

ORSAY
N° D'ORDRE :

UNIVERSITÉ PARIS-XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

par

Pierre Feiden

sujet :

NUCLÉATION ET ÉVAPORATION DE NANOPARTICULES
EN PHASE GAZEUSE

soutenue le 14 Septembre 2007 à Orsay devant la commission d'examen :

M. Philippe Bréchignac	<i>Examineur</i>
M. Jérôme Leygnier	<i>Directeur de thèse</i>
M. Jean-Marc L'Hermite	<i>Rapporteur</i>
M. Jean-Michel Mestdagh	<i>Examineur</i>
M. Michel Pellarin	<i>Rapporteur</i>



ORSAY
N° D'ORDRE :

UNIVERSITÉ PARIS-XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

par

Pierre Feiden

sujet :

NUCLÉATION ET ÉVAPORATION DE NANOPARTICULES
EN PHASE GAZEUSE

soutenue le 14 Septembre 2007 à Orsay devant la commission d'examen :

M. Philippe Bréchnignac	<i>Examineur</i>
M. Jérôme Leygnier	<i>Directeur de thèse</i>
M. Jean-Marc L'Hermitte	<i>Rapporteur</i>
M. Jean-Michel Mestdagh	<i>Examineur</i>
M. Michel Pellarin	<i>Rapporteur</i>



Remerciements

Les travaux de recherches présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire Aimé Cotton, à Orsay. Je remercie son directeur Pierre Pillet de m'y avoir accueilli pendant ces trois années et j'exprime toute ma gratitude à Jacques Bauche, alors responsable de l'école doctorale Ondes et Matière, d'avoir considéré favorablement mon dossier lors des campagnes d'attribution de bourses monitorat.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance à Jean-Marc L'hermite et Michel Pellarin pour avoir accepté la tâche ingrate d'être rapporteurs de cette thèse. De même, je remercie vivement Philippe Bréchnignac et Jean-Michel Mestdagh d'avoir fait partie de mon jury.

Durant mes trois années de thèse, j'ai eu la chance et le privilège d'être encadré par Jérôme Leygnier. Sa disponibilité sans faille, son esprit de synthèse et sa pédagogie ont été une source continue d'étonnement ainsi qu'un exemple stimulant pour l'apprenti enseignant-chercheur que je suis. J'ai été très heureux de partager en sa compagnie ces nombreuses heures d'expériences au cours desquelles son enthousiasme communicatif n'a jamais été pris en défaut (et dieu sait que c'est long d'accumuler des spectres jusqu'à 5000 coups) ; je garderai notamment un souvenir impérissable des séances de *déméli - démélo* (dans la voiture, dans l'avion, dans le RER ...) et des légendaires barres de céréales du vendredi soir, quand la source était bien la seule à ne pas vouloir partir en week end.

Je tiens également à remercier le groupe 'agrégats' dans son ensemble, *un groupe qui ose tout, c'est même à ça qu'on nous reconnaît* (paraît-il) : Catherine Bréchnignac pour son énergie débordante et ses qualités indiscutables de chef, Philippe Cahuzac dont la gentillesse et les avis éclairés ont su me guider lors des phases de relecture du manuscrit (« *C'est dense ! C'est dense ! Attention, je ne dis pas que c'est pas bien, hein mais quand même, c'est dense !* »), Martin dont la finesse d'esprit et nos discussions sur les chemins de Porquerolles vont me manquer, mais aussi les deux inséparables Nouari et Alain, organisateurs hors pairs, qui repoussent quotidiennement les frontières de l'humour à grand renfort de jagues et de bleux de mots. Mes salutations vont également vers Sakina, la touche de finesse dans ce nano-monde de brutes, qui m'a accompagnée dans la bonne humeur dès les premiers jours et qui je l'espère, me gardera toute son amitié.

Je suis très redevable à Jean-Louis Tutou ainsi qu'à tous les membres de l'atelier de mécanique qui ont toujours su répondre avec zen et efficacité à mes petits tracés expérimentaux.

taux. Je remercie également Amanda Trépagny ainsi que tous les services et personnels du laboratoire pour leur aide et leur gentillesse. J'espère que Sylvie, la pirate de la salle C08, continuera longtemps de répandre sa bonne humeur dans tous les recoins du laboratoire. Un immense merci à Benoît pour les délicates attentions (vin de noix, bouffes, visite appart ...) dont il est le seul capable et que je ne suis pas près d'oublier. On se voit à Toulouse, cong !

Durant mes trois années de thèse, j'ai également eu la chance de travailler en collaboration avec des chercheurs théoriciens extérieurs au laboratoire Aimé Cotton. Je suis très redevable à Hai-Ping Cheng et Florent Calvo d'avoir eu la patience d'expliquer au néophyte que je suis les rouages des différents modèles théoriques utilisés. Je tiens également à remercier Pascal Parneix pour sa disponibilité et ses conseils plus que précieux quant à la conception de la simulation numérique.

Je ne vais pas oublier tous les joyeux spécimens que j'ai pu côtoyer en thèse. Je vais d'abord évoquer la mémoire de nos glorieux anciens : Etienne, Walid, Aurélie, Heikel, les Vincents ... Ces « vieux grognards » m'ont accueilli avec une bienveillance indulgente au laboratoire alors que je découvrais avec effroi le monde implacable de la recherche. J'ai eu la chance de vivre à leur contact une quantité inépuisable d'aventures surprenantes mais toujours enrichissantes : démo de karaté à toute heure et virées en Wawamobile, voyages dans des villes de m**** (U scientists ?), panouffes à tous les étages et jacuzzi au pied des pistes ... J'espère être à la hauteur de leur amitié.

Je ne veux pas oublier les jeunes loups, Elodie, Mariela, les Guillaumes, Amodsen, les Matthieux ... qui s'apprêtent comme tout bon rat de laboratoire à quitter le navire Aimé Cotton. Finies pauses peuk et vidage de cendars, cigares et rhum de la Havane, fessées et roues de vélo au squash, pain fait-maison et dos d'ane pris à toute berzingue ... Les souvenirs associés à chacun d'entre vous sont trop nombreux pour être retranscrits en détail ici. Vous allez me manquer mais je sais qu'on se recroisera, que diable !

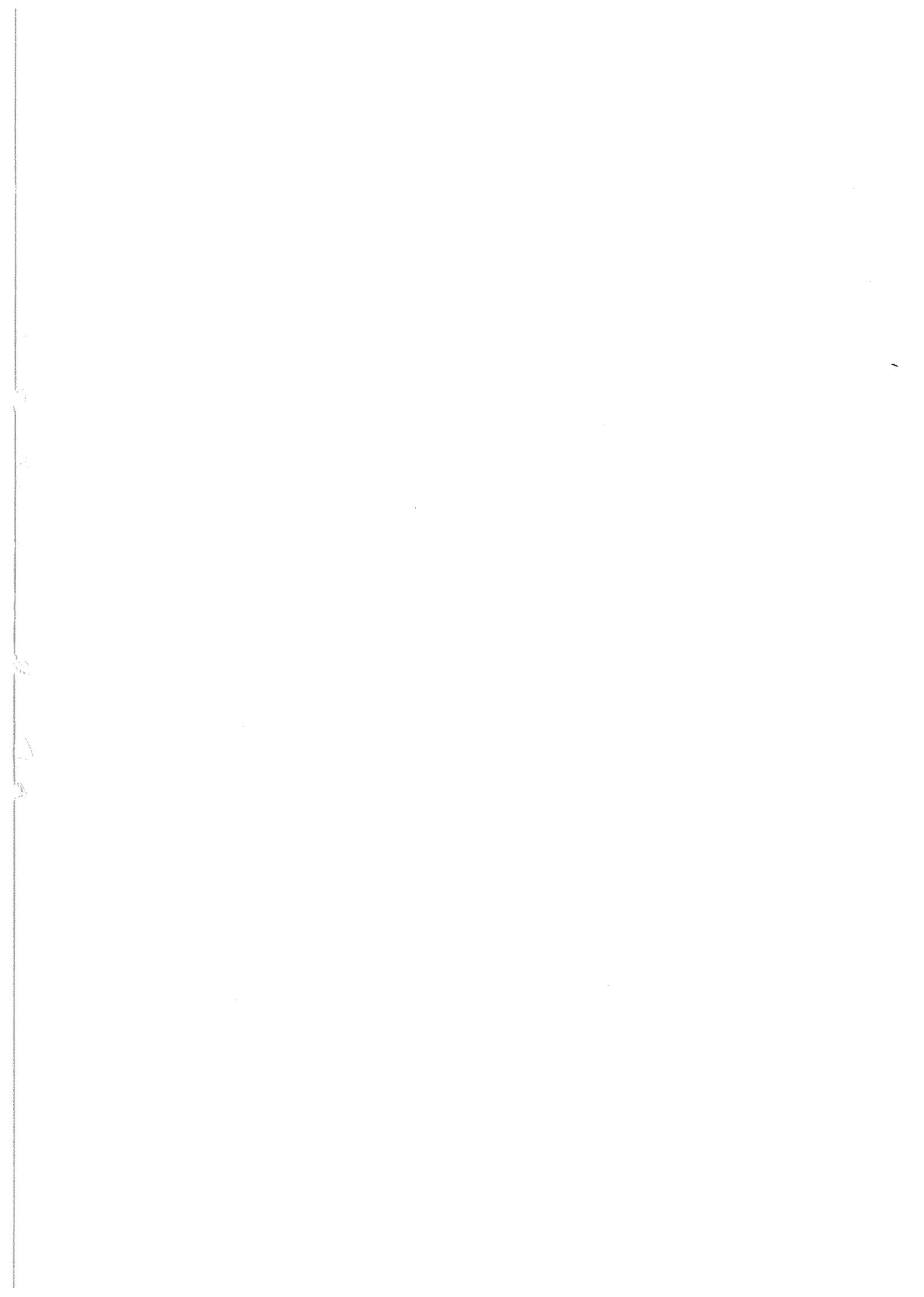
Je ne peux décemment pas clore ce chapitre de remerciements sans évoquer mes proches. Tout d'abord, un immense merci à mes chers parents pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter durant ces longues années d'études ! Leur soutien sans faille m'a toujours été d'un grand réconfort dans les (rares) moments difficiles. Je crois que je peux désormais les laisser un peu souffler, du moins jusqu'au prochain déménagement. Je n'oublie évidemment pas le reste de la famille : mes grands parents (mamies Estelle et Edmée ainsi que papys Paul et Freddy), Frédo et Laurent accompagnés de leur tribu, ainsi que ma très chère et jolie Touria.

«C'est marrant, suffit de s'arranger pour que quelqu'un pige rien à ce qu'on lui dit et on obtient pratiquement tout ce qu'on veut.»

J. D. Salinger - L'Attrape-cœurs

«On vivra comme des rentiers, hurla Lennie. Et on aura des lapins.»

J. Steinbeck - Des souris et des hommes





Introduction générale

Un agrégat est un ensemble lié d'atomes, le tout constituant un petit amas de matière condensée. Ces petites particules, dont la taille peut varier de quelques unités à quelques milliers d'atomes, ont été étudiées durant ma thèse suivant deux axes de recherches. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à leur mécanisme de formation dans une source à condensation gazeuse [1, 2, 3], processus qui se place dans le cadre très général de l'apparition d'îlots de matière condensée au sein d'un milieu dilué (mécanisme de transition gaz - matière condensée). Le deuxième axe de recherche, complémentaire du premier, consiste en l'étude des propriétés physiques des agrégats eux mêmes et notamment de leur stabilité. La stabilité d'un agrégat est bien sûr corrélée aux mécanismes intervenant dans sa formation : on peut chercher à comprendre comment les agrégats se forment 'en repassant le film à l'envers', c'est-à-dire en les fragmentant.

L'intitulé de cette thèse, *Nucléation et évaporation de nanoparticules en phase gazeuse*, a été déterminé lors de mon arrivée en stage de D.E.A au sein du laboratoire Aimé Cotton. Au bout de trois années d'expériences et de bibliographie, il apparaît cependant nécessaire de préciser certains termes. Ainsi, la notion 'nucléation' que nous définirons par la suite ne constitue que la première étape du processus global de formation des agrégats, la deuxième étant la croissance. De même, l'évaporation des agrégats peut être désignée par le terme générique de fragmentation et s'inscrit dans le cadre général de l'étude de leur stabilité. Avant d'introduire brièvement les mécanismes amenant un agrégat à se former et à grossir, ou à se fragmenter, passons rapidement en revue les deux familles d'espèces que nous avons étudiées dans cet ouvrage :

- les agrégats métalliques : leur cohésion est assurée, comme dans les métaux, par l'interaction électrostatique entre les électrons de valence délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat. Pour les agrégats alcalins homogènes Na_n et K_n , composés de n atomes de sodium ou de potassium, l'énergie de liaison est de l'ordre de 0,5 eV [4, 5, 6, 7, 8]. Les agrégats hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ et $\text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})_2$ ont des caractéristiques relativement proches des agrégats métalliques homogènes Na_n , car ils sont composés en majorité d'une partie métallique pour une taille n assez élevée. Les mécanismes de formation de ces édifices homogènes et hétérogènes ont été étudiés de manière approfondie lors de ce travail.
- les agrégats ioniques : la seule force électrostatique entre deux charges de signe opposé est responsable de la cohésion de ces particules. Les forces en question sont de type coulombiennes entre les sites chargés positivement et ceux chargés négativement. Un

exemple typique est celui des agrégats de chlorure de sodium (Na_nCl_n), l'écriture correcte étant ($\text{Na}_n^+\text{Cl}_n^-$). L'électron externe de l'atome de sodium sert alors à compléter la couche externe du chlore, ce qui est assure des énergies de liaison forte, de l'ordre de quelques électrons-Volts [9, 10, 11, 12]. Nous étudierons plus spécifiquement les stabilités des édifices $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ [13, 14] dans ce travail.

Formation d'agrégats

Comme nous allons le montrer, la formation d'agrégat homogènes et hétérogènes se fait en deux étapes dans une source à condensation gazeuse : la nucléation et la croissance. Nous allons essayer de définir ces deux termes.

Nucléation : subst. fém.

PHYS. CHIM., formation dans un milieu de structure et de composition définie de germes constituant des centres de développement d'une nouvelle phase, c'est-à-dire d'une nouvelle structure physique ou chimique.

Larousse Encyclopédique - 1975

Croissance : subst. fém.

Action de croître, de se développer progressivement.

Larousse Encyclopédique - 2001

La définition de la nucléation introduit les notions très importantes de *germes* et de création d'une *nouvelle phase*, notions que nous aborderons largement dans ce mémoire. La formation des agrégats dans notre source à condensation gazeuse correspond à l'apparition au sein d'une phase gazeuse de petites particules stables de matière condensée. La nucléation correspond donc à l'amorce d'une transition phase gazeuse - phase condensée. La définition de la croissance est à la fois triviale et imprécise. Nous nous attacherons dans ce travail à déterminer quel mécanisme physique permet de décrire la croissance des particules dans la source. De plus, nous étudierons l'influence des effets collisionnels et de dissipation de l'énergie sur ces étapes de nucléation et de croissance.

Les recherches bibliographiques effectuées sur la toile mondiale à partir de ces deux mots clés nous renvoient entre autres à de nombreux articles de physique atmosphérique décrivant les mécanismes de transition de phase menant à la formation de précipitations (formation de pluie, de neige ou de grêle). La recherche dans ce domaine est en effet très intense de nos jours : l'interaction entre nuages et aérosols minéraux, par exemple, est capitale pour la compréhension du changement climatique. Les mécanismes de formation de précipitations sont conceptuellement très proches de ceux que nous pouvons observer dans notre expérience et il est intéressant de s'y attarder en guise d'introduction.

Le terme de précipitations désigne des gouttelettes d'eau ou des cristaux de glace devenus trop lourds pour demeurer en suspension dans l'atmosphère. Les différentes études [15, 16, 17, 18] montrent que la condensation de la vapeur d'eau en eau liquide pour la formation

des nuages et des précipitations est grandement facilitée par la présence dans l'air de germes solides, la condensation directe sans germes étant thermodynamiquement beaucoup moins favorable. L'air clair (absence de nuages) contient en effet des particules microscopiques invisibles à l'oeil nu (particules provenant des éruptions volcaniques, de poussières arrachées au sol, de poussières de combustion, de pollens, etc). En fonction de la température, on les appelle « noyaux de condensation ou de congélation », dénomination que l'on peut regrouper sous le terme général de *germes*. Ces germes vont constituer un centre sur lesquelles les molécules de vapeur d'eau contenues dans l'air vont se condenser en eau liquide ou solide¹ si la température est inférieure à 0 °C.

Ce mécanisme de formation de gouttes macroscopiques présente des similarités remarquables avec les processus de formation d'agrégats hétérogènes dans une source à condensation gazeuse : l'introduction d'une molécule préformée (appelée germe hétérogène X) dans une vapeur de sodium favorise la croissance d'une particule Na_nX par collage d'atomes de sodium à sa surface. Pour former des agrégats homogènes Na_n , le processus est comparable, mais thermodynamiquement beaucoup moins favorable. L'amarce des transitions entre la phase vapeur et la phase condensée met en jeu la formation d'une particule homogène possédant une taille critique n^* dépendant des conditions thermodynamiques du milieu. Cette particule Na_{n^*} est également appelée germe homogène ou centre de nucléation. A l'instar du germe hétérogène, le germe homogène initie ensuite le collage d'atomes à sa surface pour donner naissance à des particules Na_n avec n supérieur ou très supérieur à n^* . Pour permettre aux agrégats de grossir en taille, il faut donc réussir à former ou introduire des germes dans la vapeur de sodium. Nous faisons en quelque sorte pleuvoir dans notre expérience des agrégats de sodium homogènes ou hétérogènes.

Expérimentalement, on contrôle l'injection de germes hétérogènes dans une vapeur de sodium et par ce biais, la production d'agrégats hétérogènes. On rejoint encore ici les recherches menées en physique atmosphérique. Des études ont montré que les aérosols minéraux (poussière du Sahara par exemple) pourraient avoir un impact sur les précipitations [19]. Comme nous venons de le voir, les particules de poussière constituent des surfaces sur lesquelles la vapeur d'eau se fixe dans les nuages de basses altitudes. De hautes concentrations en poussière peuvent avoir pour effet de disperser des molécules d'eau parmi les particules de poussières et donc de renforcer la sécheresse en supprimant les précipitations. Cette dispersion empêche en effet les gouttelettes de devenir suffisamment lourdes pour tomber, d'où une quantité importante de nuages bas et moins de précipitation. Ce phénomène est mis en application par les Russes qui ensemencent les nuages orageux avec de l'iodure d'argent ou du chlorure de sodium, lorsque la grêle menace au-dessus des récoltes (cf Site

¹En conditions « stériles » (sans poussières ni impuretés), l'eau pure ne se solidifie qu'à des températures inférieures à - 40 degrés centigrades et peut rester en équilibre métastable jusqu'à ce qu'on y introduise une impureté (phénomène de surfusion). Au contact de l'impureté, l'eau surfondue gèle facilement. Ce phénomène fut illustré par l'épisode célèbre des chevaux du lac Ladoga survenue pendant le siège de Leningrad durant l'hiver 1942 en Russie. A la suite d'un mouvement de panique, un millier de ces bêtes se retrouvèrent piégées dans une gangue de glace. La présence d'impuretés (les chevaux) dans l'eau en surfusion du lac à produit un changement de phase liquide - solide très rapide, le recouvrant de glace et ne laissant dépasser que la tête des infortunés équidés.

officiel de l'Agence des Technologies Atmosphériques Russe). Cette technique ne permet pas d'empêcher la chute de grêle, mais a pour but de limiter la taille des grêlons en créant plus de compétition pour la vapeur d'eau disponible. Néanmoins, l'ensemencement de nuages orageux peut avoir tendance à faire grêler en plus grande quantité que celle attendue naturellement, sans pour autant diminuer la taille des grêlons : les météorologues sont donc dans leur grande majorité défavorables à ce type d'action.

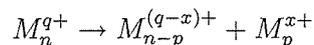
Fragmentation des agrégats

Après avoir mis en lumière la manière dont se forme un agrégat, il est intéressant de voir comment il se fragmente lorsqu'une énergie suffisante est déposée dans l'édifice. Cette partie du travail est centrée plus particulièrement sur l'étude de la stabilité d'agrégats ioniques de types $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$. Leur stabilité a été caractérisée grâce à l'étude de leur évaporation unimoléculaire et de leur fission. Nous allons introduire brièvement ces deux notions dans la suite.

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 autres du temps. Cette capacité à stocker de l'énergie se fait dans une particule à travers les modes de vibration. Nous considérons que l'énergie interne se répartit statistiquement sur tous les modes de vibration, à chaque instant. Pour les petits agrégats, le nombre de modes n'est pas très important et il est possible qu'à un instant donné la répartition d'énergie s'éloigne de sa valeur moyenne temporelle et localise sur un mode une énergie supérieure à l'énergie moyenne par mode. L'évaporation d'un atome ou d'un n-mère se produit dès qu'une énergie supérieure à l'énergie de dissociation est localisée sur un mode, pendant un temps suffisamment long pour que le fragment ait le temps de s'éloigner avant une redistribution d'énergie. Si tel est le cas, on observe la réaction unimoléculaire suivante :



Pour des agrégats multichargés, le processus d'évaporation reste valable, mais peut rentrer en compétition avec le processus de fission sur certaines tailles. Les agrégats multichargés M_n^{q+} possèdent également une certaine énergie interne E^* qu'ils cherchent à dissiper. La présence de plusieurs charges sur l'édifice peut entraîner la fission de la particule : si celle-ci est trop petite, la force de répulsion coulombienne peut la forcer à fragmenter, chaque fragment emportant au moins une charge :



L'étude des différents fragments obtenus par l'évaporation unimoléculaire et par la fission peut nous donner une idée de la stabilité des différents édifices ioniques étudiés. Des travaux théoriques, aboutissant au calcul de la structure et de l'énergie totale des édifices, permettent une confrontation directe entre les voies de dissociation prévues par les calculs énergétiques et celles mesurées.

Plan du manuscrit

Nous présentons brièvement dans la partie I le principe de fonctionnement de l'expérience, avec notamment la description de la source à condensation gazeuse et du spectromètre de masse par temps de vol.

Nous étudions expérimentalement dans la partie II les mécanismes de formation d'agrégats homogènes Na_n et hétérogènes de type Na_nX . Grâce aux agrégats hétérogènes, les étapes de nucléation d'un germe puis de croissance sur ce germe sont clairement mises en évidence. Le mécanisme de nucléation des germes homogènes est également discuté à la lumière de la Théorie Classique de la Nucléation. La confrontation avec les résultats expérimentaux permet d'une part d'illustrer les conditions expérimentales permettant la possibilité ou non de former ces germes et d'autre part, de prédire l'efficacité de formation de ces germes en fonction de paramètres expérimentalement contrôlables.

Dans la partie III, c'est le processus de croissance des agrégats homogènes et hétérogènes qui est analysé expérimentalement. Une simulation Monte Carlo, basée sur un modèle d'accrétion atomique mettant en jeu des expressions simples de taux de collage et d'évaporation, met en lumière les caractéristiques du mode de croissance mis en jeu.

Enfin, dans la partie IV, nous abordons l'évaporation unimoléculaire de nanocristaux ioniques de type $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$. La substitution d'un ion F^- par un groupement $(\text{OH})^-$ nous permet d'étudier la sensibilité de leur structure en fonction de la nature de l'anion mis en jeu dans la liaison ionique. Des collaborations menées avec Hai-Ping Cheng (Département de Physique de l'université de Floride, Gainesville) d'une part et Florent Calvo (laboratoire I.R.S.A.M.C, Toulouse) de l'autre ont permis le calcul des structures et des énergies absolues pour les petites tailles de ces composés ioniques. En comparant les voies de fragmentation mesurées aux prévisions théoriques, des effets dynamiques intervenant dans le processus même de formation du fragment ont pu être mis en lumière. L'étude de la stabilité des agrégats ioniques a été complétée par la mesure de la fission de particules doublement chargées $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$.

Table des matières

I	Dispositif expérimental	17
1	Source d'agrégats et spectromètre de masse	19
1.1	Principe du dispositif	19
1.2	La source d'agrégats neutres	21
1.3	Analyseur à temps de vol	22
1.3.1	Ionisation	24
1.3.2	Accélération et temps de vol dans l'enceinte	28
1.3.3	Détection des agrégats ionisés	29
II	Nucléation de petits agrégats	33
2	Formation de petits agrégats	35
2.1	Introduction	35
2.2	Observations expérimentales	35
2.2.1	Formation d'agrégats homogènes	36
2.2.2	Formation d'agrégats hétérogènes	37
2.3	Mécanismes de formation des agrégats hétérogènes	41
2.3.1	Caractérisation de la croissance sur des germes	41
2.3.2	Formation des germes hétérogènes	41
3	Nucléation des agrégats homogènes : Approche théorique classique	45
3.1	Rappels de thermodynamique	45
3.1.1	Énergie libre d'un système fermé	46
3.1.2	Potentiel chimique d'un système ouvert	46
3.1.3	Variation de l'énergie libre pour la formation d'une phase condensée	47
3.2	C.N.T : thermodynamique du changement d'état	48
3.2.1	Cadre d'application de la C.N.T :	48
3.2.2	Taille critique et hauteur de barrière :	49
3.2.3	Barrière et changement d'état : interprétation physique	50
3.3	Franchissement de la barrière	51
3.4	Sursaturation ou refroidissement du système	52
3.4.1	Sursaturation du système	52

3.4.2	Refroidissement du système	54
3.5	Comparaison aux résultats expérimentaux	55
4	Efficacité de la nucléation	59
4.1	Distribution en masse des agrégats neutres homogènes et hétérogènes	59
4.1.1	Agrégats neutres homogènes Na_n et K_n	59
4.1.2	Agrégats neutres hétérogènes	61
4.1.3	Modes de production des agrégats hétérogènes et homogènes	64
4.2	Efficacité de production des germes	66
4.2.1	Nucléation hétérogène	67
4.2.2	Nucléation homogène	68
4.3	Approche dynamique de la C.N.T	70
4.3.1	Évaluation théorique du flux de condensation	70
4.3.2	État de l'art des expériences menées sur la nucléation homogène	75
4.3.3	Source à condensation gazeuse	78
4.4	Conclusions	83
III	Croissance des agrégats	85
5	Étude expérimentale de la croissance des agrégats	87
5.1	Spectres expérimentaux	87
5.2	Évolution des tailles moyennes	88
5.2.1	Influence de la concentration en sodium	88
5.2.2	Influence de la température du bain thermique	89
6	Modélisation de la croissance	91
6.1	Loi d'évolution du système	91
6.2	Évolution du système sans évaporation	94
6.3	Simulation Monte Carlo	96
6.3.1	Hypothèses physiques et principe de fonctionnement de la simulation	96
6.3.2	Exemple de distribution obtenue avec la simulation Monte Carlo	99
6.3.3	Validation numérique de la simulation Monte Carlo	100
6.3.4	Calibration de la simulation Monte Carlo	102
6.4	Interprétation physique des observations	104
6.4.1	Taille moyenne et largeur à mi-hauteur	105
6.4.2	Croissance comparée des agrégats homogènes et hétérogènes	108
6.4.3	Température du bain thermique et croissance	109
6.5	Approche microscopique qualitative	114
6.5.1	Croissance et énergie de dissociation des petits agrégats	115
6.5.2	Germes hétérogènes et homogènes, quelle différence ?	116

IV	Évaporation unimoléculaire et fission de nanocristaux ioniques	119
7	Canaux d'évaporation de nanocristaux ioniques	121
7.1	Énergie interne et évaporation unimoléculaire	122
7.1.1	Principe de l'évaporation	122
7.1.2	Montage double temps de vol	123
7.2	Spectres expérimentaux	128
7.2.1	Espèces stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$	128
7.2.2	Espèces stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$	129
7.3	Mesure des canaux d'évaporation unimoléculaire	130
7.3.1	Évaporation d'agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$	130
7.3.2	Canaux d'évaporation d'agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$	135
7.3.3	Canaux d'évaporation des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$	139
7.4	Comparaison des mesures expérimentales aux calculs	141
7.4.1	Énergies de dissociation des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$	144
7.4.2	Comparaison expérience - calculs	146
8	Fission d'agrégats ioniques multichargés	149
8.1	Modèle théorique pour la fission des agrégats métalliques	149
8.2	Spectres de masse expérimentaux	154
8.3	Fission des agrégats ioniques	157
8.3.1	Spectres expérimentaux de fission	157
8.3.2	Identification des fragments chargés issus de la fission	158
8.4	Résultats expérimentaux	160
8.4.1	Canal de fission	160
8.4.2	Compétition fission - évaporation	162
8.5	Conclusions	164
V	Annexes	167
A	Expression de la différence en potentiel chimique des phases gazeuses et condensée $\Delta\mu$	169
B	Résolution analytique du système d'équations régissant l'évolution d'un système sans évaporation	171
C	Estimation de la concentration en sodium et de la vitesse du gaz porteur dans la zone de nucléation	175
C.1	Concentration en sodium dans la zone de nucléation	175
C.2	Vitesse du gaz porteur	175
D	Calcul du temps de vol pour l'évaporation unimoléculaire	179

Première partie
Dispositif expérimental

Chapitre 1

Source d'agrégats et spectromètre de masse

Cette première partie sera consacrée à la description du dispositif expérimental. Celui-ci est constitué d'une source d'agrégats couplée à un système d'analyse par spectrométrie de masse par temps de vol. Les notions de base nécessaires à la compréhension de la technique de spectrométrie de masse seront tout d'abord exposées. Cette technique d'analyse de masse est devenue aujourd'hui pour les physiciens, chimistes et biochimistes, un véritable outil de caractérisation à l'échelle nanométrique. Nous présenterons ensuite la source utilisée dans l'expérience pour produire les agrégats. Enfin, le spectromètre de masse par temps de vol et les différentes configurations expérimentales utilisées lors de ce travail seront décrits.

1.1 Principe du dispositif

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse de la matière en fonction de la masse de ses constituants : particules subatomiques, atomes, molécules, macro-molécules biologiques ou non, agrégats, etc. Elle offre trois fonctions principales : la séparation des constituants atomiques ou moléculaires, la mesure de leur abondance relative et la mesure précise de leur masse.

Dans un vide secondaire, la matière à analyser est produite dans une **source** puis injectée dans l'appareil **analyseur en masse** où une source d'ions ou de photons les transforme en particules électriquement chargées. Les ions obtenus sont ensuite analysés en masse à l'aide d'un montage mettant en jeu des combinaisons de champs électromagnétiques. Les ions transmis par le dispositif sont observés et comptés à l'aide d'un détecteur (cf figure 1.1). Un ordinateur pilote l'appareil, effectue l'acquisition des données réduites sous forme de spectres de masse qu'il permet d'analyser.

Pour mon travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'analyse d'agrégats de petites tailles (de 2 à 300 atomes typiquement). La partie **source** assure la production d'agrégats et un **système analyseur** permet leur étude. Nous en donnons ici le principe schématique, avant de les décrire plus en détail dans les paragraphes suivants.

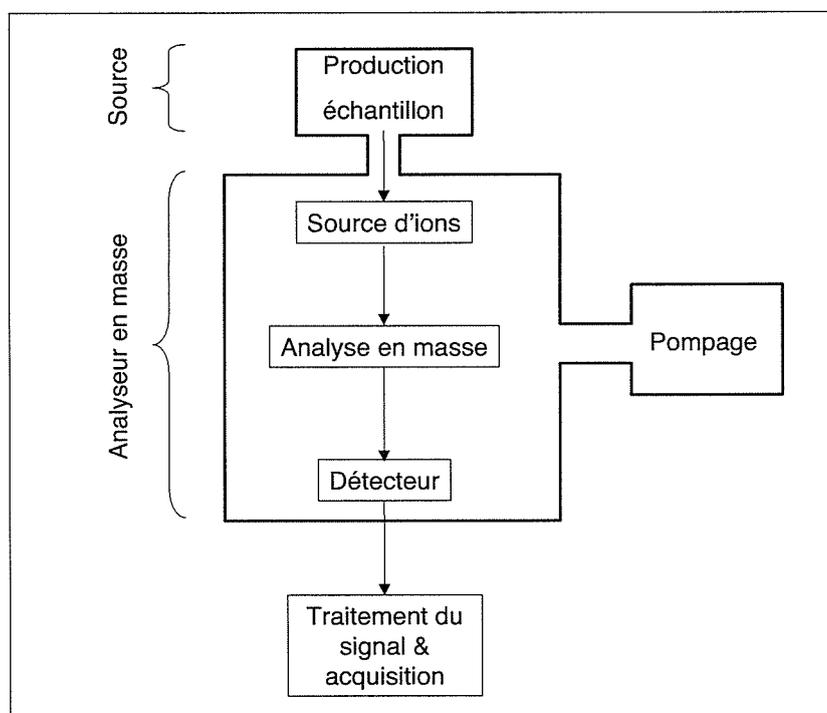


FIG. 1.1 – Schéma de principe montrant la disposition des éléments constitutifs du système source et du spectromètre de masse.

Source : la première étape consiste à produire ces agrégats que l'on veut étudier. Il existe de nombreuses techniques de synthèse de ces agrégats [20] parmi lesquelles figure celle utilisée par l'équipe : la source à condensation gazeuse. Elle sera présentée à la prochaine section. Dans notre montage expérimental, les agrégats produits dans la source et pénétrant dans le système analyseur sont neutres.

Système analyseur : l'un des moyens d'étudier les agrégats est la spectrométrie de masse par temps de vol. C'est la technique d'analyse utilisée dans l'expérience (cf partie 1.3). La phase primordiale pour la spectrométrie de masse par temps de vol est l'étape d'ionisation des agrégats (cf paragraphe 1.3.1). Dans notre système, ils sont photo-ionisés par un laser, puis accélérés vers un détecteur dans un tube sous vide, qui correspond à la zone du spectromètre libre de champs. Comme la vitesse acquise après l'accélération est inversement proportionnelle à la racine carrée de leur masse (cf paragraphe 1.3.2), on sépare le jet d'agrégats en groupes homogènes après un temps de vol libre : les particules les plus légères frapperont les premières la surface du détecteur, avant celles constituées par un plus grand nombre d'atomes. Le spectre de masse représente alors le nombre d'ions comptés en fonction de leur masse (cf paragraphe 1.3.3), les pics de masse apparaissant aux valeurs

approximativement entières du nombre d'atomes.

Selon que l'on souhaite étudier la distribution des agrégats dans la source ou celle des ions après l'accélération, le système analyseur pourra être utilisé sous deux configurations différentes d'ionisation et de détection (cf paragraphes 1.3.1 et 1.3.3).

1.2 La source d'agrégats neutres

La source est composée d'un four, d'une zone de refroidissement à une température notée $T_{zone\ froide}$, proche de celle de l'azote liquide ($\approx 150\text{ K}$), et d'une entrée de gaz externe. La figure (1.2) décrit schématiquement le principe de la source, on va maintenant la décrire plus en détail.

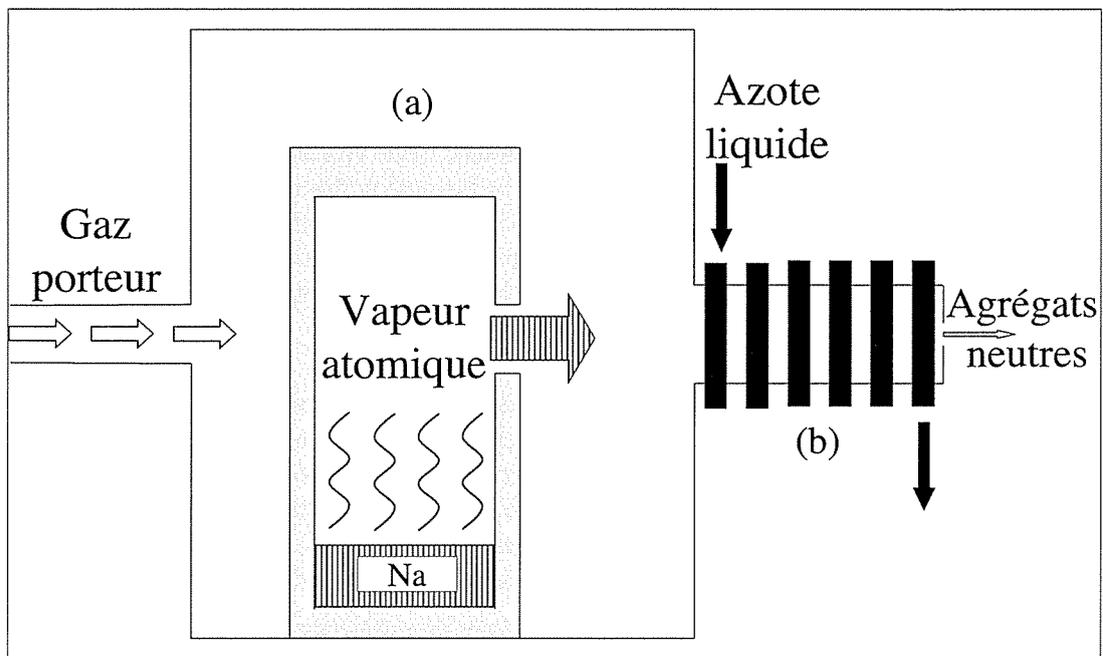


FIG. 1.2 – Schéma de la source à agrégats : (a) four, (b) zone de refroidissement.

Four : il est constitué d'un creuset en inox dans lequel on dépose des morceaux du métal dont on va former les agrégats (cf figure 1.2 (a)). Ce métal est ensuite chauffé et vaporisé grâce à des résistances noyées dans la masse du four, la température, notée T_{four} , étant régulée par 2 thermocouples situés à la base du four et sur son couvercle. La température généralement utilisée est de l'ordre de 670 K pour le sodium (570 K pour le potassium) de manière à obtenir une pression saturante de vapeur métallique de l'ordre de 1 mbar dans le four. A ces températures [21], la vapeur métallique est essentiellement riche en monomères

de métal : pour le sodium, la vapeur est composée de 95% de monomères et de 5% de dimères (99,5% et 0,5% respectivement pour le potassium). Un trou à l'avant du four laisse échapper le jet effusif d'atomes neutres.

Gaz porteur et zone de refroidissement : un gaz d'hélium neutre est injecté en amont par l'entrée de gaz externe. Ce gaz neutre joue un double rôle dans la source.

1. Tout d'abord, il permet l'extraction des atomes du four et convoie les espèces neutres formées vers le système analyseur. C'est pourquoi il est assez souvent nommé 'gaz porteur' dans la littérature.
2. Ensuite, avant d'être définitivement extraites de la source, les particules traversent une zone de refroidissement (cf figure 1.2 (b)) constituée d'un tube de cuivre entouré d'un système de canalisation dans lequel circule de l'azote liquide. Les atomes d'hélium se thermalisent à cet endroit au contact des parois froides et la température de ce gaz est de l'ordre de 150 K. La conductivité thermique de l'hélium est supérieure à celle de tous les gaz (hydrogène excepté) et sa chaleur spécifique est exceptionnellement élevée, c'est pourquoi il est fréquemment utilisé comme gaz thermalisant dans de nombreux dispositifs, dont les sources à condensation gazeuse. Nous verrons que la température du gaz porteur hélium joue un rôle crucial pour la formation des agrégats : en fonction de cette température, on réussit qualitativement à contrôler leur formation. Les processus de formation d'agrégats homogènes et hétérogènes (en sodium et en potassium) ont été étudiés en détail lors de cette thèse et les principaux résultats seront présentés dans la partie II.

Vide résiduel : dans la source, il est important que les espèces neutres ne réagissent pas avec d'éventuelles molécules du gaz résiduel¹. De plus, la présence d'impuretés en trop grande concentration pourrait déformer le jet d'agrégats par collisions. C'est pourquoi il est nécessaire de placer l'appareillage dans un vide où la pression résiduelle est comprise entre 10^{-4} et 10^{-7} mbar. Un système constitué de 2 pompes primaires, d'une pompe à diffusion et d'une pompe turbomoléculaire fait régner un vide de cet ordre dans le dispositif.

La conception de cette source permet de faire varier de manière continue la concentration de la vapeur métallique (en ajustant la température du four T_{four}), le débit des gaz injectés dans la source et la température $T_{zone\ froide}$ de la zone de refroidissement (en ajustant le débit d'azote liquide dans le circuit de refroidissement).

1.3 Analyseur à temps de vol

La figure (1.3) (a) présente schématiquement le principe de fonctionnement du spectromètre de masse par temps de vol. Les agrégats sont produits en phase gazeuse dans la source

¹Sauf si on veut volontairement provoquer une réaction en phase gazeuse, auquel cas il est possible de mélanger au gaz porteur d'hélium d'autres gaz venant réagir avec la vapeur de métal devant le four : nous avons pu procéder à l'injection de vapeur d'eau, d'oxygène mais également de SF_6 (cf paragraphe 2.2.2).

décrite dans la section (1.2) et amenés par le flux d'hélium dans le spectromètre de masse. Les particules neutres traversent alors une chambre d'ionisation où un laser pulsé croise le jet d'agrégats. Ils sont ainsi photoexcités et ionisés. Les agrégats chargés sont ensuite accélérés avant d'entrer dans la zone du spectromètre libre de champ.

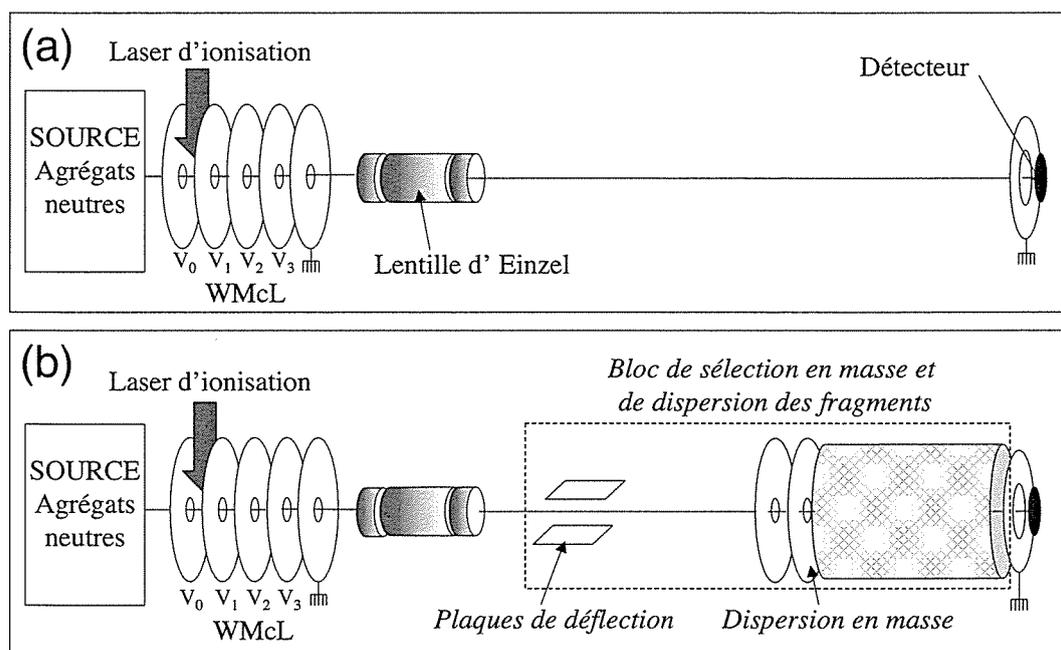


FIG. 1.3 – Schéma du dispositif expérimental : configuration simple temps de vol (a) et configuration double temps de vol (b).

Dans le système analyseur, les agrégats ayant été fortement accélérés, il faut assurer un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar afin d'éviter toute fragmentation ou 'chauffage' des particules, induits par collision avec les molécules du vide résiduel. Ce vide secondaire est réalisé par un système constitué de deux pompes turbomoléculaires.

Le tube de temps de vol est composé d'une lentille électrostatique dite de Einzel, qui met en forme le faisceau d'agrégats chargés et focalise les agrégats sur le détecteur, à la manière d'une lentille optique classique pour un faisceau lumineux. Cette lentille électrostatique a pour but de corriger les effets de divergence provenant des effets de bord sur les électrodes accélératrices, des effets de vitesse initiale et de l'autodivergence d'un faisceau chargé afin d'optimiser la collection des ions sur le détecteur. En bout de spectromètre, un détecteur compte les impacts sur sa surface et on visualise le spectre de masse à l'aide d'un oscilloscope synchronisé sur le tir du laser d'ionisation.

Dans la suite de ce travail seront utilisés deux modes de fonctionnement du spectromètre de masse par temps de vol, correspondant à deux objectifs expérimentaux bien distincts :

- Dans les parties II et III, notre objectif sera d'étudier la formation des agrégats dans la source. Les différents éléments du spectromètre de masse par temps de vol devront alors être configurés de manière à pouvoir observer un spectre de masse d'ions reflétant au mieux la distribution des agrégats neutres sortant de la source. Sous ce régime particulier, nous nous placerons en configuration 'flux laser faible' et en mode d'acquisition 'comptage', décrits par la suite.
- Dans la partie IV, nous aborderons l'évaporation unimoléculaire et la fission d'agrégats ioniques. Nous ne nous soucierons plus de la distribution d'agrégats neutres dans la source et l'objectif sera alors de produire des agrégats ionisés de petite taille avec un signal fort. Cela revient à observer la distribution des ions après la phase d'ionisation - fragmentation. Dans ce cas, l'analyseur sera en configuration 'flux laser fort' et en mode d'acquisition 'analogique'. Pour l'étude de l'évaporation unimoléculaire de ces petits agrégats à l'échelle temporelle de la dizaine de μs , le temps de vol sera également complété par deux plaques de sélection en masse ou de déflexion (qui permettent d'isoler un paquet d'agrégats ioniques pour un centre de masse donné) et d'un dispositif de dispersion en masse (cf figure 1.3 (b)). Les plaques de déflexion permettent d'appliquer un champ latéral pulsé qui constitue une porte électrostatique ne transmettant que les agrégats correspondant à un rapport initial masse/charge donné. Le dispositif de dispersion en masse permet quant à lui de séparer les différents fragments ioniques issus de l'évaporation unimoléculaire de l'agrégat parent sélectionné en masse. Ces dispositifs seront présentés en détail au paragraphe (7.1.2) de la partie IV.

Pour procéder à ces deux types d'études, i.e. celle d'agrégats neutres issus de la source d'une part ou d'ions issus de la photofragmentation d'autre part, il va être nécessaire d'adapter la configuration de notre système analyseur aux besoins expérimentaux spécifiques. A la lumière de ces deux types d'observations, explorons maintenant les différentes fonctionnalités de notre spectromètre de masse.

1.3.1 Ionisation

Pour créer les ions qui seront accélérés par le système électrostatique à 5 plaques présenté au paragraphe (1.3.2), on utilise une chambre d'ionisation qui se situe entre la première et la deuxième plaque du dispositif d'accélération. Un laser (Nd :YAG) triplé en fréquence ou un laser à excimère XeF (≈ 350 nm) ont été utilisés. Les agrégats neutres sont donc ionisés avec des photons d'énergie $h\nu = 3,5$ eV à une cadence f de 15 Hz.

Le choix de l'énergie des photons a été dicté par la valeur des potentiels d'ionisation des agrégats de métaux alcalins Na_n et K_n , qui sont bien connus [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28]. La figure (1.4) issue de l'article de W. A. de Heer cité en référence [20] nous montre l'évolution des potentiels d'ionisation pour des tailles croissantes d'agrégats métalliques de sodium et de potassium. On voit ainsi que l'ionisation des agrégats de Na_n pour $n \geq 20$ et K_n pour $n \geq 3$ peut se faire avec un seul photon à l'énergie 3,5 eV.

Le flux photonique par pulse Φ au niveau de la zone de croisement entre le jet d'agrégats

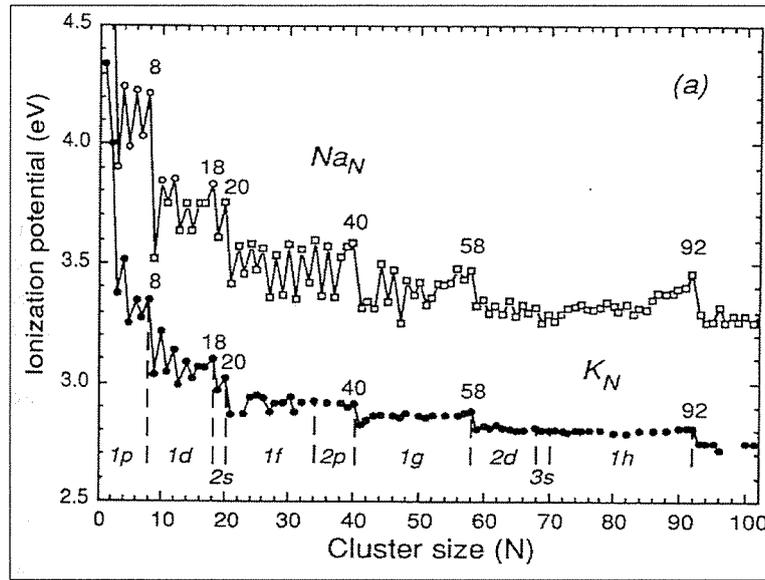


FIG. 1.4 – Potentiel d’ionisation des agrégats Na_n et K_n tiré de l’article de revue de W.A. de Heer [20].

et le faisceau laser peut s’écrire :

$$\Phi = \frac{P_{laser}}{f \Delta\tau \Sigma h\nu} \quad (1.1)$$

avec

- la fréquence $f = 15$ Hz
- la durée du pulse $\Delta\tau = 10$ ns
- Σ la surface du faisceau laser

Configuration ‘flux laser fort’

Le but ici est de produire des agrégats de petites tailles avec un signal fort. Une lentille est positionnée pour focaliser le faisceau laser dans la chambre d’ionisation au niveau du point de croisement avec le jet d’agrégats. Le diamètre du faisceau laser croisant le jet d’agrégats est de l’ordre de 1 mm. Dans ce cas, la puissance laser P_{laser} mesurée est de l’ordre d’une vingtaine de mW. C’est ce qu’on appellera la configuration ‘flux laser fort’.

De l’équation (1.1), l’application numérique nous donne un flux photonique de $3 \cdot 10^{29}$ photons \cdot s $^{-1}\cdot$ m $^{-2}$. Dans cette configuration, l’agrégat absorbe plusieurs photons qui l’ionisent et peuvent le faire fragmenter (cf chapitre 7). Le spectre de masse typique obtenu en ‘flux laser fort’ est illustré sur la trace (b) de la figure (1.5) : on retrouve les fameux nombres magiques correspondant aux fermetures des couches électroniques à 9, 21, 41, etc bien connus pour les agrégats monovalents une fois chargés [29, 30].

Configuration 'flux laser faible'

Si l'on désire maintenant observer la distribution des agrégats neutres créés par la source, il faut absolument s'affranchir des étapes d'évaporation successives obtenue en configuration 'flux laser fort'. Un agrégat ne doit plus être chauffé par les photons, ceux-ci devant uniquement l'ioniser. Comme l'ionisation peut se faire avec un seul photon (cf figure 1.4), il faut donc se ramener à de l'absorption monophotonique.

Ceci peut être réalisé en enlevant la lentille de focalisation et en ajoutant des grilles d'atténuation sur le trajet du faisceau laser. En fonction du nombre de grilles, le flux de photons peut être ajusté de manière à se placer en ce que l'on appelle 'flux laser faible'. Dans ce cas, la puissance laser P_{laser} relevée sur un mesureur de puissance est de l'ordre de 1 mW, ce qui correspond à un flux photonique de $1,5 \cdot 10^{28}$ photons \cdot s $^{-1}$ \cdot m $^{-2}$. En absorption quasi-monophotonique, on peut alors considérer que la distribution des ions observée sur la trace (a) de la figure (1.5) est très proche de la distribution des neutres créée dans la source [31] comme justifié ci-dessous. .

Expérimentalement, on se place dans un régime de flux photonique pour lequel, en atténuant encore plus le faisceau laser, la taille moyenne de la distribution ne se décale plus vers les tailles plus grosses. Dans ces spectres, il reste toujours un peu de fragmentation résiduelle car une partie des agrégats absorbent toujours un très petit nombre moyen de photons supplémentaires. Il faut également trouver un compromis entre intensité du signal et forme de la distribution : on cherche à se placer dans un régime photonique où la distribution de masse obtenue (et notamment sa taille moyenne et sa largeur) n'est pas modifiée par la fragmentation et où l'on observe un signal d'agrégats relativement important sur le détecteur.

Après cette étape d'ionisation, les agrégats désormais chargés positivement vont être accélérés.

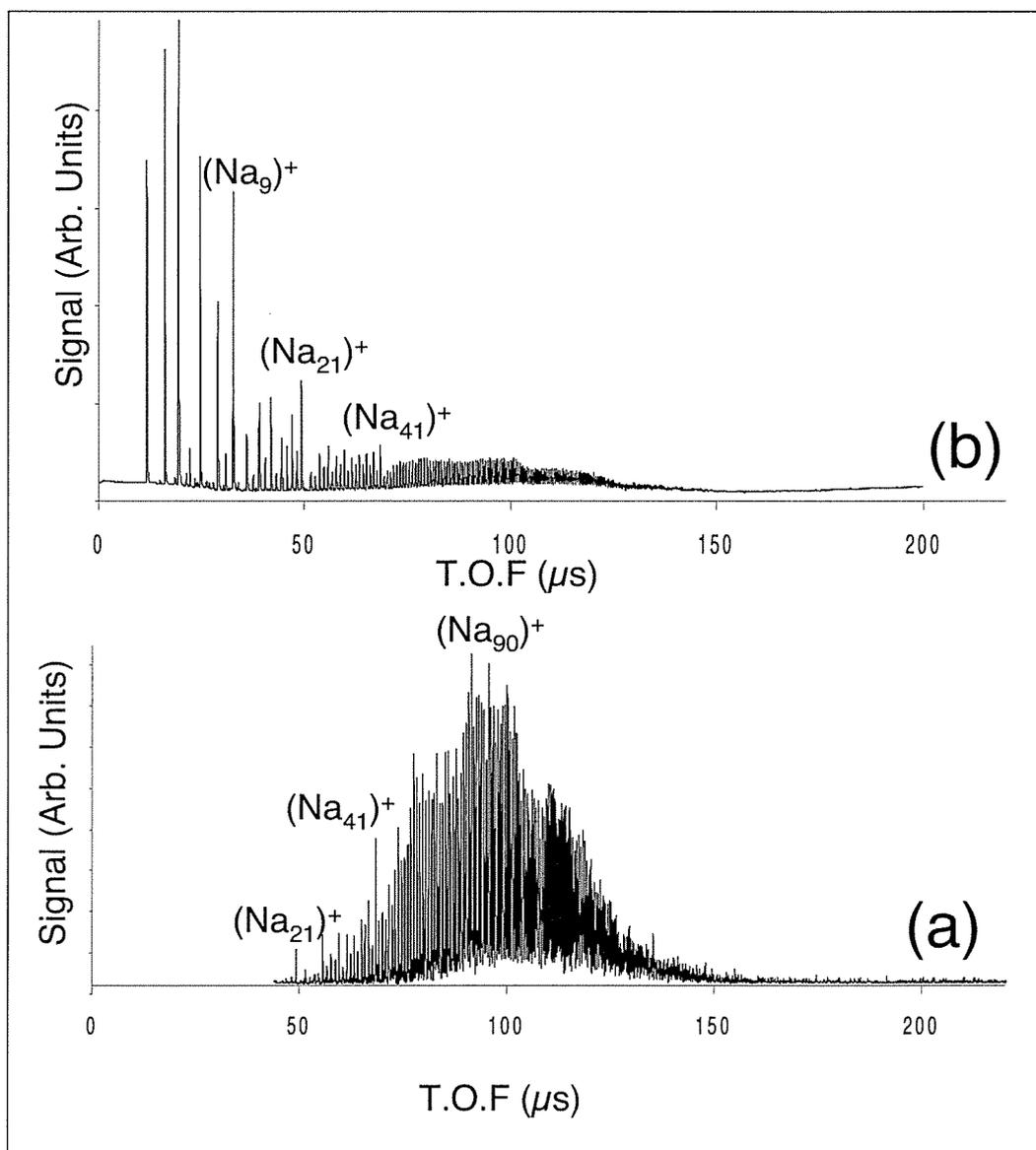


FIG. 1.5 – Spectre typique d'agrégats homogènes Na_n^+ obtenus à 'flux laser faible' (a) et 'flux laser fort' (b). L'échelle verticale n'est pas la même pour les encarts (a) et (b). Le signal relevé sur les agrégats de la trace (b) est de deux ordres de grandeurs plus grand que celui sur les agrégats de la trace (a).

1.3.2 Accélération et temps de vol dans l'enceinte

Le dispositif d'accélération de type Willey McLaren [32] est composé de 5 plaques métalliques percées en leur centre (cf figure 1.3). Ces plaques sont portées à des potentiels décroissants dans le but d'accélérer progressivement les ions créés dans la chambre d'ionisation. Les différents potentiels ont été testés empiriquement et optimisés grâce au simulateur de trajectoire d'ions Simion. Un choix approprié des potentiels appliqués aux plaques est en effet nécessaire pour une bonne focalisation spatiale et temporelle du jet d'agrégats chargés sur le détecteur. Typiquement, des valeurs de $V_0 = 7800$ V, $V_1 = 7400$ V, $V_2 = 6800$ V et $V_3 = 4000$ V pour la première, deuxième, troisième et quatrième plaque sont utilisées. La dernière plaque est gardée au potentiel nul, pour éviter tout effet de bord en sortie de la zone accélératrice. Le réglage du dispositif Willey McLaren est satisfaisant puisqu'en mode 'flux laser faible', on peut travailler avec un diamètre de faisceau du laser d'ionisation de l'ordre de 2 mm dans la zone d'ionisation, sans perdre pour autant en résolution temporelle.

Le calcul du temps de vol dans le tube (cf figure 1.6) est simpliste, en s'autorisant certaines hypothèses simplificatrices. La vitesse initiale des agrégats neutres est considérée ici comme négligeable car on travaille à haute énergie d'accélération ($\approx 7,6$ keV en énergie cinétique). En réalité, les agrégats neutres ont acquis une certaine vitesse du fait de leur transport dans le flux d'hélium jusqu'à la chambre d'ionisation².

Un agrégat ionisé à mi-chemin entre la première plaque au potentiel V_0 et la deuxième au potentiel V_1 du système accélérateur voit un potentiel $\frac{V_0+V_1}{2}$. La différence entre ce potentiel de départ et le potentiel de la dernière plaque $V_5 = 0$ V induit une énergie cinétique E_c de valeur :

$$E_c = e \frac{V_0 + V_1}{2}$$

E_c est connue, car les potentiels V_0 et V_1 appliqués aux plaques accélératrices sont fixés par l'utilisateur. En notant v la vitesse de l'agrégat en sortie des plaques accélératrices et M la masse de l'agrégat, on a :

$$v = \sqrt{\frac{2E_c}{M}}$$

Le temps mis par un agrégat de taille M pour atteindre le détecteur après une longueur de vol d vaut :

$$t = \frac{d}{\sqrt{2E_c}} * \sqrt{M} \quad (1.2)$$

Expérimentalement, il existe un décalage temporel constant dû à un décalage dans l'électronique de synchronisation laser-oscilloscope. Le temps apparaissant en abscisse sur les spectres de masse s'écrit sous la forme :

$$t = a \sqrt{M} + b$$

²En comparant les temps d'arrivée calculés avec et sans prise en compte de la vitesse initiale, il est possible de remonter à la vitesse des agrégats au moment de l'ionisation, comme nous le verrons plus tard (cf annexe C.2).

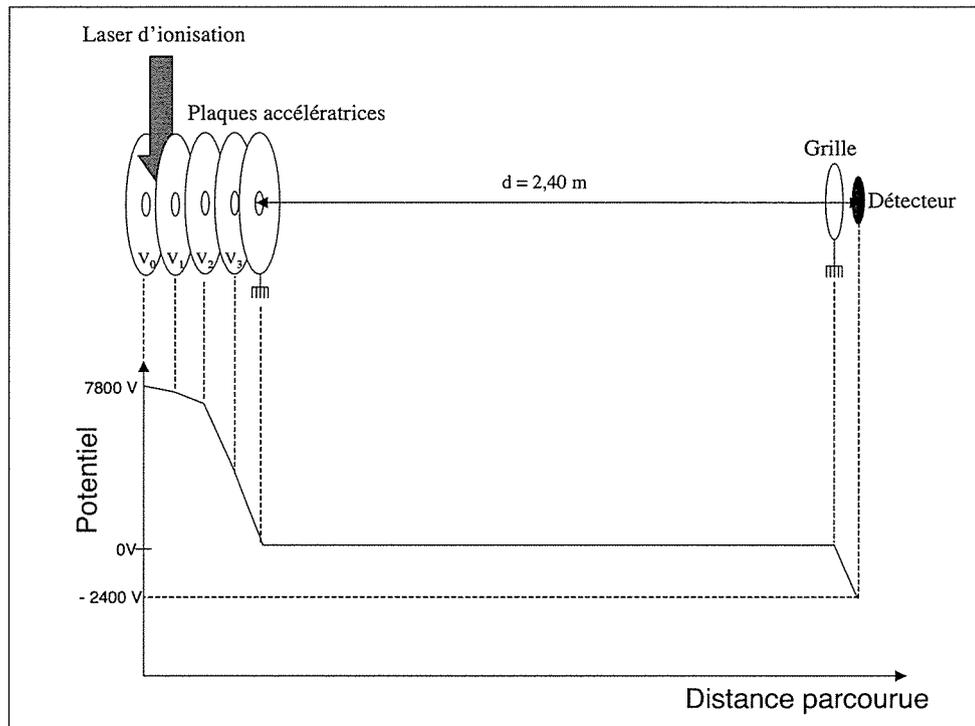


FIG. 1.6 – Schéma simplifié du temps de vol.

