

ORSAY
n° d'ordre:

Université de Paris-Sud
Centre d'ORSAY

THESE

présentée
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCE

par

Jérôme LEYGNIER

sujet :

**Stabilité des petits agrégats d'alcalins.
Dissipation de leur énergie par évaporation.**

soutenue le 5 décembre 1989 devant la commission d'examen

M. J. Friedel. Président.
Mme. C. Bréchnignac.
M. A. Beswick.
M. Ph. Cahuzac.
M. H. Haberland.

Remerciements

Ce travail est dédié à Sylvain Liberman, qui m'a accueilli avec beaucoup de gentillesse dans son laboratoire, puis a suivi à la fois avec discrétion et intérêt l'avancement de ma recherche. Je n'ai malheureusement pas le plaisir de pouvoir lui en exposer les résultats.

Je suis très reconnaissant envers M. Jacques Friedel qui me fait l'honneur de présider ce jury de thèse, ainsi qu'envers MM. A. Beswick qui a accepté d'aborder un domaine de la physique qui n'est pas sa spécialité principale, et H. Haberland qui a toujours suivi les travaux de notre groupe de très près, et avec le plus grand intérêt.

Je remercie chaleureusement Catherine Bréchnignac et Philippe Cahuzac qui m'ont donné la chance de participer au travail d'un groupe dynamique, sur un montage expérimental performant dont j'ai pu apprécier toute la richesse. J'ai toujours en mémoire les discussions scientifiques nombreuses, dont certaines furent... acharnées.

Jean Philippe Roux, mon 'grand frère dans la recherche' m'a initié aux joies de ce travail, du 'nettoyage de la gamelle' aux réflexions les plus sérieuses ou les plus folles, tout cela avec le même enthousiasme communicatif.

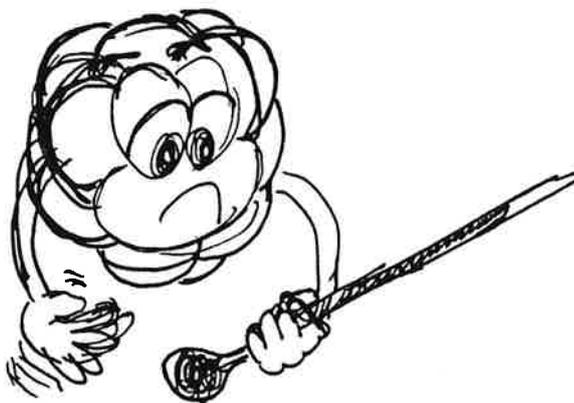
Je remercie également les collègues chercheurs ou techniciens du laboratoire, qui m'ont aidé dans ce travail que ce soit par leurs compétences techniques jamais mises en défaut, par leurs questions ou leur réponses, ou par toute la gentillesse qu'ils m'ont témoignée particulièrement quand les expériences fonctionnaient mal ou quand la rédaction a pu être fastidieuse.

Je remercie enfin tous ceux qui ont accepté de relire quelques pages, je suis conscient que cela n'a pas toujours été facile.

Et je n'oublie pas d'encourager les futurs lecteurs, ils en ont bien besoin...

Stabilité des petits agrégats d'alcalins.

Dissipation de leur énergie par évaporation.



Nevertheless it seems that there are
times when hotter may be better.

C. E. Klotz

SOMMAIRE

Introduction	13
partie 0: généralités.	
-1- <u>Les agrégats</u>	15
-1.1- La physique des agrégats	15
-1.2- Différents types d'agrégats	15
-1.3- Principe des sources d'agrégats	16
-2- <u>Energie d'un agrégat</u>	17
-2.1- Energie à température nulle	17
-2.2- Energie à température non nulle: énergie interne	18
-2.3- Bilan énergétique d'une dissociation	19
-3- <u>Principe de quelques méthodes de calcul sur les agrégats</u>	20
-3.1- Expression générale du hamiltonien	20
-3.2- Approximation des pseudo-potentiels	21
-3.3- Interaction de configuration	23
-3.4- Limite des calculs pour les grandes tailles d'agrégats. Modèle du Jellium	25
-3.5- Méthode de Hückel	26
-3.6- Dynamique moléculaire	28
<u>Références</u>	29

partie I

Stabilité des agrégats :
dissipation de leur énergie interne par évaporation unimoléculaire.

-1- <u>Etude expérimentale de l'évaporation unimoléculaire des petits agrégats d'alcalins</u>	31
-1.1- Montage expérimental.	31
-1.2- Evaporation unimoléculaire.	36
-1.2.1- Canaux d'évaporation.	36
-1.2.2- Taux d'évaporation.	39
-2- <u>Modèle statistique d'Einstein appliqué aux agrégats.</u>	41
-2.1- Energie des modes de vibration.	42
-2.2- Mécanisme d'évaporation.	42
-2.3- Principe du calcul statistique.	43
-2.4- Premières conséquences : entropie et température.	44
-3- <u>Calcul statistique de la probabilité d'évaporation.</u>	47
-3.1- Formule de Kassel.	47
-3.2- Formule de Weisskopf.	49
-3.2.1- Probabilité d'évaporation.	49
-3.2.2- Energie cinétique moyenne du fragment évaporé.	52
-3.3- Comparaison des formules de Kassel et de Weisskopf.	53
-3.4- Conséquences physique des processus d'évaporation.	54
-4- <u>Interprétation statistique des résultats expérimentaux.</u>	57
-4.1- Distribution des énergies internes.	57
-4.1.1- Histoire des agrégats observés.	57
-4.1.2- Forme qualitative de la distribution d'énergie.	59
-4.2- Calcul théorique du taux d'évaporation unimoléculaire.	60
-4.2.1- Distribution des énergie interne lors de la sélection en masse.	60
-4.2.2- Evaporation unimoléculaire entre t_1 et t_2	61
-4.2.3- Evaporation par deux canaux en concurrence.	63
-4.3- Application du modèle à la mesure des énergies de liaison à $T = 0$	66
-4.3.1- Contrainte énergétique.	66
-4.3.2- Principe de l'ajustage calcul-expérience.	67

-4.3.3- Détermination des énergies de liaison.	67
-4.3.4- Comparaison avec les calculs théoriques.	73
-5- <u>Energie interne et stabilité des agrégats.</u>	79
-5.1- Distribution d'énergie interne et température.	79
-5.2- Mode de formation des agrégats et énergie interne.	82
-5.3- Energie interne des agrégats neutres.	84
-5.4- Allure du spectre de masse.	86
-6- <u>Généralisation à un système en cours d'évaporation.</u>	89
-6.1- Définition.	89
-6.2- Température d'un ensemble en évaporation.	90
-6.3- ' Age ' d'un ensemble en évaporation.	92
-6.4- Exemple d'application.	94
-6.5- Evaporation unimoléculaire.	95
<u>annexe I-1</u> Calcul de la densité d'états d'un agrégat.	96
<u>annexe I-2</u> Calcul de la densité d'états pour un atome évaporé.	97
<u>annexe I-3</u> Analyse détaillée de la dispersion au niveau des plaques accélératrices.	98
<u>annexe I-4</u> Application numérique des formules de Kassel et de Weisskopf pour l'évaporation unimoléculaire des agrégats de Sodium... ..	101
-A.4.1- Fréquence de vibration ν	101
-A.4.2- Application numérique.	102
<u>Références</u>	103

partie II

Photoévaporation des agrégats d'alcalins

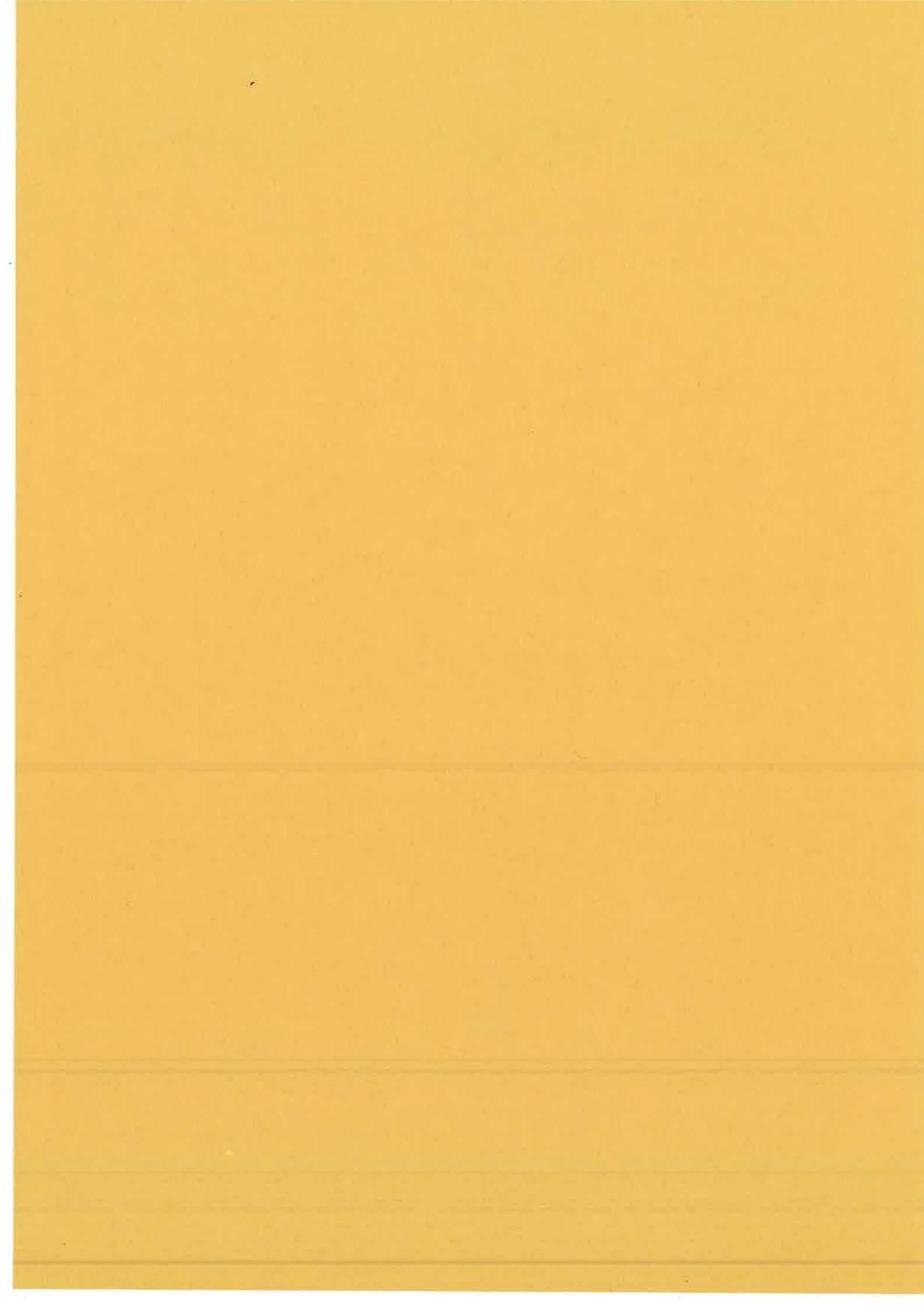
-1- <u>Spectroscopie de photoévaporation.</u>	107
-1.1- Montage expérimental.	107
-1.2- Evaporation ou fission ?	108
-1.3- Evaporation !	110
-2- <u>Mesure de l'énergie d'atomisation par photoévaporation.</u>	113
-2.1- Energie interne des photofragments.	113
-2.2- Prévion du nombre d'atomes photoévaporés.	115
-2.2.1- Bilan d'énergie.	115
-2.2.2- Agrégat 'froid' et agrégat 'chaud'	117
-2.2.3- Distribution d'énergie interne et stabilité.	120
-2.3- Interprétation graphique de la photoévaporation.	122
-2.4- Vérification expérimentale: photoévaporation de K_{21}^+	128
-2.5- Application à la mesure de l'énergie d'atomisation.	133
-2.5.1- Principe de la mesure.	133
-2.5.2- Modèle de la goutte liquide.	135
-2.6- Synthèse.	139
-3- <u>Etude de la photo-absorption par spectrométrie</u> <u>de photoévaporation.</u>	141
-3.1- Mesure de la section efficace de photoabsorption.	141
-3.1.1- Principe du dépouillement.	141
-3.1.2- Section efficace de photoabsorption de K_{21}^+ et de K_9^+	143
-3.2- Nature collective de la photoexcitation des agrégats.	146
-3.2.1- Forme théorique du spectre d'absorption.	146
-3.2.2- Interprétation physique des mesures.	149
-3.2.3- Nombre d'électrons et symétrie de l'agrégat.	152
-3.3- Caractérisation de la transition molécule - agrégat.	153
-4- <u>Excitation électronique et vibrationnelle; résumé.</u>	155
<u>Annexe II.</u> Généralisation du calcul des tailles des photofragments. ...	157
<u>Références.</u>	159

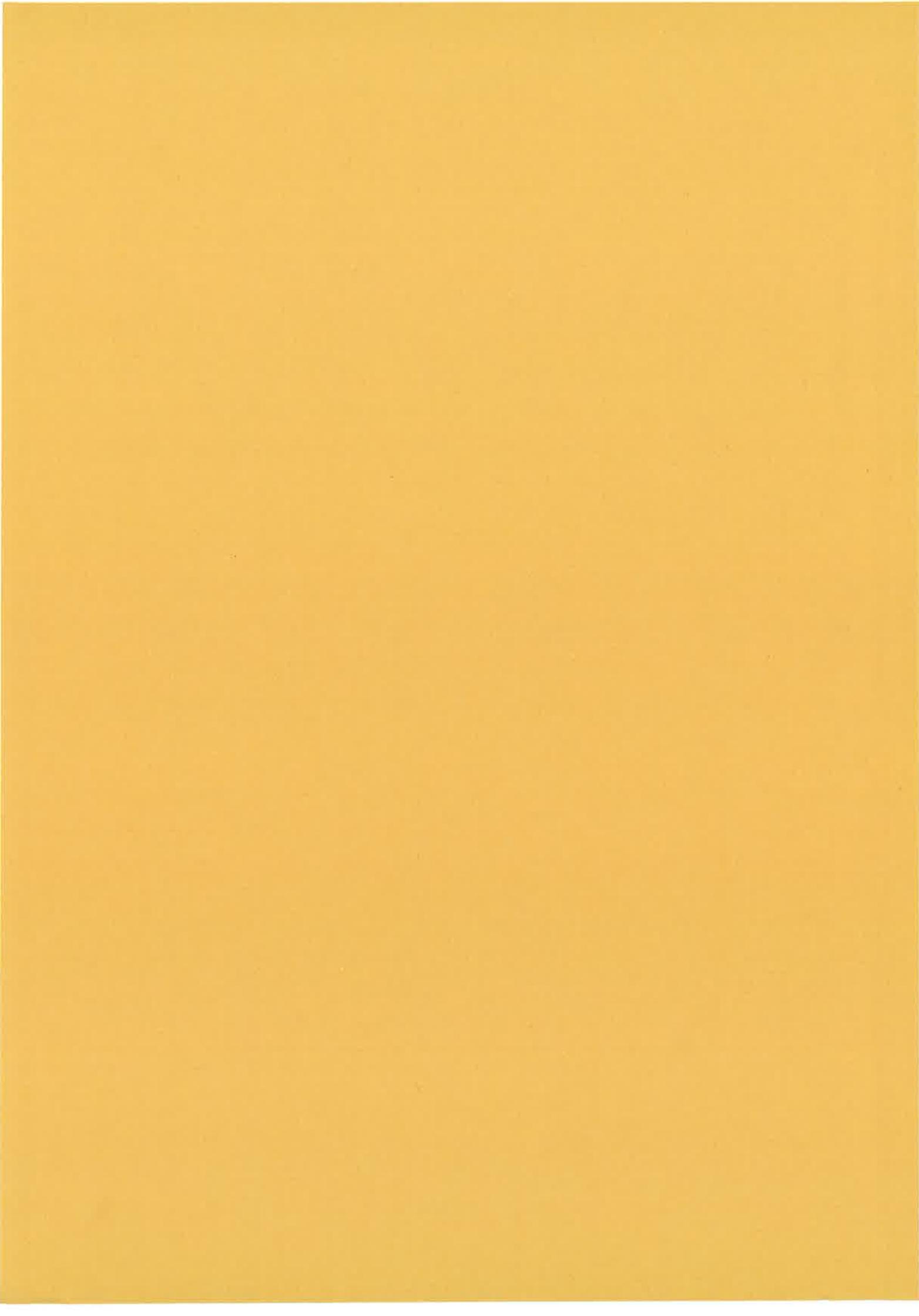
partie III

Echange d'énergie entre un agrégat et un atome:

échange de charge

-1- <u>Montage expérimental.</u>	161
-1.1- Cellule à collision.	161
-1.2- Analyse des produits de la collision.	163
-2- <u>Echange de charge et dissociation induite par collision.</u>	167
-2.1- Collision non résonnante.	167
-2.2- Collision résonnante.	170
-3- <u>Interprétation théorique de l'échange de charge.</u>	175
-3.1- Modèle de Landau-Zener.	175
-3.2- Application aux agrégats.	178
-3.2.1- Section efficace d'échange de charge.	178
-3.2.2- Influence de l'énergie de collision.	180
-4- <u>Fragmentation des agrégats lors de l'échange de charge ou de la réionisation.</u>	183
-4.1- Présentation qualitative de l'origine de la fragmentation.	183
-4.2- Echange de charge et fragmentation: interprétation quantitative.	185
-4.3- Réionisation et fragmentation.	192
-5- <u>Une source d'agrégats neutres triés en masse.</u>	195
<u>Annexe -III.1-: Mesure de la section efficace d'échange de charge et de dissociation induite par collision.</u>	196
<u>Annexe -III.2-: Application numérique des calculs d'échange de charge.</u>	197
<u>Références</u>	199





introduction

M. Jourdain faisait de la prose sans le savoir; nombreux aussi sont ceux qui ont fabriqué et observé des agrégats sans le savoir. Les trainées blanches que laissent les réacteurs des avions dans le ciel bleu de vos vacances sont des agrégats d'eau en suspension dans l'air. Toutes proportions gardées, l'air que vous expirez en faisant votre jogging en plein hiver, et que vous voyez se condenser, contient lui aussi de gros agrégats d'eau. Et que se passe-t-il quand on enlève la soupape d'une cocotte minute sous pression? Il y a formation d'agrégats...

Les physiciens, par jalousie envers les promeneurs, les sportifs et les cuisinières, ont voulu eux aussi fabriquer et étudier des agrégats; ainsi est né un nouveau domaine d'étude de la physique, dans les années 75-80 [1-5].

Ils ont d'abord produits des agrégats de différents matériaux, et observé la distribution des tailles des particules obtenues. Il est ensuite devenu possible d'en mesurer quelques propriétés physiques, plus particulièrement concernant leur cortège électronique (potentiel d'ionisation, polarisabilité, section efficace de collision ou de réactivité, ...). Les résultats expérimentaux sont en accord plus ou moins bons avec des prévisions théoriques.

Les calculs donnent actuellement accès aux formes et aux énergies d'agrégats à 0 degré Kelvin, alors que les sources les produisent à une température finie, avec une certaine énergie interne qui n'avait jamais été étudiée.

Le but de ce travail est d'évaluer la température et l'énergie interne des agrégats produits par les sources habituelles. Nous utiliserons les effets de la température des agrégats sur leur stabilité, pour accéder à des grandeurs énergétiques à température nulle.

La partie 0 de ce document va définir plus précisément les agrégats, définir quelques notations, et présenter des méthodes de calculs auxquelles il sera fait référence par la suite.

La partie -I- décrira les conditions de formation d'agrégats d'atomes alcalins, et discutera le lien entre la stabilité des particules et leur énergie interne.

La partie -II- présentera l'information énergétique qu'il est possible d'obtenir en analysant la réponse des agrégats à une photoexcitation.

La partie -III- illustrera la réalisation d'un rêve de la physique des agrégats: une source d'agrégats neutres triés en masse, en énergie cinétique, et d'énergie interne connue. Cette source sera utilisée pour préciser la stabilité des agrégats, en particulier lors de leur ionisation.

partie 0: généralités.

-1- Les agrégats.

-1.1- La physique des agrégats.

La physique atomique ou moléculaire traite de particules en phase gazeuse, en faible interaction les unes avec les autres, pour en décrire les propriétés intrinsèques. La physique de la matière condensée s'intéresse à des systèmes pour lesquels ces propriétés intrinsèques sont très fortement modifiées par l'interaction des atomes avec des voisins nombreux et proches.

Comment évoluent les propriétés atomiques ou moléculaires quand on passe de la phase gazeuse à la phase condensée? Varient-elle continuellement, présentent-elles des seuils? Apparaît-il des propriétés spécifiques à la phase intermédiaire?

Ce sont ces questions que cherche à préciser la physique des agrégats.

Un agrégat est un ensemble lié de quelques unités à quelques centaines d'atomes, pour donner une définition issue de la physique atomique. Pour donner une seconde définition plus proche de la physique du solide, c'est aussi un minuscule amas de matière condensée.

En ces temps où l'on parle de plus en plus de multidisciplinarité, la physique des agrégats vise à établir un lien entre la physique atomique ou moléculaire et la physique de la matière condensée, entre le microscopique et le macroscopique. Nous constaterons qu'il apparaît également des parallèles très intéressants avec la physique nucléaire.

-1.2- Différents types d'agrégats.

Les agrégats dont les constituants sont des atomes ou de molécules tous identiques, sont dit homogènes. Les autres sont hétérogènes.

Des familles d'agrégats peuvent se définir suivant le type de la force qui stabilise leurs composants.

- agrégats de Van der Waals:

Ce sont des amas de particules liées par des forces dispersives ou dipolaires (dipole induit - dipole induit). Les électrons sont parfaitement localisés sur les atomes ou les molécules. Citons l'exemple des agrégats de gaz rares ou des agrégats moléculaires, dont les énergies de liaison sont typiquement de l'ordre de 0.01 à 0.1 eV [6-9].

- agrégats ioniques:

Les électrons restent localisés sur les atomes ou les molécules mais l'interaction entre les différentes composantes de l'agrégat est de nature ionique. Les forces sont de type coulombien entre les sites chargés positivement et ceux chargés négativement dans la particule. L'énergie de liaison est de l'ordre de quelques électron-Volts. L'exemple typique est $(\text{NaCl})_n$ [10,11].

- agrégats covalents:

Les électrons sont partiellement délocalisés, comme pour les semi-conducteurs, et la liaison est de type covalente. Elle est forte, de 1 à 5 eV [12-14].

Partie 0

- 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, et les atomes ionisés. L'énergie de liaison varie de 0.5 eV pour les alcalins [15-18] à quelques eV pour des métaux polyvalents [19-21].

La suite de ce travail ne concernera que des agrégats métalliques libres (produits et observés en jet) comptant jusqu'à une centaine d'atomes.

-1.3- Principe des sources d'agrégats.

Les petits agrégats sont généralement produits par condensation tronquée d'une vapeur. Précisons quelques exemples de sources.

La plus simple est celle qui produit la détente supersonique d'une vapeur ou d'un gaz d'une zone de haute pression vers une zone de très basse pression à travers une buse de diamètre faible et de forme adaptée. La détente produit le refroidissement brutal et le début de condensation de la matière. Cette technique est utilisée aussi bien pour les agrégats de gaz rares, de molécules, que pour les métaux et les semi-conducteurs.

La pression partielle de la vapeur à condenser est obtenue par chauffage dans un four ou par vaporisation laser [19,20] dans le cas des éléments réfractaires.

Certaines sources produisent la détente en présence d'un gaz porteur qui contribue à refroidir les agrégats en train de se condenser. Cette technique de jetensemencé permet d'obtenir des agrégats plus gros avec une pression partielle plus faible et donc un chauffage plus facile [22].

D'autres montages obtiennent la condensation non pas par détente supersonique, mais par diffusion d'une vapeur à travers un gaz thermalisant froid. Les collisions avec ce gaz refroidissent et stabilisent les agrégats formés par les collisions. Cette technique de source à thermalisation gazeuse a été développée par Sattler [23]. Elle permet de produire des agrégats d'atomes pour des matériaux dont la pression de vapeur saturante est trop faible pour réaliser une détente supersonique.

Un autre principe de formation d'agrégats utilise un intermédiaire entre la condensation d'une vapeur et l'arrachement de microparticules de la surface d'un solide ou d'un liquide. L'extraction est produite par un champ électrique intense ou par le bombardement d'une surface avec un faisceau d'ions. Ces techniques sont utilisées pour des métaux et des semi-conducteurs réfractaires. Elles produisent des agrégats neutres ou chargés [24-26].

Les expériences décrites par la suite ont été réalisées sur des agrégats produits par détente adiabatique d'une vapeur métallique pure d'atomes de sodium ou de potassium. Les pressions de vapeur saturante sont telles que les conditions de détente supersonique sont réalisées pour des températures de 1000 K pour le potassium et 1200 K pour le sodium.

-2- Energie d'un agrégat.

Nous allons définir les différentes grandeurs énergétiques associées aux agrégats, et les notations que nous serons amenés à utiliser tout au long de ce travail. Distinguons deux catégories distinctes, avec d'abord l'énergie d'un agrégat à zéro degré Kelvin qui représente toute l'énergie de formation de l'agrégat, puis l'énergie interne qui traduit les effets d'excitation vibrationnelle ou électronique d'un agrégat à température non nulle.

