de la formule de Kassel :

Le temps d'évaporation τ dépend de plusieurs paramètres : n , E^* et D ; fixant deux des trois paramètres, étudions la variation de τ en fonction de la dernière variable non fixée :

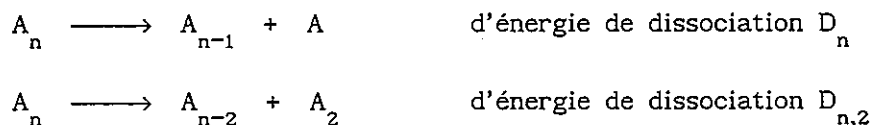
- A énergie interne E^* et énergie de dissociation D fixées, τ est une fonction croissante de n ; plus l'agrégat est gros, plus il sera possible d'y stocker de l'énergie interne sans qu'il se casse.

- La taille n et D sont fixées; le temps τ est une fonction décroissante de E^* ou de la température puisqu'elle est proportionnelle à l'énergie interne de l'agrégat; cette propriété reflète le fait intuitif que plus un système est chaud, moins il est stable.

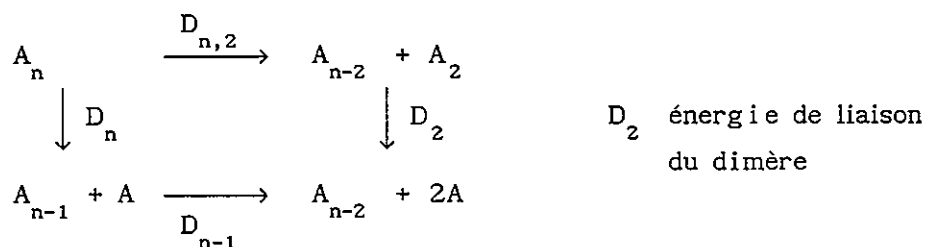
- n et E^* sont fixées maintenant; plus l'énergie de dissociation sera faible, plus il sera facile pour un agrégat d'évaporer. Cette propriété nous permet de discuter quel canal d'évaporation est observé lorsque plusieurs entrent en compétition. Lorsqu'un agrégat A_n^+ a la possibilité de se dissocier suivant plusieurs modes accessibles et distincts, correspondant à plusieurs canaux d'énergie de dissociation $D_1, D_2, D_3 \dots$ lequel va se produire ?

Puisque le temps de dissociation est une fonction croissante de l'énergie de dissociation, La compétition entre les divers canaux sera à l'avantage du canal d'énergie de dissociation la plus faible; c'est statistiquement ce canal qui recevra le plus rapidement l'énergie suffisante pour qu'il se dissocie.

C'est par exemple le cas des petits agrégats d'alcalin où il y a compétition entre l'évaporation d'un monomère ou d'un dimère neutre:



Notons qu'il est possible de relier D_n à $D_{n,2}$ en écrivant le cycle thermodynamique :



D'où il est déduit :

$$D_{n,2} = D_n + D_{n-1} - D_2$$

Il est possible d'observer avec une probabilité égale l'évaporation d'un monomère ou d'un dimère lorsque les deux énergies de dissociation sont voisines. Dans ce cas, l'agrégat fragmente selon l'un ou l'autre des canaux, et la moyenne sur plusieurs agrégats sélectionnés dans le paquet donne les pourcentages observés entre les deux canaux qui sont en relation directe avec les énergies de dissociation.

La fragmentation consomme l'énergie de dissociation correspondant au canal emprunté; ainsi, un agrégat parent qui possède l'énergie interne E^* consomme l'énergie D lors de sa dissociation pour donner un agrégat enfant ayant une énergie interne de $E^* - D$; cette formule ne tient pas compte de l'énergie cinétique ϵ emportée par les fragments lors de l'évaporation qui est aussi prélevée à l'énergie interne initiale E^* . Il peut être intéressant de comparer le temps d'évaporation de cet enfant avec sa propre énergie interne et le temps d'évaporation du parent dont il est issu.

Ci-dessous, sont données dans un tableau les temps d'évaporation en secondes calculés à l'aide de la formule de Kassel pour divers rapport E^*/D et diverses tailles n :

		E*/D						
		1.2	1.5	2	2.5	3	4	5
n	5	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-10}$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$5.2 \cdot 10^{-12}$	/	/	/
	10	$3 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$5.5 \cdot 10^{-9}$	$4.9 \cdot 10^{-10}$	$3.2 \cdot 10^{-11}$	$7.3 \cdot 10^{-12}$
	20	/	$4.2 \cdot 10^{11}$	$1.9 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$
	30	/	/	10^{11}	$3.7 \cdot 10^4$	6	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$

Une étape d'évaporation diminue le rapport E*/D d'une unité et les valeurs résumées dans ce tableau permettent d'affirmer que le temps d'évaporation d'un agrégat enfant est de plusieurs ordres de grandeurs inférieur à celui du parent dont il provient.

La grande disparité des ordres de grandeur de ces temps d'évaporation amène à quelques contraintes expérimentales; nous verrons que notre montage expérimental n'est sensible qu'à des évaporations qui ont lieu dans une fenêtre de temps précise, fixe qu'il n'est pas possible de modifier sensiblement. Nous verrons que notre montage permet à l'aide de deux fenêtres d'explorer des temps d'évaporation compris entre la fraction de μs et la centaine de μs .

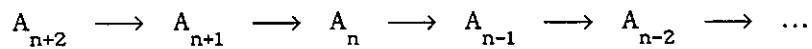
* *L'ensemble en évaporation :*

L'apport d'énergie dans un agrégat définit un instant origine à partir duquel peut s'observer la fragmentation; le temps entre l'absorption d'énergie et l'observation des fragments définit une fenêtre de temps qui est dans notre cas égale au temps de vol de l'agrégat et dépend de la géométrie du dispositif expérimental.

Lorsque chaque agrégat de la distribution de masse a évaporé au moins un

atome depuis son excitation, l'ensemble est appelé ensemble en évaporation. Cette notion thermodynamique développée par Cornelius Klots [2-3] implique une contrainte très forte sur l'énergie interne de l'agrégat de taille n à un instant d'observation τ .

Considérons l'ensemble en évaporation représenté par la chaîne :



L'agrégat A_n observé à l'instant τ provient de l'évaporation de l'agrégat A_{n+1} à un instant inférieur à τ .

Si son énergie interne est trop importante, alors il aura déjà évaporé avant l'instant d'observation τ .

Si au contraire elle est trop petite, alors l'éventuel parent dont il est issu aura été lui-même trop froid pour avoir eu le temps d'évaporer avant τ , son fils ne peut exister à τ .

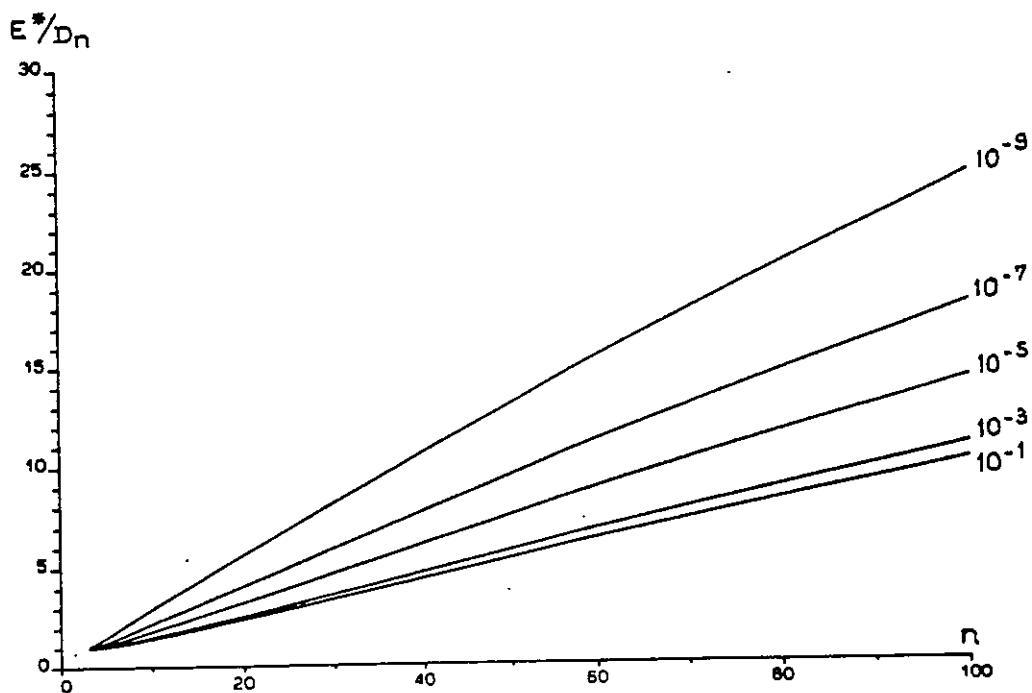
L'énergie interne de l'agrégat n à l'instant τ doit donc avoir une valeur E^* telle que :

$$\tau = \frac{1}{n_s \nu_0} \left(1 - \frac{D_n}{E^*} \right)^{-(3n-6)}$$

Soit :

$$\frac{E^*}{D_n} = \frac{1}{1 - (n_s \tau \nu_0)^{\frac{1}{3n-6}}}$$

Traçons quelques courbes E^*/D_n fonction de n pour divers temps τ :



Rapport énergie interne/énergie de dissociation donnés par inversion de la formule de Kassel en fonction de divers temps τ d'évaporation :
 $\tau = 10^{-1}, 10^{-3}, 10^{-5}, 10^{-7}$ et 10^{-9} s

Dans la gamme de tailles et de temps τ que nous considérons, ces fonctions peuvent être assimilées à des fonctions affines, soit :

$$\frac{E^*}{D_n} \approx \mu(\tau) n + b(\tau) \quad \text{avec} \quad b(\tau) \approx 1 \ll \mu(\tau) n$$

dans les gammes expérimentales étudiées :

$$10^{-5} \text{ s} < \tau < 10^{-10} \text{ s}$$

$$20 < n < 200$$

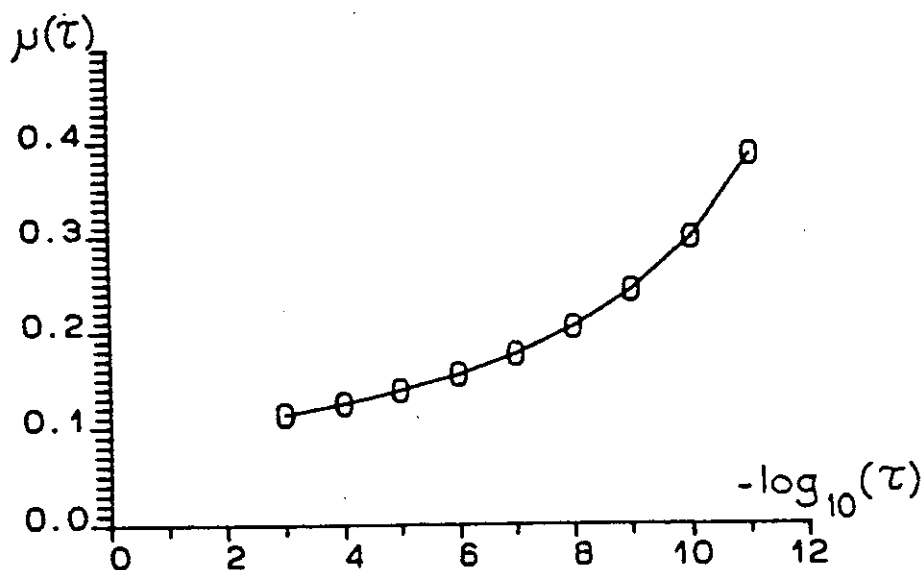
donc :

$$\frac{E^*}{D_n} \approx \mu(\tau) n + b(\tau)$$

Pour finir, donnons quelques valeurs des pentes $\mu(\tau)$ pour divers temps τ :

$\tau = 10^{-3}$ s	$\mu = 0.11365$	$b = 0.49364$
10^{-6} s	0.13837	0.49460
10^{-7} s	0.17641	0.53036
10^{-9} s	0.24260	0.69199

qui sont représentées sur le schéma ci-dessous :

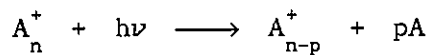


Pente $\mu(\tau)$ en fonction de $-\log_{10}(\tau)$.

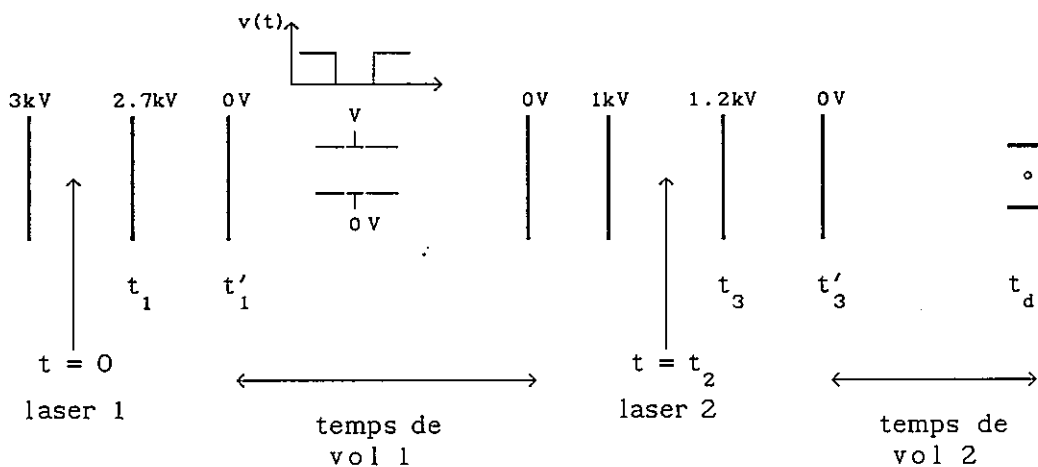
μ est une fonction décroissante de τ mais reste inférieur à 1 de l'ordre de 0.3.

b)- Montage expérimental :

Dans le paragraphe II, la mesure du taux de fragmentation induite par l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ permettait d'obtenir la section efficace de photo-absorption; ces expériences étaient menées sur un paquet d'agrégats sélectionnés en taille A_n^+ interagissant avec le grand nombre de photons d'énergie $h\nu$ délivrés par le laser; la moyenne sur l'ensemble du paquet sélectionné donne accès à une quantité statistique sur un très grand nombre d'expériences individuelles; nous nous intéressons maintenant au mécanisme effectif de chaque photo-évaporation. L'absorption d'un photon conduit à un certain nombre d'évaporations d'atomes neutres; rappelons la réaction de photo-évaporation :



Pour expliquer comment il devient possible de mesurer les énergies de dissociation, il faut rappeler le montage expérimental à deux lasers et deux temps de vol, en précisant et en définissant toutefois quelques instants particuliers qui déterminent des *fenêtres de temps* expérimentales d'observation.



Le tir du laser à azote d'ionisation définit l'instant origine $t = 0$; la dispersion en énergie sur les divers constituants ioniques est terminée à $t = t'_1$; cet intervalle de temps est divisé en deux périodes distinctes : de $t = 0$ à $t = t_1$ les ions sont peu accélérés (quelques centaines de volts) et ont le loisir de subir un grand nombre d'étapes d'évaporation. Entre les instants $t = t_1$ et $t = t'_1$ le champ électrique décuple et c'est dans cette zone que s'opère effectivement la séparation en vitesse; le temps de transit dans cette région est très court ce qui nous permet d'écrire $t_1 \approx t'_1$.

Les agrégats suivent un temps de vol libre, pendant lequel ils subissent la sélection en masse par le champ électrique transverse pulsé retardé par rapport au laser à azote, jusqu'à une zone d'interaction portée à un potentiel positif (1100 V dans notre exemple); une fois parvenu en face du hublot disposé dans cette zone le paquet subit le tir du deuxième laser à l'instant $t = t_2$. Il résulte de cette interaction la photo-évaporation. Les constituants ioniques sont dispersés en masse par le champ accélérateur constitué par la différence de potentiel entre la zone d'interaction et la dernière plaque maintenue au potentiel zéro. Le deuxième temps de vol est chargé de transformer la dispersion en vitesse en dispersion spatiale.

Comme dans le système accélérateur, le temps d'analyse des fragments ioniques est séparé en deux; de $t = t_2$ à $t = t_3$, les agrégats poursuivent leur vol pratiquement à la même vitesse que celle qu'ils avaient à l'entrée de la zone d'interaction; entre les instants $t = t_3$ et $t = t'_3$ le champ accélérateur entre en jeu et la dispersion en vitesse peut être considérée comme très rapide, ce qu'on exprime par $t_3 \approx t'_3$. Les évaporations qui sont observées ont donc eu lieu entre les instants $t = t_2$ et $t = t_3$.

Les durées $t_3 - t_2$ et $t_1 - 0$ sont des durées de refroidissement; les durées $t'_3 - t_2$ et $t'_1 - 0$ sont des durées d'analyses en masse. Il convient de

donner quelques ordres de grandeur caractéristiques pour ces divers temps :

$$t_1 \approx 1 \mu\text{s} \qquad t_2 \approx 50 \mu\text{s} \qquad t_3 - t_2 \approx 0.2 \mu\text{s}$$

Les fenêtres de temps expérimentales d'observation apparaissent clairement; elles sont au nombre de deux et couvrent des gammes de temps d'ordre de grandeur distincts; celle qui nous occupe en premier lieu est la fenêtre de temps $[t_2, t_3]$; c'est pendant cet intervalle qu'a lieu les p évaporations de monomères induites par l'absorption du photon $h\nu$; cette fragmentation est analysée par le deuxième temps de vol. La durée associée à cette fenêtre est de l'ordre de la fraction de micro-seconde.

Les spectres expérimentaux enregistrés dans la situation où les agrégats sélectionnés interagissent avec un photon ont été rencontrés dans les chapitres II et III. Ils démontrent une évaporation proportionnelle à l'énergie du photon. Contentons-nous de rappeler un spectre typique tel qu'il peut être obtenu :

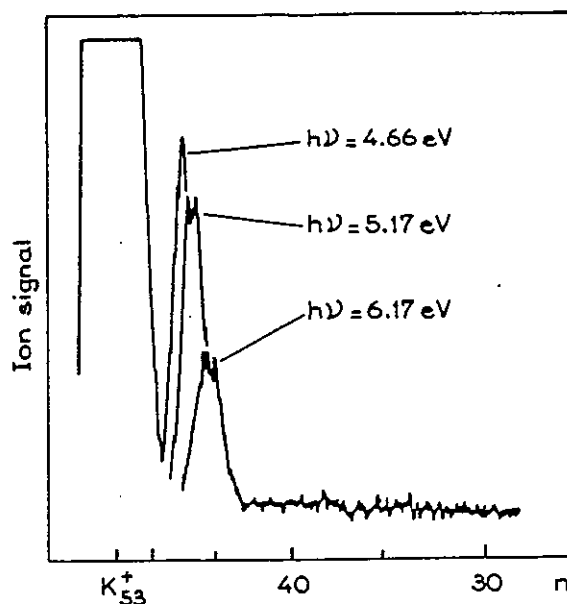
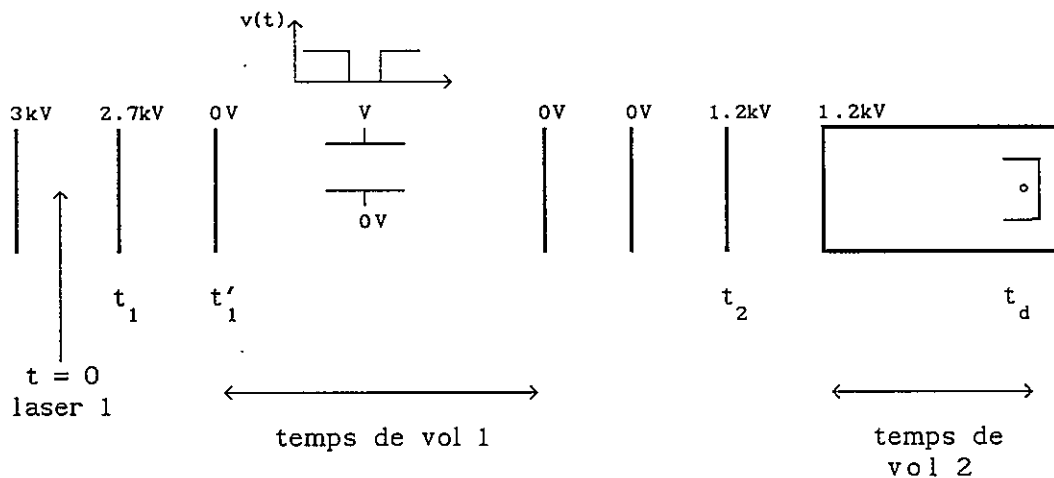
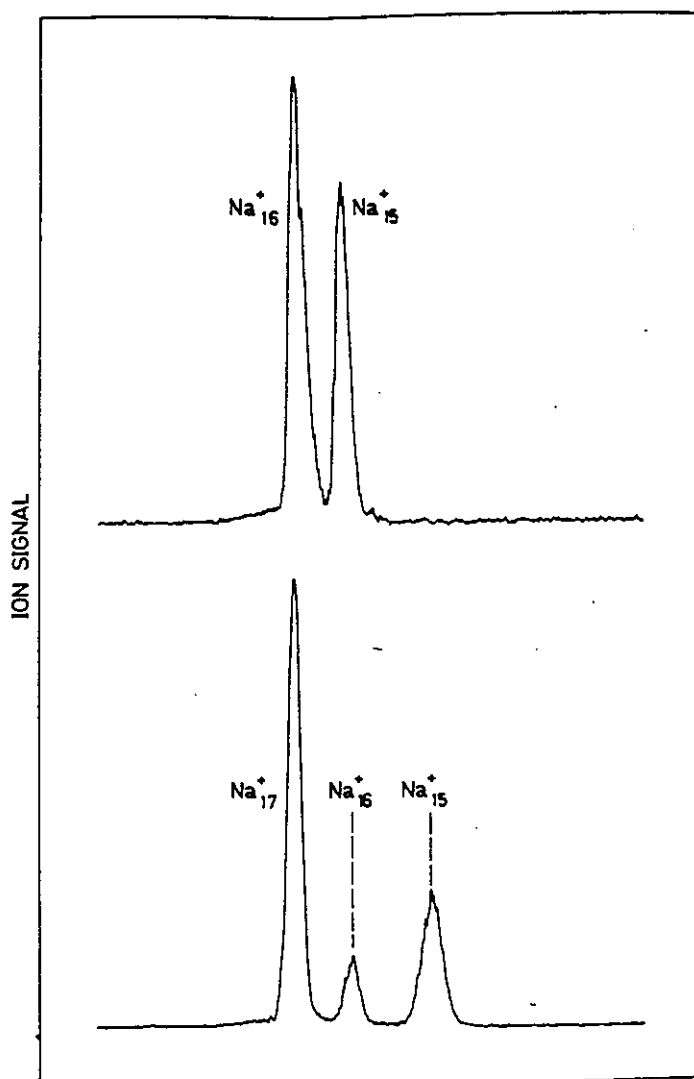


Photo-évaporation de l'agrégat sélectionné K_{53}^+ laissant apparaître l'évacuation d'un nombre p d'atomes neutres fonction croissante de l'énergie du photon $h\nu$ absorbé à $t = t_2$.

La dissociation qui a eu lieu dans la première fenêtre de temps $[t_1, t_2]$ est aussi analysée par le deuxième temps de vol; cette fenêtre est d'une durée de plusieurs dizaines de micro-secondes, et est cent fois plus grande que la fenêtre $[t_2, t_3]$; pour analyser la fragmentation qui s'opère pendant le premier temps de vol, une légère modification des conditions expérimentales est nécessaire. A l'instant t_2 , le paquet sélectionné entre dans une zone libre portée à un potentiel positif; les agrégats parents et fragments sont décélérés et dispersés en masse suivant le principe :



Les spectres expérimentaux ci-dessous illustrent l'analyse des agrégats à $t = t_2$; le groupe de parents Na_n^+ est sélectionné par le champ électrique transverse. La tension frein opérée à $t = t_2$ prouve qu'une partie des agrégats sélectionnés se sont dissociés pendant le temps de vol :



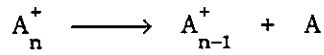
Superposition de deux spectres expérimentaux :

- En haut : Na_{16}^+ est sélectionné à t_1 et son analyse à t_2 prouve que 41.1 % se sont dissociés pour donner Na_{15}^+ .
- En bas : Na_{17}^+ est sélectionné à t_1 et son analyse à t_2 prouve que 10.7 % se sont dissociés pour donner Na_{16}^+ et 21.3 % pour donner Na_{15}^+ soit un taux total de 32 %.

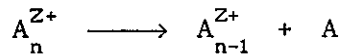
c)- Taux expérimentaux de fragmentation :

Définissons les énergies mises en jeu; soit D_n^+ l'énergie libérée par la

réaction :



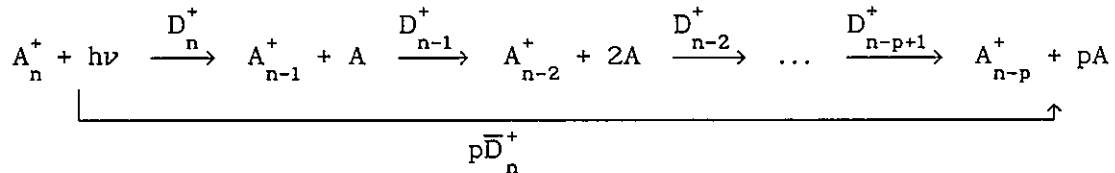
et plus généralement D_n^{Z+} , l'énergie libérée par la réaction :



Ces énergies de dissociation sont *positives*, il faut fournir de l'énergie pour que ces réactions aient lieu.