D'après la formule (1.2), la constante a dépend des potentiels appliqués et de la longueur du temps de vol. Cette formule illustre comment la mesure du temps de vol (entre le point d'ionisation et l'impact sur le détecteur) permet de mesurer la masse des agrégats, avec les paramètres a et b évalués lors d'une phase de calibration du spectromètre. Typiquement on trouve des valeurs de $2,19 \mu\text{s}$ pour a (si M est mesuré en unités de masse atomique) et de $1,8 \mu\text{s}$ pour b . L'application numérique en injectant dans la formule (1.2) les longueurs et potentiels utilisés expérimentalement donne $a = 2,07 \mu\text{s}$. La valeur de $a = 2,19 \mu\text{s}$ déterminée lors de la phase de calibration est donc bien cohérente avec la valeur théorique *a priori*, l'écart vient de la prise en compte d'un effet traduisant le caractère progressif de l'accélération mais aussi d'une influence très légère de la vitesse initiale des agrégats neutres sur le temps d'arrivée sur le détecteur.

1.3.3 Détection des agrégats ionisés

Le détecteur utilisé est une galette de microcanaux qui amplifie par avalanche les électrons créés par l'impact des ions énergétiques sur sa surface. La face avant du détecteur est polarisée à -2400 V de manière à opérer une refocalisation du faisceau d'ions juste avant le détecteur, sa face arrière étant à la masse. Plus la différence de potentiel entre les

deux faces du détecteur est importante, meilleure est la détection des ions et meilleure est l'amplification des impulsions élémentaires. Deux méthodes d'acquisition ont été utilisées lors des expériences : le mode analogique et le mode comptage. On décrit brièvement leurs caractéristiques dans la suite, sachant que ces notions n'ont pas été approfondies dans cette thèse.

- Le mode analogique a le mérite de rendre fidèlement le nombre d'agrégats arrivant sur la surface du détecteur. Quand le nombre d'ions incidents est très important, plusieurs agrégats de même taille peuvent arriver quasiment en même temps sur le détecteur et chacun apportera sa contribution au signal final. Ce mode d'acquisition est très pratique dans des situations où un nombre important de particules arrive quasi-simultanément sur le détecteur. C'est la situation rencontrée pour les expériences mesurant l'évaporation unimoléculaire d'agrégats (cf section 7.3), où l'on observe des concentrations temporelles importantes.
- Le mode comptage permet quant à lui de rendre compte de la présence d'une taille par canaux temporels à chaque tir laser. L'intensité obtenue est alors normalisée sur le nombre de tirs laser. On pourra alors utiliser ce mode lorsque la probabilité de recevoir simultanément deux agrégats dans un même canal temporel est négligeable. Le gros avantage de ce mode de détection est de donner, compte tenu de l'électronique dont nous disposons dans notre montage, des spectres de masse avec une ligne de base constante, ce qui permet de déterminer plus précisément la forme de la distribution et sa taille moyenne.

La figure (1.7) montre un spectre de masse obtenu à 'flux laser faible' illustrant la distribution des agrégats neutres issus de la source, pour des modes de détection comptage (a) et analogique (b). Pour les petites masses, la résolution est sensiblement la même pour les deux modes d'acquisition. Pour les tailles importantes en revanche, on constate que la résolution est meilleure en mode comptage qu'en mode analogique.

Remarque

Dans les expériences menées sur la nucléation et la croissance d'agrégats homogènes et hétérogènes (cf parties II et III), la discussion s'appuie sur l'étude de la taille moyenne et de la forme des distributions obtenues. Il faut donc s'assurer qu'il n'y a pas de déformation de la distribution pour des raisons de baisse de détectivité pour les agrégats de grosses tailles (environ 200 - 400 atomes expérimentalement). Ceci a été réalisé et vérifié expérimentalement en faisant varier sur une large gamme l'énergie cinétique des agrégats : la distribution des agrégats obtenue en 'flux laser faible' ne se déforme pas.

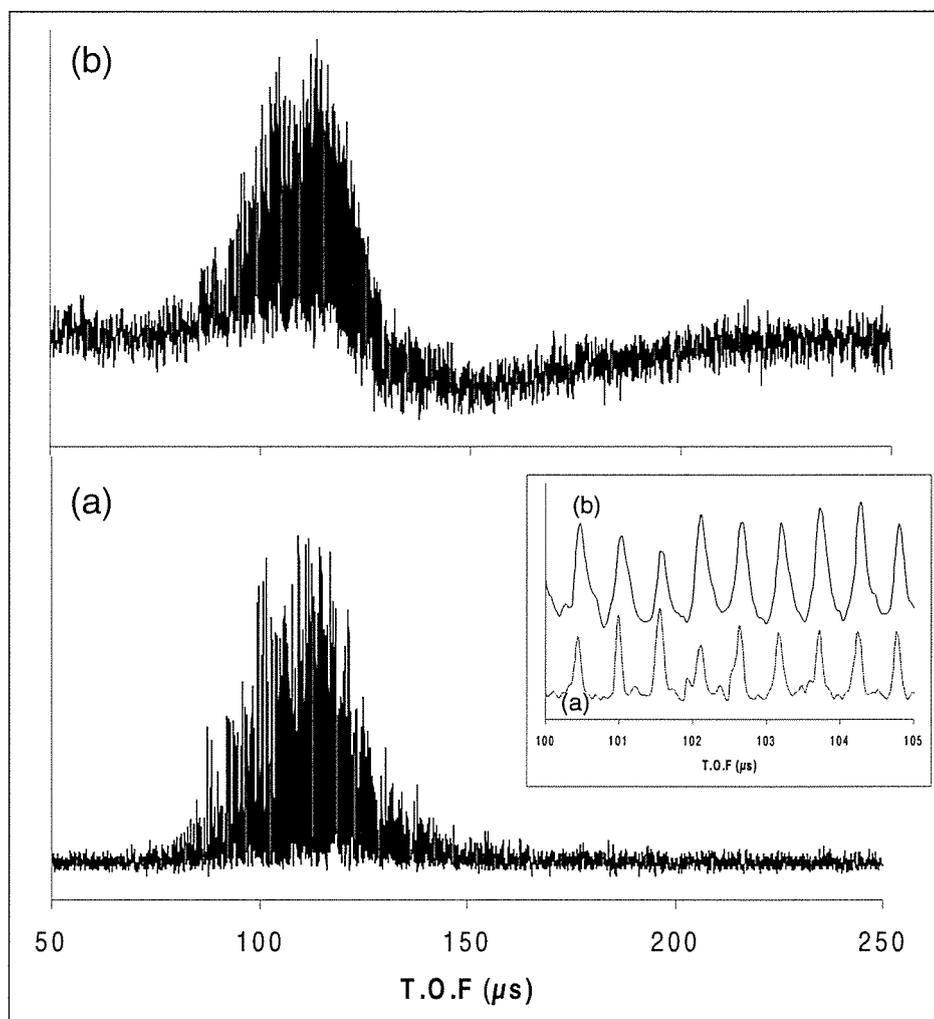


FIG. 1.7 – Spectres de masse illustrant la distribution des agrégats Na_n^+ observés à 'flux laser faible' : en mode comptage (a) et analogique (b).

Deuxième partie

Nucléation de petits agrégats

Chapitre 2

Formation de petits agrégats

2.1 Introduction

La nature offre, à différentes échelles, de nombreux exemples de changement de phase : la formation d'objets astrophysiques comme les nébuleuses, la condensation d'eau dans l'atmosphère conduisant à la formation de nuages, de pluie et de neige... On retrouve également ce phénomène de condensation dans différents secteurs industriels. La création de neige artificielle en est un exemple surprenant : une bactérie est ajoutée au mélange air - eau et initie la cristallisation de glace, amorçant la formation de neige [33]. Depuis les premiers travaux théoriques, il y a 80 ans (cf chapitre 3), le processus de nucléation a été le sujet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Un regain d'intérêt est aujourd'hui constaté dans les domaines de la nanoscience, où l'on étudie l'apparition d'une nouvelle phase dans les matériaux, nouvelle phase dont les propriétés diffèrent de celles de la phase gazeuse et de la phase solide. Si l'étude des agrégats libres, formés par la nucléation d'une vapeur atomique ou moléculaire, est intéressante en tant que telle, la formation de matériaux nanométriques, à travers la déposition d'atomes ou d'agrégats préformés sur substrat, offre beaucoup d'applications industrielles (composants électroniques nanométriques, catalyse).

Par soucis de simplicité, c'est le processus homogène de nucléation qui a été le plus étudié. Toutefois, la nucléation hétérogène est responsable de la plupart des transformations de phase déjà évoquées. L'originalité de ce travail consiste en l'étude dans une même source de condensation d'agrégats homogènes et hétérogènes. Nous mettrons en évidence et nous détaillerons les étapes fondamentales de la formation de ces agrégats : la nucléation, puis la croissance.

2.2 Observations expérimentales

Nous présentons ici quelques expériences menées sur l'étude de la formation d'agrégats homogènes Na_n et hétérogènes de type Na_nX , avec X une molécule dépendant des conditions expérimentales que nous décrirons par la suite. Pour notre source à condensation gazeuse, les mécanismes de formation pour ces deux types d'agrégats seront décrits et détaillés dans

le chapitre suivant.

2.2.1 Formation d'agrégats homogènes

Le but de l'expérience suivante est de mettre en évidence les paramètres expérimentaux autorisant ou empêchant la formation d'agrégats homogènes de sodium, ceci indépendamment de leur taille en sortie de la source. Afin d'avoir plus de sensibilité sur le signal observé et un signal important sur les spectres de masse, on choisit de travailler en configuration 'flux laser fort' (cf paragraphe 1.3.1). Les conditions expérimentales utilisées pour la source sont les suivantes :

- la température du four est fixée à la valeur $T_{four} = 670$ K.
- la température de la zone de refroidissement est ajustée à la valeur $T_{zone\ froide} = 150$ K.
- 15 mbar d'hélium sont injectés en amont de la source.

Sous ces conditions, la formation des agrégats neutres est efficace dans la source et l'on observe après ionisation des agrégats homogènes Na_n^+ de quelques dizaines d'atomes de sodium sur le spectre de masse, comme l'illustre l'encart (a) de la figure (2.1).

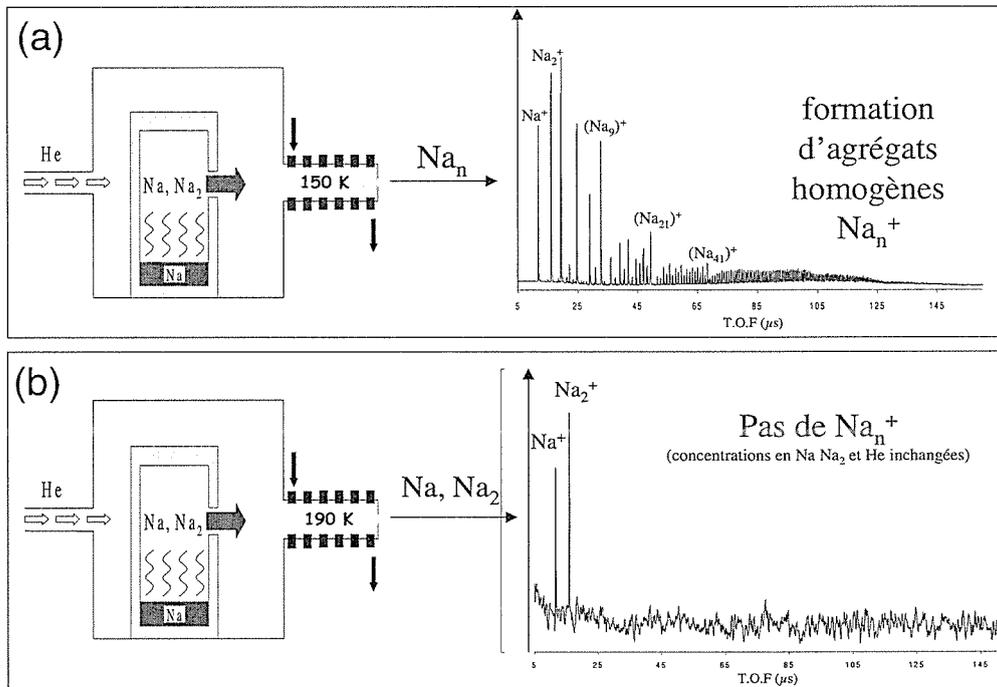


FIG. 2.1 – Spectres de masse obtenus pour deux températures de la zone de refroidissement : (a) $T_{zone\ froide} = 150$ K. On observe alors la présence d'agrégats homogènes Na_n^+ . (b) $T_{zone\ froide} = 190$ K. Pas de formation d'agrégats Na_n^+ .

La température de la zone de refroidissement est maintenant remontée progressivement et l'on assiste à une disparition subite du signal des agrégats pour des températures de l'ordre de $T_{\text{zone froide}} = 190$ K, comme l'atteste l'encart (b) de la figure (2.1). Dans ce cas, on observe uniquement sur le spectre de masse obtenu le mélange gazeux déjà présent dans la source : monomère Na et dimère Na_2 composant la vapeur en sortie du four.

Dans de telles conditions d'ionisation ('flux laser fort'), le monomère Na et le dimère Na_2 , sont ionisés par deux photons et observés. Les agrégats homogènes devraient être aussi photo-ionisés mais ne sont pas observés. **Il est donc clair que la hausse de la température de la zone de refroidissement au-delà d'un certain seuil bloque et interdit la formation des agrégats Na_n dans la source.**

2.2.2 Formation d'agrégats hétérogènes

Injection d'eau

Pour une température de la zone de refroidissement supérieure à 190 K, nous venons de constater que la formation d'agrégats homogènes ne peut se faire. Une fraction de 1% de vapeur d'eau est alors ajoutée au gaz porteur hélium.

En présence de molécules d'eau, de monomères et de dimères de sodium et pour une température de la zone de refroidissement $T_{\text{zone froide}} = 190$ K, des agrégats sont formés (cf figure 2.2) : une distribution d'espèces hétérogènes dont les masses correspondent à l'écriture $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_2$ avec $n = 1 - 25$ est observée sur le spectre de masse.

L'alternance pair/impair et les effets de couches observés sont les mêmes que dans le cas du métal monovalent ayant $(n-1)$ électrons délocalisés, c'est pourquoi on opte pour l'écriture $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_2$ [34]. De telles espèces observées en configuration 'flux laser fort' proviennent de la photofragmentation d'agrégats neutres hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ de tailles plus élevées (cf paragraphe 4.1.1). **Dans des conditions expérimentales pour lesquelles la formation des agrégats homogènes n'est pas possible, la présence de la molécule $(\text{NaOH})_2$ semble quant à elle faciliter et amorcer le collage d'atomes de sodium à sa surface.** La composition de l'agrégat semble donc nous suggérer que molécule NaOH_2 constitue un centre de nucléation, que nous appellerons *germe hétérogène* ou plus simplement *germe* par la suite, qui initie la formation des agrégats hétérogènes neutres $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ dans la source.

Si l'on continue à augmenter la température $T_{\text{zone froide}}$ de la zone de refroidissement, l'expérience montre que les agrégats hétérogènes finissent par disparaître pour une température $T_{\text{zone froide}}$ de l'ordre de 230 K.

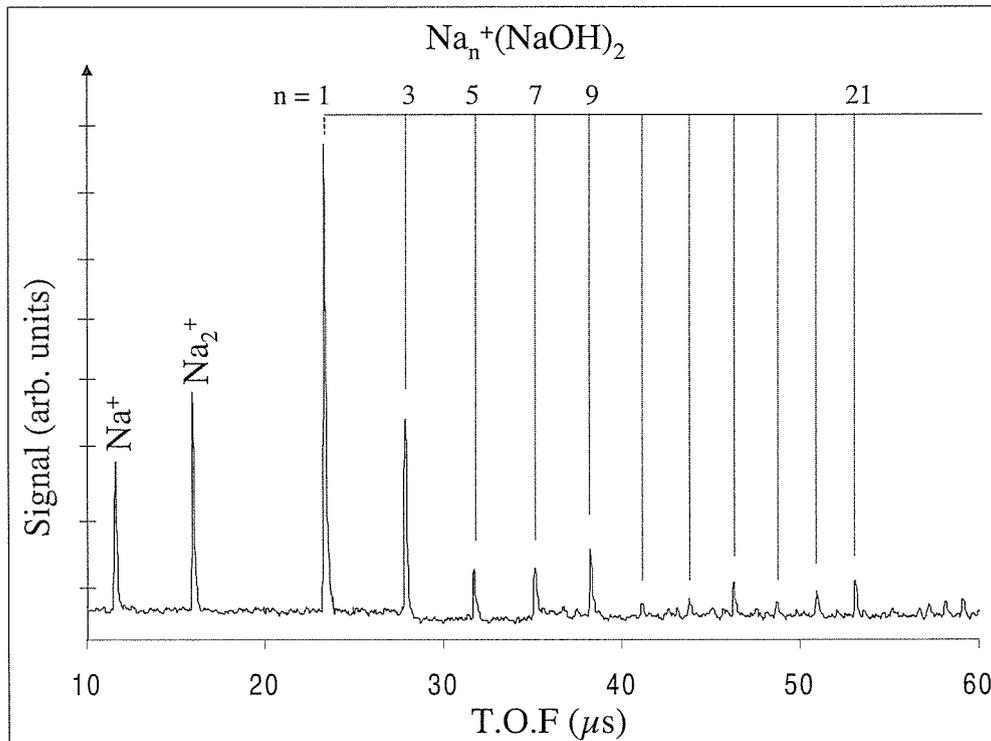


FIG. 2.2 – Pour des conditions de température $T_{zone\ froide}$ sous lesquelles des agrégats Na_n ne peuvent être produits, l'injection de 1% d'eau au gaz porteur d'hélium entraîne l'observation d'agrégats hétérogènes de type $Na_n^+(NaOH)_2$ sur le spectre de masse.

Remarque complémentaire : injection d'autres gaz réactifs dans la vapeur de sodium

Pour des conditions expérimentales ne permettant pas la nucléation des agrégats homogènes, on observe également la formation d'agrégats hétérogènes quand on injecte de l'oxygène dans la source. Sur le spectre de masse de la figure (2.3), on identifie des agrégats hétérogènes de type $Na_n^+(Na_2O)_2$. Remarquons que les spectres en injection en eau et en oxygène ont la même allure en 'flux laser fort', même si le spectre en oxygène semble plus fourni. Ceci est dû à la présence d'une espèce minoritaire, de la forme $Na_n^+(Na_2O)$ (cf encart de la figure 2.3). Nous voyons donc que pour les agrégats hétérogènes obtenus après injection d'oxygène, deux germes sont créés (Na_2O) et $(Na_2O)_2$. En faisant varier l'injection en oxygène, il est possible d'obtenir principalement le germe¹ de type $(Na_2O)_2$. On observe que

¹Dans l'article [35], T.P. Martin émet l'hypothèse d'un mécanisme de formation d'agrégats $Na_n^+(Na_5O)_2$ basé sur ce germe : *perhaps a relatively large oxide seed molecule, Na_4O_2 , is necessary to initiate cluster growth.*

les agrégats hétérogènes $\text{Na}_n^+(\text{Na}_2\text{O})_{1,2}$ ne sont plus formés pour des températures de zone froide au-delà de 273 K.

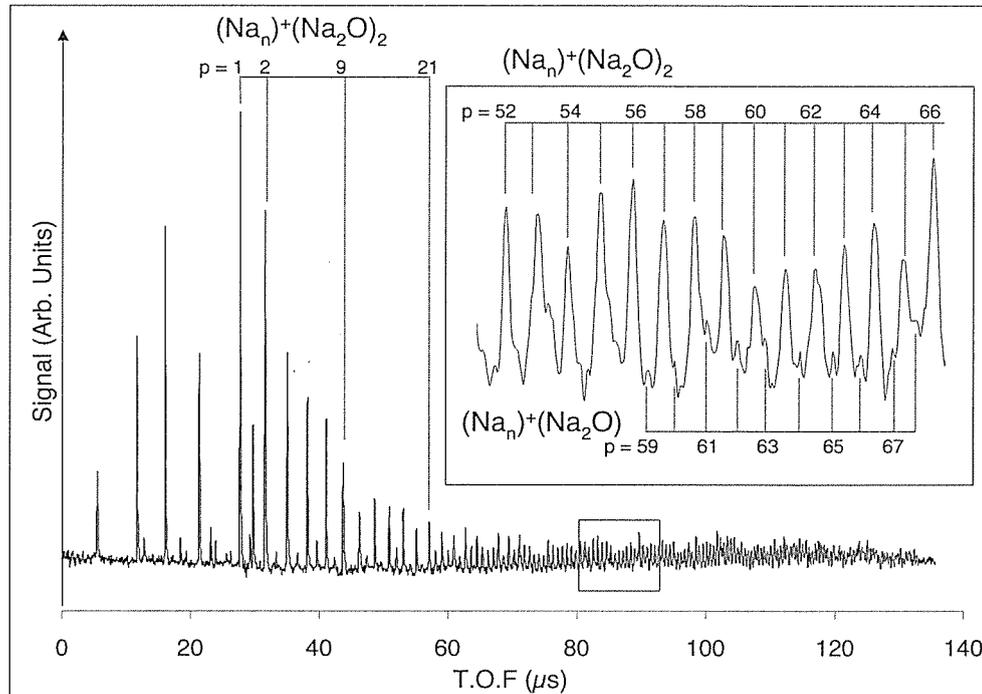


FIG. 2.3 – Pour des conditions $T_{\text{zone froide}}$ sous lesquelles des agrégats Na_n ne peuvent être produits, l'injection d'oxygène au gaz porteur d'hélium pénétrant dans la source, entraîne l'observation d'agrégats hétérogènes de type $\text{Na}_n^+(\text{Na}_2\text{O})_2$ (et $\text{Na}_n^+(\text{Na}_2\text{O})$ de manière mineure) sur le spectre de masse.

Ces expériences ont également été réalisées avec différentes vapeurs métalliques telles que celle de potassium et de lithium, avec des injections d'oxygène, d'eau, mais aussi de gaz SF_6 au gaz porteur (cf figure 2.4). Sous des conditions de températures ne permettant pas la formation d'agrégats homogènes, des espèces Na_nX ont été obtenues.

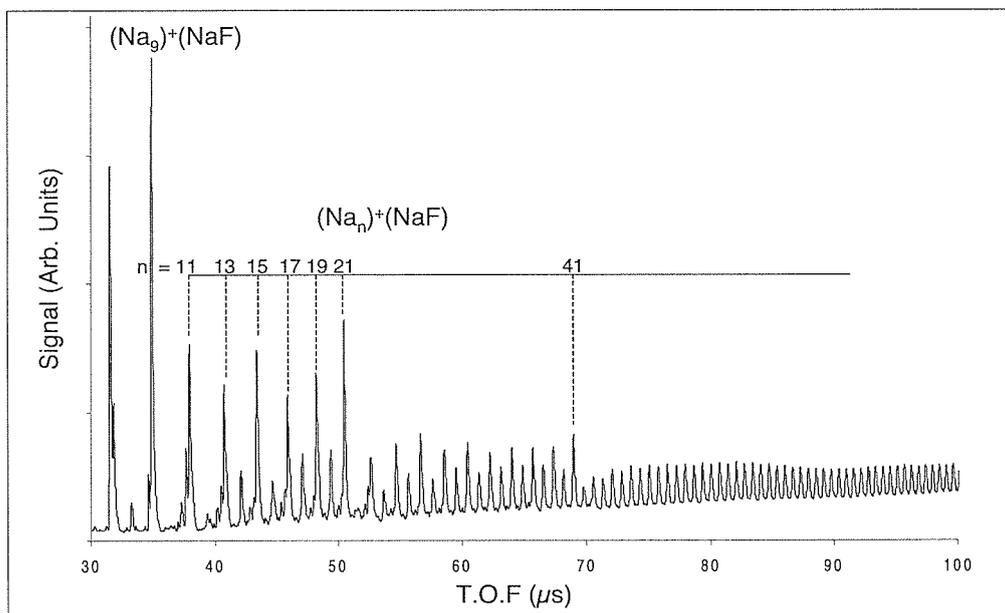


FIG. 2.4 – Pour des conditions $T_{zone\ froide}$ sous lesquelles des agrégats Na_n ne peuvent être produits, l'injection de gaz SF_6 au gaz porteur d'hélium pénétrant dans la source, entraîne l'observation d'agrégats hétérogènes de type $Na_n^+(NaF)$ sur le spectre de masse.

Les différents spectres afférents obtenus en 'flux laser fort' sont très similaires pour les différentes vapeurs métalliques et les différents gaz injectés. Le tableau (2.1) regroupe les différents germes hétérogènes X en fonction de la vapeur métallique et des gaz utilisés. La composition de ces germes X a été déterminée par identification dans les spectres d'agrégats Na_n^+X des maxima locaux d'intensité pour $n = 3, 9, 21 \dots$

	Na	K	Li
H_2O	$(NaOH)_2$	$(KOH)_2$	$(LiOH)_2$
O_2	$(Na_2O)_{1,2}$	$(K_2O)_{1,2}$	
SF_6	NaF		

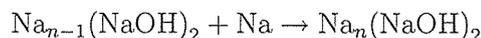
TAB. 2.1 – Germes hétérogènes obtenus en fonction de la vapeur métallique (colonnes) et des gaz injectés (lignes).

2.3 Mécanismes de formation des agrégats hétérogènes

2.3.1 Caractérisation de la croissance sur des germes

Dans des conditions de température où les agrégats Na_n ne se forment pas, on réussit donc à former des agrégats $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ en injectant de l'eau dans la vapeur métallique. Nous pouvons tirer quelques enseignements de cette expérience :

- la formation d'agrégats $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ ne provient pas d'une réaction entre des molécules d'eau et des agrégats Na_n préformés, car ces derniers ne sont pas présents dans la source.
- le rôle de la température $T_{\text{zone froide}}$ de la zone de refroidissement semble cruciale pour la formation des agrégats homogènes Na_n .
- les espèces hétérogènes créées en injection d'eau à température élevée de la zone de refroidissement ($T_{\text{zone froide}} = 190 \text{ K}$) sont les mêmes que celles créées en conditions de fonctionnements normales ($T_{\text{zone froide}} = 150 \text{ K}$) de la source. Les conditions de refroidissement n'ont donc affecté que la formation des agrégats homogènes, ce qui prouve que la chaîne de nucléation des agrégats hétérogènes est totalement indépendante de celle des agrégats homogènes Na_n .
- chaque agrégat hétérogène $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ formé ne contient qu'un seul germe $(\text{NaOH})_2$; la croissance des particules se fait donc uniquement par accréation de monomères Na présents dans la vapeur sur ce germe selon la réaction² :



Le collage d'agrégats entre eux selon la réaction $\text{Na}_p(\text{NaOH})_2 + \text{Na}_q(\text{NaOH})_2 \rightarrow \text{Na}_{p+q}(\text{NaOH})_4$ n'est pas observé.

La formation des agrégats hétérogènes se décompose donc en deux étapes comme l'illustre la figure (2.5) :

1. Étape de nucléation : création d'un germe $(\text{NaOH})_2$ (cf paragraphe 2.3.2).
2. Étape de croissance par accréation : collages successifs d'atomes de sodium (ou de dimères) sur ce germe et stabilisation de l'édifice par collision avec un gaz tampon refroidi.

2.3.2 Formation des germes hétérogènes

La molécule $(\text{NaOH})_2$ est présente en quantité significative dans la pression de vapeur de l'hydroxyde de sodium solide [21]. Cette molécule $(\text{NaOH})_2$ possède une énergie de dissociation de 2,6 eV, elle est stable [36]. Nous la considérerons comme le germe sur lequel va débiter la croissance des agrégats hétérogènes.

²On pourrait écrire des équations analogues pour le collage d'un dimère métallique Na_2 sur un agrégat. Dans la suite, le collage de monomère sous-entend également celui de dimère.

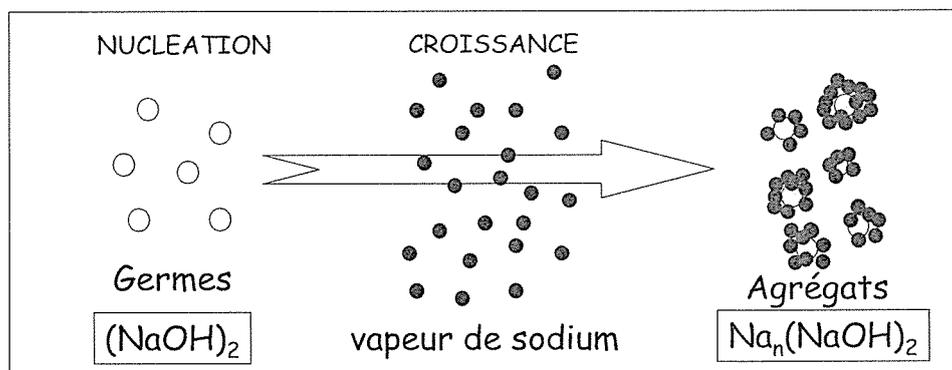
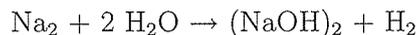


FIG. 2.5 – Schéma illustrant la formation d'agrégats hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ selon deux étapes dans la source : nucléation d'un germe $(\text{NaOH})_2$ et accréition d'atomes de sodium sur ce germe.

On peut maintenant s'intéresser au mode de formation de ce germe hétérogène $(\text{NaOH})_2$, qui apparaît lors de l'injection de molécules d'eau dans la source où existe une vapeur de sodium (constituée à 95 % de monomères et à 5% de dimères). On s'attendrait donc à une formation du germe hétérogène en phase gazeuse. Toutefois, des expériences et des calculs [37, 38] ont montré l'absence de réaction directe en phase gazeuse entre le monomère Na et H_2O . De plus, suivant les références [39, 40], la réaction directe entre le dimère de sodium et H_2O



est interdite par la présence d'une barrière de 1,28 - 1,56 eV (suivant la méthode de calcul).

Comme une réaction en phase gazeuse semble hautement improbable, nous suggérons **un mécanisme de formation des germes $(\text{NaOH})_2$ par interaction de l'eau avec du sodium déposé sur une surface du four en inox, suivi par une désorption de ces molécules.** Nous ne pouvons pas prouver expérimentalement cette hypothèse et nous n'avons pas testé l'influence de la nature de la surface, en changeant par exemple le creuset en inox par un creuset en molybdène.

L'influence de la surface a déjà été mise en évidence par des études de réactivité sur surface qui ont montré que la production de molécules d'hydroxyde de sodium était améliorée si plusieurs molécules H_2O interagissaient avec du sodium absorbé sur du Ruthénium [41]. Un mécanisme similaire pourrait parfaitement être envisagé à la surface de notre four.

Remarque

Des observations expérimentales nous donnent toutefois des indices concernant une formation des germes hétérogènes $(\text{NaOH})_2$ catalysée par une surface. Une certaine inertie

entre l'injection d'eau et l'apparition des germes est observée, ce qui semble exclure une réaction instantanée en phase gazeuse. Quand des traces d'eau sont injectées dans la vapeur de sodium, il faut attendre un certain temps avant de voir l'apparition des espèces hétérogènes $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_2$. De même, en coupant l'eau, il faut généralement attendre plusieurs minutes avant de voir disparaître les molécules $(\text{NaOH})_2$ de la composition des agrégats.

Cette inertie n'est pas observée quand on injecte de l'oxygène dans la vapeur de sodium. Comme nous l'avons vu, cela conduit à la formation d'agrégats hétérogènes $\text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})$ et $\text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})_2$ (cf figure 2.3). Nous interprétons cette formation comme le collage d'atomes sur deux germes distincts $(\text{Na}_2\text{O})_2$ et (Na_2O) . Ces germes en oxygène sont produits très efficacement par réaction entre Na ou Na_2 et O_2 : en injectant de l'oxygène dans la vapeur de sodium, les espèces hétérogènes apparaissent instantanément. De même, elles ne sont plus observées dès que l'injection d'oxygène est coupée.

Ces observations étayent la thèse d'une formation de germes $(\text{Na}_2\text{O})_{1,2}$ se produisant en phase gazeuse et celle de germes $(\text{NaOH})_2$ au niveau d'une surface.

Chapitre 3

Nucléation des agrégats homogènes : Approche théorique classique

Nous allons maintenant étudier la formation d'agrégats homogènes Na_n . Par analogie avec les agrégats hétérogènes Na_nX , nous supposons pour l'instant un mode de formation se décomposant en une étape de nucléation suivie d'une étape de croissance par accréation. L'expérience nous a montré que la nucléation n'est possible que si $T_{zone\ froide}$ est assez froid. Nous allons nous intéresser à une description qualitative de ce phénomène qui peut être donnée par l'approche thermodynamique de la théorie classique de la nucléation.

La théorie classique de la nucléation (C.N.T) a été initialement développée pour la condensation de gouttes sphériques dans une phase gazeuse. Elle fut ensuite étendue à la formation de cristaux à partir de gaz, de liquides ou des mélanges. Il existe dans la littérature de nombreux ouvrages dédiés à l'étude de la nucléation homogène et hétérogène, traitant pour la plupart d'agrégats déposés sur surface [42, 43, 44, 45]. Nous nous appuyerons notamment sur ces ouvrages ainsi que sur les articles de revue de Ring et McDonald [46, 47, 48] pour présenter les caractéristiques principales de la C.N.T. La théorie classique pour la nucléation homogène suppose que dans un système sursaturé, les molécules diluées (ou atomes) se combinent pour former des agrégats. En l'absence de corps étrangers ou de surface, les transitions de phase de type vapeur - gouttelette correspondent au franchissement d'une barrière énergétique qui empêche la phase gazeuse d'accéder à un état énergétique plus bas, donc plus favorable. Dans les systèmes métastables étudiés par la C.N.T, la compétition entre la création d'une nouvelle surface et celle d'un nouveau volume mène à définir une taille critique de la particule, taille pour laquelle la barrière énergétique atteint sa valeur maximum. Au-delà de cette taille critique, la croissance de la particule est favorisée.

3.1 Rappels de thermodynamique

Le modèle classique de la nucléation est associé aux noms de Becker et Döring [49], Frenkel [50] et Zeldovitch [51]. Il s'appuie directement sur les concepts thermodynamiques de Gibbs [52] qui vont être rappelés brièvement ci-dessous.

3.1.1 Énergie libre d'un système fermé

La fonction enthalpie libre G a été introduite par J. Willard Gibbs (1878). Elle est associée au second principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques qui permet de préciser le sens d'évolution et les conditions d'équilibre d'un système fermé. Le second principe stipule que toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie, c'est à dire que le bilan entropique $\Delta S(\text{système}) + \Delta S(\text{extérieur})$ est positif. Alors, pour prévoir l'évolution d'un système thermodynamique, on doit non seulement quantifier l'évolution de l'entropie du système, mais aussi celle du milieu extérieur, ce qui est très difficile à réaliser. C'est pourquoi Gibbs a défini une nouvelle fonction G , appelée énergie libre de Gibbs (ou enthalpie libre), permettant de s'affranchir de cette contrainte.

L'énergie libre G intègre en effet l'entropie du milieu extérieur et se définit par les relations :

$$G = H - TS \quad (3.1)$$

$$= U + PV - TS \quad (3.2)$$

avec T la température, P la pression, S l'entropie, U l'énergie interne et H l'enthalpie du système. En différentiant, on obtient la variation infinitésimale de l'énergie libre qui s'écrit sous la forme suivante :

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT \quad (3.3)$$

avec pour un fluide homogène, en considérant les forces potentielles extérieures et l'énergie macroscopique cinétique du système comme constantes, la relation classique [53] :

$$dG = V dP - S dT \quad (3.4)$$

La fonction d'état G exprime donc le critère de spontanéité des processus d'évolution des systèmes fermés. Le critère d'évolution d'un *système fermé* associé à une transformation entre un état initial et un état final ($\Delta G = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} dG$) devient :

- lorsque $\Delta G < 0$, le système peut évoluer spontanément ;
- lorsque $\Delta G = 0$, aucune modification des variables du système n'a lieu et celui-ci se trouve alors en état d'équilibre thermodynamique ;
- lorsque $\Delta G > 0$, le système ne peut pas évoluer spontanément dans le sens considéré pour la transformation sans apport d'énergie de l'extérieur.

Déterminons maintenant l'expression de l'énergie libre de Gibbs dans le cas d'un système ouvert.

3.1.2 Potentiel chimique d'un système ouvert

Si on considère maintenant un système ouvert composé de particules X_k présentes en quantités respectives i_k , le potentiel chimique peut être défini par :

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial i_k} \right)_{T,P}$$

Concrètement, il s'agit de la variation de l'enthalpie libre du système nécessaire pour varier le nombre de particules l'espèce X_k d'une unité, les autres variables (P,T, quantité de matière des autres constituants) étant constantes. Pour l'évolution réversible d'un *système ouvert*, à masse et composition chimique variables, la variation infinitésimale de l'énergie de Gibbs est donnée par [53] :

$$dG = V dP - S dT + \mu_k di_k \quad (3.5)$$

3.1.3 Variation de l'énergie libre pour la formation d'une phase condensée

Considérons un système fermé, composé de deux sous-systèmes ouverts : une phase gazeuse (notée *vap*) et une phase condensée des mêmes éléments (une gouttelette de surface A notée *cond*). Un certain nombre de particules peuvent transiter entre les deux phases et la C.N.T cherche à déterminer l'évolution du système global, via l'étude de son énergie libre de Gibbs¹.

La variation infinitésimale en énergie libre de Gibbs, correspondant au passage de di atomes de la vapeur en phase condensée, s'écrit alors comme la somme des variations des énergies libres de la phase gazeuse et de la phase condensée, à laquelle vient s'ajouter la variation de l'énergie libre due à la création de la surface d'interface entre la goutte et la vapeur [43]. On obtient alors, pour une variation infinitésimale réversible du système :

$$dG = dG_{vap} + dG_{cond} + dG_{surface} \quad (3.6)$$

On peut maintenant détailler les trois termes contenus dans la somme :

– d'après l'expression (3.5), la variation infinitésimale d'énergie libre pour la phase vapeur et la phase condensée peut s'écrire :

$$\begin{aligned} dG_{vap} &= V_{vap} dP - S_{vap} dT + \mu_{vap} di_{vap} \\ dG_{cond} &= V_{cond} dP - S_{cond} dT + \mu_{cond} di_{cond} \end{aligned}$$

– la variation infinitésimale de l'énergie libre de surface est quant à elle donnée par :

$$dG_{surface} = \sigma_S dA \quad (3.7)$$

avec σ_S l'énergie d'interface gouttelette - vapeur (identique à la tension de surface pour les liquides) et dA la variation de la surface de la goutte lorsqu'elle incorpore di_{cond} atomes supplémentaires. Cette variation d'énergie libre de surface correspond au travail fourni pour réarranger la surface de l'agrégat. Dans les applications numériques, l'énergie libre de surface de Gibbs est exprimée en utilisant les paramètres macroscopiques du matériau. Ce modèle est évidemment discutable pour de très petites tailles de la phase condensée.

¹Remarque : on suppose implicitement ici que la croissance de la goutte se fait par accréation d'atomes ; on justifiera expérimentalement au chapitre 5 que les expériences que nous avons menées correspondent à cette situation.

En considérant une transformation à température et pression constante et avec un système [phase gazeuse - phase condensée] **fermé** ($di_{vap} + di_{cond} = 0$), on a :

$$dG_{vap} + dG_{cond} = (\mu_{cond} - \mu_{vap}) di_{cond} \quad (3.8)$$

D'après les expressions (3.6), (3.7), (3.8), la variation infinitésimale de l'énergie libre de Gibbs lors du passage en phase condensée de di_{cond} molécules de la vapeur s'écrit donc :

$$dG = \sigma_S dA + (\mu_{cond} - \mu_{vap}) di_{cond} \quad (3.9)$$

3.2 C.N.T : thermodynamique du changement d'état

La C.N.T considère donc un système fermé à la température T , dont la vapeur est à la pression P , contenant une gouttelette sphérique de rayon r constituée de i molécules ($i = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$ avec ρ la densité de la phase condensée). Elle s'intéresse ainsi à l'évolution d'un système où i molécules quittent la phase gazeuse pour passer en phase condensée comme le montre le schéma (3.1). D'après l'équation (3.9), la variation d'énergie libre $\Delta G(r)$ associée à la création d'une gouttelette de i molécules dans la vapeur est donnée par :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_S + \frac{4}{3}\pi r^3 \rho (\mu_{cond} - \mu_{vap})$$

que l'on notera :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_S - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \Delta\mu \quad (3.10)$$

avec $\Delta\mu = (\mu_{vap} - \mu_{cond})$.

Cela revient en fait à considérer la variation de l'énergie libre de Gibbs du système comme la somme de deux termes :

1. l'énergie libre de surface due à la formation d'une nouvelle surface :

$$4\pi r^2 \sigma_S \quad (3.11)$$

2. l'énergie libre de volume due à la formation d'une phase condensée :

$$-\frac{4}{3}\pi r^3 \rho \Delta\mu \quad (3.12)$$

3.2.1 Cadre d'application de la C.N.T :

La situation physique à laquelle s'intéresse la C.N.T est celle pour laquelle le système peut évoluer vers des états énergétiquement plus favorables. Ce n'est clairement pas le cas pour les régimes où $\Delta\mu \leq 0$: le terme d'énergie libre de volume devient positif ou nul et ΔG , positif, croît rapidement avec la taille. La formation d'agrégat n'est alors pas spontanée.

Par contre, pour les régimes où $\Delta\mu > 0$, ΔG augmente avec le rayon r de la gouttelette, présente un maximum positif $\Delta G(r^*)$ pour un certain *rayon critique* noté r^* , puis décroît

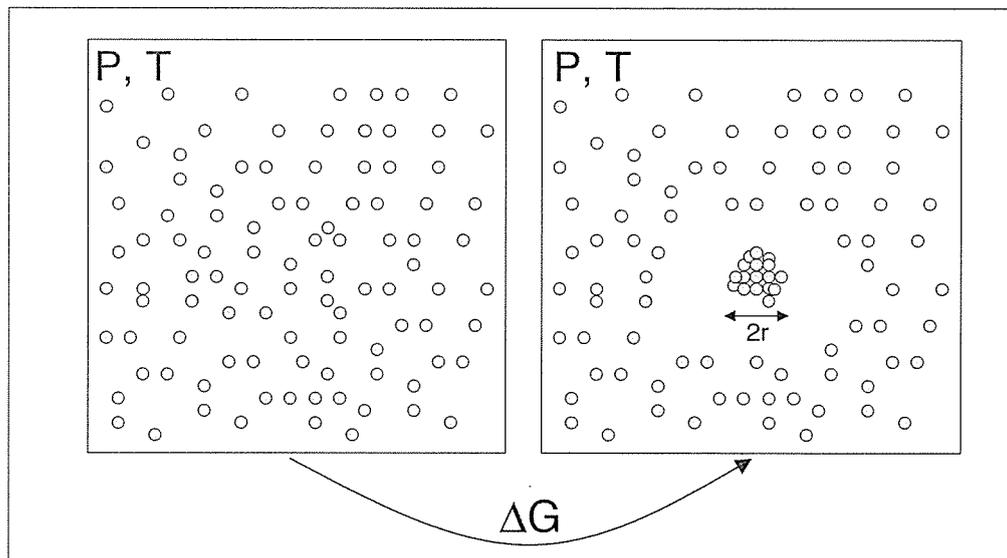


FIG. 3.1 – Pour former la phase condensée, i molécules quittent la phase vapeur, ceci entraînant une variation ΔG de l'énergie libre.

indéfiniment pour des rayons supérieurs, comme l'illustre la figure (3.2). La valeur du maximum $\Delta G(r^*)$ correspond à l'énergie de barrière classique pour la nucléation. Les agrégats pour la nucléation appelés *surcritiques* (de rayon $r > r^*$) voient leur énergie libre décroître en croissant en taille. En dessous du rayon critique r^* , les agrégats qui se forment dans la phase gazeuse sont appelés à disparaître en dissipant leur énergie libre par évaporation. Dans la suite, nous appellerons *embryons* ces agrégats de tailles souscritiques.

3.2.2 Taille critique et hauteur de barrière :

Le rayon critique r^* est obtenu en posant $\frac{d\Delta G(r)}{dr} = 0$ ce qui, en dérivant l'expression (3.10) donne :

$$r^* = \frac{2\sigma_S}{\rho \Delta\mu} \quad (3.13)$$

Ce rayon critique r^* correspond à une valeur maximale d'énergie libre de :

$$\Delta G_{max}(r^*) = \frac{\sigma_S 4\pi (r^*)^2}{3} \quad (3.14)$$

On peut également exprimer l'énergie libre en fonction du nombre d'atomes i constituant la phase condensée [43, 54]. Soit un agrégat de i atomes et de rayon r . On définit le rayon r_s tel que :

$$i = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho = i \frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho \quad (3.15)$$

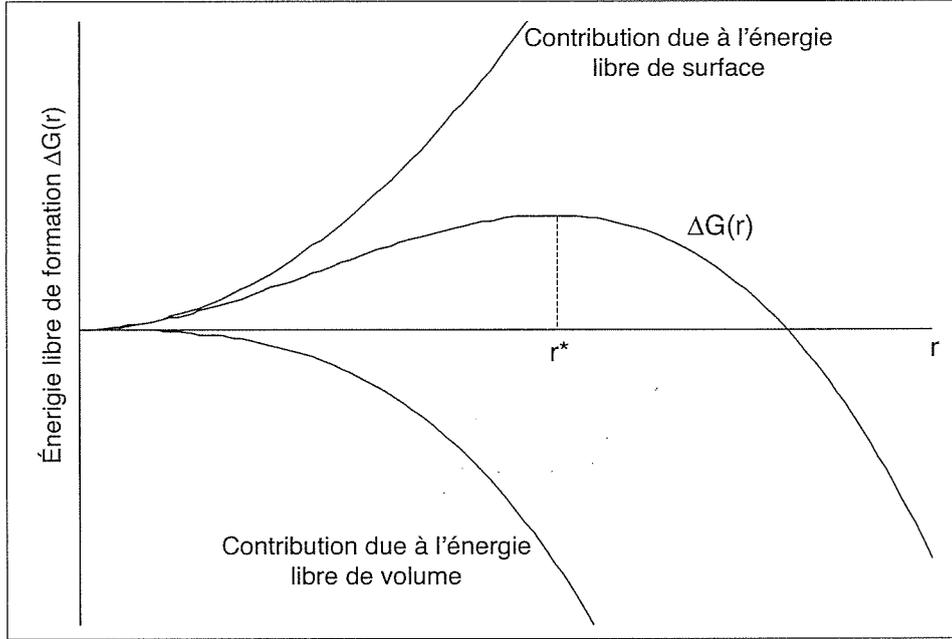


FIG. 3.2 – Énergie de formation $\Delta G(r)$ en fonction du rayon r de l'agrégat pour le cas $\Delta\mu > 0$. La notation r^* représente le rayon pour lequel $\Delta G(r^*)$ est maximum, appelé rayon critique.

De l'expression (3.10), on trouve donc une expression de l'énergie libre sous la forme :

$$\Delta G(i) = -i \Delta\mu + 4\pi r_s^2 \sigma_S i^{2/3} \quad (3.16)$$

$$= i B_{volume} + B_{surface} i^{2/3} \quad (3.17)$$

avec $B_{volume} = -\Delta\mu$ négatif et $B_{surface} = 4\pi r_s^2 \sigma_S$.

Quand $\Delta\mu > 0$, ΔG possède un maximum positif $\Delta G_{max}(i^*)$ pour la taille critique i^* . À partir des équations (3.13), (3.14) et (3.15), on trouve pour la taille critique et de la hauteur de barrière les expressions :

$$i^* = \left[-\frac{2 B_{surface}}{3 B_{volume}} \right]^3 \quad \text{et} \quad \Delta G_{max}(i^*) = \frac{B_{surface}}{3} i^{*\frac{2}{3}} \quad (3.18)$$

3.2.3 Barrière et changement d'état : interprétation physique

L'étude de l'énergie libre de Gibbs nous montre la présence d'une barrière de hauteur $\Delta G(r^*)$. Le système évolue spontanément si $\Delta G < 0$ et cherche donc à atteindre ce régime en faisant passer les atomes de la phase vapeur en phase condensée. C'est seulement au-delà de r^* que le mécanisme élémentaire de passage d'un atome du gaz en phase condensée est favorisé ; la production de particules de rayon r^* est l'étape limitante qui ne peut se réaliser

que par des fluctuations statistiques, tel que discuté dans le paragraphe (3.3). Lorsqu'un agrégat surmonte cette barrière et atteint donc une taille $i > i^*$, la moindre condensation sur sa surface entraîne le système vers un état moins énergétique : la croissance de la particule est désormais irréversible.

3.3 Franchissement de la barrière

Selon Frenkel [50], il existe une population statistique d'agrégats en **équilibre thermodynamique** avec la vapeur ² à la température T. Il écrit la distribution des embryons dans la vapeur via leur concentration à l'équilibre N_i :

$$N_i = N_1 \exp \left[\frac{-\Delta G(i)}{kT} \right] \quad (3.19)$$

avec i , le nombre de molécules par embryon³ et $\Delta G(i)$ l'expression de la variation d'énergie libre donnée en (3.16).

Intéressons nous tout d'abord aux conditions limites où $\Delta\mu = 0$. Dans ces conditions, $\Delta G(i)$ croît rapidement avec la taille et N_i décroît alors encore plus rapidement avec i . Toutefois, la présence de ces embryons dans la vapeur ne permet pas d'obtenir des gouttelettes de grosses tailles, sans présence d'agents extérieurs (ions, surface). Des calculs [43] ont montré qu'il faudrait attendre des siècles avant d'observer un agrégat (évanescent) de 10 à 20 molécules dans des systèmes de taille traditionnelle pour une valeur de $\Delta\mu = 0$. De même, pour pouvoir observer un seul agrégat de 50 molécules à tout instant, il faudrait un cube de vapeur de 15 millions de kilomètres de côté. Dans des conditions où $\Delta\mu = 0$, il est donc statistiquement très improbable d'atteindre des tailles importantes de particules [47]. En effet, l'énergie libre du système augmentant comme une parabole avec le rayon r de la gouttelette, le système n'a aucun intérêt à évoluer vers la phase condensée.

Intéressons nous maintenant aux cas $\Delta\mu > 0$. Le système ne peut pas évoluer spontanément vers la phase condensée, car la transition de phase est toujours bloquée par une barrière d'activation énergétique $\Delta G(i^*)$. Pour évoluer spontanément vers des états d'énergies favorables se situant en aval de cette barrière, il faut qu'un nombre conséquent de particules atteignent la taille critique i^* . En d'autres termes, il faut réussir à avoir une concentration N_{i^*} significative.

D'après l'équation (3.19), on augmente N_{i^*} en diminuant la valeur de $\Delta G(i^*)$, ce qui, compte tenu de l'équation (3.18) revient à diminuer la taille critique. La seule solution pour abaisser la valeur de la taille critique est d'augmenter la valeur absolue du terme B_{volume} dans l'équation (3.18), ce qui revient à augmenter $\Delta\mu$. **Le système voit en effet une barrière**

²Il convient de noter que l'expression (3.19) est convenable pour $i < i^*$. Pour $i > i^*$, $\Delta G(i)$ décroît et N_i augmente - ce qui est physiquement irréalisable pour un système en équilibre thermodynamique.

³La plupart des auteurs mentionne l'existence de cette distribution donnée par Frenkel [50], qui constitue le pilier de la théorie de la nucléation classique et introduisent directement l'expression de la distribution (3.19) sans la discuter. Une longue justification de cette distribution pourra se trouver dans l'article de Frenkel mais aussi dans le livre de I.V. Markov [42].

à franchir qui devient d'autant moins haute et moins lointaine (un embryon à moins d'atomes à coller jusqu'à i^*) que $\Delta\mu$ est important. Dans ces conditions, on peut alors espérer que des fluctuations envoient un nombre significatif d'embryons au-delà de la barrière, donnant naissance à des agrégats surcritiques pouvant poursuivre leur croissance.

3.4 Sursaturation ou refroidissement du système

La littérature discute deux manières d'abaisser la barrière et taille critique, par l'augmentation de la différence entre potentiels chimiques $\Delta\mu$ des phases gazeuse et condensée. Nous allons les commenter successivement.

3.4.1 Sursaturation du système

Une première manière d'abaisser barrière et taille critique dans le système est d'augmenter sa **sursaturation**, ce qui a été le plus étudié dans la littérature [42, 43, 44, 45, 46, 48]. A une température donnée T , l'expression de $\Delta\mu$ peut être obtenue en utilisant l'équation d'état du gaz parfait (cf annexe A) :

$$\Delta\mu = kT \ln \left(\frac{P}{P_s} \right) = kT \ln S \quad (3.20)$$

avec P_s la valeur de la pression de vapeur saturante de la phase condensée à la température T et $S = P/P_s$ le *rapport de sursaturation*. Le lecteur fera attention au fait que l'expression S désigne désormais le rapport de sursaturation et non plus l'entropie du système. L'équation (3.10) peut alors se réécrire sous la forme :

$$\Delta G(i) = -i kT \ln S + 4\pi r_s^2 \sigma_S i^{2/3} \quad (3.21)$$

$$= i B_{volume} + B_{surface} i^{2/3} \quad (3.22)$$

avec $B_{volume} = -kT \ln S$ et $B_{surface} = 4\pi r_s^2 \sigma_S$.

En fonction de la valeur du rapport de sursaturation S , les trois cas de figure précédents sont retrouvés :

- pour les régimes sous saturés $S < 1$ et "juste saturé" $S = 1$ (correspondant à $\Delta\mu \leq 0$), $\Delta G \geq 0$ et la formation d'agrégat n'est pas spontanée.
- pour les régimes sursaturés $S > 1$ (correspondant à $\Delta\mu > 0$), ΔG présente un maximum positif à une certaine taille critique i^* de rayon critique r^* . La formation d'agrégats devient possible si des fluctuations produisent un nombre significatif de particules possédant la taille critique.

En réinjectant l'expression de la différence de potentiel chimique (3.20) dans les expressions données en (3.18), on retrouve alors les expressions de la taille critique i^* et de la hauteur de barrière $\Delta G_{max}(i^*)$ associée :

$$i^* = \left[-\frac{8\pi r_s^2 \sigma_S}{3kT \ln S} \right]^3 \quad \text{et} \quad \Delta G_{max}(i^*) = \frac{4\pi r_s^2 \sigma_S (i^*)^{\frac{2}{3}}}{3} \quad (3.23)$$

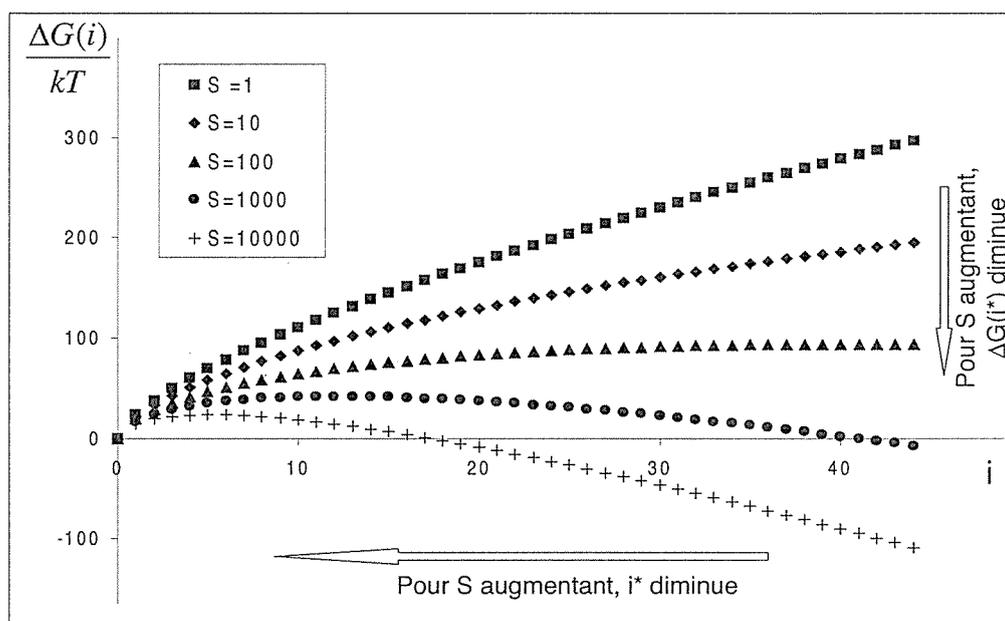


FIG. 3.3 – Évolution de l'énergie libre de formation en fonction du rapport de sursaturation S . Les différents paramètres utilisés dans le calcul sont tirés de la référence [55].

La figure (3.3) représente l'évolution de l'énergie libre $\Delta G(i)$ d'agrégats métalliques (Lithium à 450 K, cf référence [55]) en fonction de la taille i de la particule et pour divers rapports de sursaturation S . Dans le cas d'un système sursaturé $S > 1$, on peut remarquer que plus le rapport de sursaturation S augmente, plus la taille critique i^* est petite et par conséquent plus $\Delta G_{max}(i^*)$ diminue.

Discussion physique Dans la vapeur, on a l'établissement de la distribution boltzmanienne (3.19). Si des phénomènes de fluctuations peuvent, pour $S < 1$, donner naissance à une telle distribution, alors, on peut s'attendre quand $S > 1$ à une augmentation des populations N_i car on augmente le taux de collision et pour une taille i donnée, $\Delta G(i)$ décroît en augmentant S .

La morale thermodynamique de la théorie classique de la nucléation nous est donnée par les équations (3.23). Comme commenté en conclusion du livre de F.F. Abraham [43] :

Raising the degree of supersaturation markedly enhances the probability that fluctuation processes will send some embryo over the top of the activation barrier in a given time because raising S reduces the embryo size r^ and the associated height $\Delta G_{max}(r^*)$ of the top of the barrier.*

3.4.2 Refroidissement du système

Une manière équivalente d'aider le système à franchir la barrière est d'abaisser la température de la vapeur, pour une pression en vapeur constante. On doit alors considérer la variation avec la température et à pression constante de la différence entre potentiels chimiques des deux phases. L'expression $\Delta\mu$ qui était appelée dans le cas précédent *supersaturation* est alors appelée *undercooling* (refroidissement) dans la littérature [42, 46]. Ce mode d'évolution est rarement évoqué du fait de la conception des expériences traitant des transitions phase gazeuse - phase liquide. Il est abordé de manière plus conséquente dans l'ouvrage de I.V. Markov [42] notamment, pour décrire les processus de passage entre phase vapeur et phase solide. Il n'y a cependant aucune restriction à étendre cette variation de température à la formation de gouttelettes en phase gazeuse.

Soit un gaz à la température T et à la pression P . On note P_s la pression de vapeur saturante du gaz à la température T , T_{eq} la température à laquelle P est égale à P_s et H_T , l'enthalpie de vaporisation se produisant à T , P_s . Lorsque l'enthalpie de vaporisation H_T varie peu sur la plage de température considérée, la relation de Clapeyron [53] indique que ces quantités peuvent être reliées par l'équation :

$$\ln \frac{P_s}{P} = \frac{H_T}{R} \left(\frac{1}{T_{eq}} - \frac{1}{T} \right)$$

Cette expression peut être réécrite sous la forme :

$$-kT \ln \frac{P}{P_s} = -\frac{H_T}{N_a} \left(1 - \frac{T}{T_{eq}} \right)$$

avec N_a , le nombre d'Avogadro. On reprend l'expression (A.1) de la différence de potentiel entre les deux phases pour montrer que sa variation dans le cas d'une vapeur se refroidissant à P constant prend la forme :

$$\Delta\mu = H_T \left(1 - \frac{T}{T_{eq}} \right) \quad (3.24)$$

L'expression de la variation d'énergie libre de Gibbs (3.10) pour la formation d'une gouttelette dans une vapeur se refroidissant à pression constante se trouve alors sous la forme :

$$\Delta G(i) = -i H_T \left(1 - \frac{T}{T_{eq}} \right) + 4\pi r_{ws}^2 \sigma_S i^{2/3} \quad (3.25)$$

En fonction de la valeur de refroidissement T / T_{eq} , on retrouve les trois cas de figure précédents, avec la présence d'une barrière énergétique pour $T < T_{eq}$. Cette barrière énergétique voit sa taille et sa hauteur décroître avec T (cf figure 3.4). Ainsi, en refroidissant la vapeur, il est possible d'abaisser la taille critique de nucléation et par conséquent la hauteur de la barrière énergétique.