-2.1- Energie à température nulle.

L'énergie de formation d'un agrégat de n atomes A est le bilan d'énergie de la réaction



Elle correspond au travail des forces électrostatiques qu'il faut exercer pour rapprocher des atomes neutres initialement à l'infini les uns par rapport aux autres, et les placer dans leur position d'équilibre la plus stable. L'énergie de formation est négative.

Sa valeur dépend de l'état de référence choisi. La physique du solide utilise généralement le système formé par les n atomes neutres à l'infini, alors que la chimie quantique emploie plutôt celui formé en décomposant en plus les ions et les électrons. Pour les alcalins, il vient :



Le décalage entre les deux systèmes s'exprime en fonction du potentiel d'ionisation de l'atome. L'énergie de formation d'un ion A_n^+ est le bilan d'énergie de la réaction



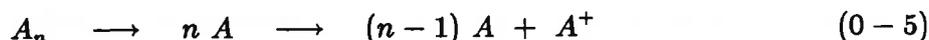
en considérant comme état de référence les n atomes à l'infini et la charge localisée sur un seul.

L'énergie de formation rapportée au nombre d'atomes est appelée énergie de cohésion.

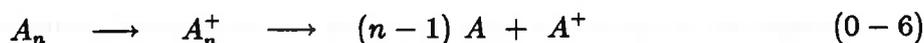
Le potentiel d'ionisation est l'énergie qu'il faut fournir à un atome pour lui arracher un électron. C'est le bilan d'énergie de la réaction



Il s'exprime en fonction des énergies de formation des agrégats neutres et ionisés, en comparant les bilans d'énergies des deux réactions



et



Il découle l'égalité

$$E^{form}(A_n) + PI(A) = PI(A_n) + E^{form}(A_n^+) \quad (0-7)$$

Partie 0

c'est à dire

$$PI(A_n) = E^{form}(A_n^+) - E^{form}(A_n) + PI(A) \quad (0-8)$$

L'énergie de dissociation $D_n(p)$ est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un fragment de p atomes à un agrégat de taille initiale n . C'est le bilan des énergies de formation pour la réaction



$$D_n(p) = E^{form}(A_{n-p}) + E^{form}(A_p) - E^{form}(A_n) \quad (0-10)$$



$$D_n^+(p) = E^{form}(A_{n-p}^+) + E^{form}(A_p) - E^{form}(A_n^+) \quad (0-12)$$

Nous noterons cette énergie indifféremment énergie de dissociation ou énergie de liaison, pour l'extraction d'un monomère A ou d'un dimère A_2 .

Cette énergie est obtenue par différence: elle s'affranchit du problème de choix du système de référence pour l'énergie, pour les agrégats homogènes.

Relation entre l'énergie de formation et l'énergie de dissociation.

Par définition, l'énergie de formation est l'énergie nécessaire pour dissocier complètement l'agrégat, atome par atome.

$$E^{form}(A_n) = -\sum_{i=2}^n D_i(1) \quad (0-13)$$

$$E^{form}(A_n^+) = -\sum_{i=2}^n D_i^+(1) \quad (0-14)$$

-2.2- Energie à température non nulle: énergie interne.

Les agrégats dont la température n'est pas nulle se déforment plus ou moins autour de leur position d'équilibre. Les mouvements des atomes les uns par rapport aux autres, dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat, possèdent une certaine énergie cinétique, et permettent à l'agrégat de contenir une certaine quantité d'énergie interne de vibration.

Un agrégat de température nulle peut être excité électroniquement (excitation dite verticale). Pour les agrégats d'alcalins, nous montrerons que le couplage entre les mouvements des ions et ceux des électrons délocalisés entraîne une relaxation très rapide de l'énergie électronique (énergie potentielle) en énergie cinétique de vibration, ramène l'agrégat dans son état électronique fondamental et le 'chauffe'.

Nous noterons E^* l'énergie interne de l'agrégat, qui, sauf mention explicite, sera uniquement de l'énergie de vibration des atomes.

-2.3- Bilan énergétique d'une dissociation.

Les agrégats libres observés dans un jet forment des systèmes énergétiquement isolés. Un agrégat de n atomes et d'énergie interne E_n^* peut se dissocier pour produire un atome d'énergie cinétique après dissociation ϵ , dans le référentiel du centre de masse, et un agrégat fragment de $n-1$ atomes et d'énergie E_{n-1}^* . Le fragment est supposé suffisamment gros par rapport à l'atome, pour être immobile dans le référentiel du centre de masse.

$$A_n(E_n^*) \longrightarrow A_{n-1}(E_{n-1}^*) + A(\epsilon) \quad (0-15)$$

La relation de conservation de l'énergie incluant à la fois l'énergie interne et l'énergie de formation entraîne

$$E_{n-1}^* = E_n^* - D_n(1) - \epsilon \quad (0-16)$$

-3- Principe de quelques méthodes de calcul sur les agrégats.

Le but de ce paragraphe est de présenter rapidement certaines méthodes de calcul utilisées pour les petits agrégats métalliques. Ces calculs recherchent la configuration d'équilibre des atomes dans l'agrégat à zéro Kelvin, et l'énergie de formation correspondante. Nous voulons essentiellement en faire ressortir les idées physiques et les hypothèses de base, pour pouvoir nous y référer par la suite.

-3.1- Expression générale du hamiltonien.

Le hamiltonien exact d'un atome s'écrit

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (0 - 17)$$

où

- T_N est l'énergie cinétique des noyaux atomiques.
- T_e est l'énergie cinétique des électrons.
- V_{Ne} est le potentiel d'interaction entre les électrons et les noyaux.
- V_{ee} est le potentiel d'interaction électron-électron.
- V_{NN} est le potentiel d'interaction nucléon-nucléon.

Un agrégat contient beaucoup trop de nucléons et d'électrons pour que cet hamiltonien soit soluble exactement, à cause des termes de potentiel d'interaction. Nous allons décrire le principe de quelques méthodes d'approximation issues de la chimie quantique et applicables aux agrégats.

La toute première approximation est bien sur celle de Born-Oppenheimer. Les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux si bien que leur vitesse dans le centre de masse est plus élevée: pour chaque disposition des noyaux dans l'espace, les électrons se placent quasi-instantanément dans une configuration d'équilibre. Avec cette hypothèse, le hamiltonien exact s'écrit comme la somme d'un hamiltonien des noyaux, dans le potentiel créé par le champ moyen des électrons, et d'un hamiltonien électronique où la position des noyaux apparaît en paramètre:

$$H = T_N + H_e \quad (0 - 18)$$

avec

$$H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}$$

Il faut alors chercher les fonctions d'onde électroniques Φ_e , fonctions propres de H_e telles que

$$H_e(\vec{r}_e; \vec{R}_n) \Phi_e(\vec{r}_e; \vec{R}_n) = E(\vec{R}_n) \Phi_e(\vec{r}_e; \vec{R}_n) \quad (0 - 19)$$

\vec{r}_e représente les coordonnées des électrons alors que \vec{R}_n indique les positions des noyaux, considérées ici comme des paramètres.

Les courbes de potentiel d'une molécule diatomique sont les différentes énergies propres $E(R_n)$ représentées en fonction de la distance entre les deux atomes de la molécule. On est dans l'approximation adiabatique si les niveaux sont suffisamment écartés pour que le système ne puisse pas passer de l'un à l'autre sous l'effet d'une perturbation extérieure.

Pour des systèmes contenant s degrés de liberté, l'énergie potentielle décrit une hypersurface d'un espace de dimension s .

Il est souvent plus facile, pour ce type de calculs de chimie quantique, de traiter une grosse molécule de N atomes, qu'un agrégat du même nombre d'atomes, pour les deux raisons suivantes:

- les molécules ont des structures d'équilibre plus rigides que les agrégats; l'énergie qui sépare deux configurations est plus large pour une molécule.
- les énergies de liaison sont de l'ordre de 5 eV pour des molécules, et de 0.5 eV pour un agrégat d'alcalin. La précision des calculs doit être beaucoup plus grande dans le deuxième cas.

Dans d'autre cas, la symétrie des liaisons entre les atomes tous identiques d'un agrégat peut simplifier les calculs.

-3.2- Approximation des pseudo-potentiels.

Cette approximation, applicable aux agrégats d'atomes d'alcalins, permet de simplifier le terme de potentiel d'interaction entre un électron de valence et un atome.

Pour un atome d'alcalin, l'électron s de la couche de valence est bien séparé de ceux des couches internes, à la fois par la valeur de l'énergie et la valeur moyenne de sa position par rapport au noyau. Dans ce cas l'électron de valence voit un potentiel moyen créé par les électrons des couches internes et par le noyau. On peut déterminer ce pseudo-potential par deux méthodes:

- de manière semi-empirique en utilisant des expériences de collision sur cet électron de valence.
- par des calculs ab-initio: il faut calculer par une méthode Hartree-Fock les fonctions d'onde des électrons et déterminer le potentiel que voit l'électron de valence.

Cette approximation revient à traiter séparément, pour chaque atome, l'électron de valence, en interaction avec le reste de l'atome constitué du noyau nucléaire et des couches électroniques internes, ce coeur étant globalement une fois chargé. Par extension, nous parlerons du noyau ionique de l'atome.

L'utilisation d'un pseudo-potential permet de simplifier l'expression du hamiltonien d'un agrégat, en ne considérant plus pour chaque atome que l'électron de valence et le reste de l'atome. Le potentiel d'interaction de chacun des électrons de valence de l'agrégat avec chacun des noyaux ioniques est donné par le pseudo-potential. On passe de la forme

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (0-17)$$

à

$$H^{pseudo} = T_N + T_e^{valence} + V_{Ne}^{pseudo} + V_{ee}^{valence} + V_{NN}^{pseudo} \quad (0-20)$$

Les termes qui concernaient les noyaux nucléaires concernent maintenant les coeurs ioniques, les sommations sur tous les électrons ne tiennent plus compte que des électrons de valence et l'interaction entre les électrons de valence et les coeurs ioniques est traduite par le pseudo-potential.

L'hypothèse implicite suppose que les électrons de coeur restent localisés autour de leur atome d'origine, et que seuls les électrons de valence voient l'interaction avec les coeurs des atomes autres que leur atome d'origine. C'est cette interaction de chaque électrons de valence avec tous les coeurs et tous les autres électrons de valence qui assure la cohésion de l'agrégat.

Partie 0

Le hamiltonien 0-20 est séparé en un hamiltonien des noyaux et un hamiltonien électronique. On commence en général à chercher les fonctions d'onde du hamiltonien électronique

$$H_e^{pseudo} = T_e^{valence} + V_{N_e}^{pseudo} + V_{ee}^{valence} \quad (0-21)$$

par la méthode de Hartree-Fock.

On construit ensuite des fonctions propres moléculaires monoélectroniques à partir de fonctions de base spatiales χ_i centrées sur chaque atome et choisies arbitrairement sous une forme séparant la partie radiale et la partie angulaire, avec

$$\chi_i = G(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (0-22)$$

Les harmoniques sphériques (s, p, ..) sont choisies suivant l'étendue de la base qu'il faut prendre pour obtenir une précision raisonnable, compte tenu de la taille maximale de la base limitée par les possibilités de calcul. $G(r)$ est souvent sous la forme $G(r) = e^{-\alpha r}$ ou $G(r) = e^{-\alpha r^2}$. α est ajusté empiriquement ou optimisé sur des calculs atomiques.

Les fonctions d'onde moléculaires monoélectroniques orbitales ϕ_k sont construites par combinaisons linéaires des fonctions monoélectroniques de base χ_i .

$$\phi_k = \sum c_{ki} \chi_i \quad (0-23)$$

Un agrégat neutre contenant n atomes d'alcalins possède n électrons de valence qu'il faut décrire par n fonctions d'onde spinorbitales. Chaque fonction d'onde orbitale ϕ_k définit deux fonctions spinorbitales ϕ_k^s . La fonction électronique totale Φ_e de l'agrégat est construite à partir de ces n spinorbitales par le biais d'un déterminant de Slater qui rétablit toutes les considérations de symétrie de la fonction d'onde totale pour l'échange de deux électrons.

Les coefficients c_{ki} définissant les fonctions d'onde moléculaires monoélectroniques sont ajustés pour minimiser l'énergie électronique totale:

$$E_e = \langle \Phi_e | H_e^{pseudo} | \Phi_e \rangle \quad (0-24)$$

On peut montrer que c'est équivalent à résoudre l'équation aux valeurs propres d'un opérateur monoélectronique

$$F(\mu)\phi_k(\mu) = \epsilon_k \phi_k(\mu) \quad (0-25)$$

où F est l'opérateur de Fock et μ le numéro de l'électron sur lequel il agit.

$$F = -\frac{\Delta}{2} + V_{N_e} + \sum_j 2J_j - K_j \quad (0-26)$$

Il apparaît l'énergie cinétique d'un électron, le potentiel d'interaction d'un électron avec les coeurs (pseudopotentiel), et un dernier terme, sommation sur toutes les orbitales occupées qui traduit l'interaction électron-électron. J_j est l'opérateur de coulomb qui exprime l'interaction avec la distribution électrostatique associée à l'orbitale j , tel que

$$J_{kj} = \langle \phi_k | J_j | \phi_k \rangle = \langle \phi_k(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_k(1)\phi_j(2) \rangle \quad (0-27)$$

K_j est l'opérateur d'échange qui fait intervenir l'indiscernabilité de deux électrons dans l'interaction électrostatique entre deux orbitales occupées.

$$K_{kj} = \langle \phi_k | K_j | \phi_k \rangle = \langle \phi_k(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_k(2)\phi_j(1) \rangle \quad (0-28)$$

L'opérateur de Fock qui permet de déterminer les fonctions d'onde moléculaires mono-électroniques ϕ_k occupées dépend lui-même de ces ϕ_k . L'ensemble du système doit être résolu de manière auto-cohérente: il faut proposer des valeurs des ϕ_k , déduire les opérateurs J_j et K_j correspondants puis calculer une nouvelle série de ϕ_k jusqu'à ce que le résultat converge.

Les ϕ_k^o déduites des ϕ_k ainsi calculées permettent de calculer la fonction d'onde électronique totale Φ_e par construction d'un déterminant de Slater.

$$\Phi_e(1, 2, \dots, n-1, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1^o(1) & \phi_1^o(2) & \dots & \phi_1^o(n-1) & \phi_1^o(n) \\ \phi_2^o(1) & \phi_2^o(2) & \dots & \phi_2^o(n-1) & \phi_2^o(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_{n-1}^o(1) & \phi_{n-1}^o(2) & \dots & \phi_{n-1}^o(n-1) & \phi_{n-1}^o(n) \\ \phi_n^o(1) & \phi_n^o(2) & \dots & \phi_n^o(n-1) & \phi_n^o(n) \end{vmatrix} \quad (0-29)$$

Il ne reste plus qu'à calculer l'énergie électronique totale.

$$E_e = \langle \Phi_e | H_e^{pseudo} | \Phi_e \rangle \quad (0-24)$$

Cette énergie correspond à une disposition des noyaux dans l'espace qui est considérée comme paramètre dans les calculs. La disposition d'équilibre est celle conduisant à l'énergie électronique la plus basse.

La comparaison de l'énergie ou des distances d'équilibre avec les valeurs mesurées expérimentalement n'est pas bonne. Mais il est possible d'affiner le calcul pour obtenir une meilleure concordance.

-3.3- Interaction de configuration.

Donnons une image physique de la limite des hypothèses précédentes.

Nous n'avons tenu compte jusqu'à présent que des orbitales moléculaires occupées. Or, d'après le principe de Pauli, deux électrons de spin opposés peuvent occuper la même orbitale. Mais ils ne peuvent pas être au même endroit au même instant, à cause de la répulsion coulombienne, et ils doivent s'éviter en changeant d'orbitale pendant un temps suffisamment court pour respecter l'incertitude de Heisenberg temps - énergie. Il se produit une excitation instantanée qui fait intervenir des orbitales autres que celles occupées, même si, en moyenne dans le temps, les deux électrons sont sur la même orbitale moléculaire.

Deux méthodes tiennent compte de cette interaction avec les orbitales non occupées, la méthode d'interaction de configuration, et celle de la fonctionnelle de la densité.

Méthode d'interaction de configuration.

Les calculs précédents construisent des fonctions monoélectroniques ϕ_k^o à partir des fonctions de base χ_i , mais n'ont gardé pour la construction de la fonction d'onde totale Φ_e par le déterminant de Slater que les ϕ_k^o correspondant aux énergies les plus basses. Il faut aussi tenir compte des autres, en construisant ce qu'on appelle des configurations, combinaisons linéaires de plusieurs déterminants de Slater utilisant tous les ϕ_k^o , de sorte que la fonction obtenue ait la bonne symétrie et la bonne parité compte tenu des spins. La fonction d'onde électronique totale est une combinaison linéaire des configurations, les coefficients étant ajustés pour minimiser l'énergie électronique totale.

A cause de la puissance de calcul limitée, il faut choisir les configurations les plus significatives, traiter d'autres en perturbation et éliminer les moins utiles. La qualité du résultat dépend du bon choix des configurations en fonction de la puissance de calcul disponible.

Les calculs incluant l'interaction de configuration donnent une bien meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux.

Un exemple d'utilisation est illustré en référence [27].

Méthode de la fonctionnelle de la densité.

Cette méthode [28] tient compte de l'interaction entre les orbitales occupées et les autres au niveau d'un opérateur du type de l'opérateur de Fock. A chaque fonction d'onde électronique Φ_e est associée une densité électronique

$$\rho_{\text{electronique}} = \sum_{\mu} \int (\Phi_e(\mu, i, \dots, n))^2 di \dots dn \quad (0 - 30)$$

Il faut refaire les mêmes calculs qu'au début de la démonstration en utilisant cette fois un nouvel opérateur qui dépend lui de la densité électronique.

$$F = T_e + V_{N_e} + \sum_j 2 J_j + V_{\text{échange}}(\rho) + V_{\text{correlation}}(\rho) \quad (0 - 31)$$

Les deux derniers termes sont des fonctionnelles universelles de la densité (les mêmes pour tous les systèmes), dont on a démontré l'existence mais dont on ne connaît la forme que par un développement au premier ordre obtenu à partir de calculs sur un gaz d'électrons libres. L'intérêt de ce dernier opérateur est qu'il contient implicitement l'interaction de configuration.

Il faut procéder là-aussi par un calcul auto-cohérent, en postulant une fonction d'onde initiale, en déduire une densité qu'on réinjecte dans le calcul d'une nouvelle fonction d'onde jusqu'à convergence.

L'inconvénient de cette méthode est que, ne connaissant pas exactement $V_{\text{échange}}(\rho)$ et $V_{\text{correlation}}(\rho)$, il faut utiliser des valeurs approchées locales (développement local de la fonctionnelle, qui ne tient pas compte des dérivées spatiales de ρ , méthode LDA, 'local density approximation') qui donnent de bons résultats pour les agrégats d'alcalins mais qu'on ne sait pas adapter à d'autre cas où l'expression habituelle donne un mauvais résultat. Cette méthode demande des calculs un peu moins longs que la précédente. Elle est dérivée de méthodes de la physique du solide.

-3.4- Limite des calculs pour les grandes tailles d'agrégats. Modèle du Jellium.

La forme la plus stable de l'agrégat à zéro Kelvin est telle que la disposition des noyaux minimise l'énergie électronique. Ces formes ont pu être calculées pour des agrégats jusqu'à une quinzaine d'atomes. Au delà, les calculs deviennent trop longs pour que les deux méthodes présentées ci-dessus restent applicables. Le temps de calcul augmente proportionnellement à n^5 et n^6 pour les méthodes de fonctionnelle de la densité et pour les méthodes d'interaction de configuration.

Il reste possible de calculer des propriétés électroniques et la forme globale de l'agrégat en introduisant une nouvelle simplification dans l'expression de l'interaction entre les électrons de valence et le coeur ionique de l'agrégat. C'est le modèle du jellium, inspiré de celui utilisé en physique nucléaire.

On ne cherche plus à situer exactement les noyaux ioniques dans le coeur de l'agrégat, mais on les remplace par une densité de charge répartie uniformément sur un volume ellipsoïdal qui correspond grossièrement au volume de l'agrégat. L'interaction d'un électron de valence avec chacun des ions est remplacée par l'interaction avec une densité de charge continue [29]. Ceci est possible pour les agrégats métalliques dans lesquels les électrons de valence des atomes sont délocalisés.

Une fois posée cette approximation, le calcul de l'énergie électronique est le même que pour les méthodes décrites précédemment, si ce n'est qu'il faut ajuster paramétriquement non pas les $3n - 6$ coordonnées indépendantes des atomes mais les valeurs des trois axes de l'ellipsoïde représentant le coeur de l'agrégat. Ceci permet des calculs sur des agrégats contenant jusqu'à une centaine d'atomes.

Les résultats qualitatifs sont corrects; la forme du coeur de l'agrégat induit la forme du puit de potentiel que voit chaque électron, d'où des niveaux d'énergie électronique que viennent remplir successivement ces électrons. Les agrégats de nombres d'électrons tels que la dernière couche est remplie sont particulièrement stables. Cette propriété apparaît dans les valeurs expérimentales et calculées des énergies de liaison, des potentiels d'ionisation, des polarisabilités, ou, plus indirectement dans les intensités des spectres de masse.

Les résultats quantitatifs sont moins bons que ceux obtenus par les méthodes précédentes, mais les prédictions de ce modèle sont étonnamment précises même pour des agrégats de 7 à 9 composants pour lesquels on imagine que la disposition des atomes joue un grand rôle sur l'énergie électronique.

-3.5- Méthode de Hückel.

Nous allons présenter une dernière méthode de calcul utilisée avec succès pour les petits agrégats d'alcalin, qui est beaucoup plus simple au niveau du calcul mais dont il est intéressant de mettre les hypothèses en parallèle avec celles des méthodes décrites précédemment. Il s'agit de la méthode de Hückel, qui donne accès à la forme (topologie) d'un agrégat neutre et à son énergie électronique [30].

Reprenons point par point les éléments des démonstrations précédentes.

Pour décrire un agrégat de n atomes de configuration s , il est suffisant de prendre une base de n fonctions $|i\rangle$ de type s , avec une fonction centrée sur chaque atome. Le hamiltonien est introduit phénoménologiquement par ses éléments de matrice dans la base des $|i\rangle$.

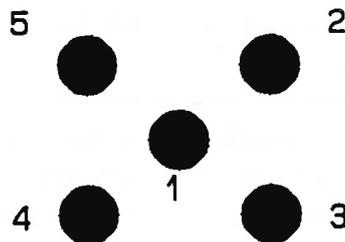
$\langle i|H|i\rangle = \alpha$: référence d'énergie, on choisit $\alpha = 0$.

$\langle i|H|j \neq i\rangle = \beta$: énergie d'interaction entre deux atomes voisins. Cette énergie est paramétrée telle que l'énergie de liaison du dimère, connue expérimentalement, soit égale à -2β .

$\langle i|H|j \neq i\rangle = 0$: énergie d'interaction entre deux atomes non voisins.

Le principe du calcul est là-aussi de construire des orbitales moléculaires monoélectroniques par combinaison linéaire des fonctions de base, en diagonalisant le hamiltonien défini ci-dessus dans la base des $|i\rangle$, comme pour un modèle à particules indépendantes.

Nous allons illustrer un exemple simple, en calculant l'énergie de la topologie suivante



Le hamiltonien associé s'écrit

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & \beta & 0 \\ \beta & \beta & \alpha & 0 & \beta \\ \beta & \beta & 0 & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (0 - 32)$$

figure{0-1} Exemple d'hamiltonien correspondant à une topologies d'un agrégat de 5 atomes.

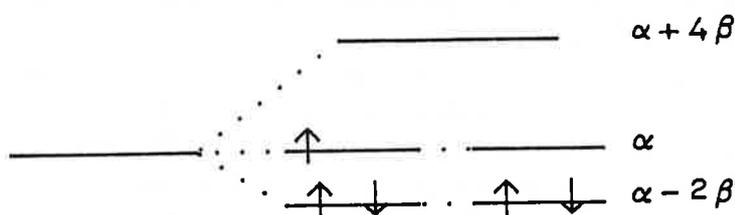
Nous allons calculer l'énergie électronique de cette configuration en fonction des paramètres α et β . Cherchons les fonctions propres monoélectroniques ϕ_i et les énergies propres ϵ_i du système dans la base fixée, en résolvant l'équation de Schrodinger

$$H \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (0 - 33)$$

Cela revient à diagonaliser la matrice de H et à résoudre l'équation

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & \beta & 0 \\ \beta & \beta & \alpha - \epsilon & 0 & \beta \\ \beta & \beta & 0 & \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (0-34)$$

Les valeurs propres sont $\alpha - 2\beta$, $\alpha - 2\beta$, α , α , $\alpha + 4\beta$. Les 5 électrons de l'agrégat occupent les niveaux disponibles par valeur croissante de l'énergie, avec deux électrons par niveau non dégénéré.



figure{0-2} Valeurs propres du Hamiltonien associé à la topologie précédente.