α)- Fenêtre de temps $[t_2, t_3]$:

La photo-évaporation ne donne pas l'énergie de dissociation mais une moyenne sur quelques masses; en effet, l'évaporation des p monomères consomme les p énergies de dissociation D_n^+ , D_{n-1}^+ , ..., D_{n-p+1}^+ qu'il faut relier à l'énergie du photon $h\nu$:



\bar{D}_n^+ est la moyenne des p énergies de dissociation des agrégats ayant une taille comprise entre $n-p$ et n ; elle vaut :

$$p\bar{D}_n^+ = \sum_{k=n-p+1}^{k=n} D_k^+ = D_n^+ + D_{n-1}^+ + D_{n-2}^+ + \dots + D_{n-p+1}^+$$

La relation que nous venons d'établir au paragraphe précédent est exploitée directement en écrivant la conservation de l'énergie du système fermé photon + agrégat A_n^+ entre les instants t_2 et t_3 :

$$E^*(A_n^+, t_2) + h\nu = E^*(A_{n-p}^+, t_3) + \sum_{k=n-p+1}^{k=n} D_k^+$$

$$D_n^+ \mu(t_2) n + h\nu + b(t_2) = D_{n-p}^+ \mu(t_3) (n-p) + b(t_3) + \bar{D}_n^+$$

L'énergie interne dépend de n de t mais aussi de D_n^+ ; à priori la solution passe par la résolution d'un système de n équations à n inconnues, où n est la plus grande taille pour laquelle on désire connaître l'énergie de dissociation. Pour rendre le problème plus simple, on suppose que les énergies de dissociation D_k^+ varie peu quand k varie de $n-p+1$ à n ; elles prennent toutes la valeur moyenne \bar{D}_n^+ sur cette région de masses; nous savons que cette approximation est valide dès les plus petites tailles (concrètement dès que $n \geq 20$).

L'équation de conservation de l'énergie s'écrit dans cette approximation :

$$\bar{D}_n^+ \mu(t_2) n + h\nu + b(t_2) = \bar{D}_n^+ \mu(t_3) (n-p) + b(t_3) + \bar{D}_n^+$$

qui fournit une relation affine entre p et $h\nu$:

$$p = \frac{1}{1 - \mu(t_3)} \frac{h\nu}{\bar{D}_n^+} - n \frac{\mu(t_3) - \mu(t_2)}{1 - \mu(t_3)} - \frac{b(t_2) - b(t_3)}{1 - \mu(t_3)}$$

$$p = \alpha h\nu - \beta \quad \text{avec } \alpha \text{ et } \beta \text{ positifs}$$

$$\text{avec} \quad \alpha = \frac{1}{[1 - \mu(t_3)] \bar{D}_n^+}$$

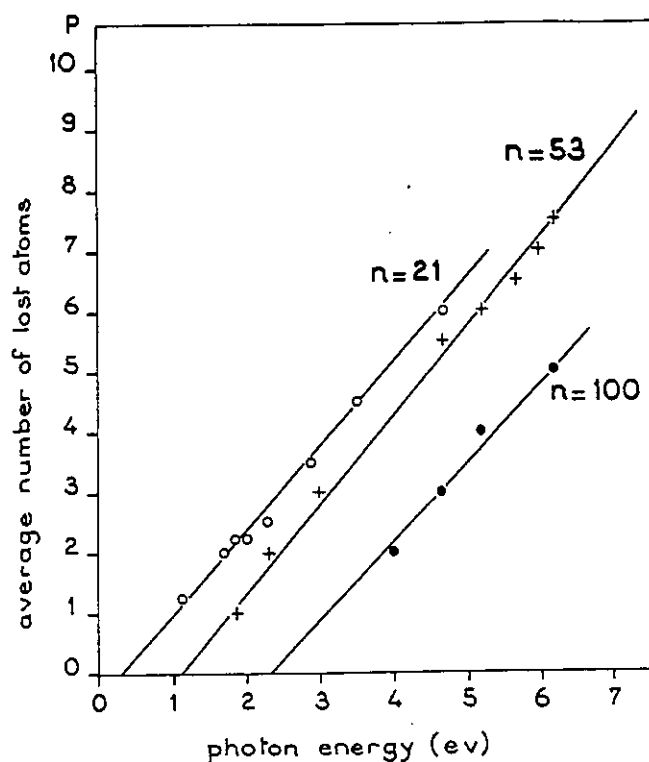
$$\text{et} \quad \beta = n \frac{\mu(t_3) - \mu(t_2)}{1 - \mu(t_3)} + \frac{b(t_2) - b(t_3)}{1 - \mu(t_3)}$$

Les pentes de ces fonctions affines donnent l'énergie de dissociation moyenne \bar{D}_n^+ :

$$\frac{1}{\alpha} = [1 - \mu(t_3)] \bar{D}_n^+$$

L'inverse des pentes est égal à l'énergie de dissociation moyenne à un facteur numérique inférieur à 1 près; ce dernier prend en compte le montage expérimental à travers le temps t_3 qui lui est associé.

Ci-dessous sont regroupées les données recueillies pour quelques masses :



Nombre moyen d'atomes p évaporés en fonction de l'énergie du photon absorbé $h\nu$ pour $n = 21, 53$ et 100 .

L'interprétation des ordonnées à l'origine se fait dans le cadre de l'ensemble en évaporation. L'ordonnée à l'origine $-\beta$ est négative :

$$\beta = n \frac{\mu(t_3) - \mu(t_2)}{1 - \mu(t_3)} + \frac{b(t_2) - b(t_3)}{1 - \mu(t_3)} > 0$$

car :

$$t_3 < t_2 \Rightarrow \mu(t_3) - \mu(t_2) > 0$$

$$b(t_2) - b(t_3) > 0$$

Elle dépend intrinsèquement à la fenêtre de temps et tend vers zéro lorsque t_3 s'approche de t_2 . Elle rend compte de l'énergie minimale qu'il faut fournir à $t = t_2$ pour qu'il y ait une évaporation avant t_3 . Soit $h\nu_0$ telle $p(h\nu_0) = 0$:

$$\begin{aligned} h\nu_0 &= \bar{D}_n^+ [\mu(t_3) - \mu(t_2)] n + b(t_2) - b(t_3) \\ &= E^*(A_n^+, t_3) - E^*(A_n^+, t_2) \end{aligned}$$

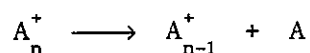
$h\nu_0$ est l'énergie de laquelle s'est refroidi un agrégat A_n^+ entre les instants t_3 et t_2 ; c'est l'énergie qu'il faut lui fournir pour l'amener d'une température associée à l'instant t_2 à une température associée à t_3 .

β - Fenêtre de temps $[t_1, t_2]$:

Pour les tailles inférieures à la vingtaine, pour lesquelles l'approximation de l'énergie de dissociation moyenne n'est pas valable, l'exploitation de l'autre fenêtre de temps donnera de bon résultats.

Le laser à azote induit avant $t = t_1$ un grand nombre d'étapes d'évaporation similaires à celles que nous venons d'étudier; fixons nous

$t = t_2$ comme temps ultime d'observation; entre les instants $t = 0$ et $t = t_2$ le nombre d'évaporation que subit un agrégat dépend de la puissance laser; cependant ne sont observées que celles qui ont lieu après $t = t_1$; puisque t_1 est grand aux vues des temps moyens d'évaporation donnés dans le tableau du paragraphe précédent et qu'en fait il reste de l'ordre de grandeur de t_2 ($50 \mu\text{s}$ pour t_2 et $1 \mu\text{s}$ pour t_1), seule la dernière évaporation s'opère dans le temps de vol:

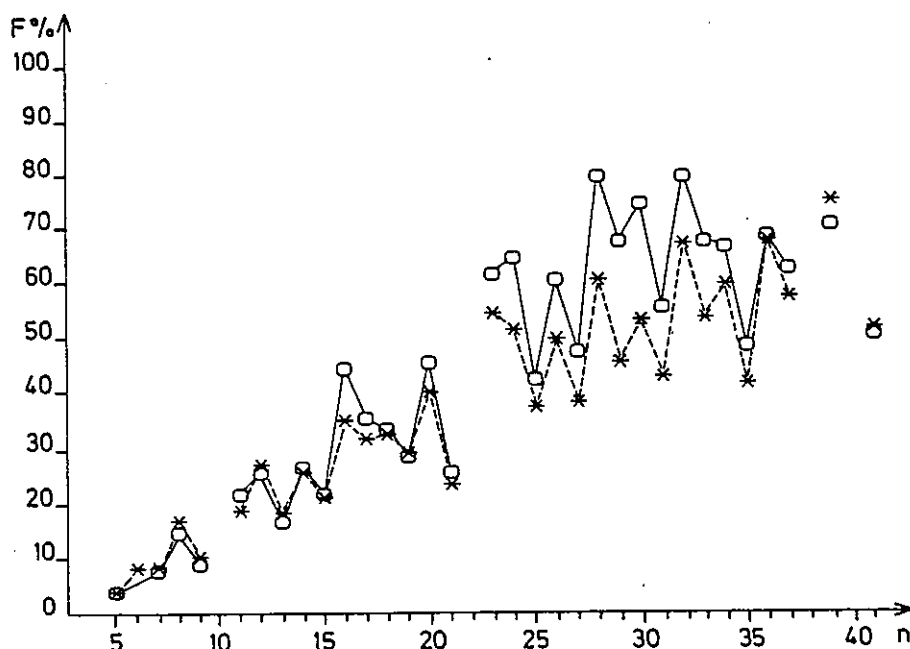


La quantité pertinente dans ce problème n'est pas d'ordre microscopique mais macroscopique; il est inutile de s'intéresser au nombre de monomères évaporés puisque $p = 1$ (!); par contre la probabilité pour que cette réaction ait lieu dans le temps de vol n'a pas été sujet à étude; c'est cette dernière grandeur qui est exploitée ici; qui dit probabilité dit moyenne sur un grand nombre d'expériences; le paquet d'agrégat A_n^+ est sélectionné et son analyse à t_2 prouve qu'il contient une certaine quantité de A_{n-1}^+ comme l'illustrent les spectres expérimentaux présentés auparavant.

Le taux d'évaporation F est relié aux intensités dans les spectres de masses :

$$F = \frac{I_{\text{fragments}}}{I_{\text{parent}} + I_{\text{fragments}}}$$

Les taux de dissociation unimoléculaire ont été mesurés pour des agrégats de potassium et sodium de tailles variant entre $n = 4$ et $n = 23$ pour le potassium ($n = 41$ pour le sodium) :



Taux d'évaporation unimoléculaires des agrégats de sodium en fonction de n

○—○ résultats expérimentaux

— ensemble en évaporation + formule de Kassel

Ces taux de dissociation sont interprétés dans le cadre thermodynamique de l'ensemble en évaporation; le grand nombre d'étapes d'évaporation avant t_1 nous assure que nous nous trouvons expérimentalement dans cette situation; la croissance linéaire des taux de fragmentation en est une caractéristique; en supposant une évaporation régie par la statistique, par exemple la formule de Kassel, à l'instant t , les agrégats de tailles n ne pourront posséder qu'une certaine énergie interne déterminée par le temps t ; ainsi, à $t = t_1$, les agrégats "trop chauds" ont déjà évaporé et les agrégats "trop froid" n'ont pas pu provenir d'un parent lui-même trop froid pour qu'il ait eu le temps d'évaporer avant l'instant t . Ces considérations fixent une fourchette d'énergies internes possibles pour un agrégat de taille n à l'instant t_1 ; l'énergie interne maximale est déterminée par une condition exprimant la non

évaporation de l'agrégat avant t_1 :

$$\tau(A_n^+, E^*) \geq t_1 \quad \text{donne} \quad \frac{E^*}{D_n^+} \leq \frac{1}{1 - (nt_1 \nu_0)^{\frac{1}{3n-6}}}$$

L'énergie interne minimale provient du fait que l'agrégat de taille n est assez chaud pour provenir d'un parent de taille $n+1$:

$$\tau(A_{n+1}^+, E^* + D_n^+) \leq t_1$$

avec :

$$\tau(A_{n+1}^+, E^* + D_n^+) = \frac{1}{(n+1) \nu_0} \left(1 - \frac{D_{n+1}^+}{E^* + D_n^+} \right)^{-(3n-6)}$$

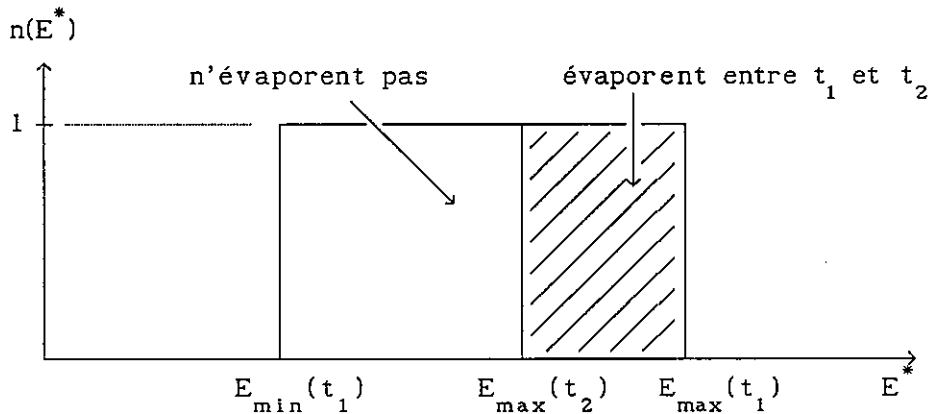
Soit au total :

$$E_{\min}^*(t_1, n) \leq E^* \leq E_{\max}^*(t_1, n)$$

Les plus chauds de ces agrégats vont évaporer un monomère; ce sont ceux dont l'énergie interne est donnée par :

$$\tau(A_n^+, E^*) \leq t_2 \quad \text{soit} \quad \frac{E^*}{D_n^+} \leq \frac{1}{1 - (nt_2 \nu_0)^{\frac{1}{3n-6}}}$$

Ces résultats sont résumés sur le schéma ci-dessous qui représente la distribution d'agrégat $n(E^*)$ fonction de E^* :



Le taux d'évaporation est dans ce modèle :

$$F = \frac{E_{\max 1}(t_1) - E_{\max 2}(t_2)}{E_{\max 1}(t_1) - E_{\min 1}(t_1)}$$

L'étude complète est plus complexe et a fait l'objet de la thèse de J. Leygnier [15]; par cette méthode, les énergies de dissociation sont obtenues à une constante additive près commune; il est nécessaire de faire appel à un deuxième canal d'évaporation entrant en compétition avec l'évacuation d'un monomère; une contrainte énergétique reliant les énergies de dissociation associées aux deux canaux permet la détermination des énergies de liaison absolue.

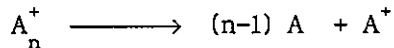
Dans le cas des alcalins, le deuxième canal est l'évaporation d'un dimère neutre A_2 qui peut éventuellement être observé en même temps que l'évaporation du monomère neutre. La contrainte énergétique est alors :

$$D_{n,2}^+ = D_n^+ + D_{n-1}^+ - D_2$$

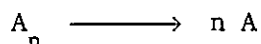
2°)- Energies expérimentales de dissociation et d'atomisation :

L'ensemble de ces mesures donnent donc accès aux valeurs des D_n^+ pour n variant de 2 à 200 environ.

Définissons alors les énergies d'atomisation E_n^+ des agrégats simplement chargés comme étant l'énergie de la réaction :

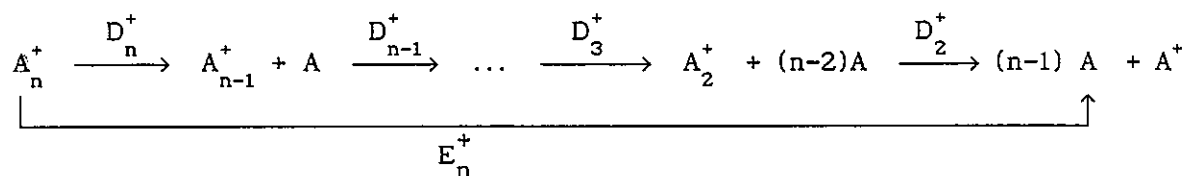


et celles des agrégats neutres E_n^0 comme l'énergie de la réaction :



qui sont littéralement les énergies à fournir pour transformer un agrégat en n atomes ou ions distincts. L'énergie d'atomisation E_n^+ est directement reliée

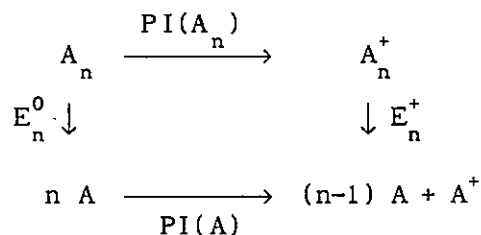
aux énergies D_n^+ de dissociation par le cycle :



Soit :

$$E_n^+ = \sum_{k=2}^{k=n} D_k^+$$

De plus, le cycle suivant permet de relier E_n^+ à E_n^0 par l'intermédiaire des potentiels d'ionisation :



D'où on tire :

$$E_n^+ = E_n^0 - PI(A_n) + PI(A)$$

Cette relation donne l'énergie d'atomisation des ions simplement chargés en fonction de potentiels d'ionisation et de l'énergie d'atomisation du neutre de même masse.

Notons aussi les relations qui donnent les énergies de dissociation D_n^+ en fonction des énergies d'atomisation E_n^+ :

$$D_n^+ = E_n^+ - E_{n-1}^+ \quad \text{et} \quad D_n^0 = E_n^0 - E_{n-1}^0$$

Les tableaux ci-après regroupent l'ensemble des mesures expérimentales des énergies de dissociation issues des expériences de mesures des taux de fragmentation unimoléculaire dans la fenêtre $[t_1, t_2]$, réf. [4].

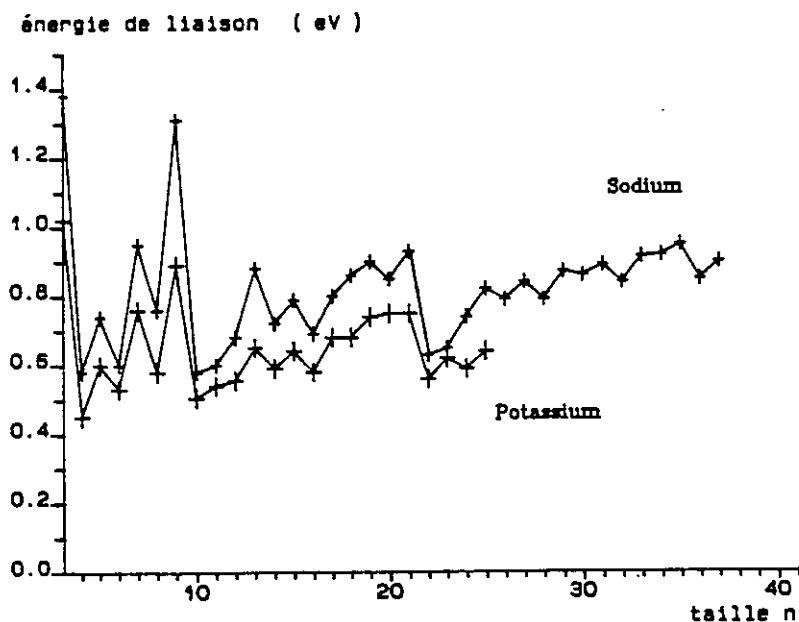
Pour le potassium :

n	D_n^+	E_n^+	n	D_n^+	E_n^+	n	D_n^+	E_n^+
1	0	0	10	0.505	6.095	19	0.74	11.77
2	0.69	0.69	11	0.56	6.655	20	0.75	12.52
3	1.02	1.71	12	0.555	7.213	21	0.75	13.27
4	0.45	2.16	13	0.65	7.867	22	0.56	13.83
5	0.67	2.83	14	0.59	8.452	23	0.62	14.45
6	0.53	3.36	15	0.64	9.097	24	0.59	15.04
7	0.76	4.12	16	0.58	9.673	25	0.64	15.68
8	0.58	4.70	17	0.68	10.35			
9	0.89	5.59	18	0.68	11.03			

Pour le sodium :

n	D_n^+	E_n^+	n	D_n^+	E_n^+	n	D_n^+	E_n^+
1	0	0	13	0.90	10.32	25	0.86	19.77
2	0.84	0.84	14	0.72	11.04	26	0.82	20.59
3	1.38	2.22	15	0.79	11.83	27	0.85	21.44
4	0.58	2.80	16	0.69	12.52	28	0.80	22.24
5	0.87	3.67	17	0.82	13.34	29	0.87	23.11
6	0.60	4.27	18	0.86	14.20	30	0.84	23.95
7	1.14	5.41	19	0.90	15.10	31	0.89	24.84
8	0.76	6.17	20	0.85	15.95	32	0.82	25.66
9	1.31	7.48	21	0.93	16.88	33	0.90	26.56
10	0.48	7.96	22	0.62	17.50	34	0.90	27.46
11	0.78	8.74	23	0.65	18.15	35	0.91	28.37
12	0.68	9.42	24	0.76	18.91	36	0.80	29.17

Ces énergies de dissociations sont regroupées sur la figure suivante :



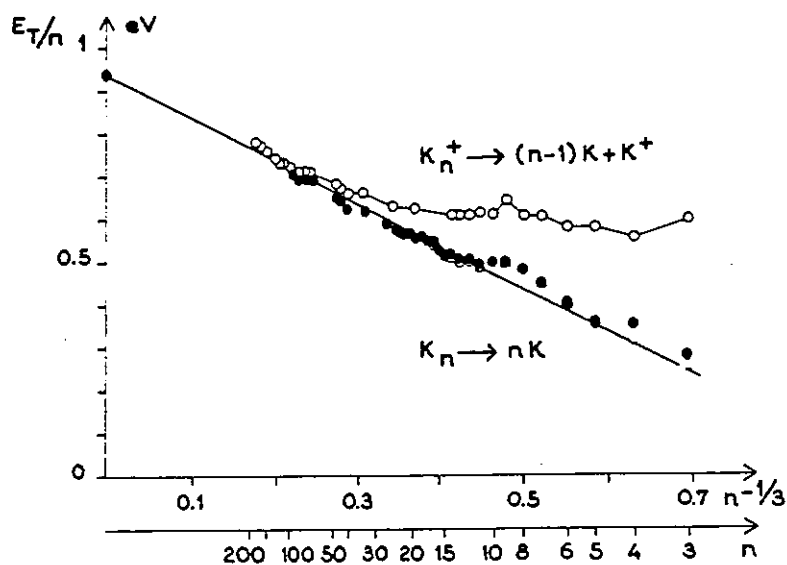
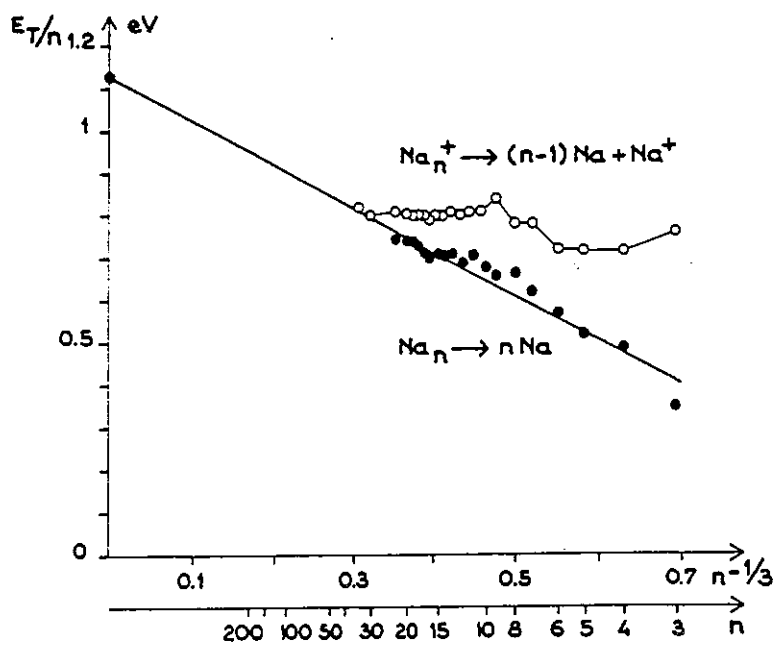
Energies de dissociation D_n^+ des agrégats simplement ionisés de sodium.
 et de potassium.

Nos expériences fournissent donc les valeurs des énergies d'atomisation des ions une fois chargé desquels on déduit les énergies d'atomisation des neutres à l'aide d'un cycle thermodynamique et de la formule :

$$E_n^+ = E_n^0 - PI(A_n) + PI(A)$$

Les potentiels d'ionisation sont donnés par les mesures de Schumacher pour le sodium; pour le potassium, notre groupe opéra une série de mesures des potentiels d'ionisation en accord avec les résultats obtenus par l'équipe américaine de W.D. Knight.

L'énergie d'atomisation par atome E_n^0/n est tracée en fonction de l'inverse du rayon de l'agrégat ou de $n^{-1/3}$ afin de visualiser directement la tendance vers l'énergie de sublimation du solide massif pour $n \rightarrow +\infty$.



Energies d'atomisation des agrégats de sodium (figure du haut) et de potassium (figure du bas).

- agrégats simplement ionisés (nos mesures)
- agrégats neutres

Les énergies d'atomisation des agrégats neutres s'alignent presque parfaitement sur une droite, soit :

$$E_n^0/n = a - b n^{-1/3}$$

avec les paramètres en électron-Volt :

	a	b
Na	1.12	1.02
K	0.94	0.98

Ce comportement est caractéristique du modèle de la goutte liquide qui sera détaillé ultérieurement.

Les énergies d'atomisation des petits ions s'écartent notablement de cette droite, elles lui sont supérieures; si on reprend la formule reliant l'énergie d'atomisation de l'ion simplement chargé en fonction de l'énergie d'atomisation du neutre de même taille :

$$E_n^+ = E_n^0 - PI(A_n) + PI(A)$$

Soit par atome :

$$E_n^+/n = E_n^0/n + \left[PI(A) - PI(A_n) \right] / n$$

Il apparaît naturellement que l'écart à la droite pour les ions simplement chargés qui n'est autre que la différence entre les potentiels d'ionisation de l'agrégat et de l'atome. Une estimation classique de $PI(A_n^+)$ fournit :

$$\left[PI(A) - PI(A_n) \right] / n = \left[PI(A) - W_\infty \right] n^{-1} - \frac{3}{8} a_c n^{-4/3}$$

$$\left[PI(A) - W_\infty \right] n^{-1} - \frac{3}{8} a_c n^{-4/3} \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0$$

Cette différence de potentiels d'ionisation est interprétée comme étant l'énergie de solvatation de la charge $+e$ qui est répartie initialement sur la totalité de l'agrégat de rayon $R = r_s n^{1/3}$ et qu'il faut localiser sur un ion A^+ de rayon r_s pour pouvoir atomiser cet agrégat.