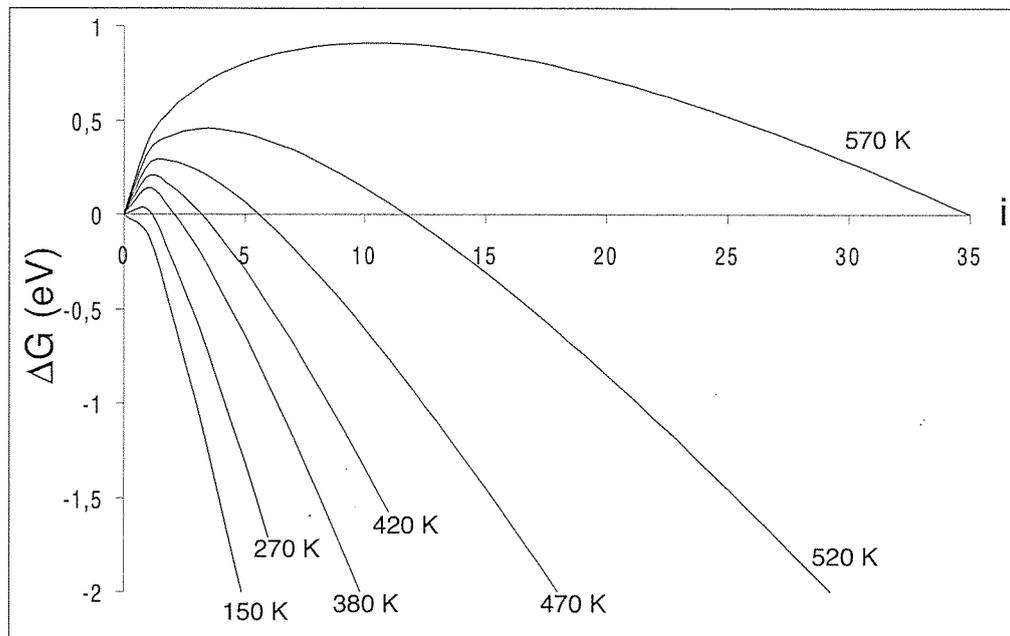


FIG. 3.4 – Évolution de l'énergie libre de formation pour les petits agrégats de sodium en fonction de T . Quand T diminue, la taille critique i^* et la barrière énergétique $\Delta G_{max}(i^*)$ associée diminuent. Une température trop froide correspond à $i^* < 1$, valeur qui sort du domaine de validité du modèle.

3.5 Comparaison aux résultats expérimentaux

Comme nous venons de le voir, la nucléation devient possible si la barrière est assez basse, ce qui se traduit selon l'expression (3.25) par une température T petite devant T_{eq} (approche *undercooling*) ou selon l'expression (3.20) par un rapport de sursaturation S assez grand (approche *sursaturation*). Les conditions pour lesquelles nous avons produit des agrégats se rapprochent clairement du refroidissement d'une vapeur à pression quasi-constante.

Dans les expériences menées, la concentration atomique de la vapeur est constante au cours du temps en sortie du creuset car on ne fait pas varier la température du four. La concentration en sodium $[Na]$ peut varier à cause de la dispersion angulaire en sortie du four et des atomes qui se collent sur les parois (on considère que la majorité des atomes de sodium sont perdus à l'entrée dans le tube de refroidissement). A l'intérieur de ce tube, la vapeur de sodium est entraînée par l'hélium et sa concentration $[Na]$ est quasi constante dans le référentiel du gaz porteur.

La vapeur métallique se refroidit fortement à l'entrée de la zone de refroidissement (cf figure 3.5). En considérant la vapeur comme un gaz parfait, la pression en vapeur de sodium à l'intérieur de la zone de refroidissement varie très peu (un facteur 1,3) quand on ajuste la température de la zone de refroidissement entre 150 K et 190 K. On se trouve donc dans

une situation expérimentale où on refroidit la vapeur pour une pression quasi-constante.

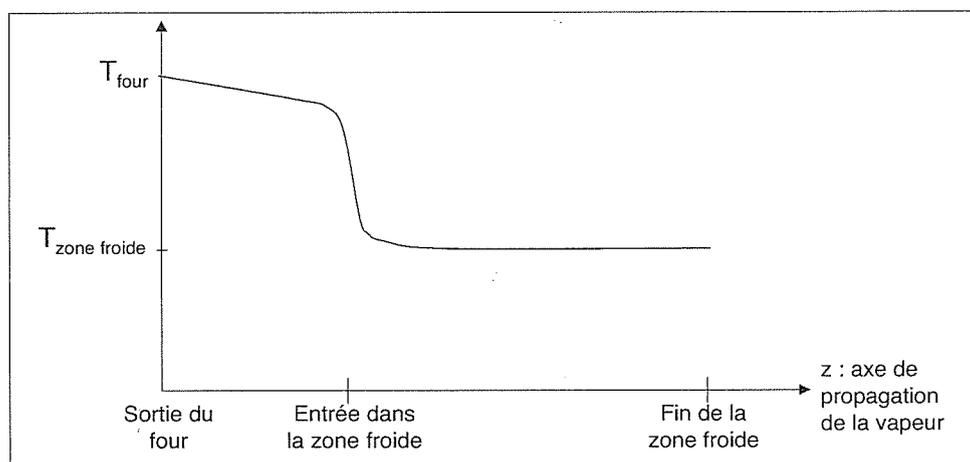


FIG. 3.5 – Évolution qualitative de la température de la vapeur en fonction de la direction de position z sur l'axe de la source. La température décroît quand on progresse du four vers la zone froide et se stabilise autour de la valeur $T_{zone\ froide}$ quand la vapeur pénètre dans la zone de refroidissement.

La comparaison des conditions expérimentales de production d'agrégats hétérogènes et homogènes en fonction de la température de la zone de refroidissement montre que les agrégats Na_n disparaissent dans des conditions où la croissance sur les germes hétérogènes fonctionne : on observe ici la limite d'efficacité de la nucléation homogène. Nous avons mesuré la température $T_{exp} = 190$ K au-dessus de laquelle la nucléation homogène se produit plus. C'est donc bien dans le cadre de l'approche *undercooling* que la comparaison avec la C.N.T pourra être la plus judicieuse.

L'évolution de l'énergie de formation $\Delta G(i)$ en fonction de la température T de la vapeur de sodium a été tracée en figure (3.4). On prend pour T_{eq} la valeur de la température de la vapeur en sortie du four, soit $T_{four} = 670$ K. La valeur de l'enthalpie molaire de vaporisation H_T pour le sodium est de l'ordre de 110 kJ/mol [21]. Le rayon de Wigner Seitz (équivalent ici à notre rayon r_s) pour le sodium est de 0,21 nm et l'on extrapole la valeur d'énergie d'interface σ_S (correspondant à celle du liquide à la même température) à la valeur 0,18 J/m² [55].

Sur cette figure, la hauteur de barrière $\Delta G(i^*)$ et de la taille critique i^* diminuent toutes les deux quand la température T de la vapeur diminue. À partir d'une température T_{crit} de la vapeur (≈ 250 K), la taille critique obtenue est de l'ordre de 1 : tous les monomères présents dans la vapeur se trouvent alors au sommet de la barrière et la formation des particules homogènes de taille supérieure est donc spontanée. Pour des températures supérieures à T_{crit} , l'émergence d'une barrière énergétique plus importante et correspondant à une taille critique plus grande rend beaucoup plus difficile la transition phase vapeur - phase condensée.

- Pour l'expérience, on observe qualitativement $T_{exp} = 190$ K .

- Pour la C.N.T, la barrière disparaît pour T_{crit} de l'ordre de 250 K .

La théorie classique de la nucléation semble surestimer la température à partir de laquelle les agrégats sont formés. L'écart peut provenir des constantes utilisées lors du calcul de l'énergie libre de Gibbs du système : la théorie suppose que des propriétés macroscopiques peuvent être utilisées pour l'énergie de volume de la nouvelle phase et que l'énergie d'interface d'une surface plane peut être utilisée dans l'expression de l'énergie libre de surface (3.11). Cette approche suppose que l'énergie libre de surface n'est pas fonction de la taille de l'agrégat, ce qui a été controversé [46]. Dans des situations où la taille de l'agrégat critique est très petit (20-50 molécules), la CNT ne s'applique plus car la valeur de l'énergie de surface s'éloigne de manière significative de celle du solide, selon un mode inconnu [56, 57, 58]. En effet, pour des agrégats de petite taille, la courbure élevée de la surface va avoir un effet significatif sur l'énergie d'interface et la structure de la particule. De fait, la taille critique et la hauteur de la barrière obtenue en figure (3.5) est en effet assez dépendante de la valeur choisie dans l'application numérique pour l'énergie d'interface σ_s . Remarquons toutefois que l'évolution du système décrit par la C.N.T demeure en accord qualitatif avec les observations expérimentales.

On retiendra donc que :

- Conformément au modèle de la C.N.T prédisant l'apparition d'une barrière énergétique pour T trop important, la nucléation des agrégats ne se produit plus à des températures de refroidissement $T_{zone\ froide}$ trop élevée.
- Si on abaisse suffisamment la température de la zone de refroidissement, le système réussit à passer en phase condensée.
- La zone de nucléation se situe dans la zone de refroidissement. On localisera cette zone plus précisément dans la partie (4.3.3).

Chapitre 4

Efficacité de la nucléation

Dans une première expérience, nous avons décomposé les mécanismes de formation des agrégats en deux étapes : la phase de nucléation puis celle de croissance. On veut maintenant comparer la production d'agrégats homogènes et hétérogènes dans des conditions de source identiques (même concentration en sodium, même débit d'hélium et même température de zone de refroidissement). Nous nous placerons désormais dans des conditions expérimentales assurant la nucléation et donc la formation d'agrégats hétérogènes Na_nX mais aussi d'agrégats homogènes Na_n . Expérimentalement, cela revient à abaisser la température de la zone de refroidissement à des valeurs $T_{\text{zone froide}} = 150 \text{ K}$. Il devient alors indispensable pour ces études d'évaluer les distributions respectives de ces espèces à la sortie de la source. On pourra alors discuter de l'influence de différents paramètres expérimentaux sur l'abondance des agrégats. Ceci nous permettra d'évaluer d'une manière semi-quantitative l'efficacité de la formation expérimentale des agrégats homogènes, quantité qui sera comparée aux prévisions de l'approche dynamique de la C.N.T .

4.1 Distribution en masse des agrégats neutres homogènes et hétérogènes

Nous nous sommes intéressés au chapitre 2 aux conditions expérimentales permettant la formation ou non d'agrégats. Nous allons ici préciser cette étude en nous focalisant sur les distributions de masse de particules formées dans la source. Pour ce faire, nous nous plaçons en 'flux laser faible' (cf paragraphe 1.3.1), ce qui nous permet d'imager la distribution des agrégats neutres formés dans la source.

4.1.1 Agrégats neutres homogènes Na_n et K_n

Le spectre de masse (a) de la figure (4.1) montre la distribution d'agrégats neutres de potassium K_n obtenue à 'flux laser faible'. Nous noterons $\Sigma_o = \sum I_n$ le signal intégré d'agrégats homogènes, avec I_n , le signal mesuré pour les particules K_n , proportionnel au nombre d'agrégats. La taille moyenne de cette distribution est définie comme $\langle n_o \rangle =$

$\sum n I_n / \Sigma_o$ et vaut 85 ± 3 atomes pour cet exemple. Dans le cas du potassium, l'énergie d'un photon est supérieure aux potentiels d'ionisation des agrégats K_n , $n \geq 2$, et toutes les masses sont ionisées à un photon. Sur le spectre de masse (a) de la figure (4.1), on observe que l'intensité des masses varie régulièrement.

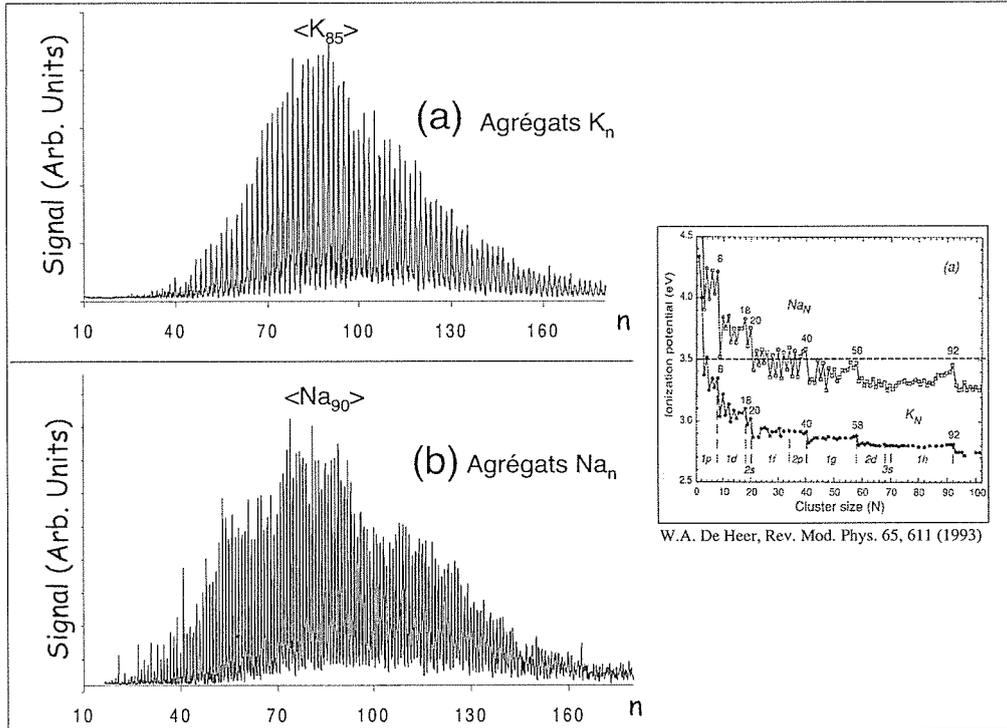


FIG. 4.1 – Spectres de masse d'agrégats homogènes K_n (a) et Na_n (b) obtenus à 'flux laser faible'. L'encart à droite de la figure représente le potentiel d'ionisation des agrégats de sodium et de potassium en fonction de la taille. Dans notre montage expérimental, les photons qui servent à ioniser ont une énergie de 3,5 eV.

Le spectre de masse (b) de la figure (4.1) illustre la distribution des agrégats neutres de sodium Na_n , obtenue à 'flux laser faible'. La taille moyenne $\langle n_o \rangle = 90 \pm 5$ atomes de cette distribution d'agrégats homogènes Na_n est légèrement supérieure à celle obtenue pour la distribution en potassium de la trace (a), sa largeur à mi-hauteur étant également plus importante. Cependant, les spectres (a) et (b) ont été obtenus lors de deux expériences différentes : les conditions expérimentales utilisées (T_{four} et flux d'hélium) diffèrent entre les spectres de masse (a) et (b) de la figure (4.1). C'est pourquoi on se gardera de comparer directement ces deux distributions de masse en terme de largeur et de taille moyenne.

Nous pouvons observer de la fragmentation sur le spectre d'agrégats de sodium (b) (repérée par les irrégularités en terme d'intensité dans le spectre de masse dues aux fermetures

de couches électroniques), ceci étant dû au fait que l'on se place en monoabsorption photonique moyenne mais qu'il arrive que certains agrégats absorbent plus d'un photon. Cette fragmentation observée sur la distribution d'agrégats de sodium est inévitable si l'on veut disposer d'un signal S_o correct sur le détecteur. Le flux photonique est toutefois ajusté afin d'observer une distribution d'agrégats homogènes indépendante du flux laser utilisé. On image donc bien sûr le spectre de masse une distribution dont la taille moyenne et la largeur demeure très proche de la distribution des agrégats neutres en sortie de source¹.

Le 'flux laser faible' utilisé est au contraire identique pour les distributions (a) et (b). Les distributions d'agrégats de potassium semblent généralement plus symétriques que celles d'agrégat de sodium. De plus, elles sont moins marquées par la fragmentation. Ceci est dû au fait que les plasmons d'absorption sont plus éloignés de l'énergie des photons dans le cas du potassium que dans le cas du sodium [59, 60].

Il est également intéressant de constater que même si un photon à l'énergie 3,5 eV peut ioniser les agrégats de potassium jusqu'à la taille K_2 (cf encart de la figure 4.1), aucun agrégat de taille inférieure à K_{30} de fort signal n'est détecté sur le spectre de masse (a). Ainsi, par extension au spectre de sodium présenté en trace (b), nous avons toutes les raisons de penser que l'absence d'agrégats Na_n pour les petites tailles observée dans le spectre de masse est uniquement due à leur non-existence au moment de l'ionisation à un photon.

Remarque : Dans tout ce qui suit, on utilise l'enveloppe des spectres de masse et en particulier la taille moyenne $\langle n \rangle$ et la largeur à mi-hauteur des distributions. Il est important d'avoir à l'esprit que ces spectres présentent en général des irrégularités dues aux effets de couches. Dans le cas des alcalins, leur position en taille sont bien connues et correspondent à des couches électroniques complètes [29, 61]. La figure (4.2), représentant un spectre de masse typique d'agrégats homogènes Na_n^+ obtenu à flux laser assez fort, en est l'illustration. On observe sur les distributions de masse K_n^+ , $Na_n^+(NaOH)_2$ et $Na_n^+(Na_2O)_2$ obtenus en flux assez fort ou fort les mêmes irrégularités aux tailles n correspondant aux nombres magiques $n = 9, 21, 41, 59, 93, 139 \dots$ Cette propriété est considérée comme une caractéristique des nanoparticules métalliques, modélisée par des électrons délocalisés dans un puits de potentiel possédant la taille de la particule [29].

4.1.2 Agrégats neutres hétérogènes

Nous allons maintenant voir comment les spectres présentés en figure (4.1) sont modifiés par l'injection d'impuretés dans la source. Nous décrirons d'abord les modifications induites par l'injection d'eau dans la vapeur de sodium, puis celles d'oxygène dans cette même vapeur.

Injection d'eau

Pour cette expérience, nous partons de conditions standards de fonctionnement ($T_{four} = 670$ K et $T_{zone froide} = 150$ K), permettant d'obtenir le spectre présente en trace (a)

¹Dans la suite, les distributions homogènes Na_n^+ et hétérogènes Na_n^+X obtenues en 'flux laser faible' seront notées respectivement Na_n et Na_nX .

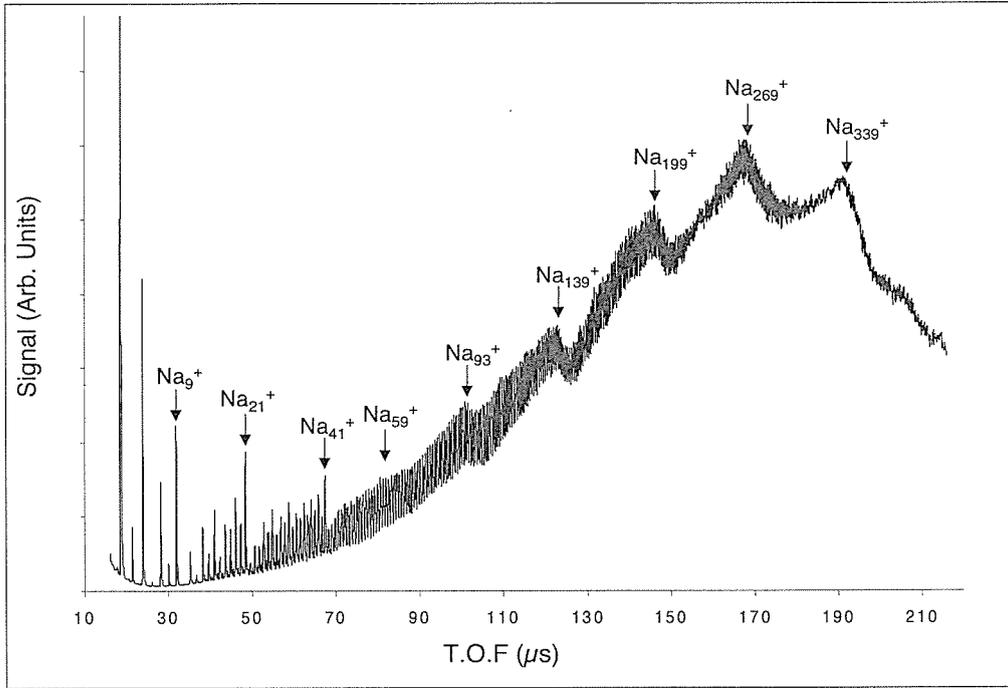


FIG. 4.2 – Spectre typique d'agrégats homogènes Na_n^+ obtenus à flux laser assez fort. Ce spectre d'ions conserve partiellement la forme de la distribution des neutres produits dans la source, mais la fragmentation favorise les espèces ionisées les plus stables. On retrouve les irrégularités liées aux fermetures de couches électroniques correspondant aux nombres magiques $n = 9, 21, 41, 59, 93, 139 \dots$

de la figure (4.3) (il est quasiment identique à celui de l'encart (a) de la figure 4.1) : une distribution d'agrégats homogènes Na_n de taille moyenne $\langle n_o \rangle = 80 \pm 5$ atomes est observée.

Des traces d'eau sont alors ajoutées au gaz porteur hélium (typiquement 1%), les autres paramètres de la source (T_{four} , $T_{\text{zone froide}}$ et flux d'hélium) restant inchangés. On observe sur la trace (b) de la figure (4.3) l'apparition sur le spectre de masse d'une nouvelle distribution. Les espèces composant cette distribution émergente sont formellement identifiées comme étant des espèces hétérogènes de type $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$. La taille moyenne de la distribution de ces agrégats est $\langle n_e \rangle = 140 \pm 7$ atomes, significativement supérieure à $\langle n_o \rangle$. L'encart supérieur de la figure (4.3) montre la zone de transition dans le spectre de masse entre les distributions homogènes Na_n et hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$, qui sont donc bien identifiées et distinguées sans ambiguïté. Rappelons ici que ces agrégats hétérogènes ont déjà été observés dans les spectres de masse obtenus en 'flux laser fort' et présentés en figure (2.2) du chapitre (2.2.2). Il s'agissait alors de la distribution $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_2$ obtenus

après ionisation et une forte fragmentation, donc avec des valeurs de n très inférieures à celle des espèces $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ existant à la sortie de la source.

En comparant les spectres (a) et (b) de la figure (4.3), on constate que la distribution homogène Na_n reste quasi inchangée en terme d'intensité intégrée Σ_o et de taille moyenne $\langle n_o \rangle$ quand on injecte de l'eau.

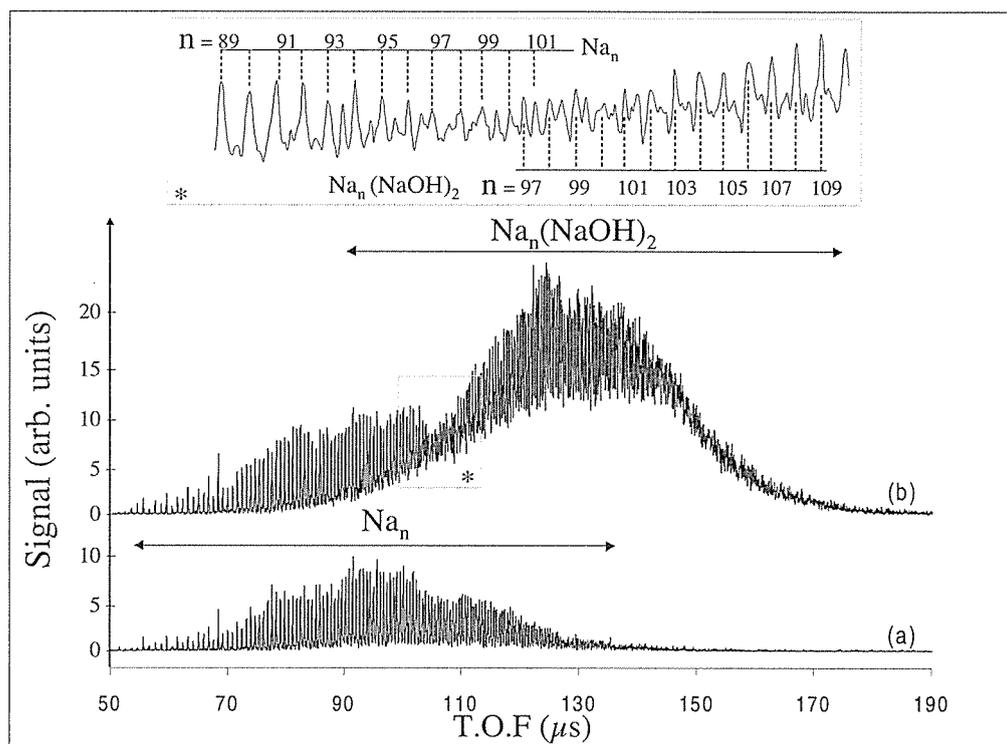


FIG. 4.3 – Spectres de masse obtenus sans (a) et avec injection d'eau (b). Une nouvelle distribution d'agrégats hétérogènes de type $(\text{Na}_n)(\text{NaOH})_2$ apparaît. La distribution initiale des agrégats homogènes (a) reste inchangée après l'injection d'eau.

Injection d'oxygène

En injectant des traces d'oxygène dans la vapeur de sodium (0,5% typiquement), le même phénomène est observé sur le spectre (b) de la figure (4.4). A côté de la distribution des agrégats homogènes Na_n apparaît une nouvelle distribution d'agrégats hétérogènes de type $\text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})_2$. On note, comme il a été déjà observé en 'flux laser fort', la présence minoritaire d'agrégats hétérogènes de type $\text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})$ dans le spectre de masse (cf figure 2.3 du paragraphe 2.2.2). Les distributions hétérogènes obtenues en injection d'oxygènes semblent moins symétriques et plus brouillées que celles obtenues en injection d'eau. Il est difficile de quantifier précisément la taille moyenne des distributions hétérogènes $\text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})_2$

et $\text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})$. Toutefois, un agrandissement de ces distributions confirme l'existence des deux germes $(\text{Na}_2\text{O})_2$ et (Na_2O) correspondant à deux distributions quasi superposées et de tailles moyennes estimées très proches.

De même que pour l'injection d'eau, on constate en injectant de l'oxygène au gaz porteur que :

- les agrégats hétérogènes ont une taille moyenne $\langle n_e \rangle$ supérieure à celle $\langle n_o \rangle$ de la distribution des agrégats homogènes.
- la distribution homogène Na_n est inchangée en terme d'intensité Σ_o et de taille moyenne $\langle n_o \rangle$.

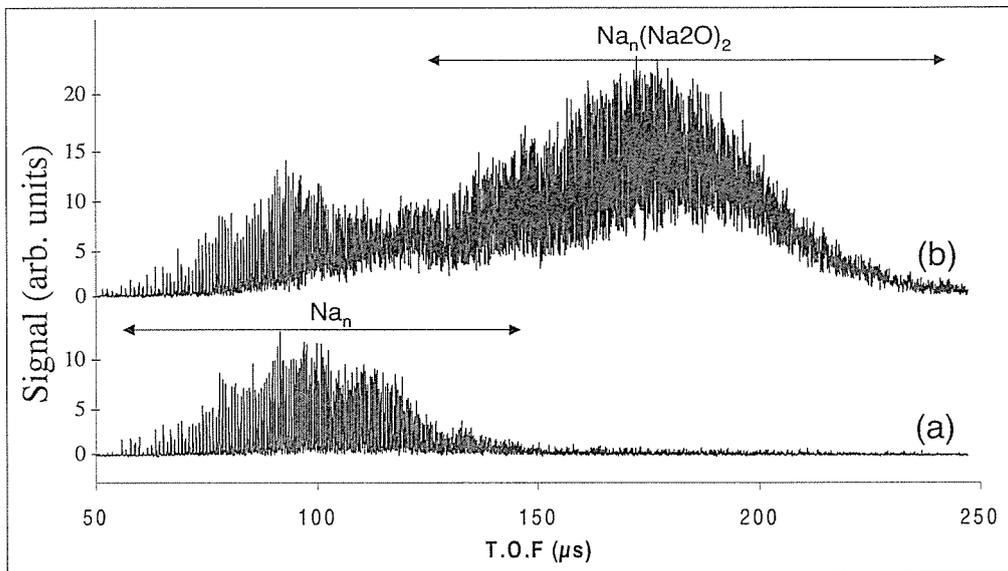


FIG. 4.4 – Spectres de masse obtenus sans (a) et avec injection d'oxygène (b). Une nouvelle distribution d'agrégats hétérogènes de type $\text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})_2$ apparaît. La distribution initiale des agrégats homogènes (a) reste inchangée après l'injection d'oxygène (b).

4.1.3 Modes de production des agrégats hétérogènes et homogènes

Agrégats hétérogènes

L'introduction d'impuretés dans la vapeur de sodium permet l'observation d'une nouvelle série de type Na_nX , avec X le germe hétérogène ($\text{X} = (\text{NaOH})_2$ pour l'injection d'eau et $\text{X} = \text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})_2$ pour l'injection d'oxygène). L'apparition de la nouvelle distribution homogène se fait sans pour autant modifier celle des agrégats homogènes Na_n .

Ceci met en valeur deux points fondamentaux :

- comme déjà discuté dans la partie (2.3.1), ceci confirme que la formation d'agrégats hétérogènes ne résulte pas d'une réaction entre l'eau et des agrégats Na_n préformés, mais plutôt de la formation de germes hétérogènes complétée par de la croissance sur ces germes. L'expérience menée sur l'injection d'impuretés est alors équivalente à l'injection de germes préformés dans une vapeur métallique où la croissance peut débiter.
- l'intensité Σ_o relevée sur le signal des agrégats homogènes reste inchangée après injection d'eau (même pour une quantité injectée très importante). Nous en déduisons que la quantité de Na et Na_2 présents en phase vapeur pour former des agrégats Na_n n'est pas significativement réduite par la fraction de ceux qui se condensent sur les germes hétérogènes. Les agrégats homogènes et hétérogènes restent ainsi très dilués dans la vapeur de métal et leurs productions respectives peuvent être considérées comme pleinement indépendantes. De plus, le fait d'avoir un nombre d'agrégats très dilués dans la vapeur rend la croissance par collision entre agrégats de grosses tailles improbable. Cela va dans le sens d'un mode de croissance consistant uniquement en une accréation atome par atome.

La formation des agrégats hétérogènes se fait donc selon deux étapes : une phase de formation des germes et une phase de croissance sur ces germes **par accréation atomique**.

Agrégats homogènes

Nous allons donner des arguments pour justifier que ce mode de formation peut être étendu au cas des agrégats homogènes. Pour ces derniers, la C.N.T a montré l'existence d'une barrière énergétique associée à une taille critique n^* qui empêche la formation de particules de tailles plus grosses.

On peut assimiler cette taille critique à un germe homogène Na_{n^*} , par analogie avec les propriétés des germes hétérogènes.

En effet, tant que cette taille critique n'est pas atteinte, nous ne pouvons pas espérer observer des agrégats homogènes dans le spectre de masse. Comme pour la formation d'espèces hétérogènes, une phase préalable de nucléation est donc nécessaire pour la formation d'agrégats homogènes.

Concernant l'étape de croissance de l'agrégat homogène de taille critique, il peut sembler prématuré de parler d'accréation atomes par atomes et d'exclure le collage d'agrégats Na_n entre eux. Toutefois, les germes homogènes que nous venons d'évoquer sont également très dilués dans la vapeur métallique (cf figure 4.3). Comme pour les agrégats hétérogènes, la probabilité que deux agrégats homogènes se collent entre eux est très faible. La croissance sur le germe homogène se fait donc uniquement par accréation d'atomes. Une justification expérimentale supplémentaire de ce mécanisme de croissance sera apportée dans le chapitre 5.

Nous considérons désormais que les modes de formation des agrégats homogènes et hétérogènes sont en tout point identiques. Pour étudier séparément les deux étapes de formation, il est nécessaire de s'intéresser aux caractéristiques des distributions obtenues.

Lecture des distributions

La forme des distributions observées pour les agrégats homogènes ou hétérogènes nous permet clairement de tirer des informations qualitatives décrivant ces deux étapes (cf figure 4.5). Ceci se fait simplement en considérant que :

- La taille moyenne $\langle n_o \rangle$ et $\langle n_e \rangle$ des distributions est reliée au nombre moyen d'atomes collés sur le germe durant la propagation dans la vapeur de sodium. On parle clairement ici de la phase de croissance. Nous étudierons dans les chapitres 5 et 6 l'évolution de la taille moyenne des distributions en fonction de différents paramètres expérimentaux tels que $T_{zone\ froide}$ et la concentration en sodium, notée $[Na]$.
- L'intensité des distributions d'agrégats est quant à elle proportionnelle au nombre de particules reçues sur le détecteur. Comme chaque particule ne contient qu'un seul germe, alors le nombre de particules observées est proportionnel au nombre de germes créés. Les signaux intégrés Σ_o et Σ_e sont donc des observables proportionnelles au nombre de germes homogènes et hétérogènes respectivement.

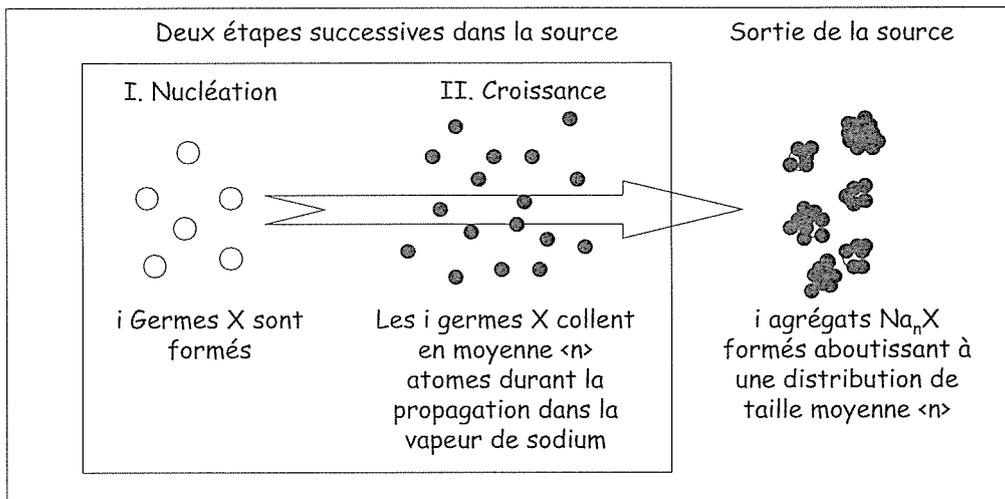


FIG. 4.5 – Lecture des distributions obtenues : le signal correspond au nombre de germes formés tandis que la taille moyenne correspond au nombre moyen d'atomes collés sur chaque germe.

4.2 Efficacité de production des germes

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'efficacité de formation des germes hétérogènes et homogènes en fonction de paramètres expérimentaux contrôlables dans la source. Dans un premier temps, nous allons suivre l'évolution du signal intégré Σ_e , observée sur les distributions hétérogènes $Na_n(NaOH)_2$ en fonction de l'injection d'eau dans la source.

Ensuite, nous observerons l'évolution du signal Σ_o des distributions homogènes en fonction de la concentration en sodium dans la source.

4.2.1 Nucléation hétérogène

L'analyse en masse a montré que les agrégats hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ formés dans la source contiennent un et un seul germe hétérogène $(\text{NaOH})_2$. Le signal Σ_e observé, proportionnel au nombre de particules, est donc proportionnel au nombre de germes.

En gardant une concentration de vapeur de sodium constante dans la source, nous avons fait varier l'injection d'eau. L'évolution des espèces $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ est donnée en figure (4.6) pour des cas de figures correspondant à un régime sans injection d'eau (a), puis à 1 % d'injection d'eau (b) et enfin $\approx 2\%$ d'eau injectée (c). Remarquons que le signal Σ_o et la taille moyenne $\langle n_o \rangle$ de la distribution des agrégats homogènes reste stable quelle que soit la quantité d'eau injectée.

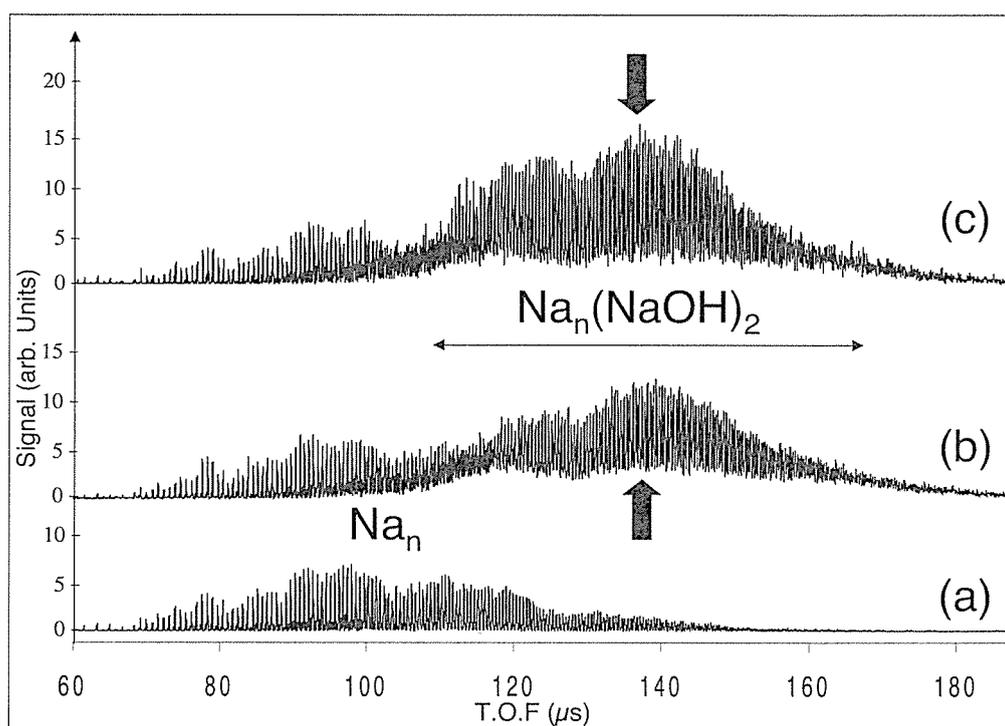


FIG. 4.6 – Spectres de masse obtenus pour une injection progressive d'eau dans le gaz porteur ($T_{four} = 670\text{ K}$, $T_{zone\ froide} = 150\text{ K}$, 'flux laser faible') : (a) pas d'injection d'eau, (b) 1% d'eau injecté, (c) 2% d'eau injecté. Les irrégularités à des valeurs de temps de vol de $130\ \mu\text{s}$ observées dans les valeurs des intensités sont des résidus de fragmentation (cf figure 4.2).

La figure (4.6) nous permet de faire deux constatations :

1. La taille moyenne $\langle n_e \rangle$ de la distribution des agrégats hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ demeurent inchangée quand on augmente l'injection d'eau dans la source : le nombre d'atomes de sodium collés en moyenne sur le germe $(\text{NaOH})_2$ est invariant. Ainsi, l'injection d'eau n'a aucune influence notable sur le processus de croissance.
2. Le signal Σ_e de la distribution, c'est-à-dire le nombre de germes créés augmente avec l'injection d'eau. La nucléation semble limitée par la quantité d'eau injectée et non par la concentration en vapeur de sodium. Nous montrerons clairement dans le chapitre 5 que le signal intégré Σ_e des agrégats hétérogènes est indépendant de la concentration en sodium.

Remarques Cette expérience met en évidence le découplage entre la nucléation, contrôlée par l'injection d'eau et la croissance des agrégats hétérogènes. Cela démontre encore, si besoin était, que ces processus sont indépendants tant que la fraction de matière gazeuse condensée sur les germes est négligeable. Le même comportement a été vérifié en injectant de l'oxygène.

On peut noter toutefois que si l'on augmente nettement plus la concentration en impuretés dans le gaz porteur, des agrégats Na_mX_n sont observés ($\text{X} = (\text{NaOH})_2$ et $(\text{Na}_2\text{O})_2$ pour l'injection d'eau et d'oxygène respectivement) dans les spectres de masse avec m et $n > 1$. Dans un tel cas, les germes hétérogènes X ne sont plus suffisamment dilués dans la phase gazeuse et le collage entre germes et agrégats devient possible. Toutes les expériences décrites dans les chapitres 2, 4 et 5 de ce travail ont été réalisées avec des injections d'impuretés suffisamment faibles pour éviter de se trouver dans ce régime.

4.2.2 Nucléation homogène

Le dernier point de cette discussion concerne l'évolution du signal de la distribution d'espèces homogènes Na_n en fonction de la concentration en sodium. Dans ces conditions expérimentales où la croissance des Na_n se fait par accréation sur un germe homogène, le nombre de particules observées est alors égal au nombre de germes homogènes. Le signal Σ_o est alors proportionnel au nombre de germes homogènes formés dans la vapeur. On désire donc utiliser cette caractéristique de Σ_o pour mesurer l'évolution du nombre de germes homogènes avec $[\text{Na}]$.

Dans des conditions de température de la zone de refroidissement permettant la formation des agrégats homogènes ($T_{\text{zone froide}} = 150 \text{ K}$), la température du four a été variée de 650 K à 690 K.

D'après les pressions de vapeur saturante correspondantes [21], cela revient à augmenter la concentration en sodium dans le four de $2,8 \cdot 10^{21}$ à $7,8 \cdot 10^{21}$ atomes/m³. La figure (4.7) illustre l'évolution de la distribution en masse des agrégats homogènes en fonction de la température du four. Pour des raisons d'échelle verticale, les spectres correspondants à la température $T_{\text{four}} = 650 \text{ K}$ et $T_{\text{four}} = 690 \text{ K}$ n'apparaissent pas sur ce schéma.

La figure (4.8) représente le logarithme de Σ_o en fonction de la taille moyenne $\langle n_o \rangle$ observée sur les distributions. La variation de la taille moyenne est en effet un critère ex-

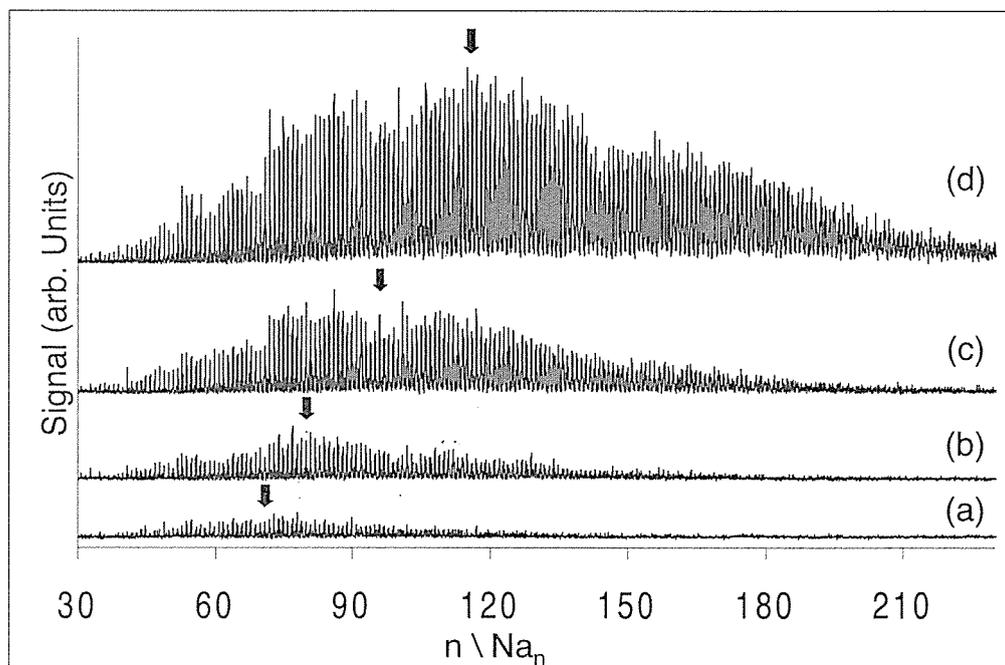


FIG. 4.7 – Évolution de la distribution d'agrégats homogènes pour une concentration en sodium croissante. Les différentes traces correspondent à des températures de four T_{four} prise entre 660 K (trace (a)) et 680 K (trace (d)). L'échelle verticale est identique pour les traces (a) - (d).

périmental précis, qui se déplace de manière très nette avec la concentration en sodium². Cette dernière est en effet difficile à estimer précisément, car on ne peut pas mesurer assez finement la température du four. Σ_o est quant à lui proportionnel aux nombre de germes homogènes et par conséquent au taux de formation de ces germes, appelé simplement taux de nucléation. On déduit donc de la figure (4.7) que la taille moyenne de la distribution homogène dans la source varie comme le logarithme du taux de nucléation.

Ce taux de nucléation, qui correspond à un nombre de germes homogènes Na_n formés par unité de volume et par seconde peut être modélisé dans l'approche dynamique de la C.N.T. Nous allons maintenant en établir son expression et nous la confronterons aux résultats expérimentaux présentés en figure (4.8).

²Nous verrons au chapitre (6.3.4) que la taille moyenne $\langle n_o \rangle$ varie de façon quasi-linéaire avec la concentration en sodium dans le four.

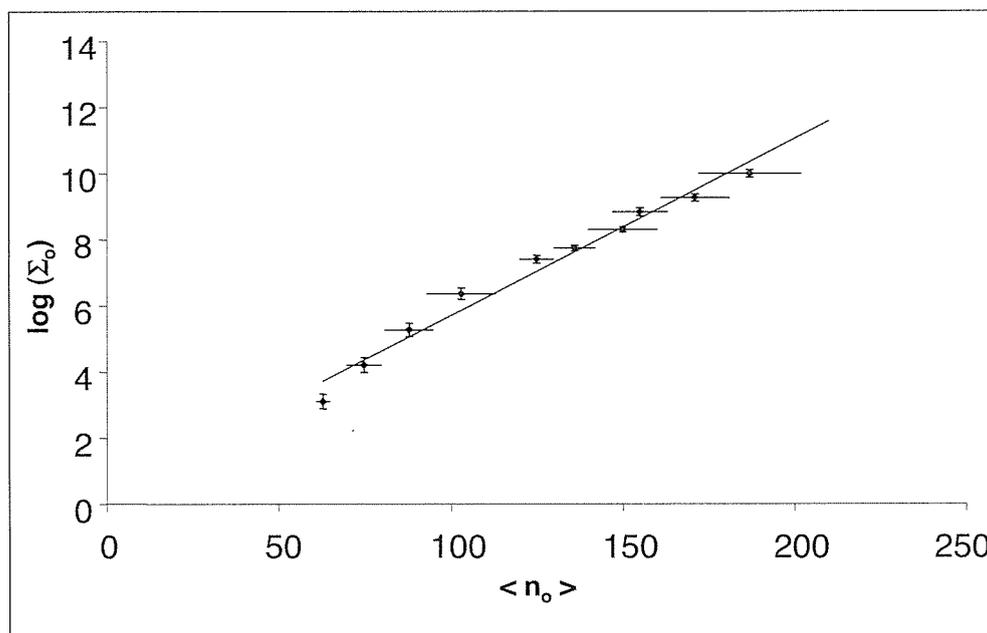


FIG. 4.8 – Évolution du nombre de germes homogènes (unités arbitraire) en fonction de la taille moyenne $\langle n_o \rangle$ de la distribution des agrégats Na_n .

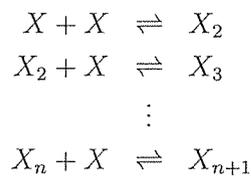
4.3 Approche dynamique de la C.N.T

L'approche thermodynamique indique si une transition de phase est énergétiquement possible, en fonction notamment de la différence en potentiel chimique entre les deux phases. L'approche dynamique de la C.N.T va intégrer les définitions thermodynamiques de la section 3 pour donner une estimation du flux de particules changeant de phase. Comme l'a montré ce chapitre, la nucléation s'amorce sur un processus statistique. Le nombre de germes critiques formé dans un intervalle de temps donné est donc sujet à des lois statistiques. Les valeurs moyennes peuvent être cependant calculées. Cette approche dynamique permet de déterminer le nombre moyen de germes formés par unité de volume et de temps. Cet aspect dynamique du modèle classique de la nucléation est associé aux noms de Becker et Döring [49], Frenkel [50], Zeldovitch [51], Volmer et Weber [62] et Farkas [63], entre autres. Ils considèrent un système de volume V , contenant une vapeur sursaturée à la pression P et à la température T .

4.3.1 Évaluation théorique du flux de condensation

Dans la théorie de la nucléation classique, les hypothèses simplificatrices utilisées par l'ensemble des auteurs sont les suivantes :

1. Les agrégats qui grossissent conservent une forme géométrique invariable qui coïncide avec celle à l'équilibre. La forme sphérique est ici retenue.
2. Les agrégats ayant atteint une taille N supérieure à la taille critique sont retirés du système et remplacés par un nombre équivalent d'atomes dans la vapeur, ce qui assure une sursaturation constante dans le système. Cette hypothèse est parfaitement vérifiée dans des systèmes où la fraction de matière passant en phase condensée est négligeable, ce qui est le cas de notre expérience.
3. On décrit un processus hors équilibre pour le système dans lequel les agrégats X_n grossissent par addition séquentielle d'atomes ou de molécules ou décroissent par l'évaporation d'un atome ou molécule.



On néglige ainsi les collisions entre agrégats de tailles plus grosses.

Ainsi, pendant un temps dt , un certain nombre d'agrégats de i atomes sont formés par la croissance d'un agrégat de taille $i - 1$ ou l'évaporation de la taille supérieure $i + 1$ (cf figure 4.9). On reprend les notations de la référence [42] où $\alpha_i(t)$ représente le taux de capture d'un monomère (probabilité par seconde) par un i -mère et $\beta_{i+1}(t)$ le taux d'évaporation des agrégats de taille $i + 1$ vers la taille i (entraînant la perte d'un monomère).

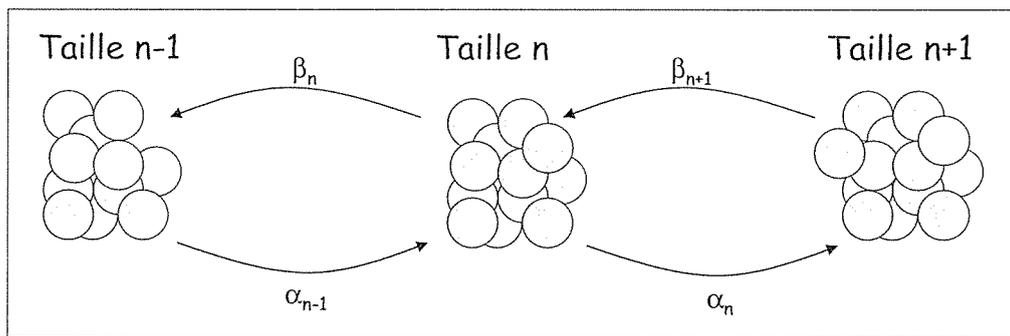


FIG. 4.9 – Schéma de principe pour l'évolution d'un agrégat X_n de taille n pendant dt .

La variation temporelle en concentration $Z_i(t)$ des agrégats de taille i existant au temps t s'écrit alors :

$$\frac{dZ_i(t)}{dt} = \alpha_{i-1}(t) Z_{i-1}(t) + \beta_{i+1}(t) Z_{i+1}(t) - \alpha_i(t) Z_i(t) - \beta_i(t) Z_i(t) \quad (4.1)$$

A tout temps t , le taux de passage ou flux J_i (en nombre de particules par unité de volume et par seconde) entre les tailles $i - 1$ et i peut être défini de la manière suivante :

$$J_i(t) = \alpha_{i-1}(t) Z_{i-1}(t) - \beta_i(t) Z_i(t) \quad (4.2)$$

Cela permet, à partir de l'expression (4.1), d'écrire la variation de la concentration en embryons de taille i comme la différence entre les taux $J_{i+1}(t)$ et $J_{i,t}(t)$:

$$\frac{dZ_i(t)}{dt} = J_i(t) - J_{i+1}(t) \quad (4.3)$$

Régime stationnaire

Pour l'état stationnaire, la population $Z_i(t)$ est invariante dans le temps et le flux $J_i(t)$ devient constant et égal à J_0 pour toutes les tailles.

$$\frac{dZ_i(t)}{dt} = 0 \Leftrightarrow J_i(t) = J_{i+1}(t) = J_0$$

Nous suivons maintenant les développements de Becker et Döring [49]. D'après l'équation (4.3), ils obtiennent le système suivant :

$$\begin{aligned} J_0 &= \alpha_1 Z_1 - \beta_2 Z_2 \\ J_0 &= \alpha_2 Z_2 - \beta_3 Z_3 \\ &\vdots \\ J_0 &= \alpha_{N-1} Z_{N-1} \end{aligned}$$

où $Z_N = 0$, d'après l'hypothèse 2. En combinant ces équations, ils obtiennent l'expression générale du taux de nucléation stationnaire J_0 , exprimé en fonction de Z_1 , concentration de monomère dans la vapeur :

$$J_0 = Z_1 \left[\sum_{n=1}^{N-1} \left(\frac{1}{\alpha_n} \frac{\beta_2 \beta_3 \cdots \beta_n}{\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_{n-1}} \right) \right]^{-1} \quad (4.4)$$

Afin d'aller plus avant, Zeldovitch considère l'état d'équilibre décrit par Frenkel dans l'équation (3.19) du paragraphe (3.3). Il associe l'état d'équilibre à l'absence de flux moléculaire dans le système, ce qui signifie $J_0 = 0$. En remplaçant les concentrations $Z_k(t)$ par leurs valeurs à l'équilibre N_k , Zeldovitch transforme l'équation (4.2) qui devient :

$$\frac{N_k}{N_{k-1}} = \frac{\alpha_{k-1}}{\beta_k}$$

En multipliant ces rapports pour $k = 2$ à i , il obtient :

$$\frac{N_i}{N_1} = \left(\frac{\beta_2 \beta_3 \cdots \beta_i}{\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_{i-1}} \right)^{-1} \quad (4.5)$$

L'équation (3.19) introduite par Frenkel se transforme alors en :

$$\exp\left(-\frac{\Delta G(i)}{kT}\right) = \left(\frac{\beta_2 \beta_3 \cdots \beta_i}{\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_{i-1}}\right)^{-1} \quad (4.6)$$

En remplaçant ce terme dans la somme de l'équation (4.4), Zeldovitch établit une expression du taux de nucléation stationnaire fonction de la barrière énergétique $\Delta G(i)$.

Katz [54] a reformulé l'expression trouvée par Zeldovitch en remplaçant cette somme par une intégrale puis en développant en série de Taylor à proximité du maximum $\Delta G(i^*)$ (développement complet page 112 de la référence [42]), le taux de nucléation stationnaire J_0 peut s'écrire comme le produit du taux de capture α_{i^*} par la densité à l'équilibre N_{i^*} de l'agrégat possédant la taille critique i^* , modifié un coefficient Γ appelé facteur de Zeldovitch :

$$J_0 = \Gamma \alpha_{i^*} N_{i^*} \quad (4.7)$$

avec

$$\Gamma = \left(\frac{\Delta G(i^*)}{3(i^*)^2 \pi kT}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad N_{i^*} = N_1 \exp\left[\frac{-\Delta G(i^*)}{kT}\right] \quad (4.8)$$

Le taux de capture α_i d'un monomère par une particule de i atomes peut être aisément établi comme le produit de la section efficace $A(i)$ par le nombre d'atomes frappant et condensant sur sa surface par seconde et par unité d'aire. Le bombardement d'une particule de taille i et de rayon r par des monomères de la vapeur se fait avec un taux égal à :

$$C(i) = A(i) b \quad (4.9)$$

$$\text{où} \quad b = \frac{\rho_{vap} \bar{v}}{4} \quad (4.10)$$

avec ρ_{vap} la densité de vapeur, \bar{v} la vitesse moyenne des atomes dans la vapeur (moyenne calculée sur le module des vitesses dans la théorie des gaz de Maxwell Boltzmann). A l'aide de l'équation du gaz parfait, on a :

$$\rho_{vap} = \frac{P}{kT}$$

et compte tenu de l'expression de la vitesse moyenne [53] :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}$$

L'expression du taux de capture α_i est alors déterminée en multipliant le taux de collision $C(i)$ dans l'expression (4.9) par le coefficient de collage c qui représente la probabilité qu'aura un monomère entré en collision avec la particule de taille i de rester sur cet agrégat :

$$\alpha_i = \frac{c P}{\sqrt{2\pi m kT}} \times A(i) \quad (4.11)$$

Il est difficile d'évaluer le coefficient c et les auteurs le prennent généralement égal à 1, ce qui revient à supposer que chaque collision est collante. Par hypothèse, les particules de

la phase condensée prennent ici une forme sphérique et le taux de collage pour un agrégat de taille critique i^* (de rayon r^*) s'écrit :

$$\alpha_{i^*} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \times A(i^*) = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \times 4\pi r^{*2} \quad (4.12)$$

En injectant les équations (3.13), (3.14), (4.8) et (4.12) dans l'équation (4.7), Katz écrit ce taux de nucléation en fonction des constantes fondamentales :

$$J_0 = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} 4\pi r^{*2} \frac{(\Delta\mu)^2}{8\pi\rho\sigma_S\sqrt{\sigma_S kT}} \frac{P}{kT} \exp\left(\frac{-16\pi\sigma_S^3}{3kT\rho^2(\Delta\mu)^2}\right) \quad (4.13)$$

avec $P/kT = N_1$ en considérant la phase gazeuse comme un gaz parfait.

En utilisant la définition du rayon critique en (3.13) et pour le cas de la sursaturation (3.20), on obtient :

$$J_0 = \left(\frac{P}{kT}\right)^2 \frac{2\sigma_S^{1/2}}{\rho\sqrt{2\pi m}} \exp\left(\frac{-16\pi\sigma_S^3}{3\rho^2(kT)^3\left[\ln\left(\frac{P}{P_s}\right)\right]^2}\right) \quad (4.14)$$

Établissement du régime stationnaire

Le système part de $J_i(t) = 0$ à $t = 0$ et il se passe un certain temps avant d'atteindre l'état stationnaire J_0 pour le système avec des concentrations en agrégats N_i . Ce temps d'établissement de l'état stationnaire dépend d'un temps caractéristique que l'on appellera temps d'induction τ et qui a été évalué par Kashchiev [64]. L'expression du taux de nucléation s'écrit alors, en tenant compte de ce temps d'induction :

$$J_{i^*}(t) = J_0 \left[1 + 2 \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \exp\left(-i^2 \frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (4.15)$$

avec le temps d'induction :

$$\tau = \frac{16}{\pi} \left(\frac{m}{kT}\right)^{1/2} \frac{\sigma_S}{P \left[\ln\left(\frac{P}{P_s}\right)\right]^2} \quad (4.16)$$

La figure (4.10) représente l'évolution du rapport $J_{i^*}(t)/J_0$ en fonction du temps d'induction τ . On voit que l'état stationnaire est atteint après un temps de l'ordre de 5τ . Pour des transformations phase vapeur - phase condensée, le temps d'induction est en général très rapide [42, 65] et de l'ordre de 1 à $5 \cdot 10^{-6}$ seconde. Dans notre expérience, pour la nucléation homogène d'une vapeur de sodium à la température $T = 400$ K, avec $\sigma_S = 0,16$ J/m², $P_s = 1,5 \cdot 10^{-4}$ Pa, $\frac{P}{P_s} \approx 10^5$, $m = 3,8 \cdot 10^{-26}$ kg, $\tau \approx 0,7 \cdot 10^{-6}$ sec. Le temps de $5\tau \approx 4 \cdot 10^{-6}$ sec pour atteindre le régime stationnaire dans notre expérience est donc pratiquement négligeable par rapport aux temps caractéristiques d'écoulement du gaz et l'évolution des températures dans le système. On pourra alors utiliser par la suite, l'expression du taux stationnaire (4.13) pour nos estimations.

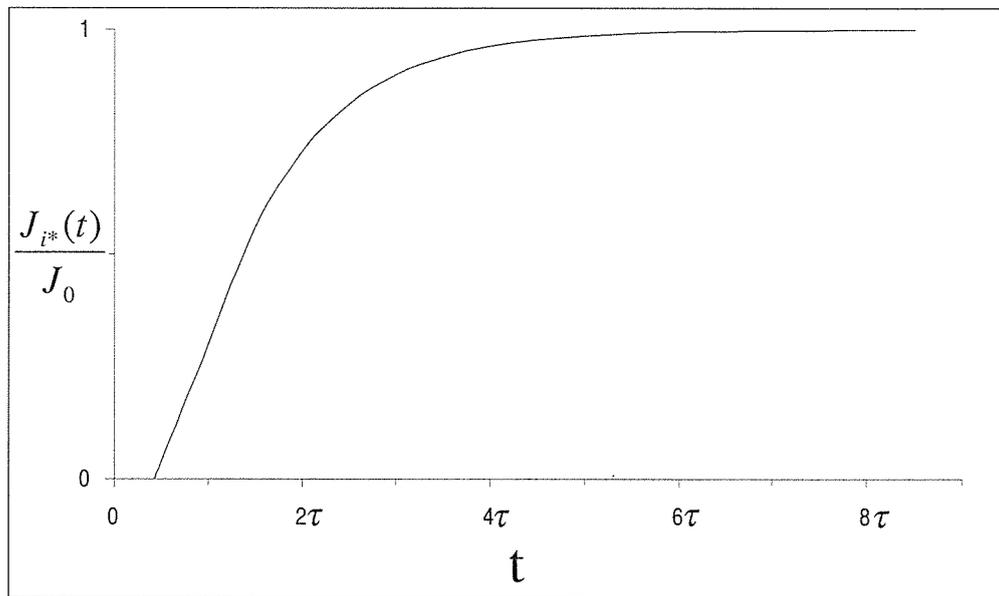


FIG. 4.10 – Dépendance du rapport $J_{i^*}(t)/J_0$ en fonction du temps. τ représente le temps d'induction de la condensation donnée dans l'expression (4.16).

4.3.2 État de l'art des expériences menées sur la nucléation homogène

Il existe plusieurs techniques pour l'étude expérimentale de la nucléation dont principalement les chambres à brouillard, la détente supersonique et les chambres à diffusion, que nous allons décrire brièvement ci-dessous. Les expériences menées en chambre à brouillard et en détente supersonique comparent les valeurs de sursaturations obtenues expérimentalement pour l'amorce de la condensation d'une substance (eau, alcools, alcanes ...) aux valeurs de sursaturations calculées par la C.N.T. En général, les mesures pour la condensation d'une substance sont seulement en accord qualitatif avec la théorie classique ou celle, différente, développée par Lothe et Pound³ [66], et ne suffisent pas à prédire de manière précise l'amorce de la condensation observée expérimentalement.