L'énergie électronique de l'agrégat est la somme des énergies des niveaux occupés, soit

$$E_e = 4(\alpha - 2\beta) + \alpha \quad (0-35)$$

La topologie d'équilibre à zéro Kelvin de l'agrégat est celle donnant l'énergie électronique la plus basse. Il faut ici aussi calculer l'énergie électronique pour toutes les topologies plausibles de l'agrégat. C'est possible pour des ensembles contenant jusqu'à une vingtaine d'atomes.

L'exemple donné ci-dessus est simple mais peu réaliste. L'électron de la dernière couche peut se placer sur deux états, à cause des symétries de la forme de l'agrégat. L'effet Jahn-Teller va entraîner une déformation de l'agrégat pour lever cette symétrie et diminuer la valeur de l'énergie.

Les résultats obtenus par cette méthode, tant au niveau des formes que des énergies sont en bon accord avec ceux obtenus par les méthodes d'interaction de configuration ou de la fonctionnelle de densité, pourtant beaucoup plus lourdes. Il est légitime de se demander pourquoi un calcul aussi simple donne de si bons résultats.

Le modèle de Hückel, bien qu'apparemment à particules indépendantes fait intervenir toutes les interactions électron-électron et électron-noyau par l'intermédiaire de l'élément de matrice d'interaction entre deux atomes voisins, β . L'interaction de configuration et la corrélation sont contenues phénoménologiquement dans ce terme. Le modèle de Hückel rend bien compte de la délocalisation des électrons de valence à l'ensemble de l'agrégat.

Cette méthode s'applique mal aux agrégats ionisés; la délocalisation de la charge manquante ne permet plus d'écrire aussi simplement l'énergie d'interaction entre deux voisins.

-3.6- Dynamique moléculaire.

Les méthodes décrites jusqu'à présent ont supposé les constituants d'un agrégat immobile à leur position d'équilibre, donc une température nulle. Il est possible de déterminer à la fois la structure et l'énergie à zéro Kelvin en utilisant les mouvements des atomes à l'intérieur de l'agrégat, à une température donnée, puis à diminuer cette température pour 'geler' l'agrégat dans une position d'équilibre stable. Toute la difficulté est de trouver la position la plus stable.

Décrivons le principe de ces méthodes dynamiques [31]. L'énergie électrostatique d'une configuration (énergie nécessaire pour la construire à partir d'atomes infiniment éloignés) dépend de la position des atomes. Chacun est soumis à des forces, liées au gradient de l'énergie électrostatique (ou énergie potentielle) pour une légère déformation de l'ensemble. Ces forces (forces de Hellman-Feynman) modifient la structure de l'agrégat d'une manière qui dépend de la vitesse moyenne de chaque constituant, donc de sa température. La valeur de son énergie potentielle se déplace sur la surface de potentiel du système. Le principe de certaines méthodes est de laisser l'agrégat se déformer librement, avec une certaine température et pendant un certain temps, de geler le mouvement puis de lui donner la configuration des atomes qui correspond au minimum d'énergie le plus proche, de diminuer la température et de recommencer. Les algorithmes de minimisation de l'énergie potentielle permettent dans la plupart des cas d'atteindre le minimum absolu par cette méthode. Il faut le vérifier en changeant les conditions initiales du calcul (configuration initiale des atomes et température) et en le recommençant plusieurs fois.

Les résultats de ces calculs sont cohérents avec ceux des autres méthodes, mais leur difficulté et les temps de calculs, comparables à ceux des calculs ab-initio, et ne permettent pas de calculer les structures et les énergies d'agrégats de plus d'une dizaine d'atomes.

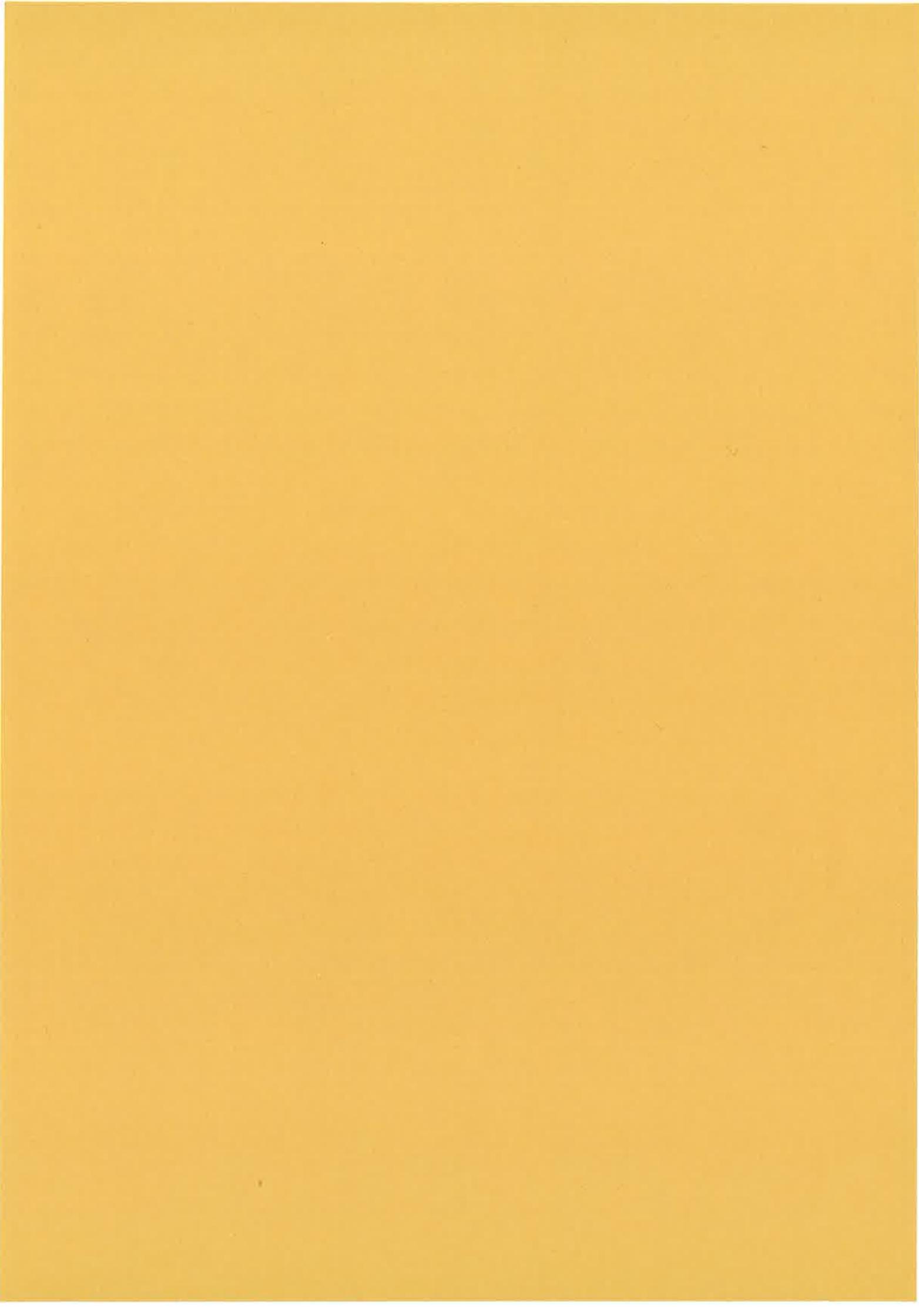
partie 0

références

- [1] Metal Clusters, édité par F. Träger et G. zu Pützlitz (Springer-Verlag, New York 1986)
- [2] Microclusters, édité par S. Sugano, Y. Nishini et S. Ohnishi, Springer Series in Materials Science vol. 4 (Springer-Verlag New York 1987)
- [3] Physics and Chemistry of Small Clusters, P. Jena, B. K. Rao et S. N. Khanna, (Plenum, New York 1987).
- [4] Elemental and Molecular Clusters, édité par T. P. Martin et G. Benedek (Springer-Verlag, New York, 1987)
- [5] Small Particles and Inorganic Clusters, Z. Phys. D 12 (1989).
- [6] O. F. Hagen et W. Obert; J. Chem. Phys. 56 1793 (1972).
- [7] G. Gspann et K. Körting; J. Chem. Phys. 59 4726 (1973).
- [8] K. Stephan et T. D. Märk; Chem. Phys. Lett. 90 51 (1982).
- [9] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult et G. Torchet; J. Chem. Phys. 78 5067 (1982).
- [10] K. Sattler, J. Muhlbach, O. Echt, P. Pfau et E. Recknagel; Phys. Rev. Lett. 47 160 (1981).
- [11] R. Pflaum, K. Sattler et E. Recknagel; Phys. Rev. B 33 1522 (1986).
- [12] S. C. O'Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F. Curl et R. E. Smalley; J. Chem. Phys 87 4074 (1986).
- [13] J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. L. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel et R. E. Smalley; Chem. Phys 83 5520 (1985).
- [14] E. A. Rohlfing, D. M. Cox et A. Kaldor; J. Chem. Phys. 81 3322 (1984).
- [15] M. M. Kappes, M. Schär, P. Radi, E. Schumacher; J. Chem. Phys 84 1863 (1986).
- [16] W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen; Solid State Physics, vol 40, p 27 (1987).
- [17] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Ph. Roux; J. Chem. Phys. 87 229 (1987).
- [18] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pflaum, J. Weiner; Z. Phys. D 12 199 (1989).
- [19] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor; Chem. Phys. Lett. 99 161 (1983).
- [20] P. J. Brucat, L. S. Zheng, C. L. Pettiette, S. Yang et R. E. Smalley; J. Chem. Phys 84 3078 (1986).
- [21] U. Ray, M. F. Jarrold, J. E. Bower, J. S. Kraus; Chem. Phys. Lett. 159 221 (1989).
- [22] W. D. Knight, K. Klemmenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou et M. L. Cohen; Phys. Rev. Lett. 52 2141 (1984).
- [23] K. Sattler, J. Muhlbach et E. Recknagel; Phys. Rev. Lett. 45 821 (1980).
- [24] P. Fayet, J-P. Wolf et L. Wöste; Phys. Rev B 33 6792 (1987).
- [25] W. Begemann, S. Dreihöfer, G. Ganteför, M. R. Siekmann et K. M. Meiwes-Browers; p 269 ref [3].
- [26] P. Joye et J. Van de Walles; c.r. Ac. Sc. Paris 301 251 (1985).
- [27] V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Koutecky; Phys. Rev. B 37 4365 (1988).

- [28] J. L. Martins, J. Buttet et R. Car; Phys. Rev. B 31 1804 (1985).
- [29] W. Ekardt; Phys. Rev. B 29 1558 (1984).
- [30] Y. Wang, T. F . George, D. M. Lindsay, A. C. Beri; J. Chem. Phys. 86 3493 (1987).
Y. Wang, T. F . George, D. M. Lindsay; J. Chem. Phys. 86 3500 (1987).





partie I

Stabilité des agrégats : dissipation de leur énergie interne par évaporation unimoléculaire.

Cette partie traite de l'influence de l'énergie interne des agrégats formés par détente supersonique sur leur stabilité. Des méthodes expérimentales, comme la spectrométrie par temps de vol, permettent de mesurer le nombre d'atomes constituant l'agrégat, à l'instant de l'analyse. L'analyse en masse d'un agrégat initialement isolé indique que le nombre de ses constituants peut diminuer spontanément avec le temps.

Ces phénomènes de dissociation unimoléculaire, qui existent pour les grosses molécules, ont été observés pour des agrégats métalliques [1-3], covalents [3,4] ou de Van der Waals [5-7]. Nous allons les étudier qualitativement et quantitativement pour des petits agrégats d'alcalins. Nous proposerons une interprétation statistique de la dynamique de l'évaporation, qui nous permettra d'utiliser l'évaporation unimoléculaire pour évaluer l'énergie interne, la température puis les énergies de dissociation de petits agrégats, et de suivre l'évolution de ces propriétés avec la taille de la particule [8].

-1- Etude expérimentale de l'évaporation unimoléculaire des petits agrégats d'alcalins

-1.1- Montage expérimental

Nous avons étudié l'évaporation unimoléculaire de petits agrégats ionisés comptant jusqu'à une quarantaine d'atomes de sodium ou de potassium. Les agrégats sont analysés en masse par spectrométrie par temps de vol, grâce au dispositif expérimental schématisé ci-dessous.

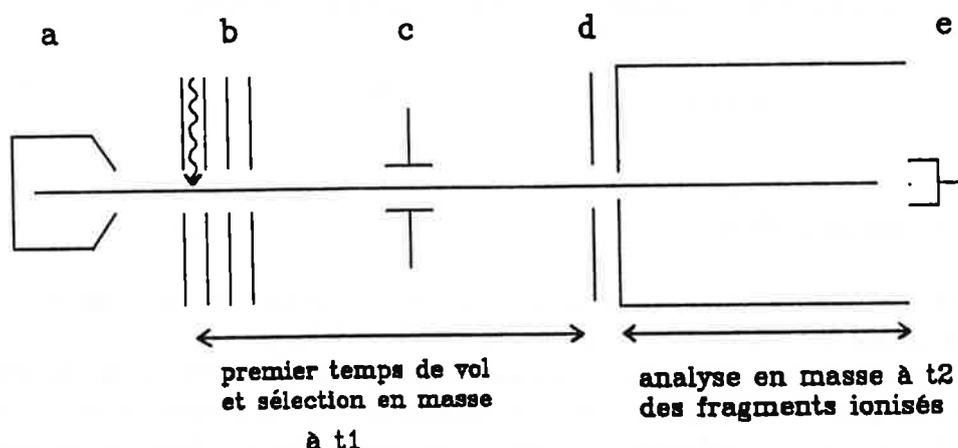


figure {I-1} Principe du montage expérimental.

Partie I

- a : four à double chambre et buse conique; production d'un jet d'agrégats neutres.*
- b : point de photoionisation et système d'accélération; les agrégats sont ionisés, chauffés, puis évoluent librement avant le début de la dispersion en masse à t_1 .*
- c : premier temps de vol et sélection en masse.*
- d : système de décélération et deuxième temps de vol; analyse des agrégats à t_2 .*
- e : détecteur.*

L'ensemble est sous vide secondaire, pour éviter les collisions entre les agrégats du jet et les atomes du vide résiduel. Le libre parcours moyen des agrégats est supérieur à la longueur du spectromètre. Le montage est décrit complètement dans la thèse de J.Ph. Roux [9]. Rappelons en seulement l'essentiel.

Les agrégats sont produits par détente supersonique d'une vapeur métallique pure à travers une buse conique de diamètre $100 \mu\text{m}$ et d'angle 20 degrés, puis analysés par spectrométrie par temps de vol : ils sont ionisés à $t = 0$ par les photons ($h\nu = 3.67 \text{ eV}$) d'un laser à azote fonctionnant en régime pulsé, au milieu d'une optique électrostatique qui accélère les ions et les porte à la haute tension V_0 . L'agrégat une fois ionisé contenant n atomes de masse m acquiert l'énergie cinétique

$$E_c = \frac{1}{2}nmv^2 = eV_0 \quad (I-1)$$

et la vitesse v dans l'axe du spectromètre.

$$v = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{2eV_0}{m}} \quad (I-2)$$

Les agrégats ionisés à $t = 0$ atteignent le détecteur situé à une distance D à l'instant

$$t_{\text{detection}} = \frac{D}{v} = D\sqrt{\frac{m}{2eV_0}}\sqrt{n} \quad (I-3)$$

La distance D vaut ici 2.40 m .

Le détecteur est relié à un oscilloscope accumulateur numérique où nous enregistrons le signal reçu en fonction du temps de vol, donc en fonction de la masse.

Quand tous les agrégats sont ionisés, accélérés puis laissés libres, nous obtenons un spectre de masse avec l'ensemble des tailles produites par la source et le système d'ionisation. La figure {I-2} représente un spectre de masse des agrégats d'atomes de sodium.

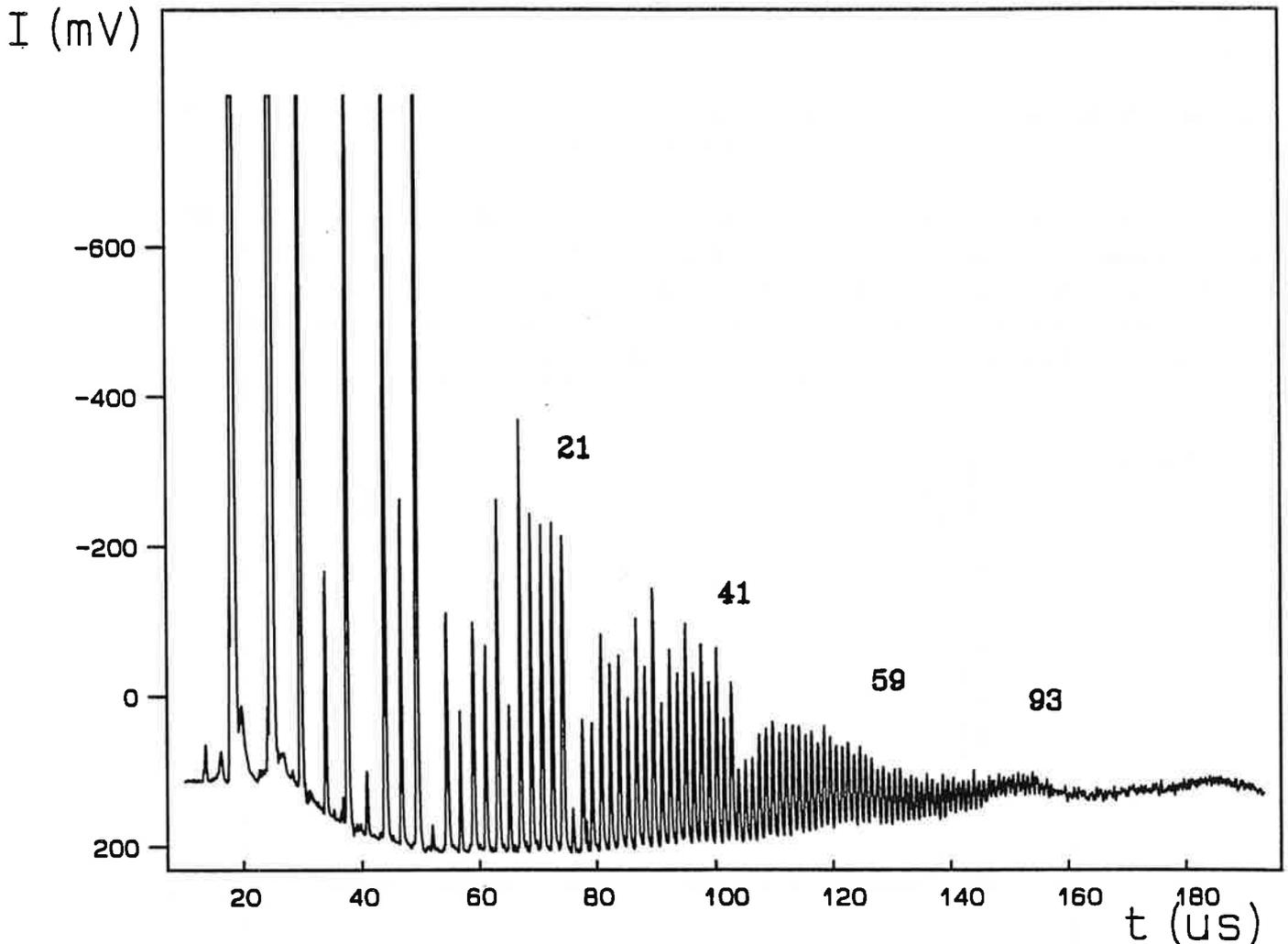


Figure {I-2} spectre de masse.

Il apparaît sur ce spectre les alternances d'intensité entre les pics correspondant aux agrégats de nombre d'atomes pair ou impair, ainsi que les brusques diminutions d'intensité du signal après les tailles 9, 21, 41, 59, et dans la région qui suit 93. Ces deux propriétés sont caractéristiques des agrégats d'alcalins.

Les agrégats ionisés à $t = 0$ sont dispersés par l'accélération. Le parcours d'une zone libre de tout champ transforme une dispersion en vitesse en dispersion spatiale. Les centres de masse correspondant aux différentes masses des agrégats à l'instant d'accélération atteignent successivement un point donné de l'axe du spectromètre. Cette propriété est utilisée pour isoler des agrégats d'une taille donnée: une porte électrostatique (un champ électrique pulsé) dévie tous les agrégats hors de l'axe du détecteur, excepté pendant le passage de ceux correspondant à la masse à sélectionner. Seuls ces derniers franchissent la première partie du spectromètre. La suite du montage permet d'étudier l'évolution temporelle libre ou stimulée d'agrégats de taille initiale parfaitement connue. La résolution du procédé est bonne pour des agrégats de moins d'une cinquantaine d'atomes.

Chaque paquet sélectionné contient les agrégats qui possèdent la taille n à l'instant t_1 de l'accélération et de l'entrée dans la zone libre de champ du spectromètre. L'évolution

Partie I

spontanée des agrégats ainsi sélectionnés, est observée en dispersant ce paquet par freinage à un instant t_2 avant le parcours d'un second temps de vol.

La première sélection en masse par accélération (zone b et c) et la deuxième par freinage (zone d) permettent d'observer l'évolution temporelle sur la fenêtre t_1, t_2 , du nombre d'atomes que contiennent encore les agrégats A_n^+ sélectionnés à t_1 .

La figure {I-3} montre un pic correspondant au centre de masse de Na_{11}^+ , sélectionné à t_1 et non freiné (a), et analysé en masse après un temps t_2 (b).

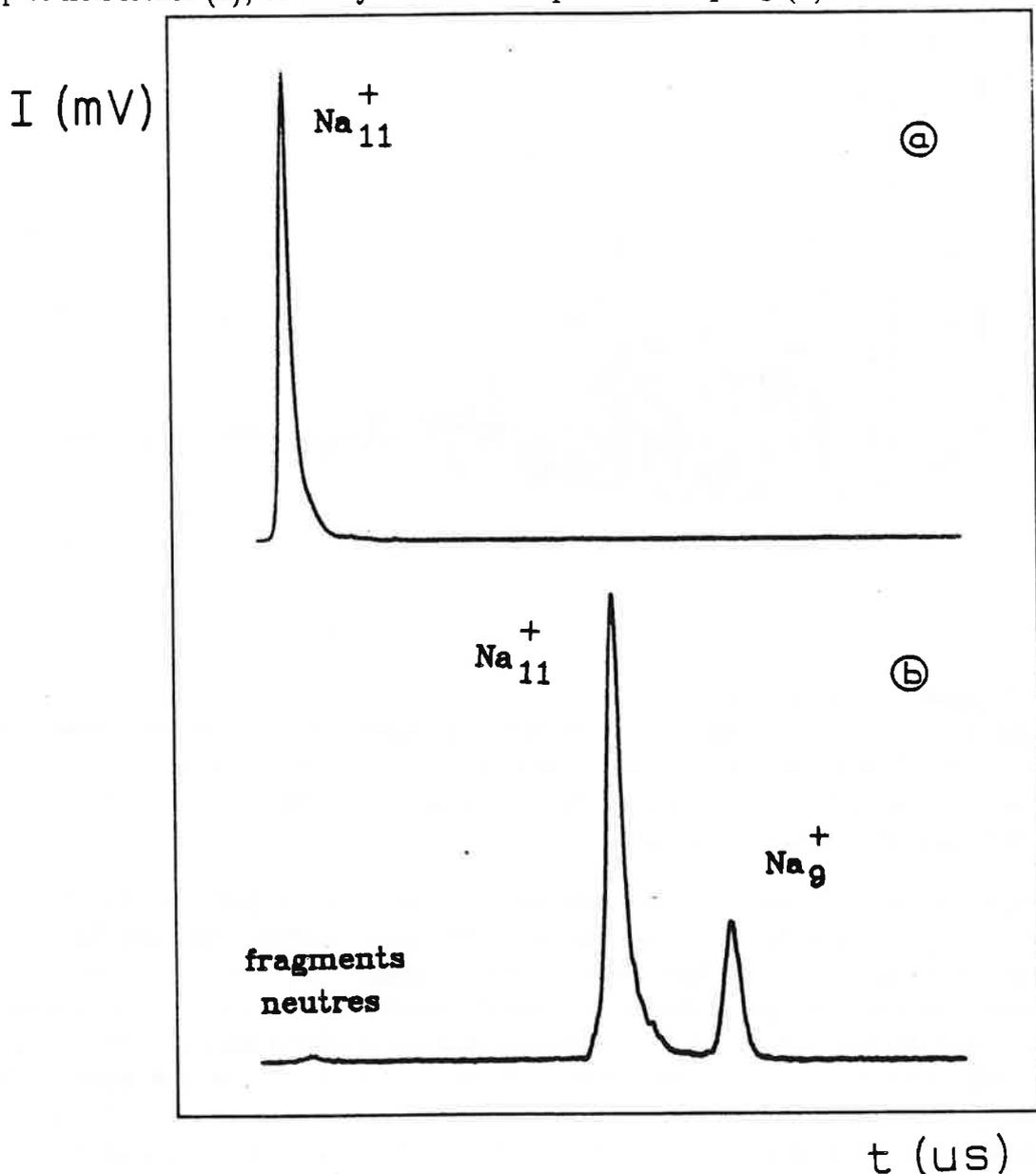


Figure {I-3} Agrégats Na_{11}^+ sélectionnés à t_1 (a) et analysés en masse à t_2 (b). Le centre de masse contient alors des agrégats Na_{11}^+ et Na_9^+ . Les fragments neutres sont ceux perdus lors de l'évaporation.