Remarque importante : l'énergie d'atomisation E_n^0 de l'agrégat A_n est positive : cela signifie qu'il faut de fournir de l'énergie pour atomiser un agrégat. L'énergie absolue d'un agrégat est donc négative, il est lié. Appelons \mathcal{E}_n^+ cette énergie absolue; elle est définie à une constante près qui est déterminée arbitrairement. Habituellement, le zéro d'énergie est choisi quand les n atomes *neutres* sont loins les uns des autres; ainsi l'énergie d'atomisation E_n^0 est facilement reliée à l'énergie absolue \mathcal{E}_n^0 :

$$\begin{aligned} E_n^0 &= \mathcal{E}_{\text{abs.}}(nA) - \mathcal{E}_{\text{abs.}}(A_n) \\ &= 0 - \mathcal{E}_n^0 \end{aligned}$$

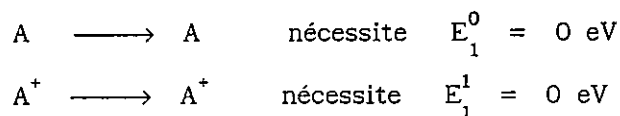
Soit :

$$E_n^0 = - \mathcal{E}_n^0$$

L'une est l'opposée de l'autre; il est courant de rencontrer des auteurs qui parlent de l'énergie absolue d'un agrégat et non de son énergie d'atomisation.

Toutefois un tel choix de référence d'énergie n'est pas possible en ce qui concerne les agrégats hétérogènes; il n'est alors pas possible de prendre comme zéro d'énergie l'état de l'atome neutre puisqu'on a le choix entre plusieurs constituants neutres.

Concernant les agrégats ionisés, ce choix d'origine n'est pas acceptable; pour s'en convaincre il suffit de se rendre compte que l'énergie d'atomisation de l'atome A et de l'ion A^+ sont nulles :



Pourtant l'énergie absolue de ces deux corpuscules diffèrent du potentiel

d'ionisation atomique.

Le choix de référence s'impose dans ces deux cas : le zéro d'énergie sera l'état défini par les n ions et les n électrons loins les uns des autres.

Ces problèmes de choix d'origine en énergie, d'énergie absolue comparée à l'énergie d'atomisation sont discutés maintenant au paragraphe B. Une solution simple pour ne pas faire d'erreur est de raisonner sur des cycles thermodynamique; ceux-ci mettent en jeu des chaleurs de réactions " ΔH " qui sont obtenues à partir de différences entre énergies absolues; ces chaleurs de réactions ne dépendent donc pas du choix d'origine en énergie.

B- Energie absolue d'un agrégat A_n^{Z+} :

1°)- Le modèle de Hückel :

Pour tenir compte de la structure géométrique des agrégats, le modèle de Hückel est le plus simple à mettre en oeuvre [5].

a)- Présentation du modèle :

L'agrégat A_n est modélisé à priori par la réunion de n sites distincts recevant tous un état monoélectronique $|i\rangle$; les sites peuvent être liés ou non entre eux; la matrice $H = (H_{ij})$ représentant l'énergie de ce système comporte n lignes et n colonnes et l'élément H_{ij} vaut :

$$\begin{aligned} H_{ij} &= -\beta && \text{si } i \neq j \text{ et si l'atome } i \text{ est lié à } j \\ H_{ii} &= \alpha && \text{si } i = j \\ H_{ij} &= 0 && \text{si } i \neq j \text{ et si l'atome } i \text{ n'est pas lié à } j \end{aligned}$$

avec α et $\beta > 0$

Cette matrice est ensuite diagonalisée fournissant la suite strictement croissante des n valeurs propres ε_i :

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_p$$

L'énergie de l'agrégat, que nous notons $\mathcal{E}_{\text{abs.}}$ dans cette géométrie vaut alors :

$$\mathcal{E}_{\text{abs.}} = \sum_{i=1}^{i=p} n_i \varepsilon_i$$

avec n_i nombre d'occupation de l'état i égal à deux fois la dégénérescence de l'état

ε_i énergie de l'état i

La conservation du nombre d'électrons fournit :

$$\sum_{i=1}^{i=p} n_i = n \quad \text{pour un agrégat neutre}$$

$$n-1 \quad \text{pour un agrégat simplement chargé}$$

Il suffit de diagonaliser toutes les matrices possibles et de calculer l'énergie de cette configuration à l'aide de la formule ci-dessus; la plus petite énergie obtenue fournira l'énergie de l'état fondamental ainsi que sa géométrie.

Les paramètres α et β sont ajustés sur l'expérience; la valeur de α est l'énergie du monomère seul car $H = (\alpha)$ pour le monomère. Cette énergie représente l'origine en énergie et peut sans inconvénient être prise nulle pour un agrégat neutre et homogène.

Physiquement α représente l'énergie de l'état propre d'un atome isolé avec un électron de valence $\alpha = \langle i | H | i \rangle$; β est l'intégrale de transfert responsable de la liaison chimique entre l'atome i et l'atome j : $-\beta = \langle i | H | j \rangle$.

Le paramètre β est issu de mesures précises sur le dimère pour lequel il n'y a qu'une géométrie et qu'une matrice possible :

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & -\beta \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Cette matrice possède deux valeurs propres :

$$\varepsilon_1 = \alpha - \beta$$

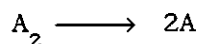
$$\varepsilon_2 = \alpha + \beta$$

Soit une énergie absolue du dimère neutre :

$$\varepsilon_2^0 = 2(\alpha - \beta)$$

$$= 2\alpha - 2\beta$$

L'énergie de cohésion du dimère E_2^0 est l'énergie de la réaction :



$$\text{Soit : } E_2^0 = \mathcal{E}_{\text{abs.}}(2A) - \mathcal{E}_{\text{abs.}}(A_2)$$

$$= 2\alpha - (2\alpha - 2\beta) = \boxed{2\beta = E_2^0}$$

2β est l'énergie de cohésion du dimère; cela conduit $\beta = 0.38$ eV pour le sodium et $\beta = 0.27$ eV pour le potassium.

Pour le trimère le calcul se mène analytiquement; la matrice représentant le trimère possède deux valeurs propres :

$$\varepsilon_1 = \alpha - 2\beta \quad \text{dégénérescence } d_1 = 1$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + \beta \quad \text{dégénérescence } d_2 = 2$$

Soit une énergie absolue :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_3^0 &= 2(\alpha - 2\beta) + (\alpha + \beta) \\ &= 3\alpha - 3\beta = 3\alpha - E_3^0 \end{aligned}$$

L'énergie d'atomisation du trimère est alors dans ce modèle :

$$\boxed{E_3^0 = 3\beta}$$

Le triangle équilatéral est la géométrie prévue par le modèle de Hückel; cependant, après un effet Jahn-Teller, la géométrie d'énergie la plus basse est un triangle isocèle. Ce phénomène purement quantique est responsable entre autre de la pseudo-rotation qui a fait l'objet de nombreux travaux [6].

On constate sur ces deux exemples que l'énergie absolue de l'agrégat de taille n se met sous la forme :

$$\mathcal{E}_n^0 = n\alpha - E_n^0$$

Cela est général pour tous les agrégats.

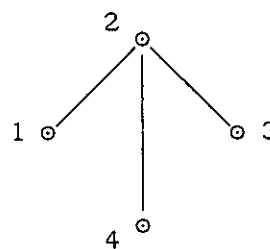
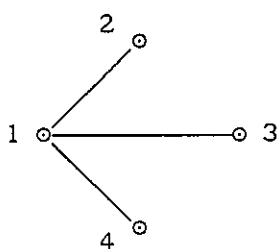
Le nombre de matrices à diagonaliser devient rapidement gigantesque;

estimons à priori le nombre de matrices à traiter pour un agrégat de taille n ; chacune d'elle comporte n^2 éléments auxquels sont retirés les n éléments de la diagonale qui prennent tous la valeurs α , soit $n^2 - n$ éléments distincts; la matrice est symétrique, il faut donc diviser ce nombre obtenu par 2, soit $(n^2 - n)/2 = n(n-1)/2$; nous disposons de deux valeurs possibles pour ces $n(n-1)/2$ éléments, 0 ou $-\beta$; à priori, il y a donc $2^{n(n-1)/2}$ matrices distinctes. Par exemple, pour $n = 10$, il faudrait diagonaliser environ $3,5 \cdot 10^{13}$ matrices 10 par 10 soit 112 000 années de calculs à raison de dix matrices par seconde.

Heureusement, il est possible de diminuer considérablement le nombre de matrices à tester en tenant compte de quelques réalités physiques simples.

Beaucoup de matrices sont équivalentes entre elles, l'une étant obtenue à partir de l'autre par permutation de deux atomes ou de manière équivalente par renumérotation des constituants; un exemple simple dans le cas $n = 4$ permet de comprendre tout de suite le phénomène :

Géométrie:



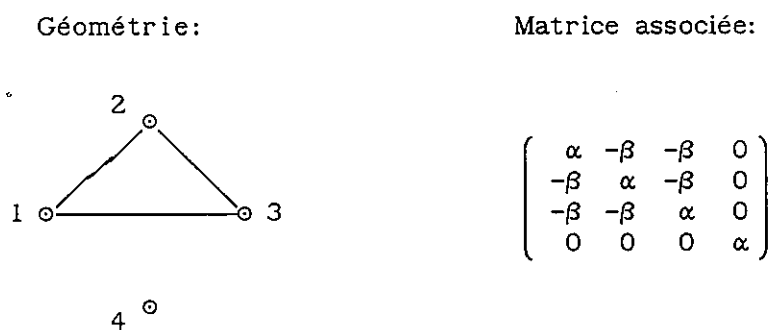
Matrices associées :

$$\begin{pmatrix} \alpha & -\beta & -\beta & -\beta \\ -\beta & \alpha & 0 & 0 \\ -\beta & 0 & \alpha & 0 \\ -\beta & 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha & -\beta & 0 & 0 \\ -\beta & \alpha & -\beta & -\beta \\ 0 & -\beta & \alpha & 0 \\ 0 & -\beta & 0 & \alpha \end{pmatrix}$$

Bien que les deux matrices soient distinctes elles correspondent à des géométries d'agrégat identiques. On vérifie qu'on obtient une matrice en permutant dans l'autre les lignes et les colonnes 1 et 2, ce qui revient à échanger les atomes 1 et 2 dans la numérotation.

D'autre part, tous les atomes d'un agrégat à n constituants doivent être liés entre eux. Sont exclues par exemple les géométries et les matrices du type :



La matrice ne doit pas pouvoir se mettre sous forme de matrice diagonale par blocs (aux permutations de numérotation près).

Enfin les configurations à géométrie "tendue" sont éliminées. Les calculs de Hückel fournissent de bons résultats à condition que la réalité physique comprise dans les deux paramètres α et β ne soient pas exclues; ceux-ci sont ajustés sur des expériences sur le dimère dans lequel la liaison possède une certaine longueur que nous noterons l ; ainsi, dans un agrégat, s'il y a liaison entre les atomes i et j il est nécessaire qu'ils soient situés à la distance l l'un de l'autre pour justifier de l'emploi des paramètres α et β qui sont intrinsèquement associés à cette liaison. De plus, α contient une certaine information sur le rayon des atomes entrant en jeu dans la liaison par l'intermédiaire de l'énergie électrostatique du cœur ionique; appelons r_0 le rayon ionique, on a alors $r_0 = l/2$. Si on repère l'atome numéro i par le

vecteur \vec{r}_1 , il faut remplir les conditions :

$$\| \vec{r}_1 - \vec{r}_j \| = 2 r_0 = \ell \quad \text{si} \quad H_{ij} = -\beta \quad (\text{liaison})$$

$$\| \vec{r}_1 - \vec{r}_j \| > 2 r_0 \quad \text{si} \quad H_{ij} = 0 \quad (\text{pas de liaison})$$

Les géométries qui ne remplissent pas ces conditions contraignent certaines liaisons en les étirant ou en les comprimant de telle manière que les paramètres α et β ne remplissent plus leur rôle de paramètres qui contiennent la physique. Pour presque toutes les géométries il n'est pas possible de satisfaire à toutes les conditions en même temps; l'égalité $\| \vec{r}_1 - \vec{r}_j \| = 2 r_0$ est particulièrement contraignante, aussi ne demandera-t-on qu'une égalité approchée dans cette première équation; de toutes manières, il est possible d'exclure certaines géométries qui ne peuvent remplir simultanément le faisceau d'équations.

C'est pourquoi il est possible de réduire considérablement le nombre de configurations à étudier au détriment de leur identification complète; les trois conditions à satisfaire sont :

- Géométries non équivalentes
- Géométries non dissociées
- Géométries non "tendues"

Le calcul de l'agrégat à 10 constituants devient possible puisque le nombre de géométries à tester passe de $3.5 \cdot 10^{13}$ à $1.1 \cdot 10^6$ seulement, soit 1 jour et 7 heures de calculs dans les mêmes hypothèses.

b)- Résultats :

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux ci-dessous où les énergies sont données en eV.

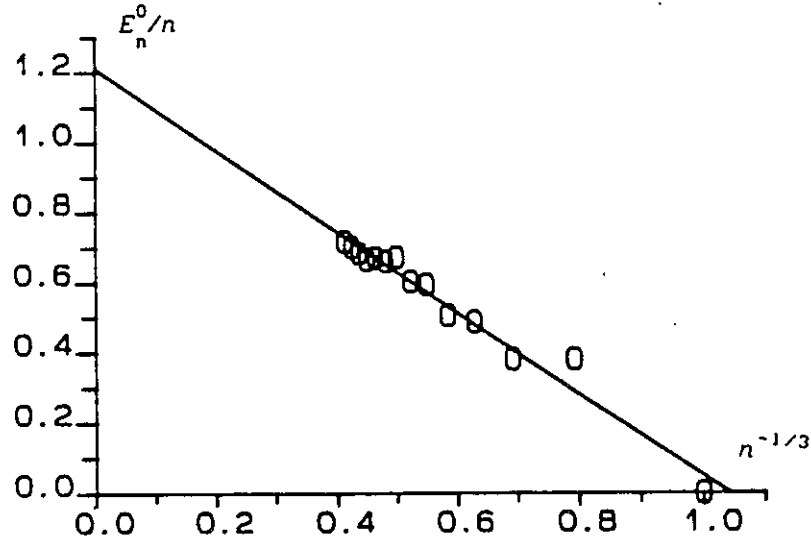
Pour le sodium :

n	E_n^0	E_n^0/n	D_n^0	E_n^+	E_n^+/n	D_n^+
1	0	0	/	0	0	/
2	0.760	0.380	0.760	0.87	0.435	0.87
3	1.140	0.380	0.380	2.25	0.750	1.38
4	1.947	0.487	0.807	2.83	0.7075	0.58
5	2.525	0.505	0.578	3.75	0.750	0.92
6	3.561	0.594	1.036	4.51	0.751	0.76
7	4.220	0.603	0.659	5.65	0.807	1.14
8	5.381	0.673	1.161	6.41	0.801	0.76
9	5.945	0.661	0.564	7.72	0.858	1.31
10	6.710	0.671	0.765	8.30	0.830	0.58
11	7.311	0.665	0.6015	9.13	0.830	0.83
12	8.241	0.6845	0.903	9.70	0.808	0.57
13	9.120	0.7015	0.906	10.69	0.822	0.99
14	10.03	0.717	0.917	11.43	0.816	0.74

Pour le potassium :

n	E_n^0	E_n^0/n	D_n^0	E_n^+	E_n^+/n	D_n^+
1	0	0	/	0	0	/
2	0.540	0.270	0.540	0.69	0.345	0.69
3	0.810	0.270	0.273	1.71	0.570	1.02
4	1.383	0.346	0.573	2.13	0.533	0.42
5	1.794	0.359	0.411	2.84	0.568	0.71
6	2.530	0.522	1.147	3.36	0.560	0.52
7	2.998	0.428	0.468	4.18	0.597	0.82
8	3.823	0.478	0.825	4.72	0.590	0.54
9	4.224	0.469	0.401	5.67	0.630	0.95
10	4.767	0.477	0.543	6.02	0.602	0.35
11	5.195	0.472	0.428	6.67	0.606	0.65
12	5.836	0.486	0.641	7.09	0.591	0.42
13	6.480	0.498	0.644	7.65	0.588	0.56
14	7.132	0.509	0.652	8.22	0.587	0.57

Traçons sur un schéma les énergies d'atomisation par atome données par le modèle de Hückel en fonction de $n^{-1/3}$ afin d'en déduire les paramètres a_v et a_s issus d'un ajustage par une formule type goutte liquide :



○ Energies d'atomisation par atome E_n^0/n en fonction de $n^{-1/3}$ données par le modèle de Hückel dans le cas d'agrégats de sodium.

— Meilleure droite $E_n^0/n = a_v - a_s n^{-1/3}$

Les ajustages fournissent les valeurs des paramètres a_v et a_s ainsi que le coefficient de corrélation qui est une estimation de l'erreur sur ces paramètres. Elles sont comparées aux valeurs expérimentales données en eV dans le tableau ci-dessous :

	a_v		a_s	
	agrégat	Hückel	agrégat	Hückel
Na	1.12 ± 0.08	1.21 ± 0.04	1.02 ± 0.15	1.16 ± 0.05
K	0.94 ± 0.02	0.86 ± 0.03	0.98 ± 0.06	0.82 ± 0.03

Si les valeurs expérimentales pour le sodium sont inférieures à celles données par le modèle de Hückel, l'inverse prévaut pour le potassium ce qui montre la limitation de ces calculs. Cependant, l'accord global est remarquable et les tendances respectées (a_v et a_s du sodium supérieurs à leur homologues pour le potassium).

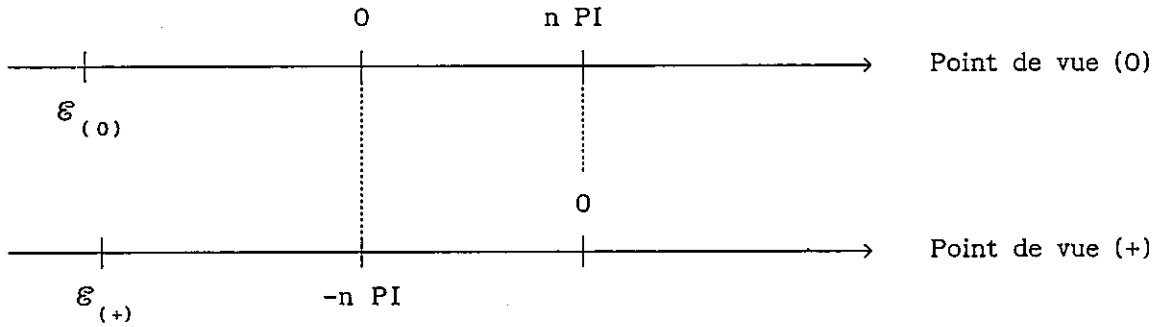
c)- Problème de l'origine en énergie :

Revenons sur le problème délicat de l'origine en énergie; il est maintenant clair qu'il est légitime d'adopter la valeur $\alpha = 0$ dans le cas d'agrégat *neutres* et *homogènes*. Dans tous les autres cas, il faut faire un autre choix de zéro d'énergie.

Considérons par exemple les calculs des énergies absolues des agrégats neutre et simplement chargé A_n et A_n^+ ; pour cela, il est obligatoire d'adopter une origine en énergie commune aux deux agrégats : appelons (+) le point de vue qui prend pour origine les ions dissociés et l'autre point de vue, noté (0), est celui dans lequel les énergies ont pour zéro les n atomes neutres dissociés.

La référence (+) est adaptée au calcul des énergies d'agrégats mono-valent comme les alcalins; les coeurs ioniques sont très faiblement affectés par le départ de l'électron de valence, leur énergie ne varie pas.

L'équivalence entre les deux points de vue se conçoit si l'on mène le calcul des énergies absolues $\mathcal{E}_{(+)}$ et $\mathcal{E}_{(0)}$ de l'agrégat neutre A_n dans chaque choix de référence; la différence d'origine se traduit par un décalage global de $\mathcal{E}_{(+)}$ par rapport à $\mathcal{E}_{(0)}$ de n fois le Potentiel d'Ionisation (PI) de l'atome; le schéma qui suit représente clairement les divers choix de zéro adoptés :



Soit :

$$\varepsilon_{(+)} = \varepsilon_{(0)} + n \text{ PI}$$

Ecrivons maintenant les matrices associées à cet agrégat dans chaque origine; elles seront noté $H_{(0)}$ et $H_{(+)}$ d'une manière évidente :

$$H_{(0)} = \begin{pmatrix} \alpha & -\beta \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix}$$

α est l'énergie du monomère dans (0), l'énergie α' du monomère (+) est :

$$\alpha' = \alpha + \text{PI}$$

Cela nous permet d'écrire la matrice $H_{(+)}$:

$$H_{(+)} = \begin{pmatrix} \alpha' & -\beta \\ -\beta & \alpha' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha + \text{PI} & -\beta \\ -\beta & \alpha + \text{PI} \end{pmatrix} = H_{(0)} + \text{PI} \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$$

Appelons : ε_i les valeurs propres de $H_{(0)}$

λ_i les valeurs propres de $H_{(+)}$

Les relations entre ε_i et λ_i sont :

$$\lambda_i = \varepsilon_i + \text{PI} \quad \text{puisque} \quad H_{(+)} = H_{(0)} + \text{PI Id}$$

Les énergies $\mathcal{E}_{(0)}$ et $\mathcal{E}_{(+)}$ sont données par les formules :

$$\mathcal{E}_{(0)} = \sum_I n_I \varepsilon_I \quad \text{avec} \quad \sum_I n_I = n$$

$$\mathcal{E}_{(+)} = \sum_I n_I \lambda_I \quad \text{avec} \quad \sum_I n_I = n$$

D'où on tire la relation entre $\mathcal{E}_{(+)}$ et $\mathcal{E}_{(0)}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{(+)} &= \sum_I n_I \lambda_I = \sum_I n_I \varepsilon_I + \sum_I n_I \text{PI} \\ &= \mathcal{E}_{(0)} + n \text{PI} \end{aligned}$$

$$\mathcal{E}_{(+)} = \mathcal{E}_{(0)} + n \text{PI}$$

Cette relation est celle qui relie les deux énergies $\mathcal{E}_{(+)}$ et $\mathcal{E}_{(0)}$ et qui a été établie à priori.

Considérons maintenant la matrice associée à l'agrégat ionisé A_n^+ ; c'est la même matrice que celle représentant $H_{(+)}$ mais le nombre d'électrons est diminué de une unité; l'énergie de cet ion $\mathcal{E}'_{(+)}$ ne peut être calculée que dans le point de vue (+) et vaut alors :

$$\mathcal{E}'_{(+)} = \sum_I n_I \lambda_I \quad \text{avec} \quad \sum_I n_I = n - 1$$

Appelons maintenant λ_k la plus petite valeur propre dont l'état n'est pas entièrement rempli; c'est aussi la dernière valeur propre qui apparaît dans la somme ci-dessus; cela nous permet de rajouter formellement un électron d'énergie λ_k dans la somme et de lui ôter ensuite λ_k pour écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}'_{(+)} &= \sum_I n_I \lambda_I \quad \text{avec} \quad \sum_I n_I = n-1 \\ &= \sum_I n_I \lambda_I - \lambda_k \quad \text{avec} \quad \sum_I n_I = n \end{aligned}$$

La nouvelle somme à n électrons est identifiée et vaut exactement

l'énergie $\mathcal{E}_{(+)}$ de l'agrégat neutre A_n dans la référence (+), soit :

$$\mathcal{E}'_{(+)} = \mathcal{E}_{(+)} - \lambda_k$$

La valeur propre λ_k est reliée à ε_k et au potentiel d'ionisation de l'atome par la formule :

$$\lambda_k = \varepsilon_k + PI$$

ε_k est la dernière valeur propre atteinte par un électron dans l'agrégat neutre A_n considéré dans le point de vue (0); elle est négative et *c'est donc l'inverse du potentiel d'ionisation de l'agrégat A_n* ; cette énergie avait été notée ε_{do} dans le paragraphe III, énergie du dernier état mono-électronique occupé. Ceci donne :

$$\lambda_k = -PI(A_n) + PI$$

Au total, les énergies absolues des deux agrégats neutres et ionisé à n atomes dans le point de vue (+) sont reliées par :

$$\mathcal{E}'_{(+)} = \mathcal{E}_{(+)} - PI(A) + PI(A_n)$$

Soit, en retranchant $n PI(A)$ à chaque membre :

$$\mathcal{E}'_{(0)} = \mathcal{E}_{(0)} - PI(A) + PI(A_n)$$

Enfin, l'énergie d'atomisation E_n^Z est l'opposée de l'énergie absolue dans le point de vue (0), soit :

$$E_n^+ = -\mathcal{E}'_{(0)} \quad \text{et} \quad E_n^0 = -\mathcal{E}_{(0)}$$

Qui donne lieu à la relation :

$$E_n^0 = E_n^+ - PI(A) + PI(A_n)$$

que nous avons déjà rencontré et qu'il est facile de retrouver en construisant un cycle thermodynamique; nous venons de voir comment il était possible de traiter les agrégats ionisés dans le même formalisme que les neutres en adoptant la bonne origine en énergie.

L'interprétation physique qui est faite de ces relations rejoint

l'interprétation de la relation entre les énergies d'atomisation des agrégats neutres et simplement ionisés. L'énergie nécessaire pour localiser sur un ion une charge initialement répartie sur la totalité de l'agrégat est l'énergie de solvation de la charge qu'il faut fournir en supplément pour atomiser un cet agrégat ionisé. L'énergie de solvation peut être exprimée en fonction des potentiels d'ionisation et vaut :

$$E_{\text{sol}} = \text{PI}(A) - \text{PI}(A_n)$$

Dans le point de vue (+) écrivons la matrice $H'_{(+)}$ de l'agrégat A_n^+ :

$$H'_{(+)} = \begin{pmatrix} \alpha + \text{PI} - \frac{\text{PI}(A_n)}{n-1} & & & & -\beta \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ -\beta & & & & \alpha + \text{PI} - \frac{\text{PI}(A_n)}{n-1} \end{pmatrix}$$

Dont les valeurs propres μ_k sont reliées aux λ_k par la formule :

$$\mu_k = \lambda_k - \frac{\text{PI}(A_n)}{n-1}$$

L'énergie de A_n^+ vaut bien :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}'_{(+)} &= \sum_1 n_1 \mu_1 && \text{avec} && \sum_1 n_1 = n - 1 \\ &= \sum_1 n_1 \left[\lambda_1 - \frac{\text{PI}(A_n)}{n-1} \right] \\ &= \sum_1 n_1 \lambda_1 - \text{PI}(A_n) \\ \mathcal{E}'_{(+)} &= \mathcal{E}_{(+)} - \text{PI}(A) + \text{PI}(A_n) \end{aligned}$$

Cette forme de la matrice $H'_{(+)}$ illustre la délocalisation de la charge sur la totalité des n coeurs ioniques représentés par un terme supplémentaire $\text{PI}(A_n)/n-1$ sur chaque case de la diagonale.