Chambres à brouillard

Les premières expériences sur la nucléation datent des années 1930 dans les chambres à brouillard (Volmer et Flood [67]), menées sur l'eau et certains alcools (méthanol, éthanol,

³Lothe et Pound ont introduit une concentration d'agrégats à l'équilibre N_{i^*} différente de celle donnée en (3.19) associée aux mouvements de translation et de rotation. Cette approche très controversée renvoie des taux de nucléation de 10^{12} - 10^{18} fois plus grand que ceux de l'approche classique, pour la même température et la même pression de vapeur. Par soucis de simplicité (pour nous-même et pour le lecteur ...), nous ne nous y sommes pas intéressés dans ce travail.

propanol ...). La technique de diffusion en chambre à brouillard a été développée par Hertz [68] et Katz [69] en 1956. Les expérimentateurs se placent dans des conditions où un taux, appelé taux critique de nucléation, de l'ordre de 1 agrégat créé par cm^3 et par seconde est observé, ce qui correspond par définition à la sursaturation critique S_c . Ce taux de nucléation représente un critère expérimental raisonnable pour l'amorce expérimentale d'un brouillard dans la chambre. La sursaturation est produite par un courant de diffusion de la vapeur avec un gradient de température parallèle à l'axe z de diffusion : en pratique, un liquide est évaporé d'un bain dans une cuvette de température élevée et se condense sur une plaque froide située au-dessus. Un système de drainage permet de récupérer le produit de la condensation dans la cuvette. Comme la pression de vapeur saturante du liquide P_S est exponentielle avec la température et la dépendance en pression partielle de la vapeur P est quant à elle quasi-linéaire, il est possible d'obtenir des sursaturations $S = \frac{P}{P_S}$ de l'ordre de 1 à 50 en fonction de la hauteur dans la chambre et des températures du bain et de la paroi froide. Par des mesures de la température des zones froides et chaudes du dispositif, ce qui fixe les conditions aux limites d'un problème de diffusion et de transfert thermique à une dimension, il est alors possible d'établir le profil des températures et donc de la sursaturation le long de l'axe z du cylindre. En faisant varier lentement la température du liquide dans la cuvette, il est donc possible de déterminer le moment où le taux de nucléation est proche de $1 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ à une certaine hauteur z dans le cylindre, ce qui correspond à la sursaturation critique S_c . Katz cherche à reproduire des taux de nucléation critique et les profils de sursaturation associés en faisant varier la température de la partie froide. Chacun de ces profil de S est ensuite tracé en fonction de la température et Katz obtient ainsi la courbe tangente à ces surfaces qui relie la sursaturation critique à la température.

Détente supersonique

Cette technique a été utilisée pour étudier la nucléation homogène, notamment par Wegener [70], Jaeger [65] et Duff [71]. La vitesse de la détente assure des sursaturations bien plus grandes que dans les chambres à brouillard [43], et le taux de nucléation mesuré peut atteindre des maxima de l'ordre de 10^{12} à $10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$, pour de courtes périodes de temps. Heureusement, la détente n'est pas plus rapide que le temps d'établissement du régime stationnaire et celui-ci peut s'établir [65]. La sursaturation est directement mesurée par des mesures de pression statique sur la paroi. En ajustant la quantité et la température de la vapeur avant l'entrée dans la buse, une zone de condensation s'établit dans cette dernière. A cause de la condensation, la pression statique observée sur un manomètre augmente. Les auteurs peuvent alors remonter à la distribution du rapport de pressions entre la vapeur contenant des gouttelettes et celle considérée comme 'sèche', le long de l'axe z de la buse. Quand l'écart entre les deux pressions dépasse 1%, la condensation peut être considérée comme amorcée.

Chambre de diffusion

L'expérience de Lihavainen *et al* [72] a la particularité d'être similaire à la nôtre dans son principe (Cf figure 4.11 (a) et (b)). Elle est constituée de trois blocs successifs : un

saturateur, un préchauffeur et un condenseur. C'est dans le saturateur que la vapeur à étudier, en l'occurrence du n-pentanol, est produite. Un flux de gaz porteur hélium est introduit dans ce saturateur et entraîne du n-pentanol avec une concentration contrôlée par la température du saturateur. En sortie de ce bloc, le mélange passe à travers un système préchauffeur qui porte le tout à des températures plus élevées que celle du saturateur de manière à ajuster la pression des molécules. Le mélange gazeux pénètre finalement dans un condenseur, qui est à une température inférieure à celle des deux blocs précédents.

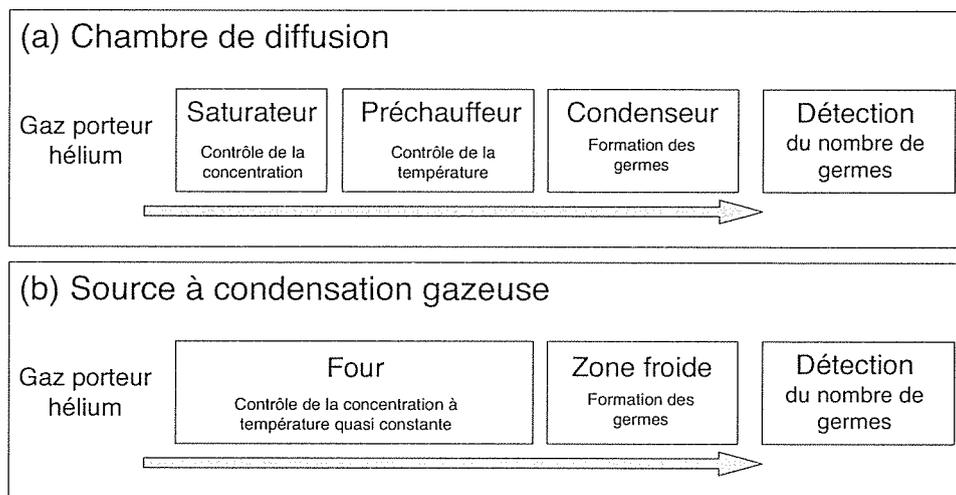


FIG. 4.11 – Schéma de principe d'une expérience à chambre de diffusion (a) et de notre source à condensation gazeuse (b).

La vapeur est rapidement refroidie par échange de chaleur avec le gaz porteur, lui-même refroidi sur les parois du condenseur. La sursaturation est alors atteinte car la pression de vapeur saturante est une fonction exponentielle fortement décroissante avec la température tandis que la pression partielle en vapeur décroît plus doucement avec la température. Pour la mesure d'un taux de nucléation isotherme J_0 régi par l'expression (4.14), les températures du préchauffeur et du condenseur sont maintenues constantes et seule est variée la température du saturateur. Ainsi, il est possible de faire varier P_{vap} sans faire varier la valeur de la pression de vapeur saturante P_s , ce qui revient à faire varier le rapport de sursaturation S pour un profil donné de températures dans le condenseur.

Lihavainen *et al* ont fait le calcul des profils de températures, de la pression de vapeur saturante P_s et de la pression P_{vap} en vapeur aux différents points du montage. Ils ont donc établi le profil de la sursaturation S le long de l'axe z de leur expérience et, par application directe de la formule (4.14), ils remontent au profil du taux de nucléation stationnaire J_0 au centre du condenseur. Pour des températures du préchauffeur de 290 K et du condenseur de 260 K, le rapport de sursaturation à l'intérieur de la zone de froide augmente jusqu'à une valeur de $S = 8$ et décroît ensuite progressivement. Ceci donne naissance à un pic

extrêmement localisé spatialement dans le condenseur pour le taux de nucléation. Tous les germes se forment sur moins d'un centimètre dans la cellule de condensation d'une longueur totale de 30 cm. Au-delà de cette zone de formation, les germes ne sont plus créés, et la vapeur sursaturée favorise le processus de croissance qui permet de faire grossir les gouttelettes [72].

En mesurant la concentration en particules en bout de la cellule de condensation, ils peuvent alors comparer leurs résultats aux précisions de la C.N.T. Les concentrations prédites par la CNT donnent des taux de formation pour le n-pentanol de 3 ordres de grandeur inférieurs à l'expérience. Toutefois, la dépendance du taux de nucléation au rapport de sursaturation observée expérimentalement est assez bien décrite par la C.N.T. Notons que ce type de comparaison entre théorie et expérience est considéré comme satisfaisant ...

4.3.3 Source à condensation gazeuse

La condensation d'une vapeur métallique en nano-gouttelettes dans une source à condensation gazeuse est sur le principe très proche de l'expérience de Lihavainen décrite ci-dessus (cf figure 4.11). Une vapeur de sodium est créée dans un four qui joue le rôle du saturateur. La quantité de vapeur de sodium est contrôlée par la température du four. Elle est mélangée à un gaz porteur d'hélium. Le mélange pénètre ensuite dans la zone de refroidissement, où il est rapidement refroidi. Cette zone de refroidissement est équivalente au condenseur de l'expérience de Lihavainen *et al* : le mélange vapeur-gaz porteur pénètre dans la zone froide et traverse un gradient de température fort (cf figure 3.5). La température et la pression de vapeur saturante associée décroissent alors beaucoup plus rapidement que la pression P_{vap} en vapeur. Comme dans l'expérience de Lihavainen *et al*, on obtient une sursaturation importante proche de l'entrée de la zone froide qui donne naissance à un pic de taux de nucléation, comme on le justifiera par la suite.

La figure (4.12) illustre l'augmentation de la concentration $[Na]$ quand la température du four passe de $T_{four} = 650$ à $T_{four} = 700$ K, quantité que l'on déduit directement des variations de la pression de vapeur saturante P_s avec la température T_{four} [21]. L'encart de la figure (4.12) est tiré de relevés de la température $T_{zone\ froide}$ que nous avons mesurée dans la zone de refroidissement et illustre le fait que la température de cette zone reste invariante quelle que soit la température T_{four} . Ainsi, d'après la figure (4.12), en faisant varier la température du four, on augmente la concentration en sodium dans la source, sans pour autant faire varier de manière significative la température de la zone de refroidissement. On se place dans l'approche de la sursaturation décrite en paragraphe (3.4.1) où l'on fait varier S pour une température constante. Le nombre d'agrégats produit dans ces conditions est donc directement comparable au taux de nucléation.

Caractère localisé de la formation des germes homogènes

Dans notre expérience, le gradient de température est très brutal : on passe d'une vapeur sensiblement à la température du four $T_{four} = 670$ K à une zone de température $T_{zone\ froide} = 150$ K en typiquement 3 centimètres (cf figure 3.5). En considérant la vapeur comme un gaz parfait et connaissant la concentration en atomes de sodium via la pression de vapeur

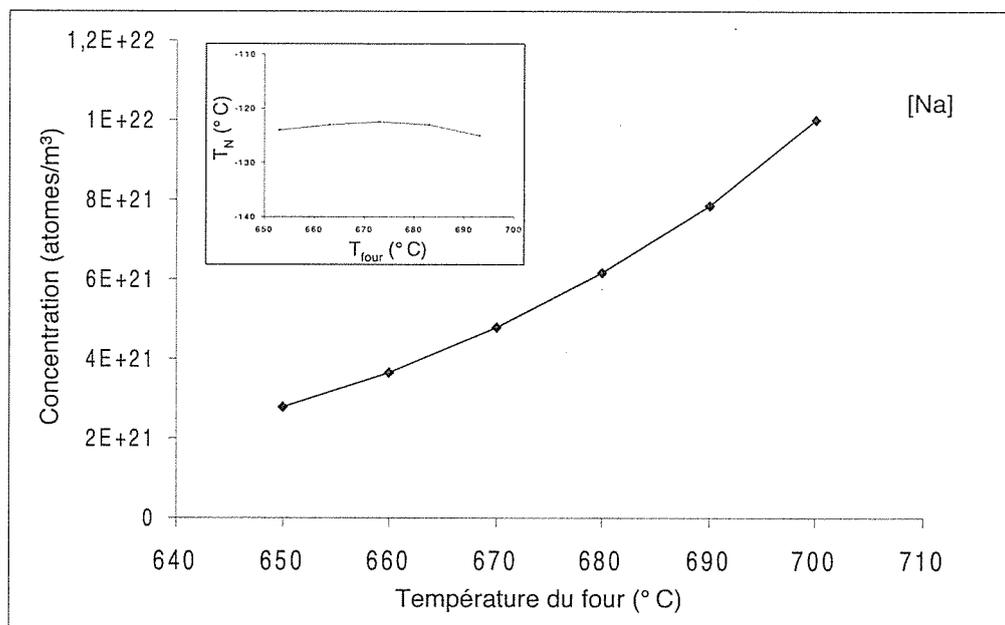


FIG. 4.12 – La concentration en sodium [Na] dans le four triple quand la température de celui-ci est passée de 650 K à 690 K. La température de la zone de refroidissement reste quant à elle quasi inchangée.

saturante à la température T_{four} , nous pouvons estimer l'évolution de la pression P_{vap} en vapeur de sodium en fonction de la température de la vapeur.

Pour déterminer le rapport de sursaturation $S = P_{vap}/P_s$ en chaque point de l'axe z , il faut déterminer la pression de vapeur saturante P_s . Une expression empirique de la variation de P_s (en bar) avec T (en K) est donnée en [21] sous la forme :

$$\log(P_s) = 10^3 e T^{-1} + f \log(T) + g \quad (4.17)$$

avec les coefficients numériques $e = -5,652$; $f = -1,11$; $g = 8,217$, ceci pour une gamme de température allant de 400 K à 1200 K. En extrapolant P_s aux températures < 400 K, on obtient des valeurs extrêmement faibles pour P_s ($P_s = 2,5 \cdot 10^{-23}$ bar à 200 K!). Il ne nous semble pas raisonnable d'évaluer P_s aux faibles températures par extrapolation des lois donnant des P_s à des températures de quelques centaines de degrés⁴. D'un point de vue qualitatif, nous utilisons l'extrapolation de P_s aux faibles températures, tout en gardant à l'esprit que le calcul des valeurs absolues de $J_0(T)$ ne sera pas fiable.

⁴Le fait de modéliser arbitrairement la pression de vapeur saturante P_s au moyen d'une exponentielle décroissante 'plus douce' a pour effet de modifier l'amplitude de la distribution $J_0(T)$ mais sa forme et sa position de la distribution $J_0(T)$ restent quasi inchangées.

On reprend alors l'expression (4.14) du taux de nucléation $J_0(T)$, fonction de la sur-saturation S et de la température T , décrit dans le paragraphe (4.3.1). Nous avons tracé en figure (4.13) son évolution en fonction de la température de la vapeur, pour différentes concentrations $[Na]$. Pour l'application numérique, nous avons utilisé $\sigma_S = 0,18 \text{ J/m}^2$, $m = 3,8 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ et la densité de la phase liquide $\rho = 2,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [55]. La concentration en sodium en sortie de four est de l'ordre de $2 \cdot 10^{20}$ atomes par m^3 , ce qui correspond à une température de 650 K au niveau du four. On utilise pour $[Na]$ une valeur relative avec par définition $[Na] = 1$ lorsque $T_{four} = 650 \text{ K}$ et on prend arbitrairement cette valeur comme référence. Ainsi, la valeur relative $[Na] = 2,8$ correspond à une température de four de 690 K.

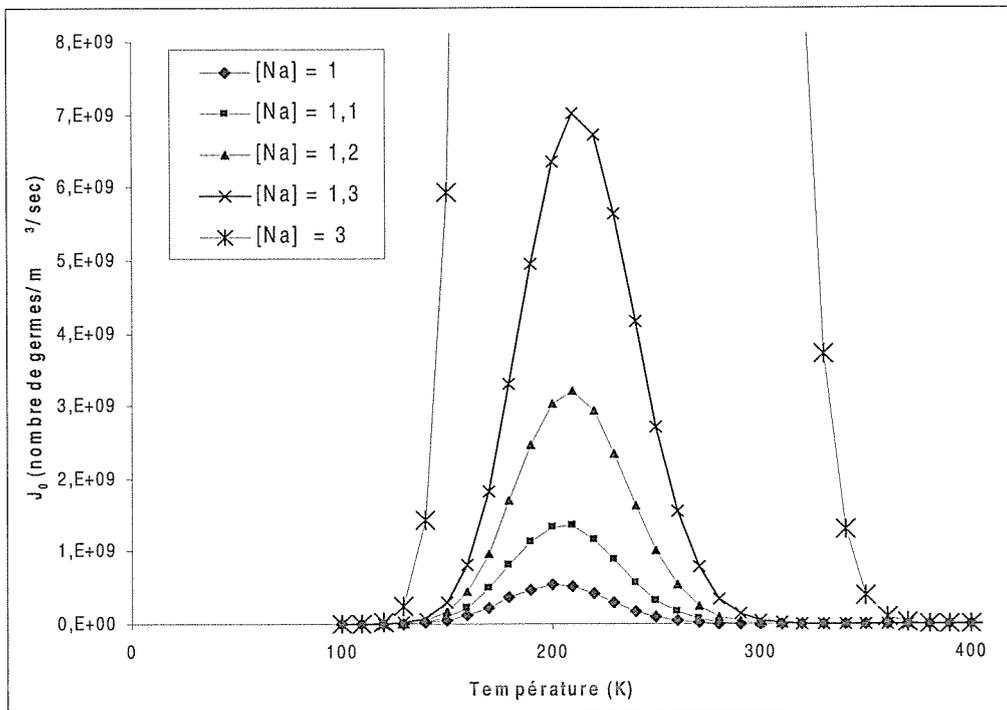


FIG. 4.13 – Évolution du taux de nucléation stationnaire en fonction de la température de la vapeur.

On observe sur la figure (4.13) une variation quasi gaussienne du taux de nucléation $J_0(T)$ en fonction de la température T_{vap} de la vapeur. Pour $[Na] = 1$, le modèle prévoit un pic de nucléation J_0^{max} centré sur 210 K. Rappelons que nous avons trouvé une température critique de cet ordre dans l'approche thermodynamique de la C.N.T (en dessous de cette température, les germes homogènes n'étaient plus formés). Quand on augmente la concentration en sodium de $[Na] = 1$ à $[Na] = 3$, la valeur J_0^{max} du maximum augmente très rapidement. Pour une telle variation de $[Na]$, la position du maximum J_0^{max} se décale de $\approx 40 \text{ K}$ vers les hautes

températures et la distribution J_0 s'élargit également⁵ très légèrement d'environ 20 K.

La figure (4.13) permet donc de représenter qualitativement l'évolution du taux de nucléation $J_0(T)$ en fonction de la concentration en sodium [Na]. Ce modèle semi qualitatif permet de mettre en lumière deux points importants.

1. Dans l'expérience, la vapeur de sodium voit sa température T_{vap} passer de 600 K à 150 K quand elle se propage le long de l'axe z dans la source. C'est à l'intérieur de la zone de refroidissement que T_{vap} décroît le plus rapidement car les atomes d'hélium y sont efficacement refroidis. La température de la vapeur chute donc rapidement sur une très courte distance et le taux de nucléation très piqué observé sur la figure (4.13) est alors très localisé dans l'espace. **La théorie prévoit donc que la formation des germes se fait donc en un endroit bien localisé de la zone de refroidissement. Au-delà de cette zone de formation, c'est le processus de croissance qui rentre en jeu et les germes homogènes ne sont plus formés.**

Ce résultat ne se limite pas aux sources à condensation gazeuse : dans les chambres à brouillard, Katz établit un profil du rapport de sursaturation en fonction de l'altitude dans la source, ce qui induit également un pic du taux de nucléation. A l'intérieur du condenseur de l'expérience de Lihavainen *et al*, on retrouve encore un pic de nucléation semblable, bien que plus étroit [72].

2. Lorsque la température $T_{zone\ froide}$ de la zone de refroidissement est supérieure à la température T_{max} correspondant au maximum de la distribution J_0^{max} , le point où l'on produit un maximum de germes / m^3 /sec ne sera jamais atteint lors de la propagation de la vapeur dans la source. C'est une autre manière d'expliquer la formation ou non de germes homogènes : pour une distribution hypothétique J_0 infiniment fine et centrée sur T_{max} , une température $T_{zone\ froide} < T_{max}$ permettra la formation de germes ce qui ne sera plus possible dès lors que $T_{zone\ froide} > T_{max}$. Tout repose donc ici sur la largeur de la distribution qu'il est difficile d'évaluer en raison de P_s . Nous comptons mener prochainement des expériences, avec un contrôle beaucoup plus fin et localisé de la température de la zone froide, pour essayer de mettre en évidence ce phénomène. Nous allons chercher à stabiliser la température de la zone froide pour que le volume sur lequel la nucléation possède une efficacité maximale soit plus important.

Évolution du taux de nucléation avec la concentration en sodium

On va maintenant chercher à discuter les résultats mesurés en figure (4.8) qui nous donnent un nombre de germes créés en fonction de la taille moyenne des distributions expérimentales. Nous montrerons au chapitre 6 que la taille moyenne $\langle n \rangle$ des distributions est proportionnelle à la concentration en sodium [Na]. Ainsi, nous allons confronter la loi expérimentale $nb(\text{germes}) = f([\text{Na}])$ à celle renvoyée par la C.N.T .

⁵Notons que la largeur de cette distribution est très sensible à la valeur du facteur $\frac{-16\pi\sigma_s^3}{3\rho^2}$ de l'exponentielle (cf expression 4.14), l'énergie d'interface σ_s et la densité du milieu condensé ρ^2 étant supposé par la C.N.T indépendants de la température T . Un facteur trois sur ce terme double la largeur de la distribution.

Le taux de nucléation J_0 défini par l'expression (4.14) permet de calculer un nombre de germes créés par unité de volume et de temps. Le nombre de germes homogènes, créés après le passage de la vapeur à la vitesse d'entraînement ν dans le tube de refroidissement de section cylindrique ϕ , est directement proportionnel à l'intégrale du taux de nucléation J_0 sur toute la longueur L de propagation. Le nombre d'agrégats surcritiques créés en sortie de la zone de refroidissement s'écrit alors :

$$\begin{aligned} N &= \int_t \int_V J_0 dV dt \\ &= \phi \int_t \left(\int_0^L J_0(z) dz \right) dt \end{aligned}$$

En se propageant du four à la sortie de la zone de refroidissement, la vapeur de sodium passe de la température T_{four} à la température $T_{zone\ froide}$ et on peut donc remplacer l'intégrale de J_0 sur la longueur du tube par :

$$\int_0^L J_0(z) dz = \int_{T_{four}}^{T_{zone\ froide}} J_0(T) dT$$

Le nombre de germes homogènes s'écrit donc :

$$\begin{aligned} N &= \phi \int_t \left(\int_{T_{four}}^{T_{zone\ froide}} J_0(T) dT \right) dt \\ &= \phi \int_t dt \times \int_{T_{four}}^{T_{zone\ froide}} J_0(T) dT \\ &= \frac{L \phi}{\nu} \times \int_{T_{four}}^{T_{zone\ froide}} J_0(T) dT \end{aligned}$$

Pour tracer l'évolution relative du nombre de germes créés en fonction de $[Na]$, il faut donc faire l'intégrale sur T des distributions du taux de nucléation J_0 (cf figure 4.13), la vitesse ν d'entraînement étant supposée indépendante de $[Na]$ et constante sur L . Néanmoins, la distribution du taux de nucléation de la figure (4.13) a été obtenue en extrapolant la loi (4.17) aux températures très basses, ce qui fausse certainement son calcul.

L'intégrale du signal sous la courbe d'une gaussienne est proportionnelle à l'amplitude de son maximum par sa largeur à mi-hauteur. Pour les distributions gaussiennes de $J_0(T)$ en fonction de $[Na]$, la figure (4.13) illustre que la position $T_{max} \approx 210$ K du maximum et la largeur à mi-hauteur de la distribution évoluent peu avec $[Na]$. On peut dans ce cas estimer en bonne approximation que le nombre de germes créés est proportionnel à la valeur du maximum J_0^{max} de la distribution à $T = 210$ K. Ainsi, en s'intéressant à l'évolution de J_0^{max} pour une température fixe, nous n'avons plus besoin de connaître la loi de variation de P_s en fonction de T . La pression de vapeur saturante pour cette température reste inconnue mais la valeur qu'elle possède à T_{max} varie peu avec $[Na]$. Nous allons utiliser sa valeur ou plutôt la sursaturation associée $S = \frac{P}{P_s}$ comme paramètre libre dans la comparaison des nombres de germes produits en fonction de $[Na]$, selon l'expérience ou le calcul.

La figure (4.14) illustre l'évolution du nombre de germes en sortie du tube de refroidissement en fonction de la concentration en sodium $[\text{Na}]$, pour différentes valeurs arbitraires de la sursaturation S à $[\text{Na}] = 1$, pour une température de 210 K. Quelle que soit la valeur S choisie, le taux de nucléation suit une loi pseudo-exponentielle avec la concentration en sodium $[\text{Na}]$. Sur la figure (4.14) est également représentée l'évolution relative expérimentale du nombre de germes quand on fait varier la température du four de 650 K à 690 K ($[\text{Na}]$ de 1 à 2,8). On normalise toutes les traces de la figure sur un point, correspondant à $[\text{Na}] = 1$. Pour une valeur $S = 3,9 \cdot 10^6$, l'évolution expérimentale et celle prédit par la C.N.T sont en assez bon accord sur la figure (4.14).

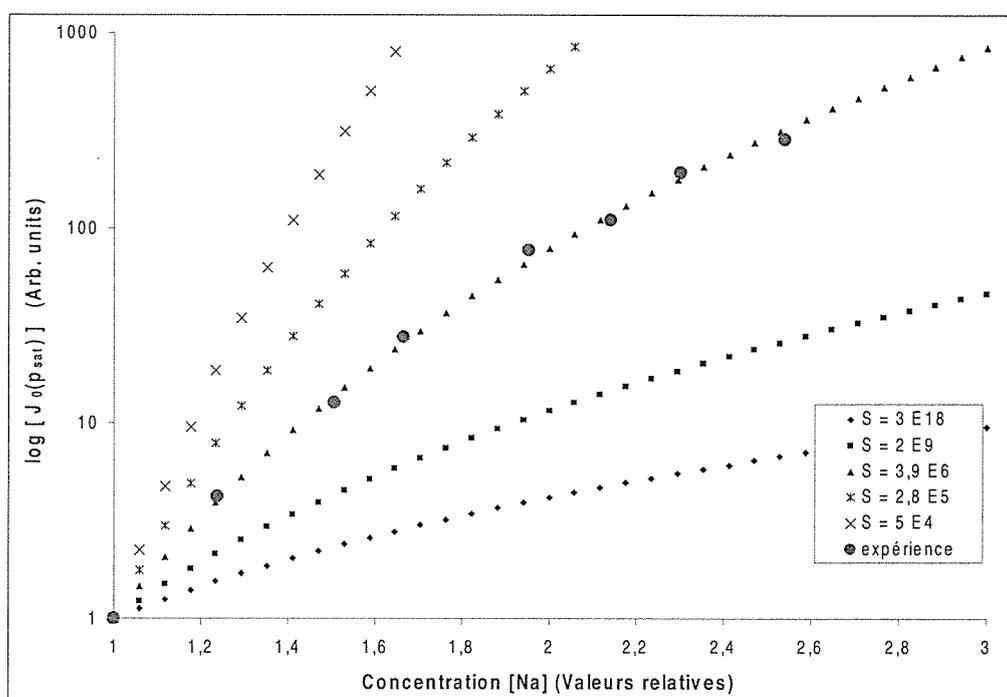


FIG. 4.14 – Évolution du taux de nucléation stationnaire en fonction de la concentration en sodium $[\text{Na}]$.

4.4 Conclusions

Dans cette partie, nous avons mis en évidence l'existence de deux mécanismes prépondérants pour la formation des agrégats à l'intérieur d'une source à condensation gazeuse : la nucléation et la croissance. Ces deux étapes ont été observées distinctement grâce à l'étude des agrégats hétérogènes : un germe $(\text{NaOH})_2$ est créé dans la source (phase de nucléation)

et il se propage dans la vapeur de sodium en collant des atomes à sa surface (phase de croissance). La zone de formation des germes hétérogènes $(\text{NaOH})_2$ est très certainement localisée sur une surface, que nous n'avons pas pu repérer expérimentalement.

Par analogie, la formation des agrégats homogènes se fait selon les deux mêmes étapes. L'approche thermodynamique de la C.N.T montre l'existence d'une taille que l'agrégat doit atteindre pour qu'il puisse entamer sa phase de croissance favorisée par la thermodynamique. Cette taille critique constitue notre germe homogène. La C.N.T montre que la nucléation de ce germe est impossible pour des températures trop élevée de la vapeur ou des valeurs de sursaturation trop faibles. C'est ce qui est observé expérimentalement quand on augmente la température de la zone de condensation : au-delà d'une certaine température $T_{\text{zone froide}}$, la formation des germes homogènes n'est plus effective et les agrégats homogènes ne sont plus observés.

L'efficacité de production des germes a ensuite été étudiée expérimentalement. Tout d'abord, nous avons montré que la production des germes hétérogènes est directement corrélée à l'injection d'impuretés dans la source. Celle des germes homogènes est quant à elle liée à la concentration en sodium et à la température du bain thermique. L'évolution du nombre de germes homogènes avec $[\text{Na}]$ a été mesurée expérimentalement et comparée à l'approche dynamique de la C.N.T : cette dernière nous a tout d'abord permis de mettre en lumière la dynamique de la nucléation à l'intérieur de la source. A l'entrée de la zone de refroidissement, le taux de nucléation J_0 pour lequel la formation des germes est optimale présente un pic. Cela signifie que la zone de formation des germes hétérogènes est extrêmement localisée à l'intérieur du tube de refroidissement. Les résultats expérimentaux et les calculs ont ensuite mis en évidence une variation pseudo-exponentielle du nombre de germes en fonction de $[\text{Na}]$.

Nous pensons avoir étudié la phase de nucléation des agrégats homogènes et hétérogènes en utilisant tout ce que pouvait nous offrir le dispositif expérimental en l'état. Nous allons maintenant nous intéresser au second mécanisme de formation des agrégats, qui est celui de la croissance sur germes.

Troisième partie
Croissance des agrégats

Chapitre 5

Étude expérimentale de la croissance des agrégats

Dans les chapitres précédents, nous avons caractérisé la phase de nucléation qui constitue la première étape pour la formation d'agrégats en phase gazeuse. Il paraît maintenant naturel de s'intéresser à la seconde étape qui intervient dans la formation des espèces homogènes et hétérogènes : la phase de croissance. Comme nous l'avons vu, le processus de croissance peut être étudié via l'évolution des tailles moyennes des distributions en fonction de paramètres expérimentaux, tels que la concentration en sodium et/ou la température de la zone de refroidissement. C'est ce que nous nous proposons de faire dans la suite où nous discuterons les mécanismes mis en oeuvre pour cette croissance à la lumière de simulations numériques.

5.1 Spectres expérimentaux

Nous avons étudié la croissance des agrégats en fonction de la concentration en sodium $[\text{Na}]$ dans la source et en la comparant pour les particules homogènes et hétérogènes. Une température de zone de refroidissement $T_{\text{zone froide}} = 150 \text{ K}$ et une petite quantité d'eau injectée permettent la formation en parallèle d'agrégats homogènes et hétérogènes. L'injection d'eau étant gardée constante, la température du four a été variée entre $T_{\text{four}} = 660 \text{ K}$ (trace (a) de la figure 5.1) et $T_{\text{four}} = 680 \text{ K}$ (trace (e) de la figure 5.1), ce qui correspond à une variation de $[\text{Na}]$ d'un facteur de 1,7 [21].

Les distributions d'agrégats homogènes Na_n et hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ se décalent alors vers des tailles moyennes $\langle n_o \rangle$ et $\langle n_e \rangle$ plus importantes. Ainsi, le nombre moyen d'atomes collés sur le germe augmente avec la concentration d'atomes de sodium dans la source¹. Notons que pour les traces (a) - (e), le signal intégré Σ_e de la distribution des agrégats hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ reste constant (comme nous l'avons vu Σ_o augmente quant à lui fortement). Cela confirme le fait que le taux de nucléation des germes hétérogènes

¹On peut remarquer que ces spectres de masse présentent des irrégularités à des valeurs de temps de vol de $105 \mu\text{s}$ et $130 \mu\text{s}$, correspondant à des agrégats Na_n^+ ou $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_2$, avec n juste supérieur à 93 et 139 respectivement (cf figure 4.2).

est indépendant de la concentration en sodium et qu'il n'est limité que par l'injection d'eau.

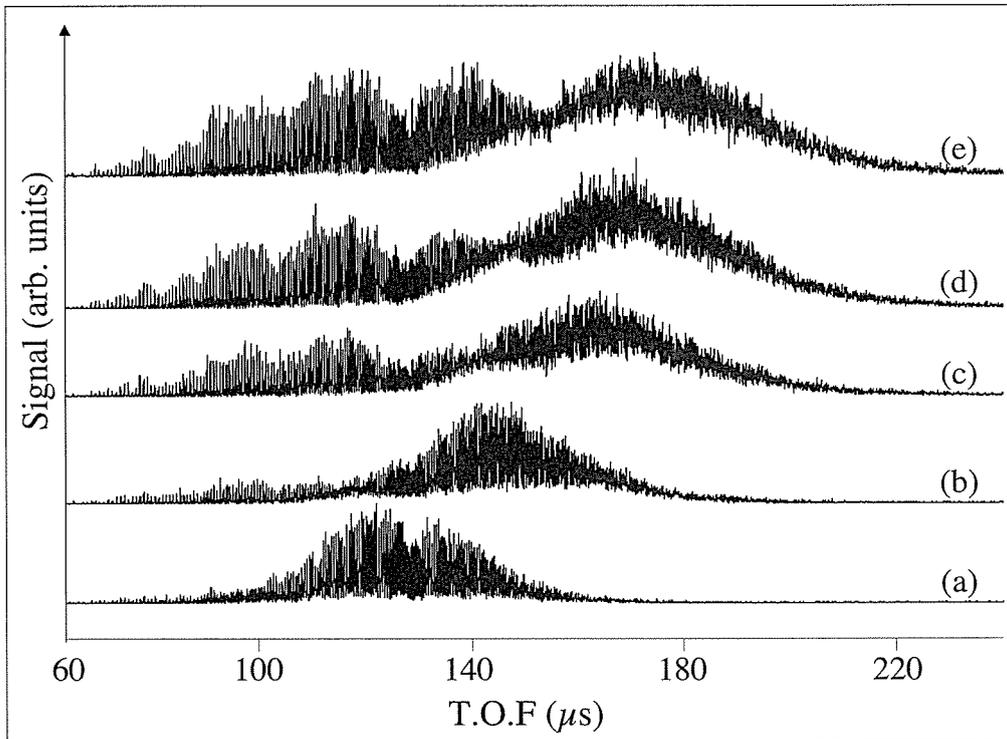


FIG. 5.1 – Distributions d'agrégats homogènes Na_n (à gauche) et hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ (à droite) pour une concentration $[\text{Na}]$ augmentant dans la source (concentration en eau de 0,5%, faible flux laser d'ionisation, température de la zone de refroidissement $T_{\text{zone froide}} = 150 \text{ K}$). Sur le spectre (a), la distribution d'agrégats homogènes est trop faible pour être clairement observée. L'échelle verticale est identique pour les traces (a)-(e).

5.2 Évolution des tailles moyennes

5.2.1 Influence de la concentration en sodium

Les tailles moyennes $\langle n_o \rangle$ et $\langle n_e \rangle$ de ces distributions augmentent avec l'augmentation des concentrations en Na et Na_2 , de manière corrélée. C'est ce que montre la figure (5.2) qui représente l'évolution de la taille moyenne des agrégats homogènes en fonction de celle des agrégats hétérogènes. Les différents points présentés sur la figure correspondent à plusieurs séries d'expériences, pour différentes injections d'eau. On voit donc que l'injection d'eau n'a aucune influence sur les tailles moyennes (i.e. sur le processus de croissance) et que le rapport $\langle n_e \rangle / \langle n_o \rangle$ est remarquablement reproductible expérimentalement.

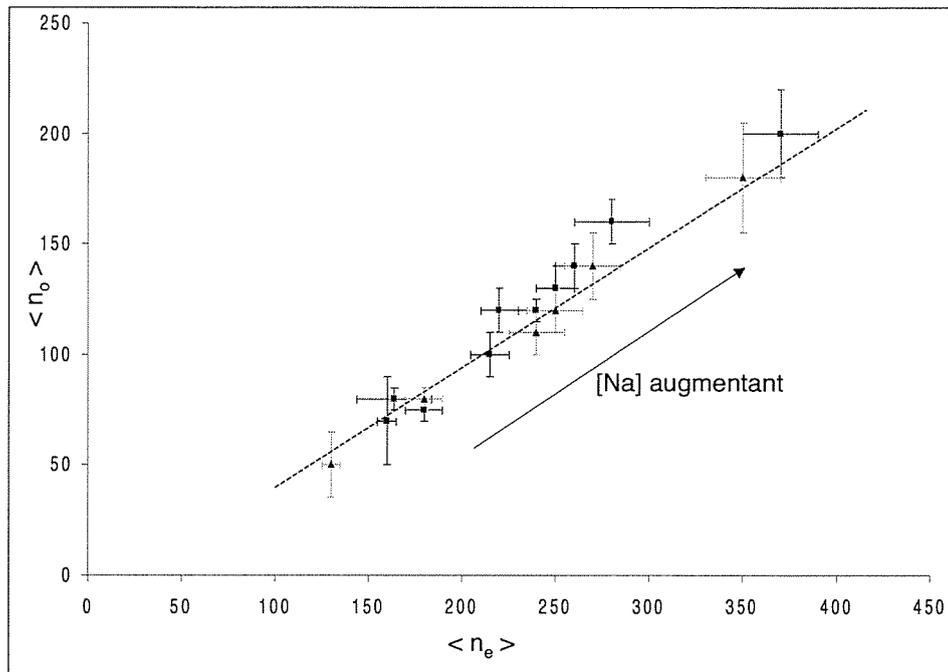


FIG. 5.2 – Comparaison des tailles moyennes observées pour les agrégats homogènes et hétérogènes, obtenus dans la même source, pour différentes valeurs de la concentration $[Na]$ et de quantités d'eau injectée.

L'évolution des distributions de masses observées pour les espèces homogènes et hétérogènes avec la concentration en sodium $[Na]$ nous permet de faire deux observations :

1. comme l'évolution des tailles moyennes $\langle n_e \rangle$ et $\langle n_o \rangle$ se fait de manière corrélée, cela suggère que le mécanisme de croissance pour les deux espèces est identique. Par conséquent, la croissance pour les agrégats homogènes doit se faire par accréation atomique sur le germe homogène Na_n^* .
2. $\langle n_e \rangle$ est supérieur à $\langle n_o \rangle$, point qui sera approfondi au vu de la modélisation (cf paragraphe 6.4.2).

5.2.2 Influence de la température du bain thermique

Nous avons également étudié l'influence de la température du bain thermique sur les tailles moyennes des distributions, dans le cas de l'injection d'eau et d'oxygène dans la source. Pour une température $T_{zone\ froide}$ de 150 K, doubler la concentration en sodium $[Na]$ dans la source entraîne une augmentation de la taille moyenne $\langle n_e \rangle$ de la distribution d'agrégats hétérogènes $Na_n(Na_2O)_2$ d'environ 100 atomes. Le fait d'augmenter la concentration en sodium $[Na]$ est en effet un moyen d'augmenter la probabilité de collision pour une taille donnée et le nombre moyen d'atomes collés sur le germe $\langle n_e \rangle$ augmente.

L'évolution avec $[Na]$ des distributions de ces agrégats hétérogènes a été observée pour une température nettement plus élevée du bain thermique, $T_{zone\ froide} = 270\ K$. La figure (5.3) illustre l'évolution des agrégats $Na_n(Na_2O)_2$ quand la température du four est passée de 670 K à 690 K, ce qui correspond d'après la formule (4.17) à $[Na]$ variant d'un facteur 2. A $T_{zone\ froide} = 270\ K$ et $T_{four} = 670\ K$, la taille moyenne est de l'ordre de 40 atomes, ce qui est bien plus faible que les 150 atomes observés quand $T_{zone\ froide} = 150\ K$. On observe une augmentation du nombre moyen d'atomes collés $\langle n_e \rangle$ de l'ordre d'une vingtaine d'atomes supplémentaires. Ainsi, une variation identique de la concentration $[Na]$ dans la source permet de coller moins d'atomes supplémentaires à $T_{zone\ froide} = 270\ K$ qu'à 150 K. La température de la zone de refroidissement a donc un effet notable sur le nombre moyen d'atomes collés sur le germe.

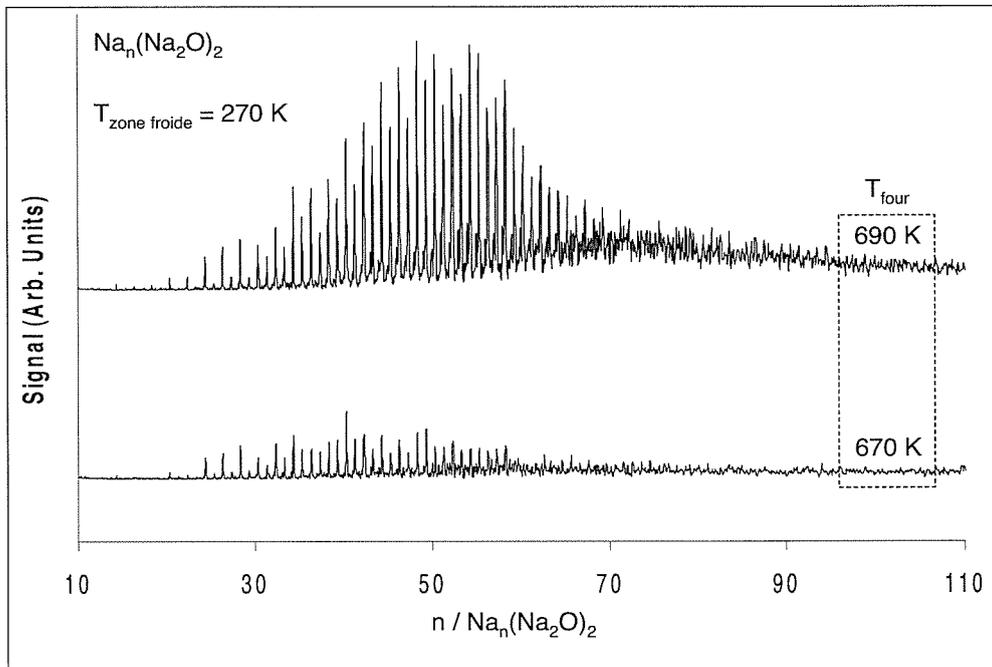


FIG. 5.3 – Évolution des distributions expérimentales d'agrégats $Na_n(Na_2O)_2$ quand la température du four est passée de 670 K à 690 K pour $T_{zone\ froide} = 270\ K$. Cela correspond à une concentration en sodium $[Na]$ qui double.

D'autres expériences illustrant l'influence de la température de la zone de refroidissement sur la taille moyenne des distributions hétérogènes seront présentées au paragraphe (6.4.3). Pour décrire physiquement les phénomènes observés expérimentalement, une modélisation de la croissance a été réalisée. Elle est présentée dans la suite.

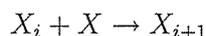
Chapitre 6

Modélisation de la croissance

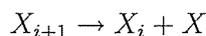
Dans la littérature, l'équation dynamique de Smoluchowski [73, 74, 75] est une approche très répandue pour modéliser la croissance de particules. La formation de particules est dans ce cas vue comme un procédé d'agrégation cinétique chimique. La théorie développée par Smoluchowski semble de prime abord séduisante mais elle repose sur deux hypothèses qui ne correspondent pas aux systèmes que nous étudions :

1. elle s'inscrit dans un contexte général en autorisant la coalescence entre particules de tailles importantes.
2. elle ne prend pas en compte le processus d'évaporation.

Comme nous venons de le voir, les expériences nous suggèrent quant à elles un processus d'accrétion atome par atome :



De plus, le processus d'évaporation d'un monomère doit être pris en compte, puisque l'expérience a montré que des agrégats de sodium 'trop chauds' dissipent leur excès d'énergie interne par l'évaporation d'un atome [76] :



Il est donc nécessaire d'adapter l'approche de Smoluchowski pour modéliser des particules grossissant par accrétion d'atomes, évaporant des atomes lorsqu'elles deviennent trop chaudes et en contact avec un bain thermique qui les refroidit. Nous allons maintenant établir l'équation d'évolution de notre système, dans ce cas général.

6.1 Loi d'évolution du système

Soit un système de N_G particules diffusant dans une vapeur atomique de sodium de densité ρ . Soit $P_n(t)$, la probabilité pour qu'à l'instant t , on ait $N_G \times P_n(t)$ agrégats avec n atomes collés sur la particule. On peut alors décrire l'évolution des probabilités $P_n(t)$, en fonction de ces probabilités de collage $A_n(t) dt$ et d'évaporation $k_n(t) dt$ d'un atome entre t et $t + dt$ pour un agrégat de taille n . $A_n(t)$ et $k_n(t)$ représente les probabilités par seconde

de coller et d'évaporer un atome pour une particule de taille n . Ces deux probabilités seront décrites dans la suite de ce chapitre.

Pendant un temps dt , un certain nombre d'agrégats de taille n vont apparaître par collage d'un atome sur l'agrégat de taille inférieure $n - 1$ et par évaporation d'un atome de l'agrégat de taille supérieure $n + 1$. Pendant ce même temps dt , un certain nombre d'agrégats de taille n vont également disparaître par collage ou évaporation d'un atome sur l'agrégat. La figure (6.1) illustre les mécanismes d'évolution d'un agrégat de taille n .

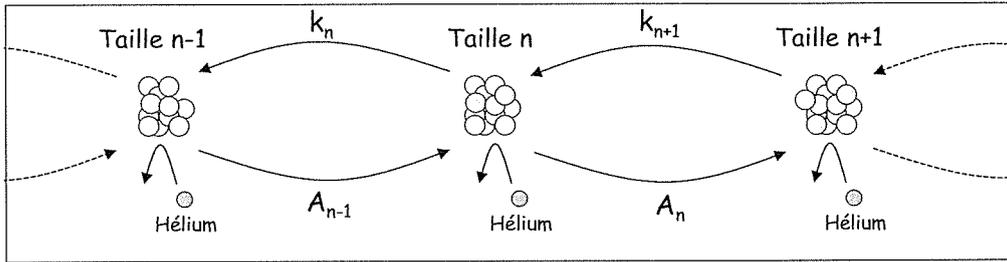


FIG. 6.1 – Évolution des agrégats de taille n pendant le temps dt .

Ces mécanismes se traduisent par le système d'équations (E) :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_0(t + dt) = P_0(t) (1 - A_0(t) dt) + P_1(t) k_1(t) dt \\ P_1(t + dt) = P_0(t) A_0(t) dt + P_1(t) (1 - A_1(t) dt - k_1(t) dt) + P_2(t) k_2(t) dt \\ \vdots \\ P_n(t + dt) = P_{n-1}(t) A_{n-1}(t) dt + P_n(t) (1 - A_n(t) dt - k_n(t) dt) + P_{n+1}(t) k_{n+1}(t) dt \end{array} \right.$$

qui se transforme en :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dP_0(t)}{dt} = -A_0(t) P_0(t) + k_1(t) P_1(t) \\ \frac{dP_1(t)}{dt} = A_0(t) P_0(t) - A_1(t) P_1(t) - k_1(t) P_1(t) + k_2(t) P_2(t) \\ \vdots \\ \frac{dP_n(t)}{dt} = \underbrace{A_{n-1}(t) P_{n-1}(t) + k_{n+1}(t) P_{n+1}(t)}_{\text{création d'agrégats } X_n} - \underbrace{(A_n(t) P_n(t) + k_n(t) P_n(t))}_{\text{disparition d'agrégats } X_n} \end{array} \right.$$

avec les conditions initiales :

$$P_0(0) = 1 \quad \text{et} \quad P_n(0) = 0 \quad \text{pour } n > 0$$

Expression du taux de collage $A_n(t)$

On considère un agrégat Na_n traversant une vapeur de concentration $[Na]$ à la vitesse \vec{V} . L'agrégat et les atomes sont modélisés par des sphères de rayons respectifs $r_s n^{1/3}$ et r_s . Leur interaction est supposée de type sphère dure corrigée par une probabilité de collage c , et correspond à la section efficace de collision collante :

$$\sigma(n) = c \pi (r_s n^{1/3} + r_s)^2 \approx c \pi r_s^2 n^{2/3} = \sigma_0 n^{2/3}$$

L'agrégat traverse pendant dt un cylindre de section S et de volume $S V dt$ contenant $[Na] S V dt$ atomes.

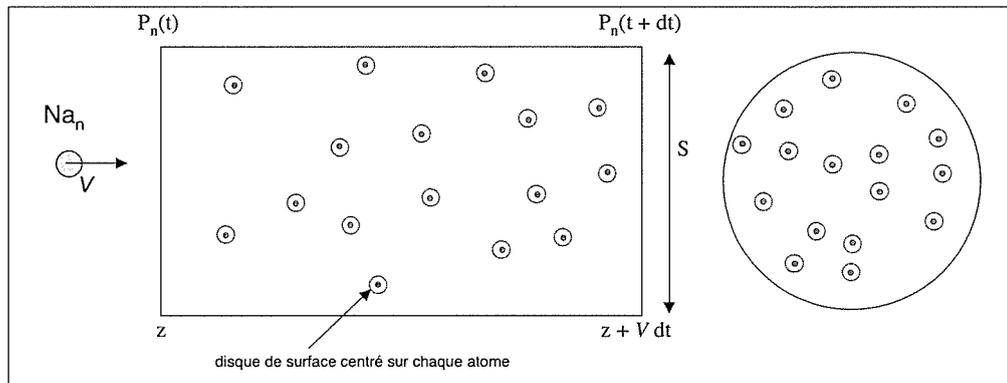


FIG. 6.2 – Vue en coupe d'une tranche infinitésimale du mélange gazeux, prise dans le référentiel de l'hélium.

Par définition de la section efficace, la probabilité pour que l'agrégat interagisse avec un atome pendant cette traversée correspond à la surface occupée par les atomes divisée par S , soit $\frac{\sigma(n) [Na] S V dt}{S}$. Cette traversée durant un intervalle de temps dt , on déduit que la probabilité par unité de temps pour que l'agrégat Na_n colle un atome vaut

$$A_n = \sigma_0 n^{2/3} [Na] V \quad (6.1)$$

Expression du taux d'évaporation k_n

Le taux d'évaporation d'une particule d'énergie interne E^* , de température T , d'énergie de dissociation D peut être évalué par des modèles statistiques, dont les premières versions ont été introduites par Kassel [77] et Weisskopf [78], de nombreuses autres ayant été développées par la suite. Notre but ici est de discuter qualitativement les effets d'évaporation intervenant pour la formation des agrégats dans la source. Il est suffisant dans cette optique d'évaluer les taux d'évaporation k_n par une loi très simplifiée comme la loi d'Arrhénius :

$$k_n = \nu_0 \exp - \frac{D}{k_B T} \quad (6.2)$$

La constante ν_0 représente la fréquence caractéristique des modes de vibrations de l'agrégat de l'ordre de 10^{12} Hz, que l'on peut voir comme l'inverse d'un temps de fluctuation de l'énergie. Dans le même esprit, on relie l'énergie interne E^* de l'agrégat de n atomes à sa température T par le résultat établi pour des systèmes harmoniques :

$$k_B T \cong \frac{E^*}{3n - 6}$$

Le taux d'évaporation $k_n(E^*)$ peut donc s'écrire comme :

$$k_n(E^*) = \nu_0 \exp - \frac{(3n - 6) D}{E^*} \quad (6.3)$$

6.2 Évolution du système sans évaporation

Intéressons nous dans un premier temps à un mode de croissance simple dans des conditions où l'évaporation est négligeable. Le système d'équations (E) se simplifie alors en :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dP_0(t)}{dt} = -A_0(t) P_0(t) \\ \frac{dP_1(t)}{dt} = A_0(t) P_0(t) - A_1(t) P_1(t) \\ \vdots \\ \vdots \\ \frac{dP(n, t)}{dt} = \underbrace{A_{n-1}(t) P_{n-1}(t)}_{\text{atome collé sur } x_{n-1}} - \underbrace{A_n(t) P_n(t)}_{\text{atome collé sur } x_n} \end{array} \right.$$

avec les conditions initiales :

$$P_0(0) = 1 \quad \text{et} \quad P_n(0) = 0 \quad \text{pour } n > 0$$

On peut faire plusieurs remarques sur la résolution de ce système :

1. Si on considère le taux de collage $A_n(t)$ indépendant de la taille n de l'agrégat et du temps (on pose alors $A_n(t) = A$), on obtient une solution analytique de la forme d'une distribution de poisson :

$$P_n(t) = \frac{1}{n!} (At)^n e^{-At} \quad (6.4)$$

2. Si on considère maintenant que le taux de collage $A_n(t)$ sur un agrégat de taille n est différent pour toutes les valeurs de n et indépendant du temps, on retrouve alors le système d'équations :

$$\begin{cases} \frac{dP_0(t)}{dt} = -A_0 P_0(t) \\ \vdots \\ \vdots \\ \frac{dP_n(t)}{dt} = P_{n-1}(t) A_{n-1} - P_n(t) A_n \end{cases}$$

qui offre une résolution analytique de la forme (calcul en annexe B) :

$$P_n(t) = \prod_{k=0}^{n-1} A_k \times \sum_{j=0}^{j=n} \frac{e^{-A_j t}}{\prod_{k=0, k \neq j}^{k=n} (A_k - A_j)} \quad (6.5)$$

3. Dans la source, les germes se déplacent dans une vapeur dont la densité peut varier spatialement. Il faudrait pour décrire cette situation introduire une dépendance temporelle dans les valeurs des taux de collage $A_n(t)$. Le système n'a alors pas de solution analytique et doit être résolu numériquement.

Pour tous les cas, la résolution du système et l'écriture de $P_n(t)$ à l'instant t de sortie des particules de la zone de condensation permet de modéliser la distribution en masse des agrégats formés dans la source. En fonction de la taille n , on obtient alors la probabilité de collage $P_n(t)$ de n atomes sur une particule. La taille moyenne de cette distribution est alors donnée par l'expression :

$$\langle n(t) \rangle = \frac{\sum n P(n, t)}{\sum P(n, t)}$$

Dans le cas d'un système sans évaporation (1) correspondant à l'expression donnée en (6.4), nous allons estimer *a priori* un ordre de grandeur des tailles moyennes des distributions obtenues. Pour cette forme de distribution, la taille moyenne $\langle n \rangle$ est alors donnée par le rapport $At_{interaction} = \sigma [Na] V_r t_{interaction}$, avec σ la section efficace de collision collante, $[Na]$ la concentration en sodium dans la zone de condensation, V_r la vitesse thermique des atomes à la température $T_{zone froide}$ dans le référentiel où He est fixe et $t_{interaction}$ le temps de traversée de la zone de condensation. Il reste donc à estimer la grandeur de la quantité $At_{interaction}$ en fonction des paramètres de la source et de la modélisation de la croissance.

Le temps $t_{interaction}$ représente la durée de la phase de croissance, c'est-à-dire la durée nécessaire pour qu'un germe entraîné par l'hélium traverse la zone de condensation de longueur 4 cm. La vitesse macroscopique du gaz porteur a été estimée en annexe (C.2). Elle est de l'ordre de 200 à 500 m/s. Le temps de traversée $t_{interaction}$ de la zone de condensation est donc de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ à $8 \cdot 10^{-5}$ secondes.

Nous estimons également que la concentration moyenne est de l'ordre de $2 \cdot 10^{20}$ atomes / m^3 dans la zone de croissance (cf annexe C.1).

La vitesse relative V_r des atomes ($m = 23 \text{ uma}$) dans le référentiel où He n'a pas de mouvement macroscopique, est de l'ordre de la vitesse quadratique moyenne d'un système thermalisé à la température $T_{zone froide} = 150 \text{ K}$ soit :

$$\frac{1}{2} m V_r^2 = \frac{3}{2} k T_{zone froide}$$

d'où $V_r = 410$ m/s.

On observe généralement dans l'expérience des distributions centrées sur une centaine d'atomes. Pour un agrégat contenant 100 atomes, la section efficace $\sigma = \pi r_s^2 n^{2/3}$ avec $r_s = 2,1 \cdot 10^{-10}$ m pour le sodium vaut typiquement $10,5 \cdot 10^{-18}$ m².

D'après l'expression (6.4), cette description très qualitative du processus de croissance permet d'estimer $\langle n \rangle = A t_{interaction} = \sigma [Na] V_r t_{interaction} \approx 80$ atomes à 180 atomes, dépendant de la vitesse de l'hélium. Cette valeur de la taille moyenne de la distribution de masse est proche de la taille 100, valeur correspondant à l'observation. Ce modèle sans évaporation permet une estimation du nombre d'atomes collés correspondant raisonnablement à la réalité.

6.3 Simulation Monte Carlo

De façon à décrire le système de manière générale, nous avons choisi de déterminer les solutions du système (E) par une simulation Monte Carlo cinétique qui nous permettra de suivre l'évolution temporelle des distributions en masse pour les agrégats homogènes et hétérogènes. Cette simulation s'appuie sur un modèle décrivant un processus de croissance atome par atome, avec la possibilité pour l'agrégat d'évaporer. Par le truchement des probabilités de collage $A_n(t)$ et d'évaporation $k_n(t)$, il est alors possible de faire varier différents paramètres tels que la concentration de sodium [Na], la température de l'hélium, mais aussi la longueur (ou le temps) de diffusion des agrégats. Ces paramètres sont comme nous l'avons vu également contrôlables expérimentalement et cela va nous permettre de caractériser le mieux possible les processus physiques de croissance via une confrontation directe entre nos observations et la simulation Monte Carlo.

6.3.1 Hypothèses physiques et principe de fonctionnement de la simulation

Hypothèses physiques

La simulation Monte Carlo a été construite à partir d'une boucle que l'on répète un certain nombre de fois afin d'obtenir la probabilité $P_n(t)$ d'avoir des agrégats de taille n au temps t . Les hypothèses physiques de base sont les suivantes :

- on considère que la vitesse V de la particule et la concentration [Na] restent constantes sur toute la traversée de la zone de condensation.
- on considère que la valeur de l'énergie de dissociation D est indépendante de la taille de l'agrégat. Celle-ci varie en effet peu pour des tailles suffisamment importantes¹.
- $A_n = \sigma_0 n^{2/3} [Na] V$
- $k_n(E^*) = \nu_0 \exp - \frac{(3n-6) D}{E^*}$

¹Ces énergies sont connues [76] et nous avons vérifié que la prise en compte de la variation de D avec la taille ne change rien à la discussion qualitative.

- tous les germes se forment au même endroit et la longueur de propagation est la même pour tous.

Fonctionnement général de la simulation

Le principe de fonctionnement d'une boucle est le suivant :

- on définit arbitrairement une taille de départ n_0 pour notre particule et une énergie interne de départ E_0^* .
- on procède ensuite par petits sauts (ou 'pas' temporels) dt qui correspondent à une longueur de propagation $V \times dt$ du germe dans la vapeur, V étant la vitesse du germe. Après chaque saut, on observe l'évolution de la taille de l'agrégat et de son énergie interne entre t et $t + dt$. Le détail des opérations réalisées à chaque pas sera décrit dans la suite.
- au bout d'un certain nombre de pas (correspondant à la longueur effective de la zone de croissance dans la source et à l'instant $t_{interaction}$), on stoppe la simulation qui donne une taille finale de la particule. C'est la fin de la boucle.

En opérant un certain nombre de boucles et en faisant l'histogramme des diverses tailles finales obtenues, on obtient donc une distribution de masse. Il reste ensuite à la normaliser sur le nombre de boucles pour obtenir la probabilité $P_n(t)$ d'avoir un agrégat de taille n au temps t .

Opérations réalisées lors d'un pas temporel

A chaque pas dt , la simulation effectue les mêmes opérations. Plaçons nous à la fin de l'étape k et décrivons les différentes étapes suivies par la simulation à l'étape $k+1$. La figure (6.3) illustre la façon dont se déroule chaque pas de la simulation Monte Carlo.

1. Calcul des taux de collage et d'évaporation L'agrégat débute l'étape $k+1$ à l'instant $k dt$ avec une taille n_k et une énergie interne E_k^* . À partir des formules (6.1) et (6.3), on calcule les valeurs des taux de collage A_{n_k} et d'évaporation $k_{n_k}(E_k^*)$. On veille à choisir dt assez petit pour avoir $k_n dt$ et $A_n dt \ll 1$.

2. Test La simulation tire deux nombres aléatoires θ_1 et θ_2 entre 0 et 1 qui sont comparés aux probabilités $A_{n_k} dt$ et $k_{n_k} dt$ de coller ou d'évaporer un atome entre les temps $k \times dt$ et $(k+1) \times dt$. Trois possibilités s'offrent alors :

1. $\theta_1 > (A_{n_k} + k_{n_k}) dt$: il ne se passe rien pendant le pas temporel dt . La taille n_k de la particule et son énergie interne E_k^* restent inchangées.
2. $\theta_1 < (A_{n_k} + k_{n_k}) dt$ et $\theta_2 < \frac{A_{n_k}}{A_{n_k} + k_{n_k}}$: la particule colle un atome pendant dt . On augmente alors la taille n_k d'une unité et son énergie interne E_k^* de la valeur de l'énergie de dissociation D .
3. $\theta_1 < (A_{n_k} + k_{n_k}) dt$ et $\theta_2 > \frac{A_{n_k}}{A_{n_k} + k_{n_k}}$: la particule évapore un atome pendant dt . On enlève alors une unité à la taille n_k et on retranche à son énergie interne E_k^* la valeur de l'énergie de dissociation D .

thermique. La valeur finale de l'énergie interne de l'agrégat E_{k+1}^* après le pas temporel dt est obtenue en retranchant cette valeur ϵ_{n_k} à l'énergie interne E^* trouvée lors de la phase de test.