Le taux d'évaporation entre t_1 et t_2 et la taille des fragments évaporés dépendent de la taille du parent. Les figures suivantes représentent les agrégats Na_{16}^+ et Na_{17}^+ sélectionnés à t_1 et analysés en masse par freinage à t_2 .

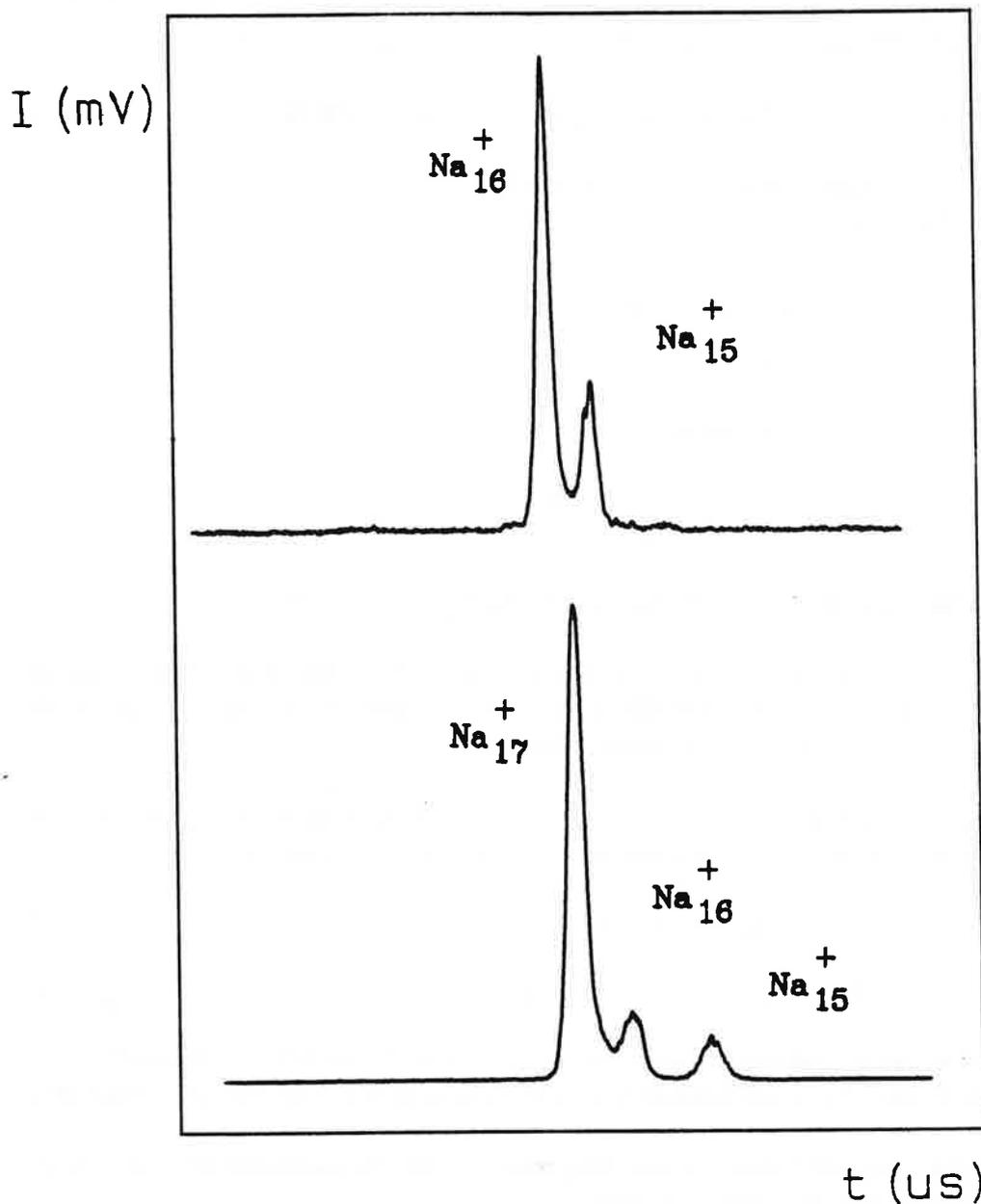


Figure {I-4} Centres de masse de Na_{16}^+ et Na_{17}^+ analysés à t_2 .

Le centre de masse des agrégats Na_{16}^+ sélectionnés à t_1 contient à l'instant t_2 des fragments Na_{15}^+ .

Le centre de masse des agrégats Na_{17}^+ sélectionnés à t_1 contient à l'instant t_2 des fragments Na_{16}^+ et Na_{15}^+ en quantités comparables.

-1.2- Evaporation unimoléculaire.

-1.2.1- Canaux d'évaporation.

Nous constatons sur ces spectres qu'une fraction des agrégats A_n^+ sélectionnés à t_1 a perdu un ou deux composants pour donner A_{n-1}^+ et A_{n-2}^+ à l'instant t_2 d'analyse par freinage.

Nous n'avons pas observé de dissociation qui correspondrait à la perte de plus de deux atomes.

On définit le taux d'évaporation unimoléculaire :

- pour la perte d'un constituant:

$$T_{evap}(1) = \frac{I_{n-1}}{I_n + I_{n-1} + I_{n-2}} \quad (I-4)$$

- pour la perte de deux constituants:

$$T_{evap}(2) = \frac{I_{n-2}}{I_n + I_{n-1} + I_{n-2}} \quad (I-5)$$

où I_n est la surface du pic correspondant à l'agrégat de n atomes.

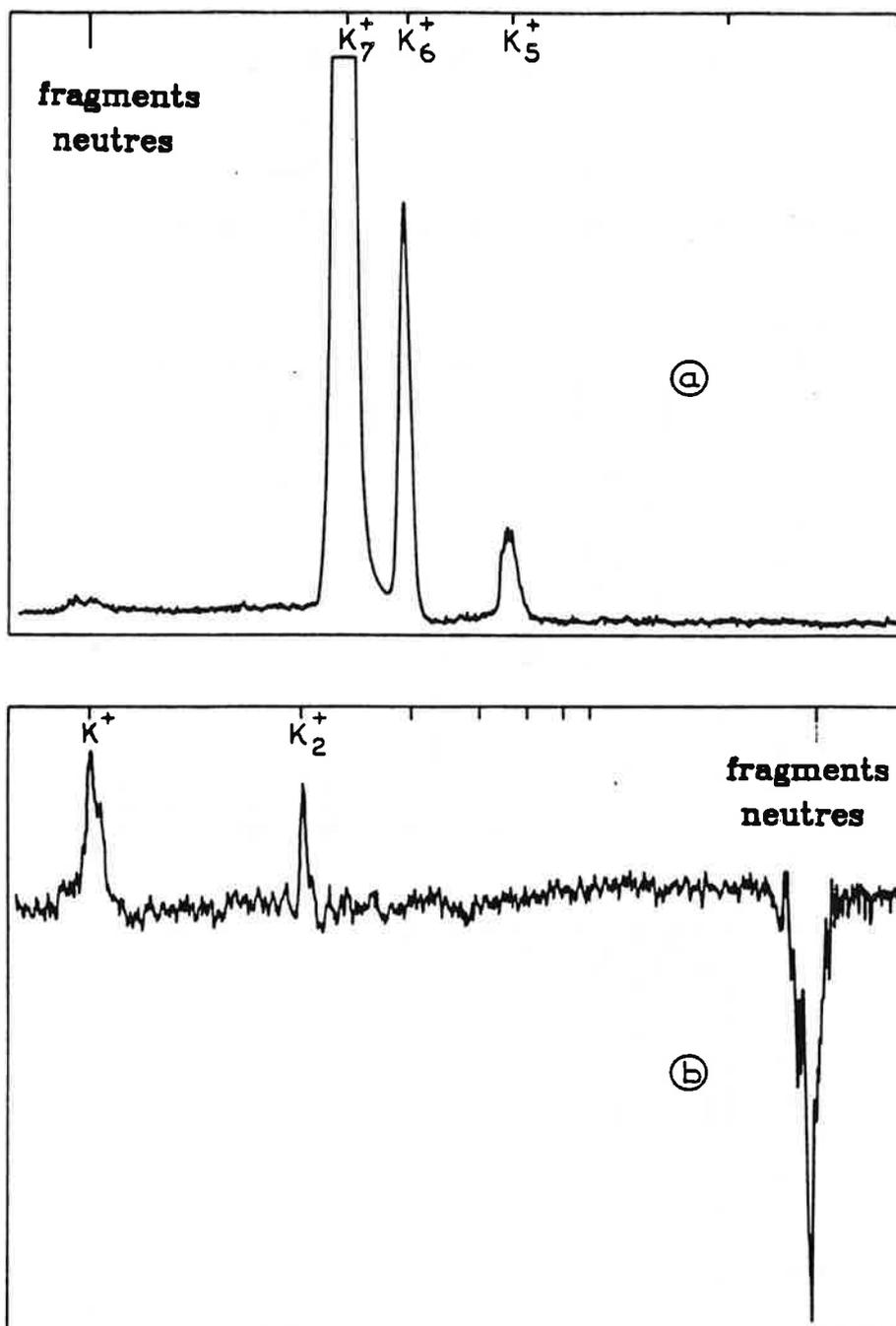
Les agrégats chargés sont freinés par des tensions de 700 à 1500 volts, suffisamment fortes pour disperser les fragments, et suffisamment faibles pour éviter la divergence du jet par effet de lentille électrostatique au niveau du freinage.

L'énergétique de la dissociation unimoléculaire détaillée en référence [9] montre que l'évaporation correspond à la perte d'un monomère ou d'un dimère neutre.



Nous l'avons vérifié expérimentalement en réionisant les fragments neutres évaporés pour en faire l'analyse en masse. Nous utilisons le montage et la procédure décrits au paragraphe -II.1-.

Les analyses des fragments ionisés et neutres provenant de l'évaporation unimoléculaire de K_7^+ sont représentées sur les figures suivantes.



figure{I-5} Analyse des fragments de l'évaporation unimoléculaire de K_7^+ .
 a) analyse des fragments ioniques par freinage. Le centre de masse de K_7^+ contient des agrégats K_7^+ , K_6^+ , et K_5^+ .
 b) analyse des fragments neutres par réionisation résonnante à trois photons ($h\nu = 1.97$ eV) et accélération. On observe des ions K_2^+ donc il existe des dimères parmi les fragments neutres évaporés. Les ions K^+ viennent soit de l'ionisation directe d'atomes K, soit de l'ionisation et de la fragmentation des dimères.

Partie I

La figure suivante représente les rapports de branchement

$$\frac{I_{n-1}}{I_{n-1} + I_{n-2}} = \frac{T_{\text{evap}}(1)}{T_{\text{evap}}(1) + T_{\text{evap}}(2)} \quad (I-8)$$

entre les deux canaux, pour l'évaporation des agrégats Na_n^+ et K_n^+ .

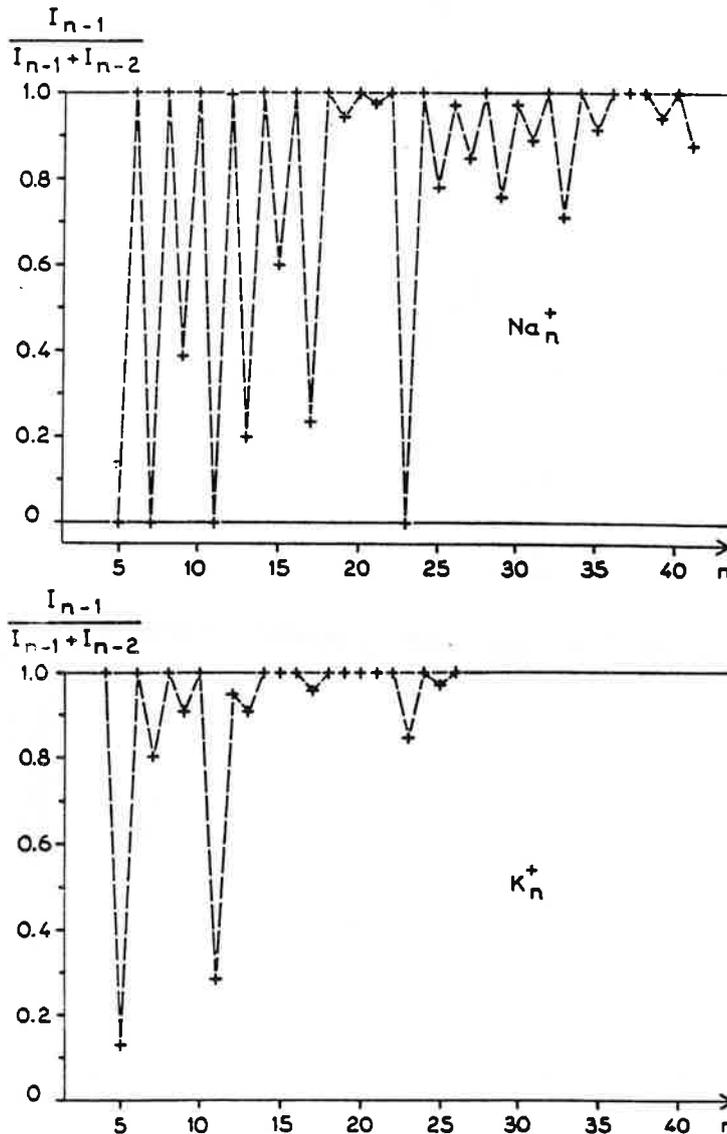


Figure {I-6}: Rapports de branchement pour l'évaporation unimoléculaire de monomères et de dimères par les agrégats Na_n^+ et K_n^+ .

Dans les deux cas, les agrégats à nombre impair d'électrons A_{2p}^+ évaporent toujours un monomère alors que ceux à nombre pair d'électrons A_{2p+1}^+ peuvent présenter les deux canaux de dissociation, monomère ou dimère. La perte d'un dimère est plus fréquente pour le sodium que pour le potassium, et devient dans les deux cas de moins en moins probable quand la taille du parent augmente.

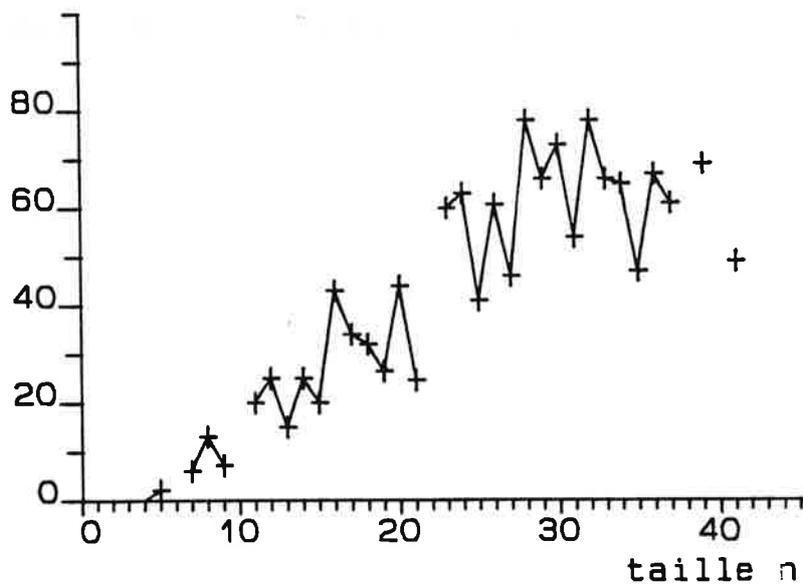
-1.2.2- Taux d'évaporation.

Nous représentons maintenant les taux d'évaporation globaux

$$T_{evap}(1) + T_{evap}(2) = \frac{I_{n-1} + I_{n-2}}{I_n + I_{n-1} + I_{n-2}} \quad (I-9)$$

pour les agrégats de sodium et de potassium.

taux d'évaporation



taux d'évaporation

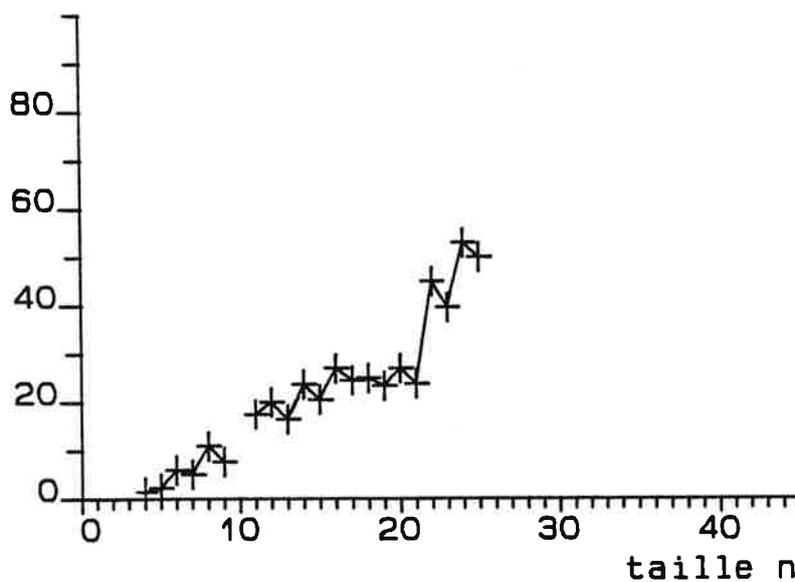


Figure {I-7}: taux d'évaporation unimoléculaire des agrégats de sodium et de potassium.

Partie I

Les agrégats formés par détente supersonique évaporent d'autant plus facilement qu'ils sont gros. Nous montrerons par la suite que c'est dû au fait que l'énergie interne d'un agrégat ainsi produit est proportionnelle à sa taille.

Les alternances pair-impair montrent que la décomposition est moins forte pour les agrégats à nombre pair d'électrons, que pour leurs voisins. Cet effet est moins prononcé pour le potassium que pour le sodium.

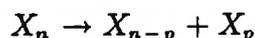
Certaines tailles ($n = 10, 22$) n'apparaissent pas sur ces schémas parce que les agrégats correspondants sont quasi-absents des spectres de masse. Les mesures ont été effectuées jusqu'à la limite de résolution du spectromètre. Cette limite est plus élevée pour les agrégats de sodium, plus légers et sans isotope, que pour les agrégats de potassium.

-2- Modèle statistique d'Einstein appliqué aux agrégats.

L'énergie interne d'un solide est due aux vibrations des atomes autour de leurs positions d'équilibre, et aux mouvements d'ensemble des électrons délocalisés pour les métaux. Einstein a modélisé les vibrations des atomes en identifiant chaque mode de vibration à un oscillateur harmonique quantique [10]. Ce modèle a permis d'interpréter le comportement de la capacité calorifique d'un solide en fonction de sa température. Nous allons utiliser un modèle similaire pour décrire le comportement de l'énergie interne d'un agrégat.

Un agrégat libre de n constituants est un système isolé possédant $3n - 6$ degrés de liberté. Ce nombre devient vite trop grand pour qu'il soit possible de calculer les positions et les vitesses de chaque composant, avec leurs variations temporelles. Les fréquences de vibration des atomes ont été mesurées pour le dimère [11], le trimère [12] et dans le solide [10]. Elle varie peu dans le domaine de 10^{12} s^{-1} , ce qui correspond à des temps de 10^{-12} s . On suppose que le temps de redistribution de l'énergie interne entre les différents modes de vibration est du même ordre. Ce temps de fluctuation de la distribution de l'énergie interne dans l'agrégat est suffisamment court devant le temps caractéristique d'observation expérimentale, de l'ordre de 10^{-6} s . Le système a le temps de parcourir l'ensemble de la partie accessible de l'espace des phases et peut être décrit par la physique statistique. On admet ici que la redistribution de l'énergie est suffisamment chaotique pour cette partie accessible soit occupée uniformément. L'ensemble statistique qui décrit les systèmes isolés est l'ensemble microcanonique.

Pour l'instant, il n'a pas été observé de désexcitation radiative depuis un agrégat métallique A_n , $n > 3$. Il semble difficile d'obtenir des informations sur l'énergie interne d'un agrégat par les méthodes de spectroscopie optique utilisées habituellement pour les atomes ou les molécules. En revanche, on constate expérimentalement une dissipation spontanée d'énergie interne par l'évaporation de fragments.



avec la relation de conservation de l'énergie :

$$E_{n-p}^* = E_n^* - D_n(p) - \epsilon - E_p^* \quad (I - 10)$$

où

E_n^* : énergie interne de l'agrégat de taille n .

$D_n(p)$: énergie de dissociation du parent à température nulle. $p = 1, 2$ correspond à la dissociation par perte d'un monomère ou d'un dimère.

ϵ : énergie cinétique emportée par le fragment évaporé.

E_p^* : énergie interne du fragment évaporé (pour un dimère).

Nous allons donc utiliser cette évaporation comme sonde de l'énergie interne de l'agrégat.

Jusqu'à mention contraire, nous considérerons que les agrégats sont dans leur état électronique fondamental et que la seule forme d'énergie interne est celle de vibration des atomes. Cette hypothèse sera justifiée dans la partie II où nous aborderons les problèmes

Partie I

d'excitation électronique et de relaxation de l'énergie électronique en énergie de vibration des atomes.

Nous utiliserons plus précisément la dynamique de l'évaporation en la reliant à l'énergie interne d'un agrégat par le modèle présenté maintenant.

-2.1- Energie des modes de vibration.

A l'intérieur d'un solide massif de température finie, chaque atome vibre autour de sa position d'équilibre. Dans un métal monovalent, l'électron de valence d'un atome est délocalisé, et le cristal est formé d'ions M^+ dans un bain d'électrons délocalisés. Nous justifierons aux paragraphes -II.3.3- et -II.3.4- que cette délocalisation existe pour des petits agrégats alcalins de plus de 5 atomes.

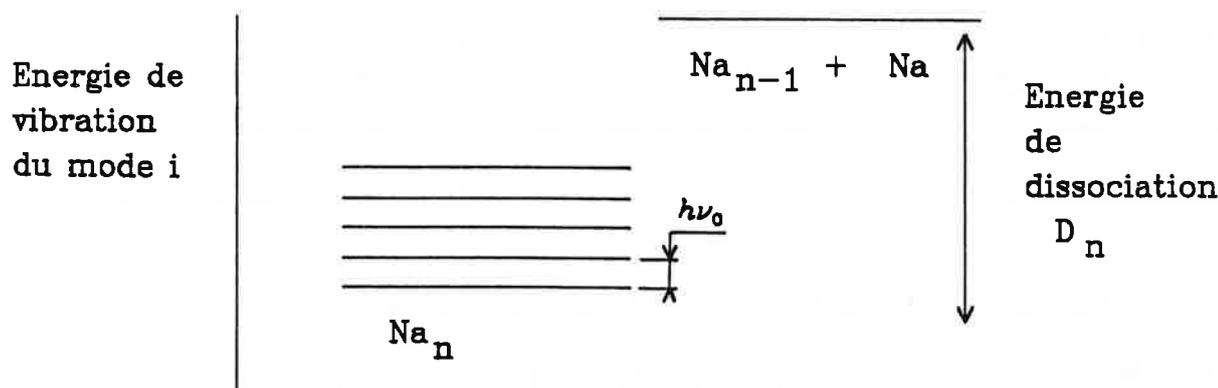
L'énergie interne d'un agrégat dans son état électronique fondamental est égale à l'énergie cinétique de vibration des ions à l'intérieur du nuage d'électrons délocalisés. Le mouvement de vibration se transmet des uns aux autres par des ondes élastiques. Un système de n atomes compte $s = 3n-6$ degrés de liberté, et ses vibrations peuvent être décomposées selon s modes de vibration. Chaque mode i est quantifié; il est décrit par un oscillateur harmonique quantique de fréquence ν_{0i} , fréquence qui dépend de la nature des liaisons entre les atomes. Le quantum de vibration du solide est le phonon; nous utiliserons ce vocabulaire pour les agrégats, bien qu'ils n'aient pas une structure périodique. L'énergie d'un mode de vibration est un multiple entier du quantum d'énergie $h\nu_{0i}$.

Les fréquences mesurées pour les modes de vibration du dimère et du trimère sont peu différentes de celle du phonon dans le solide. Les liaisons métalliques sont délocalisées et non directionnelles. Les atomes qui constituent les petits agrégats sont pratiquement tous en surface et voient le même environnement. Ces trois conditions nous permettent d'envisager l'hypothèse simplificatrice suivante: les s modes de vibration d'un agrégat métallique vibrent tous à la même fréquence ν_0 . Nous négligeons l'anharmonicité.

-2.2- Mécanisme d'évaporation

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 grand, et, à un instant donné, la répartition de l'énergie peut par fluctuations s'éloigner de sa valeur moyenne dans le temps et localiser sur un mode une énergie très supérieure à l'énergie moyenne par mode. Nous supposons que l'évaporation d'un atome ou d'un dimère se produit dès qu'une énergie supérieure à l'énergie de dissociation est localisée sur un mode dissociatif, pendant un temps suffisamment long pour que le fragment ait le temps de s'éloigner avant une redistribution de l'énergie.

Nous supposons que le nombre de modes dissociatifs est égal au nombre d'atomes en surface de l'agrégat.



figure{I-8} Energie d'un mode de vibration.

-2.3- Principe du calcul statistique.