2°)- Le modèle de Hubbard :

Ce modèle cherche à faire un traitement plus complet du caractère

quantique des électrons de valence en reprenant toutefois des idées du modèle de Hückel [7]. Il a été développé afin de rendre compte de propriétés magnétiques de certains matériaux et propose une vision plus réaliste du hamiltonien du système constitué par les n électrons de valences et les n ions qui est traité plus finement; toutefois, le modèle de Hubbard est un modèle de Hückel amélioré.

Le Hamiltonien du système est écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}$$

$$\text{avec :} \quad T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2 m_e} \quad T_n = \sum_i \frac{P_i^2}{2 M_n}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{\|r_i - r_j\|} \quad V_{en} = \sum_{i,j} \frac{e^2}{\|r_i - R_j\|} \quad V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{\|R_i - R_j\|}$$

Ce Hamiltonien est développé sur une base d'états électroniques caractérisés par le nombre d'occupation sur chaque ion ou site; le site i peut porter jusqu'à deux électrons, soit quatre états en comptant les spins :

$$\begin{array}{ll} |p_i\rangle = |0\rangle & \text{aucun électron sur le site } i \\ & |+\rangle \text{ ou } |-\rangle & 1 \text{ électron sur le site } i \\ & |+ -\rangle & 2 \text{ électrons sur le site } i \end{array}$$

L'état des n électrons est la donnée des n états de chaque site i :

$$|p_1 \dots p_n\rangle = |p_1\rangle \otimes |p_2\rangle \otimes \dots \otimes |p_n\rangle$$

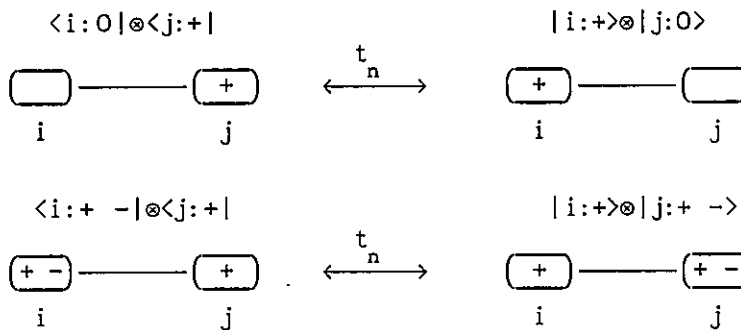
La matrice représentant le Hamiltonien H dans cette base possède 4^n lignes et 4^n colonnes soit 16^n éléments dont la plupart sont nuls; la distinction est faite entre les éléments diagonaux et les éléments non-diagonaux dont la dépendance éventuelle suivant la taille n se traduit par l'indice n .

◦ Echange :

L'échange d'électrons entre deux sites conduit à la liaison entre ces sites; le paramètre résultant est l'analogue du β du modèle de Hückel. C'est un élément purement non-diagonal :

$$\langle i:0 | \otimes \langle j:+ | V_{ne} | i:+ \rangle \otimes | j:0 \rangle = t_n = -\beta$$

$$\langle i:+ - | \otimes \langle j:+ | V_{ne} | i:+ \rangle \otimes | j:+ - \rangle = t_n = -\beta$$



Cette énergie d'échange varie exponentiellement avec la distance d_n entre les sites; cela nous amène à écrire la formule suivante :

$$t_n = t_0 \exp(-p d_n)$$

◦ Energie coulombienne :

Il y en a de deux types et sont des éléments diagonaux; la première est l'analogue du paramètre α du modèle de Hückel; elle représente l'énergie propre d'un état à un électron :

$$\begin{aligned} & \langle + | T_e + T_n + V_{nn} + V_{ee} | + \rangle \\ & = \langle - | T_e + T_n + V_{nn} + V_{ee} | - \rangle = E_0 \quad \text{ne dépend pas de } n \end{aligned}$$

◦ Répulsion entre électrons :

Le donne lieu à un terme diagonal. Deux électrons sur le même site se repoussent donnant lieu à l'énergie de corrélation :

$$\langle + - | T_e + T_n + V_{nn} + V_{ee} | + - \rangle = U_n$$

physiquement : $U_n \gg E_0$

L'énergie U_n dépend exponentiellement de la distance entre sites d_n de même que l'énergie d'échange t_n ; posons alors :

$$U_n = U_0 \exp(-q d_n)$$

◦ Répulsion entre plus proches voisins :

Deux sites ont une tendance naturelle à se repousser ou à s'attirer s'ils possèdent des charges ; lorsque il n'y a pas d'électrons la charge est celle du site (+e) ou lorsque il y a deux électrons sur le site la charge est négative (-e); cela conduit à des termes diagonaux :

$$\begin{aligned} \langle + - | V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} | 0 \rangle &= -R_n \\ \langle + - | V_{nn} | - + \rangle &= R_n \end{aligned}$$

Les termes diagonaux favorisent les états localisés; s'il n'y avait qu'eux, les états propres seraient des états caractérisés par la donnée des nombres d'occupations sur chaque site sur lesquels nous avons développé le Hamiltonien : $|p_1 \dots p_n \rangle = |p_1 \rangle \otimes |p_2 \rangle \otimes \dots \otimes |p_n \rangle$.

Les termes non-diagonaux favorisent eux la délocalisation totale des électrons de valence par formation d'une bande d'états propres qui sont alors les fonctions de Bloch, fonctions d'ondes les plus délocalisées possibles.

La compétition entre les deux conduit à des états propres "mélanges" d'états localisés ou non suivant l'importance des paramètre t, U et R .

La matrice représentant H n'est pas explicitement écrite ni diagonalisée; le cas du dimère demande déjà le travail sur une matrice 4×4 . L'énergie \mathcal{E}_n^0 de l'agrégat neutre est donnée par :

$$\mathcal{E}_n^0 = \alpha t_n - \beta U_n + \frac{1}{\gamma} \frac{U_n^2}{t_n} - \frac{1}{2} N_n R_n \quad (1)$$

Avec N_n = nombre de plus proches voisins

$$\alpha_n \approx \frac{\sqrt{3}}{2} N_n^{1/2}$$

$$\beta_n \approx \frac{1}{4}$$

$$\gamma_n \approx 32 \sqrt{3} N_n^{1/2}$$

Les paramètres α_n , β_n et γ_n proviennent de calculs numériques menés sur les premières masses ($n = 1$ à 9).

L'énergie de corrélation est par définition le terme quadratique en U_n

$$E_{\text{corr.}} = \frac{1}{\gamma_n} \frac{U_n^2}{t_n}$$

Le développement type modèle de la goutte liquide peut être obtenu à partir de cette formule. En utilisant les valeurs expérimentales des paramètres a_v et a_s que nous avons obtenues, ce calcul permet d'accéder aux valeurs des paramètres t_n et U_n rendant quantitatif la proportion de la corrélation $E_{\text{corr.}}$ par rapport à l'échange t_n dans les agrégats d'alcalins :

$$t_n = t_\infty \left(\frac{N_\infty}{N_n} \right)^{\frac{1}{2} \left(\frac{q}{p} - 1 \right)}$$

avec : $t_\infty = 0.55$ eV

$$q/p \approx 4.7$$

$$N_\infty = 12$$

L'énergie U_n ne dépend que très peu de n :

$$U_n = U_\infty = 0.60$$
 eV

Ces constatations permettent de négliger l'énergie de corrélation $E_{\text{corr.}}$ par rapport à l'énergie d'échange $\alpha_n t_n$ dans la formule (1).

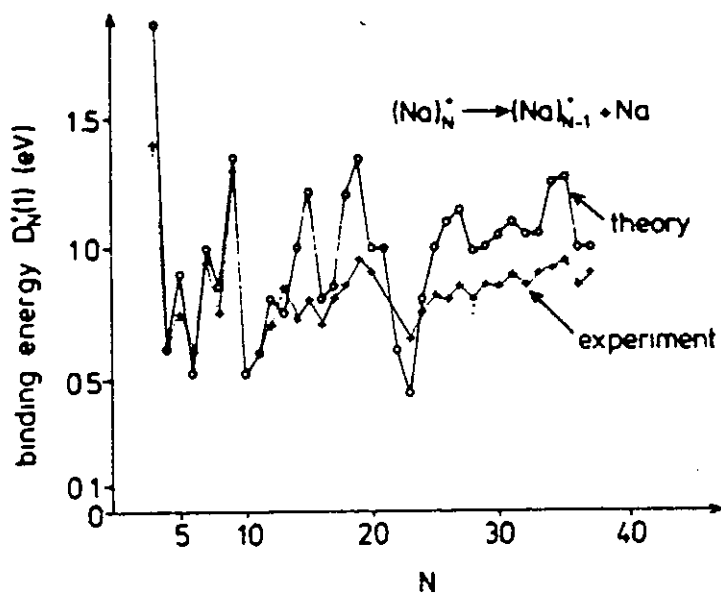
Cela marque un progrès par rapport au modèle de Hückel qui cache complètement ces effets dans les paramètres α et β eux-mêmes issus des

mesures.

3°)- Le modèle du jellium :

L'hypothèse principale de l'approximation du jellium est de négliger la structure géométrique de l'agrégat contrairement aux modèles précédents. Cependant, ce modèle permet de calculer les quantités physiques attachées aux électrons et à la liaison métallique des agrégats d'alcalins jusqu'à des tailles plus élevées; il donne entre autres les valeurs des énergies de dissociation D_n^+ ainsi que les énergies d'atomisation E_n^+ .

La figure ci-dessous regroupe les valeurs des ces énergies de dissociation calculées par W. Ekardt [8] :



Energies de dissociation des agrégats de sodium.

Ces données permettent d'accéder aux paramètres a_v et a_s issus d'un ajustage par la formule :

$$E_n^0 = a_v n - a_s n^{2/3}$$

avec :

$$\begin{array}{ll} a_v = 2.08 \text{ eV} & (\text{sodium}) \quad 2.07 \text{ eV} \quad (\text{potassium}) \\ a_s = 0.56 \text{ eV} & (\text{sodium}) \quad 0.54 \text{ eV} \quad (\text{potassium}) \end{array}$$

Ils sont en désaccord avec les données expérimentales recueillies.

4°)- Modèle de la goutte liquide :

a)- Présentation du modèle :

Ce modèle macroscopique exprime que l'énergie d'atomisation est proportionnelle au nombre de constituants correction faite des constituants en surface qui sont moins liés que leur homologues de volume. Elle est la somme de deux termes dits de volume et de surface, le premier est positif et le second apporte une correction négative responsable de la tension de surface.

$$E_n^0 = a_v n - a_s n^{2/3}$$

Il donne une interprétation macroscopique des coefficients a_v et a_s .

Avec notre convention d'énergie nulle pour les atomes neutres, l'énergie absolue d'un agrégat neutre homogène de n atomes vaut :

$$\mathcal{E}_n^0 = - a_v n + a_s n^{2/3}$$

Ce modèle permet de prédire une forme sphérique aux agrégats labiles; chaque système cherche naturellement à minimiser son énergie (libre) \mathcal{E} analogue à ce qui est noté ici \mathcal{E}_n^0 ; hors, la sphère est le volume qui minimise sa surface pour un volume donné; un liquide aura donc tendance pour minimiser son énergie \mathcal{E}_n^0 à construire le moins de surface possible car cela lui coûte de l'énergie : la sphère est la solution mathématique à son problème.

Cette formule rudimentaire est difficilement concevable pour des petits agrégats tels que le trimère. Toutefois, c'est elle qui donne le comportement le plus simple aux grands nombres de constituants, la manière avec laquelle se fait la tendance vers le solide et c'est pourquoi tous les modèles théoriques cherchent à s'y rattacher.

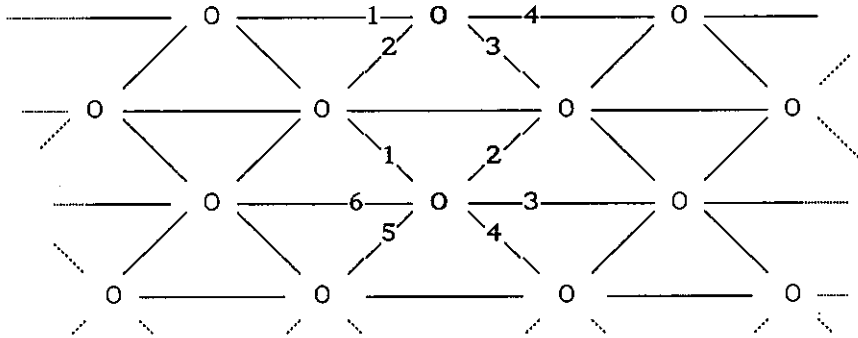
Rappelons :

$$\mathcal{E}_n^0 = -a_v n + a_s n^{2/3}$$

$$\mathcal{E}_n^0/n = -a_v + a_s n^{-1/3}$$

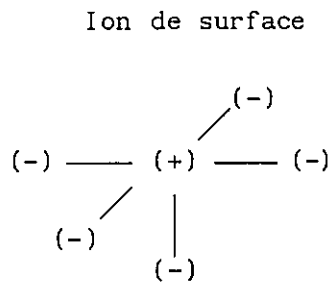
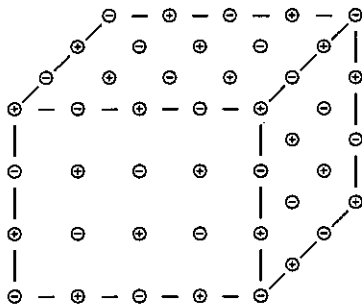
Il est intéressant de discuter les valeurs relatives des paramètres a_v et a_s en fonction de la nature de la liaison dans l'agrégat. a_v est l'énergie de liaison d'un atome à l'intérieur d'un agrégat et a_s est celle d'un atome sur la surface.

Dans le cas de liaisons covalentes le rapport a_s/a_v est exactement égal au rapport du nombre de liaisons et dépend des cas; exemple d'agrégats bi-dimensionnels :

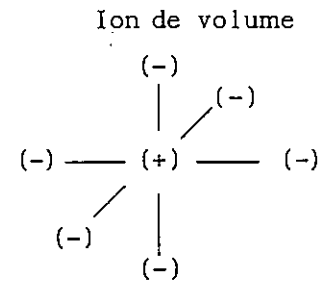


$$\frac{a_s}{a_v} = \frac{4}{6} = 0.667$$

Traitons le cas aussi des agrégats ioniques :



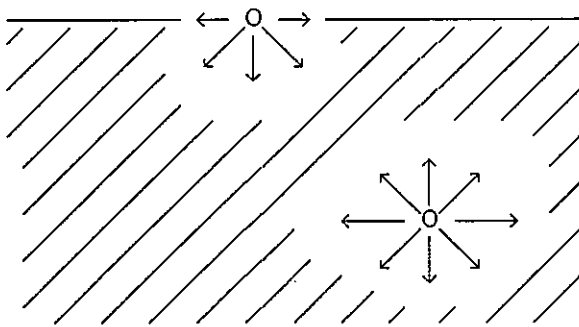
5 liaisons



6 liaisons

$$\frac{a_s}{a_v} = \frac{5}{6} = 0.833$$

Examinons aussi le cas des agrégats Van der Waals neutres pour lesquels la liaison est omni-directionnelle; un atome de surface subit donc deux fois moins de force qu'un atome de volume; le rapport a_s/a_v est égal au rapport des angles solides sous lequel un atome de surface (resp. de volume) voit les autres atomes :

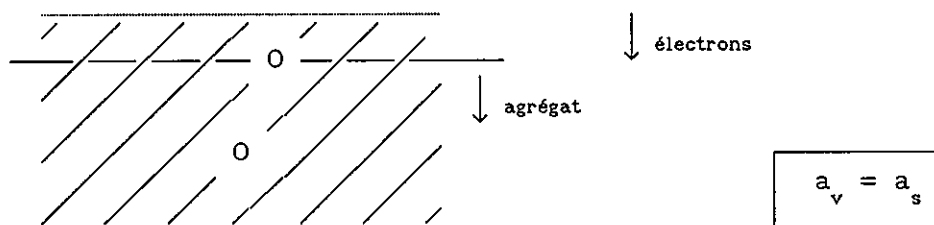


$$\frac{a_s}{a_v} = \frac{2\pi}{4\pi} = 0.5$$

Le cas des agrégats Van der Waals représente le premier cas extrême; il n'est pas possible d'envisager un type de liaison pour laquelle les atomes de surface soient moins liés que les atomes de volume que dans ce cas là; il découle une première inégalité :

$$\frac{a_s}{a_v} \geq 0.5$$

Peut-on interpréter l'égalité $a_s = a_v$ dans les agrégats métalliques ? la réponse se trouve dans la physique de la liaison responsable de la cohésion; la délocalisation du nuage électronique peut se comprendre comme un échange permanent et global de tous les électrons de valence entre les ions; le gaz de Fermi des électrons déborde du puits dans lequel il est emprisonné, ce qui fait qu'aucun ion n'est privilégié dans ce traitement pas même ceux de surface : ils subissent tous la même action liante de la part du nuage, il faut donc fournir la même énergie pour arracher un ion de surface ou un ion de volume. En conséquence $a_s = a_v$ en accord avec nos données expérimentales.



Le cas des agrégats métalliques est le deuxième cas extrême; un atome de surface ne sera jamais plus lié qu'un atome de volume; la deuxième inégalité qui découle de ce raisonnement est :

$$\frac{a_s}{a_v} \leq 1$$

Soit au total :

$$0.5 \leq \frac{a_s}{a_v} \leq 1$$

Le critère $a_v = a_s$ est caractéristique des agrégats métalliques de même que $a_v = 2a_s$ est caractéristique des agrégats Van der Waals neutres.

La dépendance linéaire en n du terme de volume et en $n^{2/3}$ du terme de surface provient simplement du dénombrement des atomes en volume et de ceux en surface.

Rappelons les paramètres issus des régressions linéaires opérées sur les droites expérimentales comparés aux données expérimentales recueillies sur le solide macroscopique :

		a_v				a_s	
		agré	bulk			agré	bulk
Na		1.12	1.13	Na		1.02	0.89
K		0.94	0.94	K		0.98	0.75

L'accord est parfait en ce qui concerne le paramètre a_v , cependant il existe une différence notable dans les valeurs des énergies de surface a_s qui sont dans les deux cas mesurées de 10 à 20 % au dessus de leur valeur équivalente dans le bulk. L'argument qui explique cet écart entre les valeurs de l'énergie de surface du solide et des agrégats est purement géométrique; un raisonnement analogue a été développé dans la partie II quand il s'agissait de comparer les diverses fréquences de plasmons. Le solide possède la symétrie de translation suivant les trois directions de l'espace alors que l'agrégat est sphérique et possède la symétrie du groupe des rotations de l'espace.

Pour rendre quantitatif cette idée, comparons les surfaces d'une sphère et d'un cube possédant le même volume; en effet, la sphère est le volume qui minimise sa surface pour un volume donné, le rapport $S_{\text{cube}}/S_{\text{sphère}}$ sera donc supérieur à 1, nous le noterons ν .

ν représente aussi le rapport des énergies de surface à énergie de volume constante :

$$\nu = \frac{S_{\text{cube}}}{S_{\text{sphère}}} = \frac{a_s^{\text{cube}}}{a_s^{\text{agré.}}}$$

Soit :

$$a_s^{\text{agré.}} = \nu a_s^{\text{bulk}}$$

Calculons maintenant ν :

$$S_{\text{cube}} = 6 a^2$$

avec égalité des volumes:

$$S_{\text{sphère}} = 4\pi R^2$$

$$V_{\text{sphère}} = V_{\text{cube}} = \frac{4}{3}\pi R^3 = a^3$$

Ce qui donne :

$$\nu = 2 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \approx 1.24$$

D'où enfin :

$$a_s^{\text{agr.}} = 1.24 a_s^{\text{bulk}}$$

Les nouvelles valeurs sont :

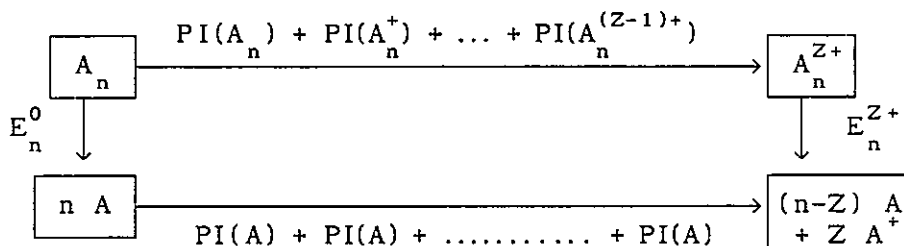
Pour le sodium $a_s^{\text{agr.}} = 1.10 \text{ eV}$ à comparer à 1.02 eV expérimental

Pour le potassium $a_s^{\text{agr.}} = 0.93 \text{ eV}$ à comparer à 0.98 eV expérimental

L'accord entre les deux valeurs des énergies de surface du solide et des agrégats est devenu meilleur et dans ce cadre satisfaisant.

b)- Energie d'atomisation d'un agrégat A_n^{Z+} :

Les énergies d'atomisation des neutres sont reliées à celles des ions par les potentiels d'ionisation. D'après le cycle suivant, on déduit immédiatement l'énergie d'atomisation d'un agrégat Z fois chargé :



D'où est déduit :

$$E_n^Z = E_n^0 + Z PI(A) - \left[PI(A_n) + PI(A_n^+) + \dots + PI(A_n^{(Z-1)+}) \right]$$

$$= E_n^0 + Z PI(A) - \sum_{k=0}^{Z-1} W_n^k$$

Notons à l'aide de l'énergie coulombienne a_c :

$$a_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_s}$$

D'où on tire :

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = a_c n^{-1/3}$$

Nous avons calculé au paragraphe III la somme des potentiels d'ionisation W_n^Z qui est noté PI_n^Z ; rappelons :

$$PI_n^Z = \sum_{k=0}^{Z-1} W_n^k = Z \left(W_\infty - \frac{1}{8} a_c n^{-1/3} \right) + \frac{Z^2}{2} a_c n^{-1/3}$$

Soit au total:

$$E_n^Z = a_v n - a_s n^{2/3} + Z \left[\text{PI}(A) - W_\infty + \frac{1}{8} a_c n^{-1/3} \right] - \frac{Z^2}{2} a_c n^{-1/3}$$

$$E_n^Z = \underbrace{a_v n - a_s n^{2/3}}_{E_n^0} + \underbrace{Z \left[\text{PI}(A) - W_\infty + \frac{1}{8} a_c n^{-1/3} \right]}_{E_{\text{sol}}} - \underbrace{\frac{Z^2}{2} a_c n^{-1/3}}_{E_c}$$

L'énergie d'atomisation de l'agrégat Z fois chargé apparaît comme étant la somme de trois termes dont les origines physiques sont clairement interprétées :

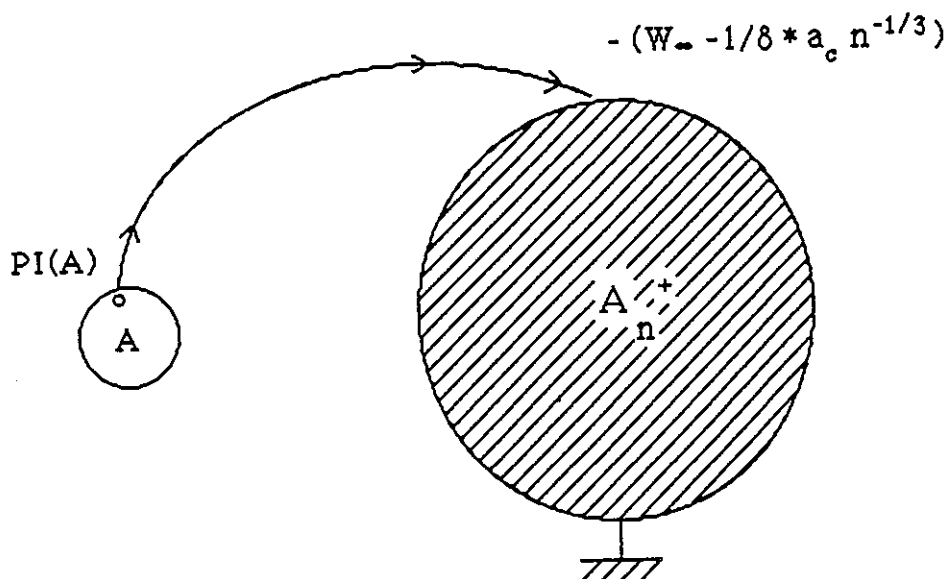
- E_n^0 est l'énergie d'atomisation de l'agrégat neutre à même nombre de constituants.

- E_c apparaît comme l'énergie électrostatique de la répartition uniforme de charges Ze sur la sphère de rayon R . C'est un terme répulsif :

$$E_c = \frac{1}{2} \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 R} = \frac{Z^2}{2} a_c n^{-1/3}$$

- E_{sol} est la différence entre deux énergies, le potentiel d'ionisation d'un agrégat maintenu au potentiel nul noté W_n^{masse} dans la chapitre III sur la multi-ionisation et du potentiel d'ionisation de l'atome; cette énergie est l'énergie de solvatation de la charge e qu'on extrait tout d'abord de l'atome, en fournissant le travail $\text{PI}(A)$, pour la diluer ensuite dans l'agrégat en récupérant l'énergie W_n^{masse} ; notons que la dilution ne met pas en jeu le potentiel d'ionisation de l'agrégat W_n^Z mais le travail d'ionisation d'un agrégat maintenu au potentiel nul; la dilution se fait à potentiel constant et non pas à charge constante:

$$W_n^{\text{masse}} = W_\infty - \frac{1}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = W_\infty - \frac{1}{8} a_c n^{-1/3}$$



Schématisation de l'énergie de solvation de la charge.

Ce point de vue donnera toujours une énergie de solvation de la charge positive ayant un effet stabilisant qui peut être contrarié par l'énergie coulombienne qui elle est négative et qui prive un agrégat très chargé de sa stabilité.

• Il est possible de définir l'énergie coulombienne comme étant la somme de ces deux derniers termes $E_c + E_{sol}$. Elle peut alors être soit positive soit négative; c'est ce point de vue que nous avons adopté dans la discussion du modèle de Hückel dans lequel nous avons appelé énergie coulombienne l'énergie de solvation. Cette même séparation en deux termes linéaire et quadratique en Z qui avait déjà fait l'objet d'une discussion dans le paragraphe III lors de l'étude de la formule classique pour PI_n^Z . Elle vaut alors :

$$\begin{aligned} E_{sol} + E_c &= Z PI(A) - PI_n^Z \\ &= Z PI(A) - \left[Z W_\infty + \frac{Z}{2} \left(Z - \frac{1}{4} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \end{aligned}$$

Alors, ce terme regroupe deux idées physiques distinctes qu'il peut être dommage d'inclure dans un même terme.