4. Fin de l'étape $k+1$ A la fin du $(k+1)$ ^{ième} pas temporel dt , on obtient pour l'agrégat une énergie interne E_{k+1}^* et une taille n_{k+1} . En fonction des résultats de la phase de test de l'étape $k+1$, ce couple vaut donc :

- $E_{k+1}^* = E_k^* + D - \epsilon_{n_k}$ et $n_{k+1} = n_k + 1$, dans le cas du collage d'un atome.
- $E_{k+1}^* = E_k^* - D - \epsilon_{n_k}$ et $n_{k+1} = n_k - 1$, dans le cas de l'évaporation d'un atome.
- $E_{k+1}^* = E_k^* - \epsilon_{n_k}$ et $n_{k+1} = n_k$, dans le cas où il se produit simplement des collisions entre l'agrégat et les atomes du bain thermique.

On peut alors passer à l'étape $k+2$ et réinjecter les valeurs du couple (E_{k+1}^*, n_{k+1}) dans le calcul des taux de collage et d'évaporation.

6.3.2 Exemple de distribution obtenue avec la simulation Monte Carlo

La figure (6.4) illustre la distribution de masses obtenue sur 20000 boucles, pour des valeurs de ϵ_0 de 0,06 eV, une longueur de propagation de 4 cm, une énergie de dissociation $D = 1$ eV et une taille de départ de 5 atomes, ce qui correspond qualitativement à la taille des germes homogènes et hétérogènes. Nous travaillons avec une valeur relative de la concentration en sodium [Na] égale ici à 1. Remarquons que pour une même longueur de propagation, le fait de faire varier le nombre de pas temporels ne change pas la distribution finale obtenue³. La distribution obtenue est symétrique, qualitativement gaussienne et centrée sur une taille $\langle n \rangle = 55$.

³On prend soin d'ajuster la valeur de ϵ_0 de manière à avoir une énergie dissipée par unité de longueur constante.

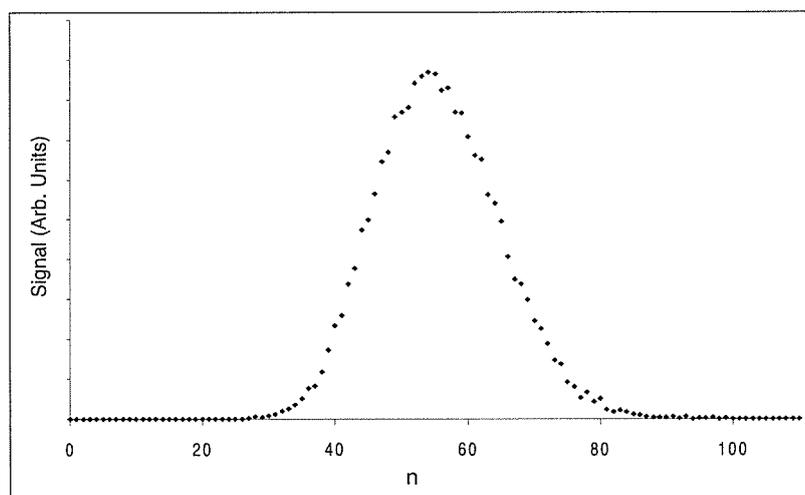


FIG. 6.4 – Forme typique pour la distribution en masse des agrégats formés dans la source, calculée par la simulation Monte Carlo.

6.3.3 Validation numérique de la simulation Monte Carlo

Nous avons confronté les distributions obtenues par la simulation Monte Carlo aux solutions du système d'équation offrant une forme analytique. C'est le cas pour un système sans évaporation et un système purement évaporatif, décrit ci-après. Ces systèmes sont théoriques, mais permettent de tester la simulation Monte Carlo pour des cas physiques extrêmes.

Tout d'abord, considérons le cas d'un système de monomères, se propageant pendant un temps t dans la vapeur avec un taux de collage A constant, leur taux d'évaporation k étant nul. C'est le cas du système sans évaporation décrit en section (6.2). Le graphique supérieur de la figure (6.5) représente la comparaison entre la simulation Monte Carlo et la distribution donnée par la forme analytique (6.4). Quelle que soit la valeur de At , on remarque un très bon accord entre les deux distributions (on prend arbitrairement $At = 75$ sur la figure). On a obtenu le même type d'accord dans le cas de taux A_n tous différents (forme analytique donnée par la relation 6.5).

Sur le graphique inférieur de la figure (6.5), on considère maintenant un système hypothétique de particules de taille initiale $N = 160$, se propageant pendant un temps t dans la vapeur avec un taux d'évaporation k constant et un taux de collage nul (on prend pour le calcul une valeur arbitraire $kt = 120$). C'est le cas d'un système purement évaporatif et l'expression analytique s'établit de la même manière que celle de l'expression (6.4). On constate encore un très bon accord entre la distribution analytique et celle de la simulation Monte Carlo, pour n'importe quelle valeur arbitraire de kt .

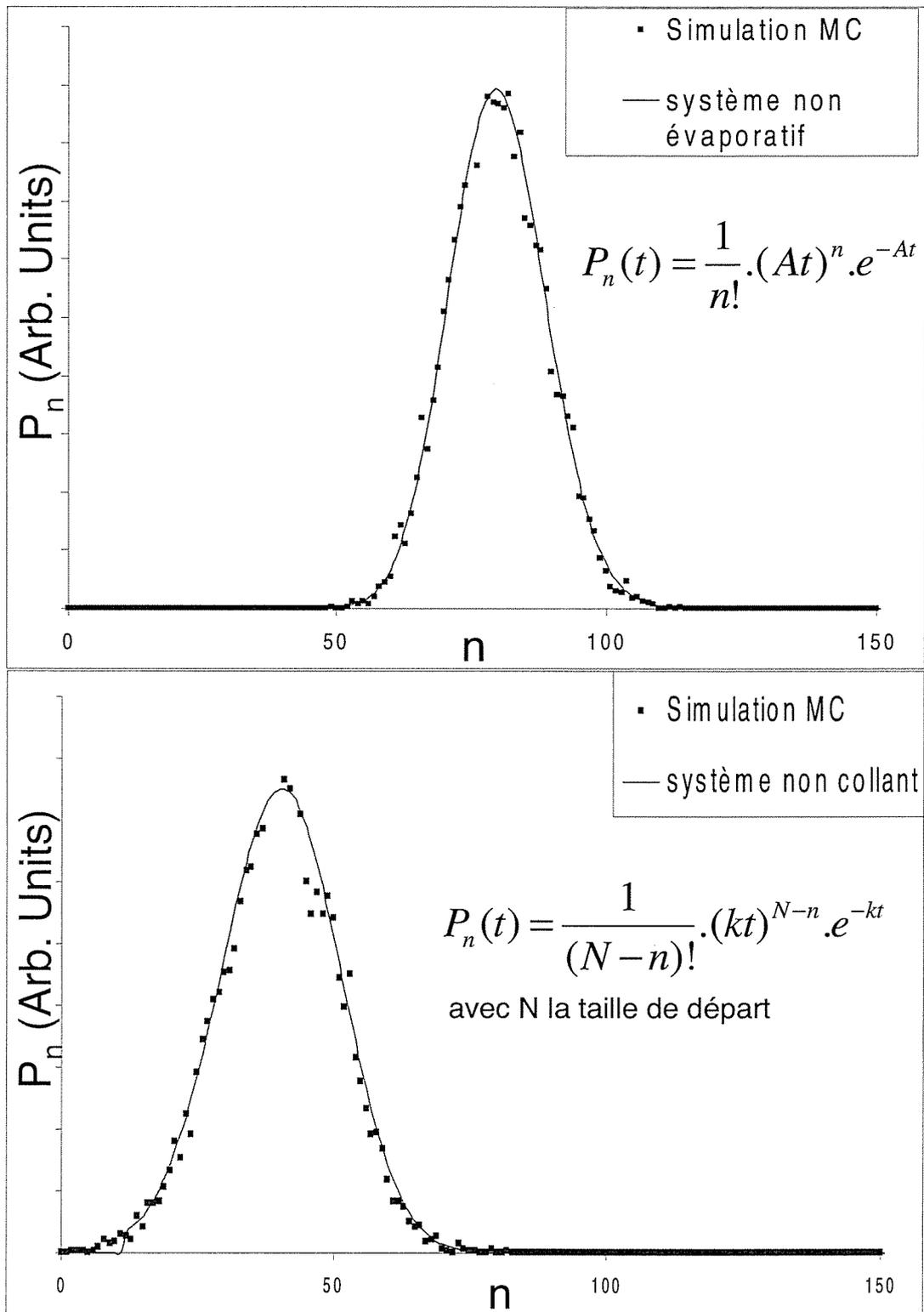


FIG. 6.5 – Comparaison des distributions analytiques obtenues dans le cas d'un système sans évaporation (encart supérieur, $At = 80$) et purement évaporatif (encart inférieur, $N = 160$ et $kt = 120$) aux distributions obtenues avec la simulation Monte Carlo.

Nous avons poussé plus loin la comparaison en nous plaçant dans un système prenant en compte l'évaporation et le collage pour des taux A et k constant. La résolution de ce système a été réalisée sur Mathematica pour des tailles assez petites, $n < 7$. En effet, les expressions analytiques deviennent rapidement extrêmement complexes quand la taille augmente. On peut toutefois comparer ces distributions pour les petites tailles comme le montre la figure (6.6). L'accord est encore tout à fait correct entre l'expression analytique et la simulation Monte Carlo.

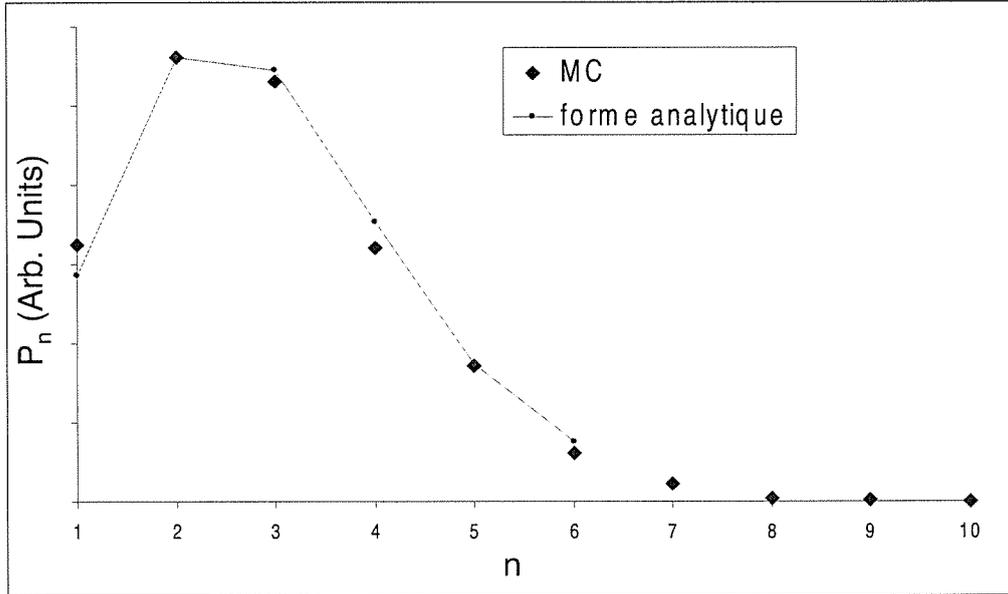


FIG. 6.6 – Comparaison entre les distributions obtenues avec la simulation Monte Carlo et des distributions obtenues à partir de l'expression analytique des P_n , dans le cas d'un système évaporatif et collant avec des taux de collage et d'évaporation constants (calculs sous Mathematica).

Ces comparaisons avec les solutions dans les cas où existent des solutions analytiques ont permis de valider numériquement la programmation de cette procédure Monte Carlo.

6.3.4 Calibration de la simulation Monte Carlo

Pour la distribution d'agrégats homogènes, l'expérience montre que dans des conditions où $T_{four} = 650$ K et $T_N = 150$ K, on observe généralement une taille moyenne $\langle n_o \rangle$ de l'ordre de 50 atomes.

Il sera justifié expérimentalement au paragraphe (6.4.3) que $T_N = 150$ K permet un refroidissement très efficace des agrégats faisant de l'évaporation un processus négligeable. La taille moyenne $\langle n \rangle$ est dans ce cas corrélée uniquement à la quantité $A_n \times t_{interaction} =$

$c \sigma_0 n^{2/3} [Na] V_r \times \frac{d}{V_e}$. La concentration en sodium $[Na]$ et la vitesse d'entraînement V_e , évaluées en annexe (D), demeurent cependant mal connus.

Il est donc nécessaire de procéder à une calibration de la simulation Monte Carlo. Ceci nous permettra ensuite de comparer avec les prévisions du modèle les variations des distributions d'agrégats observées expérimentalement et ce, en fonction de différents paramètres. La calibration revient à ajuster la valeur du coefficient $\omega = c \sigma_0 \frac{V_r}{V_e}$ de manière à obtenir une taille moyenne finale de 50 atomes avec la simulation Monte Carlo, en prenant arbitrairement $[Na] = 1$ (correspondant à $T_{four} = 650$ K).

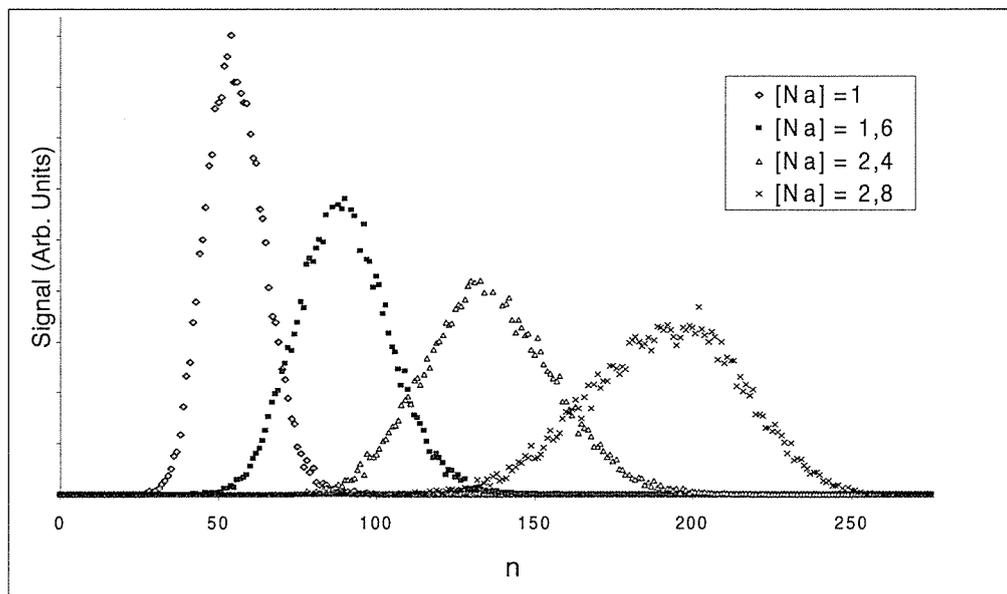


FIG. 6.7 – Calcul de l'évolution de la distribution d'agrégats homogènes lorsque la concentration relative en sodium passe de 1 à 2,8, dans le cas où la croissance se fait sans évaporation.

Expérimentalement, la taille moyenne $\langle n_o \rangle$ des agrégats homogènes Na_n observés passe d'une valeur 50 à quelques 190 atomes, lorsqu'on fait varier la température T_{four} de 650 K à 690 K, pour $T_N = 150$ K. La variation relative de concentration en sodium associée à cette variation de température est de 2,8 (cf formule 4.17 donnant l'application numérique de $P_s(T)$ [21]).

Après la phase de calibration, prendre une concentration $[Na] = 2,8$ donne une distribution de taille moyenne ≈ 200 atomes, ce qui correspond à celle observée expérimentalement. Le modèle est donc qualitativement prédictif pour estimer l'évolution de la taille moyenne des agrégats produits en fonction des variations relatives de concentrations dans la source. L'évolution des distributions calculées par la simulation en fonction de $[Na]$ est illustrée sur la figure (6.7).

On observe que pour une concentration $[Na]$ croissante, le maximum de la distribution se décale vers les grosses tailles. Les amplitudes de ces maxima décroissent avec $[Na]$ car la

distribution devient de plus en plus large et que l'intégrale sous la courbe reste égale à 1, puisqu'il s'agit d'une probabilité.

Remarque : nos observations nous avaient indiqué que la taille moyenne de la distribution varie qualitativement comme la concentration en sodium (voir chapitre 4.2.2). De manière à vérifier cette affirmation a posteriori via la simulation Monte Carlo, nous avons tracé l'évolution de la taille moyenne $\langle n_o \rangle$ calculée en fonction de la valeur relative de la concentration en sodium $[\text{Na}]$.

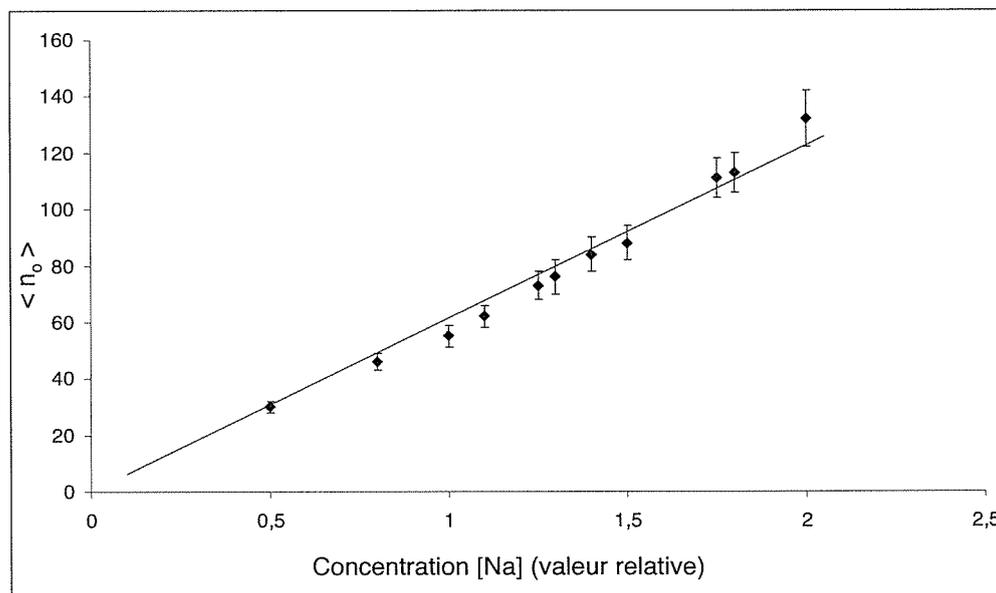


FIG. 6.8 – Variation simulée de la taille moyenne en fonction de la concentration en sodium.

Pour la variation considérée, on observe bien une relation quasi-linéaire entre le nombre moyen d'atomes collés et $[\text{Na}]$ sur la figure (6.8). C'est cette propriété qui nous permet de justifier l'interprétation physique de la courbe (4.8) représentant l'efficacité de production des germes homogènes en fonction $\langle n_o \rangle$ par la courbe représentant le nombre de germes obtenus en fonction de la concentration en sodium. Ainsi, tracer $\ln(\Sigma_o)$ en fonction de $\langle n_o \rangle$ revient donc bien à tracer $\ln(\Sigma_o)$ en fonction de $[\text{Na}]$, comme nous l'avons fait au paragraphe (4.3.3).

6.4 Interprétation physique des observations

Nous allons maintenant commenter les évolutions observées expérimentalement pour les tailles moyennes des distributions homogènes et hétérogènes en fonction de deux paramètres : la concentration en sodium $[\text{Na}]$ et la température de la zone de refroidissement.

6.4.1 Taille moyenne et largeur à mi-hauteur

Agrégats hétérogènes

Pour des agrégats hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ obtenus à $T_{\text{four}}=630$ K et $T_N=150$ K, la comparaison entre le spectre expérimental et celui obtenu avec la simulation Monte Carlo est présentée en figure (6.9). Lors de la phase de calibration de la simulation Monte Carlo, effectuée pour chaque série d'expérience, on n'ajuste que le seul paramètre ω , influant sur la valeur de la taille moyenne $\langle n \rangle$ de la distribution. La largeur de celle-ci est quant à elle liée uniquement aux hypothèses physiques introduites dans le modèle. Elle est plutôt en bon accord avec la largeur de la distribution mesurée (cf figure 6.9), même si les formes des distributions calculées et mesurées ne sont pas totalement analogues. Examinons alors de plus près les hypothèses de base de la simulation pour commenter leurs conséquences sur la largeur de la distribution calculée.

On a supposé que les germes se forment tous au même endroit et croissent en se propageant tous sur une même longueur dans la vapeur de sodium. Une dispersion spatiale des points de départ ou des trajectoires qui s'éloigneraient plus ou moins du régime balistique augmenterait la largeur de la distribution calculée. Ces effets physiques peuvent contribuer à la forme de la distribution mesurée, mais le bon accord des largeurs montre que ces effets ne jouent pas un rôle déterminant pour le spectre d'agrégats hétérogènes présenté en figure (6.9). On va voir maintenant que la situation est un peu différente pour les agrégats homogènes.

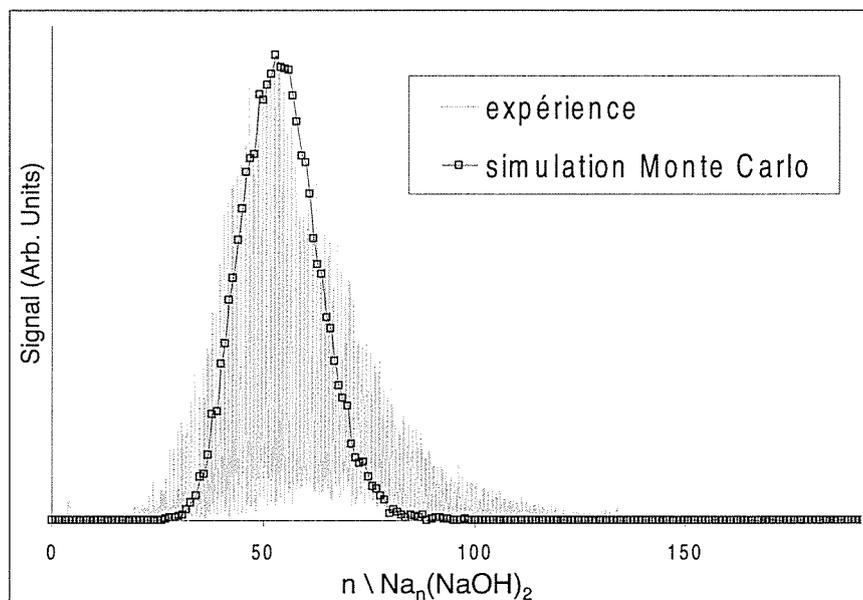


FIG. 6.9 – Comparaison entre les distributions d'agrégats $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ obtenues expérimentalement et avec la simulation Monte Carlo.

Agrégats homogènes

La figure (6.10) représente la largeur à mi-hauteur en fonction de la taille moyenne des distributions (expérimentales ou simulées), pour différentes valeurs de la concentration en sodium. La simulation sous estime la largeur à mi-hauteur des distributions homogènes obtenues expérimentalement de manière plus flagrante que ce qui a été observé pour les agrégats hétérogènes. Les hypothèses physiques injectées dans le modèle fixent le rapport largeur sur taille moyenne. Par conséquent, ce rapport est indépendant de la calibration utilisée. La valeur de $[Na]$ n'a également aucune influence sur ce rapport, comme le montre la figure (6.10).

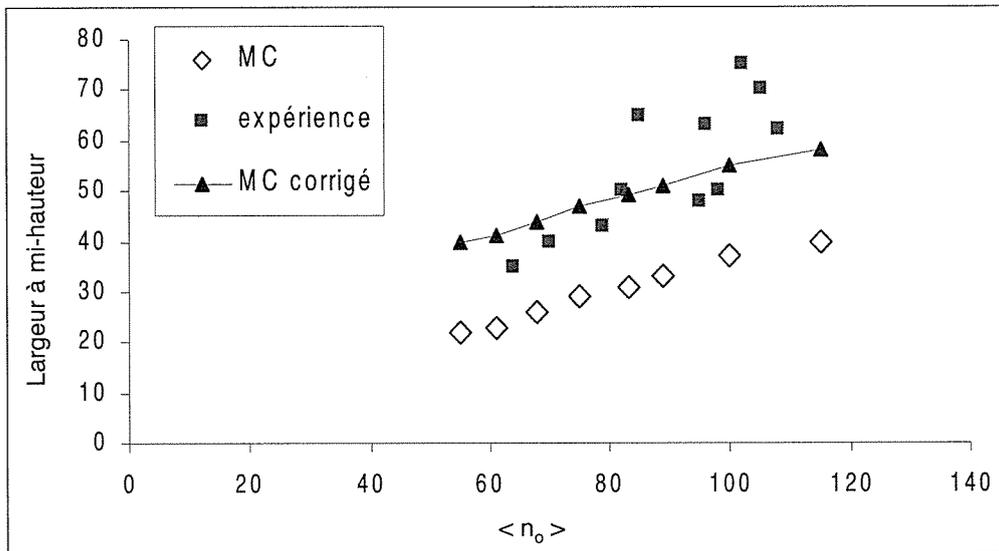


FIG. 6.10 – Largeur à mi-hauteur des distributions d'agrégats homogènes représentés en fonction de leur taille moyenne. Cette figure rassemble les points mesurés pour différentes températures de four (carrés noirs), ceux calculés par la simulation Monte Carlo pour différentes valeurs de $[Na]$ (losanges blancs) et ceux calculés en prenant en compte dans la simulation une légère dispersion des points de formation des germes (losanges noirs reliés).

Le fait de sous-estimer systématiquement la largeur à mi-hauteur peut être expliqué par la construction de la simulation Monte Carlo en elle-même. Telle qu'elle est construite, on considère un seul et unique point de départ (point de création du germe homogène) à partir duquel le processus de croissance peut commencer.

Expérimentalement, la zone de formation des germes homogènes est très certainement étendue comme le suggère la C.N.T : elle est localisée au niveau du pic du taux de nucléation⁴ de la figure (4.13), et donc, sur une courte distance à l'intérieur de la zone de refroidissement.

⁴La nucléation est efficace sur une certaine plage de température donc sur une certaine étendue spatiale dans la zone de la source où règne un fort gradient de température.

Il faut donc tenir compte du fait que les germes homogènes ne sont pas formés au même endroit dans la source. Ceci peut être réalisé en distribuant le point de formation de nos germes, c'est-à-dire la longueur de propagation dans la simulation Monte Carlo (cf encart de la figure 6.11). Pour chaque longueur de propagation, on obtient donc une distribution dont les tailles moyennes sont légèrement décalées. En sommant les contributions de chacune de ces distributions, on obtient donc une distribution finale de même taille moyenne $\langle n \rangle$ mais de largeur plus importante (cf cadre inférieur de la figure 6.11).

Nous avons distribué la position de formation des germes homogènes sur 5 mm pour une longueur totale de tube de refroidissement de 4 cm (cf figure 6.11). Ces valeurs numériques ont permis d'obtenir par le calcul une distribution de largeur qualitativement comparable aux valeurs mesurées (cf figure 6.10, "MC corrigé"). Cet effet physique peut justifier l'observation de distributions d'agrégats homogènes plus larges que prévu par la simulation, dans sa version la plus simple. La faible dispersion (± 5 mm / 4 cm) est conforme avec la prévision d'un optimum de $J_0(T)$ pour la C.N.T, cet optimum se passant à une température supérieure à T_N .

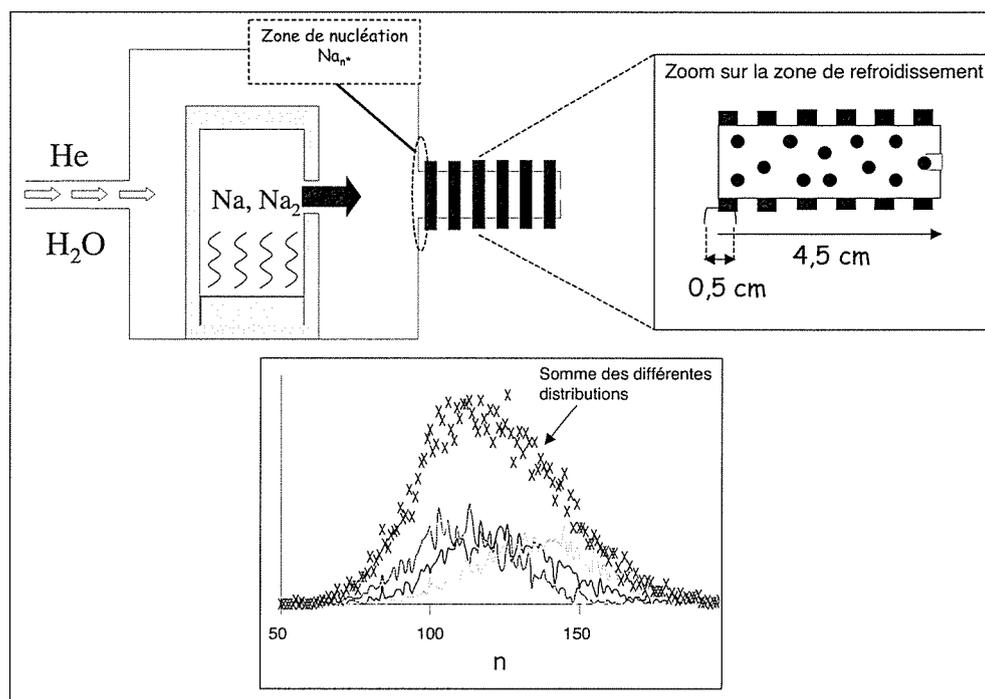


FIG. 6.11 – Modélisation d'une légère distribution spatiale des points de formation des germes hétérogènes en début de la zone de croissance.

En conclusion de ce paragraphe, nous pouvons dire que le point de formation des germes hétérogènes est bien localisé dans la source, moins bien localisé dans le cas des agrégats homogènes.

6.4.2 Croissance comparée des agrégats homogènes et hétérogènes

Expérimentalement, nous avons observé que la taille moyenne des agrégats homogènes et hétérogènes $\langle n_o \rangle$ et $\langle n_e \rangle$ augmente avec la concentration en sodium $[\text{Na}]$ dans la source, en gardant un rapport constant $\langle n_e \rangle / \langle n_o \rangle$ (cf figure 5.2). De prime abord, il peut paraître surprenant que la taille moyenne des distributions hétérogènes $\langle n_e \rangle$ soit supérieure à celle de $\langle n_o \rangle$, d'un peu plus du double. Cela signifie que le germe homogène colle en moyenne beaucoup moins d'atomes que son homologue hétérogène. On peut pour expliquer cette observation formuler deux hypothèses.

La première consiste à penser que le germe hétérogène peut coller un plus grand nombre d'atomes du fait de sa nature chimique. Celle-ci rendrait le collage d'un atome plus efficace que sur le germe homogène. Toutefois, cette différence ne saurait être vraiment significative que pour les premières étapes de collage : il semble en effet probable que le germe (homogène ou hétérogène) soit recouvert d'une gaine métallique, après quelques collages d'atomes de sodium à sa surface. On rappelle que les agrégats Na_n et $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ présentent des effets de couche pour les mêmes valeurs de n et possèdent par conséquent des structures électroniques très proches. Ainsi, pour des tailles assez grosses, la nature chimique du germe devient complètement écrantée par les atomes de métal et la section efficace géométrique de l'agrégat prend le relais pour piloter le processus de croissance. Pour appuyer cette affirmation, nous avons mesuré des valeurs similaires de $\langle n_e \rangle$ pour la croissance sur les germes $(\text{NaOH})_2$, $(\text{Na}_2\text{O})_2$ ou (NaF) , pour une même concentration en sodium dans la source. Ainsi, la nature chimique du germe hétérogène semble avoir peu d'effet sur la taille finale. Même si elle peut favoriser la croissance pour les premières étapes de collage, ce n'est pas suffisant pour expliquer l'écart important observé entre $\langle n_o \rangle$ et $\langle n_e \rangle$, pour des germes homogènes et hétérogènes croissant en parallèle dans la source.

Nous proposons une autre explication pour expliquer cette différence entre les tailles moyennes $\langle n_o \rangle$ et $\langle n_e \rangle$, liée à la configuration géométrique de la source. Comme nous justifié au paragraphe (6.4.1), les germes homogènes sont formés dans un petit volume au niveau de l'entrée dans la zone de refroidissement, pour des températures T_N suffisamment basses. Ils croissent ensuite lors de leur propagation sur une longueur notée L_2 dans la zone froide de la source (cf figures 6.11 et 6.12). Les agrégats hétérogènes peuvent quant à eux être observés à des températures T_N plus importantes, ce qui signifie que la formation des germes hétérogènes est réalisée en amont de la zone de refroidissement⁵. Leur zone de formation précède celle des germes homogènes et ils croissent lors d'une propagation de longueur $L_1 + L_2$ plus importante que celle L_2 parcourue par les germes homogènes dans la vapeur de sodium (cf figure 6.12). Les germes hétérogènes collent ainsi plus d'atomes en moyenne et on observe sur les spectres de masses une taille moyenne $\langle n_e \rangle$ supérieure à $\langle n_o \rangle$.

La géométrie de la source correspond à $\frac{L_1+L_2}{L_1} = 2$. Nous avons reporté ces longueurs dans la simulation pour calculer les valeurs de $\langle n_o \rangle$ et $\langle n_e \rangle$ associée à différentes valeurs de $[\text{Na}]$. Les résultats sont rassemblés sur la figure 6.12, avec leur comparaison aux

⁵Dans le cas de l'injection d'eau, nous avons des indications concernant une formation des germes hétérogènes catalysée par une surface au niveau de la sortie du four, cf paragraphe (2.3.2).

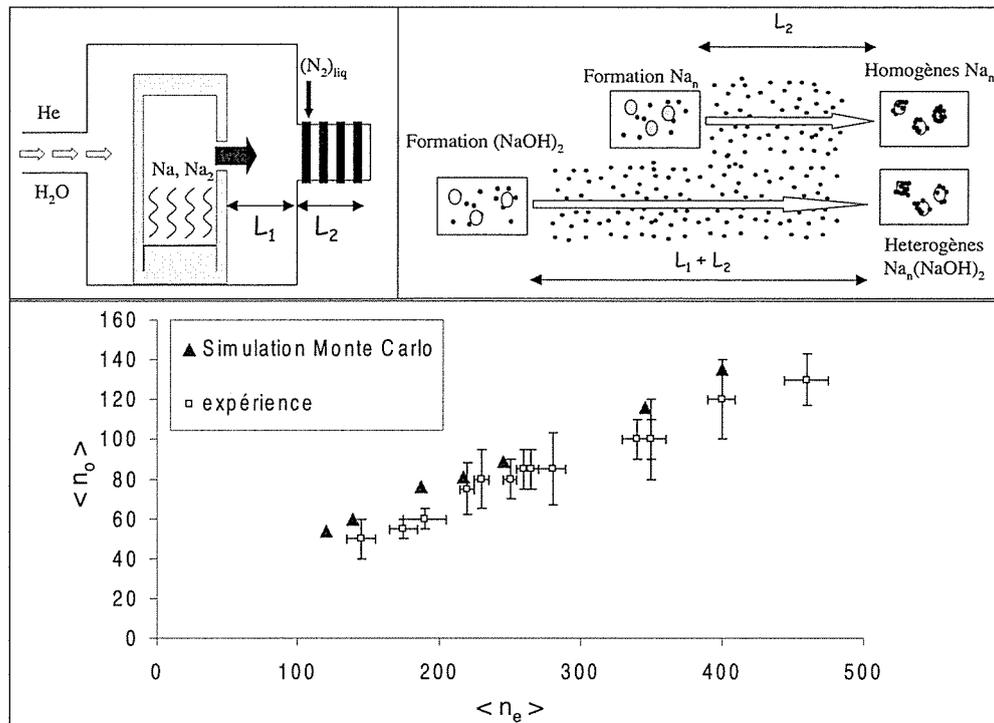


FIG. 6.12 – Les germes homogènes se propagent sur une distance L_2 tandis que les germes hétérogènes se propagent sur une distance plus grande $L_1 + L_2$. Introduire cette propriété dans la simulation permet d’interpréter la relation entre $\langle n_o \rangle$ et $\langle n_e \rangle$ observée expérimentalement.

valeurs mesurées. L’excellent accord constitue une justification solide du lien entre les valeurs relatives des tailles moyennes $\langle n_o \rangle$ et $\langle n_e \rangle$ et la géométrie de la zone de croissance.

6.4.3 Température du bain thermique et croissance

Résultats expérimentaux

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la température T_N du bain thermique joue un rôle important pour la formation des germes. Ceci est également vrai pour la croissance des particules : la figure (6.13) illustre l’évolution de la distribution d’agrégats hétérogènes $\text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})_2$, obtenue en faisant varier la température T_N tout en maintenant $[\text{Na}]$ constant.

Les distributions obtenues en injection d’oxygène sont beaucoup moins symétriques que celles obtenues en injection d’eau. Nous interprétons cela comme la conséquence du fait que la réaction entre Na et O₂ se fait en phase gazeuse : la zone de formation des germes $(\text{Na}_2\text{O})_2$ est certainement moins localisée que celle des germes $(\text{NaOH})_2$ ce qui, comme discuté au paragraphe (6.4.1) pour les agrégats homogènes, produit un élargissement sensible

des distributions de masses.

L'avantage de ces distributions obtenues en injection d'oxygène est de pouvoir les observer sur des intervalles beaucoup plus larges de T_N que les distributions obtenues en injection d'eau, pour des températures du bain thermique entre 150 K et 273 K. Il est par contre beaucoup plus difficile de quantifier précisément la taille moyenne $\langle n_e \rangle$ pour ces distributions. Nous nous contentons d'observer les tendances suivies par ces distributions en fonction de la température du bain thermique T_N .

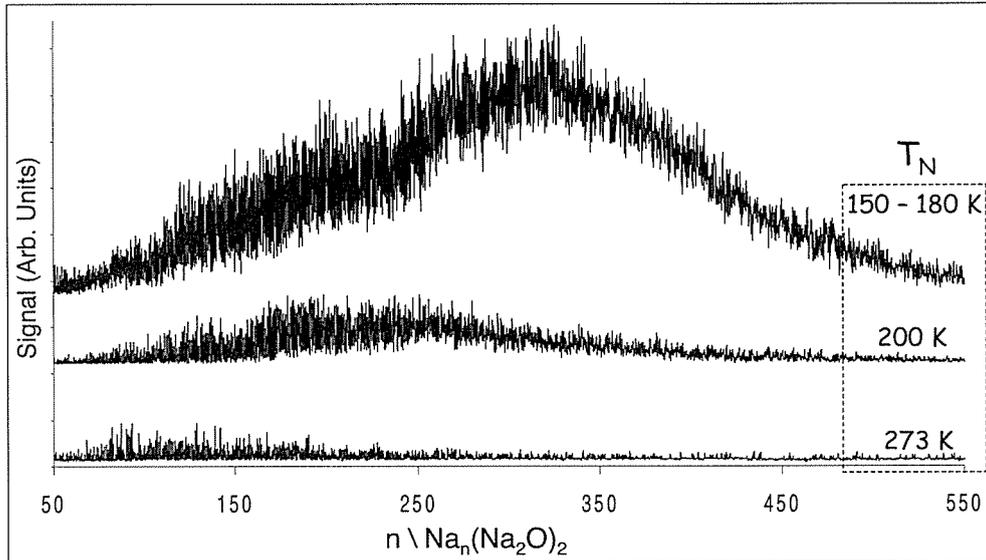


FIG. 6.13 – Évolution des distributions hétérogènes $\text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})_2$ en fonction de la température de T_N du bain thermique. Les distributions se décalent vers les petites tailles quand la température de la zone de refroidissement augmente.

En se basant sur la figure (6.13), les remarques suivantes peuvent être faites :

1. Le signal intégré Σ_e décroît avec la hausse de la température T_N du bain thermique. Comme cette observable est liée à l'efficacité de formation des germes hétérogènes $(\text{Na}_2\text{O})_2$ (cf paragraphe 4.2.1), ceux-ci semblent avoir plus de difficultés à être formés pour une température plus élevée du bain thermique.
2. La taille moyenne $\langle n_e \rangle$ de la distribution hétérogène décroît également quand T_N augmente. Cette observable est quant à elle liée à l'efficacité de la croissance. Sans varier la concentration en sodium $[\text{Na}]$ dans la source, le germe hétérogène colle en moyenne moins d'atomes de sodium à sa surface. Nous attribuons cela au fait que le nombre d'événements évaporatifs augmente avec la température du bain thermique. Celui-ci dissipe moins efficacement l'énergie interne des agrégats en cours de croissance lorsqu'il est plus chaud.

Il est possible de modéliser l'influence de la température du bain thermique sur le processus de croissance grâce la simulation Monte Carlo. Le terme $\epsilon_{n_k} = \epsilon_0 (n_k)^{2/3}$ introduit en paragraphe 6.3.1 représente l'énergie emportée à chaque pas temporel de la simulation : il est directement relié à la température de l'hélium. On modélise l'augmentation de T_N en réduisant la valeur du coefficient ϵ_0 . Bien évidemment, les résultats présentés ici sont uniquement qualitatifs, car nous n'avons pas cherché à relier une valeur précise de ϵ_0 à la température du bain thermique.

Rôle de l'évaporation dans la formation des agrégats

La figure (6.14) illustre l'évolution de la distribution calculée quand on abaisse la valeur du paramètre ϵ_0 d'une valeur de 0,06 à 0,01 eV, pour une concentration en sodium constante : la distribution se décale vers les petites tailles, ce qui est observé expérimentalement.

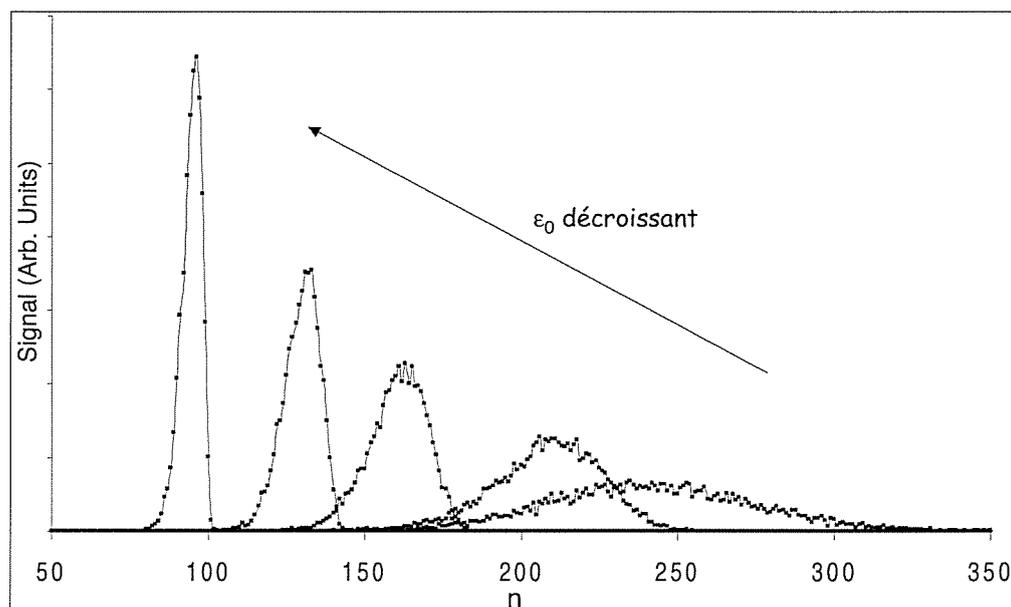


FIG. 6.14 – Évolution des distributions obtenues avec la simulation Monte Carlo en fonction du coefficient de refroidissement ϵ_0 . Les distributions se décalent vers les petites tailles quand l'efficacité du refroidissement par le bain thermique décroît.

Dans les expériences, on ne fait pas varier la concentration en sodium (T_{four} fixe), ni le flux d'hélium. Le nombre de collisions entre particules reste quasiment inchangé. Lorsque les atomes d'hélium sont moins froids, ils emportent une énergie moindre à chaque collision. L'énergie interne de l'agrégat met donc plus longtemps à redescendre après chaque collage et par conséquent, sa probabilité d'évaporer augmente. Ainsi, le nombre d'événements évaporatifs augmente avec la température du bain thermique, ce qui explique un nombre moyen

d'atomes collés moins important dans ce cas. La simulation et l'expérience mettent donc en lumière la compétition entre le phénomène de collage et celui d'évaporation d'atomes.

La simulation Monte Carlo permet de modéliser cette compétition entre évaporation et collage. La figure (6.15) illustre l'évolution du nombre moyen d'atomes collés sur le germe pour un agrégat homogène, en fonction du coefficient de refroidissement ϵ_0 . On remarque à nouveau que plus le coefficient de refroidissement ϵ_0 est petit, plus le nombre moyen d'atomes collés sur le germe décroît. Cette quantité est égale à la différence entre le nombre moyen de collisions [agrégat - atomes de sodium] et le nombre moyen d'évènements évaporatifs. Ces deux quantités sont également représentées sur la figure (6.15). Nous allons commenter leur évolution avec ϵ_0 pour expliquer la variation de la taille moyenne de la distribution.

- Plus ϵ_0 est petit, plus le nombre moyen d'étapes d'évaporation augmente. Dans l'expérience, l'agrégat en formation est moins bien thermalisé par le bain thermique : ce dernier ne dissipe pas de manière suffisante l'énergie interne contenue dans l'édifice. Par conséquent, l'agrégat évapore plus fréquemment.
- Le nombre moyen de collisions diminue avec ϵ_0 , ce qui peut paraître étonnant. Cette observation est à mettre en parallèle avec l'augmentation du nombre moyen d'évaporations lorsque ϵ_0 décroît. Durant la propagation, la taille de l'agrégat n'augmente pas rapidement car il réévapore de plus en plus fréquemment avec la baisse de ϵ_0 . Comme le taux de collision est proportionnel à la taille de l'agrégat à la puissance $2/3$, le nombre de collisions diminue donc logiquement.

Expérimentalement, on constate que lorsqu'on augmente la température du bain thermique T_N de 150 K à 180 K, les tailles moyennes de distribution ne changent pas. Pour cette gamme de température, le refroidissement est très efficace et l'on peut considérer que chaque collision entre l'agrégat et un atome de sodium est collante. Au-delà de ces températures, la taille moyenne commence à décroître car on modifie l'équilibre entre collage et évaporation. On retrouve ce phénomène de saturation grâce à la simulation Monte Carlo : le nombre moyen d'atomes collés atteint sa valeur optimale à partir d'une certaine valeur du coefficient de refroidissement ϵ_0 . Le nombre d'atomes collés est alors égal au nombre de collisions.

On en tire une double conclusion :

1. A basse température T_N , le pouvoir de refroidissement du bain thermique est tel qu'un agrégat chauffé par une collision est refroidi suffisamment vite pour ne pas avoir le temps d'évaporer un atome. La croissance est alors limitée par le nombre de collisions entre l'agrégat et les atomes de sodium. A haute température T_N au contraire, la croissance est limitée par l'évaporation, car les agrégats obtenus sont plus chauds.
2. Dans nos expériences à $T_N = 150$ K, la croissance dans la zone de refroidissement est très efficace : l'évaporation disparaît et toutes les collisions sont collantes. On en déduit un nombre moyen de collisions entre le germe hétérogène et les atomes de sodium de l'ordre de 200, pour $T_{four} = 690$ K.

Remarque : le groupe de Jean-Marc L'hermite s'est récemment intéressé au collage d'atomes sur des agrégats de sodium triés en masse et d'énergie cinétique très soigneuse-

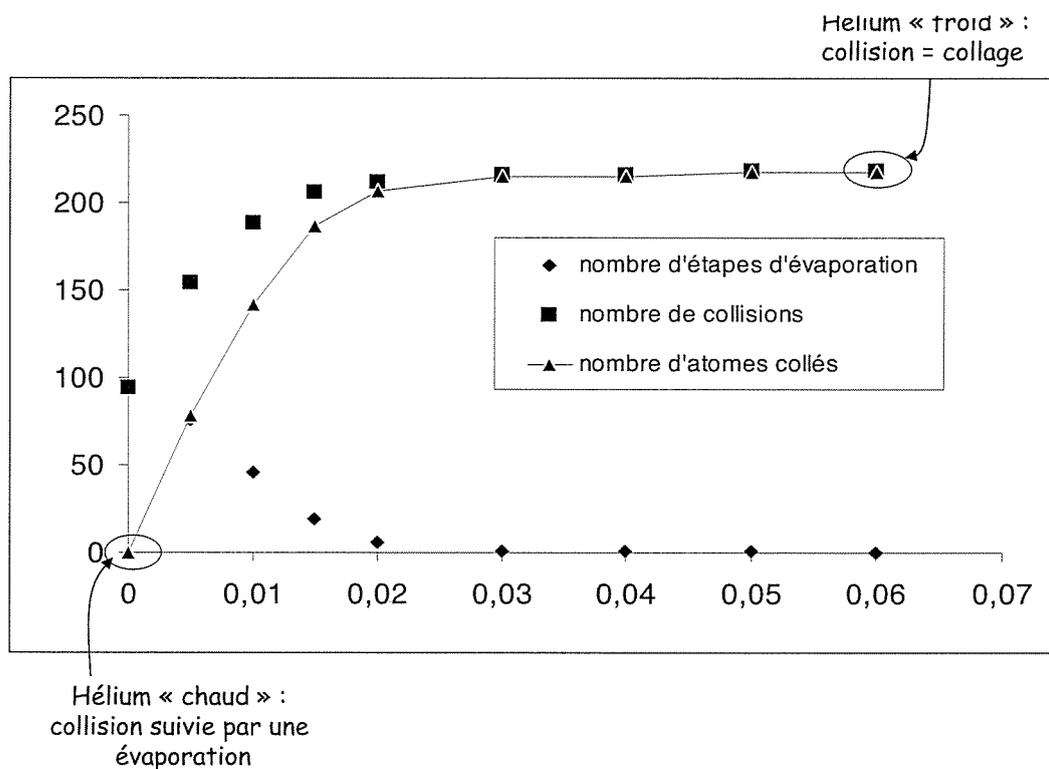


FIG. 6.15 – Évolution du nombre moyen d'évènements évaporatifs et collisionnels en fonction du pouvoir de refroidissement ϵ_0 . Le nombre moyen d'atomes collés est égal à la différence de ces deux nombres.

ment contrôlée [79]. L'expérience développée à Toulouse diffère sensiblement de la nôtre car le collage d'atomes se fait sur des agrégats préformés de quelques dizaines d'atomes et dans une zone où n'intervient aucun refroidissement. Leur dispositif expérimental permet de former des agrégats en amont de la zone de collage en contrôlant de manière très fine leur température et leur énergie cinétique. Ils peuvent être ensuite sélectionnés en taille et traversent une cellule de collision contenant une vapeur de sodium. La concentration de cette vapeur est contrôlée par la température de la cellule. Pour une concentration de vapeur croissante dans la cellule, ils observent un nombre croissant d'atomes collés sur l'agrégat incident Na_n jusqu'à atteindre une taille limite Na_{n+q} qu'il n'est plus possible de dépasser. Cette saturation du nombre d'atomes collés avec la concentration en sodium dans la cellule est due au processus suivant : chaque collision collante dépose de l'énergie dans l'agrégat et cette énergie ne peut être dissipée par ailleurs. En fonction de la taille et de la température de l'agrégat incident, l'énergie interne de l'agrégat après $(q+1)$ collages est telle qu'il réévapore un atome avant d'atteindre le deuxième dispositif d'accélération en masse et l'observation de l'agrégat Na_{n+q+1} n'est alors plus possible. À partir d'un certain nombre de collisions (dépendant de la taille et de la température de l'agrégat incident), les particules atteignent

ainsi un régime où chaque collision sera suivie d'une réévaporation rapide ($< 150 \mu\text{s}$ selon les caractéristiques de leur montage). Comme ces observations se font dans des conditions où l'agrégat en phase de croissance n'est pas refroidi, il n'est pas possible de coller plus d'atomes sur l'agrégat incident.

C'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement dans notre source : quand la température du bain thermique est trop importante, la dissipation d'énergie par le bain thermique n'est pas assez rapide entre deux collisions avec des atomes de sodium et l'évaporation devient un facteur limitant la croissance des particules. Dans notre expérience, l'énergie déposée dans un agrégat par chaque collision collante peut être dissipée via le bain thermique avec une efficacité qui est fonction de la température de celui-ci. En faisant varier $T_{\text{zone froide}}$, nous avons mis en évidence un régime (à basse température) où toutes les collisions sont collantes et un autre où les effets d'évaporation limitent la croissance des agrégats.

6.5 Approche microscopique qualitative de la nucléation et de la croissance

La croissance des agrégats homogènes vient d'être modélisée grâce à une simulation Monte Carlo prenant pour point de départ un agrégat de 5 atomes et en supposant une même valeur de l'énergie de dissociation D pour tous les agrégats. Nous pouvons nous intéresser du point de vue microscopique aux premières étapes de la croissance homogène, via la température et les énergies de dissociation pour les très petits agrégats Na_n ($n \leq 5$).

Comme nous l'avons observé, les conditions de températures ($T_{\text{zone froide}} = 190 \text{ K}$) de la figure (2.2) permettent la formation d'agrégats hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ mais pas la production d'agrégats homogènes Na_n . La figure (2.2) nous a montré également que la concentration $[\text{Na}]$ est telle que, une fois la croissance amorcée sur des germes $(\text{NaOH})_2$, elle se poursuit pour produire des agrégats $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$. L'expérience présentée en figure (2.1) (disparition des agrégats Na_n quand T_N passe de 150 K à 190 K) illustre deux choses :

- le flux laser est suffisant pour ioniser à deux photons Na et Na_2 . Il serait donc suffisant pour ioniser les agrégats Na_n même avec n dans l'intervalle [3-20], intervalle sur lequel leur potentiel d'ionisation est légèrement supérieur à l'énergie du photon (cf figure 1.4). Autrement dit, ces petits agrégats seraient observés dans le spectre de masse s'ils étaient produits dans la source.
- toutes les tailles d'agrégats Na_n avec $n \geq 3$ disparaissent simultanément lorsque T_N atteint une certaine valeur, de l'ordre de 190 K (cf encart (b) de la figure 2.1). Nous en déduisons que la source ne peut pas produire des espèces Na_3 , Na_4 , Na_5 sans que celles-ci amorcent une croissance conduisant à des particules nettement plus grosses.

La conclusion est que la production de ces petites particules neutres par collision entre les monomères et les dimères de sodium présents dans la source constitue un goulot d'étranglement. Ce goulot est franchi seulement si le bain thermique est assez froid pour stabiliser les très petits agrégats aussitôt après leur formation.

6.5.1 Croissance et énergie de dissociation des petits agrégats

Comme nous venons de le voir, la température T_N de la zone de refroidissement est un paramètre critique pour la production des agrégats homogènes Na_n . Pour grossir en taille, les petits agrégats homogènes Na_n entrent en collision avec des atomes de sodium. Cette collision a pour effet de déposer de l'énergie dans l'agrégat et d'élever sa température T . Le nouvel agrégat a tendance à dissiper cette énergie en rééjectant selon un temps plus ou moins long un fragment, préférentiellement un monomère.

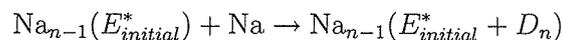
Dans le paragraphe (6.1), nous avons établi l'expression du taux d'évaporation $k_n(E^*)$ d'un agrégat de taille n et d'énergie interne $E^* \cong (3n - 6)kT$ sous la forme d'une loi d'Arrhénius (cf expressions 6.2 et 6.3). Le temps de vie moyen τ_n entre la formation d'un agrégat par collage d'un atome et sa ré-évaporation peut alors s'écrire sous la forme :

$$\tau_n = \frac{1}{k_n} = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{D}{kT}\right) \quad (6.6)$$

D'après l'équation (6.6), observons l'évolution du temps de vie moyen d'un agrégat en fonction de sa température T et de son énergie de dissociation D pour la perte d'un monomère (ou dimère) :

1. Pour une énergie de dissociation D donnée, plus la température de l'agrégat est élevée, plus son temps de vie $\tau_n(T)$ est réduit. Ceci implique une ré-évaporation d'autant plus rapide de l'atome venant de se coller que la température de l'agrégat est importante. De manière à éviter l'évaporation, il est alors nécessaire d'abaisser rapidement la température de l'agrégat en le faisant entrer assez rapidement en collision avec un ou plusieurs atomes d'hélium à la température $T_N < T$. Une partie de l'énergie en excès déposée lors du collage est ainsi transférée de l'agrégat au bain thermique et son temps de vie moyen augmente. Pour que l'agrégat puisse grossir en taille, il faut que l'énergie échangée avec le bain thermique soit suffisante, le but du jeu étant pour l'agrégat d'être refroidi et stabilisé avant d'avoir évaporé. On notera que ce mécanisme microscopique ne fait pas de distinction entre la formation d'un germe et la croissance.
2. Si l'on s'intéresse maintenant à l'influence de l'énergie de dissociation D sur le temps de vie moyen de l'agrégat, pour une température de l'agrégat donnée, on voit d'après l'équation (6.6) que plus l'énergie de dissociation D est faible, moins l'espérance de vie de l'agrégat est importante. Il faut alors compenser la faiblesse de l'énergie de liaison par un refroidissement encore plus important de l'édifice, ce qui implique un nombre important de collisions dans un temps très court avec des atomes d'hélium de température assez basse.

Lors d'une collision avec un atome de sodium, on a le bilan suivant :

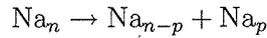


avec $E_{initial}^* + D_n$ se distribuant statistiquement sur les $3n-6$ degrés de liberté vibrationnels de Na_n . La dissociation se produit lorsque les fluctuations statistiques ont rassemblé sur un degré de liberté dissociatif une énergie supérieure à D_n . Pour une valeur donnée de $E_{initial}^*$,

cette situation est d'autant plus vite atteinte que n est petit. C'est donc pour les toutes petites tailles qu'il est critique d'avoir un refroidissement très efficace par le bain thermique pour en stabiliser un nombre significatif avant qu'elle n'évapore, afin de pouvoir poursuivre le processus de croissance. On interprète ici la notion de goulot d'étranglement au niveau des très petites tailles dans le processus de croissance des agrégats, tel qu'il a été caractérisé expérimentalement.

6.5.2 Germes hétérogènes et homogènes, quelle différence ?

On peut maintenant s'intéresser aux énergies de dissociation $D_{n,p}$ pour les agrégats neutres homogènes Na_n et hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ dont les valeurs sont regroupées dans le tableau (6.16). Ces énergies sont associées à la dissociation suivant la voie suivante :



Homogènes Na_n	$D_{n,p}$ (eV)	Hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$	$D_{n,p}$ (eV)
$\text{Na}_2 \rightarrow \text{Na} + \text{Na}$	0,70	$\text{Na}_2(\text{NaOH})_2 \rightarrow \text{Na} + \text{Na}(\text{NaOH})_2$	0,75
$\text{Na}_3 \rightarrow \text{Na}_2 + \text{Na}$	0,25	$\text{Na}_3(\text{NaOH})_2 \rightarrow \text{Na} + \text{Na}_2(\text{NaOH})_2$	0,27
$\text{Na}_4 \rightarrow \text{Na}_3 + \text{Na}$	0,82	$\text{Na}_4(\text{NaOH})_2 \rightarrow \text{Na} + \text{Na}_3(\text{NaOH})_2$	0,60
$\rightarrow \text{Na}_2 + \text{Na}_2$	0,36		

FIG. 6.16 – Énergie de dissociation d'agrégats homogènes Na_n (calculs réalisés par F. Spiegelmann *et al*, [6]) et d'agrégats hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ (calculs réalisés par Hai-Ping Cheng lors de son séjour au laboratoire Aimé Cotton, à paraître) pour la perte d'un monomère ou d'un dimère, pour $n= 2 - 5$.

En se basant sur un critère purement énergétique, il est intéressant de comparer les énergies de dissociation $D_{n,1}$ des agrégats homogènes Na_n et hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ pour

la perte d'un monomère Na. D'après le tableau (6.16), on constate qu'elles sont très proches sur les petites tailles, même si l'énergie de dissociation pour les agrégats hétérogènes est légèrement supérieure à celle des agrégats homogènes (excepté pour $n = 4$).

Si l'on ne considère que le point de vue énergétique des choses, les agrégats hétérogènes devraient éprouver la même difficulté que leurs homologues homogènes à passer à travers le goulot d'étranglement aux petites tailles. Cependant, ce raisonnement néglige l'importance du nombre de degrés de liberté évoqué auparavant.

Les énergies de dissociation $D_{n,1}$ sont sensiblement les mêmes pour les Na_n et $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$. La collision dépose dans l'agrégat d'énergie interne E^* une énergie proche de l'énergie de dissociation $D_{n,1}$, et le nouvel édifice voit son énergie interne $E^* + D_{n,1}$ se répartir statistiquement sur l'ensemble de ses modes de vibrations. Ces modes sont présents en plus grand nombre pour l'agrégat hétérogène que pour l'agrégat homogène, car la présence du germe hétérogène $(\text{NaOH})_2$ augmente le nombre de degrés de liberté de la particule hétérogène. Par comparaison, les agrégats hétérogènes possèdent donc un temps de vie plus long que les homogènes, bien que possédant sensiblement la même énergie de dissociation.