Un agrégat de taille n et d'énergie interne de vibration E^* possède $3n - 6$ degrés de liberté et contient $p = \frac{E^*}{h\nu_0}$ quantum de vibration. Il se produira l'évaporation d'un atome par un mode dissociatif donné s'il s'y localise une énergie supérieure à l'énergie de dissociation D_n , soient $q = \frac{D_n}{h\nu_0}$ phonons.

Dans l'ensemble statistique microcanonique, la probabilité d'un évènement est donnée par le rapport du nombre d'états de l'espace des phases qui réalisent cet évènement, au nombre total d'états accessibles au système. Nous allons calculer la probabilité pour qu'un agrégat A_n^+ contenant l'énergie interne E^* évapore un atome.

Le nombre $\omega_n(E^*)$ des états accessibles au système est le nombre de manière de répartir p phonons parmi s modes de vibration. Les phonons étant des bosons, on pourra en placer plusieurs sur un même mode. C'est le nombre de possibilités de placer p billes identiques dans s boîtes numérotées. Ce calcul est rappelé en annexe A-I-1.

Le nombre d'états $\omega_n(E^*)$ accessibles pour un système de n particules ($s = 3n - 6$ degrés de liberté) vaut:

$$\omega_n(E^*) = \frac{(E^* + h\nu_0)(E^* + 2h\nu_0) \cdots (E^* + (s-1)h\nu_0)}{(h\nu_0)^{s-1}(s-1)!} \quad (I-11)$$

Le nombre d'états correspondant à une énergie E^* répartie sur l'ensemble des modes avec une énergie supérieure à D_n sur un mode donné, est le nombre de manières de répartir $E^* - D_n$ sur les s modes.

Partie I

$$\omega_n(E^*, D_n) = \frac{(E^* - D_n + h\nu_0)(E^* - D_n + 2h\nu_0) \cdots (E^* - D_n + (s-1)h\nu_0)}{(h\nu_0)^{s-1}(s-1)!} \quad (I-12)$$

Pour des agrégats dont l'énergie de dissociation D_n n'est pas grande devant le quantum de vibration $h\nu_0$, il faut tenir compte de l'effet quantique suivant: chaque oscillateur vibre avec l'énergie minimale $\frac{h\nu_0}{2}$. La dissociation se produit donc dès qu'on a localisé en plus sur un mode dissociatif l'énergie $D_n - \frac{h\nu_0}{2}$. Cette correction est importante pour les agrégats de Van de Waals mais négligeable pour les agrégats métalliques.

-2.4- Premières conséquences : entropie et température.

L'entropie de l'agrégat A_n contenant l'énergie E^* est par définition :

$$S_n(E^*) = k_B \log \omega_n(E^*) \quad (I-13)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

La température de cet agrégat est par définition :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_n(E^*)}{\partial E^*} \quad (I-14)$$

Nous calculons T en fonction de E^* :

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial E^*} \left[\sum_{p=1}^{p=s-1} \log(E^* + p h\nu_0) \right] \quad (I-15)$$

$$\frac{1}{k_B T} = \sum_{p=1}^{p=s-1} \frac{1}{E^* + p h\nu_0} \quad (I-16)$$

On pourra simplifier l'expression de $\omega_n(E^*)$ lorsque $(s-1)h\nu_0 \ll E^*$, c'est à dire lorsque $h\nu_0 \ll k_B T$. Expérimentalement on obtient pour les agrégats de sodium $\nu_0 = 10^{12} s^{-1}$ et $T = 400$ K, soit

$$h\nu_0 = 4 \cdot 10^{-3} eV \quad k_B T = 4 \cdot 10^{-2} eV$$

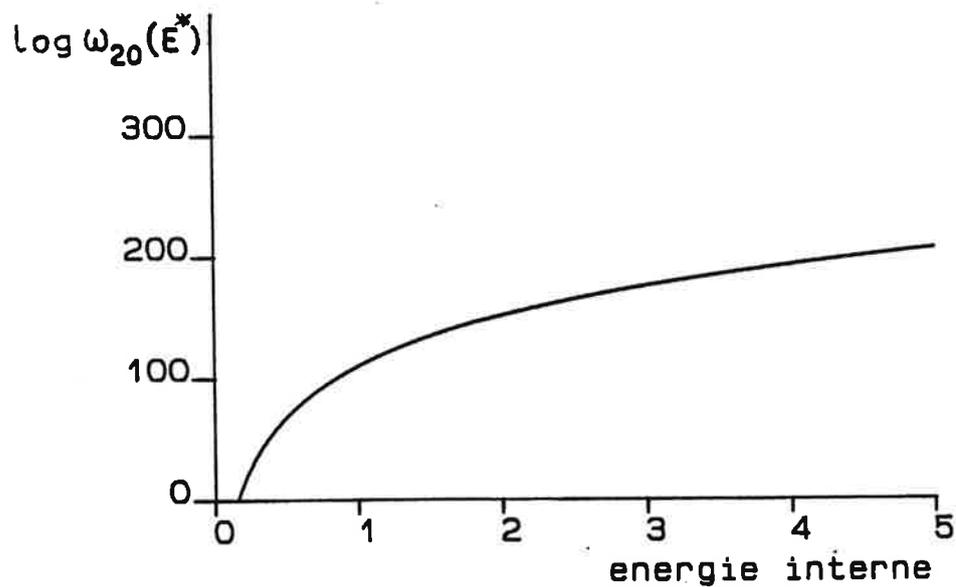
Dans ces conditions on fait l'approximation:

$$\omega_n(E^*) \simeq \frac{E^{*s-1}}{(h\nu_0)^{s-1}(s-1)!} \quad (I-17)$$

il vient pour la température:

$$k_B T \simeq \frac{E^*}{(s-1)} \quad (I-18)$$

La figure suivante illustre la croissance exponentielle de la densité d'état en fonction de l'énergie interne.



figure{I-9}: Evolution de $\text{Log}(\omega_n(E^*))$ en fonction de E^* , pour $n = 20$.

Nous allons maintenant utiliser ce modèle statistique des agrégats pour interpréter les phénomènes d'évaporation mis en évidence expérimentalement.

-3- Calcul statistique de la probabilité d'évaporation.

-3.1- Formule de Kassel.

D'après les hypothèses du paragraphe 2 et les expressions (I-11) et (I-12) du nombre d'états accessibles pour l'agrégat de taille n et d'énergie E^* , la probabilité de localiser une énergie supérieure à l'énergie de dissociation D_n sur un mode donné vaut :

$$\frac{\omega(E^*, D_n)}{\omega(E^*)} = \frac{(E^* - D_n + h\nu_0)(E^* - D_n + 2h\nu_0) \cdots (E^* - D_n + (s-1)h\nu_0)}{(E^* + h\nu_0)(E^* + 2h\nu_0) \cdots (E^* + (s-1)h\nu_0)} \quad (I-19)$$

c'est à dire, lorsque $(s-1)h\nu_0 \ll (E^* - D_n)$:

$$\frac{\omega(E^*, D_n)}{\omega(E^*)} = \left(\frac{E^* - D_n}{E^*}\right)^{(s-1)} \quad (I-20)$$

Afin de déduire la durée moyenne entre la formation et l'évaporation d'un agrégat, il reste à transformer la probabilité I-19 en probabilité par unité de temps. Il faut pour cela émettre l'hypothèse supplémentaire :

Nous supposons que la durée d'évaporation est limitée par le temps de localisation de l'énergie sur le mode dissociatif. Le fragment est évaporé aussitôt qu'une quantité d'énergie suffisante y est localisée.

Cela suppose que le temps d'éjection du fragment est petit devant le temps de fluctuation de l'énergie.

$$t_{ejection} \ll t_{fluctuation} \quad (I-21)$$

soit:

$$\frac{d}{v_{ej.}} \ll \nu_0^{-1} \quad (I-22)$$

avec :

$v_{ej.}$: vitesse relative d'éjection du fragment évaporé, à l'instant de sortie de l'agrégat.

d : quelques distances atomiques.

ν_0^{-1} : ordre de grandeur du temps de fluctuation de l'énergie.

L'énergie fluctue à la fréquence ν_0 , et sa répartition se renouvelle environ ν_0 fois par seconde. Dans ces conditions, la probabilité par unité de temps d'évaporer un monomère donné vaut :

$$\nu_0 \left(\frac{E^* - D_n}{E^*}\right)^{(s-1)} \quad (I-23)$$

Pour obtenir la probabilité par unité de temps $K_n^{evap.}(E^*)$ pour qu'un agrégat évapore un monomère quelconque, il reste à multiplier l'expression précédente par le nombre de

Partie I

monomères susceptibles d'être évaporés, c'est à dire le nombre d'atomes en surface de l'agrégat (dégénérescence) :

$$K_n^{evap.}(E^*) = n_{ext.} \nu_0 \left(\frac{E^* - D_n}{E^*} \right)^{(s-1)} \quad (I - 24)$$

ou, puisque $s = 3n - 6$,

$$K_n^{evap.}(E^*) = n_{ext.} \nu_0 \left(\frac{E^* - D_n}{E^*} \right)^{(3n-7)} \quad (I - 25)$$

Notons $\tau_n(E^*)$ le temps moyen nécessaire pour qu'un agrégat de taille n préparé avec l'énergie interne E^* évapore un monomère suivant une voie de dissociation d'énergie de liaison $D_n(1)$. $\tau_n(E^*)$ est lié à $K_n^{evap.}(E^*)$ par l'égalité :

$$\tau_n(E^*) = \frac{1}{K_n^{evap.}(E^*)} \quad (I - 26)$$

$$\tau_n(E^*) = n_{ext.}^{-1} \nu_0^{-1} \left(\frac{E^* - D_n(1)}{E^*} \right)^{-(3n-7)} \quad (I - 27)$$

On établit de même le temps d'évaporation d'un dimère:

$$\tau_n(E^*) = \frac{1}{n_{ext.} - 1} \nu_0^{-1} \left(\frac{E^* - D_n(2)}{E^*} \right)^{-(3n-7)} \quad (I - 28)$$

Dans le cas où les dimères seraient préformés dans l'agrégat, il faudrait prendre une dégénérescence égale au nombre d'atomes extérieurs divisée par 2. Dans l'hypothèse contraire elle est égale au nombre d'atomes extérieurs moins 1. Nous avons choisi la deuxième forme, avec l'argument suivant: si un dimère préformé existait dans l'agrégat, on devrait observer sa signature spectroscopique, éventuellement légèrement déplacée à cause de l'interaction avec les autres atomes. Ce n'est pas le cas. Notons que le nombre de degrés de liberté serait différent dans les deux cas, et le temps d'évaporation aurait une expression très différente. Nous montrerons au paragraphe -I.4.2.3- que les temps d'évaporation du monomère et du dimère exprimés ci-dessus permettent de calculer des rapports de branchement pour l'évaporation par deux canaux en concurrence qui converge vers une loi de Boltzmann dès les plus petites tailles.

commentaire : limite aux grandes tailles.

Calculons l'extrapolation de la valeur de $K_n^{evap.}(E^*)$ lorsque n tend vers l'infini, c'est à dire lorsque l'agrégat se rapproche du solide. Nous nous ramenons à la probabilité d'évaporation par unité de surface pour éviter la divergence de la formule.

$$\begin{aligned} \frac{K_n^{evap.}(E^*)}{n_{ext.}} &= \nu_0 \left(\frac{E^* - D_n}{E^*} \right)^{(3n-7)} = \nu_0 \left(1 - \frac{D_n}{E^*} \right)^{3n-7} \\ &= \nu_0 \left(1 - \frac{D_n}{(3n-7)k_B T} \right)^{3n-7} \end{aligned} \quad (I-29)$$

quand n tend vers l'infini, $(I-)$ tend vers la limite

$$\frac{1}{\tau} = \nu_0 \exp - \frac{D}{k_B T} \quad (I-30)$$

On reconnaît la loi d'Arrhemius qui donne probabilité par unité de temps et de surface pour qu'un atome soit évaporé de la surface d'un solide de chaleur latente de vaporisation D et de température T .

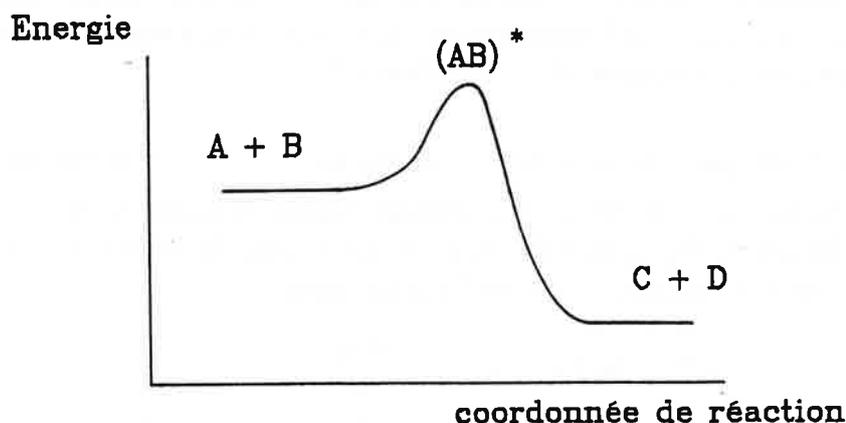
-3.2- Formule de Weisskopf.**-3.2.1- Probabilité d'évaporation.**

Nous allons calculer cette même probabilité par un raisonnement différent, inspiré de la théorie du complexe activé.

Cette théorie exprime la constante de vitesse d'une réaction



par l'intermédiaire de la formation d'un complexe intermédiaire excité $(AB)^*$, qui constitue une barrière de potentiel.



figure{I-10}: barrière de potentiel du complexe activé.

Partie I

La constante de vitesse se calcule à partir de la microréversibilité de l'équilibre

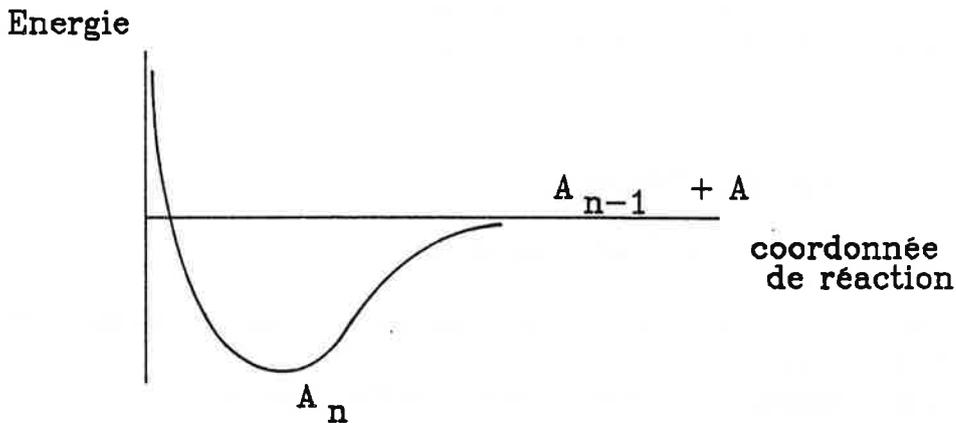


qui fait intervenir les énergies et les densités d'états des réactants et du complexe intermédiaire.

Appliquons cette théorie à la dynamique de l'évaporation unimoléculaire d'un agrégat, en identifiant d'abord la réaction d'accrétion d'un atome sur un agrégat.



Le potentiel d'interaction entre l'atome et le reste de l'agrégat a la forme suivante.



figure{I-11}: Potentiel d'interaction pour l'évaporation d'un atome neutre depuis un agrégat.

Le complexe intermédiaire est donc l'état final de la réaction d'accrétion. La probabilité par unité de temps de la réaction (constante de vitesse) peut être établie en analysant la réversibilité, au niveau microscopique, de la réaction I-33.

Soit n_d la densité d'agrégats en un point donné du jet et $\Omega = \frac{1}{n_d}$ le volume moyen qu'occupe un agrégat en ce point. Dans le référentiel du centre de masse de la collision, la probabilité par unité de temps $W_{n-1}^{capt.}(\epsilon_i)$ de capturer un atome de vitesse v_i (d'énergie cinétique $\epsilon_i = \frac{1}{2} \mu v_i^2$, avec μ , masse réduite de l'atome) peut s'écrire :

$$W_{n-1}^{capt.}(\epsilon_i) = \sigma n_d v_i = \frac{\sigma v_i}{\Omega} \quad (I - 34)$$

où σ est la section efficace de collision collante. On prendra la section efficace d'une sphère dure

$$\sigma = \pi R_n^2 \quad (I - 35)$$

de rayon le rayon de l'agrégat A_n .

cette expression n'est valable que si le volume de l'agrégat est très petit devant le volume moyen de l'espace dont il dispose, c'est à dire en milieu dilué. Elle ne pourra pas être étendue à la limite aux grandes valeurs de n (phase condensée).

Considérons maintenant le processus d'évaporation, inverse de l'accrétion:

$$M_n(E_n^*) \rightarrow M_{n-1}(E_{n-1}^*) + M(\epsilon_i) \quad (I - 36)$$

$W_{n-1}^{capt.}(\epsilon_i)$ est la probabilité par unité de temps d'aller d'un état donné du niveau d'énergie $E_{n-1}^* + \epsilon_i$ du système (M_{n-1}, M) à un état quelconque du niveau $E_n^* = E_{n-1}^* + D_n + \epsilon_i$ du système M_n . Par symétrie dans le temps, la probabilité d'aller d'un état donné du système (M_{n-1}, M) à un état donné du système M_n est la même que la probabilité de la transition inverse (principe de microréversibilité). Le nombre d'états du système M_n au niveau d'énergie E^* est $\omega_n(E^*)$ (formule I-13). Le nombre d'états du système $(M_{n-1}(E_{n-1}^*), M(\epsilon_i))$, est $\omega_{n-1}(E_{n-1}^*)$, nombre d'états de l'agrégat, multiplié par le nombre d'états de l'espace des phases correspondant au monomère d'énergie cinétique ϵ_i , calculé en annexe A-I.2-.

Le nombre d'états pour le fragment évaporé vaut :

$$\frac{8\pi\mu\epsilon_i\Omega}{h^3v_i} \quad (I - 37)$$

où h est la constante de Planck et μ la masse réduite du fragment évaporé.

Le principe de microréversibilité nous permet d'écrire :

$$\frac{W_{n-1}^{capt.}(\epsilon_i)}{\frac{8\pi\mu\epsilon_i\Omega}{h^3v_i} \omega_{n-1}(E_{n-1}^*)} = \frac{W_n^{evap.}(E_n^*, \epsilon_i)}{\omega_n(E_n^*)} \quad (I - 38)$$

avec

$$E_n^* = E_{n-1}^* + D_n + \epsilon_i$$

En substituant $W_{n-1}^{capt.}(\epsilon_i)$ par son expression I-34, on obtient

$$W_n^{evap.}(E_n^*, \epsilon_i) = \frac{\sigma v_i}{\Omega} \frac{\omega_{n-1}(E_n^* - D_n - \epsilon_i)}{\omega_n(E_n^*)} \left(\frac{8\pi\mu\epsilon_i\Omega}{h^3v_i} \right) \quad (I - 39)$$

où la densité d'états de l'agrégat vaut

$$\omega_n(E_n^*) = \frac{E_n^{*s-1}}{(h\nu_0)^{s-1}(s-1)!} \quad (I - 17)$$

et $s = 3n - 6$.

On obtient, en posant $E^* = E_n^*$:

Partie I

$$W_n^{evap}(E^*, \epsilon_i) = \sigma \frac{8\pi\mu(h\nu_0)^3}{h^3} \epsilon_i (3n-9)(3n-8)(3n-7) \frac{(E^* - D_n - \epsilon_i)^{3n-10}}{E^{*3n-7}} \quad (I-40)$$

$W_n^{evap}(E^*, \epsilon_i)$ est la probabilité par unité de temps pour qu'un atome donné soit évaporé de l'agrégat de taille n et d'énergie E^* avec l'énergie cinétique ϵ_i . Nous obtenons la probabilité par unité de temps $W_n^{evap}(E^*)$ d'évaporer un atome quelconque avec une énergie cinétique quelconque, en multipliant l'expression précédent par le nombre $n_{ext.}$ d'atomes susceptibles d'être évaporés, (on suppose que c'est le nombre d'atomes en surface), et de l'intégrer pour toutes les valeurs l'énergie cinétique ϵ_i entre 0 et $E^* - D_n$.

$$W_n^{evap}(E^*) = n_{ext.} \sigma 8\pi\mu\nu_0^3 \int_{\epsilon_i=0}^{\epsilon_i=E^*-D_n} (3n-7)(3n-8)(3n-9) \frac{(E^* - D_n - \epsilon_i)^{3n-10}}{E^{*3n-7}} \epsilon_i d\epsilon_i \quad (I-41)$$

Une intégration par parties donne le résultat:

$$W_n^{evap}(E^*) = n_{ext.} \sigma 8\pi\mu\nu_0^3 (3n-7) \frac{(E^* - D_n)^{3n-8}}{E^{*3n-7}} \quad (I-42)$$

Ces calculs ont tenu compte de la vitesse de l'atome en train de s'évaporer. Elle doit être suffisante pour que cet atome ait le temps de sortir de l'agrégat avant d'être à nouveau capturé. Par définition, l'énergie de dissociation D_n est l'énergie nécessaire pour arracher un atome à l'agrégat et le porter à l'infini avec une énergie cinétique nulle. L'énergie cinétique minimale que doit posséder l'atome pour s'arracher au parent est donc incluse dans l'énergie de dissociation, et ϵ_i est l'énergie cinétique de l'atome à l'infini, c'est à dire quand il n'est plus en interaction avec l'agrégat.

Les démonstrations précédentes s'inspirent d'articles de Kassel sur la dissociation unimoléculaire de molécules [13], de Weisskopf sur l'évaporation de neutrons et de particules alpha par des noyaux [14], de Conway et Javik [15] et de Engelking [16] sur la mesure d'énergies de liaison de petits agrégats moléculaire d'oxygene, à partir du taux d'évaporation ou de la vitesse de fragments évaporés.

-3.2.2- Energie cinétique moyenne du fragment évaporé.

Nous avons calculé la probabilité $W_n^{evap}(E_n^*, \epsilon_i)$ d'évaporer un fragment d'énergie cinétique ϵ_i . Nous allons utiliser cette probabilité pour calculer l'énergie cinétique moyenne emportée par le fragment.

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{\int_0^\infty W_n^{evap}(E_n^*, \epsilon_i) \epsilon_i d\epsilon_i}{\int_0^\infty W_n^{evap}(E_n^*, \epsilon_i) d\epsilon_i} \quad (I-43)$$

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{\int_0^\infty \epsilon_i^2 (E^* - D_n - \epsilon_i)^{3n-10} d\epsilon_i}{\int_0^\infty \epsilon_i (E^* - D_n - \epsilon_i)^{3n-10} d\epsilon_i} \quad (I-44)$$

On intègre par parties.

$$\langle \epsilon_i \rangle = 2 \frac{(E^* - D_n)}{(3n - 7)} \quad (I-39)$$

ou, exprimant la température :

$$\langle \epsilon_i \rangle = 2 \frac{3n - 10}{3n - 7} k_B T_{n-1} \quad (I-45)$$

Nous constaterons plus loin [cf -I.5.1-] que la température des gros agrégats varie très peu d'une taille à l'autre. Dans ce cas :

$$\langle \epsilon_i \rangle = 2 k_B T \quad (I-47)$$

-3.3- Comparaison des formules de Kassel et de Weisskopf.

La formule de Kassel $K_n^{evap}(E^*)$ (I-25) n'introduit pas la vitesse d'éjection du fragment évaporé. Elle considère que le temps d'évaporation est limité par le temps de localisation de l'énergie, et que l'éjection du fragment est instantanée.

Nous avons supposé que le temps de redistribution de l'énergie est indépendant de la valeur de l'énergie localisée sur un mode initial. La théorie du chaos quantique prévoit un temps de redistribution lié à l'inverse de la densité d'états du système où se trouve localisée l'énergie, initialement. Nous ne savons pas l'évaluer, mais ce temps est sans doute assez différent de ν_0^{-1} .

La formule de Weisskopf W_n^{evap} (I-42) suppose une vitesse d'éjection finie, mais ne fait pas apparaître directement la période des fluctuations de l'énergie. Cette période est pourtant introduite par les densités d'états, qui elles, dépendent du quantum de vibration et donc de la période de vibration. Nous n'avons pas introduit d'hypothèse concernant les temps de fluctuation de l'énergie et le temps d'éjection du fragment. Comme pour l'évaporation d'un liquide [17], un atome quitte la surface lorsque l'agitation thermique lui communique une vitesse vers l'extérieur suffisante pour que l'énergie cinétique puisse vaincre la barrière d'énergie potentielle que constitue la surface. Il apparaît ici les deux probabilités: d'une part il faut localiser sur un atome une énergie suffisante et une vitesse dans la bonne direction, de l'autre l'atome doit sortir avant d'être à nouveau capté. La démonstration de (I-42) ne tient compte que de la deuxième probabilité et suppose par là que la première est forte, donc que le temps de localisation de l'énergie est court devant le temps d'éjection du fragment, l'énergie restant localisée suffisamment longtemps pour que l'atome ait le temps de partir. Cette hypothèse est contraire à celle émise pour la démonstration de (I-25).