Cette énergie peut enfin être vue comme la somme d'un terme de volume, d'un terme de surface et d'un terme coulombien sensible qu'au seul état de charge.

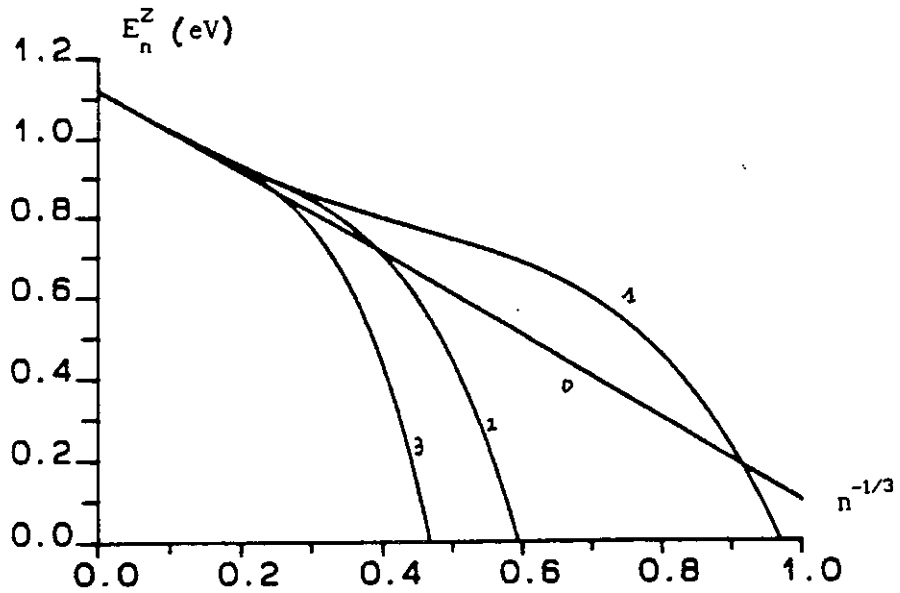
Au total, l'énergie d'atomisation est la somme de ces trois termes qui vont entrer en compétition les uns avec les autres suivant leur ordre de grandeur et leur signe; le tracé des courbes donnant les énergies d'atomisation des neutres et des ions chargés de une à trois fois rend compte de cette compétition; suivent les courbes E_n^Z/n en fonction de $n^{-1/3}$ pour $Z=0,1,2$ et 3 , et dans chaque cas sodium et potassium:

Ces courbes correspondent aux formules numériques ci-dessous :

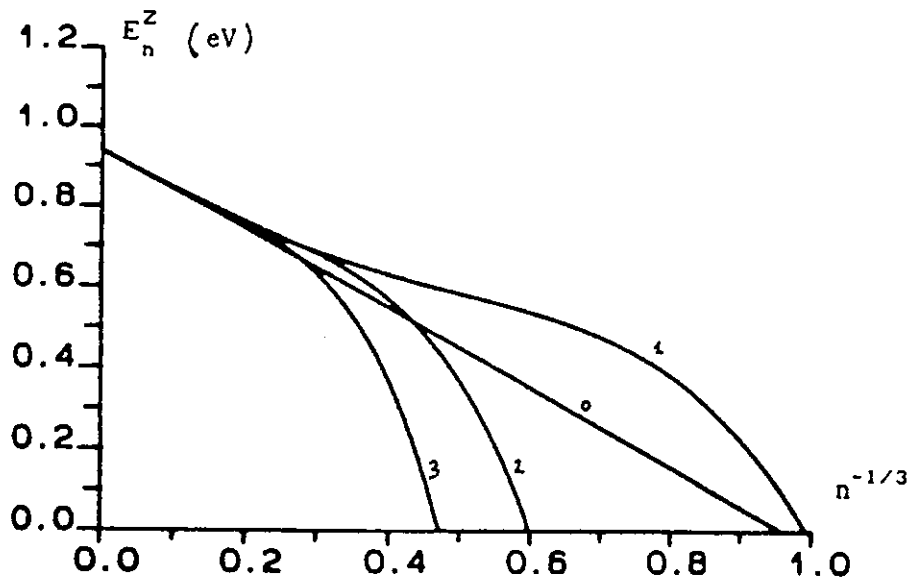
$$\frac{E_n^Z}{n} = a_v - a_s n^{-1/3} + Z [PI(A) - W_\infty] n^{-1} + \left[\frac{Z}{8} - \frac{Z^2}{2} \right] a_c n^{-4/3}$$

avec les valeurs suivantes obtenues d'après nos résultats expérimentaux :

	a_v	a_s	a_c
Na	1.12	1.02	6.955
K	0.94	0.98	5.203



Energies d'atomisation des agrégats Na_n^{Z+} pour $Z = 0, 1, 2$ et 3 .



Energies d'atomisation des agrégats K_n^{Z+} pour $Z = 0, 1, 2$ et 3 .

Toutes les courbes se confondent pour des valeurs de n assez élevées, c'est-à-dire pour $n^{-1/3}$ assez petit cela signifie simplement que l'énergie d'atomisation des gros agrégats ne dépend que très peu de leur état de charge comme pour le solide. Les différences sont notables pour les petits agrégats de taille variant entre l'unité et quelques dizaines.

Dans le cas $Z = 1$ l'énergie de solvation E_{sol} , toujours positive, domine nettement l'énergie coulombienne E_c négative; ainsi, la courbe E_n^+/n se situe-t-elle au-dessus de la droite des neutres E_n^0/n ; les petits ions sont stabilisés par rapport aux neutres de même taille dû à la contribution de l'énergie de solvation de la charge qu'il faudra fournir en supplément pour atomiser un agrégat simplement chargé.

La dépendance en Z^2 de l'énergie coulombienne fait qu'elle domine rapidement l'énergie de solvation dans le cas des agrégats de charge supérieure ou égale à 2; elle va même jusqu'à fournir des valeurs négatives des énergies d'atomisation pour des n assez petits:

- Sodium : $Z=2$ $E_n^{++} < 0$ si $n \leq 4$
 $Z=3$ $E_n^{+++} < 0$ si $n \leq 8$
- Potassium : $Z=2$ $E_n^{++} < 0$ si $n \leq 3$
 $Z=3$ $E_n^{+++} < 0$ si $n \leq 8$

Ces tailles en-dessous desquelles la réaction d'atomisation est exothermique fournit une valeur naïve des tailles en-dessous desquelles l'agrégat est instable; si la réaction est exothermique alors elle est spontanée et l'agrégat ne peut être stable; ainsi:

$$n_c^{++} = 4 \text{ pour le sodium} \quad 3 \text{ pour le potassium}$$

$$n_c^{+++} = 8 \text{ pour sodium et potassium}$$

C- Prédictions théoriques des canaux de fragmentation :

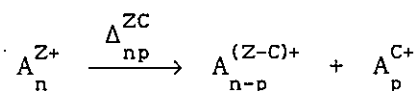
Pour saisir la démarche qui nous occupe, il nous faut résumer les étapes chronologiques qui font se succéder constatations expérimentales, interprétation théorique et prédictions par le modèle ainsi validé.

Les énergies de dissociation D_n^+ , ainsi que les potentiels de première ionisation sont mesurés par le biais de l'évaporation unimoléculaire pour les petites tailles et la photo-évaporation pour les grandes tailles. A l'aide d'un cycle thermodynamique, on en déduit les énergies d'atomisation des ions puis celles des neutres en utilisant les potentiels d'ionisation; cette partie expérimentale relève du paragraphe A.

Le modèle de la goutte liquide (MGL) adapté aux agrégats neutres fournit une formule analytique simple pour les énergies d'atomisation E_n^0 en très bon accord avec les données expérimentales brutes; cela valide le modèle et est fait au chapitre B 4°)-. Le modèle de la goutte liquide métallique interprète correctement l'évolution des potentiels de première, deuxième et troisième ionisation.

Il fournit une formule analytique de l'énergie d'atomisation de l'agrégat A_n^{Z+} et un développement suivant certaines puissances de n ; le MGL parvient donc à dépasser largement les mesures expérimentales faites sur les ions une fois chargés pour prédire l'énergie d'un agrégat de taille n et dans un état de charge Z .

Il est alors possible d'accéder à la chaleur de réaction associées à la fragmentation :



par des différences entre énergies absolues :

$$\begin{aligned}\Delta_{np}^{ZC} &= \mathcal{E}(A_{n-p}^{(Z-C)+}) + \mathcal{E}(A_p^{C+}) - \mathcal{E}(A_n^{Z+}) \\ &= E_n^Z - E_{n-p}^{Z-C} - E_p^C\end{aligned}$$

avec :

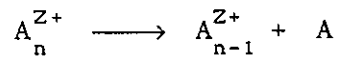
$$E_n^Z = a_v n - a_s n^{2/3} + Z [PI(A) - W_\infty] - \frac{1}{2} \left(Z^2 - \frac{Z}{4} \right) a_c n^{-1/3}$$

Notons δ la différence $\delta = PI(A) - W_\infty$. Alors :

$$E_n^Z = a_v n - a_s n^{2/3} + Z \delta - \frac{Z}{2} \left(Z - \frac{1}{4} \right) a_c n^{-1/3}$$

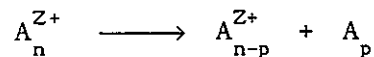
A parent fixé, le minimum de Δ_{np}^{ZC} quand p et C varient donnera le canal de dissociation le plus bas en énergie.

- $C = 0$ et $p = 1$: *évaporation* analogue à la sublimation du solide

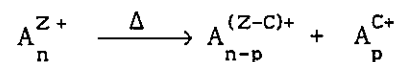


L'évaporation s'applique à la perte d'un *monomère* neutre.

- $C = 0$ et $p \neq 1$: *fragmentation*



- $C \neq 0$: *fission coulombien*



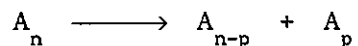
La *fission* est relative à une séparation de la charge.

Dans tous les cas, le terme générique regroupant ces situations est *dissociation*.

Discutons maintenant cas par cas le canal de dissociation prédit par le MGL, pour les agrégats neutres $Z = 0$ et $Z = 1$.

1°)- Les agrégats neutres :

La dissociation d'une agrégat neutre se distingue par la simplicité de son traitement; le réaction de dissociation est :



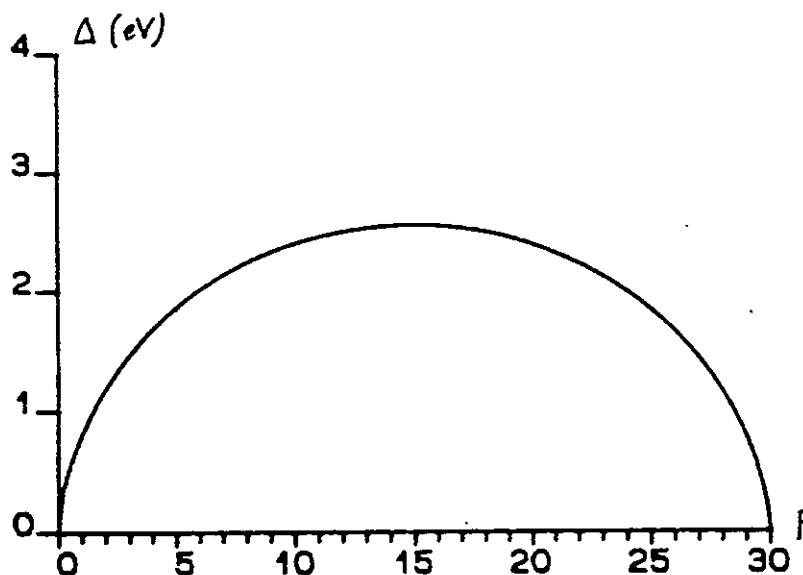
à laquelle est associée la chaleur de réaction ($Z = C = 0$) :

$$\begin{aligned} \Delta_{np}^{00} = \Delta &= a_v n - a_s n^{2/3} \\ &\quad - a_v p + a_s p^{2/3} \\ &\quad - a_v (n-p) + a_s (n-p)^{2/3} \end{aligned}$$

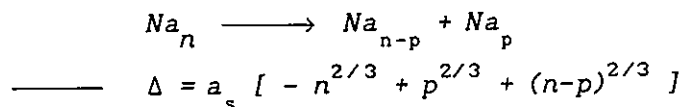
$$\Delta = a_s [- n^{2/3} + p^{2/3} + (n-p)^{2/3}]$$

Δ se réduit à la variation du terme de surface puisque le volume se conserve lors de la fragmentation, la variation du terme de volume est donc nulle. Notons Δ_s cet écart; dans le cas des neutres $\Delta = \Delta_s$.

Traçons maintenant Δ (ou Δ_s) en fonction de p à n fixé; par la même, toutes les situations possibles de fragmentation sont explorées :



Energie Δ de la réaction de dissociation d'un agrégat neutre :

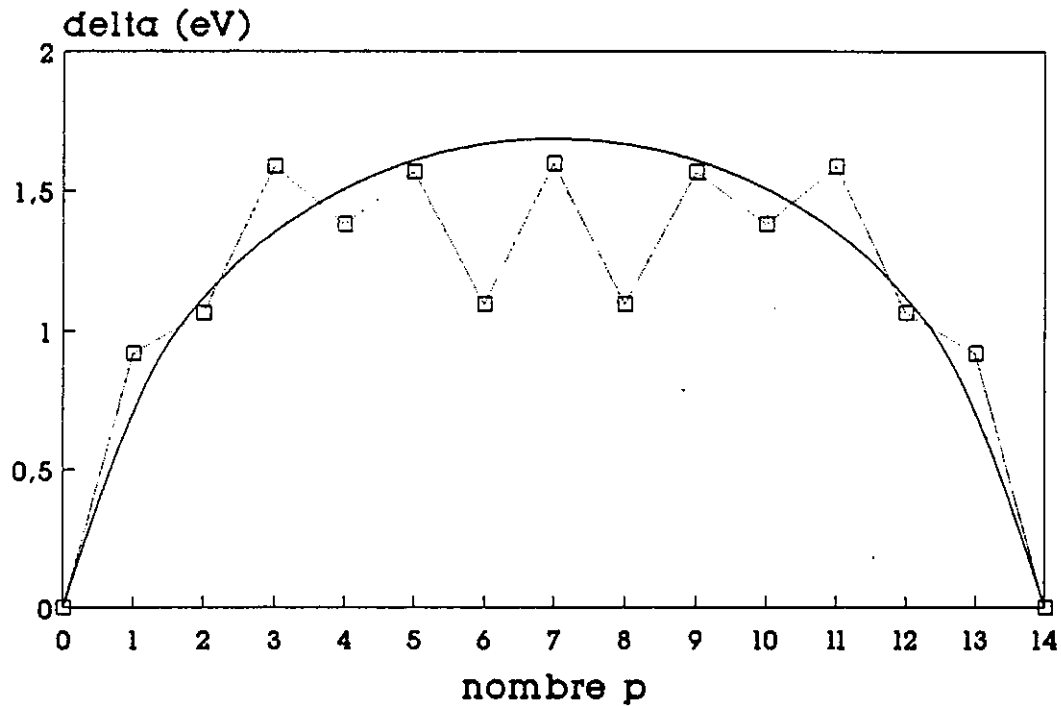


Le résultat est clair :

$$\Delta \text{ minimum} \Leftrightarrow (p = 1 \text{ ou } p = n-1)$$

Expérimentalement, c'est effectivement le canal d'évaporation d'un atome neutre qui est observé; l'interprétation par le MGL montre que la variation d'énergie de surface est minimale lors de l'évaporation d'un monomère.

Cependant, pour les petits agrégats, il peut coexister l'évaporation d'un dimère et d'un monomère; cela est dû aux effets quantiques non traités par le MGL. Nous disposons de valeurs plus exactes des énergies d'atomisation des agrégats neutres avec le modèle de Hückel. La figure suivante compare les chaleurs de réaction Δ calculées à l'aide de ce modèle par rapport au MGL :



Chaleur de réaction Δ_{np}^{00} dans les deux modèles :

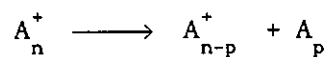
————— Modèle de la goutte liquide

○————○ Modèle de Hückel

Le modèle de la goutte liquide rend compte parfaitement du comportement moyen du modèle de Hückel.

2°)- Les agrégats simplement chargés :

De manière analogue au cas précédent, écrivons la réaction de dissociation la plus générale pour un agrégat parent simplement ionisé ($Z = 1$ et $C = 0$) :



La chaleur de réaction Δ_{np}^{10} est :

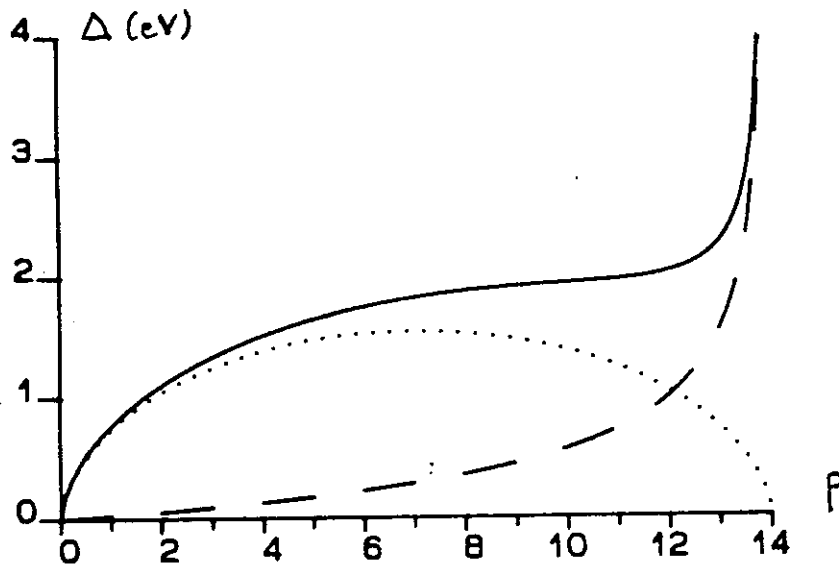
$$\begin{aligned} \Delta_{np}^{10} &= a_v n - a_s n^{2/3} + \delta - \frac{3}{8} a_c n^{-1/3} \\ &- a_v p + a_s p^{2/3} \\ &- a_v (n-p) + a_s (n-p)^{2/3} - \delta + \frac{3}{8} a_c (n-p)^{-1/3} \end{aligned}$$

$$\Delta = \Delta_s + \frac{3}{8} a_c [(n-p)^{-1/3} - n^{-1/3}]$$

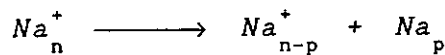
La chaleur de réaction est ici la somme de la contribution surface Δ_s que nous venons de rencontrer et d'un terme coulombien Δ_c avec :

$$\Delta_c = \frac{3}{8} a_c [(n-p)^{-1/3} - n^{-1/3}]$$

Traçons sur un même graphique les trois courbes Δ_s , Δ_c et Δ en fonction de p :



Chaleur de réaction de la dissociation d'un agrégat simplement chargé :

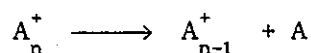


————— Δ_s - - - - - Δ_c ————— $\Delta = \Delta_s + \Delta_c$

$$\Delta_s = a_s [- n^{2/3} + p^{2/3} + (n-p)^{2/3}] \quad \Delta_c = \frac{3}{8} a_c [(n-p)^{-1/3} - n^{-1/3}]$$

$$\Delta = \Delta_s + \Delta_c$$

La chaleur de réaction démontre un aspect dissymétrique par rapport à l'intervention p donne $n-p$, dissymétrie introduite par le terme coulombien qui fait jouer un rôle différent aux deux fragments. Le minimum est obtenu pour $p = 1$ soit la réaction :



C'est encore le canal qui est observé expérimentalement.

La contribution coulombienne Δ_c apparaît comme la différence entre l'énergie de solvatation et l'énergie électrostatique qui interviennent dans la formule générale donnant l'énergie d'atomisation; rappelons :

$$\Delta_c = (-E_c + E_{sol})(A_{n-p}^+) - (-E_c + E_{sol})(A_n^+)$$

C'est aussi la différence entre les potentiels de première ionisation des deux agrégats A_{n-p} et A_n :

$$\Delta_c = PI(A_{n-p}) - PI(A_n) = W_{n-p}^+ - W_n^+$$

Ainsi, Δ_c est minimum lorsque $n-p$ est le plus proche de n , c'est-à-dire quand $p = 1$ ou enfin lorsque les énergies de solvatation globales sont les plus proches possibles.

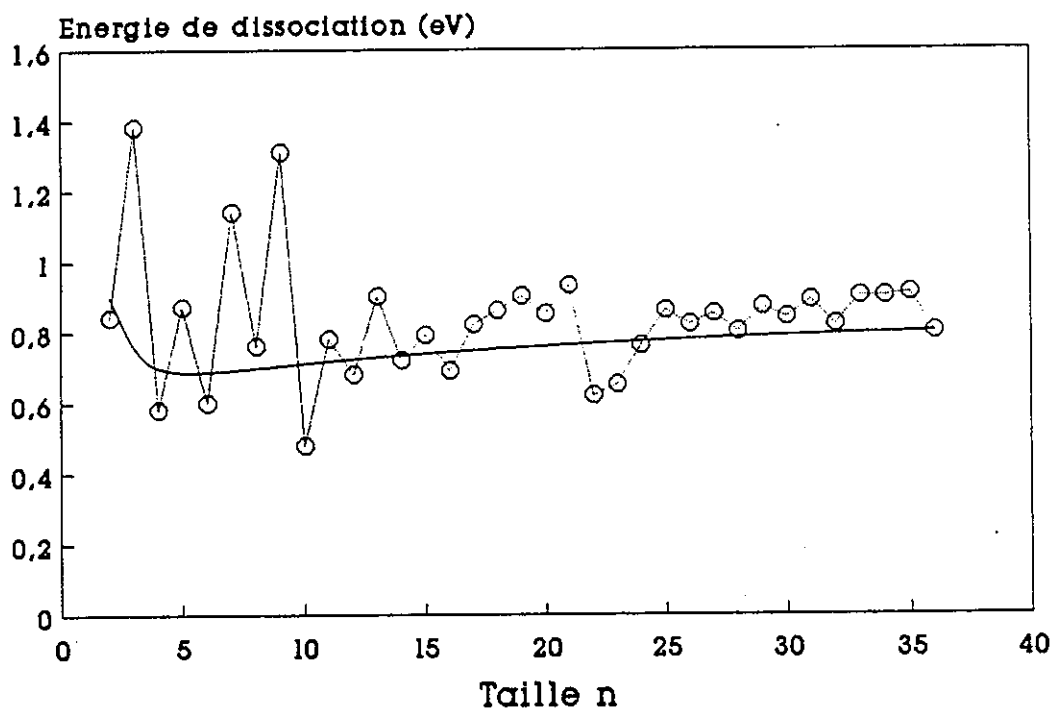
Le canal empruntée minimise à la fois la variation d'énergie de surface et la variation d'énergie coulombienne.

La relation suivante relie les deux notations adoptées pour l'énergie de dissociation :

$$\Delta_{n1}^{10} = D_n^+$$

La figure suivante superpose les mesures expérimentales des énergies de dissociation D_n^+ et celles données par le MGL.

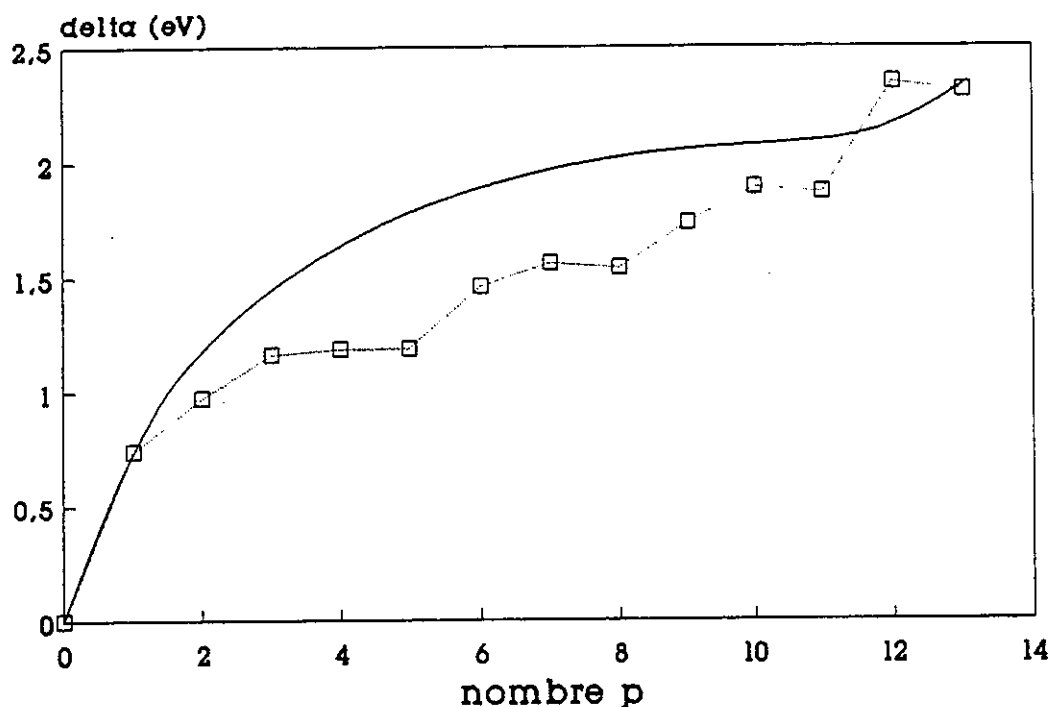
$$D_n^+ = a_v - a_s [n^{2/3} - (n-1)^{2/3}] + \frac{3}{8} a_c [(n-1)^{1/3} - \bar{n}^{1/3}]$$



— Energies de dissociation issues du modèle de la goutte liquide.
 0—0 Energies de dissociation expérimentales.

Cette figure illustre les limites du modèle de la goutte liquide qui ne peut rendre compte des effets fins masse après masse des énergies de dissociation des petits agrégats; les effets quantiques de taille très marqués pour les petites masses s'atténuent lorsque n croît.

Comme il a été mentionné au paragraphe 1°)-, il est intéressant de comparer les énergies de dissociation calculées par le modèle de Hückel à celles données par le MGL.