T.P. Martin en référence [35] évoque de manière fugace cet argument quand il émet l'hypothèse de la formation d'un germe $(\text{Na}_2\text{O})_2$ pour expliquer la formation d'agrégats $\text{Na}_n(\text{Na}_2\text{O})_2$ dans son expérience : *such a seed would have enough stability and enough vibrational degrees of freedom to absorb the energy of condensation of additional metal atoms.*

Ceci explique qualitativement la raison pour laquelle les agrégats homogènes ne peuvent plus se former pour des températures élevées du bain thermique, tandis que les agrégats hétérogènes continuent à se former pour ces conditions de thermalisation moins exigeantes.

Quatrième partie

Évaporation unimoléculaire et fission de nanocristaux ioniques

Chapitre 7

Canaux d'évaporation de nanocristaux ioniques

Les parties (II) et (III) ont permis de décrire les mécanismes de formation des agrégats hétérogènes Na_nX à l'intérieur de la source. L'injection d'un gaz réactif dans la vapeur de sodium entraîne tout d'abord la formation de germes X. Lors de la phase de croissance, des atomes de sodium viennent se coller sur le germe pour donner naissance à des agrégats de type Na_nX .

Quand les germes X sont assez nombreux, on observe la formation d'espèces Na_nX_p , qui se traduit sur les spectres obtenus à flux laser faible par un brouillage des distributions hétérogènes (cf paragraphe 4.2.1). A flux laser intermédiaire apparaissent des phénomènes de photo-évaporation et des espèces Na_n^+X_p sont observées, en particulier pour $\text{X} = \text{NaF}$ ou $\text{X} = \text{NaCl}$. Ces espèces ont fait l'objet de nombreuses études principalement théoriques pour discuter de l'éventuelle ségrégation de phase de l'édifice, l'une métallique Na_n et l'autre cristalline ionique isolante $(\text{NaF})_n$. Durant les 20 dernières années, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été menées sur les agrégats d'halogénures alcalins. Les premiers travaux dans ce domaine, du groupe de T.P. Martin [80], ont révélé une structure géométrique de type cristal NaCl pour les agrégats de petites tailles. Depuis, les propriétés électroniques et géométriques [81, 82, 83, 84, 85, 86, 87] ont été étudiées en détail, les transitions de phase [88, 89] et les aspects dynamiques ont été approfondis [90], parfois même expérimentalement [91].

L'ionisation à flux laser fort des espèces Na_nX_p produit expérimentalement des ions Na^+X_p . C'est à ces espèces que nous nous sommes intéressés dans la suite de notre travail. Comme le justifient des travaux expérimentaux antérieurs [92] pour des agrégats $\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p$, l'ionisation en flux fort chauffe ces particules pour entraîner leur évaporation par le canal de dissociation d'énergie la plus basse, qui correspond pour ces systèmes à l'éjection des atomes de la partie métallique jusqu'à obtenir une espèce stoechiométrique positivement chargée $\text{Li}^+(\text{Li}_2\text{O})_p$.

L'injection de gaz réactif H_2O et SF_6 dans une vapeur de sodium et une ionisation en flux fort conduit à la production d'espèces stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ et $\text{Na}^+(\text{NaF})_p$ respectivement. Ce mode de production à la particularité de produire des espèces suffi-

samment chaudes pour permettre leur évaporation unimoléculaire et mesurer leurs canaux d'évaporation.

Cette dernière propriété n'avait à notre connaissance jamais été étudiée pour des nanocristaux ioniques stoechiométriques dont l'espèce $\text{Na}^+(\text{NaF})_p$ est le prototype. Les expériences montrent les fragments d'évaporation préférentiels et leurs poids relatifs. Ces données peuvent être comparées aux prévisions déduites des calculs des énergies de dissociation.

La comparaison aux calculs et aux mesures réalisées pour les espèces $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ permettent de discuter l'influence de la substitution des ions F^- par des radicaux OH^- sur la structure et l'énergétique des nanocristaux. Les questions fondamentales soulevées par leur étude incluent la relation entre leur structure électronique et la géométrie de leur état stable, mais aussi l'évolution géométrique de leur structure avec la taille. Alors que de nombreuses études, expérimentales et théoriques, ont été menées sur les composés alcalins [92, 93, 94, 95], les hydroxydes d'alcalin ont été moins étudiés [36, 96, 97, 98].

7.1 Énergie interne et évaporation unimoléculaire

7.1.1 Principe de l'évaporation

Considérons ce qui se passe dans le montage expérimental au point d'ionisation. Un agrégat de taille donnée peut absorber un ou plusieurs photons. L'énergie des photons de 3,5 eV permet l'ionisation des agrégats alcalins homogènes avec un seul photon [20]. Toutefois, l'agrégat peut absorber plusieurs photons supplémentaires, ce qui entraîne une augmentation de son énergie interne. Comme nous l'avons vu, l'énergie interne E^* correspond après la relaxation des excitations électroniques aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre. En d'autres termes, les photons supplémentaires servent intégralement à chauffer l'agrégat.

Les photons sont tout d'abord absorbés par le cortège électronique (avec éjection éventuelle d'un électron pour un agrégat neutre) et l'énergie en excès relaxe en énergie vibrationnelle pour se répartir sur les $3n - 6$ modes de vibration de l'agrégat. La répartition de l'énergie en excès sur ces modes n'est pas uniforme globalement (fluctuation statistique) et le système peut ensuite se dissocier lorsqu'une énergie suffisante (supérieure au seuil de dissociation) est localisée sur un mode de vibration. Pour un agrégat, le seul moyen de dissiper l'énergie en excès est alors d'évaporer un ou plusieurs fragments. On justifiera expérimentalement au paragraphe (7.3.1) que cette évaporation ne produit que deux fragments, très majoritaires, selon la réaction :



avec $m_{a,b,c}$ et $q_{a,b,c}$ les masses et charges respectives associées aux agrégats appelés 'parents' A et aux fragments B et C. On vérifie bien évidemment la conservation de la masse et de la charge :

$$m_a = m_b + m_c \quad \text{et} \quad q_a = q_b + q_c$$

Le temps nécessaire à cette localisation dépend de la valeur de l'énergie déposée dans l'agrégat comparée à l'énergie de dissociation et de son nombre de degrés de liberté. Le temps de dissociation peut alors se situer sur plusieurs ordres de grandeur. L'expérience permet de mettre en évidence l'évaporation se produisant à des temps caractéristiques correspondant à ceux du montage expérimental, à savoir la dizaine de μs (cf paragraphe 7.3.1). Elle est appelée **évaporation unimoléculaire** parce qu'elle est provoquée par l'énergie interne présente dans l'édifice sous forme de vibration des atomes.

L'étude des intensités sur le spectre de masse peut tout d'abord nous donner de bons renseignements sur la stabilité des agrégats. Toutefois, pour étudier plus finement ces édifices, il est nécessaire d'explorer leurs voies de fragmentation grâce au spectromètre de masse réglé en configuration 'double temps de vol'. Cette configuration expérimentale est décrite dans le chapitre suivant.

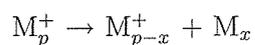
7.1.2 Montage double temps de vol

On utilise la technique du double temps de vol (cf figure 7.1 et 7.2) pour étudier l'évaporation unimoléculaire de l'agrégat. Le principe de cette mesure est illustré sur la figure (7.1) dans le cas d'agrégats homogènes parents M_p^+ se dissociant en un fragment chargé M_{p-x}^+ et un fragment neutre M_x . x définit le canal d'évaporation. Ceci correspond au cas général de la réaction (7.1) pour lequel $q_a = q_b = e$ et $q_c = 0$. Le principe de l'évaporation serait le même pour des agrégats hétérogènes simplement chargés de type Na^+X_p .

L'ionisation se fait à 'flux laser fort' à $t = 0$ de manière à observer une fort signal d'agrégats stoechiométriques (cf section 7.2).

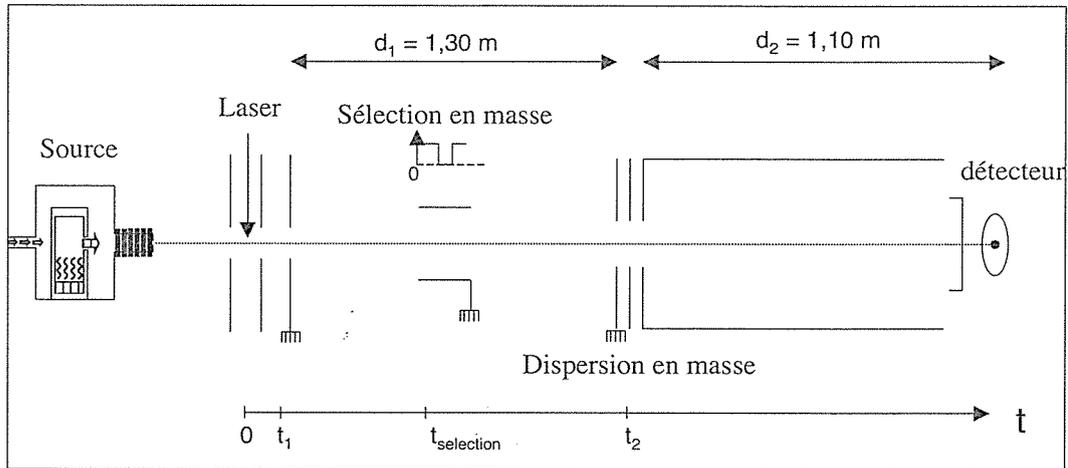
Il faut distinguer clairement trois étapes dans la mesure de l'évaporation :

1. L'accélération des particules sépare les agrégats selon la masse qu'ils possèdent à l'instant t_1 et les paquets de particules M_p^+ possèdent tous la vitesse $v_{init,p}$ à cet instant (cf figure 7.1). A l'intérieur d'un paquet M_p^+ , les agrégats les plus chauds évaporent une particule. L'énergie cinétique libérée est très faible (de l'ordre de 0,02 eV [99]) et les fragments M_{p-x}^+ et M_x ne se séparent pas de manière significative dans le référentiel du centre de masse. Ils continuent donc à se propager avec une vitesse très proche de $v_{init,p}$ dans le référentiel du laboratoire.
2. Les plaques de déflexion dévient tous les paquets de masse, sauf celui dont on veut faire l'observation. La sélection en masse isole donc un paquet de particules selon la vitesse $v_{init,p}$ qu'elles possèdent à la sortie du dispositif d'accélération. Le dispositif de sélection en masse est constitué par une porte électrostatique (composée de deux plaques, appliquant un champ électrique pulsé) qui permet de transmettre uniquement les agrégats avec, à la fin de l'accélération, le rapport charge sur masse désiré (cf figure 7.1).
3. La dispersion en masse de ce paquet par une décélération électrostatique à une distance d_1 du dispositif d'accélération dans le spectromètre (au temps t_2 du temps de vol) met en évidence une évolution temporelle du nombre d'atomes constituant l'agrégat suivant l'équation :

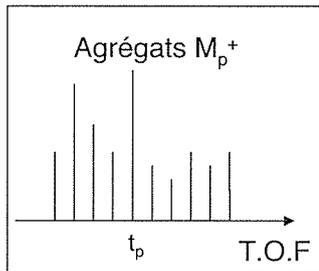


Les particules positivement chargées soumises à une différence de potentiel positive au niveau des plaques de décélération sont ralenties et ce, d'autant plus qu'elles sont légères. Le fragment neutre M_x continue quant à lui à la vitesse $v_{init,p}$. La seconde partie du temps de vol permet de convertir la dispersion en vitesse des fragments chargés de différentes tailles en une dispersion des temps d'arrivée sur le détecteur, le fragment chargé M_{p-x}^+ arrivant d'autant plus en retard par rapport aux parents M_p^+ non évaporés que le fragment neutre M_x est grand (cf figure 7.1).

En appliquant à la fois les dispositifs de sélection en masse et de dispersion en masse, on observe alors les étapes d'évaporation unimoléculaire se déroulant entre les temps t_1 et t_2 .

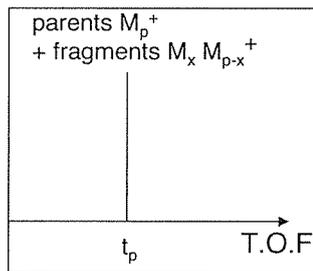


Sélection en masse désactivée



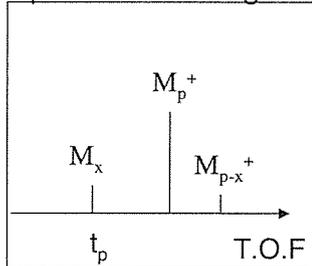
Chaque pic M_p^+ contient les particules de vitesse $v_{init,p}$ à la fin de l'accélération (temps t_1) donc de masse pm à l'instant de l'accélération.

Sélection en masse activée



On sélectionne au temps $t_{sélection}$ le paquet M_p^+ correspondant aux particules de masse pm à l'instant de l'accélération.

Dispersion des fragments



On analyse au temps t_2 les divers constituants contenus dans le paquet de masse sélectionné au temps $t_{sélection}$: on trouve les fragments M_{p-x}^+ et M_x issus de l'évaporation unimoléculaire entre t_1 et t_2 ainsi que les agrégats parents n'ayant pas eu le temps d'évaporer entre t_1 et t_2 .

FIG. 7.1 – Schéma de principe du spectromètre de masse par temps de vol, dans une configuration utilisée pour mesurer l'évaporation unimoléculaire et illustration des spectres de masse obtenus dans le cas de l'évaporation unimoléculaire d'agrégats homogènes $M_p^+ \rightarrow M_{p-x}^+ + M_x$

Temps de vol du parent et de ses fragments

Les fragments neutres ne sont pas perturbés par le champ retardateur et arrivent avec le même temps $t_p = \frac{d_1+d_2}{v_{init,p}}$ que le paquet non décéléré. En négligeant la durée des accélérations et décélérations, la différence en temps d'arrivée entre les parents chargés M_p^+ et les fragments neutres M_x s'écrit¹ :

$$\Delta t_1 = t_{M_p^+} - t_{M_x} = \frac{d_2}{\sqrt{2}} \left[\left(e \frac{V_{init} - V_{frein}}{m_p} \right)^{-\frac{1}{2}} - \left(e \frac{V_{init}}{m_p} \right)^{-\frac{1}{2}} \right]$$

avec V_{init} , le potentiel initial des agrégats parents, d_2 la longueur du second temps de vol, V_{frein} la tension de freinage, m_p et m_x les masses respectives des agrégats M_p^+ et M_x . Pour $0 < V_{frein} < V_{init}$, $\Delta t_1 > 0$ et les fragments chargés arrivent après les fragments neutres sur le détecteur (cf figure 7.1).

Les espèces chargées parents et fragments sont également séparées spatialement durant leur vol dans la seconde partie du tube. La différence entre les temps d'arrivée du parent M_p^+ et du fragment chargé M_{p-x}^+ est donnée par la relation :

$$\Delta t_2 = t_{M_{p-x}^+} - t_{M_p^+} = \frac{d_2}{\sqrt{2}} \left[e \left(\frac{V_{init}}{m_p} - \frac{V_{frein}}{m_{p-x}} \right)^{-\frac{1}{2}} - \left(e \frac{V_{init} - V_{frein}}{m_p} \right)^{-\frac{1}{2}} \right]$$

Comme la masse m_{p-x} du fragment M_{p-x}^+ est inférieure à m_p , la différence Δt_2 est positive et les fragments chargés arrivent sur le détecteur après les agrégats parents chargés. De plus, Δt_2 est d'autant plus grand que $p-x$ est petit : plus le canal de dissociation x est important, plus les fragments chargés sont éloignés temporellement des parents chargés.

En connaissant les tensions V_{frein} et V_{init} appliquées, il est possible de remonter à la taille des fragments dans le spectre à partir de la position de leurs pics dans les spectres de masse et donc de déterminer les canaux préférentiels d'évaporation. Dans les faits, nous nous appuyons sur ces temps d'arrivée pour identifier les différents fragments et nous utiliserons une technique expérimentale plus visuelle pour les identifier, comme nous allons le montrer dans la partie (7.3.1).

¹Se reporter au calcul en annexe (D) dans le cas général du mécanisme de dissociation (7.1).

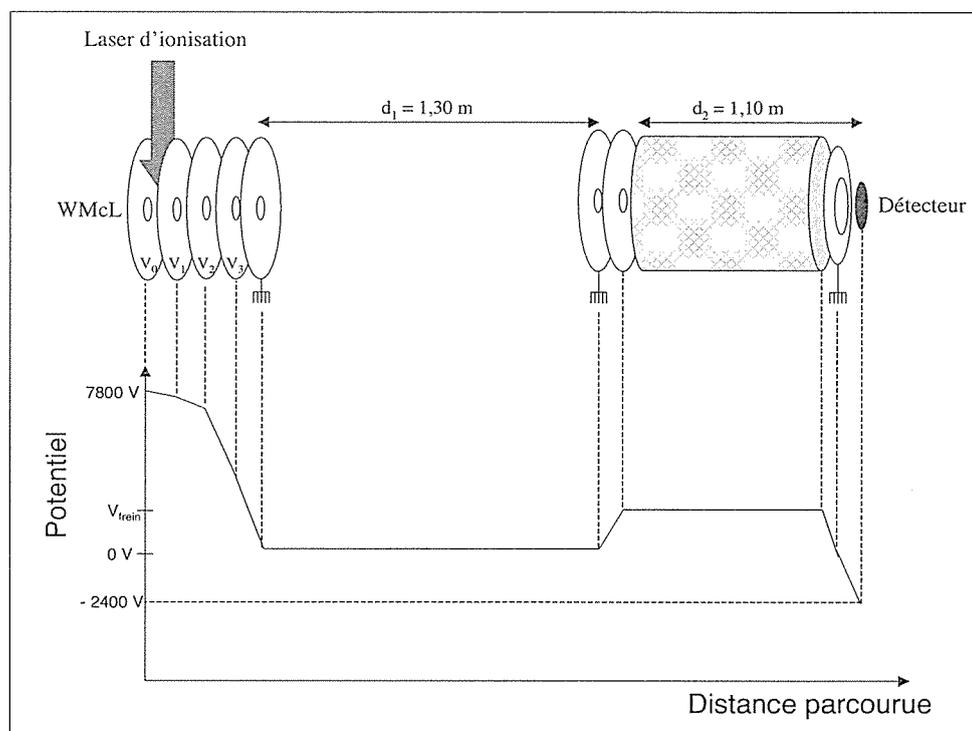


FIG. 7.2 – Schématisation des potentiels vus par les agrégats dans le spectromètre de masse en configuration 'double temps de vol'.

7.2 Spectres expérimentaux

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux spectres de masses obtenus sans sélection en masse ni freinage et permettant l'étude de l'évaporation unimoléculaire. Avec une ionisation en flux laser fort, la distribution des ions est généralement le résultat de processus de refroidissement par évaporations très rapides, se produisant dans la zone d'ionisation avant l'accélération dans le temps de vol. Sous ces conditions d'ionisation, les intensités relatives des différentes tailles d'agrégat dans le spectre de masse peuvent révéler les stabilités relatives des agrégats. La photo-fragmentation défavorise l'abondance des masses les moins stables, ce qui par dispersion en masse après l'accélération se traduit par leur déficit dans le spectre de masse (cf figure 4.2). On observe alors dans les distributions d'agrégats des phénomènes de couches et de fortes intensités caractérisés par des nombres magiques [29, 30]. Ces intensités remarquables dans le spectre de masse sont représentatives des espèces avec de fortes stabilités électroniques, mais aussi structurales. C'est pourquoi nous allons nous intéresser tout d'abord aux spectres d'abondance des espèces $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ et $\text{Na}^+(\text{NaF})_p$.

7.2.1 Espèces stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$

A faible injection d'eau (1 % typiquement), on observe des agrégats hétérogènes de type $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_2$. Comme nous l'avons montré (cf paragraphe 2.3.1), des germes $(\text{NaOH})_2$ sont créés et fixent ensuite des atomes de sodium à leur surface.

Lorsque l'injection d'eau est assez forte (supérieure à 10 %), on atteint un régime stoechiométrique caractérisé par la production d'espèces hétérogènes de type $\text{Na}_p^+(\text{NaOH})_n$. A flux laser moyen, on obtient des spectres de type $\text{Na}_p^+(\text{NaOH})_n$ qui par photo-fragmentation font ressortir les pics $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$. L'observation à 'flux laser fort' d'espèces $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ est interprétée comme le chauffage des espèces $\text{Na}_p^+(\text{NaOH})_n$ qui relaxent ensuite par évaporation selon le canal d'énergie de dissociation la plus petite, soit l'éjection d'un atome de sodium (mécanisme validé expérimentalement pour des agrégats $\text{Li}_p^+(\text{Li}_2\text{O})_n$ [92]).

La figure (7.3) illustre le spectre de masse caractéristique des agrégats stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ obtenu lorsque l'on se place dans ce régime. La distribution des agrégats est divisée en deux régions distinctes. Pour les agrégats de petites tailles, l'intensité des pics décroît pour n croissant. Au-delà de $n = 9$, les intensités croissent avec la taille, avec une alternance pair/impair marquée en faveur des valeurs paires de n . Cette seconde distribution possède un maximum pour n variant entre 30 et 60 selon la quantité d'eau injectée dans la source.

A puissance laser d'ionisation donnée, la forme de la distribution des espèces stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ est très sensible à la quantité d'eau injectée dans la source. Plus la pression en eau injectée est importante, plus la distribution des agrégats stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ se décalent vers les grosses masses, ce que nous mettons en lien avec l'augmentation du nombre de molécules $(\text{NaOH})_2$ dans la zone de croissance des agrégats. Lorsque la quantité d'injection en eau est trop importante, le signal disparaît.

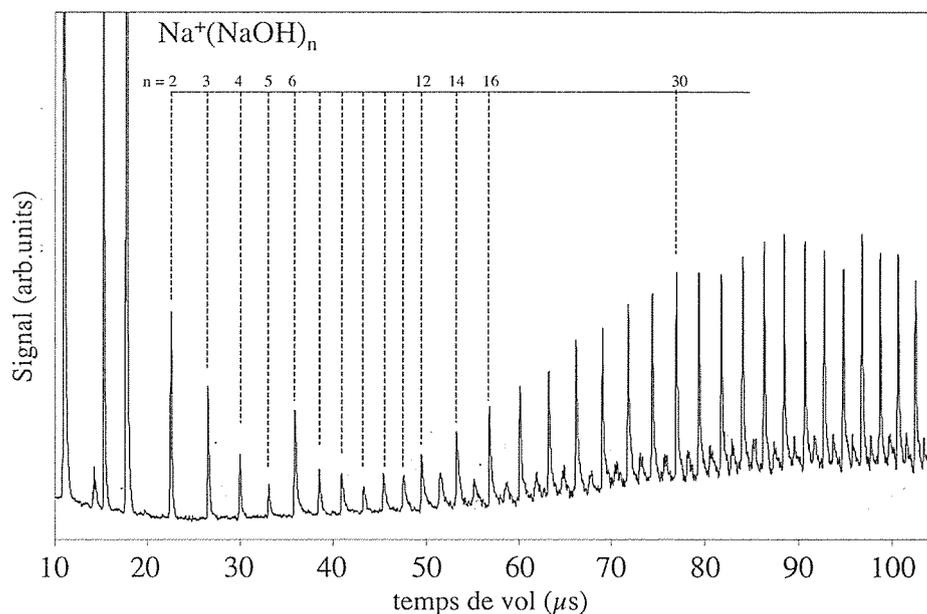


FIG. 7.3 – Spectre de masse d'agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ obtenu sous le régime stoechiométrique (forte injection d'eau dans la source, ionisation en flux laser fort).

7.2.2 Espèces stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$

Nous avons produit les agrégats de fluorure de sodium en injectant du gaz SF_6 dans la source à condensation gazeuse. A faible injection de gaz, des espèces hétérogènes de type $\text{Na}_n^+(\text{NaF})$ sont observées. Par analogie avec les mécanismes discutés en paragraphe (2.3.1), la composition de ces espèces traduit la formation d'un germe (NaF) amorçant une croissance par accréation d'atomes de sodium. A forte injection de SF_6 , deux séries principales sont observées, que l'on note $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ et $\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{S})(\text{NaF})_n$, cf figure (7.4). A flux laser moyen, on obtient des spectres brouillés de type $\text{Na}_p^+(\text{NaF})_n$ qui évaporent leur partie métallique à la suite du chauffage par le laser pour donner les espèces observées.

Par la suite, nous nous intéresserons uniquement à la série $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$. L'intensité des différentes masses $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ décroît régulièrement quand n augmente, excepté pour l'agrégat $\text{Na}^+(\text{NaF})_4$, dont l'intensité domine ses plus proches voisins.

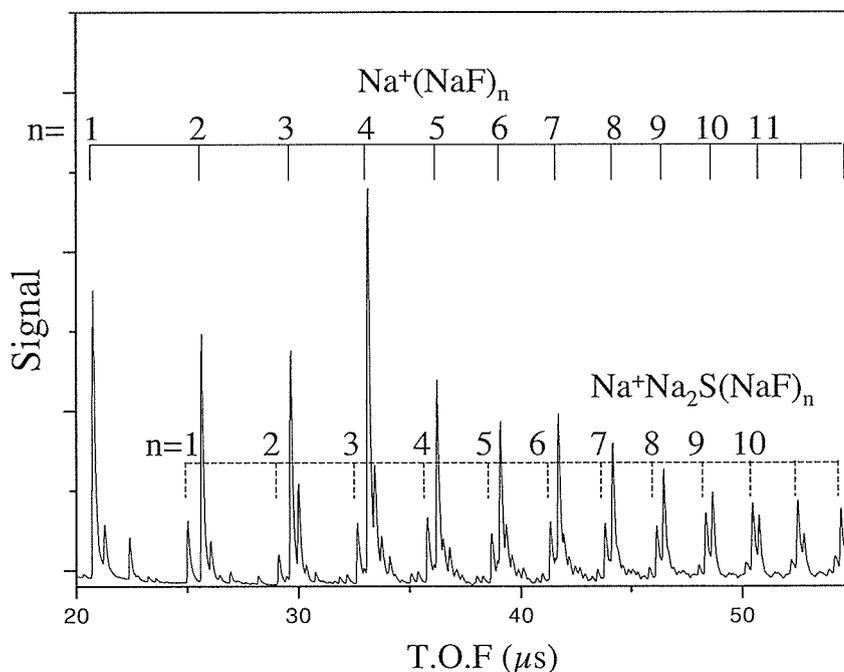


FIG. 7.4 – Spectre de masse par temps de vol des espèces obtenues par addition de SF_6 à une vapeur de sodium dans la source à condensation gazeuse (ionisation flux laser fort). Deux séries principales sont pointées : $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ et $\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{S})(\text{NaF})_n$.

7.3 Mesure des canaux d'évaporation unimoléculaire

7.3.1 Évaporation d'agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$

Principe de la mesure

L'évaporation unimoléculaire des particules $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ a été mesurée pour les masses $n = 4$ à $n = 26$, le spectre d'évaporation unimoléculaire de l'agrégat $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26}$ étant illustré en figure (7.5).

Le pic apparaissant sur la trace (a) contient toutes les particules dont la composition au moment t_1 de l'accélération initiale était $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26}$ (cf figure 7.6). Les différents pics de la trace (b) montrent l'analyse des différents produits de l'évaporation unimoléculaire de $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26}$, tels qu'ils existent à l'instant t_2 d'analyse par dispersion de masse, quelques dizaines de μs plus tard².

²Le calcul de t_2 en fonction du temps de détection et des dimensions du spectromètre (cf figure 7.2) est simpliste : $t_2 = \frac{d_1}{d_1+d_2} \times 75,5 \mu\text{s} = 41 \mu\text{s}$.

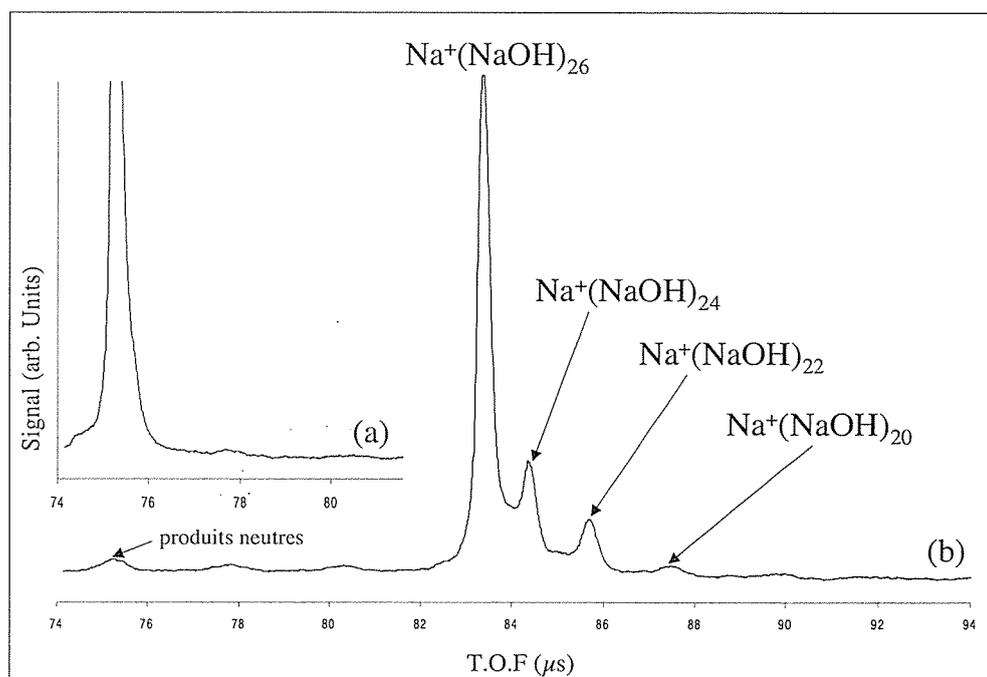


FIG. 7.5 – Spectre illustrant l'évaporation unimoléculaire de l'agrégat $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26}$. Les fragments chargés observés correspondent aux masses $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{24}$, $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{22}$ et $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{20}$ (cf paragraphe 7.3.1).

On remarque sur la trace (b) (7.5) que les produits neutres issus de l'évaporation et que l'agrégat parent non freiné (trace (a)) arrivent avec le même temps ($\approx 75 \mu\text{s}$). On identifie facilement les fragments chargés des produits neutres venant de l'évaporation de $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26}$ mais aussi d'une évaporation d'autres parents s'étant produit avant la sélection en masse car les seconds possèdent un temps de vol indépendant de la tension de freinage V_{frein} .

Nous allons maintenant détailler la technique expérimentale permettant d'identifier les fragments chargés obtenus.

Identification des fragments chargés

En connaissant les tensions V_{frein} et V_{init} appliquées et les dimensions caractéristiques du montage, il est possible de remonter à la taille des fragments dans le spectre à partir de la position de leurs pics dans les spectres de masse. Dans les faits, le pointé des fragments est imprécis car des effets de focalisation dus aux différents champs électriques appliqués perturbent la trajectoire des ions. Nous avons parlé dans la partie (7.1.2) de la possibilité d'identifier expérimentalement les différents fragments chargés obtenus sur un spectre de

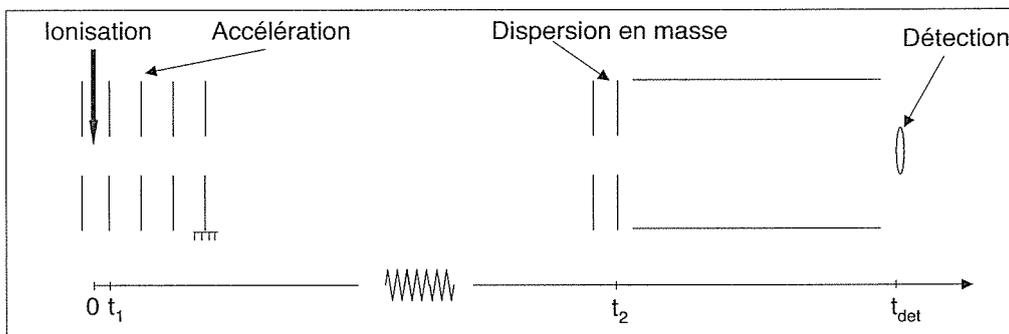


FIG. 7.6 – Schéma simplifié du temps de vol. Après l'interaction avec le laser à $t=0$, on a constitution du paquet $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ à l'instant t_1 . Ce paquet est isolé (plus d'échange d'énergie avec l'extérieur). A l'instant t_2 , les produits de l'évaporation unimoléculaire se passant entre t_1 et t_2 peuvent être analysés par dispersion de masse.

référence. C'est la technique dite du 'frein ajustable'. En choisissant de manière appropriée la valeur appliquée à la tension $V_{\text{frein}}^{\text{test}}$, il est possible de venir pointer les différents fragments chargés du spectre de référence (obtenu avec une tension $V_{\text{frein}}^{\text{ref}}$) à l'aide de la nouvelle position du parent, comme l'illustre la figure (7.7). Cette technique à l'avantage d'avoir, pour chaque fragment, les mêmes trajectoires dans la seconde partie du temps de vol et ainsi de comparer leurs intensités pour une même défocalisation. Ceci constituera un critère important pour le calcul des taux d'évaporations évoqués en section (7.3.2).

D'après l'annexe (D), un agrégat chargé parent ou fragment $K_{(q_k, m_k)}$ se propage dans le second temps de vol à la vitesse v_k :

$$\frac{1}{2} m_b (v_k^2 - v_i^2) = -q_k V_{\text{frein}} \quad (7.2)$$

avec v_i la vitesse de la particule de masse m_b avant la dispersion en masse appliquée au potentiel V_{frein} , exprimé ici en valeur absolue.

D'après l'expression (7.2), un fragment chargé $B_{(q_b, m_b)}$ a la même vitesse (donc le même temps d'arrivée) avec la décélération $V_{\text{frein}}^{\text{ref}}$ que le parent $A_{(q_a, m_a)}$ avec la décélération $V_{\text{frein}}^{\text{test}}$ si :

$$\frac{q_b V_{\text{frein}}^{\text{ref}}}{m_b} = \frac{q_a V_{\text{frein}}^{\text{test}}}{m_a}$$

Le spectre supérieur de la figure (7.7) correspond à un frein $V_{\text{frein}}^{\text{ref}}$ de 3000 V. Si on veut pointer sur ce spectre le pic correspondant au fragment chargé $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{22}$ ($m_b = 903$ uma et $q_b = e$) avec la nouvelle position du parent $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26}$ ($m_a = 1063$ uma et $q_a = e$), il faut donc appliquer un frein $V_{\text{frein}}^{\text{test}}$ égal à :

$$V_{\text{frein}}^{\text{test}} = \frac{m_a}{m_b} V_{\text{frein}}^{\text{ref}} = 3531V$$

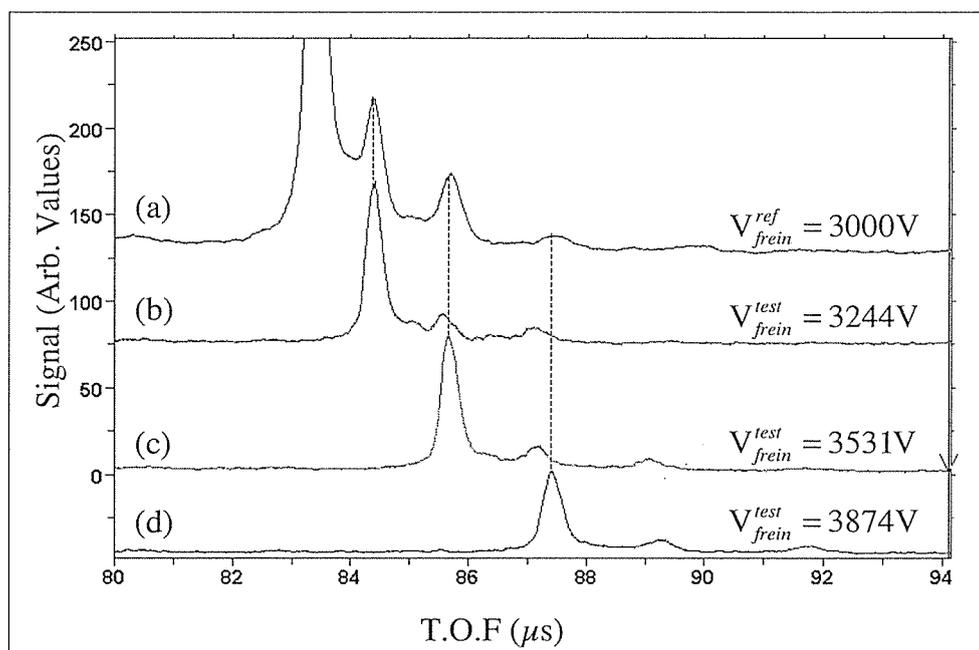


FIG. 7.7 – Pointé des fragments chargés issus de l'évaporation unimoléculaire de l'agrégat parent $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26}$, par la technique du frein ajustable : les fragments $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{24}$, $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{22}$, $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{20}$ sont identifiés sur la trace de référence (a) grâce à la position du parent sur les traces (b), (c) et (d), respectivement.

L'expérience identifie donc directement les espèces chargées provenant de l'évaporation. Par contre, elle ne permet pas de mesurer la taille des fragments neutres complémentaires par leur temps de vol, mais nous allons voir comment il est possible de déterminer expérimentalement leur taille.

Justification expérimentale de la taille du produit neutre d'évaporation.

Comme nous l'avons vu et identifié sur la figure (7.5), l'agrégat $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26}$ évapore trois fragments chargés $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{24}$, $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{22}$ et $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{20}$. Ceux-ci peuvent être obtenus soit :

– par une seule étape d'évaporation :

1. $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26} \rightarrow \text{Na}^+(\text{NaOH})_{24} + (\text{NaOH})_2$
2. $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26} \rightarrow \text{Na}^+(\text{NaOH})_{22} + (\text{NaOH})_4$
3. $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26} \rightarrow \text{Na}^+(\text{NaOH})_{20} + (\text{NaOH})_6$

– par plusieurs étapes d'évaporation successives : $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26} \rightarrow \text{Na}^+(\text{NaOH})_{24} + (\text{NaOH})_2 \rightarrow \text{Na}^+(\text{NaOH})_{22} + 2 (\text{NaOH})_2 \rightarrow \text{Na}^+(\text{NaOH})_{20} + 3 (\text{NaOH})_2$

On doit en effet s'interroger sur le fait que l'agrégat parent subisse une seule ou plusieurs évaporations entre t_1 et t_2 . La réponse peut être donnée de manière expérimentale de la manière suivante.

En faisant varier le flux laser d'ionisation, l'intensité des fragments chargés de l'évaporation varie comme l'illustre la figure (7.8). La valeur absolue du signal des fragments chargés dépend du flux laser : plus ce dernier est faible, plus l'intensité sur le signal des espèces éjectée est petite. Remarquons que les espèces étudiées ici ne se comportent pas comme un ensemble en évaporation [100], où le rapport entre l'intensité sur le signal des fragments et celle sur le signal des agrégats parents est indépendante du flux photonique [76]. Une ionisation à un flux moins important produit ici des espèces $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26}$ moins chaudes, donc évaporant moins entre t_1 et t_2 . Le nombre de parents n'ayant pas fragmenté avant le freinage au temps t_2 diminue donc avec le flux laser d'ionisation.

On observe que les valeurs relatives des intensités des différents fragments chargés sont indépendantes du flux laser. Avec un mécanisme mettant en jeu une succession d'évaporations, le fait de partir d'agrégats en moyenne moins chauds se traduirait par une chaîne d'évaporation moins longue et donc par une modification des valeurs relatives des différents canaux. Ce n'est pas ce qui est observé et les différents pics chargés mesurés sont donc le résultat d'une seule étape d'évaporation.

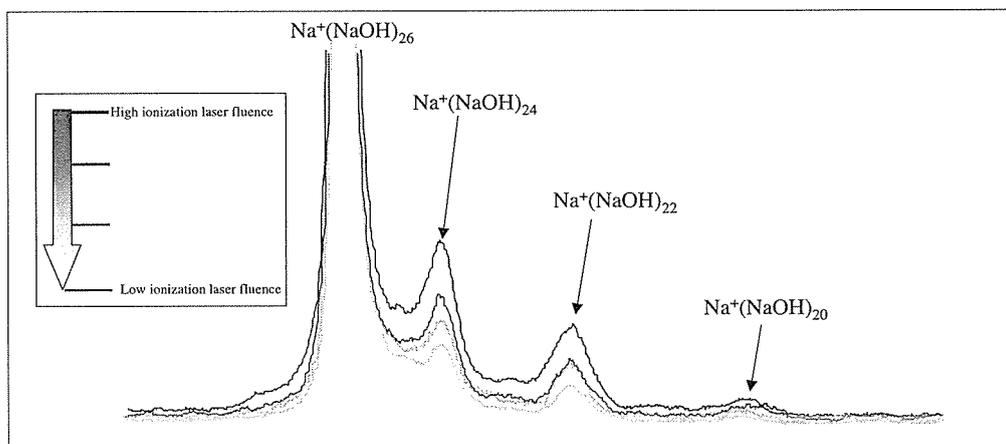


FIG. 7.8 – Évaporation unimoléculaire de l'agrégat $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26}$ observée pour différentes valeurs du flux laser de photo-ionisation. Les intensités des différentes traces sont normalisées sur le signal de l'agrégat parent.

Canaux et taux d'évaporation

À partir du spectre présenté en figure (7.8), on peut déduire les points suivants :

1. les différents pics $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{24,22,20}$ sont chacun produits par une seule étape d'évaporation de $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{26}$. Il s'agit donc de 3 canaux d'évaporation distincts.

2. la conservation de la masse permet de déduire la taille des fragments neutres de l'évaporation, à savoir $(\text{NaOH})_{2,4,6}$. Arbitrairement, on utilise la taille du fragment neutre pour désigner chacun des canaux d'évaporation.

Comme l'intensité des différents fragments chargés est dépendante du flux laser de photo-ionisation utilisé, l'observable pertinente ici n'est pas la valeur absolue des signaux des fragments chargés, mais plutôt leurs valeurs relatives. Les taux d'évaporation sont définis comme suit :

$$F_{n,p} = \frac{I_p}{I_n + \sum I_p}$$

avec I_n l'intensité des parents $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ n'ayant pas dissociés et I_p l'intensité des fragments chargés $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{n-p}$, issus de la dissociation des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$. La technique de frein ajustable permet donc de mesurer l'intensité des parents et des fragments pour les mêmes conditions de focalisation expérimentales.

Sur la figure (7.5), le canal d'évaporation préférentiel correspond à la perte d'un dimère : l'intensité observée correspondant à l'agrégat fragment $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{24}$ est supérieure à celle des fragments chargés $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{22}$ et $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{20}$. Viennent ensuite les canaux correspondant à la perte d'un tétramère et d'un hexamère, dans l'ordre préférentiel d'évaporation. Les canaux d'évaporations mesurés pour les agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ et les rapports de branchement correspondants vont être présentés au paragraphe suivant.

7.3.2 Canaux d'évaporation d'agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$

L'évaporation unimoléculaire des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ a été réalisée pour les masses $n = 4$ à $n = 26$, excepté pour $n = 19, 21, 23, 25$ correspondant à un signal trop faible dans le spectre de masse. La figure (7.9) montre les différents canaux d'évaporation et leurs taux associés obtenus pour un même flux laser fort.

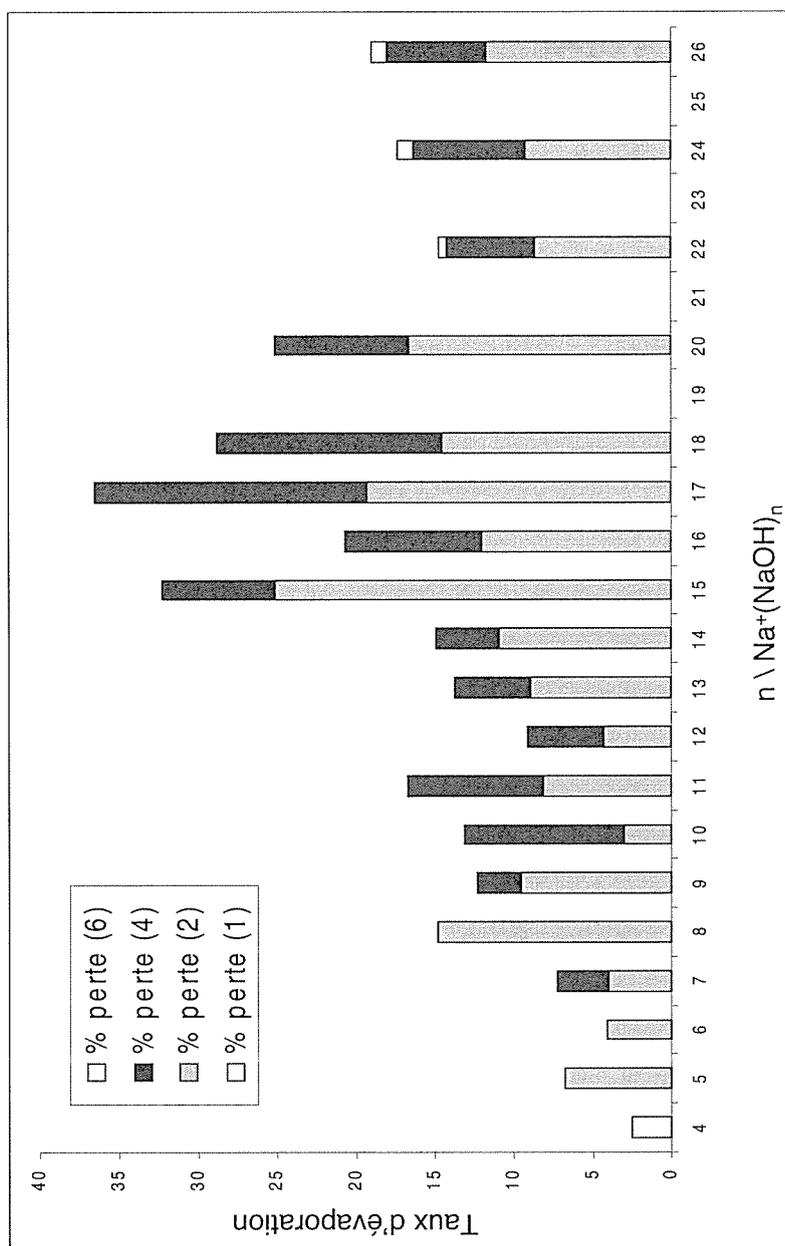


FIG. 7.9 – Taux d'évaporation unimoléculaire des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ obtenus pour un flux laser fort identique. Ils évaporent préférentiellement des dimères $(\text{NaOH})_2$ et des tétramères $(\text{NaOH})_4$. La perte d'hexamère $(\text{NaOH})_6$ est observée sur les tailles $n = 22, 24, 26$.

Discussion

Le tableau (7.1) présente le poids relatif (en %) des différents canaux d'évaporation associés à l'évaporation unimoléculaire des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$, pour $n = 4 - 26$.

n	perte (NaOH)	perte (NaOH) ₂	perte (NaOH) ₄	perte (NaOH) ₆
4	100			
5		100		
6		100		
7		56	44	
8		100		
9		78	22	
10		23	77	
11		48	52	
12		47	53	
13		65	35	
14		73	27	
15		78	22	
16		59	41	
17		53	47	
18		50	50	
20		68	32	
22		58	38	4
24		53	41	6
26		65	30	5

TAB. 7.1 – Tableau regroupant le poids relatif (en %) des différents canaux d'évaporation mesurés expérimentalement pour les agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$, pour $n = 4 - 26$.

On peut faire plusieurs commentaires sur le tableau (7.1) :

- $n = 4$ est une taille à part, puisque c'est la seule des masses mesurées à évaporer du monomère.
- pour $n > 4$, il apparaît que dans la plupart des cas les deux canaux d'évaporation principaux correspondent à la perte d'un dimère $(\text{NaOH})_2$ ou d'un tétramère $(\text{NaOH})_4$. Le canal dominant est très souvent le dimère. Les tailles $n = 5, 6$ et 8 ne présentent pas de perte de tétramère. Il est intéressant de noter que la tendance (lorsque la taille de l'agrégat augmente) va dans le sens d'une coexistence entre l'évaporation d'un dimère ou d'un tétramère.

De plus, pour $n > 4$, les évaporations se traduisent uniquement par la perte de nombres pairs de bloc (NaOH) . Les chaînes d'évaporation passant d'une taille $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ à une taille inférieure lors du refroidissement des agrégats sont donc décorréelées, avec d'une part celles concernant les valeurs pairs de n et d'autre part celles concernant les valeurs impairs.

- pour $n > 22$, on observe l'apparition d'un canal d'évaporation correspondant à la perte d'un hexamère $(\text{NaOH})_6$.

Pour une surface macroscopique, l'expérience montre au contraire l'évaporation de monomères et de dimères [21]. Il faut donc s'attendre pour des tailles plus grandes que celles mesurées ici, à une évolution non monotone des canaux d'évaporation, peut être corrélée à un changement structural lorsque la structure cristallographique des nanoparticules $(\text{NaOH})_p$ se rapproche de celle de l'hydroxyde de sodium macroscopique (orthorhombique [36]).

On remarquera qu'une telle diversité des canaux d'évaporation n'a pas été observée pour des agrégats métalliques [76]. Par contre, elle a été mesurée pour des agrégats de Selenium $(\text{Se})_n^+$ [101] pour lesquels les molécules neutres $(\text{Se})_2$, $(\text{Se})_4$, $(\text{Se})_5$, $(\text{Se})_6$, $(\text{Se})_7$, $(\text{Se})_8$ ont des abondances significatives dans les pressions de vapeur saturante du solide [21].

Certaines masses sont remarquables au regard des taux relatifs d'évaporation de l'histogramme (7.9) et de l'abondance constatée sur le spectre de masse la figure (7.10) :

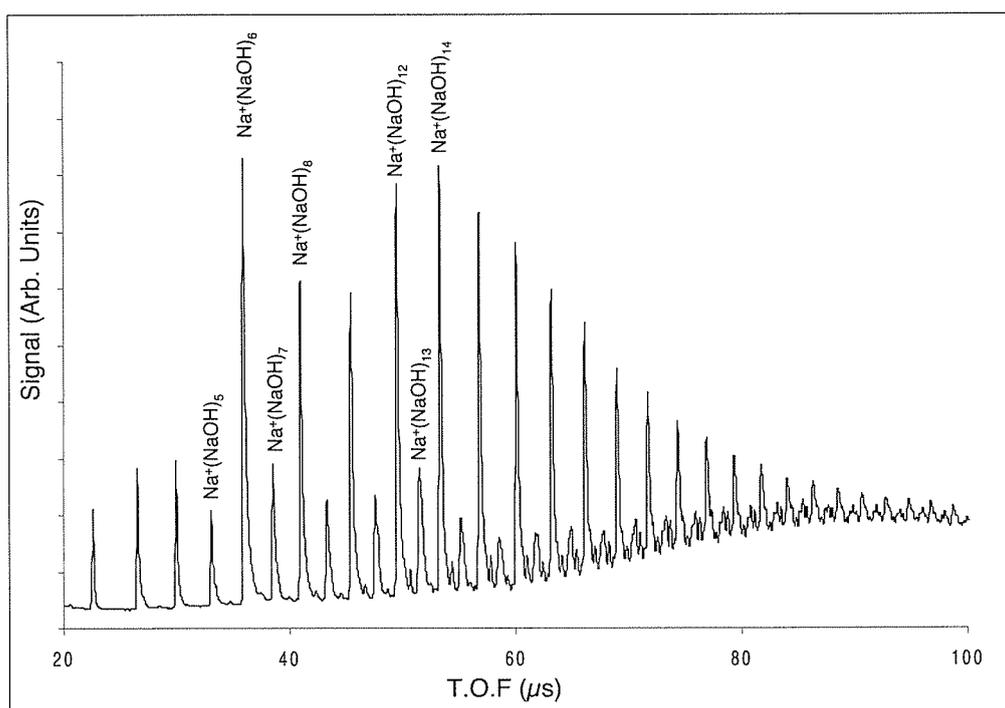


FIG. 7.10 – Spectre de masse d'agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ obtenu sous le régime stoechiométrique. La taille $\text{Na}^+(\text{NaOH})_6$ domine ses voisins pairs et la taille $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{13}$ domine ses voisins impairs.

- $\text{Na}^+(\text{NaOH})_6$: tout d'abord, cet agrégat évapore très peu, ce qui semble signifier qu'il est particulièrement stable. Ceci est cohérent avec l'abondance localement forte observée sur les spectres de masse (7.3) et (7.10). La dominance de cette taille dans

le spectre de masse est également due à sa production par l'évaporation de plusieurs espèces plus grosses : dans l'histogramme (7.9), $\text{Na}^+(\text{NaOH})_8$ évapore un dimère en grande quantité (comparé à ses voisins de signal quasi-identique dans le spectre de masse). De même, $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{10}$ évapore préférentiellement un tétramère. Les canaux d'évaporation de ces espèces permettent la formation de $\text{Na}^+(\text{NaOH})_6$ de manière significative, ce qui explique sa dominance dans le spectre de masse.

- $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{13}$: cette masse est remarquable au regard de la forte évaporation de tétramère du $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{17}$ et de la très forte perte de dimère au niveau de l'agrégat $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{15}$. Ces évaporations assurent à l'agrégat $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{13}$ une abondance remarquable dans le spectre de masse des figures (7.10) : il représente un maximum dans la série des impairs.

7.3.3 Canaux d'évaporation des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$

L'évaporation unimoléculaire des agrégats stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ a été mesurée pour les masses $n = 3$ à $n = 11$. La figure (7.11) montre les différents canaux d'évaporation et leur taux d'évaporation associés, obtenus pour un flux laser fort identique.

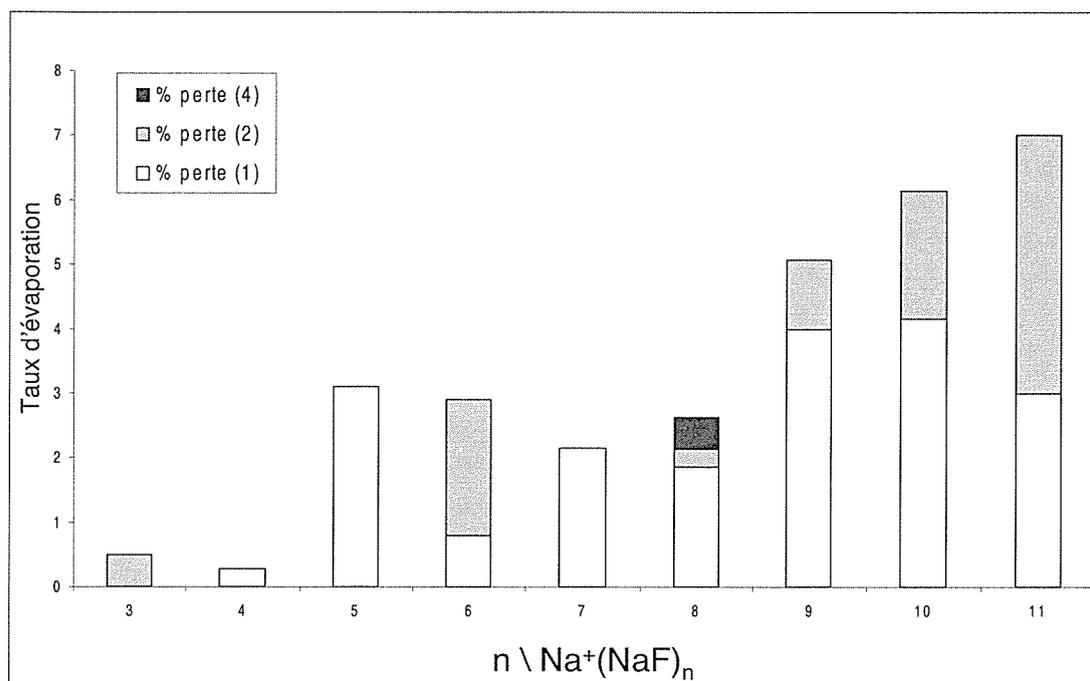


FIG. 7.11 – Taux d'évaporation unimoléculaire des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ pour $n = 3 - 11$, obtenus pour un flux laser fort identique. Ces agrégats évaporent préférentiellement des monomères (NaF) et des dimères ($(\text{NaF})_2$). La perte de tétramère ($(\text{NaF})_4$) est observée sur la taille $n = 8$.

Discussion

Le tableau (7.2) regroupe les poids relatifs (en %) des différents canaux d'évaporation associés à l'évaporation unimoléculaire des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$, pour $n = 3 - 11$.

n	perte (NaF)	perte $(\text{NaF})_2$	perte $(\text{NaF})_3$	perte $(\text{NaF})_4$
3		100		
4	100			
5	100			
6	26	74		
7	100			
8	68	12		20
9	78	22		
10	67	33		
11	43	57		

TAB. 7.2 – Tableaux regroupant les poids relatifs (en %) des différents canaux d'évaporation mesurés expérimentalement pour les agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$, pour $n = 3 - 11$.

On peut faire plusieurs commentaires sur le tableau (7.2) :

- pour $n = 3 - 11$, il apparaît que dans la plupart des cas les deux canaux d'évaporation principaux correspondent à la perte d'un monomère (NaF) ou d'un dimère $(\text{NaF})_2$. Le canal dominant est très souvent le monomère. Les tailles $n = 4, 5$ et 7 ne présentent pas de perte de dimère et la taille $n = 3$ est la seule où l'évaporation d'un monomère n'a pas été mesurée.
- pour $n = 8$, l'agrégat peut dissocier en deux parties quasi-symétriques $\text{Na}^+(\text{NaF})_4 + (\text{NaF})_4$ et on observe l'apparition d'un canal d'évaporation correspondant à la perte d'un tétramère $(\text{NaF})_4$.

Les molécules NaF et $(\text{NaF})_2$ sont présentes dans la composition de la vapeur de fluorure de sodium solide [21]. Cependant, lorsque l'on vaporise le fluorure de sodium solide, la pression partielle en molécules NaF est supérieure d'un ordre de grandeur à celle en molécules $(\text{NaF})_2$. Les canaux nous montrent que ce processus est différent pour les agrégats : la compétition entre l'évaporation de monomère et dimère n'est pas toujours en faveur du monomère et les canaux d'évaporation observés dépendent de la taille de l'agrégat.

La masse $\text{Na}^+(\text{NaF})_4$ est remarquable au regard des taux relatifs d'évaporation de l'histogramme (7.11) et de son abondance constatée sur le spectre de masse la figure (7.4) : il est intéressant de remarquer son taux d'évaporation qui est le plus faible de la série $n = 3 - 11$. Ceci nous donne un argument en faveur d'une stabilité élevée. De plus, au regard des produits de dissociation des masses plus élevées, cet agrégat résulte directement de la dissociation des masses $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ avec $n = 5, 6$ et 8 qui évaporent préférentiellement un monomère, un dimère et un tétramère (le seul de la série) respectivement. Cela explique la dominance de l'agrégat $\text{Na}^+(\text{NaF})_4$ dans le spectre de masse de la figure (7.4).

7.4 Comparaison des mesures expérimentales aux calculs

Énergies de dissociation des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$

Les énergies de liaison des agrégats neutres $(\text{NaOH})_n$ et chargés $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ pour $n = 1 - 7$ ont été calculées par Hai-Ping Cheng lors de son séjour au laboratoire Aimé Cotton [14]. La méthode de calcul utilisée se place dans le cadre de la 'Density Fonctionnal Theory' (D.F.T) avec la technique 'Born-Oppenheimer local spin density molecular dynamics' (BO-LSD-MD). Elle consiste à optimiser la structure d'un agrégat en minimisant l'énergie absolue du système. Les structures obtenues sont présentées en figure (7.12) pour les espèces $(\text{NaOH})_n$ et $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$.

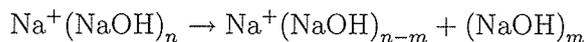
Ces structures sont très similaires à celles calculées pour les petits agrégats d'hydroxyde de lithium ($n = 2 - 5$) par Tanaka *et al* [96]. Dans toutes ces structures, les atomes d'hydrogène sont localisés en dehors de la structure 'noyau'. La forte symétrie de $(\text{NaOH})_2$, $(\text{NaOH})_3$, $(\text{NaOH})_4$ et $(\text{NaOH})_6$ indique que ces agrégats doivent posséder une forte stabilité.

Les énergies absolues correspondantes sont notées $E[(\text{NaOH})_n]$ et $E[\text{Na}^+(\text{NaOH})_n]$ et récapitulées dans la table (7.3).

n	$E[(\text{NaOH})_n]$	$E[\text{Na}^+(\text{NaOH})_n]$
1	-1134,96	-1815,46
2	-2272,42	-2952,76
3	-3409,30	-4090,19
4	-4546,98	-5227,02
5	-5683,03	-6364,10
6	-6820,43	-7501,50
7	-7957,01	-8637,86
8*	-9094,13	-9773,99
9*	-10231,56	-10912,39

TAB. 7.3 – Énergies absolues des agrégats neutres $(\text{NaOH})_n$ et chargés $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ (en eV), calculées par la méthode (BO-LSD-MD) dans le cadre de la D.F.T par Hai-Ping Cheng.