Notons enfin que la démonstration de (I-25) introduit la notion de modes de vibration dissociatifs. On ne sait pas faire le lien entre un mode de dissociation et un atome donné;

Partie I

les agrégats chauds n'ont apparemment pas une structure suffisamment rigide pour qu'on puisse calculer leurs modes normaux de vibration.

Une dernière différence entre les deux formules apparaît quand on cherche leur valeur quand n prend des valeurs élevées. La formule de Kassel tend vers la probabilité d'évaporation de la matière condensée mais la formule de Weisskopf diverge pour deux raisons:

- l'expression (I-34) de σ n'est plus valable pour les très grandes tailles.
- la formule mathématique diverge quand n tend vers l'infini car la théorie de la microréversibilité ne peut pas s'étendre à des systèmes macroscopiques.

Nous discuterons au chapitre -4- la validité de ces deux formules appliquées à l'évaporation unimoléculaire des petits agrégats de sodium et de potassium.

Nous montrerons également qu'elles donnent des résultats très voisins en ce qui concerne les rapports de branchement des différents canaux d'évaporation possibles.

-3.4- Conséquences physique des processus d'évaporation.

L'agrégat A_n contenant l'énergie interne E^* se refroidira par évaporation unimoléculaire d'autant plus vite que E^* est grande par rapport à l'énergie du canal de dissociation le plus bas. Pour plus de simplicité, nous mènerons les calculs dans le cas où n'existe que l'évaporation du monomère. Nous réintroduirons l'évaporation du dimère au paragraphe -4.2.3-.

Rappelons l'équation de conservation de l'énergie (I-10).

$$A_n \rightarrow A_{n-1} + A$$

$$E_{n-1}^* = E_n^* - D_n - \epsilon \quad (I - 10)$$

L'énergie interne dissipée est égale à la somme de l'énergie de liaison d'un monomère dans le parent, et de l'énergie cinétique ϵ emportée par l'atome évaporé. La formule I-47 et la mesure de la température au paragraphe -5- montrent que le deuxième terme est de l'ordre du dixième du premier. C'est pourquoi nous l'ignorons dans les calculs d'ordre de grandeur qui suivent.

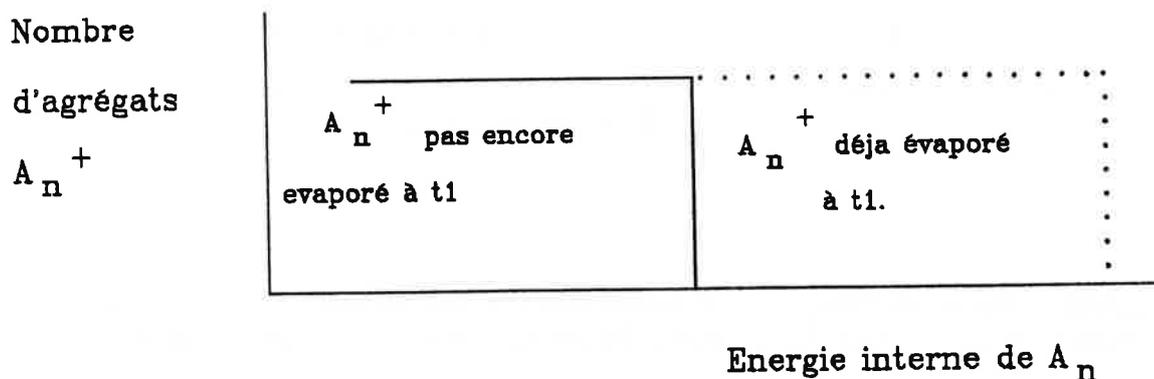
Le tableau suivant présente les temps d'évaporation calculés par la formule de Kassel en fonction de la taille n et du rapport de l'énergie interne E^* à l'énergie de dissociation D_n .

$n \backslash \frac{E^*}{D_n}$	1.2	1.5	2	2.5	3	4	5
5	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-12}$			
10	$3 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$7 \cdot 10^{-12}$
20		$4 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^2$	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$
30			10^{11}	$4 \cdot 10^4$	6	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$

tableau {I - 12}.

Le temps moyen avant évaporation varie sur plusieurs ordres de grandeur lorsque $\frac{E^*}{D_n}$ est multiplié par 4. Pour n fixé, l'agrégat évapore d'autant plus vite que E^* est grand. À E^* donné, l'agrégat évapore beaucoup moins vite si n est grand.

Ces processus d'évaporation ont pour conséquence physique de fixer l'énergie interne maximale que peut contenir un agrégat isolé: les agrégats produits par la source échangent de l'énergie avec l'extérieur lors des collisions qui les forment, et sont ensuite énergétiquement isolés. L'énergie d'un agrégat A_n isolé depuis l'instant 0 et observé à t_1 , est bornée supérieurement par une valeur telle qu'il n'a pas encore eu le temps de s'évaporer à l'instant t_1 .



figure{I-13}: Valeur maximale de l'énergie interne possible dans un agrégat de n atomes analysé après un temps t_1 de refroidissement suivant le dernier échange d'énergie avec l'extérieur.

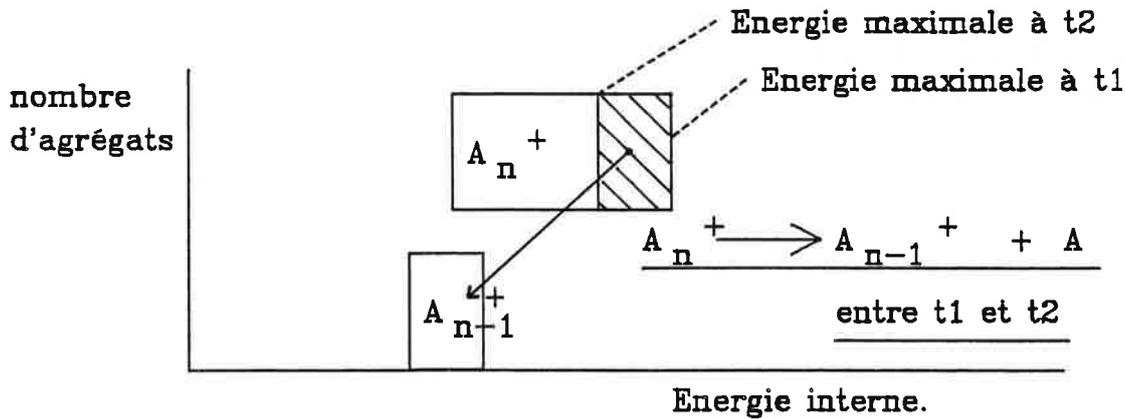
Dans notre montage expérimental, les agrégats disposent entre l'ionisation et la séparation en masse par accélération d'un temps de l'ordre de la microseconde qui limite l'énergie interne maximale aux valeurs E_{limite}^* telles que $\tau_n(E_{limite}^*) = 10^{-6}$ s.

$$\begin{aligned} \text{pour } n = 5, E_{limite}^*(t_1) &= 1.15 D_n \\ \text{pour } n = 20, E_{limite}^*(t_1) &= 3.53 D_n \\ \text{pour } n = 30, E_{limite}^*(t_1) &= 5.12 D_n \end{aligned}$$

Analysons les conséquences de cette évaporation sur la stabilité des agrégats observés par spectrométrie temps de vol. Les agrégats subissent un échange d'énergie avec l'extérieur au moment de l'ionisation puis sont isolés (figure {I-1}, point b). Ils sont triés en masse par accélération à $t_1 \simeq 1 \mu s$ et possèdent au plus à cette instant l'énergie $E_{limite}^*(t_1)$. Ils parcourent la première partie du spectromètre (partie c) puis sont à nouveau dispersés en masse, par freinage au point d et à l'instant $t_2 \simeq 50 \mu s$. Ils contiennent à cet instant

Partie I

une énergie interne au plus égale à $E_{limite}^*(t_2)$, inférieure à $E_{limite}^*(t_1)$ puisque les agrégats ont disposé d'un temps plus long pour évaporer. Les agrégats sélectionnés dans le centre de masse de A_n à t_1 et d'énergie comprise entre $E_{limite}^*(t_2)$ et $E_{limite}^*(t_1)$ évaporent un fragment entre t_1 et t_2 . L'évaporation se produit dans une zone libre de champ et les fragments restent dans le centre de masse du parent jusqu'à la dispersion à t_2 .



figure{I-14}: Origine de l'évaporation unimoléculaire des agrégats. Il se produit l'évaporation entre t_1 et t_2 des plus chauds parmi les agrégats sélectionnés en masse à t_1 .

La mesure du taux d'évaporation rend compte de la dynamique de l'évaporation des agrégats entre deux instants d'observation. Le modèle statistique que nous avons présenté relie le temps d'évaporation d'un agrégat de n atomes à son énergie interne et à son énergie de liaison. La suite de ce travail consiste en l'évaluation de l'énergie interne des agrégats d'alcalins produits et analysés par notre montage expérimental, pour déduire les énergies de liaison à partir des taux d'évaporation unimoléculaire mesurés et de la géométrie du montage.

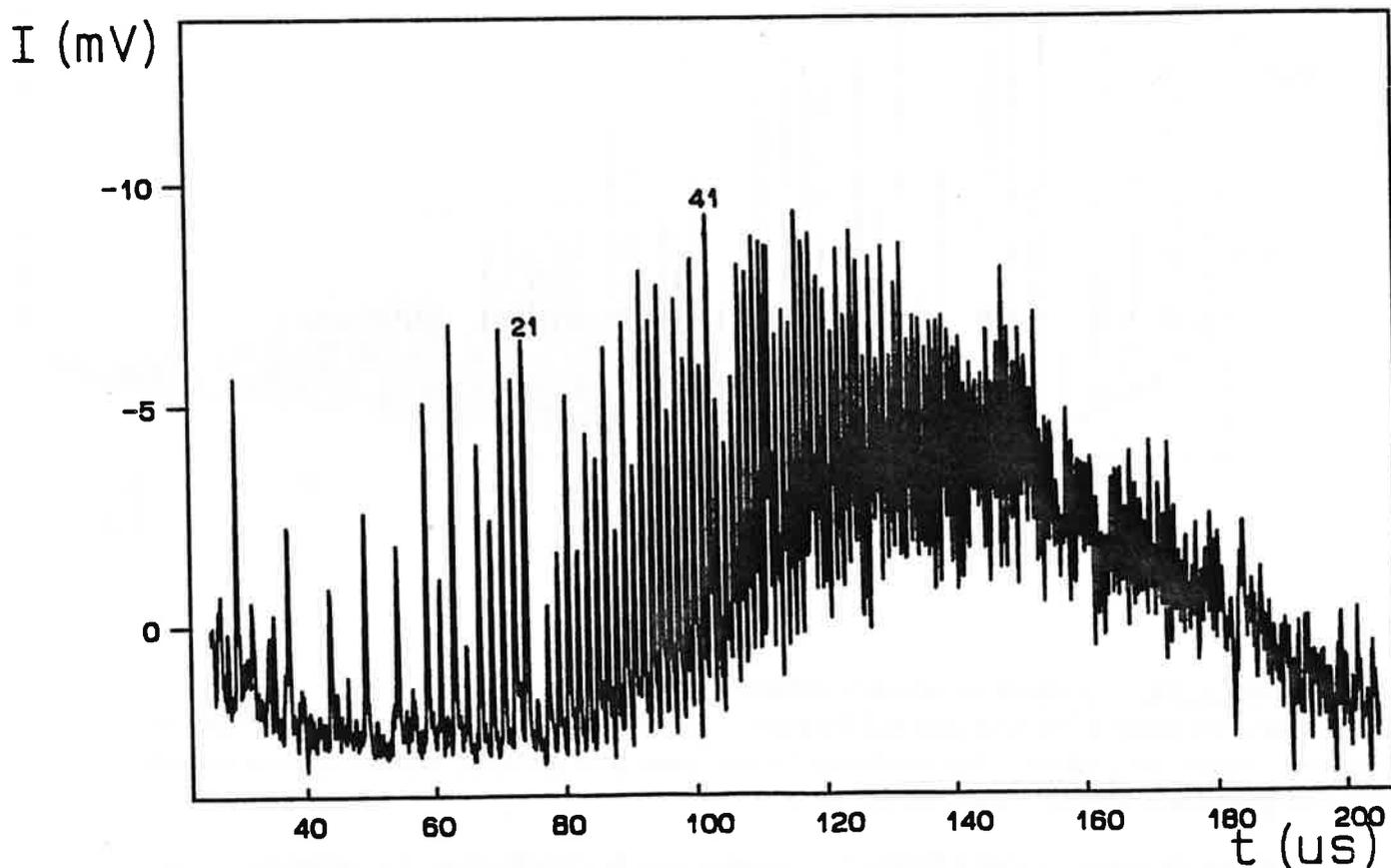
-4- Interprétation statistique des résultats expérimentaux.

Nous allons préciser comment sont formés puis analysés en masse les agrégats d'alcalins produits par la source pour montrer que, compte tenu des processus d'évaporation mis en évidence ci-dessus, la sélection en masse par spectrométrie par temps de vol impose certaines valeurs pour les énergies internes possibles dans les agrégats observés. Cette évaluation de l'énergie interne et nous permettra de donner une expression analytique du taux d'évaporation unimoléculaire.

-4.1- Distribution des énergies internes.

-4.1.1- Histoire des agrégats observés.

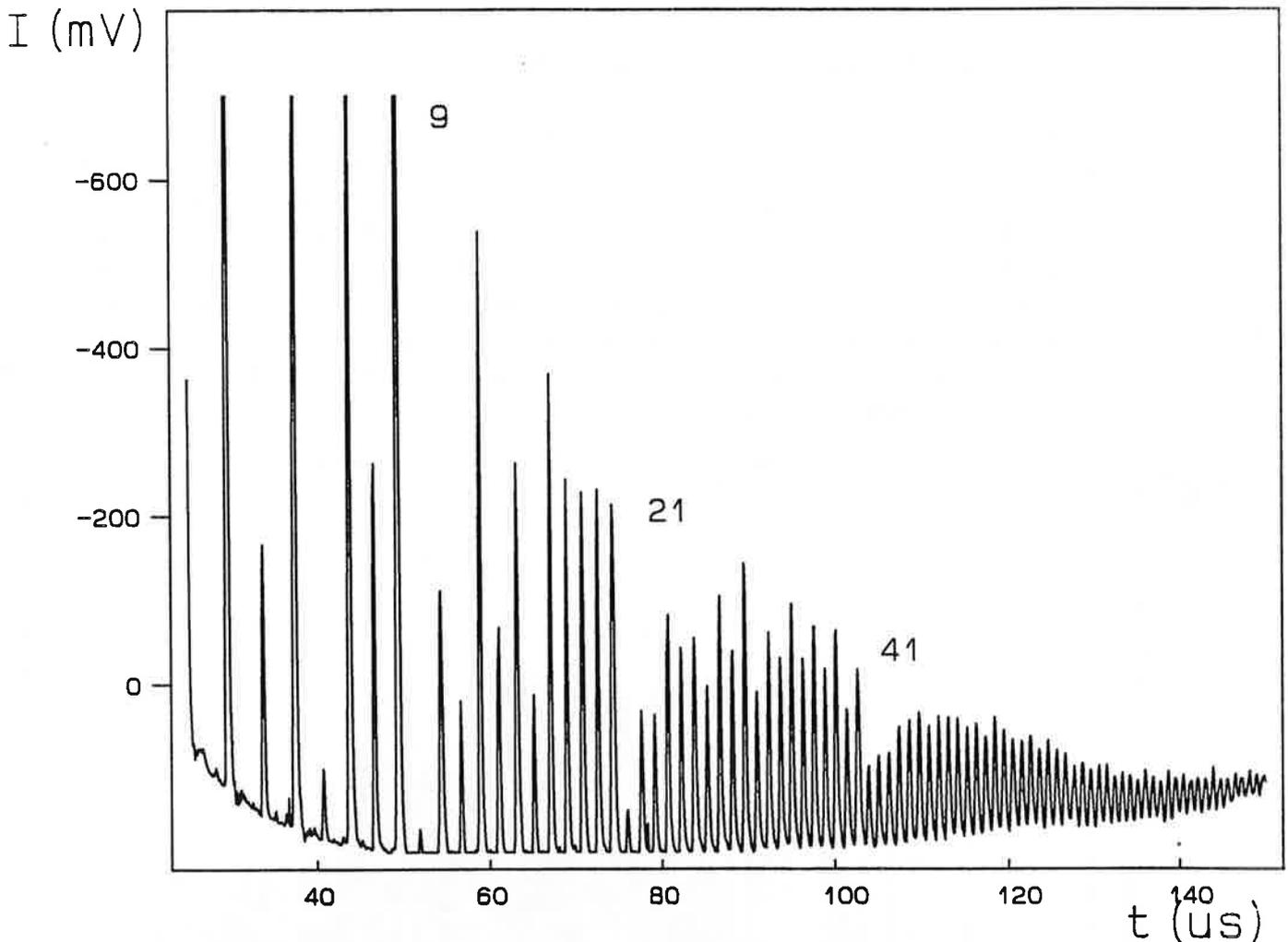
Nous avons mesurés les taux d'évaporation d'agrégats produit par détente adiabatique à travers une buse conique puis ionisés pour permettre la spectrométrie par temps de vol. L'allure du spectre de masse dépend très fortement du flux du laser d'ionisation. Un flux faible permet l'absorption d'un seul photon d'énergie légèrement supérieure au seuil d'ionisation et provoque une ionisation qui entraîne au plus une ou deux étapes d'évaporation dans la région d'ionisation (Cf partie III). Le spectre de masse a dans ce cas une forme gaussienne centrée sur des tailles de 60 à 80 atomes, qui a été interprétée par collage d'atomes et refroidissement pendant la nucléation [18].



figure{I-15}: Spectre de masse des agrégats de sodium, pour une ionisation en flux faible.

Partie I

L'ionisation des agrégats en présence d'un flux laser plus fort entraîne l'absorption de plusieurs photons et une fragmentation beaucoup plus importante; un gros agrégat peut évaporer jusqu'à quelques dizaines d'atomes avant la sélection en masse, et l'ensemble de la distribution des agrégats ionisés est décalé pour donner une nouvelle distribution, de forme exponentiellement décroissante, qui est illustrée figure I-12.



figure{I-16}: agrégats de sodium ionisés à fort flux laser.

Les grosses masses ionisées ont été fragmentées pour en donner de plus petites avec un spectre de masse qui présente des maximum locaux pour $n = 9, 21, 41$, valeurs qui correspondent aux grandes stabilités relatives des ions.

Le spectre de masse ionisé à faible flux montre que la distribution des agrégats neutres contient très peu d'ensembles de moins d'une quarantaine d'atome. Il s'en suit que tous les petits agrégats observés après une ionisation en champ fort sont formés par évaporation.

Les expériences ont été réalisées dans ces conditions pour connaître au moins la dernière

étape de l'histoire d'un agrégat: tous les A_n^+ pénétrant dans le temps de vol à l'instant t_1 sont les produits d'une évaporation de A_{n+1}^+ qui s'est produite entre l'instant $t=0$ d'ionisation et l'instant t_1 de séparation en masse par accélération.

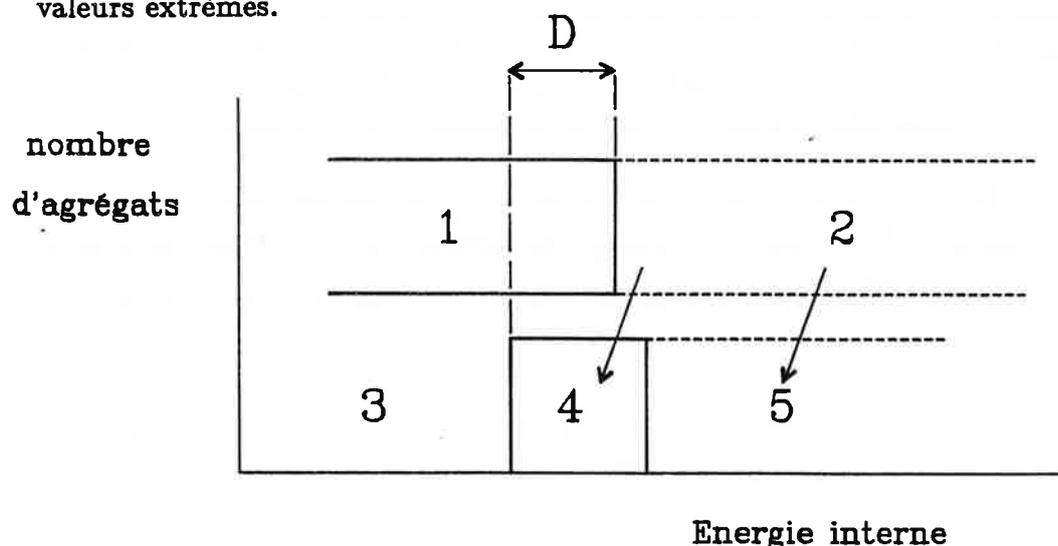
-4.1.2- Forme qualitative de la distribution d'énergie d'agrégats de taille donnée.

Nous avons montré au paragraphe -3.4- que la distribution des énergies internes possibles dans un agrégat de taille n possède à t_1 une limite supérieure.

Le mode de formation de A_n^+ par évaporation de A_{n+1}^+ avant t_1 a lui aussi une influence sur la forme de la distribution d'énergie. Il faut partir d'un agrégat A_{n+1}^+ suffisamment chaud pour qu'il ait le temps de s'évaporer avant t_1 . La valeur minimale possible de son énergie interne est celle qui permet l'évaporation en un temps égal à t_1 . Cela impose l'existence d'une valeur minimale pour l'énergie interne contenue dans l'agrégat de n atomes sélectionné en masse à l'instant t_1 .

Ce raisonnement est illustré ci-dessous.

La distribution des énergies internes contient donc une limite minimale et une limite maximale. Les agrégats sélectionnés avec la taille n ont pour origine des agrégats neutres de tailles diverses, en fonction du nombre de photons qu'ont absorbé ces parents lors de l'ionisation à flux fort. Puisque tous les agrégats ont des histoires différentes et non corrélées, on admet que les énergies internes de ces agrégats sont uniformément réparties entre les valeurs extrêmes.



figure{I-17} Détermination des énergies internes possibles dans un agrégat de n -atomes sélectionné en masse à t_1 .

- (1) A_{n+1}^+ pas encore évaporés à t_1 .
- (2) A_{n+1}^+ déjà évaporés à t_1 .
- (3) A_n^+ pas encore formés à t_1 .
- (4) A_n^+ qui existent à t_1 .
- (5) A_n^+ déjà évaporés à t_1 .

-4.2- Calcul théorique du taux d'évaporation unimoléculaire.

-4.2.1- Distribution des énergies internes lors de la sélection en masse.

Les agrégats qui entrent dans le temps de vol sont le résultat de toute une séquence d'évaporations successives. Les calculs montrent que la durée nécessaire à l'évaporation augmente très rapidement d'une étape à la suivante. Le système constitué par l'agrégat isolé en train de se refroidir s'évapore d'autant plus lentement qu'il est froid. Les temps d'évaporation varient sur des ordres de grandeur, de 10^{-12} s à des temps supérieurs à la seconde.

Le montage expérimental permet d'observer des évolutions de la taille des agrégats sur des temps caractéristiques de 10^{-6} à 10^{-5} s. On détecte donc sur chaque série d'évaporation l'étape qui se produit en un temps de cet ordre de grandeur. Les étapes précédentes peuvent alors être supposées infiniment rapides, et les étapes suivantes infiniment lentes. Pour chaque agrégat A_n^+ , il suffira de considérer leur durée formation par évaporation de A_{n+1}^+ , et de disparition par évaporation en A_{n-1}^+ .

Les agrégats A_n^+ formés par évaporation de A_{n+1}^+ peuvent eux-aussi disparaître par évaporation, mais deux séquences successives d'une chaîne d'évaporation ont des durées qui varient d'un ou deux ordres de grandeur. Les agrégats A_n^+ à peine formés à t_1 évaporeront en un temps long devant t_1 , et ceux qui évaporent à t_1 ont été formés bien avant cet instant. Ceci permet de découpler les termes de formation et de disparition dans l'équation donnant l'évolution du nombre total d'agrégats de taille n à t_1 ; les agrégats les plus froids sont en cours de formation et les plus chauds sont en cours de disparition, à cet instant t_1 .

Ecrivons d'abord la dynamique de la disparition de A_n^+ . Nous avons calculé les probabilités par unité de temps $\frac{1}{\tau_n(E_n^*)}$ pour qu'un agrégat de taille n contenant l'énergie interne E_n^* évapore un atome. La variation temporelle du nombre N_n d'agrégats de n atomes et d'énergie E_n^* après la sélection en masse à t_1 s'écrit:

$$d N_n = -\frac{1}{\tau_n(E_n^*)} N_n dt \quad (I - 48)$$

qui devient en intégrant:

$$N_n(t) = N_n(t_0) \exp - \frac{t - t_0}{\tau_n(E_n^*)} \quad (I - 49)$$

Le nombre de fragments produits est:

$$N_{n-1}^{evap}(t) = N_n(t_0) \left(1 - \exp - \frac{t - t_0}{\tau_n(E_n^*)} \right) \quad (I - 50)$$

Ecrivons maintenant l'étape de formation de A_n^+ par évaporation de A_{n+1}^+ entre $t = 0$ et $t = t_1$.