Chaleur de la réaction de dissociation d'un agrégat A_n^+ .

— Modèle de la goutte liquide

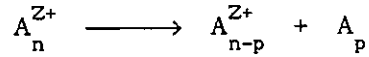
○—○ Modèle de Hückel

L'évolution générale suit le MGL; cependant, les oscillations pair/impair dans les énergies de dissociation peuvent conduire à un minimum pour $p = 2$ qui correspond à l'évaporation d'un dimère, en accord avec les résultats expérimentaux.

3°)- Fragmentation des agrégats multiples chargés :

Notre but est de prévoir quel est le canal de fragmentation emprunté par un agrégat parent de taille n et de charge Ze lorsque celle-ci reste sur le parent. Le calcul de la chaleur de réaction diffère peu de celui développé au paragraphe précédent; rappelons la réaction proprement dite ainsi que

l'expression de l'énergie d'atomisation :



$$E_n^Z = a_v n - a_s n^{2/3} + Z \delta - \frac{Z}{2} \left(Z - \frac{1}{4} \right) a_c n^{-1/3}$$

La chaleur de cette réaction est la somme du terme de surface Δ_s commun à tous les cas de charge et d'un terme coulombien $\Delta_c(Z)$ dépendant de Z qui se calcule aisément :

$$\Delta_c = \frac{Z}{2} \left(Z - \frac{1}{4} \right) a_c \left[(n-p)^{-1/3} - n^{-1/3} \right]$$

soit au total :

$$\Delta = \Delta_s + \Delta_c(Z)$$

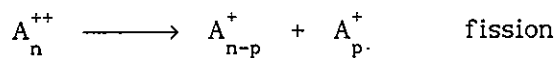
$$\text{avec } \Delta_s = a_s \left[-n^{2/3} + p^{2/3} + (n-p)^{2/3} \right]$$

$$\text{et } \Delta_c(Z) = \frac{Z}{2} \left(Z - \frac{1}{4} \right) a_c \left[(n-p)^{-1/3} - n^{-1/3} \right]$$

L'allure des courbes Δ_s et $\Delta_c(Z)$ est la même que dans le cas $Z = 1$; il est inutile de les tracer mais par contre il convient de se souvenir que le minimum est toujours obtenu pour $p = 1$; l'évaporation d'un monomère neutre est toujours le canal de fragmentation énergétiquement le plus favorable, dans le cadre du MGL.

4°)- Fission coulombienne des agrégats doublement chargés :

Le calcul des chaleurs des réactions de dissociation des agrégats doublement chargés apportent une nouveauté par rapport aux cas précédents; les deux charges présentes sur le parent peuvent soit rester sur un des fragments (cas précédent), soit se répartir sur les deux fragments suivant la réaction :



La chaleur de réaction correspondante vaut :

$$\begin{aligned} \Delta_{np} &= a_v n - a_s n^{2/3} + 2\delta - \frac{7}{4} a_c n^{-1/3} \\ &- a_v p + a_s p^{2/3} - \delta + \frac{3}{8} a_c p^{-1/3} \\ &- a_v (n-p) + a_s (n-p)^{2/3} - \delta + \frac{3}{8} a_c (n-p)^{-1/3} \end{aligned}$$

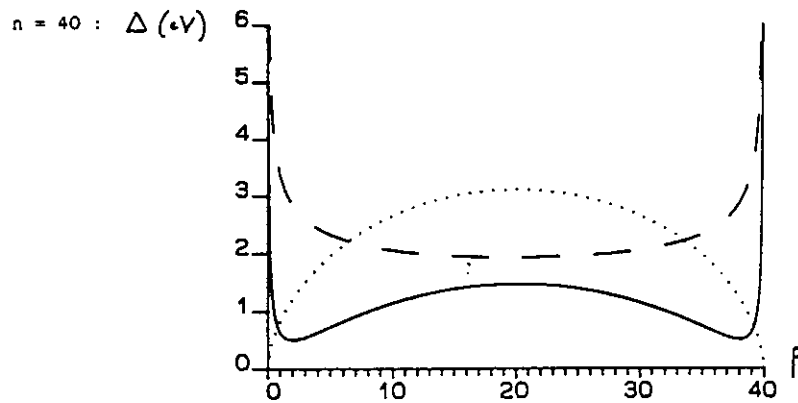
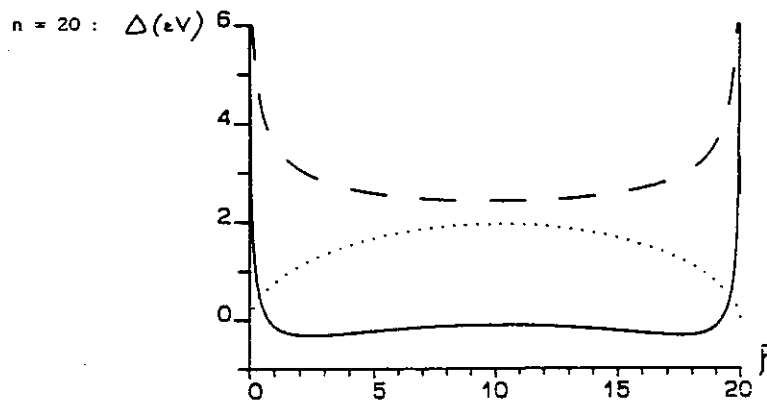
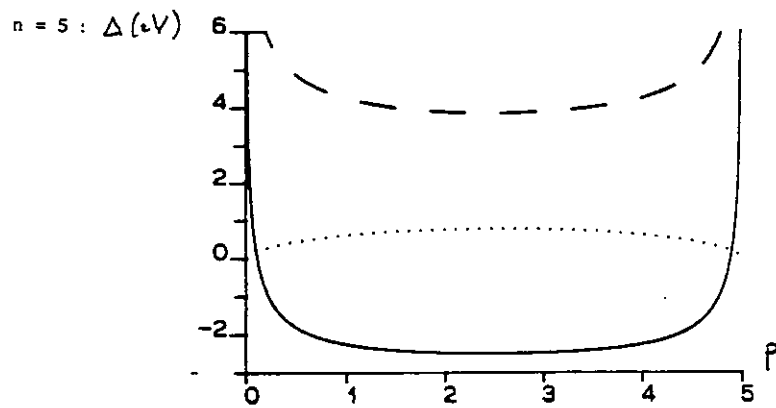
$$\Delta_{np} = \Delta_s + \frac{3}{8} a_c [p^{-1/3} + (n-p)^{-1/3} - n^{-1/3}] - \frac{11}{8} a_c n^{-1/3}$$

Elle est maintenant la somme de trois termes; le terme de surface habituel favorisant une dissociation symétrique en masse; un nouveau terme coulombien positif, qui doit son appellation à la divergence en $1/n^{1/3}$ pour p s'approchant de zéro ou de n et à sa dépendance en a_c et d'un terme indépendant de p d'origine électrostatique également; nous noterons abusivement Δ_c le deuxième terme du type coulombien :

$$\Delta_c = \frac{3}{8} a_c [p^{-1/3} + (n-p)^{-1/3} - n^{-1/3}]$$

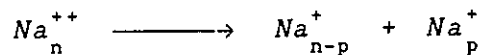
Le dernier terme est une constante négative ne dépendant que de n ; elle peut être considérée comme une origine en chaleur de réaction Δ_0 qui reflète la tendance naturelle qu'ont les petits agrégats doublement chargés à fissionner; en effet, plus n est petit, plus $|\Delta_0|$ augmente, plus les canaux de fissions (ii) sont globalement favorisés d'un point de vue énergétique par rapport aux canaux de fragmentation (i) dont la chaleur de réaction ne possède pas de dépendance intrinsèque en n .

Le tracé de diverses courbes Δ fonction de p fait clairement apparaître la compétition entre les divers termes; traçons dans les trois cas $n = 5$, $n = 20$ et $n = 40$ les courbes Δ_s , Δ_c et Δ_{np} en fonction de p :



Légende commune

Chaleur de réaction de la fission d'un agrégat doublement chargé :



— Δ_s - - - Δ_c — $\Delta = \Delta_s + \Delta_c + \Delta_0$

$$\Delta_s = a_s [-n^{2/3} + p^{2/3} + (n-p)^{2/3}] \quad \Delta_c = \frac{3}{8} a_c [(n-p)^{-1/3} + p^{-1/3}]$$

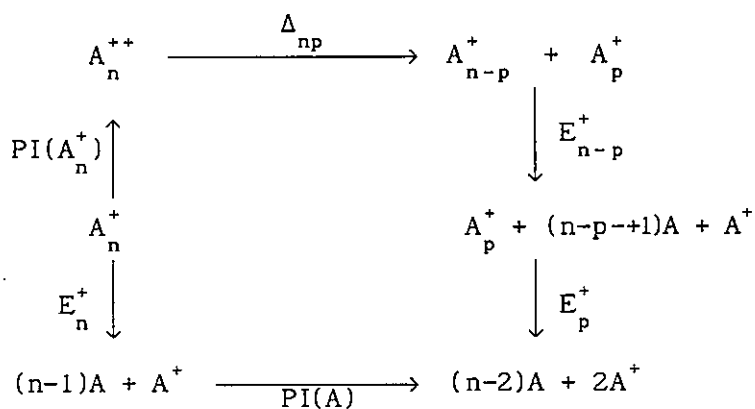
Ces trois courbes reflètent clairement la compétition entre les deux termes Δ_s de surface et Δ_c coulombien.

Pour les petites tailles ($n = 5$), le terme coulombien est important : il favorise une dissociation symétrique en taille (elle est nécessairement symétrique en charge car le parent est doublement chargé) et en dominant le terme de surface il donne une courbe totale favorisant la fission symétrique.

Pour des masses intermédiaires ($n = 20$), les deux termes sont du même ordre de grandeur et conduisent à une courbe Δ_{np} fonction de p quasiment plate; dans ces cas là, les effets quantiques déterminent le canal de fission le plus bas.

Enfin, pour des tailles importantes ($n = 40$), le terme de surface domine le terme coulombien et conduit à favoriser les canaux de fission les plus asymétriques possibles. L'éjection d'un monomère ou d'un dimère chargé est le canal le plus bas et permet d'évacuer une partie de sa charge en consommant le moins d'énergie de surface.

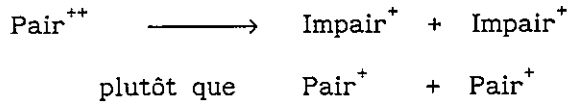
Il est possible de calculer les chaleurs de réaction des agrégats doublement chargés à partir des valeurs mesurées sur les simples chargés. Construisons le cycle :



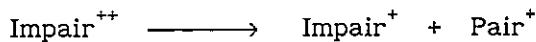
qui donne la formule (1) :

$$\Delta_{np} = E_n^+ - E_{n-p}^+ - E_p^+ + PI(A) - PI(A_n^+)$$

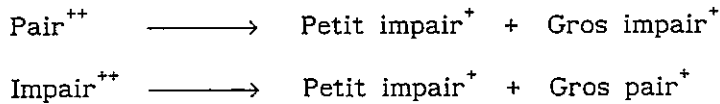
Le comportement des énergies d'atomisation permet de prédire quel canal de fission est privilégié énergétiquement par rapport aux autres. Les agrégats simplement ionisés à nombre impair de constituants sont plus stables que les agrégats à nombre pair. Ainsi, les canaux correspondant à un nombre d'électrons pair dans un des fragments sont favorisés :



Et dans le cas des agrégats parents de taille impaire, le choix ne se pose pas puisque :



De plus, l'énergie de dissociation est une fonction globalement décroissante de la taille; cela nous permet d'affirmer qu'un agrégat à nombre impair (resp. pair) d'atome est d'autant plus stable que sa taille est réduite et de préciser les canaux décrits ci-dessus :



5°)- Cas général $Z \geq 3$:

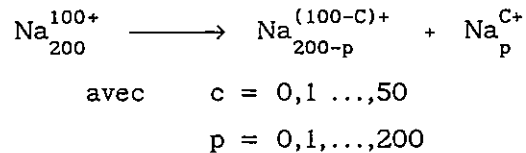
Ce dernier paragraphe s'éloigne résolument de nos préoccupations expérimentales mais permet de trouver un lien théorique avec nos souvenirs de

physique nucléaire.

En physique nucléaire, le MGL ne se satisfait du seul développement en n et $n^{2/3}$; un certain nombre de termes sont ajoutés afin de tenir compte de réalités physiques importantes dans les noyaux; ainsi, il apparaît un terme coulombien en Z^2/n mais aussi un terme de symétrie en $|1 - Z/n|$. Enfin, Z est de l'ordre de $n/2$ dans les noyaux, contrairement à nos agrégats où Z ne dépasse guère la valeur trois. La compétition entre tous ces termes conduit le plus souvent à une fission symétrique; le terme coulombien domine alors très nettement les autres.

Le lien entre les agrégats et les noyaux se fait en considérant l'agrégat théorique Na_{200}^{100+} fondamentalement instable; cet agrégat est l'analogue d'un noyau transuranien de Fermium ${}_{200}^{100}\text{Fm}$ qui est tout aussi instable.

Dans le cadre du MGL, cherchons le canal de dissociation emprunté par cet agrégat parent :

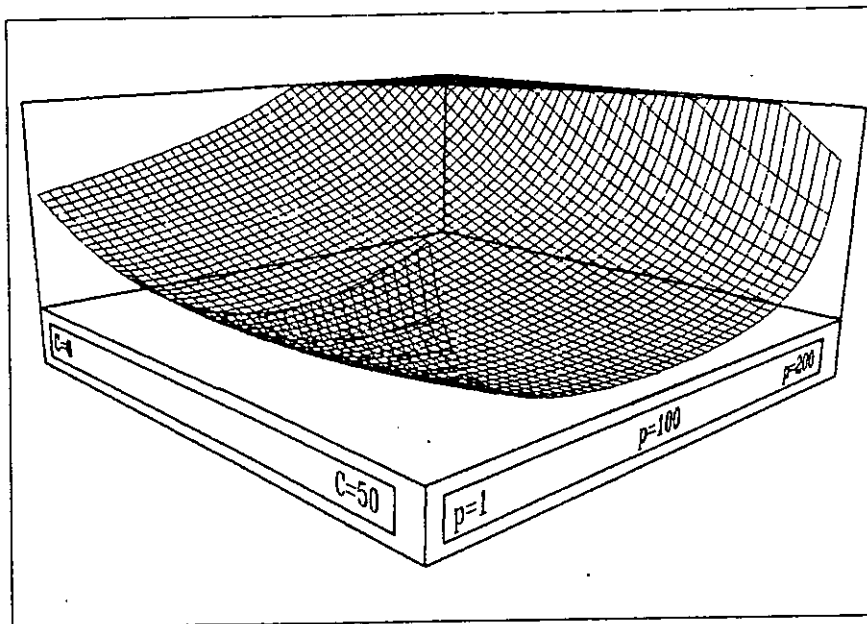


Pour des raisons de symétrie la charge C ne varie qu'entre 0 et 50 alors que la taille p explore toute la gamme possible $[0,200]$.

La chaleur de la réaction vaut :

$$\begin{aligned} \Delta_{np}^C &= a_s [n^{2/3} - p^{2/3} - (n-p)^{2/3}] \\ &+ \frac{Z-C}{2} (Z - C - \frac{1}{4}) a_c (n-p)^{-1/3} \\ &+ \frac{C}{2} (C - \frac{1}{4}) a_c p^{-1/3} \\ &- \frac{Z}{2} (Z - \frac{1}{4}) a_c n^{-1/3} \end{aligned}$$

Traçons les courbes Δ_{np}^{ZC} en fonction de p et C dans le cas de l'agrégat parent Na_{200}^{100+} sur un schéma à trois dimensions :



Chaleurs des réactions de dissociation Δ_{np}^{ZC} de l'agrégat Na_{200}^{100+} .

La coupe de cette nappe par un plan vertical parallèle à l'axe des p et perpendiculaire à l'axe des C (équation $C = \text{cste}$) donne l'allure de Δ_{np}^{ZC} en fonction de p à C fixé; son minimum correspond au canal énergétiquement favorisé pour l'évacuation d'un nombre C donné de charges; ainsi l'évacuation d'un atome neutre est le canal de fragmentation le plus bas en énergie (quand $C = 0$, $p = 1$ est le minimum); ce cas avait été étudié au paragraphe A relatif au canal de fragmentation d'un agrégat de charge $Z+$.

A l'opposé, quand la charge se répartit également sur chaque fragment

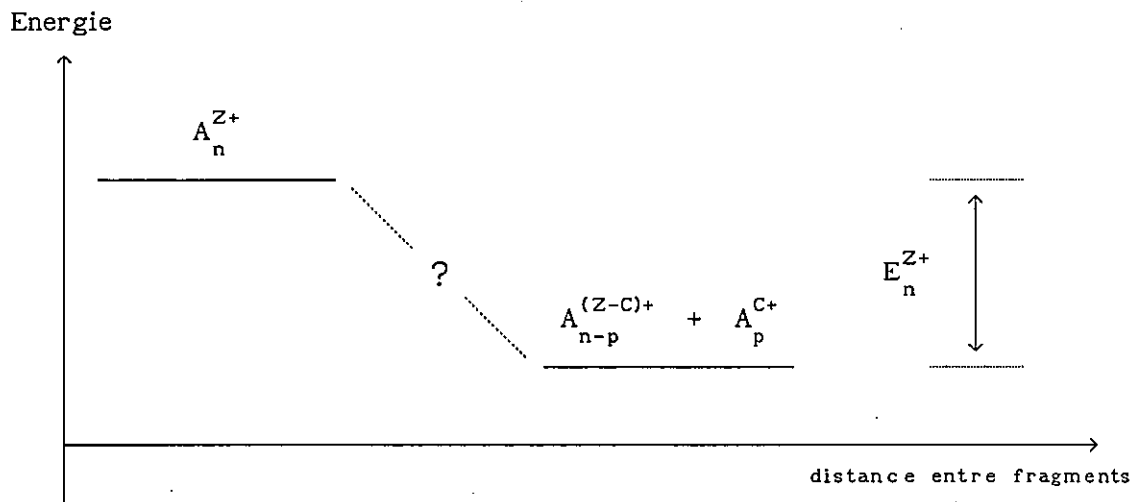
($C = 100 - C = 50$), la fission symétrique en masse est le canal préférentiel. Toutes les autres situations illustrent les cas intermédiaires où la fission est asymétrique en charge et en masse, la grosse charge restant sur le gros fragment.

Le minimum de cette nappe fournit le canal le plus bas sur tous les canaux possibles. On constate facilement que la fission symétrique en charge et en masse est *énergétiquement* le canal le plus bas.

Ce calcul est aussi intéressant pour prévoir les canaux de fission des agrégats triplement et quadruplement chargés observés expérimentalement.

6°)- Conclusions :

Ce paragraphe s'achève sur des considérations énergétiques sur les agrégats multi-chargés; il a été discuté longuement le signe des diverses contributions à l'écart énergétique entre état initial (A_n^{Z+}) et état final ($A_{n-p}^{(Z-C)+} + A_p^{C+}$); le problème est de connaître l'énergie du système lorsqu'il évolue entre ces deux niveaux; le diagramme ci-dessous représente l'énergie totale du système A_n^{Z+} en fonction de la distance entre les fragments.



Cela nécessite de considérer la surface de potentiel. On place au point repéré par \vec{r}_i l'atome i ; la surface de potentiel est l'application qui associe aux vecteurs \vec{r}_i la valeur de l'énergie globale $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$. V prend la valeur de l'énergie absolue de l'agrégat A_n^{Z+} pour des constituants proches les uns des autres; si on éloigne tous les atomes V prendra la valeur de l'énergie absolue de l'agrégat atomisé; la différence est alors l'énergie d'atomisation. Dans ce contexte, l'axe des abscisses du schéma ci-dessus représente l'ensemble des coordonnées des vecteur \vec{r}_i .

Il serait étonnant que la surface de potentiel présente une allure douce et monotone entre les deux niveaux extrêmes dont nous venons de parler. L'étude plus précise de cette surface fait l'objet du paragraphe suivant dans lequel on s'efforcera d'éluder le problème de l'état de transition qui n'apparaît pas sur ce diagramme et de répondre par la même aux questions qui se posent.

Les agrégats chargés au moins deux fois présentent une particularité que n'ont pas les agrégats neutres et simplement chargés; la charge initiale sur le parent si elle est supérieure à deux peut se scinder pour se répartir sur chacun des fragments ou bien rester sur l'un d'eux. Pour les grandes tailles d'agrégat, l'évaporation d'un atome neutre est le canal qui domine la dissociation. Une des questions qui se pose est à partir de quelle taille et comment se fait le passage évaporation d'un atome neutre/fission en deux blocs emportant chacun une partie de la charge.

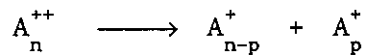
L'étude des canaux de dissociation des agrégats doublement chargés autour de la taille critique revêt un caractère particulièrement intéressant; il nous faut comprendre et expliquer comment se fait la transition évaporation pour les grosses masses/fission pour les plus petites.

D- Etude dynamique de la fission des agrégats multichargés :

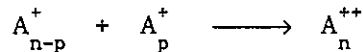
1°)- Surface de potentiel associée à la fission :

L'un des buts de ce chapitre D est l'étude de la compétition entre la fission et l'évaporation des agrégats doublement chargés. Celle-ci ne peut s'arrêter à la seule comparaison de chaleurs de réactions; la surface de potentiel entre les niveaux parent et fragments joue ici un rôle prépondérant, et notre but est d'en estimer l'allure.

Dans le cas général, la fission s'écrit :



Elle est la réaction inverse de la fusion :



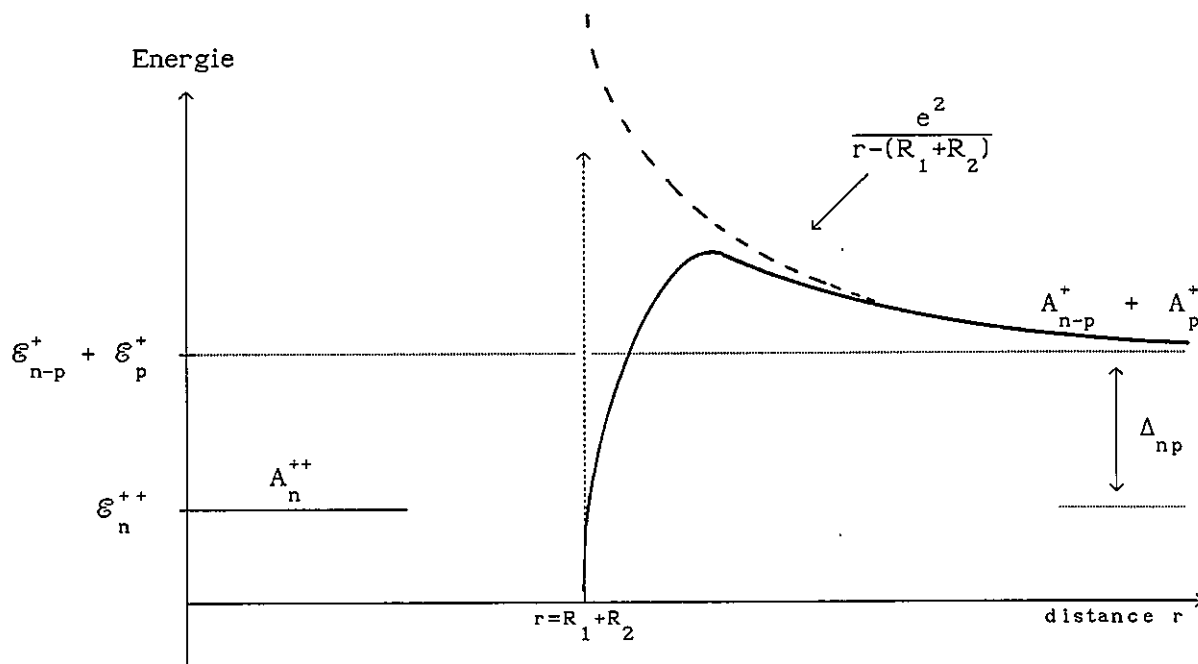
Cette dernière approche va nous permettre de clarifier l'allure de la surface de potentiel entre les deux niveaux parent et fragments; en fait cette surface de potentiel se réduit à une courbe de potentiel dans le cas de cette réaction. Seule subsiste en effet la coordonnée de réaction : distance entre les deux fragments chargés A_{n-p}^+ et A_p^+ .

Soit Δ_{np} l'écart entre ces deux niveaux extrêmes de la réaction de fission d'un agrégat doublement ionisé; l'ambiguïté ne plane pas quant à la nature de la fission et à la valeur de C, c'est pourquoi nous la noterons Δ_{np} , ce qui, dans le chapitre précédent, était Δ_{np}^{21} ; cet écart en énergie est relié aux énergies d'atomisation E_n^Z par la formule :

$$\Delta_{np} = -E_{n-p}^+ - E_p^+ + E_n^{++}$$

Pour évaluer l'allure de la courbe de potentiel entre ces niveaux, imaginons les deux fragments situés à une distance $r = +\infty$ et se rapprochant l'un de l'autre; à longue distance, la courbe de potentiel peut être modélisée

par la répulsion coulombienne entre deux sphères métalliques de rayon R_1 et R_2 dont la charge $+e$ de chacune d'elles se répartit sur la surface. En $r = R_1 + R_2$, correspondant au contact entre les deux sphères, cette interaction diverge; cette divergence n'est pas physique. En effet, pour des distances r proche de $R_1 + R_2$, les électrons de l'un des agrégat auront eu la possibilité de passer sur l'autre; ce transfert d'électrons n'est que l'ébauche de la liaison qui assure la cohésion de l'agrégat A_n^{++} ; ce début de liaison fait qu'à partir de la distance où les transferts de charges peuvent se produire, la répulsion coulombienne ne domine plus la courbe de potentiel. Elle s'infléchit pour aller rejoindre la valeur \mathcal{E}_n^{++} .



Ce schéma permet de comprendre pourquoi une réaction exothermique peut ne pas se produire spontanément; prenons le sens fission de la réaction et supposons que Δ_{np} soit négatif (niveau des fragments en-dessous du niveau parent); il faut vaincre une barrière de potentiel B pour que l'agrégat A_n^{++} fissionne; B est appelée barrière de fission. Elle dépend à priori de n et de p nous la noterons B_{np} . Elle provient de la compétition entre le terme électrostatique répulsif et le terme attractif dû à l'échange d'électrons.