On les utilise pour en déduire l'énergie de dissociation E_n^m pour la réaction :



par la relation :

$$E_n^m = -E[\text{Na}^+(\text{NaOH})_n] + E[\text{Na}^+(\text{NaOH})_{n-m}] + E[(\text{NaOH})_m]$$

La table (7.4) récapitule les énergies de dissociation (en eV) ainsi obtenues :

n	E_n^1	E_n^2	E_n^3	E_n^4	E_n^5
2	2,35				
3	2,47	2,32			
4	1,86	1,83	2,25		
5	2,13	1,49	2,03	1,66	
6	2,56	2,18	2,12	1,87	3,13
7	1,29	1,34	1,54	0,68	2,07
8*	1,16*	-0,05*	0,58*	-0,01*	0,76*
9*	3,44*	2,11*	1,47*	1,31*	2,35*

TAB. 7.4 – Énergies de dissociation (en eV) des agrégats chargés $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ pour la perte d'un monomère, dimère, trimère, tétramère et pentamère (en eV), calculées à partir des énergies absolues des ions $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et des neutres $(\text{NaOH})_n$. Les * signifient qu'à partir de $n = 8$, les énergies présentées dans le tableau sont à prendre en valeurs relatives et non plus en valeur absolue.

Pour $n = 8$ et $n = 9$, en raison d'un grand nombre de configurations, les structures ne sont pas totalement optimisées mais les valeurs relatives des énergies de dissociation peuvent être estimées correctement.

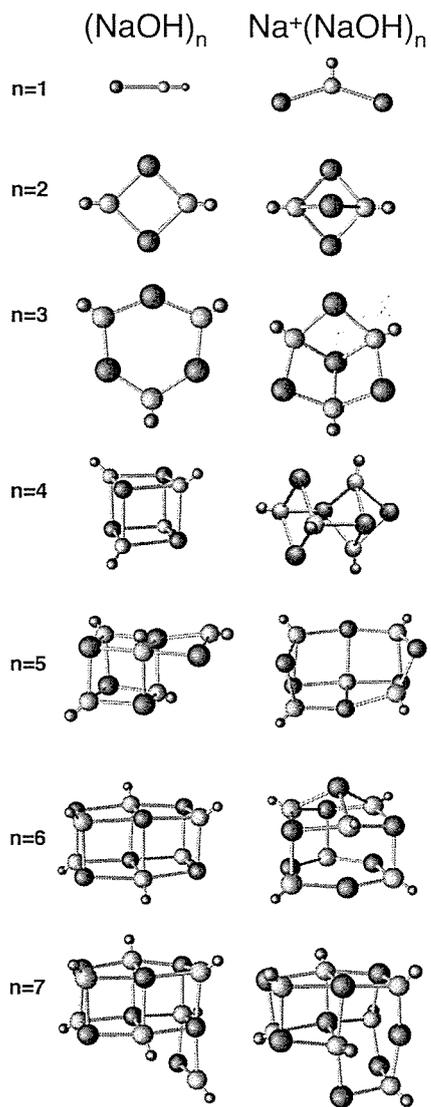
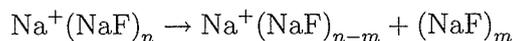


FIG. 7.12 – Structure des agrégats $(\text{NaOH})_n$ et $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ pour $n = 1 - 7$. Les constituants atomiques Na, O et H sont représentés par tailles de boules décroissantes.

7.4.1 Énergies de dissociation des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$

Pour interpréter les résultats expérimentaux du paragraphe (7.3.3), Florent Calvo et Gérard Durand [13] ont recherché les configurations les plus stables pour les agrégats stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$. Ils ont utilisé le modèle de "steepest descent" associé à un potentiel atomique - ion rigide, construit pour tenir compte des différentes interactions coulombiennes et de la répulsion à courte distance de Pauli. Les structures les plus stables correspondent aux énergies les plus basses. Elles sont représentées accompagnées de leur énergie absolue sur la figure (7.13). Les structures sont identiques à celle du chlorure de sodium, reportées par d'autres auteurs [102, 103, 104]. La forte symétrie de $(\text{NaF})_4$ et $(\text{NaF})_{13}$ indique que ces agrégats doivent posséder une forte stabilité.

Les valeurs des énergies absolues des agrégats chargés $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ et neutres $(\text{NaF})_p$ ont été calculées en utilisant cette technique (cf figure 7.13). De la même manière qu'en (7.4), on peut ainsi calculer les énergies de dissociation E_n^m , pour des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ évaporant selon la réaction :



La table (7.5) récapitule les énergies de dissociation E_n^m calculées :

n	E_n^1	E_n^2	E_n^3	E_n^4
2	1,71			
3	2,43	1,89		
4	2,13	2,31	2,20	
5	1,98	1,87	2,48	1,68
6	2,27	2,01	2,32	2,24
7	2,03	2,06	2,22	1,85
8*	2,18*	1,97*	2,42*	1,90*
9*	2,20*	2,14*	2,35*	2,12*
10*	1,97*	1,92*	2,28*	1,81*
11*	2,09*	1,82*	2,19*	1,88*

TAB. 7.5 – Énergies de dissociation (en eV) des agrégats chargés $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ pour la perte d'un monomère, dimère, trimère et tétramère, calculées à partir des énergies absolues des ions $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ et des neutres $(\text{NaF})_n$. Les * signifient qu'à partir de $n = 8$, les énergies de dissociation présentées dans le tableau sont à prendre en valeurs relatives et non plus en valeur absolue.

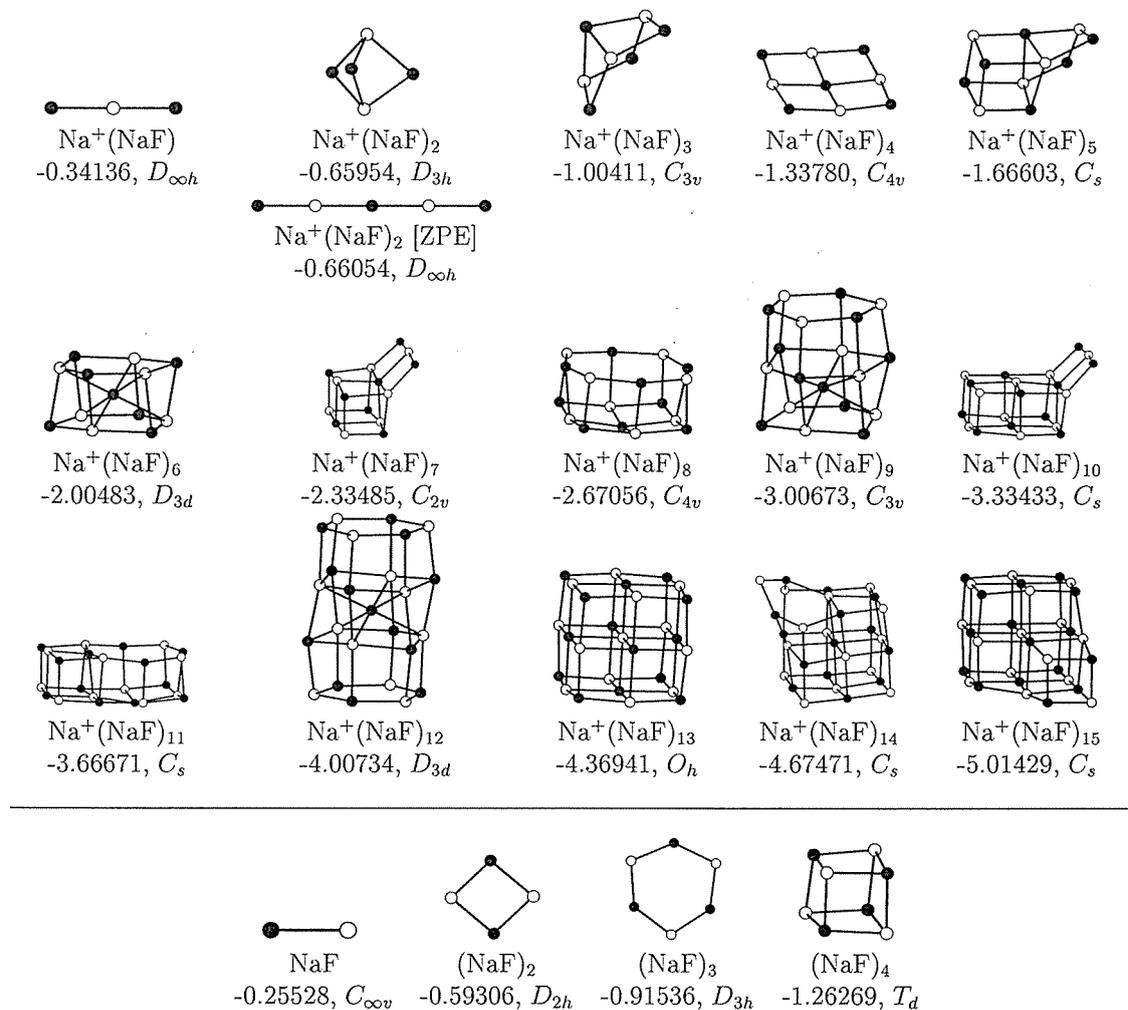


FIG. 7.13 – Énergies de structure minimale des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$, $1 \leq n \leq 15$ (partie supérieure) et des fragments $(\text{NaF})_p$, $1 \leq p \leq 4$. Les ions sodium et fluor sont représentés par des boules noires et blanches, respectivement. Les énergies sont données en hartree (1 hartree = 27,211 eV).

7.4.2 Comparaison expérience - calculs

La thermodynamique prévoit que le poids relatif d'un canal d'évaporation est d'autant plus important qu'il correspond à une énergie de dissociation petite. Cette prédiction basée sur l'énergétique ne prend pas en compte les processus dynamiques intervenant dans la formation et l'éjection du fragment. La comparaison des poids relatifs des canaux d'évaporation observés aux énergies de dissociation prévues par les calculs, nous permet de vérifier jusqu'à quel point les deux correspondent.

D'après la table (7.5), à l'exception de $n = 6$, le coût en énergie le plus bas pour l'agrégat $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ est celui correspondant à la perte d'un tétramère. Au contraire, l'énergie la plus importante est celle correspondant à l'éjection d'un trimère neutre. L'évaporation d'un monomère et d'un dimère se situe d'un point de vue énergétique entre les deux. D'après les calculs, le fragment neutre $(\text{NaF})_4$ doit donc être le canal principal de dissociation, en raison de son caractère particulièrement stable.

Expérimentalement, l'éjection de trimère n'est pas détectée et l'évaporation de tétramère n'est observée que pour $n = 8$. La présence très marginale du fragment $(\text{NaF})_4$ dans l'expérience semble montrer que les aspects dynamiques jouent un rôle important dans le processus d'évaporation. La situation est similaire à la fission asymétrique des agrégats alcalins, connus pour éjecter de petites particules, même si le canal énergétique le plus stable donne deux fragments symétriques [105].

Nous allons donc nous intéresser aux valeurs relatives des énergies de dissociation des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$, associées à la perte de monomère et de dimère, seuls fragments observés expérimentalement. La figure (7.14) représente les énergies de dissociation E_n^1 et E_n^2 calculées pour les agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$, $n = 2 - 11$. Pour une taille n donnée, le canal d'évaporation dominant dans l'expérience est matérialisé par un cercle en pointillés sur la figure. La loi d'Arrhénius est observée pour la plupart des tailles étudiées :

- pour $n = 3, 4, 6, 7$ et 11 , le canal mesuré est en accord avec l'énergie de dissociation calculée la plus faible.
- pour $n = 5, 8, 9, 10$, l'approche énergétique montre ses limites, même si les énergies de dissociation pour les canaux monomères et dimères sont assez proches pour ces tailles d'agrégats. Les tailles $n = 8$ et 9 sont très compactes et nécessitent une grosse réorganisation des atomes et la rupture de nombreuses liaisons. Il n'est pas surprenant qu'un raisonnement purement énergétique sur l'état final ne prédise pas le bon canal d'évaporation (éventuelle présence d'une barrière).

De même, la figure (7.15) représente les énergies de dissociation $E_n^{1,2,4,6}$ calculées pour les agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$, $n = 2 - 9$. La loi d'Arrhénius est encore observée pour la plupart des tailles étudiées :

- pour $n = 4, 5, 7$ et 8 le canal mesuré est en accord avec l'énergie de dissociation calculée la plus faible.
- pour $n = 6$ et 9 , l'approche énergétique n'est pas suffisante, même si les énergies de dissociation pour les canaux correspondant à l'évaporation de monomères et dimères sont assez proches pour ces tailles d'agrégats.

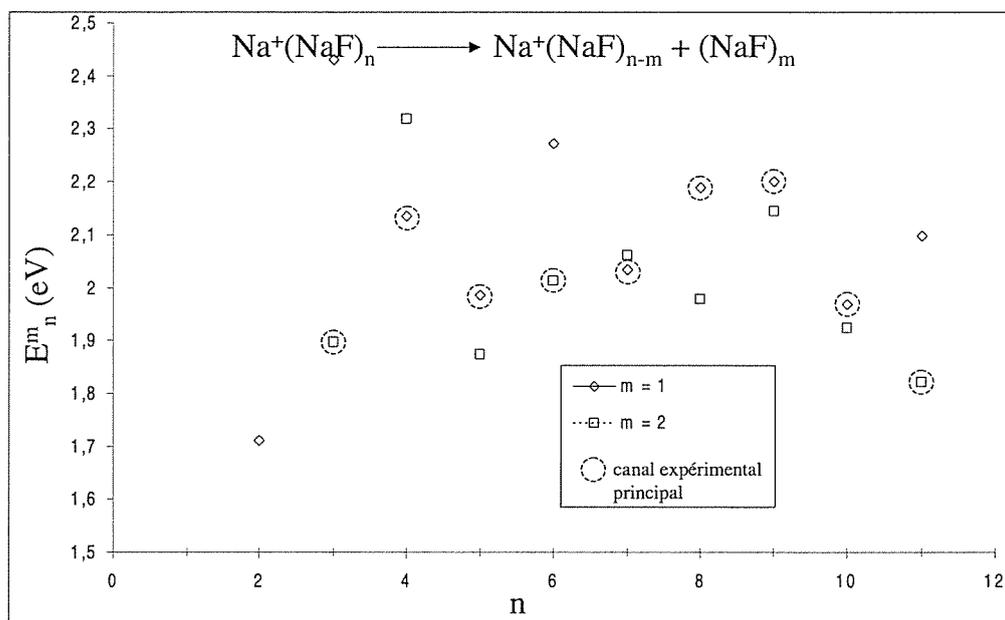


FIG. 7.14 – Énergie de dissociation E_n^m des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ correspondant à la perte de fragments neutres $(\text{NaF})_m$, $m = 1$ (losanges) ou $m = 2$ (carrés). Le cercle pointillé représente le canal préférentiel d'évaporation observé expérimentalement.

Conclusions

D'un point de vue purement énergétique, le canal d'évaporation observé majoritairement devrait être celui correspondant à l'énergie de dissociation la plus basse. En dépit du fait que les canaux observés impliquent généralement au moins un fragment stable (chargé ou neutre), certains désaccords demeurent entre les canaux d'évaporation calculés et observés.

Les canaux correspondant à l'éjection de fragments neutres de grosses tailles ne sont observés que s'ils sont très favorisés par l'énergétique. De manière générale, pour deux canaux présentant des énergies de dissociation comparables, le canal observé le plus probable est celui évaporant le plus petit fragment neutre. De plus, il semble difficile de distinguer un quelconque arrangement géométrique des molécules (NaX) à partir des structures calculées pour les petits agrégats stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaX})_p$. On doit remarquer que la plupart des canaux d'évaporation sous-entendent un réarrangement des produits chargés. Cela signifie que le processus de fragmentation doit mettre en oeuvre une barrière énergétique.

Les agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ sont de type $(\text{X}^+)_{n+1}(\text{Y}^-)_n$. Leurs structures sont fixées en première approximation par l'équilibre des forces électrostatiques s'exerçant entre les cations (X^+) et les anions (Y^-) . L'expérience montre que la substitution dans un nanocrystal $\text{Na}^+(\text{NaF})_n$ des ions F^- par des ions $(\text{OH})^-$ en perturbe la structure au point d'en changer complètement les caractéristiques d'évaporation. On peut attribuer qualitativement ces effets à différents facteurs :

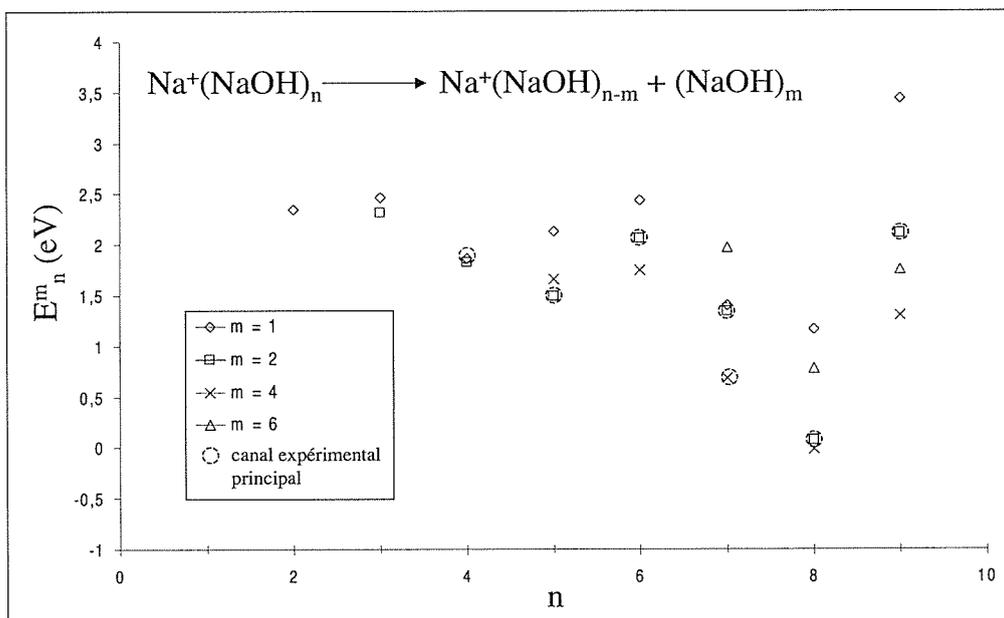


FIG. 7.15 – Énergie de dissociation E_n^m des agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ correspondant à la perte de fragments neutres $(\text{NaOH})_m$, $m = 1, 2, 4, 6$. Le cercle pointillé représente le canal préférentiel d'évaporation observé expérimentalement.

- l'encombrement stérique : $(\text{OH})^-$ occupe plus de place que F^- dans la structure.
- la différence d'électronégativité entre $(\text{OH})^-$ et F^- .
- rôle des liaisons hydrogènes s'établissant entre les atomes d'hydrogènes occupant des sites voisins.

L'importance de ces facteurs ne pourra être évaluée que par des calculs plus élaborés.

Chapitre 8

Fission d'agrégats ioniques multichargés

L'étude de l'évaporation d'espèces ioniques stoechiométriques $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ nous a montré que ces agrégats dissipent l'excès d'énergie déposée lors de la phase d'ionisation par l'éjection de fragments neutres $(\text{NaOH})_p$ avec principalement $p = 2$ et 4 . Avec le même montage expérimental, il est possible d'étudier les différents modes de dissipation de l'énergie pour des agrégats doublement chargés stoechiométriques de type $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$. Nous verrons dans ce chapitre que ces agrégats portant une double charge peuvent évaporer un fragment neutre, à l'instar des simplement chargés, mais aussi dissiper leur excès d'énergie interne par fission : on obtient alors à partir d'une espèce doublement chargée deux espèces simplement chargées.

8.1 Modèle théorique pour la fission des agrégats métalliques

L'investigation expérimentale de la stabilité des agrégats multichargés remonte aux travaux de Sattler *et al.* [106]. Les auteurs présentaient dans cette référence le spectre de masse d'agrégats métalliques Pb_n , ioniques $(\text{NaI})_n$ et de type Van der Waals Xe_n qui montraient la présence d'espèces doublement chargées seulement au-dessus d'une certaine taille bien déterminée. Pour une charge donnée, il existe une taille limite appelée taille critique sous laquelle les systèmes ne sont pas stables. Inversement, pour une taille donnée, il existe donc une charge limite au-delà de laquelle le système est instable vis-à-vis de la charge.

Lord Rayleigh s'était intéressé beaucoup plus tôt à de telles instabilités, du point de vue théorique [107]. Il en a conclu qu'une gouttelette de liquide conducteur et incompressible est instable lorsque

$$E_{\text{Coulomb}}^{\text{Sphere}} \geq 2E_{\text{Surface}}^{\text{Sphere}} \quad (8.1)$$

où $E_{\text{Coulomb}}^{\text{Sphere}}$ et $E_{\text{Surface}}^{\text{Sphere}}$ représentent respectivement l'énergie coulombienne et l'énergie de surface de la gouttelette sphérique à l'état d'équilibre. Les gouttelettes de Rayleigh sont chargées en surface comme les agrégats métalliques sphériques mais ce critère a pu être

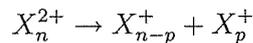
étendu aux noyaux atomiques (chargés en volume) par l'élaboration du modèle de la 'goutte liquide' (Liquid Drop Model [108]). Dans le L.D.M, les agrégats sont vus comme des gouttes chargées dont la forme et la dynamique sont régies par la compétition entre $E_{Coulomb}$ et $E_{Surface}$.

Le modèle introduit la fissilité χ , un paramètre sans dimension, définie par :

$$\chi = \frac{E_{Coulomb}^{Sphere}}{2E_{Surface}^{Sphere}}$$

Différents régimes de fission peuvent être définis grâce à ce paramètre :

- Une gouttelette neutre correspond à un paramètre $\chi = 0$.
- Au seuil d'instabilité, appelé *limite de Rayleigh*, on a $\chi = 1$.
- Pour $\chi \geq 1$, une fission spontanée est prédite. On parle alors d'**explosion coulombienne**. Cette explosion a été observée expérimentalement. On pourra citer les références [109, 110] pour le cas des agrégats métalliques. L'émission de plusieurs fragments peut être quasi-simultanée et rapide, en moins d'une picoseconde. Rayleigh prédit dans ce cas que la gouttelette évacue la charge excédentaire en émettant de fins jets de liquide chargé, avec une faible perte de masse. Cette propriété a été observée par Bernd Huber *et al* [111].
- Pour $\chi \leq 1$, le système doit passer par activation thermique au-dessus d'une barrière énergétique pour évacuer l'excédent de charge. On parle alors de **fission**. La fission binaire, dominante pour les agrégats métalliques doublement chargés, correspond à la réaction :



où X_n^{2+} est l'agrégat parent. La fission est dite asymétrique ou quasi-symétrique suivant la taille du (des) fragments(s) par rapport à ceux du parent. L'échelle de temps dépend de la hauteur de la barrière et de la température du parent. Elle varie de quelques ps à des temps supérieurs à la microseconde et même plus.

Taille critique de fission

Pour un agrégat métallique sphérique de charge $Q = q \times e$ et de n atomes (correspondant à un rayon $R = r_s n^{1/3}$), l'énergie coulombienne vaut $E_{Coulomb}^{Sphere} = Q^2/(2C)$ où $C = 4\pi\epsilon_0 R$ est la capacité de l'agrégat isolé dans le vide assimilé à une sphère conductrice en surface. On a donc pour ce système :

$$E_{Coulomb}^{Sphere} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{2R} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_s} \frac{q^2}{n^{1/3}} \quad (8.2)$$

L'énergie de surface vaut quant à elle

$$E_{Surface}^{Sphere} = 4\pi R^2 \sigma = 4\pi r_s^2 \sigma n^{2/3} \quad (8.3)$$

σ étant l'énergie de surface. La fissilité χ vaut donc

$$\chi = \alpha \frac{q^2}{n} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{16\pi r_s^3 \sigma} \quad (8.4)$$

La fissilité peut se réécrire $\chi = n_c(q)/n$ où

$$n_c(q) = \alpha q^2 \quad (8.5)$$

est la taille critique qui remplit le critère de Rayleigh (8.1). Pour une charge q donnée, les agrégats de taille $n \leq n_c(q)$ sont instables vis-à-vis de la charge, quelle que soit la température. Les agrégats de taille $n > n_c(q)$ sont en revanche métastables. Ce sont les conclusions des travaux de Sattler qui n'observait dans son spectre de masse que les agrégats métastables, les autres ayant déjà subi la fameuse *explosion coulombienne*.

Pour des agrégats métalliques doublement chargés de sodium, $r_s = 0,21$ nm et l'énergie d'interface $\sigma = 0,18$ J/m² [55] ce qui nous donne une taille critique de 10 [105, 110]. Pour des agrégats de potassium doublement chargés avec $r_s = 0,26$ nm et $\sigma = 0,114$ J/m² [55], la taille critique est de l'ordre de 9 [108].

Compétition en évaporation unimoléculaire et fission

Comme l'ont montré les travaux antérieurs des groupes de T.P. Martin [61], de C. Bréchignac [105], de C. Guet [110], de S. Björnholm [112] et de L. Schweikhard [113], un agrégat métallique doublement chargé X_n^{++} peut, en fonction de sa taille n , choisir de fissionner selon la réaction $X_n^{++} \rightarrow X_{n-p}^+ + X_p^+$ ou d'évaporer un atome selon la réaction $X_n^{++} \rightarrow X_{n-1}^{++} + X$.

La figure (8.1) illustre schématiquement la compétition existant entre ces deux processus pour des agrégats possédant une énergie interne non nulle. On distingue clairement trois cas de figures :

- Pour les grandes tailles $n \gg n_c$, la barrière de fission B_n^{2+} est supérieure à l'énergie de dissociation D_n^{2+} (cf trace (c) figure 8.1). L'agrégat évacue son excès d'énergie interne par évaporation d'un fragment neutre.

- Pour une gamme de tailles intermédiaires, $B_n^{2+} \approx D_n^{2+}$ (cf trace (b) figure 8.1). L'agrégat peut évacuer son excès d'énergie interne par fission ou par évaporation. Lorsque la taille de l'agrégat X_n^{2+} se rapproche de la taille critique n_c , la fission devient la voie de fragmentation dominante.
- Pour $n \leq n_c$, $B_n^{2+} \leq 0$ et l'agrégat est instable vis-à-vis de la charge, quelle que soit son énergie interne. C'est l'explosion coulombienne.

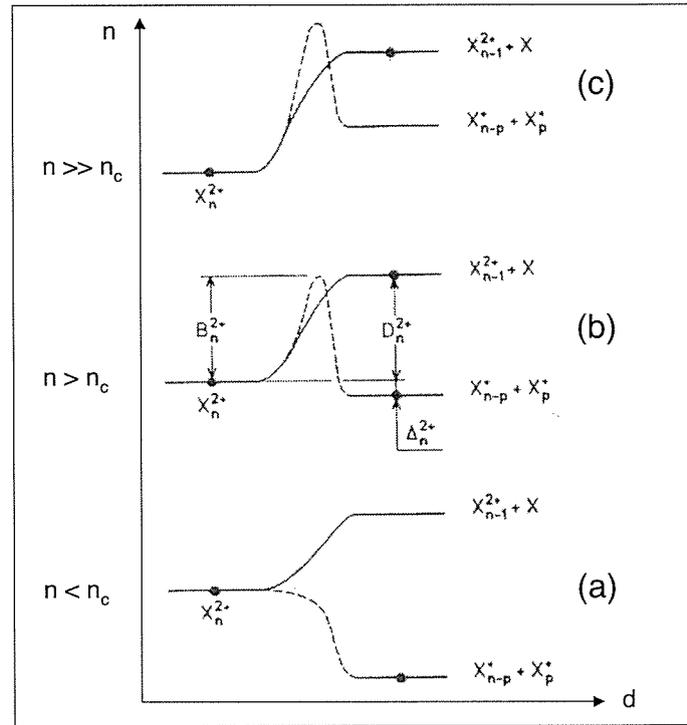


FIG. 8.1 – Courbes de potentiel associés aux canaux de fission et d'évaporation, pour un agrégat X_n^{2+} (figure tirée de la thèse de Frédéric Carlier [114]). En fonction de sa taille n , les voies de fragmentation suivantes sont empruntées pour dissiper un excès d'énergie interne : (a) explosion coulombienne, (b) compétition fission -évaporation, (c) évaporation.

Taille d'apparition des agrégats doublement chargés

L'observation de particules multichargées est liée au mode de production des agrégats. L'espèce doublement chargée X_n^{2+} observée dans le spectre de masse est donc formée par la réaction d'évaporation $X_{n+1}^{2+} \rightarrow X_n^{2+} + X$ qui est en compétition avec la fission $X_{n+1}^{2+} \rightarrow X_{n-p}^+ + X_{p+1}^+$. Lorsque X_{n+1}^{2+} dissipe son excès d'énergie interne uniquement par fission, l'espèce X_n^{2+} n'est plus observée dans le spectre de masse. La valeur correspondante à $n + 1$ est appelée 'taille d'apparition' et on la note ici n_a .

Fission des agrégats ioniques

Pour des agrégats métalliques, la charge est délocalisée en surface. Pour des agrégats ioniques de type $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ pour lesquels les charges sont réparties dans le volume, la taille critique telle que définie précédemment dans le cas d'agrégats chargés en surface et sphériques, devient difficilement calculable ($\sigma = ?$) et doit vraisemblablement perdre son sens. Les agrégats ioniques multichargés ont été étudiés en particulier par Martin [80] et Sattler [106] qui ont observé la taille d'apparition des espèces q fois chargées. Par contre, leur fission n'a, à notre connaissance, pas été observée.

Nous allons nous intéresser maintenant à la taille des produits de fission d'agrégats ioniques $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et $\text{K}^+\text{K}^+(\text{KOH})_n$ ainsi qu'à la compétition entre leur fission et leur évaporation. Nous allons notamment voir quelles les voies de dissociation préfèrent emprunter ces agrégats en fonction de leur taille et si le comportement observé se rapproche de celui des agrégats métalliques.

8.2 Spectres de masse expérimentaux

Les spectres de masse (a) et (b) de la figure (8.2) illustrent les distributions expérimentales typiques qui nous ont permis de mesurer la fission d'agrégats ioniques. Ils ont été obtenus en injectant de l'eau dans de la vapeur de sodium (a) ou de potassium (b). Les espèces simplement chargées observées sont de type stoechiométriques ioniques $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et $\text{K}^+(\text{KOH})_n$ respectivement. On observe également la présence d'espèces doublement chargées $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et $\text{K}^+\text{K}^+(\text{KOH})_n$ respectivement, pour $n \geq 23$ dans les deux cas. Les distributions de masses obtenues sur les spectres (a) et (b) ont la même allure et nous pourrions étudier indifféremment les mécanismes de fission pour l'une ou l'autre de ces espèces.

Les conditions expérimentales permettant d'obtenir ces spectres nécessitent un dosage précis pour l'injection d'eau mais sont assez reproductibles expérimentalement. Les mécanismes permettant l'obtention des espèces doublement chargées n'ont pas pu être clairement identifiés à ce jour.

On observe sur le spectre (a) de la figure (8.2) les tendances suivantes :

- les agrégats doublement chargés impairs de type $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_{2p+1}$ sont les seules particules doublement chargées pouvant être visibles dans le spectre. D'après l'annexe (D), le temps de vol t d'un agrégat de masse m_a et charge q_a s'écrit :

$$t = \frac{d_1}{\left(2 \frac{q_a}{m_a} V_{init}\right)^{1/2}}$$

Le spectromètre de masse isole les pics selon le rapport m/q . Les espèces $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_{2n}$ sont alors regroupées dans un seul pic. La présence des particules doublement chargées n'est mise en évidence expérimentalement que par l'observation des espèces $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{2n+1}$. Même si les espèces doublement chargées de type $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{2n}$ ne sont pas directement observables sur le spectre de masse, nous verrons que nous détectons néanmoins leur présence en mettant en évidence le phénomène de fission lorsqu'un paquet de masse contient les tailles $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_{2n}$.

- pour les agrégats simplement chargés de type $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$, on retrouve l'alternance pair / impair avec les espèces de type $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{2p}$ stable (forte intensité dans le spectre de masse) et $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{2p+1}$ moins stable (pics d'intensité moindre). Sur les tailles où apparaissent les agrégats impairs doublement chargés, les agrégats de type $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{2p+1}$ ont pratiquement le même signal que les pairs simplement chargés $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{2p}$. Nous ne pouvons cependant pas affirmer que la hausse du signal est due aux doubles chargés pairs, confondus avec les simples chargés impairs.

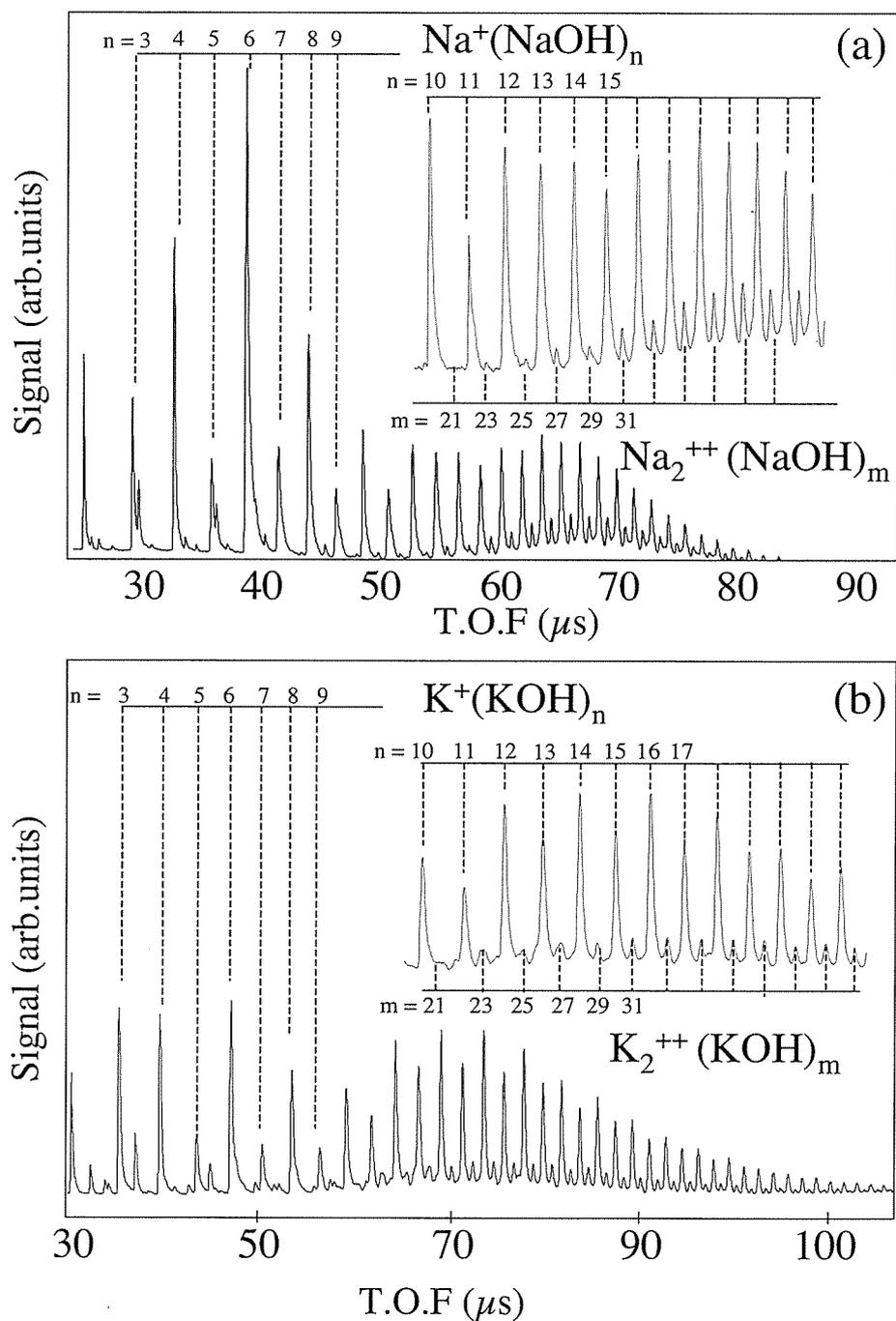


FIG. 8.2 – Spectres de masse obtenus en injectant de l'eau dans la source à condensation gazeuse contenant : (a) une vapeur de sodium et (b) une vapeur de potassium. Dans ces conditions, des espèces simplement chargées $\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ et $\text{K}^+(\text{KOH})_p$ ainsi que des espèces doublement chargées $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_m$ et $\text{K}^+\text{K}^+(\text{KOH})_m$ sont observées.

La 'taille d'apparition' marquant le début de l'observation des espèces doublement chargées $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ est $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_{23}$ (voir encart supérieur sur la figure 8.2(a)). On retrouve cette même taille d'apparition $n_a = 23$ pour les agrégats $\text{K}^+\text{K}^+(\text{KOH})_n$ (encart supérieur du spectre (b) de la figure 8.2). Comme le montre la théorie pour les agrégats métalliques, il est envisageable que des espèces doublement chargées soient produites avec des tailles $n_a < 23$. Cependant, on rappelle que le spectromètre de masse ne permet d'identifier que des espèces dont la durée de vie est supérieure à l'intervalle séparant l'instant d'ionisation et la sortie des plaques d'accélération (cf figure 7.6), de l'ordre de quelques μs . Des particules avec une stabilité telle que leur durée de vie après l'ionisation est inférieure à ce temps caractéristique ne pourraient pas être observée dans le spectre de masse. Dans son article [106], Sattler *et al* a déterminé la taille d'apparition de nanocristaux ioniques de type $(\text{Na}_{n+2}\text{I}_n)^{++}$ à $n_a = 23$, ce qui correspond à la taille d'apparition que nous pouvons observer.

8.3 Fission des agrégats ioniques

8.3.1 Spectres expérimentaux de fission

La figure (8.3) illustre la fission d'un agrégat doublement chargé $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_{32}$. Le pic apparaissant sur la trace (a) contient toutes les particules dont la composition au moment t_1 de l'accélération initiale était $\text{K}^+(\text{KOH})_{16}$ et $\text{K}^+\text{K}^+(\text{KOH})_{32}$ (cf figure 7.6). Les différents pics de la trace (b) montrent l'analyse des différents produits de l'évaporation unimoléculaire de $\text{K}^+(\text{KOH})_{16}$ et de la fission de $\text{K}^+\text{K}^+(\text{KOH})_{32}$, tels qu'ils existaient à l'instant t_2 d'analyse par dispersion de masse, $37,9 \mu\text{s}$ plus tard sur cet exemple.

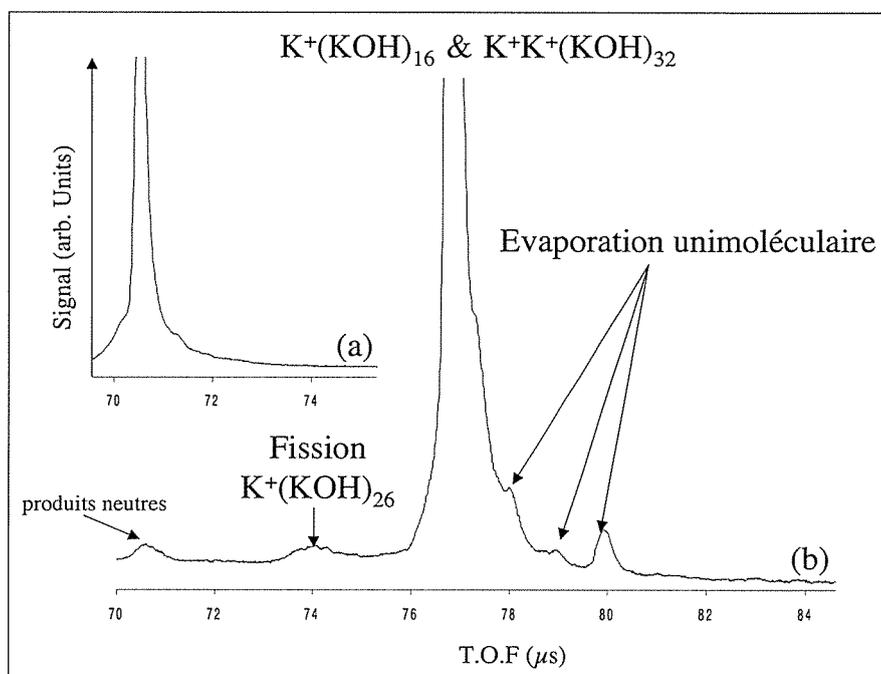
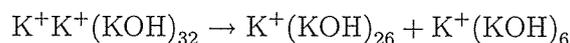


FIG. 8.3 – Spectre illustrant la fission de l'agrégat doublement chargé $\text{K}^+\text{K}^+(\text{KOH})_{32}$ et l'évaporation de l'agrégat $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{16}$.

Sur la figure (8.3), le produit ionique issu de la fission possède un rapport masse / charge inférieur à celui du parent. Il est donc moins décéléré que ce dernier au niveau des plaques de freinage et arrive ainsi plus tôt sur le détecteur. L'agrégat parent doublement chargé $\text{K}^+\text{K}^+(\text{KOH})_{32}$ fissionne selon la réaction :



Ces fragments sont identifiés comme dans le cas de l'évaporation unimoléculaire grâce à la méthode du frein ajustable (cf paragraphe 8.3.2).

Les pics observés à droite du parent sont représentatifs de l'évaporation unimoléculaire de l'agrégat simplement chargé $K^+(KOH)_{16}$. Les produits de l'évaporation de $K^+K^+(KOH)_{32}$ ne peuvent pas être mis en évidence sur ce spectre à cause du manque de résolution. Après identification des fragments ioniques dans de meilleures conditions de freinage, nous avons montré que l'espèce $K^+K^+(KOH)_{32}$ évapore suivant les trois canaux d'évaporation $(KOH)_2$, $(KOH)_3$ et $(KOH)_4$ (la présence du canal (KOH) étant envisageable dans le pied du parent)¹.

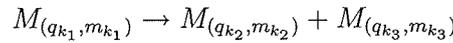
8.3.2 Identification des fragments chargés issus de la fission

D'après l'annexe (D), un agrégat chargé parent ou fragment $M_{(q_k, m_k)}$ se propage dans le second temps de vol à la vitesse v_k :

$$v_k = \left(v_i^2 - 2 \frac{q_k}{m_k} V_{frein} \right)^{1/2} \quad (8.6)$$

avec v_i la vitesse initiale du centre de masse avant la dispersion en masse appliquée au potentiel V_{frein} .

On s'intéresse ici à la fission se déroulant entre le temps t_1 d'accélération du paquet de masse et le temps t_2 auquel se fait la dispersion en masse, pour une espèce doublement chargée se séparant en deux fragments simplement chargés selon la réaction :



en prenant : $q_{k_2} = q_{k_3} = 1/2 q_{k_1} = e$ et $m_{k_3} + m_{k_2} = m_{k_1}$ avec $m_{k_3} < m_{k_2}$.

D'après l'expression (8.6), la vitesse dans le second temps de vol est d'autant plus grande que le rapport 'nombre de charges / masse' est petit. On trouve :

$$\frac{q_{k_2}}{m_{k_2}} < \frac{q_{k_1}}{m_{k_1}} < \frac{q_{k_3}}{m_{k_3}}$$

Ce qui signifie que, en ne considérant que les agrégats parents et fragments impliqués dans la fission :

- le fragment simplement chargé le plus gros arrive sur le détecteur avant le fragment simplement chargé le plus petit. Ce résultat est logiquement identique à l'ordre d'apparition temporel des fragments ioniques issus de l'évaporation unimoléculaire, présenté dans le chapitre (7).
- les parents doublement chargés (n'ayant pas fissionné entre t_1 et t_2) se retrouvent temporellement entre ces deux fragments simplement chargés.

C'est le comportement que nous observons sur le spectre de la figure (8.3). Le fragment simplement chargé $K^+(KOH)_{26}$ précède le pic des agrégats parents doublement chargés $K^+K^+(KOH)_{32}$. Le fragment simplement chargé $K^+(KOH)_6$, plus léger, arrive plus tard

¹On peut remarquer que le canal dimère et tétramère dominant comme dans le cas de l'évaporation unimoléculaire d'agrégats $Na^+(NaOH)_n$. Par contre, la présence de trimère n'avait jamais été observée. L'étude de l'évaporation unimoléculaire des espèces $K^+(KOH)_n$ n'a pas encore été réalisée systématiquement.

et ne peut être observé avec la fenêtre temporelle de la figure (8.3). Il devrait être possible de l'observer en appliquant une tension de frein plus basse, mais nous n'avons jamais réussi à le faire.

Pour identifier les fragments ioniques issus de la fission, on utilise la technique du 'frein ajustable' déjà présentée dans le paragraphe (7.3.1). Rappelons qu'un fragment ionique $B_{(q_b, m_b)}$ possède la même vitesse (donc le même temps d'arrivée) avec la décélération V_{frein}^{ref} que le parent $A_{(q_a, m_a)}$ avec la décélération V_{frein}^{test} si :

$$\frac{q_b V_{frein}^{ref}}{m_b} = \frac{q_a V_{frein}^{test}}{m_a}$$

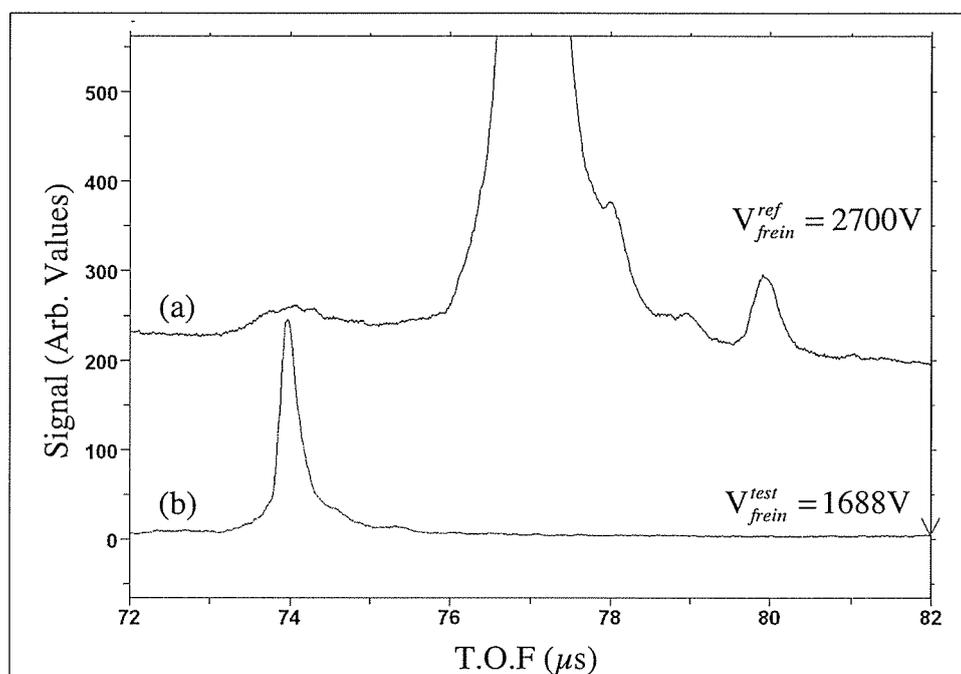


FIG. 8.4 – Pointé du fragment simplement chargé issu de la fission de l'agrégat parent doublement chargé $K^+K^+(KOH)_{32}$, par la technique du frein ajustable : le fragment $K^+(KOH)_{26}$ est identifié sur la trace de référence (a) grâce à la position du parent sur la trace (b).

Le spectre présenté sur la trace (a) de la figure (8.4) correspond à un frein V_{frein}^{ref} de 2700 V. Si on veut pointer le pic correspondant au fragment ionique $K^+(KOH)_{26}$ ($m_b = 1495$ uma et $q_b = e$) avec la position du parent $Na^+Na^+(NaOH)_{32}$ ($m_a = 1870$ uma et $q_a = 2e$), il faut donc appliquer un frein V_{frein}^{test} égal à :

$$V_{frein}^{test} = \frac{m_a}{2 m_b} V_{frein}^{ref} = 1688V$$

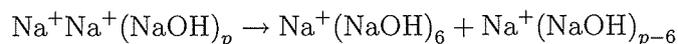
On notera que le pic du produit de fission $K^+(KOH)_{26}$ de la trace (a) est significativement plus large que celui du parent $Na^+Na^+(NaOH)_{32}$ de la trace (b). La technique du frein ajustable nous montre que ce pic ne peut pas contenir de produits de fission de type $K^+(KOH)_{25,27}$. Son élargissement est donc seulement la conséquence de la répulsion coulombienne entre les deux produits positivement chargés de la fission.

8.4 Résultats expérimentaux

8.4.1 Canal de fission

La fission des espèces doublement chargées $Na^+Na^+(NaOH)_p$ a été étudiée pour $p = 28$ à 60, avec p pair (cf figure 8.5) et pour quelques valeurs avec p impair. Nous avons tout d'abord choisi d'étudier la fission des agrégats doublement chargés pairs $Na^+Na^+(NaOH)_{2n}$ superposés aux agrégats simplement chargés pairs $Na^+(NaOH)_n$ car le signal cumulé de ces deux masses est abondant dans le spectre de masse : le paquet de masse est donc plus facile à sélectionner et à analyser par freinage.

Pour toutes les tailles $p = 28$ à 56, la fission se fait toujours en éjectant un fragment $(Na)^+(NaOH)_6$ et son complémentaire selon la réaction :

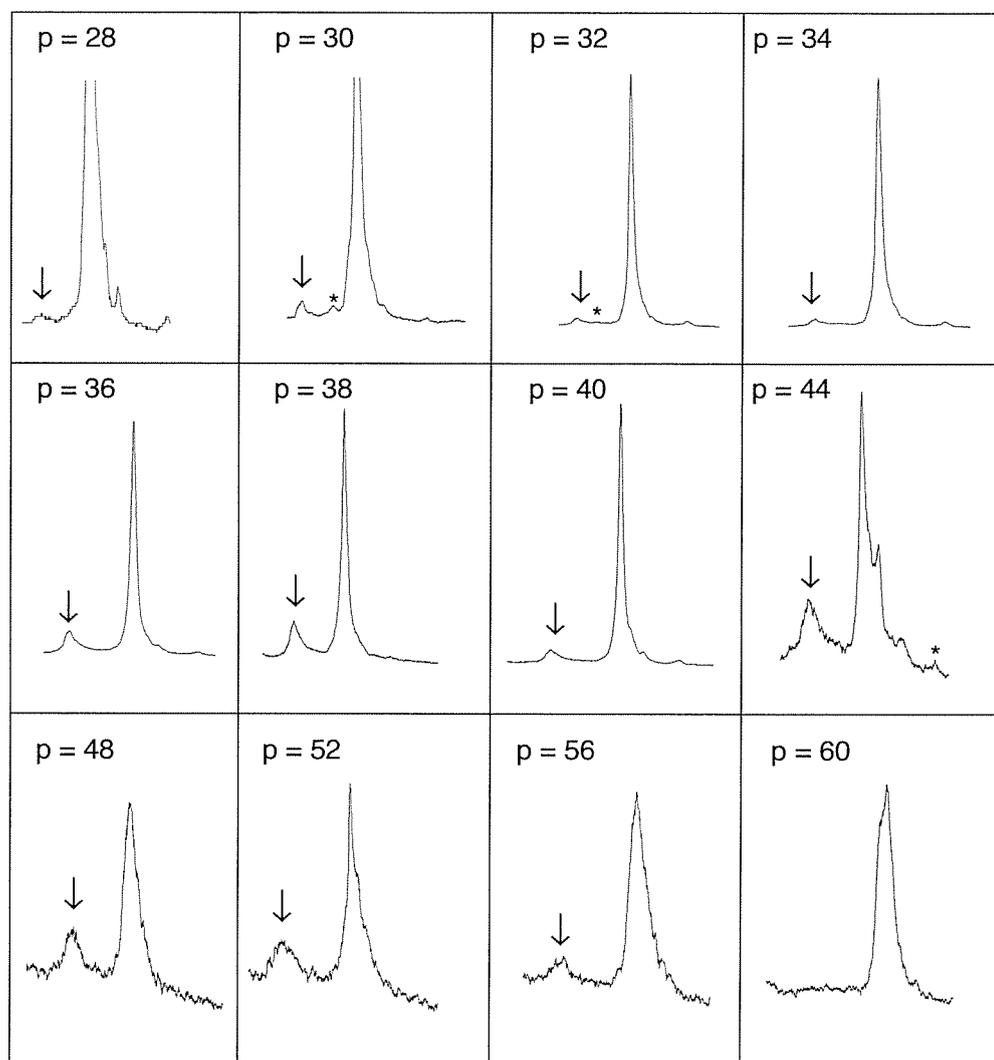


Le fragment $Na^+(NaOH)_{p-6}$ est celui que l'on mesure et que l'on observe sur le spectre 'parent freiné'². Son complémentaire $(Na)^+(NaOH)_6$ désignera le 'canal de fission'.

Le canal de fission $(Na)^+(NaOH)_6$ apparaît sur une large gamme de tailles pour lesquelles on a observé l'apparition du canal $(NaOH)_6$ neutre pour l'évaporation unimoléculaire. De plus, la taille $(Na)^+(NaOH)_6$ est particulièrement abondante dans les spectres de masses d'agrégats stoechiométriques $Na^+(NaOH)_n$, par évaporation des tailles supérieures.

On observe également qu'à partir de $p = 60$, la fission des agrégats ioniques n'est plus observée, avec les conditions expérimentales permettant l'obtention de la fission de la taille $p = 56$.

²Sur les spectres de la figure (8.5), les signaux sont normalisés sur la taille du pic parent contenant des espèces simplement et doublement chargées en proportions inconnues. Ainsi, on ne peut pas conclure que l'intensité absolue du fragment de fission observé augmente entre $p = 40$ et $p = 44$. C'est le signal dû aux agrégats parents simplement chargés $(Na)^+(NaOH)_{p/2}$ qui diminue.



* : neutres

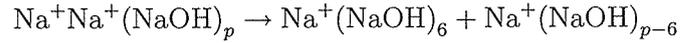
↓ : fission $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_p \rightarrow \text{Na}^+(\text{NaOH})_{p-6} + \text{Na}^+(\text{NaOH})_6$

FIG. 8.5 – Spectres illustrant la fission des agrégats de type $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ pour $p = 28 - 60$. En dessous de la taille $p = 28$, la fission est trop faible pour être observée, ce qui semble cohérent avec la taille critique d'apparition des doubles $p = 23$.

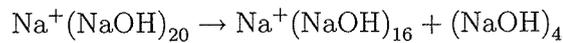
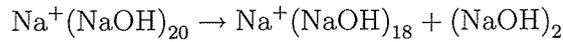
8.4.2 Compétition fission - évaporation

Si l'on s'intéresse de plus près au spectre de fission de la taille $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_{40}$ par exemple, il est possible de distinguer sur la figure (8.6) trois mécanismes qui se déroulent en parallèle :

1. sur les spectres (a) et (b), la fission des agrégats doublement chargés se fait selon la réaction :

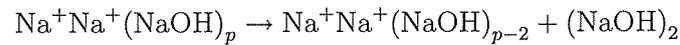


2. sur le spectre (a), on observe l'évaporation unimoléculaire des parents simplement chargés selon les réactions :

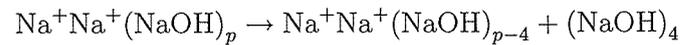


Il a été montré dans des conditions expérimentales sans agrégats doublement chargés que le canal (NaOH) n'était pas visible.

3. sur les spectres (a) et (b), on observe l'évaporation unimoléculaire des parents doublement chargés selon la réaction :



L'évaporation d'un tétramère se produit selon la réaction :



Le fragment $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_{36}$ ne peut être directement observé sur le spectre (a) car il coïncide temporellement avec le fragment ionique $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{18}$ issu de l'évaporation de l'agrégat parent $\text{Na}^+(\text{NaOH})_{20}$. L'évaporation de tétramère est en revanche distinguée sans ambiguïté sur la trace (b) de la figure (8.6).

Comme dans les études concernant la fission d'agrégats métalliques, il y a donc sur une certaine gamme de taille compétition entre l'évaporation et la fission des agrégats ioniques doublement chargés. Pour des tailles assez grandes de particules métalliques ($p > 60$), la fission disparaît au profit de l'évaporation. Nous ne pouvons malheureusement plus observer l'évaporation pour des tailles aussi grosses car le signal associé est de plus en plus faible quand on monte en taille et la résolution en masse devient limite : les fragments ne sont alors plus séparés du pic des agrégats parents. On peut toutefois supposer que l'évaporation existe pour les grandes tailles sans risque de se tromper. La comparaison avec la théorie est cependant plus complexe, notamment pour définir la hauteur de la barrière pour différents canaux par exemple.

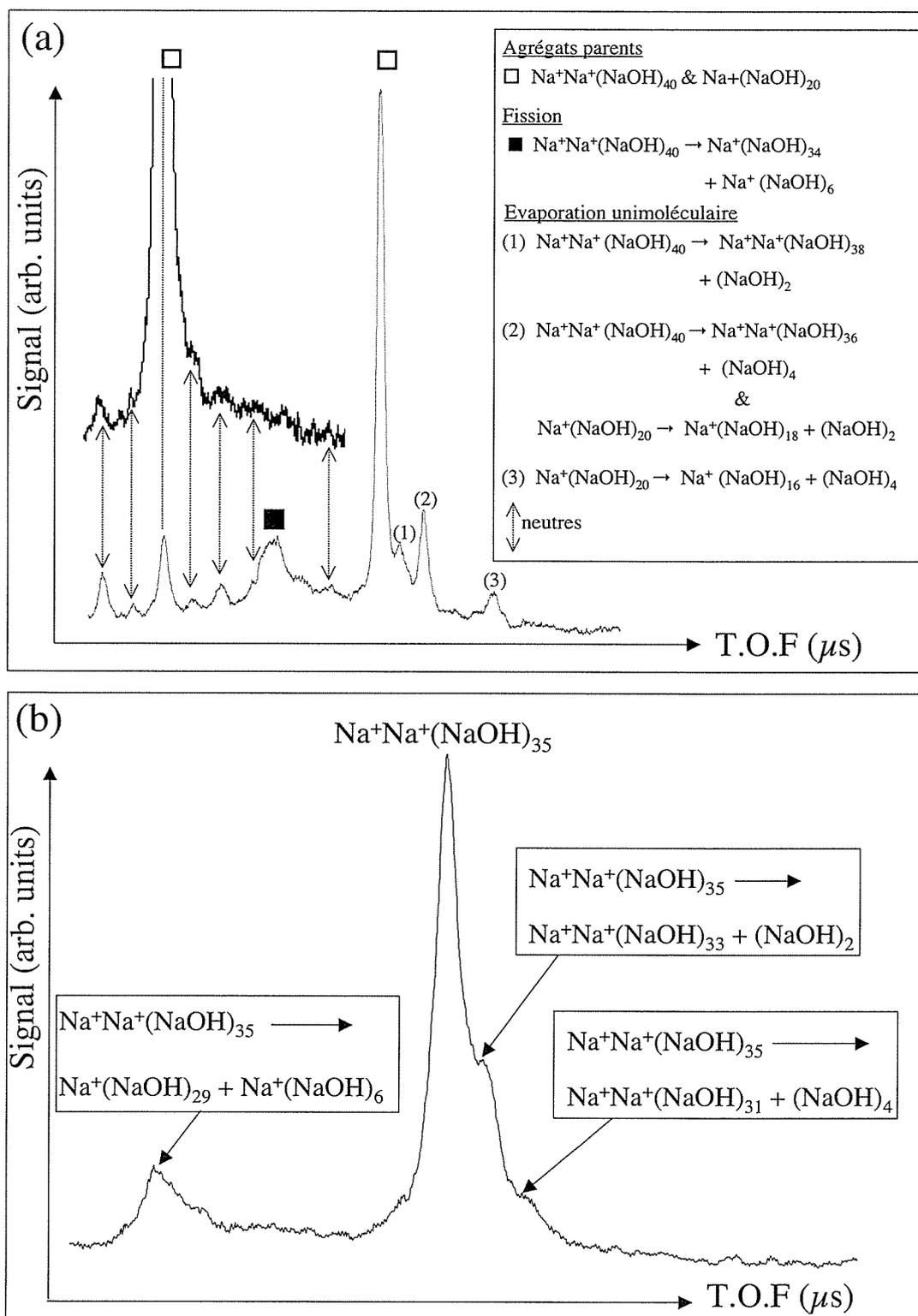
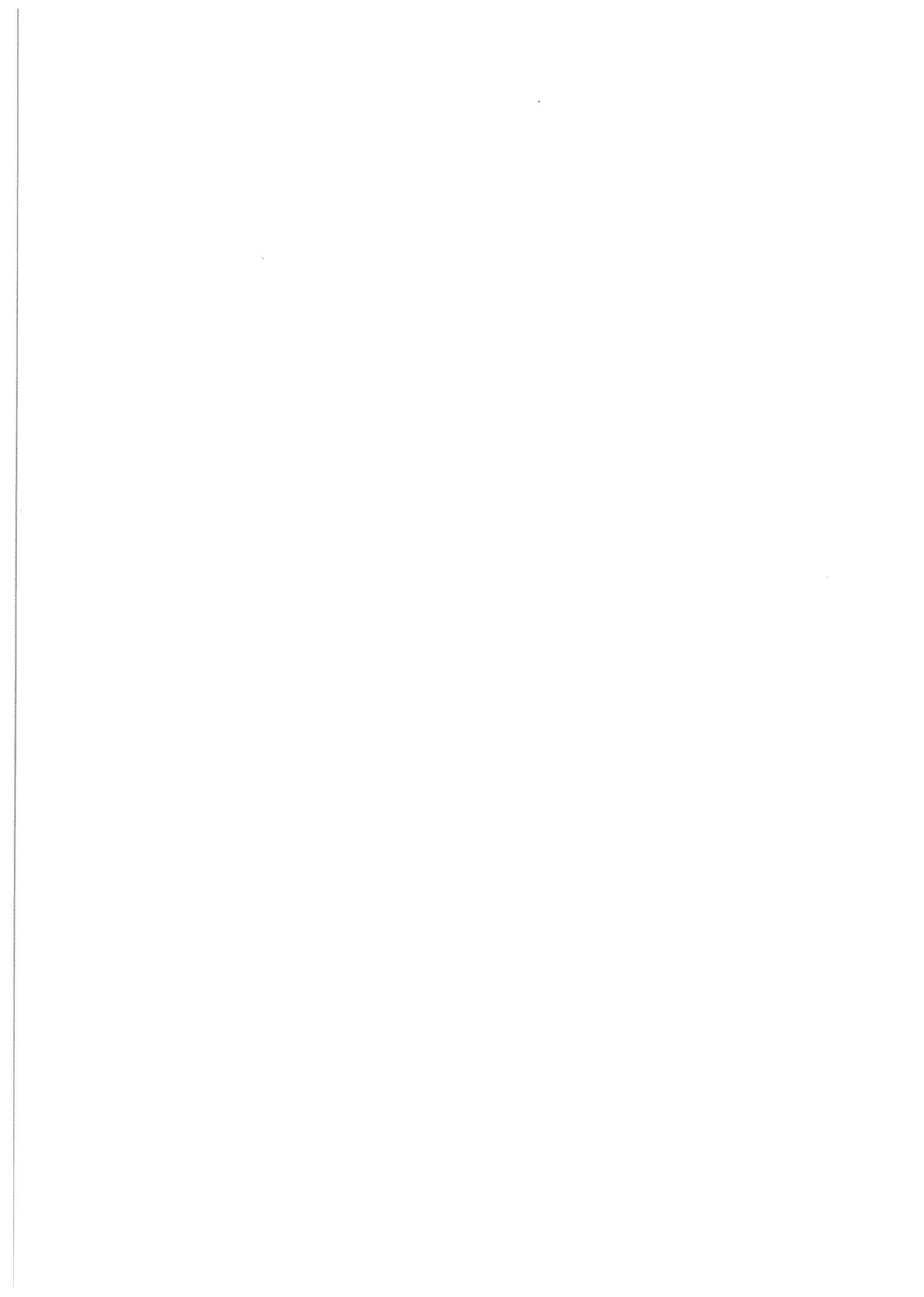


FIG. 8.6 – Spectre illustrant la fission et l'évaporation unimoléculaire des agrégats $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ avec $p = 40$ (a) et $p = 35$ (b) $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_{35}$

8.5 Conclusions

Des expériences menées, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- la taille d'apparition des différentes espèces ioniques formées se fait à une taille $p = 23$, ce qui correspond à celle où l'on commence à observer l'évaporation de $(\text{NaOH})_6$ (cf figure 7.9). En s'intéressant à la formation des fragments, il n'y a pas de différence fondamentale dans le fait de former un fragment $(\text{NaOH})_6$ ou $\text{Na}^+(\text{NaOH})_6$, avec seulement une liaison à casser un peu plus loin.
- la fission d'agrégats ioniques doublement chargés $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_n$ donne toujours un fragment ionique $\text{Na}^+(\text{NaOH})_6$. Cette caractéristique se retrouve également pour la fission d'espèces $\text{K}^+\text{K}^+(\text{KOH})_n$, $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOD})_n$ et $\text{K}^+\text{K}^+(\text{KOD})_n$, que nous avons étudié sur des gammes de tailles plus basses. Le fragment $(\text{NaOH})_6$ semble donc occuper une place particulière pour ces agrégats ioniques.
- sur une large gamme de taille, on observe la compétition entre l'évaporation et la fission des espèces doublement chargées. Les canaux d'évaporation observés sont similaires à ceux obtenus à partir de parents simplement chargés. La fission n'est plus observée pour des tailles $p > 60$: les deux charges sont vraisemblablement assez éloignées pour que leur répulsion coulombienne devient de moins en moins forte avec la taille et le phénomène de fission s'efface devant l'évaporation.