D'après les équations d'évolution écrites ci-dessus, le nombre d'agrégats d'énergie E_{n+1}^* déjà évaporés à t_1 vaut:

$$1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_{n+1}(E_{n+1}^*)}\right) \quad (I - 51)$$

Les agrégats A_n^+ ainsi formés ont alors l'énergie $E_n^* = E_{n+1}^* - D_{n+1} - \epsilon$, à l'instant t_1 .

Puisque les étapes de formation et de disparition ne concernent pas simultanément les mêmes atomes, le résultat de l'équation d'évolution peut s'écrire comme le produit des expressions I-49 et I-51. Cette approximation est valable jusqu'à une cinquantaine d'atomes, valeur après laquelle les temps de formation et de disparition ne sont plus assez séparés. Il est facile de résoudre l'équation complète dans ce cas [19]. L'expression simplifiée montre que l'allure de la distribution d'énergie est due uniquement aux processus d'évaporation.

$$f_n(E^*, t_1) = \left[1 - \exp - \frac{t_1}{\tau_{n+1}(E^* + D_{n+1} + \epsilon)}\right] \exp - \frac{t_1}{\tau(E^*)} \quad (I - 52)$$

$f_n(E^*, t_1)$ est la probabilité pour qu'un agrégat A_n^+ ait l'énergie interne E^* après un temps de refroidissement t_1 .

Le calcul détaillé de t_1 en fonction de n et l'expression complète de $f_n(E^*, t_1)$ sont présentés en annexe A-I.3-.

-4.2.2- Evaporation unimoléculaire entre t_1 et t_2 .

Les agrégats sont en cours de refroidissement par évaporation, et la sélection en masse permet d'analyser la distribution des tailles à l'instant t_1 . Ce refroidissement continue dans le paquet d'agrégats triés en masse, mais les fragments restent dans le centre de masse du parent jusqu'à une nouvelle dispersion en masse par accélération à l'instant t_2 .

La probabilité pour qu'un agrégat sélectionné à t_1 avec l'énergie E^* n'ait pas encore évaporé d'atome à t_2 vaut

$$f_n(E^*, t_2) = f_n(E^*, t_1) \exp - \frac{t_2 - t_1}{\tau_n(E^*)} \quad (I - 53)$$

Le second terme traduit l'évolution par évaporation entre t_1 et t_2 .

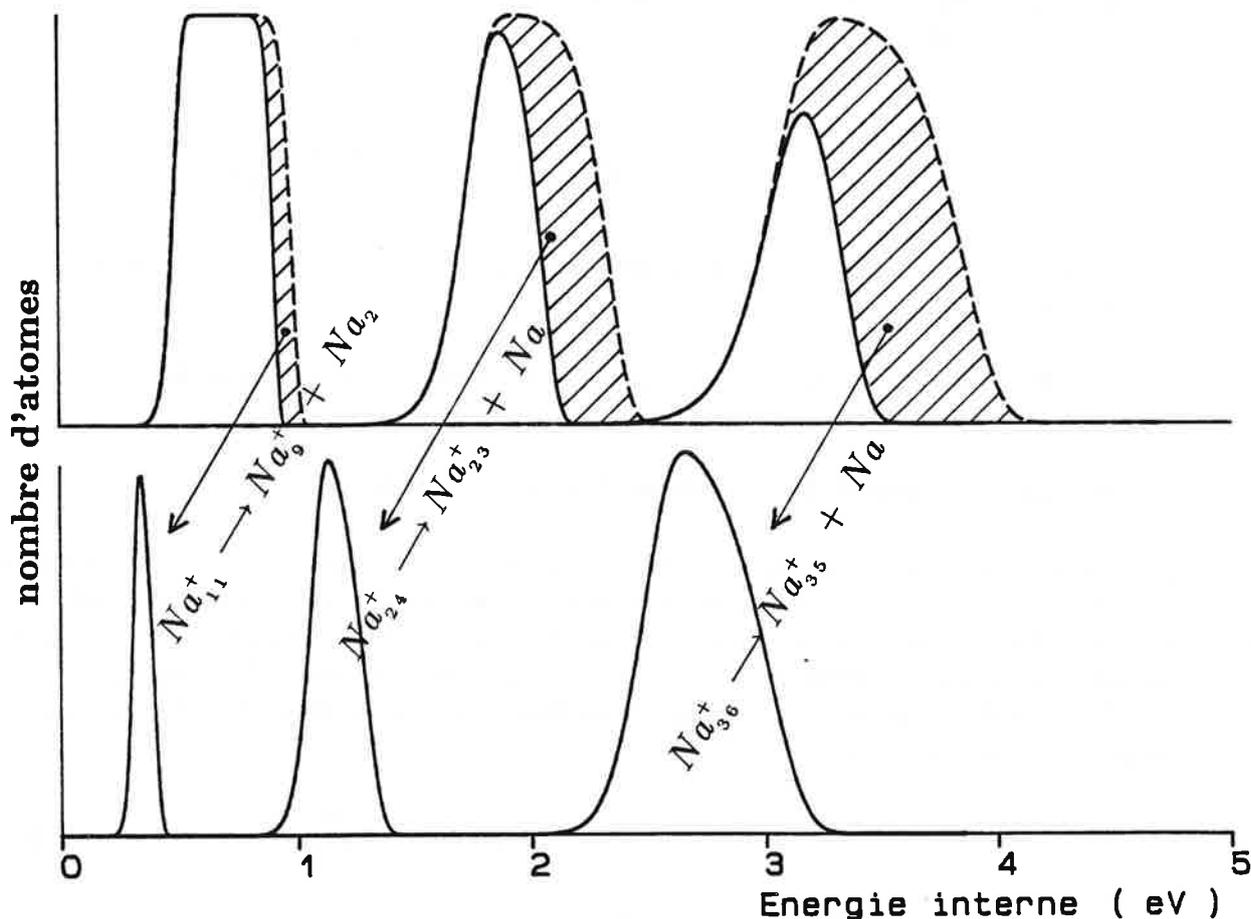
Ces expressions permettent de donner la forme analytique du taux d'évaporation unimoléculaire calculé. C'est le nombre d'agrégats A_n^+ évaporés en A_{n-1}^+ entre t_1 et t_2 , rapporté au nombre d'agrégats A_n^+ sélectionnés à t_1 .

$$T^{evap}(1) = \frac{\int_0^\infty f_n(E^*, t_1) \exp - \frac{(t_2 - t_1)}{\tau_n(E^*)} dE^*}{\int_0^\infty f_n(E^*, t_1) dE^*} \quad (I - 54)$$

Partie I

Nous proposons une interprétation graphique du taux d'évaporation unimoléculaire basée sur la distribution d'énergie interne. La fonction $f_n(E^*, t_1)$ représente les énergies internes possibles à t_1 . On obtient la fonction représentant les énergies possibles à t_2 en tenant compte du refroidissement par évaporation entre les deux instants, donc en multipliant $f_n(E^*, t_1)$ par le terme d'évolution $\exp - \frac{t_2 - t_1}{\tau_n(E^*)}$ pour obtenir

$$f_n(E^*, t_2) = f_n(E^*, t_1) \exp - \frac{t_2 - t_1}{\tau_n(E^*)} \quad (I - 55)$$



figure{I - 18} *Interprétation graphique de l'évaporation unimoléculaire.*

Ces deux fonctions sont représentées sur le schéma I-18. La zone hachurée correspond au nombre d'agrégats évaporés entre t_1 et t_2 . Le pourcentage d'évaporation unimoléculaire est égal au rapport de la surface hachurée à l'ensemble de la surface sous la courbe $f_n(E^*, t_1)$. C'est ce qui est exprimé analytiquement dans l'expression (I-54).

-4.2.3- Evaporation par deux canaux en concurrence.

Nous avons observé expérimentalement que certaines masses évaporent aussi bien des monomères que des dimères. Nous allons maintenant en tenir compte, et exprimer les rapports de branchements entre ces deux canaux de dissociation.

Notons ${}^1\tau_n(E^*)$ et ${}^2\tau_n(E^*)$ les temps moyens d'évaporation d'un monomère et d'un dimère. La probabilité par unité de temps d'évaporation par le canal correspondant est égale à l'inverse de ces temps.

$${}^1W = \frac{1}{{}^1\tau_n(E^*)} \quad {}^2W = \frac{1}{{}^2\tau_n(E^*)} \quad (I - 56)$$

La localisation de l'énergie sur un mode ou sur l'autre se fait statistiquement, donc les rapports de branchement s'écrivent comme les valeurs relatives de probabilités par unité de temps.

branchement vers le canal du monomère:

$$br_1(E^*) = \frac{{}^1W}{{}^1W + {}^2W} = \frac{\frac{1}{{}^1\tau_n(E^*)}}{\frac{1}{{}^1\tau_n(E^*)} + \frac{1}{{}^2\tau_n(E^*)}} \quad (I - 57)$$

branchement vers le canal du dimère:

$$br_2(E^*) = \frac{{}^2W}{{}^1W + {}^2W} = \frac{\frac{1}{{}^2\tau_n(E^*)}}{\frac{1}{{}^1\tau_n(E^*)} + \frac{1}{{}^2\tau_n(E^*)}} \quad (I - 58)$$

La probabilité totale d'évaporation d'une masse est égale à la somme des probabilités par le canal du monomère et par le canal du dimère. On en déduit le temps d'évaporation tenant compte des deux canaux par:

$$\frac{1}{\tau_n(E^*)} = \frac{1}{{}^1\tau_n(E^*)} + \frac{1}{{}^2\tau_n(E^*)} \quad (I - 59)$$

Un fragment est éjecté suivant le canal qui permet l'évaporation la plus rapide. Compte tenu de la forme de $\tau_n(E^*)$, cela correspond au canal d'énergie de dissociation la plus basse [].

Les calculs théoriques montrent que ce canal est soit l'évaporation d'un monomère, soit celle d'un dimère. L'expérience confirme ce résultat.

L'expression des taux d'évaporation unimoléculaire vers un canal i ($i=1,2$) donné devient:

$$T^{evap}(i) = \frac{\int_0^\infty f_n(E^*, t_1) br_i(E^*) \exp - \frac{(t_2 - t_1)}{\tau_n(E^*)} dE^*}{\int_0^\infty f_n(E^*, t_1) dE^*} \quad (I - 60)$$

Partie I

Exprimons ces rapports de branchement avec les lois de Kassel ou de Weisskopf.

Loi de Kassel

$$\frac{br_1(E^*)}{br_2(E^*)} = \frac{n}{n-1} \left[\frac{E^* - D_n(1)}{E^* - D_n(2)} \right]^{3n-7} \quad (I-61)$$

Loi de Weisskopf

$$\frac{br_1(E^*)}{br_2(E^*)} = \frac{n}{n-1} \left[\frac{E^* - D_n(1)}{E^* - D_n(2)} \right]^{3n-8} \quad (I-62)$$

Pour les grandes valeurs de n , les rapports de branchement ne dépendent pas de la loi dynamique, et tendent vers l'équilibre de Boltzmann

$$\frac{br_1(E^*)}{br_2(E^*)} = \exp - \frac{D_n^+(2) - D_n^+(1)}{k_B T} \quad (I-63)$$

Nous allons ici déterminer la taille minimale à partir de laquelle on pourra considérer un équilibre de Boltzmann, c'est à dire:

$$\left(\frac{1 - \frac{D_n^+(2)}{(s-1) k_B T}}{1 - \frac{D_n^+(1)}{(s-1) k_B T}} \right)^{s-1} \simeq \exp - \frac{(D_n^+(2) - D_n^+(1))}{k_B T} \quad (I-64)$$

Développons le premier terme.

$$\left(\frac{1 - \frac{D_n^+(2)}{(s-1) k_B T}}{1 - \frac{D_n^+(1)}{(s-1) k_B T}} \right)^{s-1} = \left(1 - \frac{D_n^+(2) - D_n^+(1)}{s k_B T} \right)^{s-1} \quad (I-65)$$

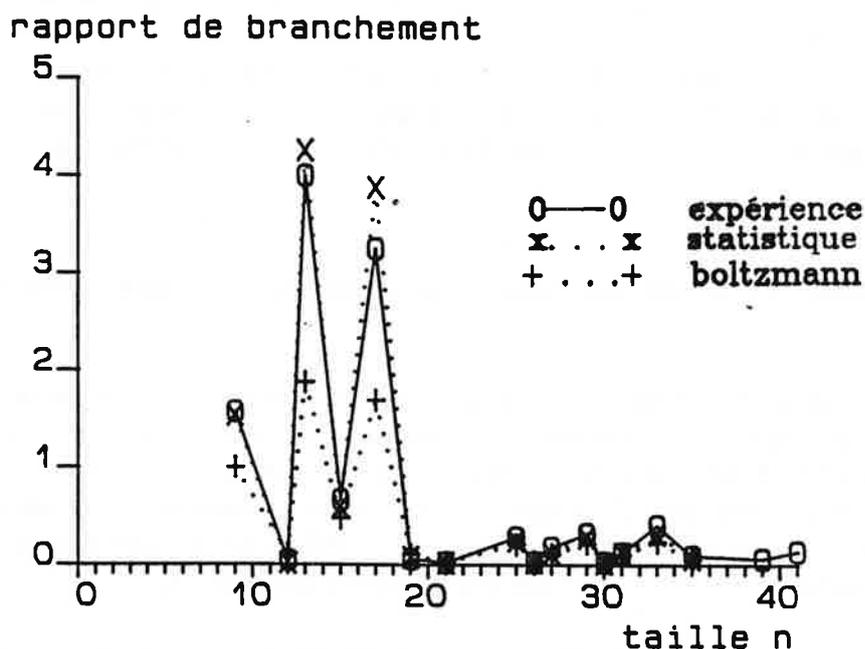
On observe deux canaux de dissociation quand l'écart des énergies de liaison est inférieur à 0.1 eV pour le sodium. Une température de l'ordre de 300 K correspond à $k_B T = 0.025 eV$. Nous cherchons s tel que $(1 - \frac{4}{s})^s$ soit égal à e^{-4} à l'incertitude expérimentale près. On calcule un écart relatif de 13 % pour $s = 60$ et de 10 % pour $s = 80$. Cela signifie que les rapports de branchement suivent une loi de Boltzmann à mieux de 13 % près pour des tailles supérieures à $n = 20$.

La figure I-28 compare les rapports de branchements suivant les lois statistiques (X) et de Boltzmann (+) aux rapports expérimentaux (O) mesurés pour les agrégats de sodium. branchement statistique:

$$\frac{I_{n-2}}{I_{n-1}} = \int_0^\infty f_n(E^*) \frac{br_2(E^*)}{br_1(E^*)} dE^* \quad (I-66)$$

branchement de Boltzmann:

$$\frac{I_{n-2}}{I_{n-1}} = \int_0^\infty f_n(E^*) \exp - \left(\frac{D_n^+(2) - D_n^+(1)}{k_B T} \right) dE^* \quad (I-67)$$



figure{I-19} Comparaison des rapports de branchement des canaux d'évaporation pour les agrégats de sodium. Ces calculs utilisent les énergies de dissociation tirées du tableau I-21.

La correspondance rapport statistique - rapport expérimental est bonne dès les plus petites tailles observées ($n = 9$). La correspondance avec les rapports de Boltzmann devient correcte autour de $n = 21$. Les rapports de branchements des différents canaux de dissociation des petits agrégats peuvent très vite être traités par la statistique de Boltzmann.

Certains petits agrégats évaporent uniquement des dimères, en particulier lorsque cette évaporation conduit à une couche pleine, comme pour Na_{21}^+ ou Na_9^+ . Le rapport de branchement devient rapidement très favorable à l'évaporation du monomère même pour les agrégats ionisés à nombre pair d'électrons. Les gros agrégats n'évaporent que des monomères. Il est possible d'interpréter ceci par la tendance des énergies de liaison: elles augmentent jusqu'à la valeur de l'énergie de liaison d'un atome dans le solide, de l'ordre de 1.1 eV pour le sodium (figure I-25), et de 0.94 eV pour le potassium. La relation de conservation de l'énergie que nous allons établir au -4.3.1- montre que seuls les petits agrégats dont l'énergie de liaison est voisine de celle du dimère neutre (0.73 eV et 0.52 eV pour Na_2 et K_2 [20]) pourront évaporer un dimère.

Précisons l'influence de la température d'un agrégat sur les rapports de branchement des différents canaux. Elle apparaît dans l'expression de la loi de Boltzmann, valable dès les petites tailles.

Une température basse favorisera de canal d'énergie de liaison la plus basse. Une température plus élevée est susceptible de modifier les rapports de branchement ou de faire apparaître de nouveaux canaux de dissociation. Prenons l'exemple des taux de branchement pour l'évaporation de K_{11}^+ en K_{10}^+ et K_9^+ : partant d'un parent qui s'est refroidi pendant t_1 et de température 300 Kelvin, on obtient K_{10}^+ à 40 % et K_9^+ à 60 %. Si on apporte un photon

Partie I

d'énergie 5 eV qui porte l'agrégat à 2300 Kelvin, les taux de branchement deviennent de 50 % suivant chaque canal.

Cependant, les mécanismes statistiques de l'évaporation ne sont valables que si le temps avant l'évaporation d'un atome est lent par rapport au temps de fluctuation de l'énergie interne de l'agrégat entre les différents modes de vibration, donc si l'agrégat n'est pas trop chaud.

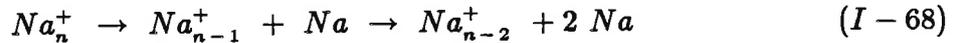
-4.3- Application du modèle à la mesure des énergies de liaison à $T = 0$.

Le taux d'évaporation traduit la dynamique de l'évolution d'un paquet d'agrégats sélectionnés en taille à t_1 , sur la fenêtre de temps qui sépare t_1 et t_2 . La disparition de l'agrégat est reliée à la dynamique de son évaporation, sa formation dépend de l'évaporation de son parent. Les distributions d'énergie étant précisées en fonction du mode de formation des agrégats et de la géométrie du montage, les taux d'évaporation vont permettre d'accéder à l'énergie de liaison D_{n+1}^+ de A_{n+1}^+ , qui régit la formation de A_n^+ , et à D_n^+ , qui régit sa disparition.

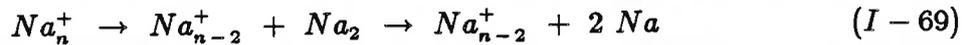
Nous allons donc ajuster paramétriquement les valeurs des énergies de liaison des agrégats pour identifier les valeurs calculées et mesurées des taux d'évaporation unimoléculaire. Dans les cas où se produit simultanément l'évaporation d'un monomère et d'un dimère, nous devons faire intervenir les énergie de liaison $D_n^+(1)$ et $D_n^+(2)$. Ces valeurs devront respecter la contrainte énergétique suivante.

-4.3.1- Contrainte énergétique.

Considérons les deux réactions :



et



les système de départ et d'arrivée sont les mêmes dans les deux cas donc le bilan - des énergies de formation, ou énergie au zéro absolu, est le même dans les deux cas. Ecrivons les:

- réaction (I-68) :

$$\Delta E = E(Na_{n-2}^+) + 2 E(Na) - E(Na_n^+) \quad (I - 70)$$

En introduisant l'énergie de dissociation par éjection d'un monomère, définie par

$$D_n^+(1) = E(Na_{n-1}^+) + E(Na) - E(Na_n^+) \quad (I - 71)$$

L'équation (I-70) devient

$$\Delta E = D_n^+(1) + D_{n-1}^+(1) \quad (I - 72)$$

- réaction (I-69):

$$D_n^+(2) = E(Na_{n-2}^+) + E(Na_2) - E(Na_n^+) \quad (I - 73)$$

En introduisant D_2 , énergie de liaison du dimère neutre

$$D_2 = 2 E(Na) - E(Na_2) \quad (I-74)$$

l'équation (I-73) devient

$$\Delta E = D_n^+(2) - D_2 + 2 E(Na) \quad (I-75)$$

En égalant les bilans énergétiques pour les deux voies, on obtient la relation de conservation d'énergie:

$$D_n^+(2) + D_2 = D_n^+(1) + D_{n-1}^+ \quad (I-76)$$

que nous utiliserons plutôt sous la forme

$$D_n^+(2) - D_n^+(1) = D_n^+(1) - D_2 \quad (I-77)$$

Nous prenons les valeurs expérimentales $D_2 = 0.73$ eV pour Na_2 et $D_2(1) = 0.52$ eV pour K_2 [20].

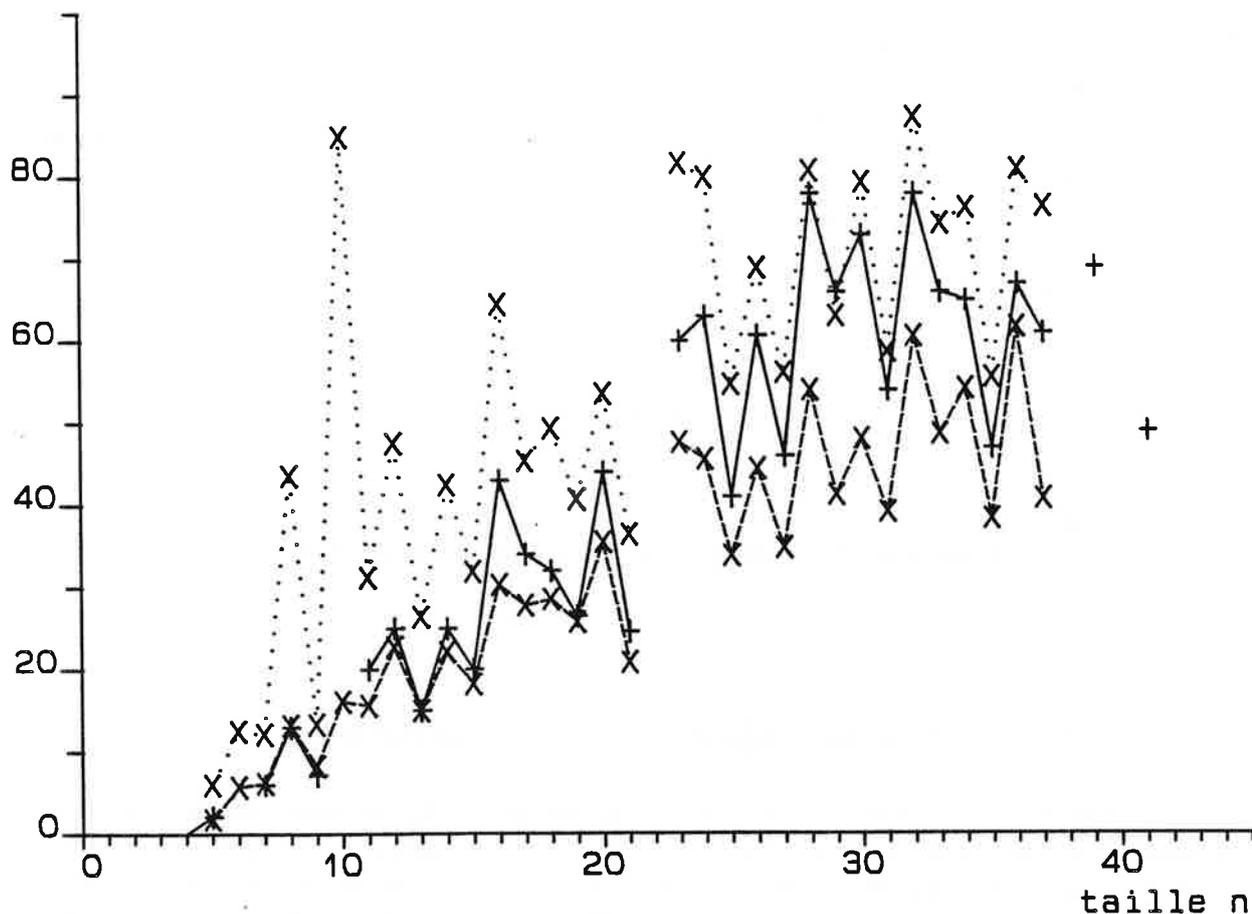
-4.3.2- Principe de l'ajustage calcul- expérience.

La formule I-54 indique que le taux d'évaporation de A_n^+ dépend paramétriquement des valeurs des énergies de liaison de A_{n+1}^+ et A_n^+ , par l'intermédiaire des temps d'évaporation. L'identification des taux d'évaporation mesurés et calculés, pour une série de tailles, donne accès aux valeurs relatives des énergies de liaison pour ces agrégats. On ne peut accéder aux valeurs absolues de ces énergies que si certaines tailles d'agrégats évaporent simultanément des monomères et des dimères. Le rapport de branchement entre les deux canaux nous donne la différence entre les énergies de liaison correspondantes. Cette différence combinée à la relation I-77 fixe la valeur absolue de l'énergie de liaison du fragment, par rapport à l'énergie de dissociation du dimère neutre.

-4.3.3- Détermination des énergies de liaison.

L'ajustage des taux d'évaporation unimoléculaire, optimisé pour toute la série des données conduit aux résultats suivants. La figure I-20 représente la comparaison des pourcentages totaux d'évaporation ($T^{evap}(1) + T^{evap}(2)$) expérimentaux et calculés par les formules de Kassel et de Weisskopf (+ et tirets).

taux d'évaporation



figure{I - 20} Taux d'évaporation unimoléculaire des agrégats Na_n^+ obtenus:

- expérimentalement: traits pleins.
- par le calcul avec la formule de Weisskopf: tirets.
- par le calcul avec la formule de Kassel : pointillés.