Au total, la réaction libèrera bien la quantité d'énergie Δ_{np} mais il aura fallu fournir auparavant l'énergie d'activation B_{np} pour qu'elle ait lieu. Dans certains cas, la barrière de fission n'existe pas ($B_{np} \leq 0$) alors seulement dans ces cas là, l'agrégat sera instable et fissionnera spontanément même à zéro kelvin; pour un agrégat à température non nulle l'énergie stockée dans les modes de vibration peut être utilisée pour vaincre cette barrière; de la même manière qu'elle est utilisée pour induire une évaporation et vaincre l'énergie D_n^{++} de dissociation, un agrégat fissionne statistiquement même si la réaction de fission exige l'apport de l'énergie B_{np} pour être amorcée.

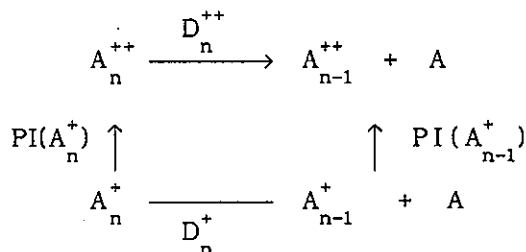
2°)- Compétition entre évaporation et fission :

Le problème est de savoir placer maintenant sur ce schéma le canal d'évaporation correspondant à la réaction :



Cette réaction est toujours endothermique et nécessite l'apport de la quantité d'énergie D_n^{++} , énergie de dissociation de l'agrégat A_n^{++} .

Remarque : Nous ne connaissons pas la valeur de l'énergie de dissociation D_n^{++} mais qu'il est facile de la calculer à partir d'autres énergies mesurées; si nous effectuons un cycle thermodynamique :



Nous en déduisons :

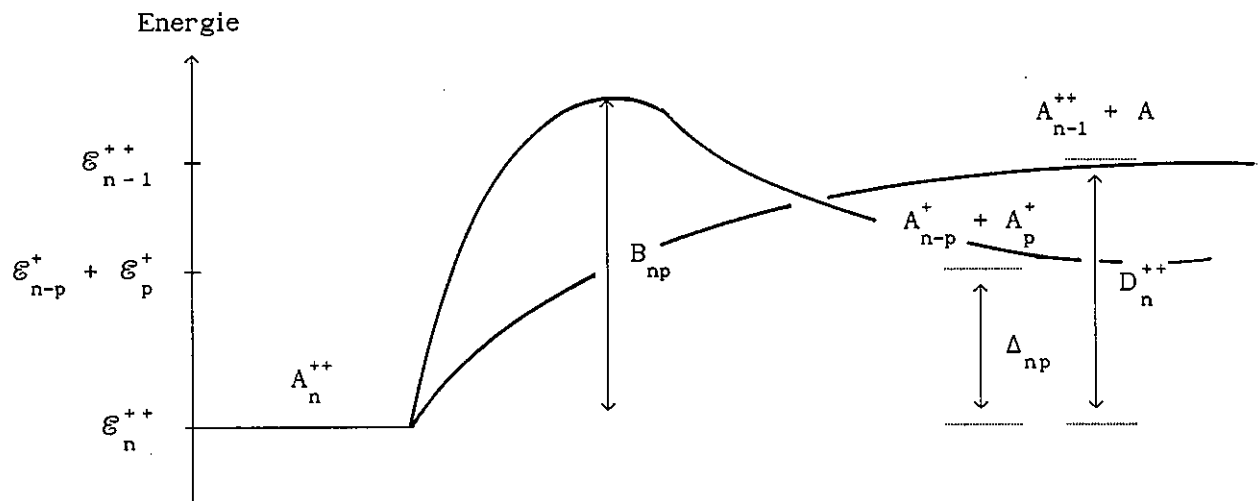
$$D_n^{++} = \text{PI}(A_{n-1}^+) - \text{PI}(A_n^+) + D_n^+$$

qui relie D_n^{++} à d'autres quantités D_n^+ , $\text{PI}(A_{n-1}^+)$ et $\text{PI}(A_n^+)$.

La courbe de potentiel associée à ce canal d'évaporation est par contre croissante et monotone; elle ne présente aucune barrière d'activation car l'interaction entre les agrégats fragments A_{n-1}^{++} et A est attractive; elle ne présente en effet que la seule composante charge/dipôle induit.

Remarque : Nous avons négligé, nous négligeons et nous négligerons la barrière centrifuge; cette dernière est très faible comparée aux interactions électrostatiques en jeu dans ce problème.

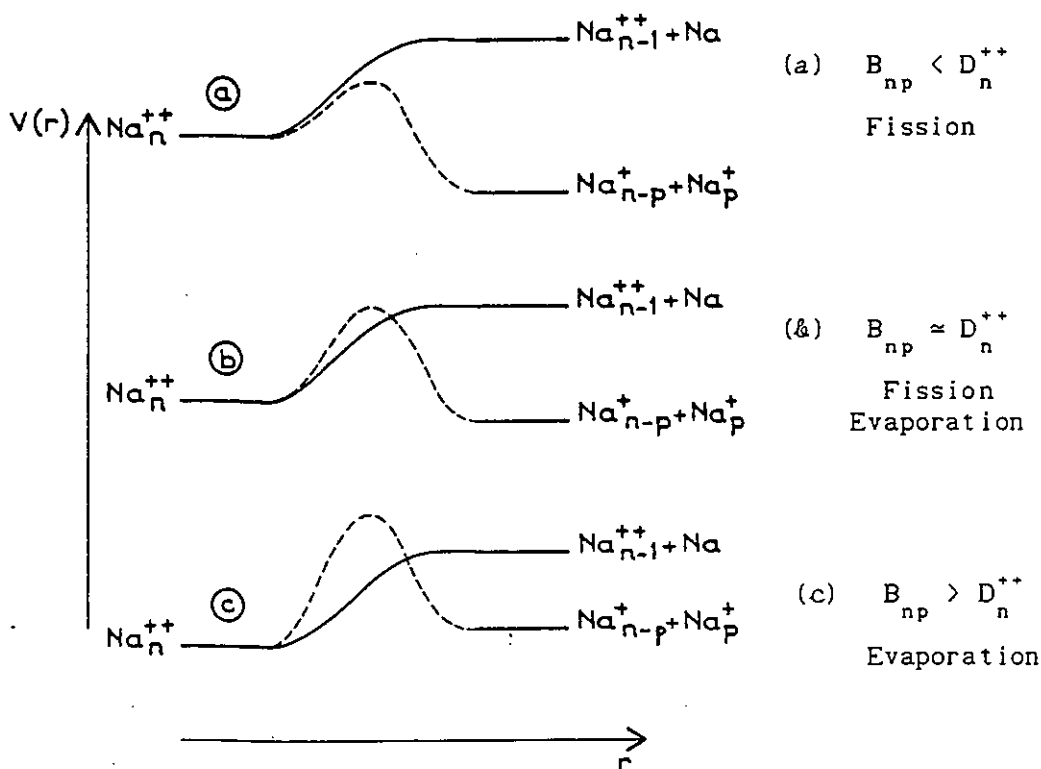
Plaçons dans un même schéma les deux courbes de potentiel associées aux deux canaux fission et évaporation :



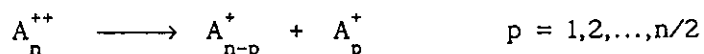
La validité d'un tel schéma est discutable car l'axe des abscisses n'est pas précisé; il représente la coordonnée de la réaction d'évaporation et de fission mais aussi la distance entre les deux fragments aussi bien pour un canal que pour l'autre; cet axe est donc associé à quatre grandeurs. Comme souvent, il permet néanmoins la compréhension des phénomènes.

Ce schéma permet maintenant la discussion de la compétition entre la fission et l'évaporation.

En supposant que la fission se comporte statistiquement comme l'évaporation, la compétition entre fission et évaporation se généralise immédiatement. Elle fait intervenir l'énergie de dissociation par l'évaporation d'un monomère D_n^{++} et la barrière de fission B_{np} . Ci-dessous est discuté la compétition entre les deux canaux de fission et évaporation laissant apparaître trois cas distincts :



Que se passe-t-il lorsque plusieurs canaux de fissions peuvent entrer en compétition ? C'est le cas par exemple de la fission que nous étudions :



où les $n/2$ canaux de fission peuvent entrer en compétition.

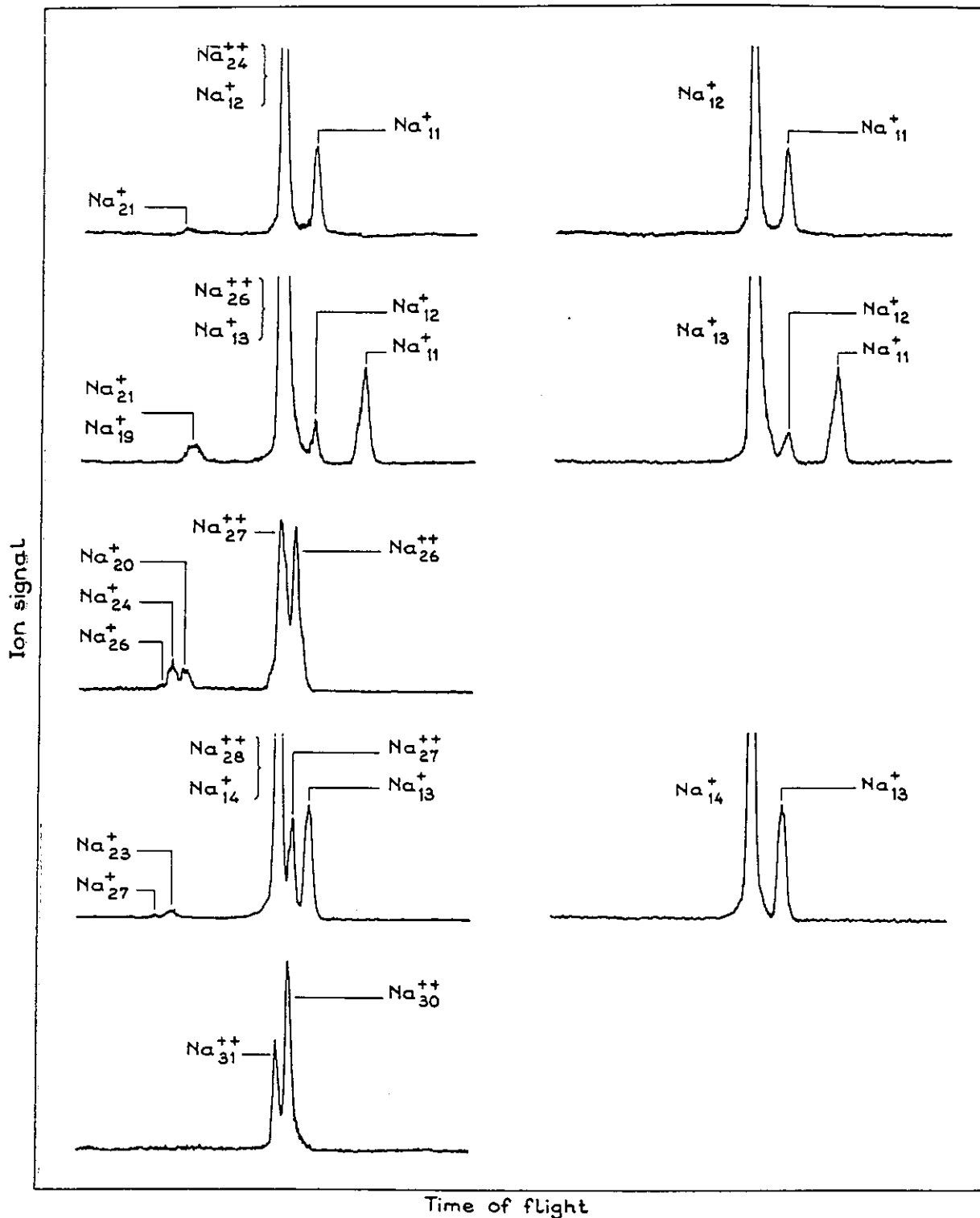
Le canal de fission le plus rapide sera celui correspondant à la barrière de fission la plus petite.

3°)- Résultats expérimentaux :

Nous avons étudié la dissociation unimoléculaire des agrégats mixtes ou homogènes d'alcalin doublement chargés. Deux autres groupes ont étudiés la stabilité des agrégats d'or [9] et d'argent [10] doublement chargés sous l'effet de collisions avec un gaz inerte. Leurs résultats confirment les nôtres.

Dans le cas des alcalins, les canaux de dissociation unimoléculaire des agrégats doublement chargés autour de la taille critique sont observés à l'aide de la technique à deux temps de vol sans deuxième laser [11-12]; la compétition entre évaporation et fission prend ici tout son sens, et il est clairement observé des situations correspondant aux trois cas explicités plus haut.

La figure ci-dessous regroupe divers spectres expérimentaux enregistrés sur des agrégats de sodium dans deux conditions distinctes d'ionisation. Les spectres de gauche sont réalisés alors que le laser d'ionisation est la quatrième harmonique du Yag ($h\nu = 4.66$ eV); dans ce cas, les spectres de masses démontrent la présence d'agrégats doublement ionisés de sodium d'une taille supérieure ou égale à 26 (cf §III, chapitre E). Lorsque le laser d'ionisation est le laser à azote ($h\nu = 3.67$ eV), l'énergie du photon d'ionisation n'est pas suffisante pour former des doublement ionisés et seuls les simplement ionisés sont présents dans les spectres de masses (spectres de droite). La comparaison entre les deux séries de spectres concernant la même masse dans les deux conditions d'ionisation permet la détermination des canaux de dissociation propres aux agrégats doublement chargés. Cette "contre-mesure" n'a lieu d'être que pour des agrégats doublement chargés de taille pair qui seuls possèdent leur agrégat homologue de charge et de masse moitié, indifférentiable par temps de vol.



Spectres de dissociation unimoléculaire des agrégats simplement et doublement chargés de sodium.

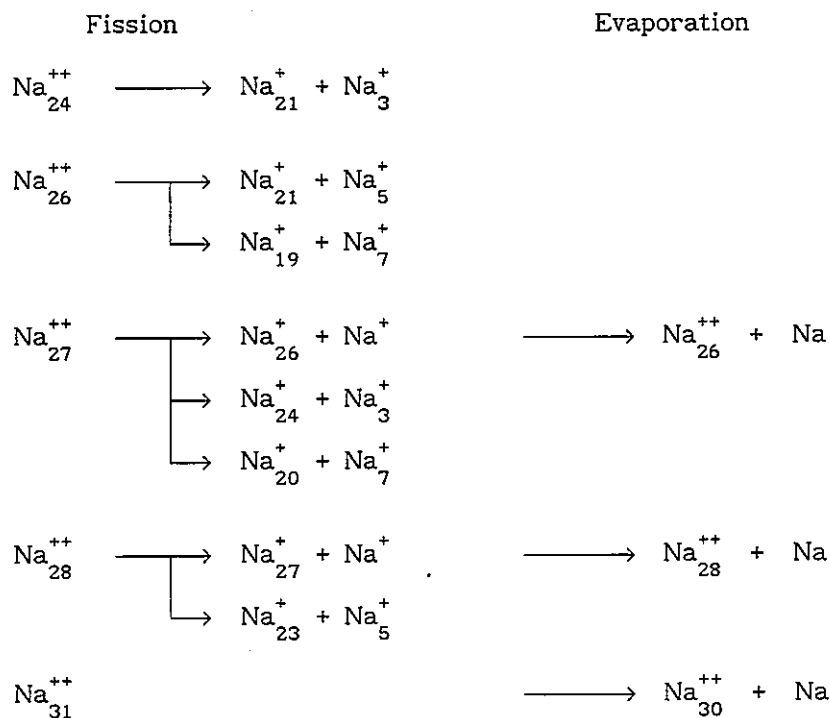
Pour des tailles bien au-dessus de la taille critique, il n'est observé que l'évaporation d'un neutre. Dans notre exemple, $n = 31$.

Dès que la taille du parent approche la taille critique, les deux canaux d'évaporation et de fission sont observés simultanément. Ici, $26 \leq n \leq 29$.

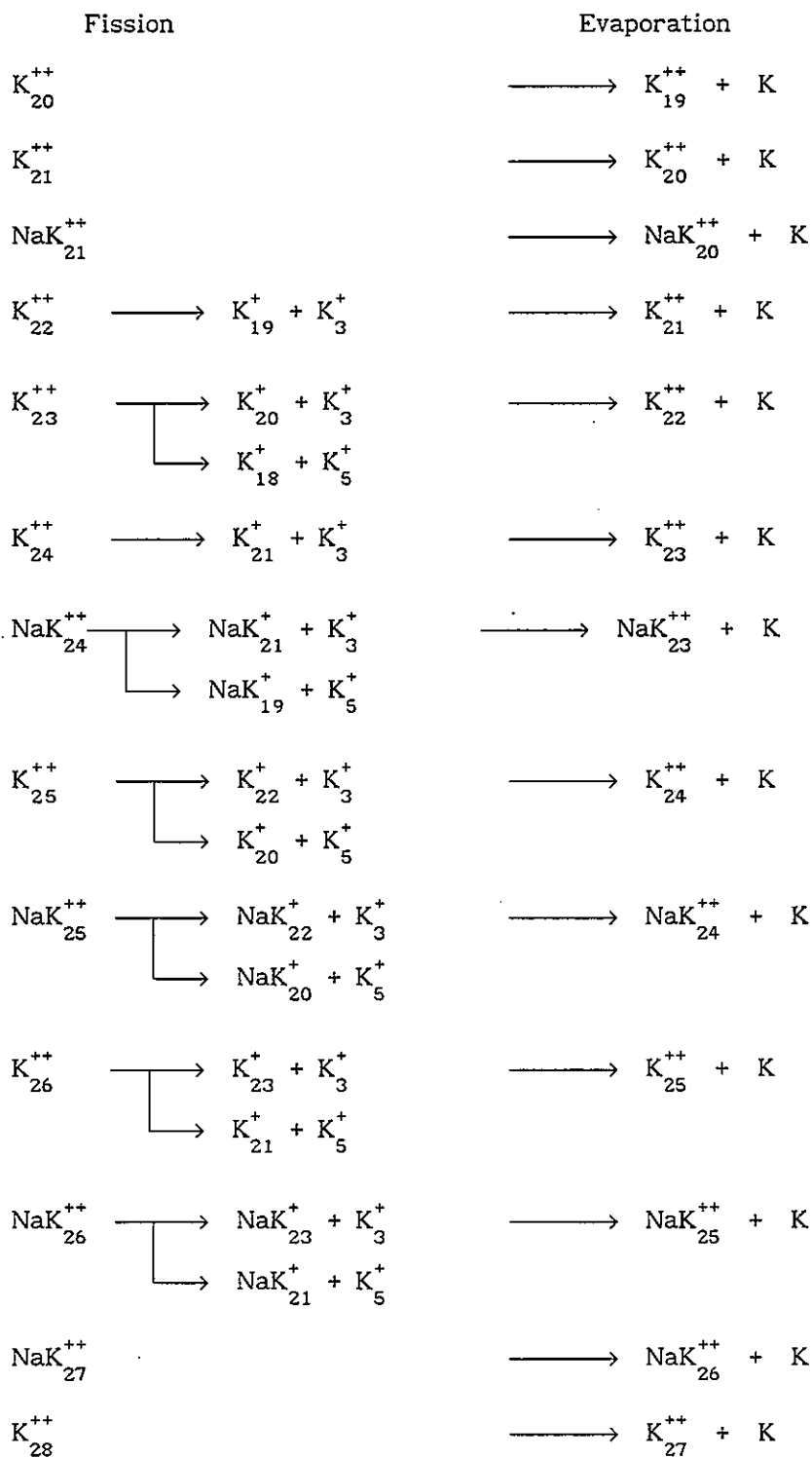
Enfin, pour des masses inférieures à la taille critique, les seuls canaux de fission sont observés. Sur la figure $n \leq 25$.

De telles mesures ont été aussi conduites sur des agrégats homogènes de potassium K_n^{++} ainsi que sur des agrégats mixtes sodium et potassium NaK_n^{++} . Les canaux de dissociation obtenus sont résumés ci-dessous.

◦ Sodium Na_n^{++} [11] :



- Potassium K_n^{++} et mixtes NaK_{n-1}^{++} [12] :



4°)- Comparaison expériences - modèles :a)- Calculs électrostatiques :

Ce calcul macroscopique repose sur une hypothèse simplificatrice : le canal de fission est analogue au canal de fusion. Il calcule les barrières de fusion E_{np} et comme nous disposons de valeurs très précises pour l'écart entre niveaux à l'infini Δ_{np} , il est possible de remonter aux vraies barrières B_{np} de fission à l'aide de la formule :

$$B_{np} = E_{np} + \Delta_{np}$$

α)- Calcul de E_{np} :

Le plus simple est de supposer que les charges portées par les fragments sont ponctuelles situées aux centres respectifs de chaque sphère; la barrière est atteinte lorsque les sphères sont tangentes; alors :

$$E_{np} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad \text{avec} \quad d = r_s p^{1/3} + r_s (n-p)^{1/3}$$

Soit :

$$E_{np} = a_c [p^{1/3} + (n-p)^{1/3}]^{-1}$$

Cette fonction est minimale pour $p = n/2$ et prend alors la valeur :

$$E_{n \ n/2} = 2^{-2/3} a_c n^{-1/3}$$

Nous pouvons apporter une légère correction à cette formule; en effet, on sait que le contact entre les sphères métalliques a lieu non pas lorsque les ions sont en contact effectif mais quand ce sont les électrons qui sont en contact; cela arrive à une distance plus grande; notant a le paramètre de débordement des électrons du puits, a est le spill-out que nous avons utilisé

lors du paragraphe relatif aux calculs des potentiels de multi-ionisation;
alors :

$$E_{np} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

avec :

$$d = [r_s p^{1/3} + a] + [r_s (n-p)^{1/3} + a]$$

d est aussi minimum pour $p = n/2$ soit la formule :

$$E_{n \ n/2} = 2^{-2/3} \frac{1}{1 + \epsilon n^{-1/3}} a_c n^{-1/3}$$

avec :

$$\epsilon = 2^{1/3} \frac{a}{r_s} \quad \begin{array}{l} \epsilon = 0.41 \text{ pour le potassium} \\ \epsilon = 0.57 \text{ pour le sodium} \end{array}$$

β) - Calcul de B_{np} :

En reprenant la valeur de l'écart énergétique Δ_{np} calculé au chapitre C, il devient possible d'estimer les barrières de fission. Rappelons :

$$\begin{aligned} \Delta_{np} &= a_s [-n^{2/3} + p^{2/3} + (n-p)^{2/3}] \\ &+ \frac{3}{8} a_c [p^{-1/3} + (n-p)^{-1/3}] \\ &- \frac{7}{4} a_c n^{-1/3} \end{aligned}$$

Auquel il faut additionner E_{np} dont nous possédons une formule simple :

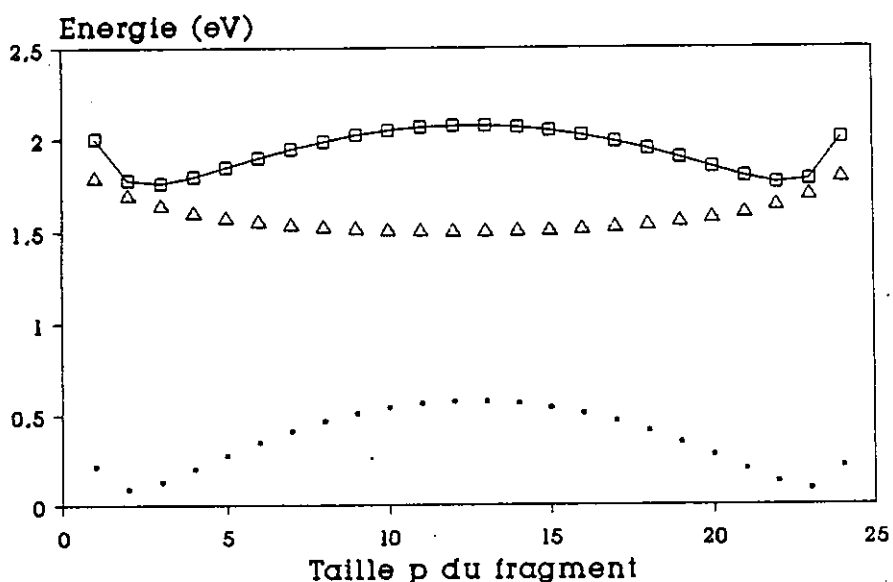
$$E_{np} = a_c \frac{1}{p^{1/3} + (n-p)^{1/3}}$$

en modélisant les agrégats par des charges ponctuelles

Soit pour B_{np} qui est la somme de Δ_{np} et E_{np} :

$$\begin{aligned}
 B_{np} &= a_s [-n^{2/3} + p^{2/3} + (n-p)^{2/3}] \\
 &+ \frac{3}{8} a_c [p^{-1/3} + (n-p)^{-1/3}] + a_c \frac{1}{p^{1/3} + (n-p)^{1/3}} \\
 &- \frac{7}{4} a_c n^{-1/3}
 \end{aligned}$$

Traçons sur une même figure les trois fonctions Δ_{np} , E_{np} et B_{np} dans le cas d'agrégats de sodium et pour $n = 25$.

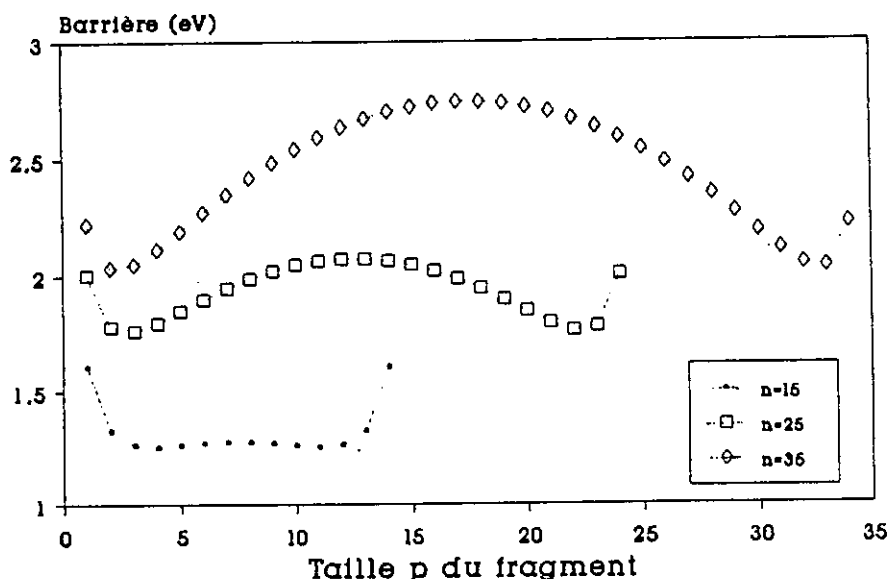


- Chaleur Δ_{np} de la réaction : $Na_{25}^{++} \longrightarrow Na_p^+ + Na_{n-p}^+$
- △— Barrière de fusion $E_{np} = a_c [p^{1/3} + (n-p)^{1/3}]^{-1}$
- Barrière de fission $B_{np} = \Delta_{np} + E_{np}$

Energétiquement, la réaction de fission de l'agrégat Na_{25}^{++} ne consomme presque pas d'énergie ($\Delta_{np} \approx 0$); la courbe $p \longrightarrow \Delta_{np}$ est très marquée en faveur d'une fission asymétrique puisque son minimum est pour $n = 2$; le maximum, pour $n = 12$, se situe à environ 0.5 eV au dessus de ce minimum; la

présence de la barrière E_{np} , qui a son minimum pour $n = 12$, adoucie notablement ces variations; au total, la courbe donnant la barrière de fission en fonction de p reste toujours en faveur d'une fission asymétrique avec un minimum pour $n = 3$, mais l'amplitude des variations est réduite à environ 0.3 eV.