Conclusion générale

À travers le travail présenté dans ce mémoire, nous nous sommes principalement attachés à décrire les mécanismes de formation d'agrégats homogènes métalliques et hétérogènes. Nous avons caractérisé une production de ces agrégats suivant deux étapes qui sont celles de nucléation et de croissance. Les caractéristiques de ces deux processus ont été ensuite approfondis. Nous en traçons ici les grandes lignes.

Dans un premier temps, nous avons démontré l'existence de l'étape de nucléation permettant la formation d'un germe homogène ou hétérogène dans la source à condensation gazeuse. Grâce aux distributions de masse obtenues expérimentalement et à la lumière de la théorie classique de la nucléation, nous avons pu mettre en évidence le caractère localisé de la formation des germes homogènes et hétérogènes : les premiers se forment sur une courte distance à l'intérieur de la zone de refroidissement, tandis que les seconds sont vraisemblablement créés sur une surface non loin de la sortie du four.

L'efficacité de la production de ces germes a ensuite pu être mesurée expérimentalement. Le nombre de germes hétérogènes $(\text{NaOH})_2$ créés est piloté par l'injection d'eau dans la source. A la manière de l'ensemencement des nuages, qui permet de favoriser la formation de gouttelettes macroscopiques par l'introduction de fines particules dans la vapeur d'eau atmosphérique, il est possible avec notre dispositif expérimental de contrôler de manière très efficace le nombre d'agrégats hétérogènes obtenus en sortie de la source.

La production des agrégats homogènes est plus complexe à étudier. La théorie classique de la nucléation nous a montré que celle-ci était tributaire de la sursaturation S régnant à l'intérieur de la zone de refroidissement : plus S est grande, plus le nombre de germes homogènes (particules autorisée à passer en phase condensée) créés est important. Expérimentalement la sursaturation dans la zone de refroidissement est contrôlée par la concentration en vapeur de sodium à cet endroit. Les résultats expérimentaux et les prédictions de la C.N.T montrent une variation pseudo exponentielle de la quantité de germes homogènes créés en fonction de la concentration de la vapeur sursaturée.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés au processus intervenant après l'étape de nucléation : la phase de croissance. Elle intervient lors de la propagation des germes dans la vapeur de sodium présente dans la source. Des études expérimentales, combinées à une simulation Monte Carlo, ont permis de montrer que les caractéristiques de la croissance sont semblables pour les agrégats homogènes et hétérogènes. Pour que la croissance ait lieu, il est uniquement nécessaire de former un germe, quelle que soit sa nature. Les expériences ont mis en lumière un mode de croissance par accréation atomique qui s'amorce

sur la surface du germe. En fonction de la longueur de propagation dans la vapeur de sodium, de la concentration en vapeur de sodium et de la température du bain thermique notamment, celui-ci va coller plus ou moins d'atomes. Les tendances suivantes ont été observées expérimentalement et confirmées par la simulation Monte Carlo :

1. Les germes hétérogènes parcourent une plus grande distance que les germes homogènes dans la vapeur de sodium et collent donc plus d'atomes que leur homologues homogènes.
2. De manière assez intuitive, plus la concentration en vapeur de sodium est importante, plus grand est le nombre moyen d'atomes collés sur le germe. Ceci est vrai quand le refroidissement des agrégats par le gaz porteur est suffisant comme l'indique le point 3.
3. L'influence de la température du bain thermique a également été étudiée, permettant de contrôler la compétition entre l'évaporation et le collage d'atomes sur l'agrégat en phase de croissance : lorsque l'agrégat en formation est suffisamment refroidi, chaque collision est synonyme de collage et l'édifice est stabilisé. Ce n'est plus le cas lorsque le refroidissement devient insuffisant, car l'édifice n'a pas le temps de dissiper efficacement son énergie interne et il évapore avant de coller un nouvel atome. Dans ce cas, le collage d'un atome sur la particule est très rapidement suivi par une évaporation.

Pour étudier plus finement les processus de nucléation et de croissance, une modification de la source doit être envisagée. Les travaux réalisés ont mis en évidence l'existence d'une température optimale du bain thermique distincte pour les phases de nucléation et de croissance. Les processus de formation ne peuvent être compris de manière qualitative que si ces deux étapes sont séparées au sein du montage. Ceci suppose de distinguer la source des germes de nucléation de l'enceinte de croissance, ce qui est délicat à faire avec les germes homogènes. Une meilleure connaissance de la concentration en sodium à l'intérieur de la source pourrait grandement améliorer l'étude de la nucléation homogène à la lumière de la théorie classique de la nucléation. De plus, la connaissance de la concentration et des vitesses d'écoulement à l'intérieur de la source pourrait permettre une meilleure compréhension du processus de croissance. Il serait intéressant d'évaluer la concentration limite en sodium dans la source qui fait basculer les systèmes d'un mode de croissance par accréation (étudié dans ce travail) à un mode de croissance par coalescence (collage de grosses particules entre elles). Enfin, il serait intéressant d'évaluer le rôle de la nature chimique du germe sur les premières étapes de croissance, ce qui n'a pas été approfondi dans ce travail.

Cinquième partie

Annexes

Annexe A

Expression de la différence en potentiel chimique des phases gazeuses et condensée $\Delta\mu$

Le développement suivant s'appuie sur le cours de magistère des sciences de la matière de l'ENS Lyon. Par définition de μ , le potentiel chimique d'un atome en phase vapeur s'écrit :

$$\mu_{vap}(T, P) = \left(\frac{\partial G_{vap}}{\partial n_{vap}} \right)_{T, P}$$

Si on dérive le potentiel chimique selon la pression P du gaz, on obtient :

$$\left(\frac{\partial \mu_{vap}}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial n_{vap}} \left(\frac{\partial G_{vap}}{\partial P} \right)_{P, T} \right)_T$$

Avec $G = U - TS + PV$ et la relation du gaz parfait $PV = n_{vap}kT$ (n_{vap} étant le nombre de molécules en phase gazeuse) et en rappelant que l'énergie interne du gaz ne dépend que de la température, on obtient alors :

$$\left(\frac{\partial}{\partial n_{vap}} \left(\frac{\partial G_{vap}}{\partial P} \right)_{P, T} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial n_{vap}} V \right)_T = \frac{kT}{P}$$

On intègre alors $\left(\frac{\partial \mu_{vap}}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial n_{vap}} V \right)_T = \frac{kT}{P}$ entre les états (T, P) et (T, P_s) pour aboutir à la relation vérifiée par le potentiel chimique de la phase gazeuse :

$$\mu_{vap}(T, P) = \mu_{vap}(T, P_s) + kT \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)$$

avec P_s la pression de vapeur saturante de la vapeur à la température T . Lorsque la pression de la phase vapeur est égale à la pression saturante P_s , l'équilibre entre la phase vapeur et la

phase condensée se traduit par l'égalité de leur potentiel chimique $\mu_{cond}(T, P_s) = \mu_{vap}(T, P_s)$. Par suite, on peut écrire en considérant que μ_{cond} est quasi-indépendant de P :

$$\mu_{cond}(T) - \mu_{vap}(T, P) = \mu_{vap}(T, P_s) - \mu_{vap}(T, P)$$

Pour un système à la température T où le gaz possède la pression P , la différence de potentiel chimique entre les phases condensées et vapeur s'écrit :

$$\Delta\mu = \mu_{vap} - \mu_{cond} = kT \ln\left(\frac{P}{P_s}\right) \quad (\text{A.1})$$

Remarque : Les relations (A.1) et (3.13) permettent d'obtenir la relation de Kelvin :

$$kT \ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{2\sigma_S}{\rho r^*} \quad (\text{A.2})$$

On remarque tout de suite que le rayon critique r^* est d'autant plus faible que le rapport de sursaturation P/P_s est grand, ce qui montre que la nucléation sera d'autant plus facile que la saturation de la vapeur sera élevée.

Annexe B

Résolution analytique du système d'équations régissant l'évolution d'un système sans évaporation

Soit A_n la probabilité par seconde de coller un atome sur un agrégat de taille n , dépendante de la taille de cet agrégat (et indépendante du temps). On retrouve alors le système d'équations :

$$\begin{cases} \frac{dP_1(t)}{dt} = -A_1 P_1(t) \\ \vdots \\ \frac{dP_n(t)}{dt} = A_n P_{n-1}(t) - A_n P_n(t) \end{cases}$$

On peut également écrire ce système sous forme matricielle $Y' = TY$:

$$\begin{pmatrix} \frac{dP_1(t)}{dt} \\ \frac{dP_2(t)}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dP_n(t)}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -A_1 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ A_1 & -A_2 & \ddots & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & A_{n-1} & -A_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1(t) \\ P_2(t) \\ \vdots \\ P_n(t) \end{pmatrix}$$

La matrice T du système est donc triangulaire et ses valeurs propres λ_i sont ses termes diagonaux. On a donc pour $1 \leq k \leq n$:

$$\lambda_k = -A_k \tag{B.1}$$

On peut alors déterminer les vecteurs propres $(X_1(t), X_2(t), \dots, X_n(t))$ de cette matrice triangulaire en résolvant le système¹ :

$$(T - \lambda_k I) X_k = 0$$

¹Par la suite la dépendance en temps des vecteurs propres $X_k(t)$ et de leur coordonnées $x_k(t)$ ne sera plus notifiée pour des raisons évidentes de notation

avec les vecteurs propres sous la forme :

$$X_k = \begin{pmatrix} x_{k,1} \\ x_{k,2} \\ \vdots \\ x_{k,n} \end{pmatrix}$$

On peut par exemple déterminer X_1 :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ A_1 & A_2 - A_1 & \ddots & & \vdots \\ 0 & A_2 & A_3 - A_1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & A_{n-1} & A_n - A_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{1,1} \\ x_{1,2} \\ \vdots \\ \vdots \\ x_{1,n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

ce qui revient à résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} A_1 x_{1,1} + (A_2 - A_1) x_{1,2} = 0 \\ A_2 x_{1,2} + (A_3 - A_1) x_{1,3} = 0 \\ \vdots \\ A_{n-1} x_{1,n} + (A_n - A_1) x_{1,n} = 0 \end{cases}$$

En posant $x_{1,1} = 1$, on obtient alors le vecteur propre X_1 de la matrice triangulaire T :

$$X_1 = \begin{pmatrix} x_{1,1} = 1 \\ x_{1,2} = \frac{A_1}{A_2 - A_1} \\ x_{1,3} = \frac{A_1 A_2}{(A_2 - A_1)(A_3 - A_1)} \\ \vdots \\ x_{1,n} = \frac{A_1 A_2 \cdots A_{n-1}}{(A_2 - A_1)(A_3 - A_1) \cdots (A_n - A_1)} \end{pmatrix}$$

De même, pour $1 < k \leq n$, on trouve les vecteurs propres X_k qui peuvent s'écrire sous la forme :

$$X_k = \begin{pmatrix} x_{k,1} = 0 \\ \vdots \\ x_{k,k-1} = 0 \\ x_{k,k} = 1 \\ x_{k,k+1} = \frac{A_k}{(A_{k+1} - A_k)} \\ \vdots \\ x_{k,n} = \frac{A_k A_{k+1} \cdots A_{n-1}}{(A_{k+1} - A_k)(A_{k+2} - A_k) \cdots (A_n - A_k)} \end{pmatrix}$$

On a donc déterminé les vecteurs propres X_k pour $1 \leq k \leq n$:

– pour $0 < j < k$:

$$x_{k,j} = 0$$

- pour $j=k$:

$$x_{k,j} = 1$$

- pour $k+1 \leq j \leq n$:

$$x_{k,j} = \prod_{i=k}^{j-1} \frac{A_i}{(A_{i+1} - A_k)} \quad (\text{B.2})$$

On cherche donc à résoudre $Y' = TY$. Nous venons de voir que la matrice T est diagonalisable et nous avons déterminé les valeurs propres et vecteurs propres de cette matrice triangulaire. Il existe donc une matrice D diagonale (avec les valeurs propres λ_i de la matrice T sur sa diagonale) telle que $D = Q^{-1}TQ$, Q étant la matrice de passage inversible, ayant les vecteurs propres $X_i(t)$ pour colonnes. On définit les vecteurs V et V' tels que $V = Q^{-1}Y$ (équivalent à $Y = QV$) et $V' = Q^{-1}Y'$ (équivalent à $Y' = QV'$), ce qui nous donne :

$$\begin{aligned} Y' = TY &\Leftrightarrow QV' = TQV \\ &\Rightarrow V' = Q^{-1}TQV = DV \end{aligned}$$

Cette dernière équation revient à résoudre le système linéaire suivant :

$$\begin{cases} \dot{V}_1 = \lambda_1 V_1 \\ \dot{V}_2 = \lambda_2 V_2 \\ \vdots \\ \dot{V}_n = \lambda_n V_n \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_1 = \alpha_1 e^{\lambda_1 t} \\ V_2 = \alpha_2 e^{\lambda_2 t} \\ \vdots \\ V_n = \alpha_n e^{\lambda_n t} \end{cases}$$

or nous avons posé par définition que $Y = QV$ ce qui nous donne des solutions sous la forme :

$$Y(t) = \alpha_1 e^{\lambda_1 t} X_1 + \dots + \alpha_n e^{\lambda_n t} X_n \quad (\text{B.3})$$

Ce qui peut se réécrire d'après les équations (B.1, B.3) sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} P_1(t) \\ P_2(t) \\ \vdots \\ P_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{1,1} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & x_{2,2} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots & 0 \\ x_{1,n} & \dots & \dots & \dots & x_{n,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 e^{-A_1 t} \\ \alpha_2 e^{-A_2 t} \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_n e^{-A_n t} \end{pmatrix}$$

D'après B.2, on obtient le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} P_1(t) = \alpha_1 e^{-A_1 t} \\ P_2(t) = \alpha_1 e^{-A_1 t} \frac{A_1}{A_2 - A_1} + \alpha_2 e^{-A_2 t} \\ \vdots \\ \vdots \\ P_n(t) = \alpha_1 e^{-A_1 t} \frac{A_1 \dots A_{n-1}}{(A_2 - A_1) \dots (A_n - A_1)} + \dots + \alpha_{n-1} e^{-A_{n-1} t} \frac{A_{n-1}}{(A_n - A_{n-1})} + \alpha_n e^{-A_n t} \end{cases}$$

La formule générale nous donne donc :

$$P_n(t) = \sum_{i=1}^n \left[\alpha_i e^{-A_i t} \left(\prod_{j=i}^{n-1} \frac{A_j}{A_{j+1} - A_i} \right) \right] \quad (\text{B.4})$$

Les coefficients α_i sont obtenus à partir des conditions initiales du système, en posant $\alpha_1 = 1$ et $P_k = 0$ pour $2 \leq k \leq n$, les germes n'ayant collé aucun agrégat à l'instant $t=0$. On trouve alors l'expression suivante pour les coefficients α_i (pour $1 \leq i \leq n$) :

$$\alpha_i = \frac{\prod_{j=1}^{i-1} A_j}{\prod_{j=2}^i (A_j - A_1)}$$

En réinjectant l'expression des coefficients α_i dans l'équation B.4, on trouve l'expression donnée en référence (6.5) :

$$P_n(t) = \prod_{k=0}^{n-1} A_n \times \sum_{j=0}^{j=n} \frac{e^{-A_j \times t}}{\prod_{k=0, k \neq j}^{k=n} (A_k - A_j)}$$

Annexe C

Estimation de la concentration en sodium et de la vitesse du gaz porteur dans la zone de nucléation

C.1 Concentration en sodium dans la zone de nucléation

L'expérience montre qu'environ 3 grammes de sodium sont consommés en 6 heures dans la source quand on travaille à une température $T_{four} = 670$ K. Ceci correspond donc à un total $7,8 \cdot 10^{22}$ atomes de sodium qui sont sortis du four en 21600 secondes, soit un débit constant de $3,6 \cdot 10^{18}$ atomes par seconde en sortie de la source. L'expression de la vitesse quadratique moyenne v_r à la sortie du trou du four s'écrit à $T = 670$ K (cf référence [115]) :

$$\frac{1}{2} m v_r^2 = \frac{3}{2} kT$$

L'application numérique donne $v_r = 868$ m/s. Le flux d'atomes Θ dans le cylindre de refroidissement de section S (de diamètre 5 mm) s'écrit alors :

$$\Theta = S v_r [Na] = 3,6 \cdot 10^{18} \text{ atomes par seconde.}$$

On trouve $[Na] \approx 2,1 \cdot 10^{20}$ atomes / m³ en sortie du four. Ceci semble constituer une bonne approximation de la concentration en sodium à l'intérieur de la zone de condensation.

C.2 Vitesse du gaz porteur

Dans le paragraphe expérimental (1.3.2), nous avons négligé l'influence de la vitesse initiale v_0 des agrégats au moment de l'ionisation lors du calcul du temps de vol des agrégats. Ceci correspond à des temps de vol de la forme $a \sqrt{m} + b$. L'expérience montre pour les plus gros agrégats une légère déviation par rapport à cette loi. Nous allons montrer ici que

cette déviation peut s'interpréter parfaitement en prenant en compte la vitesse initiale v_0 que possèdent les agrégats au moment de leur ionisation. Nous en déduisons une estimation de cette vitesse initiale.

L'encart (a) de la figure (C.1) représente une distribution des agrégats homogènes Na_n et hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$ obtenue à flux laser faible, avec une injection d'eau dans la source et des températures $T_{\text{four}} = 670 \text{ K}$ et $T_{\text{zone froide}} = 150 \text{ K}$. Ces deux distributions de masses présentent des pics bien résolus et ce, sur une large gamme de taille. L'identification des masses se fait sans ambiguïté puisqu'on peut les compter une par une. Nous avons procédé à la calibration habituelle de type $t_n^{\text{cal}} = a\sqrt{n} + b$ pour les petites tailles d'agrégats homogènes avec laquelle nous obtenons calculons le temps d'arrivée de chaque taille n sur le détecteur. Parallèlement, nous avons mesuré le temps d'arrivée effectif t^{exp} sur le détecteur, qui correspond au sommet des pics de masse, de manière à mettre en évidence la forme de la déviation $t^{\text{exp}} - (a\sqrt{n} + b)$.

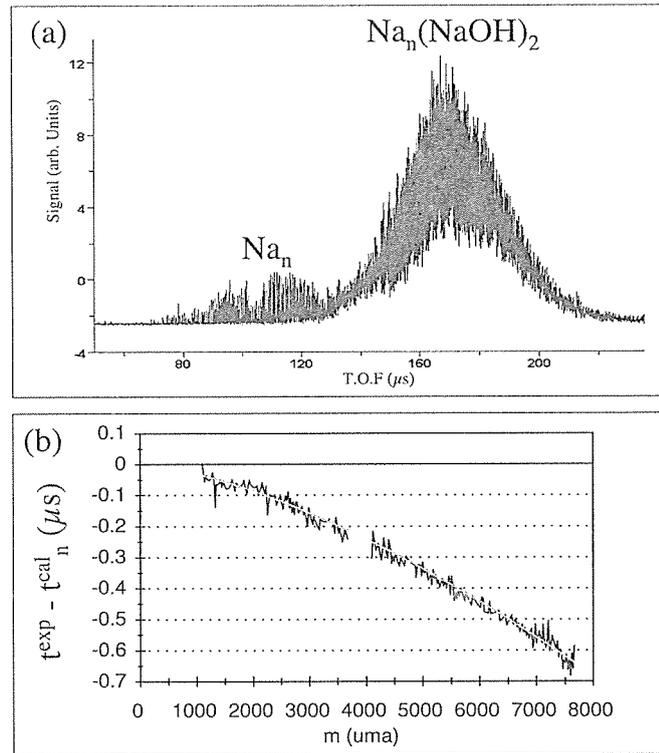


FIG. C.1 – L'encart (a) représente la distribution des agrégats homogènes Na_n et hétérogènes $\text{Na}_n(\text{NaOH})_2$. Sur le graphique (b) a été tracé la différence entre les temps effectifs t^{exp} et ceux calculés avec la loi en $a\sqrt{n} + b$, étalonné sur les petites tailles.

En faisant la différence entre le temps d'arrivée calculé et celui effectif, on obtient l'écart à la loi en $t_n = a\sqrt{n} + b$, étalonnée sur les petites tailles. Cet écart est tracé sur le graphique b de la figure (C.1). Nous constatons que les écarts restent très petits (0,5% pour les grosses

tailles). Toutefois, le petit écart constaté peut nous permettre de déterminer la vitesse initiale v_0 que possèdent les agrégats au moment de l'ionisation.

Nous nous proposons maintenant de reprendre le calcul du temps de vol en prenant en compte cette vitesse initiale v_0 des agrégats au moment de l'ionisation. Un agrégat¹ Na_n^+ de masse $n m$ est ionisé en un point où règne le potentiel $\frac{V_1+V_2}{2}$. La vitesse V en fin d'accélération peut être calculée par le théorème de l'énergie cinétique :

$$\frac{1}{2} n m v^2 - \frac{1}{2} n m v_0^2 = e \frac{V_1 + V_2}{2}$$

On pose $\alpha^2 = \frac{e (V_1+V_2)}{m}$, ce qui nous donne :

$$v^2 = v_0^2 + \frac{\alpha^2}{n} = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{n}} \right)^2 \left(1 + \frac{v_0^2 n}{\alpha^2} \right)$$

Au premier ordre, la vitesse v après accélération peut s'écrire :

$$v = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{n}} \right) \left(1 + \frac{v_0^2 n}{2 \alpha^2} \right)$$

Cette particule Na_n^+ atteint le détecteur distant de d après un temps de vol t_n égal à :

$$t_n = \frac{d \sqrt{n}}{\alpha} - \frac{d}{\alpha} \frac{v_0^2}{2 \alpha^2} n^{3/2} \quad (\text{C.1})$$

L'expression (C.1) peut se mettre sous la forme :

$$t_n = \frac{d}{\alpha} \sqrt{n} \left(1 - \frac{v_0^2}{2 \alpha^2} n \right) \quad (\text{C.2})$$

L'expression (C.2) permet de calculer le temps d'arrivée de l'agrégat M_n^+ sur le détecteur, quand on prend en compte l'effet dû à la vitesse initiale.

La différence de temps tracée sur le graphique (b) de la figure (C.1) peut donc être approchée la fonction $t_n - t_n^{cal} = t_n - a \sqrt{n} + b$, avec $a = \frac{d}{\alpha} = 10,5$ et $b = 1,154$ déterminés lors de la phase de calibration sur les petites tailles.

En s'appuyant sur l'expression (C.2), la courbe de la figure (C.1) peut être ajustée en prenant :

$$\frac{d}{\alpha} = 10,5 \text{ et } \frac{V_0^2}{2 \alpha^2} = 0,000104$$

Les tensions appliquées sur les deux premières plaques $V_1 = 7800 \text{ V}$ et $V_2 = 7400 \text{ V}$ nous permettent de calculer le coefficient α :

$$\alpha^2 = \frac{e (V_1 + V_2)}{m} = 250 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$$

¹On travaille ici en unité Na pour n donc les agrégats $\text{Na}^+(\text{NaOH})_2$ possèdent la taille $n + 3,478$ et on parlera de manière générique de particule Na_n^+ .

ce qui nous donne une vitesse au moment de l'ionisation :

$$v_0 = 1140 \text{ m.s}^{-1}$$

La bonne prise en compte de la loi $t^{exp}(n)$ par ce modèle permet de justifier que tous les agrégats possèdent effectivement la même vitesse initiale v_0 . Cette mesure donne la vitesse longitudinale de tous les agrégats neutres M_n quelques centimètres après la sortie de la source. Cette vitesse est constante quelle que soit leur taille n , ce qui semble indiquer qu'ils ont pris la vitesse d'entraînement de l'hélium.

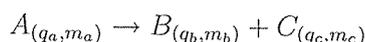
La mesure de la vitesse du gaz porteur à l'intérieur de la zone froide pourrait se faire grâce à la pression en hélium à l'intérieur de la source. Cette pression ne peut être calculée facilement en raisons de la géométrie de notre source et aucun point de mesure ne peut être envisagé à ce niveau sans une modification importante de cette dernière. Comme le diamètre du trou de sortie de la source est inférieur au diamètre du tube de condensation, la vitesse de l'hélium à l'intérieur de la zone de condensation est clairement inférieure à celle de 1000 m/s estimée en sortie. Nous l'estimons donc à quelques centaines de mètres par secondes. Le lien entre v et v_0 ne peut pas se faire par la simple conservation du flux, comme si le fluide était incompressible. Pour un fluide incompressible, on aurait :

$$v = v_0 \times \frac{\text{diamètre du trou}}{\text{diamètre intérieur du cylindre}} \approx 400 \text{ m.s}^{-1}$$

Annexe D

Calcul du temps de vol pour l'évaporation unimoléculaire

On considère le mécanisme d'évaporation unimoléculaire suivant :



avec $m_{a,b,c}$ et $q_{a,b,c}$ les masses et charges respectives associées aux agrégats appelés 'parents' A et aux fragments B et C.

Soit V_{init} le potentiel initial des agrégats parents. Après accélération et avant le freinage, les agrégats parents et leur fragments se déplacent dans le premier temps de vol à la vitesse v_i du centre de masse. On peut déterminer cette vitesse par le théorème de l'énergie cinétique qui, en négligeant la vitesse initiale des particules s'écrit :

$$\frac{1}{2} m_a (v_i)^2 = q_a V_{init}$$

ce qui donne :

$$v_i = \left(2 \frac{q_a}{m_a} V_{init} \right)^{1/2} \quad (D.1)$$

Les agrégats parents et leur fragments arrivent au temps $t_2 = \frac{d_1}{v_i}$ sur les plaques de freinage (cf figure D.1). Ils sont alors dispersés en vitesse.

Les fragments $B_{(q_b, m_b)}$ se propagent dans le second temps de vol à la vitesse¹ :

$$\frac{1}{2} m_b (v_b^2 - v_i^2) = -q_b V_{frein} \quad (D.2)$$

soit d'après l'expression (D.1) de v_i :

$$v_b = \left(2 \frac{q_a}{m_a} V_{init} - \frac{q_b}{m_b} V_{frein} \right)^{1/2}$$

¹On désigne conventionnellement tous les potentiels par leur valeur absolue

180 ANNEXE D. CALCUL DU TEMPS DE VOL POUR L'ÉVAPORATION UNIMOLÉCULAIRE

De même, les agrégats parents $A_{(q_a, m_a)}$ se propagent dans le second temps de vol à la vitesse :

$$v_a = \left(2 \frac{q_a}{m_a} (V_{init} - V_{frein}) \right)^{1/2}$$

La différence entre leurs temps de vol acquise dans la seconde partie de longueur d_2 du spectromètre s'écrit alors :

$$t_a - t_b = d_2 \left[\left(2 \frac{q_a}{m_a} (V_{init} - V_{frein}) \right)^{-1/2} - \left(2 \frac{q_a}{m_a} V_{init} - \frac{q_b}{m_b} V_{frein} \right)^{-1/2} \right]$$

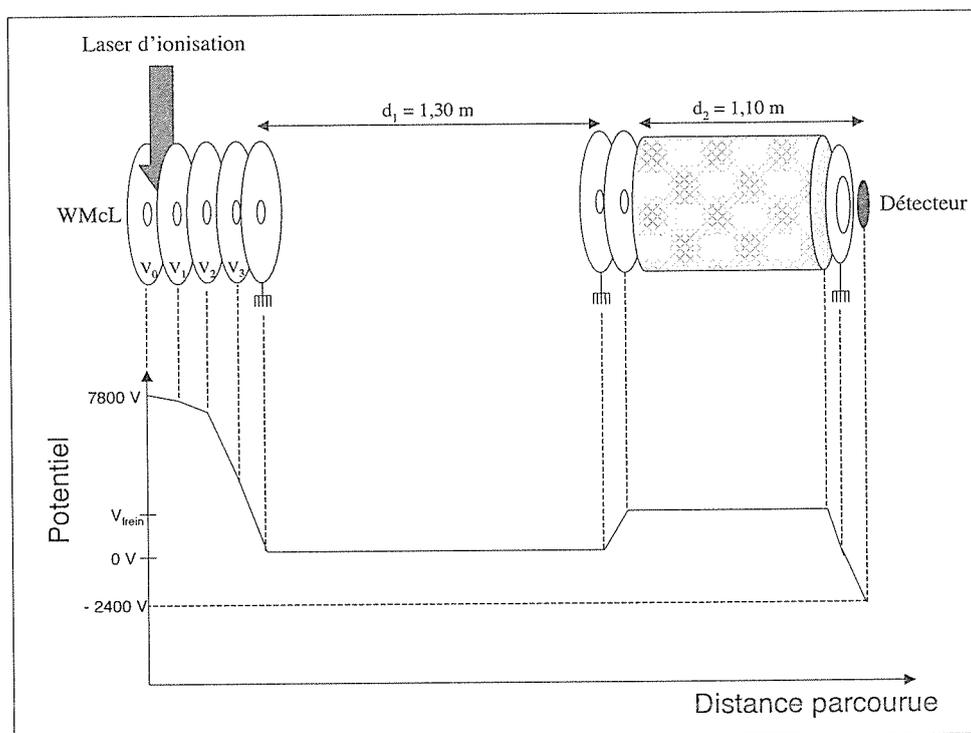
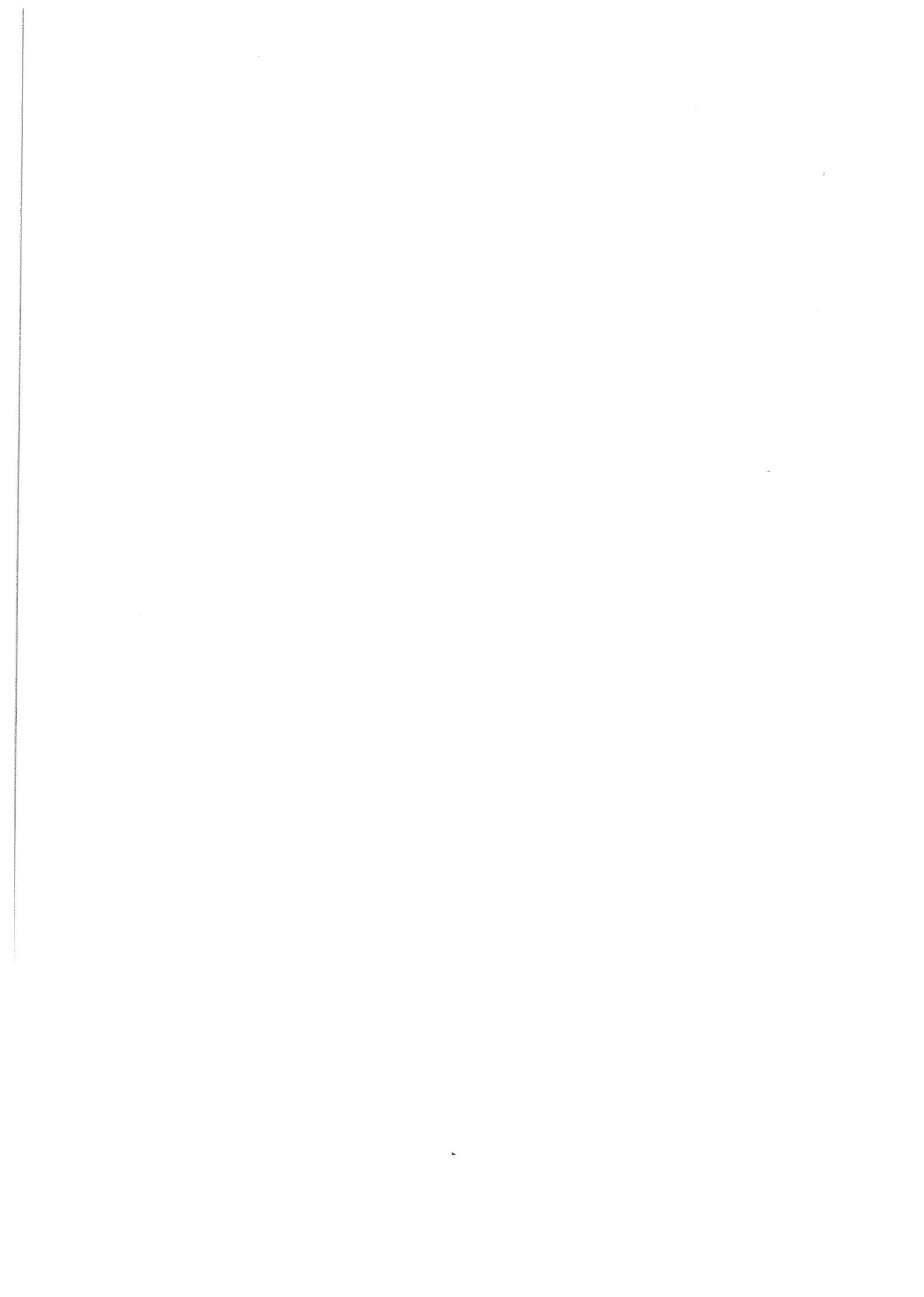


FIG. D.1 -- Schématisation des potentiels vus par les agrégats dans le spectromètre de masse en configuration 'double temps de vol'.



Bibliographie

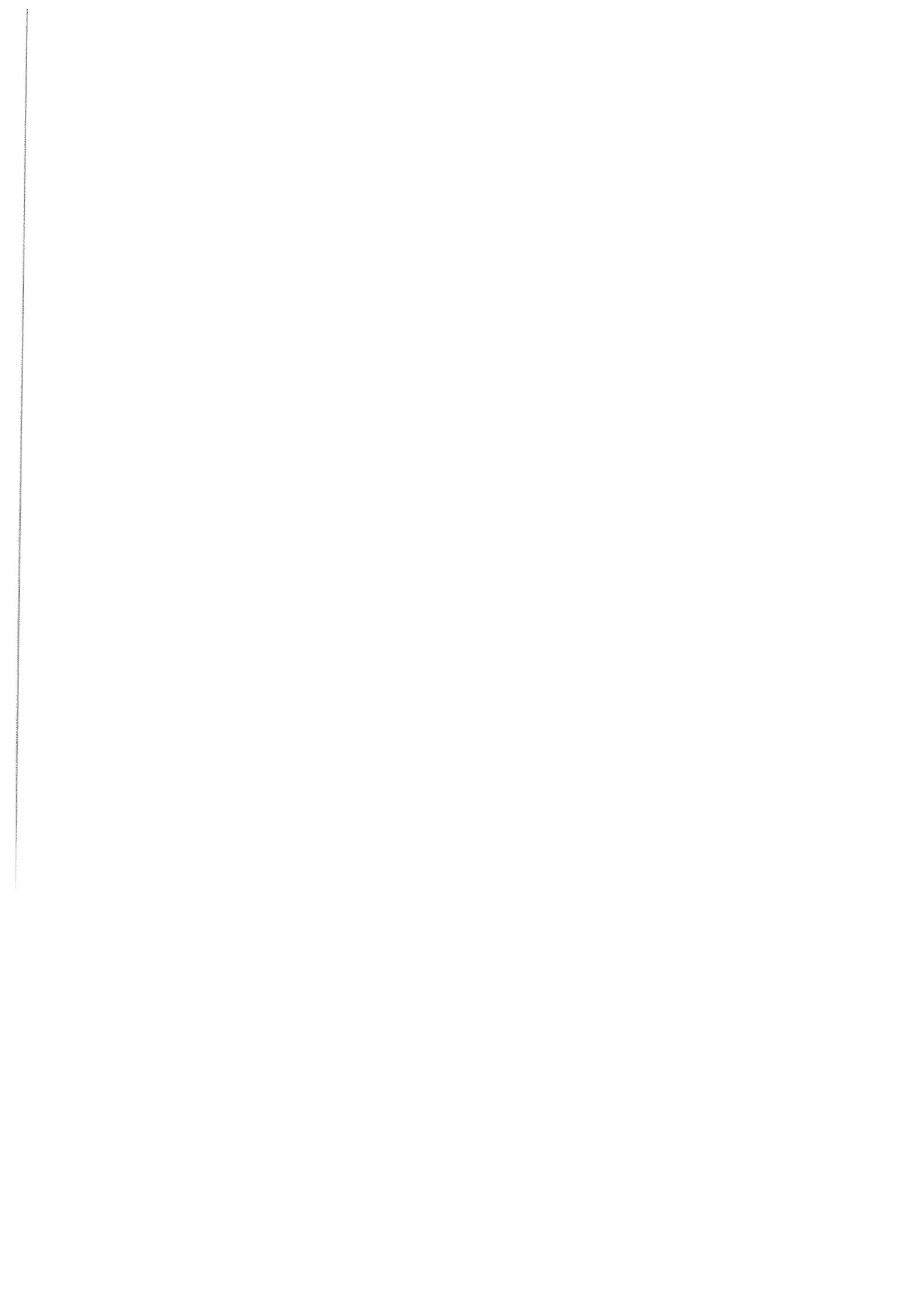
- [1] K. Sattler, J. Mühlbach, and E. Recknagel. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :821, 1980.
- [2] W. Schulze, B. Winter, and I. Goldenfeld. *Phys. Rev. B*, 38 :2937, 1988.
- [3] T.P. Martin. *J. Chem. Phys.*, 83 :78, 1985.
- [4] M.Y. Chou M.L. Cohen W.A. de Heer, W.D. Knight. *Solid State Physics*, 40 :27, 1987.
- [5] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pflaum, and J. Weiner. *J. Chem. Phys.*, 101 :6992, 1994.
- [6] F. Spiegelmann and D. Pavolini. *J. Chem. Phys.*, 89 :4954, 1988.
- [7] C. Bréchnignac, H. Busch, Ph. Cahuzac, and J. Leygnier. *Z. Phys. D*, 12 :199, 1989.
- [8] V. Bonacic-Koutecky, J. Gauss, M.F. Guest, L. Cespiva, and J. Koutecky. *Chem. Phys. Lett.*, 206 :528, 1993.
- [9] Paul. J. Ziemann and Jr. A.W. Castleman. *J. Chem. Phys.*, 94 :718, 1991.
- [10] R. Pflaum, K. Sattler, and E. Recknagel. *Phys. Rev. B*, 33 :1522, 1986.
- [11] Y.J Twu, C.W.S. Conover, Y.A. Yang, and L.A. Bloomfield. *Phys. Rev. B*, 42 :5306, 1990.
- [12] R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, and M. Broyer. *J. Chem. Phys.*, 104 :110, 1996.
- [13] C. Brechnignac, P. Cahuzac, F. Calvo, G. Durand, P. Feiden, and J. Leygnier. *Chem. Phys. Lett.*, 405 :26, 2005.
- [14] P. Feiden, H.-P. Cheng, J. Leygnier, Ph. Cahuzac, and C. Bréchnignac. *Chem. Phys. Lett.*, 425 :283–288, 2006.
- [15] Z. Levin and E. Ganor. *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*. S. Guerzoni and R. Chester (Eds.), 1996.
- [16] D. Rosenfeld and R. Nirel. *J. Appl. Meteorol.*, 35 :1502–1509, 1996.
- [17] D. Rosenfeld, Y. Rudich, and R. Lahav. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 98 :5975–5980, 2001.
- [18] P.J. DeMott, K. Sassen, M.R. Poellot, D. Baumgardner, D.C. Rogers, S.D. Brooks, A.J. Prenni, and S.M. Freidenweis. *Geophys. Resea. Lett.*, 30 :1732, 2003.
- [19] N.M. Mahowald and L.M. Kiehl. *Geophys. Resea. Lett.*, 30 :1475, 2003.
- [20] W.A. De Heer. *Review of Modern Physics*, 65 :611–675, 1993.

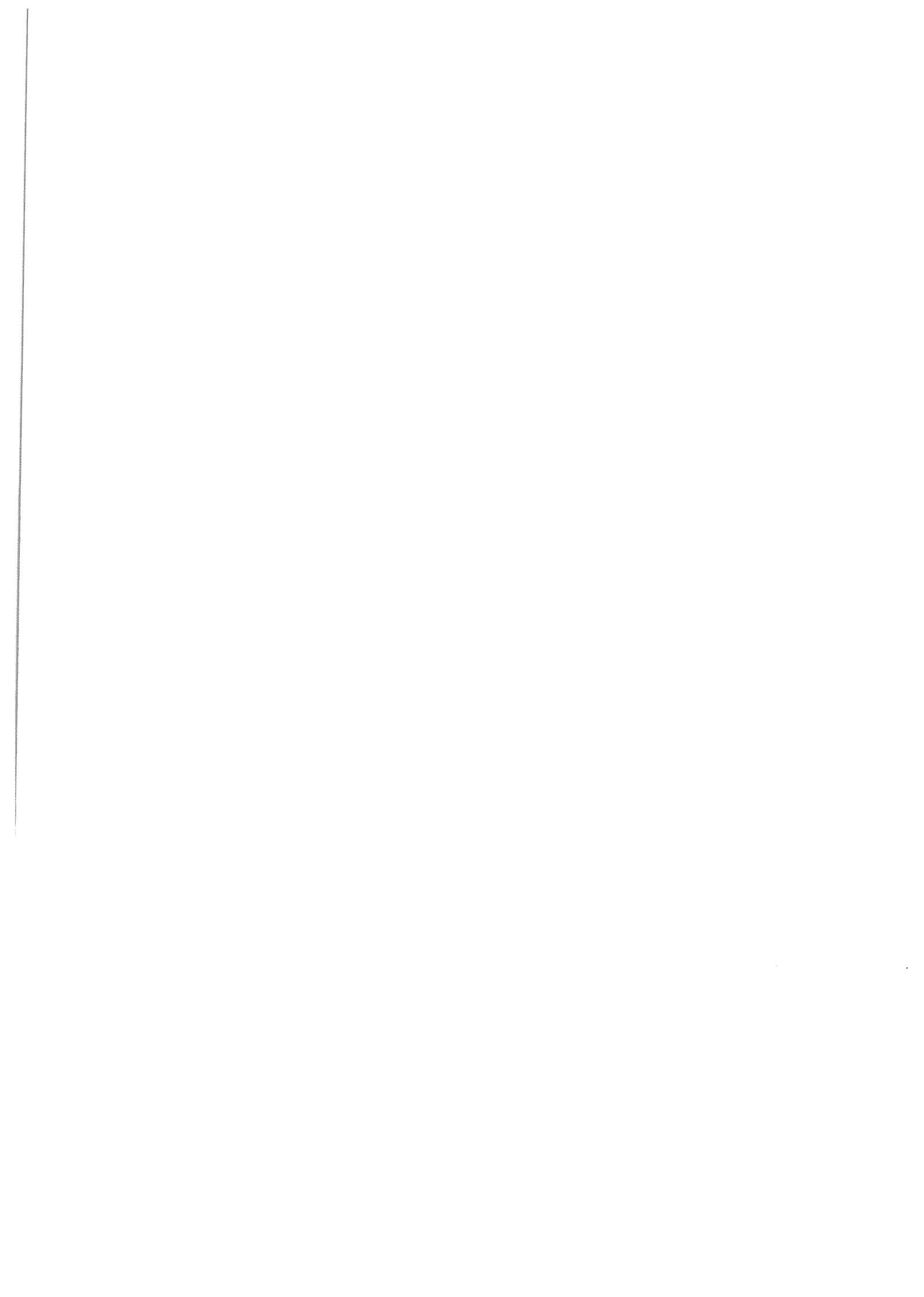
- [21] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann. *Thermochemical properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag, 1991.
- [22] M.M. Kappes, M. Schär, P. Radi, and E. Schumacher. *J. Chem. Phys.*, 84 :1863, 1986.
- [23] W.A. Saunders, K. Clemenger, W.A. de Heer, and W.D. Knight. *Phys. Rev. B*, 32 :1366, 1985.
- [24] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, and J. Leygnier. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :1368, 1989.
- [25] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Ph. Roux, J. Leygnier, and A. Sarfati. *J. Phys. II France*, 2 :971, 1992.
- [26] K. Selby, V. Kreslin, J. Masui, M. Vollmer, W.A. de Heer, A. Scheidermann, and W.D. Knight. *Phys. Rev. B*, 43 :4565, 1991.
- [27] K.I. Peterson, P.D. Dao, R.W. Farley, and A.W. Castleman. *J. Chem. Phys.*, 80 :1780, 1984.
- [28] M.L. Homer, J.L. Persson, E.C. Honea, and R.L. Whetten. *Z. Phys. D*, 22 :441, 1991.
- [29] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, and M.L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, 52 :2141, 1984.
- [30] M. L. Cohen and W. D. Knight. *Physics Today*, page 42, 1990.
- [31] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, and J.Ph. Roux. *J. Chem. Phys.*, 87 :229, 1987.
- [32] W.C. Willey and I. H. McLaren. *Rev. Sci. Ins.*, 26 :1150–1157, 1955.
- [33] S. Ritter. *Sci. Technol.*, 82 :72, 2004.
- [34] W.A. de Herr and W.D. Knight. *Solid State Physics*. H. Ehrenreich, D. Turnbull (Eds.), 1987.
- [35] T.P. Martin, T. Bergmann, and N. Malinowski. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 :2489, 1990.
- [36] M. Bertolus, V Brenner, and P. Millié. *Eur. Phys. J. D.*, 11 :387, 2000.
- [37] R. Düren, U. Lakschewitz, S. Milosevic, and H-J Waldapfel. *Chem. Phys.*, 140 :199, 1990.
- [38] C. H. Muller III, K. Schofield, and M. Steinberg. *J. Chem. Phys.*, 72 :6620, 1980.
- [39] R. Barnett and U. Landmann. *J. Phys. Chem.*, 100 :13950, 1996.
- [40] U. Buck and C. Steinbach. *Phys. Chem. A.*, 102 :7333, 1998.
- [41] D.L. Doering, S. Semancik, and T.E. Madey. *Surf. Sci.*, 133 :49, 1983.
- [42] I. V. Markov. *Crystal Growth For Beginners*, volume 1. World Scientific, 2003.
- [43] F. F. Abraham. *Homogeneous Nucleation Theory; The pretransition theory of Vapor Condensation*. Academic press, NY, 1974.
- [44] A.G. Walton. *Nucleation in liquids and solutions*. A.C. Zettlemoyer, Nucleation, Marcel Dekker, 1969.

- [45] B. Lewis and J.C. Anderson. *Nucleation and Growth of Thin Films*. Academic press, NY, 1978.
- [46] T. A. Ring. *Adv. Coll. Int. Science*, 91 :473–499, 2001.
- [47] J. E. McDonald. *Am. J. Phys.*, 30 :870–877, 1962.
- [48] J. E. McDonald. *Am. J. Phys.*, 31 :31–41, 1963.
- [49] R. Becker and W. Döring. *Ann. Phys.*, 24 :719–752, 1935.
- [50] J. Frenkel. *Kinetic Theory of liquids*. Oxford University Press, London, 1946.
- [51] J. Zeldovitch. *J. Exp. Theor. Phys. (Russ.)*, 12 :525–528, 1942.
- [52] J. W. Gibbs. *The Scientific Papers of J. William Gibbs*, volume 1. Dover, NY, 1961.
- [53] J-P Perez and A-M Romulus. *Thermodynamique : Fondements et applications*. Dunod, 2001.
- [54] J.L. Katz, H. Saltzburg, and H. Reiss. *J. Colloid Interface Sci.*, 21 :560–568, 1966.
- [55] G. Lang. *Handbook of Chemistry and Physics, 70TH Edition*. CRC Press, 1989.
- [56] R. Radhakrishnan and B. L. Trout. *J. Chem. Phys.*, 117 :1786–1796, 2002.
- [57] W. K. Kegel. *J. Chem. Phys.*, 102 :1094, 1995.
- [58] H. Hettema and J. S. McFeater. *J. Chem. Phys.*, 105 :2816, 1996.
- [59] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kebaïli, J. Leygnier, and A. Sarfati. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :26, 1992.
- [60] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, and J. Leygnier. *Chem. Phys. Lett.*, 189 :28, 1992.
- [61] T.P. Martin, T. Bergmann, H. Gölich, and T. Lange. *Chem. Phys. Lett.*, 172 :209, 1990.
- [62] M. Volmer and A. Webber. *Z. Phys. Chem.*, 119 :227, 1926.
- [63] L. Farkas. *Z. Phys. Chem.*, page 236, 1927.
- [64] D. Kashchiev. *Surf. Sci.*, 14 :209, 1969.
- [65] H. L. Jaeger, E. J. Willson, P. G. Hill, and K. C. Russell. *J. Chem. Phys.*, 51 :5380, 1969.
- [66] J. Lothe and G. M. Pound. *Adv. Phys.*, 36 :2080, 1962.
- [67] H. Flood and M. Volmer. *Z. Phys. Chem.*, 170 :273, 1934.
- [68] H. G. Hertz. *Z. Elektrochem.*, 60 :1196, 1956.
- [69] J. L. Katz. *J. Chem. Phys.*, 52 :4733, 1970.
- [70] P. P. Wegener and A. A. Pouring. *Phys. Fluids*, 7 :352, 1964.
- [71] K. M. Duff and P. G. Hill. *Proceedings of the 1966 Heat Transfert and Fluid Mechanics Institute*. Standford Univ. Press, 1966.
- [72] H. Lihavainen, Y. Viisanen, and M. Kulmala. *J. Chem. Phys.*, 114 :10031, 2001.
- [73] M. V. Smoluchowski. *Phys. Z.*, 17 :557, 1916.

- [74] R. Jullien. *New J. Chem*, 14 :239, 1990.
- [75] M. Villarica, M.J. Casey, J. Goodisman, and J. Chaiken. *J. Chem. Phys.*, 98 :4610, 1993.
- [76] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, J. Leygnier, and J. Weiner. *J. Chem. Phys.*, 90 :1492, 1989.
- [77] L. S. Kassel. *J. Phys. Chem.*, 32 :225, 1928.
- [78] V. Weisskopf. *Phys. Rev.*, 52 :295, 1937.
- [79] F. Chirof, S. Zamith, P. Labastie, and J.-M. L'Hermite. *Rev. Sci. Instr.*, 77, 2006.
- [80] T.P. Martin. *Phys. Rep.*, 95 :167, 1983.
- [81] V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, and J. Koutecky. *Chem. Phys.*, 210 :313, 1996.
- [82] G. Durand, J. Giraud-Girard, D. Maynaud, F. Spiegelmann, and F. Calvo. *J. Chem. Phys.*, 110 :7871, 1999.
- [83] E.C. Honea, M.L. Homer, and R.L. Whetten. *Phys. Rev. B*, 47 :7480, 1993.
- [84] A. Aguado, A. Ayuela, J.M. Lopez, and J.A. Alonso. *Phys. Rev. B*, 56 :15353, 1997.
- [85] G. Rajagopal, R.N. Barnett, and U. Landman. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :727, 1991.
- [86] P. Labastie, J.-M. L'Hermite, P. Poncharal, and M. Sence. *J. Chem. Phys.*, 103 :6362, 1995.
- [87] N. Haketa, K. Yokoyama, H. Tanaka, and H. Kudo. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 577 :55, 2002.
- [88] J. Luo, U. Landman, and J. Jortner. *J. Phys. Chem. B*, 106 :10089, 2002.
- [89] F. Calvo and P. Labastie. *J. Phys. Chem. B*, 102 :2051, 1998.
- [90] J.P.K. Doye and D.J. Wales. *J. Chem. Phys.*, 111 :11070, 1999.
- [91] R.R. Hudgins, Ph. Dugourd, J.M. Tenenbaum, and M.F. Jarrold. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :4213, 1997.
- [92] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, and J. Leygnier. *J. Chem. Phys.*, 99 :6848, 1993.
- [93] H.G. Limberger and T.P. Martin. *J. Chem. Phys.*, 90 :2979, 1989.
- [94] F. Finocchi, C. Noguera, and F. Carlier. *Phys. Rev. B*, 53 :4989, 1996.
- [95] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, P. Garnier, and M. de Frutos. *Z. Phys. D*, 42 :303, 1997.
- [96] H. Tanaka and K. Yokoyama. *J. Chem. Phys.*, 113 :1821, 2000.
- [97] C. Bobbert and C.P. Schulz. *Eur. Phys. J. D*, 16 :95, 2001.
- [98] U. Buck and C. Steinbach. *J. Phys. Chem.*, 102 :7333, 1998.
- [99] C. Brechnignac, P. Cahuzac, B. Concina, J. Leygnier, B. Villard, P. Parneix, and P. Brechnignac. *Chem. Phys. Lett.*, 335 :34, 2001.
- [100] C. E. Klots. *J. Chem. Phys.*, 83 :5854, 1985.

- [101] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, N. Kebaïli, and J. Leygnier. *J. Chem. Phys.*, 112 :10197, 2000.
- [102] J. Diefenbach and T.P. Martin. *J. Chem. Phys.*, 83 :4585, 1985.
- [103] N.G. Phillips, C.W.S. Conover, and L.A. Bloomfield. *J. Chem. Phys.*, 94 :4980, 1991.
- [104] J.P.K. Doye and D.J. Wales. *Phys. Rev. B*, 59 :2292, 1999.
- [105] C. Yannouleas, U. Landmann, C. Brechignac, P. Cahuzac, B. Concina, and J. Leygnier. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :173403, 2002.
- [106] K. Sattler, J. Mühlbach, O. Echt, P. Pfau, and E. Recknagel. *Phys. Rev. Lett.*, 47 :160, 1981.
- [107] Lord Rayleigh. *Philos. Mag.*, 14 :184, 1882.
- [108] W.A. Saunders. *Phys. Rev. A*, 46 :7028, 1992.
- [109] C. Brechignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, R.N. Barnett, and U. Landman. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :1636, 1994.
- [110] F. Chandezon, S. Tomita, D. Cormier, P. Grübling, C. Guet, H. Lebiurs, A. Pesnelle, and B.A. Huber. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :153402, 2001.
- [111] D. Duft, T. Achtzehn, R. Müller, B. A. Huber, and T. Leisner. *Nature*, 421 :128, 2003.
- [112] U. Naher, S. Björnholm, S. Frauendorf, F. Garcias, and C. Guet. *Phys. Rep.*, 285 :245–320, 1997.
- [113] S. Krückeberg, G. Dietrich, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, C. Walther, and J. Ziegler. *Eur. Phys. J. D*, 9 :145, 1999.
- [114] F. Carlier. *thèse : Excitations électroniques dans les agrégats d'alcalins et Stabilité vis à vis de cette excitation.* 1991.
- [115] L. Couture and R. Zitoun. *Physique statistique.* Ellipses, 1992.
- [116]





RÉSUMÉ :

Ce travail expérimental s'intéresse d'une part aux mécanismes de formation de nanoparticules dans une source à condensation gazeuse et décrit d'autre part les mécanismes de fragmentation d'agrégats ioniques lorsqu'ils sont soumis à une excitation lumineuse.

La formation d'agrégats à partir d'une vapeur atomique se décompose en deux étapes : une phase de nucléation correspondant à la création d'un germe et une phase de croissance où le germe grossit par accréation d'atomes. Ces deux étapes sont étudiées séparément via la formation de particules homogènes Na_n et hétérogènes Na_nX ($\text{X} = (\text{NaOH})_2$ or $(\text{Na}_2\text{O})_2$) dans un gaz neutre d'hélium. Le mécanisme de formation de ces agrégats se fait par collage d'atomes de sodium sur les germes Na_n^* ou X se propageant dans la vapeur de sodium. La phase de croissance est bien interprétée par une simulation Monte Carlo prenant en compte une accréation séquentielle d'atomes (section efficace type sphère dure) et une dissipation d'énergie fonction de la température du bain thermique. La simulation numérique met notamment en évidence le caractère extrêmement localisé de la formation des germes dans la source. Cette caractéristique de la phase de nucléation de germes homogènes Na_n^* est mise en lumière et interprétée de manière convenable par la théorie classique de la nucléation.

La fragmentation de nanoparticules ioniques de type $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ et $\text{Na}^+(\text{NaF})_p$ est également abordée dans ce travail. Les voies de dissociation observées pour ces agrégats après absorption de photons ont été comparées aux prévisions théoriques. Cette confrontation met notamment en évidence l'existence d'effets dynamiques et entropiques pour certaines tailles. Enfin, l'étude de la fragmentation d'agrégats doublement chargés $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ illustre la compétition existant entre la fission en deux fragments simplement chargés et l'évaporation unimoléculaire d'un fragment neutre.

ABSTRACT :

This work deals with the study of nanoparticles formation in gas phase and their dissociation pathways after an optical excitation.

The cluster formation decomposes in two steps : a seed is formed (nucleation phase) and sticks atoms during its propagation in a sodium atomic vapor (growth phase). Those two steps have been observed separately for homogeneous Na_n and heterogeneous Na_nX particles ($\text{X} = (\text{NaOH})_2$ or $(\text{Na}_2\text{O})_2$). The growth mechanism is well interpreted by a Monte Carlo simulation taking into account an accretion mechanism with hard-sphere cross section. The simulation shows that homogeneous seeds formation is extremely located in the source. This homogeneous nucleation mechanism has been highlighted by a direct comparison with the Classical Nucleation Theory predictions.

The fragmentation of ionic $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ et $\text{Na}^+(\text{NaF})_p$ particles is studied in the second part. The clusters dissociation pathways after an optical excitation is compared with theoretical previsions : this highlights the existence of a dynamics and entropics effects for special size of clusters. Finally, the fragmentation of doubly charged $\text{Na}^+\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ clusters shows a competition between the fission into two single charged fragments and the unimolecular evaporation of a neutral fragment.

MOTS-CLÉS :

Source d'agrégat
Nucléation
Croissance
Transition de phase

Classical Nucleation Theory
Condensation
Évaporation
Fission