Nous pouvons alors effectuer un calcul analogue pour diverses tailles d'agrégats autour de la taille critique. Traçons sur un même plan les courbes B_{np} en fonction de p pour trois n distincts et dans le cas du sodium :



Barrières de fission de l'agrégat Na_n^{++} pour $n = 15, 25$ et 35 .

Le comportement de ces courbes est sensiblement le même que les courbes donnant la chaleur de réaction Δ_{np} en fonction de p ; contentons-nous d'en rappeler quelques traits.

Lorsque n augmente, les valeurs des barrières croissent globalement; cela explique pourquoi les canaux de fission sont défavorisés par rapport à

l'évaporation d'un atome neutre pour les grandes tailles.

Quand la taille du parent diminue, les canaux de fission symétriques s'abaissent; cela est en faveur d'une fission en deux fragments de taille égale. Au contraire, pour les grandes tailles, la courbe se creuse : la fission s'asymétrise de plus en plus pour les grandes masses.

Les valeurs absolues des barrières obtenues sont dans leur ordre de grandeur trop importante; cela est dû à une surestimation de la barrière de fusion E_{np} qui est issue d'un modèle trop rudimentaire, deux charges ponctuelles à la distance $R_1 + R_2$, qui ne tient pas compte de l'interaction attractive entre les deux fragments.

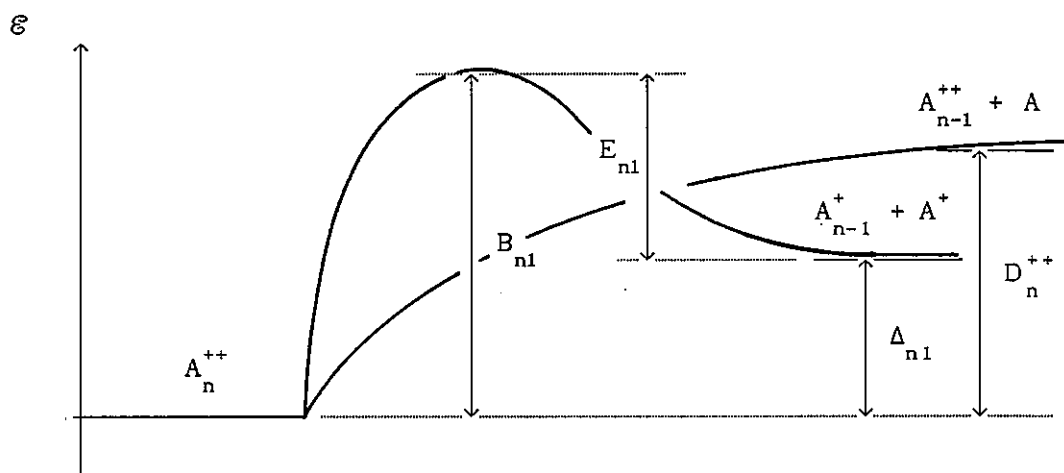
Pour conclure, le modèle de la goutte liquide tenant compte de la barrière coulombienne est en faveur d'une fission asymétrique pour les tailles au voisinage de la taille critique. Il est possible d'améliorer ce modèle en utilisant les énergies Δ_{np} calculées à partir d'un modèle quantique, Hückel ou jellium. On obtient alors une fission asymétrique avec éjection d'un trimère en accord avec les résultats expérimentaux

b)- Calculs quantiques; le modèle du jellium; fusion :

Ce premier calcul utilise le modèle du jellium pour calculer les différences d'énergies Δ_{np} . Le calcul de E_{np} s'obtient en modélisant les deux agrégats fragments par deux puits carrés sphériques de rayon R_1 et R_2 [13]. Les équations du jellium sont résolues en fonction de la distance lorsqu'on rapproche ces deux puits; le calcul s'arrête lorsque les deux puits sont en contact; l'agrégat parent est alors presque reconstitué car les deux puits rassemblés ont le même volume que le parent; il n'est pas possible de poursuivre le rapprochement sans émettre des hypothèses sur la forme de l'agrégat parent ou sur la distribution de charge des ions; cet inconvénient ne permet pas la poursuite du calcul continuellement jusqu'à la géométrie sphérique du puits de l'agrégat parent qui permettrait le calcul de la barrière B_{np} côté fission.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs obtenues pour les quantités qui apparaissent dans ce problème :

n	E_{n1}	Δ_{n1}	B_{n1}	D_n^{++}
10	1.401	-1.25	0.150	/
20	1.377	-0.422	0.955	1.589
27	1.388	-0.120	1.268	1.622
31	/	-0.011	/	1.638
40	1.404	0.223	1.637	1.657
100	/	0.882	/	1.739



La taille critique est définie comme la taille pour laquelle $B_{n1} = D_n^{++}$; en regardant les valeurs rassemblées dans le tableau, une estimation peut en être faite : $n_c^{++} \approx 40$.

Cette valeur est trop élevée par rapport à la valeur observée expérimentalement ($n_c^{++} = 27$). Cela est probablement dû à une surestimation des énergies d'évaporation D_n^{++} calculées (1.5 eV). En effet, les valeurs

expérimentales de ces énergies sont données par la relation :

$$D_n^{++} = D_n^+ + W_{n-1}^{++} + W_n^{++}$$

En supposant une formule classique pour les potentiels de deuxième ionisation sans paramètre de spill-out :

$$D_n^{++} = D_n^+ + \frac{11}{8} a_c [(n-1)^{-1/3} - n^{-1/3}]$$

$$\approx 0.85 + 0.04 = 0.89 \text{ eV} \quad \text{pour } n = 27$$

L'intersection entre les courbes $B_{nl}(n)$ et $D_n^{++}(n)$ se fait pour $n = 18$; cette taille critique est cette fois trop faible par rapport à la valeur expérimentale. Toutefois, l'accord est légèrement meilleur et la correction effectuée dans le bon sens.

c)- Calcul quantique; modèle du jellium; fission :

Le calcul le plus complet est dû à un groupe japonais d'Osaka [14]. Il a néanmoins le défaut de ne prendre en compte que le canal de fission symétrique.

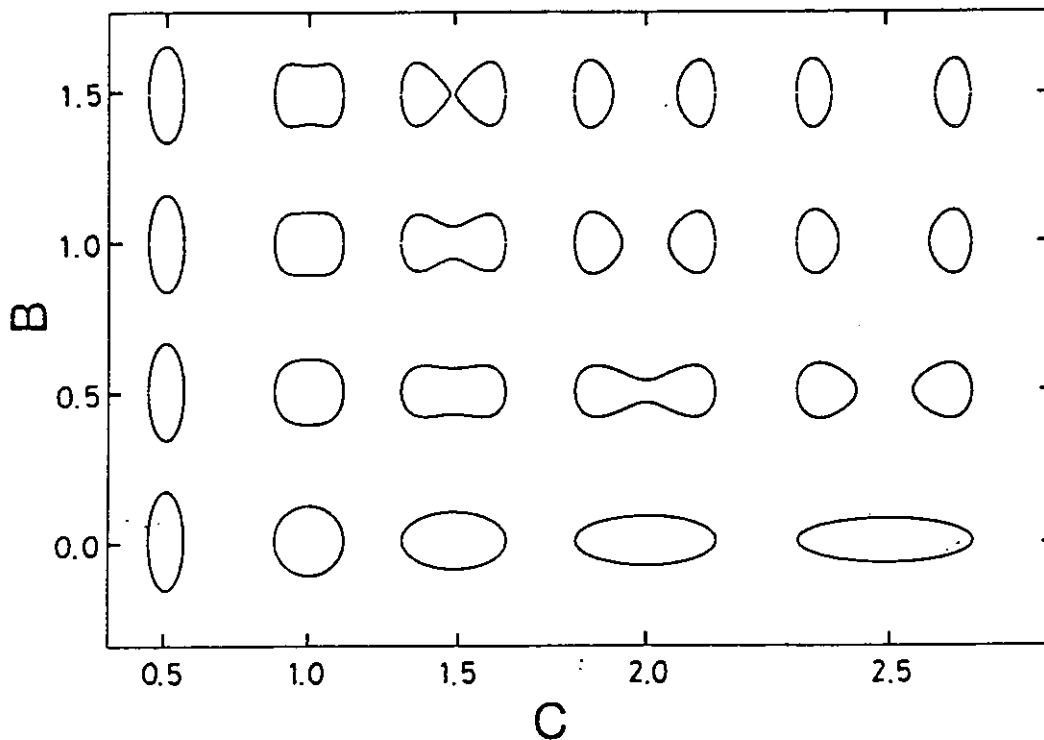
Le puits initial carré sphérique de l'agrégat parent est déformé en fonction de deux paramètres B et C variant respectivement entre 0 et $+\infty$ et entre 1 et $+\infty$.

C est un paramètre de distorsion du puits suivant un axe de symétrie de révolution Oz : $C \rightarrow 0$ correspond à un aplatissement de la sphère pour donner un ellipsoïde oblate de plus en plus aplati et $C \rightarrow +\infty$ correspond à

un ellipsoïde de plus en plus prolate, étiré suivant l'axe Oz

Le paramètre B correspond à une fission géométrique effective du puits du parent en deux puits par formation d'un col plus ou moins important suivant la valeur de B : ainsi $B = 0$ correspond à des ellipsoïdes non disjoints.

Les formes obtenues sont représentées ci-dessous dans le plan (B,C) :



Formes géométriques des puits de potentiels en fonction des paramètres de déformation B et C.

L'énergie dans le modèle du jellium est calculée et diverses nappes de potentiel \mathcal{E} fonction de B et C sont obtenues; ces calculs sont menés pour trois agrégats stable, métastable et instable :



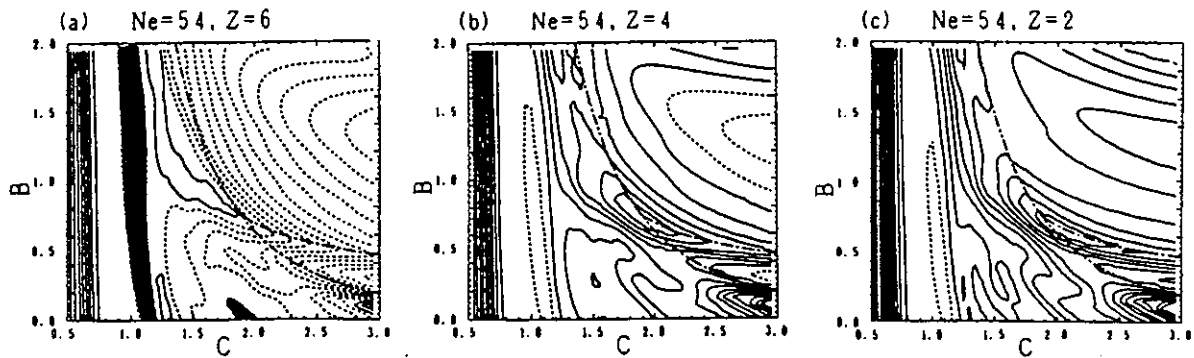
$$\frac{Z^2}{n} = 0.6$$



$$\frac{Z^2}{n} = 0.276$$



$$\frac{Z^2}{n} = 0.031$$



→ Le point col est obtenu pour les paramètres de déformation suivants :

$$C = 2.1$$

$$B = 0.42$$

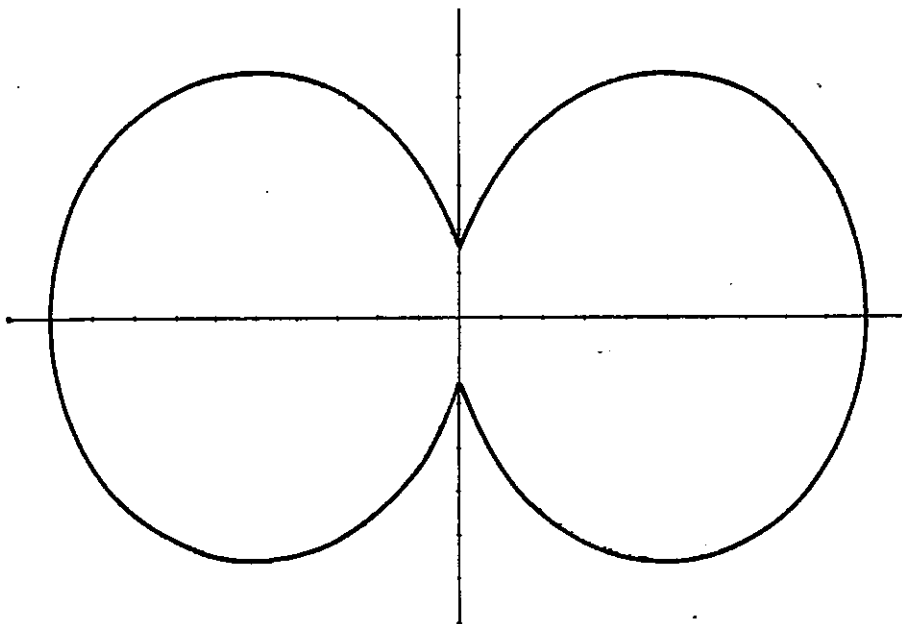
correspondant à un agrégat non fragmenté avec cependant un étranglement assez fort.

L'énergie du système en ce point est l'énergie de la barrière côté fission :

$$\mathcal{E} = B_{n \ n/2} = 0.6 \text{ eV}$$

avec $n = 54$ dans cet exemple

Représentons ci-dessous la forme de l'agrégat Na_{54}^{4+} au point col :



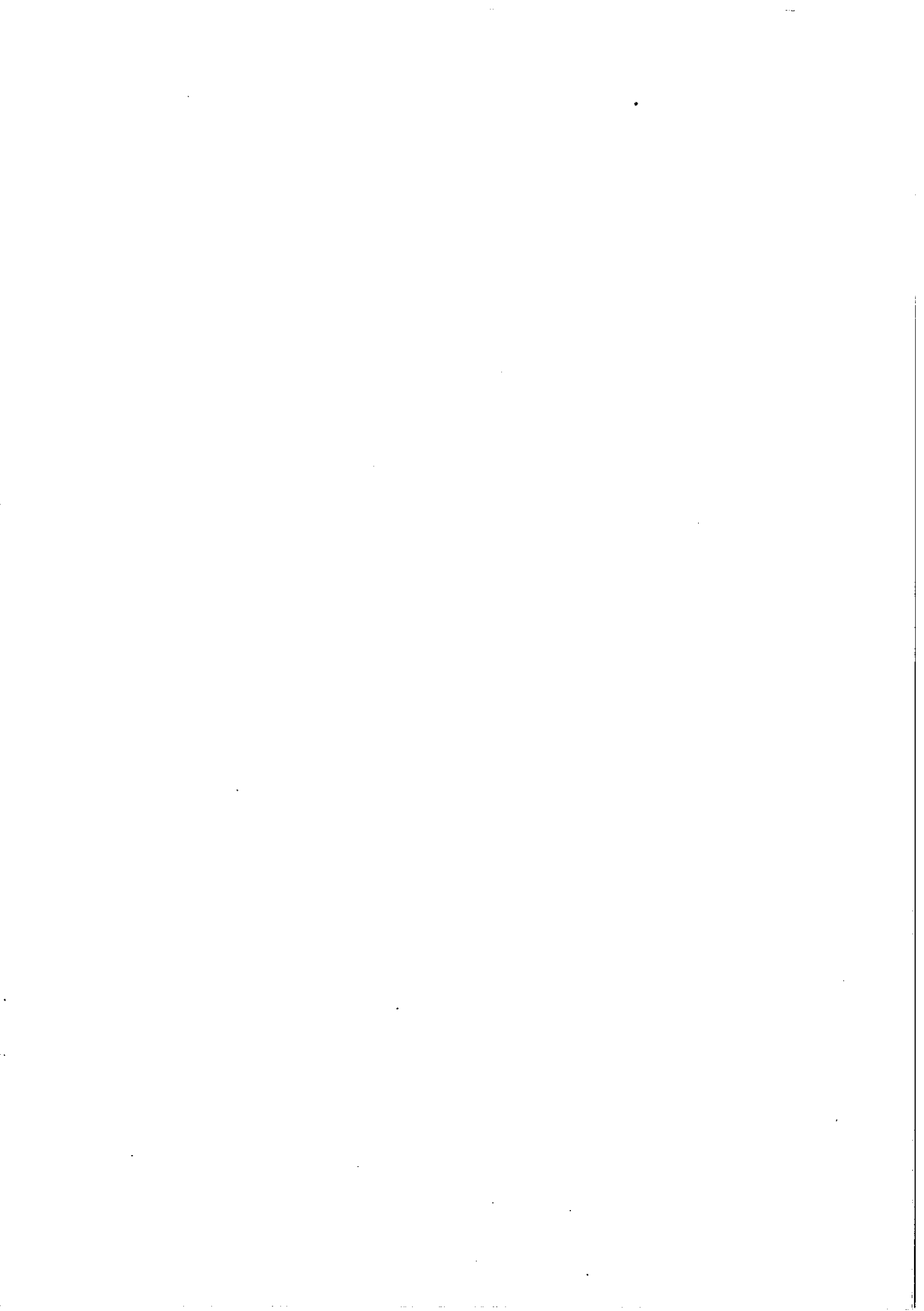
La forme très fragmentée de l'agrégat au point barrière permet d'affirmer que la structure électronique des futurs fragments se préforme dans l'agrégat parent. Cette intuition est confirmée par le calcul qui donne la structure de niveaux pour chaque géométrie.

Il donne enfin une valeur de la barrière de fission symétrique :

$$B_{n \ n/2} = 0.6 \text{ eV}$$

Références

- [1] L.S. Kassel J. Phys. Chem. 32 2254 (1928)
- [2] C.E. Klots Z. Phys. D 5 83 (1987)
- [3] C.E. Klots J. Phys. Chem. 92 5864 (1988)
- [4] C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, Marta De Frutos et J. Leygnier J. Chem. Phys. 93 7449 (1990)
- [5] Y. Wang, TF. George et D.H. Lindsay J. Chem. Phys. 89 3493 (1987)
86 3500 (1987)
- [6] Références [3-6] du chapitre II
- [7] J. Friedel J. Phys. France 51 2023 (1990)
- [8] J.L. Martins, J. Buttet et R. Car Phys. Rev. B 31 18074 (1985)
- [9] W. Saunders Phys. Rev. Let. 64 3046 (1990)
- [10] I. Katakuse, H. Ito et T. Ichihara Int. J. of Mass Spect. and Ion Proc. 97 47 (1990)
- [11] C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier et Marta de Frutos Phys. Rev. Let. 64 2893 (1990)
- [12] C. Bréchignac, Ph. Cahuzac et F. Carlier (à paraître dans Phys. Rev. B)
- [13] F. Garcias, J.A. Alonso, J.M. Lopez et M. Barranco (à paraître)
- [14] M. Nakamura, Y. Ishii, A. Tamura et S. Sugano Tech. Rep. of ISSP ser A n°2259 (1990)
- [15] Thèse de J. Leygnier, Orsay (1988)



II	<u>EXCITATION DES ÉLECTRONS DANS LEUR PUIITS :</u>	p.19
	A- Dispositif expérimental :	p.19
	1°)- <i>Introduction :</i>	p.19
	2°)- <i>Montage expérimental :</i>	p.20
	a)- La source d'agrégats :	p.20
	b)- Les deux interactions avec des lasers :	p.22
	c)- Le temps de vol :	p.24
	d)- Réaction de photo-évaporation :	p.27
	3°)- <i>Procédures expérimentales :</i>	p.28
	a)- Les agrégats simplement ionisés :	p.28
	b)- Cas particulier des agrégats neutres :	p.32
	B- Section efficaces de photo-absorption des agrégats d'alcalins :	
	1°)- <i>Agrégats neutres :</i>	p.35
	a)- Cas particulier des petits agrégats :	p.35
	b)- Résultats expérimentaux $n \leq 20$:	p.35
	2°)- <i>Agrégats simplement ionisés :</i>	p.38
	a)- Agrégats de potassium :	p.38
	b)- Agrégats de sodium :	p.39
	c)- Paramètres expérimentaux :	p.40
	C- Interprétation des résultats expérimentaux :	p.41
	1°)- <i>Introduction :</i>	p.41
	a)- Les résonances géantes en physique nucléaire :	p.41
	b)- Les plasmons en physique du solide :	p.42
	2°)- <i>Rappels sur les propriétés optiques des solides :</i>	p.44
	a)- Réponses du métal à une excitation :	p.44
	α)- Constantes diélectriques :	p.44
	β)- Conséquence physique; les modes plasmons :	p.50
	γ)- Modèle de Drude :	p.50
	b)- Relation entre la constante diélectrique et la section efficace de photo-absorption :	p.51
	3°)- <i>Application aux agrégats d'alcalins :</i>	p.55
	a)- Modèles classiques :	p.55
	α)- Agrégat sphérique :	p.55
	β)- Un électron dans une sphère uniformément	

chargée :	p.59
γ)- La polarisabilité statique :	p.60
δ)- Cas particulier des agrégats ionisés :	p.62
ϵ)- Agrégat ellipsoïdal :	p.64
b)- Modèles quantiques :	p.66
c)- Largeur de la résonance :	p.69
α)- Effets de températures :	p.69
β)- Diffusion sur la surface :	p.72
γ)- "Landau damping" :	p.73
D- Comparaisons entre les divers résultats expérimentaux :	p.75
0°)- <i>Introduction</i> :	p.75
1°)- <i>La taille n est fixée</i> :	p.75
a)- Neutres à huit électrons :	p.75
b)- Simplement ionisés à huit et vingt électrons :	p.76
c)- Comparaison entre agrégats neutres et ionisés :	p.77
2°)- <i>L'élément est fixé</i> :	p.78
3°)- <i>Les agrégats ellipsoïdaux</i> :	p.81
Références	p.83

III EJECTION D'UN ÉLECTRON HORS DU Puits :	p.84
A- Position du problème :	p.84
B- Procédure expérimentale :	p.87
C- Résultats expérimentaux :	p.89
1°)- <i>Compétition ionisation - évaporation :</i>	p.89
2°)- <i>Sections efficaces de photo-ionisation :</i>	p.91
3°)- <i>Seuils de photo-ionisation multiple :</i>	p.94
D- Interprétation des potentiels d'ionisation :	p.97
1°)- <i>La goutte métallique classique :</i>	p.97
a)- <i>Plan métallique infini :</i>	p.97
b)- <i>Sphère métallique maintenue au potentiel nul :</i>	p.101
c)- <i>Sphère métallique chargée :</i>	p.105
d)- <i>Application aux agrégats métalliques :</i>	p.108
2°)- <i>La sphère métallique quantique :</i>	p.111
3°)- <i>Discussion des résultats :</i>	p.118
a)- <i>Comparaison des résultats expérimentaux avec les deux modèles :</i>	p.118
b)- <i>Discussion des modèles :</i>	p.120
E- Tailles critiques :	p.122
Références	p.126

IV STABILITÉ DES AGRÉGATS À UNE EXCITATION :	p.128
<hr/>	
A- Evaporation :	p.128
1°)- <i>Evaporation unimoléculaire; photo-évaporation :</i>	p.128
a)- <i>Modèle statistique; formule de Kassel :</i>	p.128
b)- <i>Montage expérimental :</i>	p.137
c)- <i>Taux expérimentaux de fragmentation :</i>	p.142
α)- <i>Fenêtre de temps [t , t] :</i>	p.142
β)- <i>Fenêtre de temps [t,t] :</i>	p.145
2°)- <i>Energies expérimentales de dissociation et d'atomisation :</i>	p.149
B- Energie absolue d'un agrégat A^{Z+} :	p.158
1°)- <i>Le modèle de Hückel :</i>	p.158
a)- <i>Présentation du modèle :</i>	p.158
b)- <i>Résultats :</i>	p.164
c)- <i>Problème de l'origine en énergie :</i>	p.167
2°)- <i>Le modèle de Hubbard :</i>	p.171
3°)- <i>Le modèle du jellium :</i>	p.176
4°)- <i>Le modèle de la goutte liquide :</i>	p.177
a)- <i>Présentation du modèle :</i>	p.177
b)- <i>Energie d'atomisation d'un agrégat A^{Z+} :</i>	p.183
C- Prédictions théoriques des canaux de fragmentation :	p.190
1°)- <i>Les agrégats neutres :</i>	p.192
2°)- <i>Les agrégats simplement chargés :</i>	p.194
3°)- <i>Fragmentation des agrégats multiplement chargés :</i>	p.198
4°)- <i>Fission coulombienne des agrégats doublement chargés :</i>	p.199
5°)- <i>Cas général $Z \geq 3$:</i>	p.203
6°)- <i>Conclusions :</i>	p.206
D- Etude dynamique de la fission des agrégats multichargés :	p.208
1°)- <i>Surface de potentiel associée à la fission :</i>	p.208
2°)- <i>Compétition entre évaporation et fission :</i>	p.210
3°)- <i>Résultats expérimentaux :</i>	p.213
4°)- <i>Comparaison expériences - modèles :</i>	p.217
a)- <i>Calculs électrostatiques :</i>	p.217

α)- Calcul de E_{np} :	p.217
β)- Calcul de B_{np} :	p.218
b)- Calculs quantiques; le modèle du jellium; fusion :	p.221
c)- Calcul quantique; modèle du jellium; fission :	p.223
 Références	 p.227
 Plan de la thèse	 p.229