Nous rappelons que nous avons privilégié le respect de relation de conservation d'énergie pour les énergies de liaison d'agrégats de tailles voisines, plutôt que l'ajustage parfait des taux d'évaporation unimoléculaires expérimentaux et calculés. Seules les énergies de liaison ont un sens physique indépendant du montage expérimental.

Les énergies de liaison déduites en utilisant les expressions de Kassel ou de Weisskopf sont présentées dans le tableau I-21. Le schéma I-22 montre leur évolution avec la taille de l'agrégat.

n	D_n^+ (1)		D_n^+ (2)	
	W.	K.	W.	K.
3	1.38	1.38	1.49	1.49
4	0.58	0.58	1.20	1.20
5	0.87	0.92	0.74	0.74
6	0.60	0.76	0.92	0.92
7	1.14	1.14	0.95	0.95
8	0.76	0.76	1.14	1.14
9	1.31	1.40	1.31	1.40
11	0.78	1.05	0.60	0.65
12	0.68	0.73	0.75	1.06
13	0.90	0.94	0.88	0.89
14	0.72	0.76	0.88	1.00
15	0.79	0.84	0.81	0.87
16	0.69	0.75	0.78	0.95
17	0.82	0.91	0.80	0.87
18	0.86	0.89	0.95	1.10
19	0.90	0.92	0.98	1.12
20	0.85	0.84	1.03	1.20
21	0.93	0.86	1.05	0.99
23			0.65	0.66
24	0.74	0.76		
25	0.82	0.86	0.87	0.92
26	0.79	0.82	0.89	0.96
27	0.84	0.85	0.91	0.92
28	0.79	0.80	0.89	1.05
29	0.87	0.87	0.92	0.92
30	0.86	0.84	0.98	0.98
31	0.89	0.89	0.96	0.96
32	0.84	0.82	0.97	1.10
33	0.92	0.90	0.96	0.95
34	0.92	0.90	1.08	1.30
35	0.95	0.91	1.05	1.02
36	0.85	0.80		

tableau{I - 21}: Energies de liaison des agrégats Na_n^+ pour l'évaporation de monomères et de dimères, obtenues en utilisant les formules de Weisskopf ou de Kassel. Les énergies sont exprimées en electron-Volt.

énergie de liaison (eV)

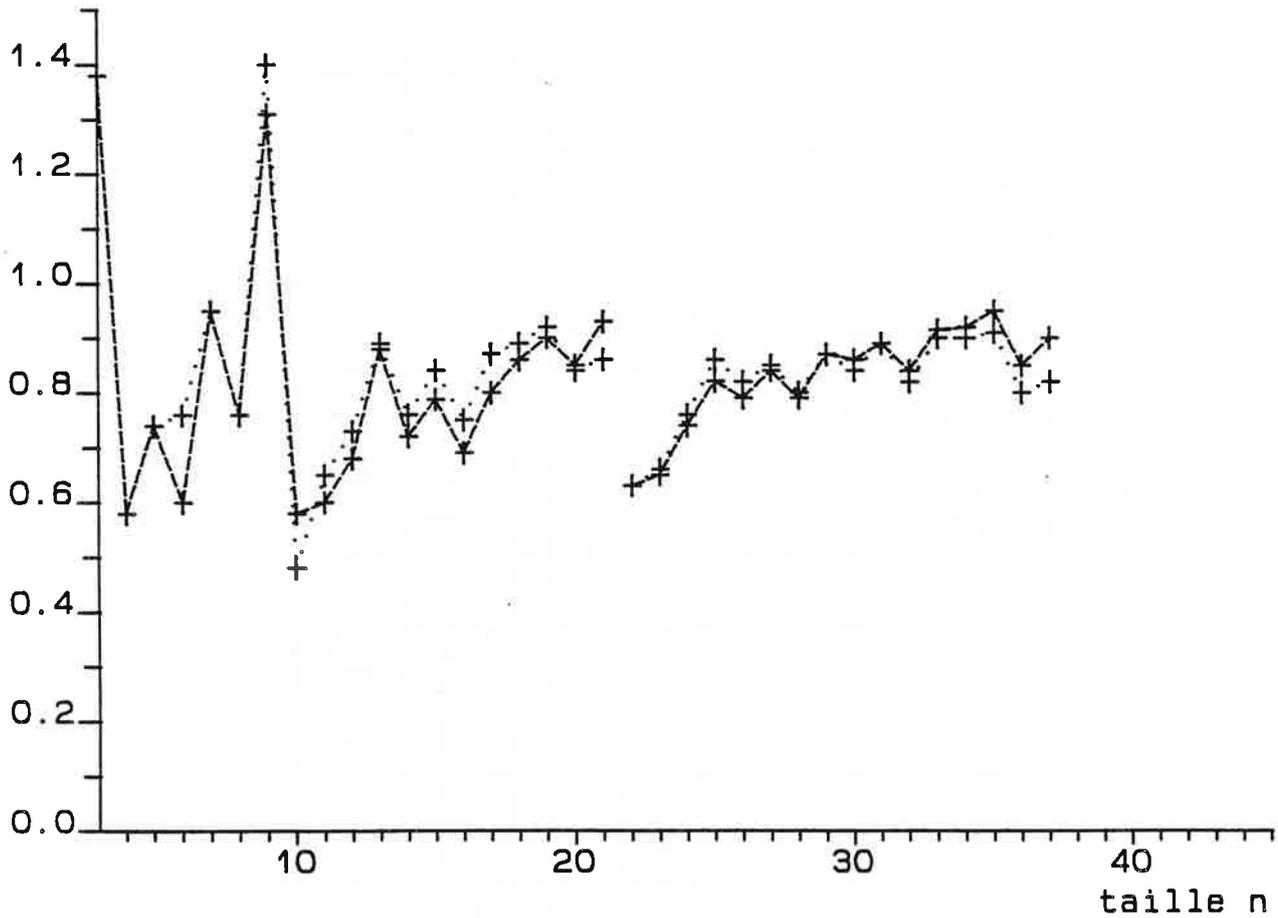


figure {I - 22}: Energies de liaison des agrégats Na_n^+ .
pointillés: résultats obtenus avec la formule de Kassel.
tirets: résultats obtenus avec la formule de Weisskopf.

Seule est représentée l'énergie de liaison du canal le plus bas. Les deux calculs donnent des résultats très voisins pour les énergies de liaison.

Nous présentons maintenant les énergies de liaison des agrégats de potassium, obtenues par la même méthode à partir des taux d'évaporation unimoléculaire représentés figure I-8.

n	monomere	dimere
3	1.020	1.170
4	0.450	0.900
5	0.670	0.600
6	0.530	0.680
7	0.760	0.775
8	0.580	0.820
9	0.890	0.950
10	0.505	0.875
11	0.560	0.540
12	0.555	0.595
13	0.650	0.685
14	0.590	0.700
15	0.640	0.715
16	0.580	0.700
17	0.680	0.740
18	0.680	0.820
19	0.740	0.880
20	0.750	0.970
21	0.750	0.980
22	0.560	0.790
23	0.620	0.660
24	0.590	0.680
25	0.640	0.710

tableau{I - 23}: Energies de liaison des agrégats K_n^+ , exprimées en électron-Volt.

Partie I

Le diagramme suivant compare l'évolution des énergies de liaison en fonction de la taille, pour les agrégats de sodium et de potassium.

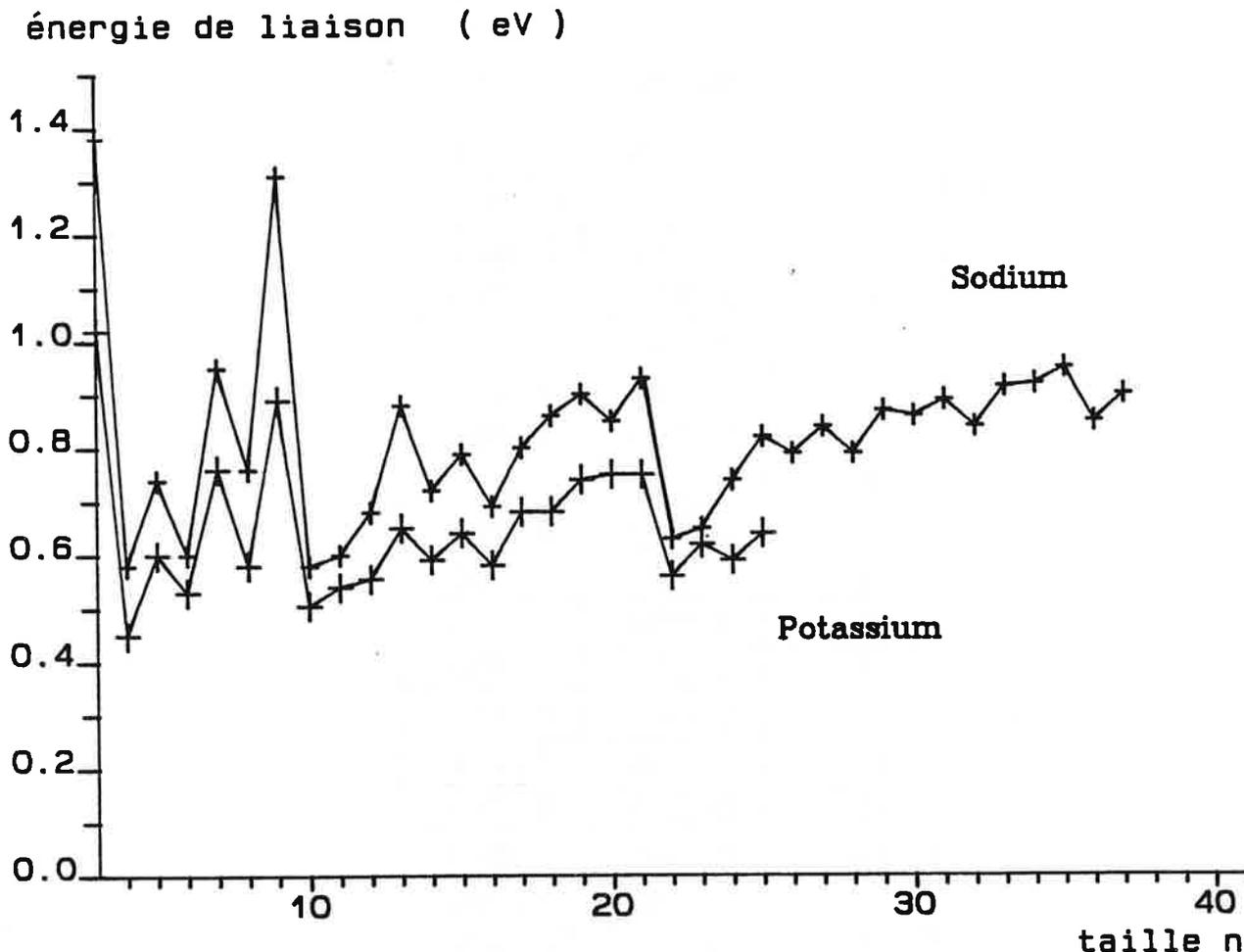


figure {I - 24}: Energies de liaison des agrégats K_n^+ comparés à celles des agrégats Na_n^+ .

L'évolution des énergies de liaison avec la taille de l'agrégat est similaire pour le sodium et le potassium, avec toutefois des effets de couches et les alternances pair-impair plus marquées pour le sodium. Les effets de couches s'interprètent en fonction du nombre d'électron par le modèle du jellium. L'évolution générale doit donc être la même pour tous les agrégats d'atomes monovalents. Les variations d'énergie après le remplissage d'une couche pleine sont de moins en moins brutales quand on passe du lithium (calculs) au sodium puis au potassium (calculs et expériences). L'explication qualitative est la suivante: le contour du puits de potentiel est de l'ordre de la taille du noyau de l'agrégat. Pour les agrégats d'atomes de masses plus petites, le puits de potentiel est plus étroit donc les niveaux plus espacés et les effets de couches plus marqués. Une interprétation de même type explique la diminution des alternances pair-impair quand on passe du sodium au potassium; en conséquence du principe de Pauli, l'énergie électrostatique de deux électrons est plus

basse si ces électrons sont de spin opposés, car il peuvent être spatialement plus proches, en moyenne. Cette interaction joue un rôle d'autant plus grand que les électrons sont confinés sur un petit volume, donc que les composants de l'agrégat sont petits.

-4.3.4- Comparaison avec les calculs théoriques.

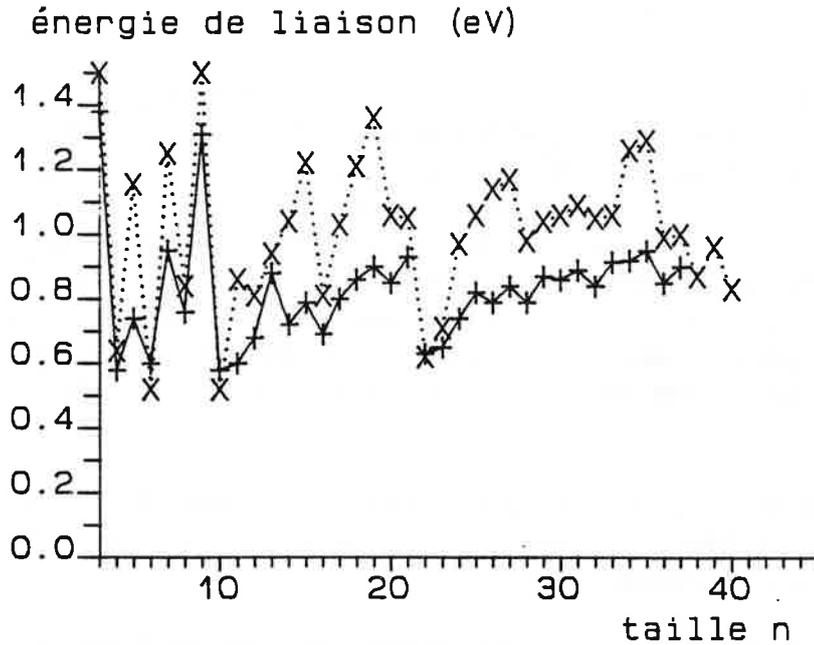
Les pourcentages calculés avec la formule de Kassel sont un peu trop grands et ceux obtenus avec celle de Weisskopf sont plutôt trop petits. L'ajustage n'est bon pour les petites tailles qu'avec la formule de Weisskopf. La figure I-22 montre cependant que les énergies de liaison déduites par les deux méthodes sont très proches.

La méthode d'ajustement est très sensible à la différence $D_n^+(2) - D_n^+(1)$. On estime que l'incertitude sur cette différence est inférieure à 0.03 eV. L'incertitude absolue est de 0.05 eV pour les gammes de tailles où plusieurs fragments successifs évaporent par les deux canaux, à 0.07 eV pour les séries de tailles où n'existe qu'un seul canal qui ne permet pas d'utiliser le repère absolu que donne la règle de conservation de l'énergie (I-77).

Nous avons vu au paragraphe -3.3- que la validité des formules de Kassel ou de Weisskopf est liée aux valeurs relatives du temps de fluctuation de l'énergie interne dans l'agrégat et du temps d'éjection d'un atome.

Nous avons calculé au -3.2.2- que l'énergie cinétique moyenne du fragment évaporé vaut $2k_B T$. Les distributions d'énergie dans les agrégats permettent de définir les températures des agrégats, présentées figure {I - 29}. Leur température moyenne est de l'ordre de 400 K. La vitesse moyenne d'éjection d'un atome de sodium vaut 770 m s^{-1} . Le temps d'éjection est de l'ordre du temps nécessaire pour franchir deux couches atomiques. On trouve $t_{e,j} = 10^{-12} \text{ s}$, à comparer à un temps de fluctuation de l'ordre de $5 \cdot 10^{-13} \text{ s}$. Ces expériences correspondent à la limite de validité des hypothèses émises pour les deux théories. Ceci est cohérent avec le fait que les pourcentages d'évaporation unimoléculaire expérimentaux sont compris entre les deux valeurs calculées.

Nous comparons maintenant les valeurs des énergies de liaison obtenues en utilisant l'évaporation unimoléculaire, à celles calculées par différents modèles. Commençons par le modèle du jellium ellipsoïdal, qui donne des valeurs jusqu'à $n = 40$ [21].



figure{I-25} Comparaison des calculs statistiques et des calculs par le modèle du jellium.

Les valeurs absolues des énergies de liaison calculées par le modèle du jellium sont systématiquement trop grandes, mais on retrouve tout à fait une évolution par remplissage de couche de deux ou quatre électrons, aux endroits prévus par le jellium avec des couches principales pour 8 et 20 électrons et des sous couches remplies par 18 et 34 électrons. Nous verrons dans les paragraphes suivants que le modèle en couche se manifeste dans les valeurs des températures et dans les intensités des agrégats dans les spectres de masse.

Le tableau suivant compare les énergies de liaison déterminées à partir de l'expérience et du modèle statistique, à celles obtenues par d'autres méthodes décrites au début de ce travail. Les colonnes 1 et 6 présentent les énergies de liaison obtenues expérimentalement, pour l'évaporation d'un monomère ou d'un dimère; les colonnes 2,4 et 7,9 les résultats de calculs ab-initio menés par Koutecky [22], et Pavolini et Spiegelmann [23]; la colonne 5 les résultats de Martins et Buttet par la méthode LSD [24]; les colonnes 3 et 7 donnent les résultats des calculs type Hückel de Lindsay [25].

n	exp. [22]	[25]	[23]	[24]	n	exp. [22]	[25]	[23]		
3	1.38	1.09	1.38	1.29	1.55	3	1.49		1.49	1.54
4	0.58	0.47	0.58	0.40	0.68	4	1.20		1.20	1.00
5	0.87	0.90	0.92	0.97	0.88	5	0.74	0.61	0.74	0.67
6	0.60	0.54	0.76	0.67	0.95	6	0.92		0.92	0.91
7	1.14	1.11	1.14		1.63	7	0.95	0.89	1.14	
8	0.76	0.53	0.76		0.88	8	1.14		1.14	
9	1.31	1.22	1.31			9	1.31	0.99	1.31	
10			0.48			10			1.13	
11	0.78		0.83			11	0.60		0.65	
12	0.68		0.57			12	0.75		0.64	
13	0.90		0.79			13	0.88		0.60	
14	0.72		0.94			14	0.88		0.97	

tableau {I - 26} Comparaison des énergies de dissociation selon les canaux $Na_n^+ \rightarrow Na_{n-1}^+ + Na$ et $Na_n^+ \rightarrow Na_{n-2}^+ + Na_2$, calculées par différentes méthodes. Les énergies sont exprimées en électron-Volt.

Les résultats théoriques, valables à 0.1 eV près, présentent un accord généralement correct entre eux et avec les valeurs expérimentales.

Les calculs ab-initio de Koutecky donnent des énergies trop basses parce que la base

Partie I

utilisée n'est pas assez étendue. Ceux de Pavolini et Spiegelmann utilisent une base plus large et donnent un meilleur résultat, mais concernent des agrégats plus petits. Les calculs de Lindsay par la méthode de Hückel donnent un bon accord pour $n = 5, 6, 8, 9$ et 11 . 7 ne correspond pas sans doute à cause d'une erreur de Lindsay sur la géométrie, et on atteint les limites de la méthode de calcul au delà de 12 . Ce calcul présente l'inconvénient d'utiliser un calibrage expérimental pour l'énergie de liaison du dimère.

Les caculs utilisant la méthode LSD donnent des résultats un peu trop élevés.

La derniere comparaison concerne les énergies de liaison des agrégats de potassium obtenues par le modèle statistique (colonne 1), par la méthode de Hückel (colonne 2) [25], et par les calculs ab-initio de Pavolini et Spiegelmann (colonne 3) [23].

n	exp. [25]		[23]		exp. [25]		[23]
3	1.02	1.02	1.01		1.17	1.17	1.24
4	0.45	0.42	0.35		0.90	0.90	0.85
5	0.67	0.71	0.78		0.60	0.59	0.61
6	0.53	0.52	0.57		0.68	0.69	0.83
7	0.76	0.82			0.78	0.80	
8	0.58	0.54			0.82	0.82	
9	0.89	0.95			0.95	0.95	
10	0.51	0.41			0.88	0.82	
11	0.56	0.59			0.54	0.46	
12	0.56	0.42			0.59	0.47	
13	0.65	0.56			0.69	0.44	
14	0.59	0.57			0.68	0.59	

tableau {I-27} Comparaison des énergies de dissociation selon les canaux $K_n^+ \rightarrow K_{n-1}^+ + K$ et $K_n^+ \rightarrow K_{n-2}^+ + K_2$, calculées par différentes méthodes. Les énergies sont exprimées en électron-Volt.

Toutes ces comparaisons montrent que les résultats déduits de l'expérience grâce au modèle statistique sont cohérents avec les énergies de liaison obtenues par différentes -

méthodes de calcul. Malgré sa simplicité et certaines hypothèses à la limite de leur validité, ce modèle permet d'obtenir des valeurs des énergies de liaison des petits agrégats d'alcalins en bon accord avec les calculs théoriques.

La partie suivante propose un certain nombre d'utilisations des énergies mesurées pour interpréter des propriétés énergétiques et dynamiques des petits agrégats de sodium.

-5- Energie interne et stabilité des agrégats.

-5.1- Distribution d'énergie interne et température.

L'énergie interne d'un agrégat est reliée à sa température par la relation:

$$k_B T = \frac{E^*}{(s-1)} \quad (I-18)$$

Les énergies internes extrêmes sont telles que l'agrégat est soit à peine formé, soit sur le point de s'évaporer, à l'instant d'observation. Les lois dynamiques de Kassel ou de Weisskopf donnent des temps d'évaporation qui peuvent différer d'un ou deux ordres de grandeur pour les mêmes conditions initiales. Comme ce temps varie extrêmement rapidement avec le rapport $\frac{E^*}{D}$, un temps d'évaporation donné peut correspondre à des énergies internes ou des températures pouvant différer de 20 % selon qu'on utilise la loi de Kassel ou celle de Weisskopf.

Les températures déduites des distributions d'énergie par la relation I-18 sont représentées sur les figures I-28 et I-29. Il faut préciser que ces températures sont celles à l'instant t_1 de la sélection en masse et que les valeurs dessinées ne sont pas des barres d'erreur mais la gamme des températures que peuvent avoir les agrégats A_n^+ à cet instant. Nous présentons les valeurs absolues déduites par la formule de Kassel et par celle de Weisskopf.

Les températures absolues déduites par la dynamique de Kassel ou celle de Weisskopf sont décalées d'un facteur systématique de l'ordre de 20 %. Elles décroissent rapidement jusqu'à $n = 10$ ou 15 pour ensuite devenir, c'est le point le plus remarquable, quasi-indépendantes de la taille. Il ne faut pourtant pas conclure que les agrégats sont en équilibre thermique à cette température uniforme, puisque chaque agrégat est un système énergétiquement isolé pendant le temps de vol et qu'il n'existe plus à ce moment de 'bain thermalisant'.

La température continue à évoluer dans le temps puisque les agrégats les plus chauds parmi ceux sélectionnés à t_1 vont s'évaporer avant t_2 . On connaît la température des agrégats à un instant t ultérieur en utilisant la distribution d'énergie $f_n(E^*, t)$ (formule I-55).

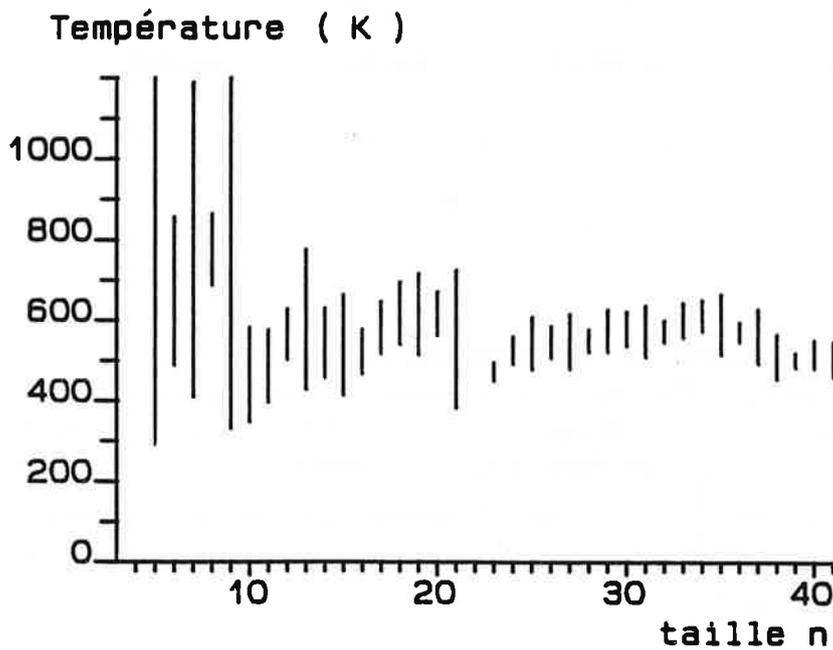


figure {I-28.a} Température des agrégats de sodium à t_1 . Formule de Kassel.

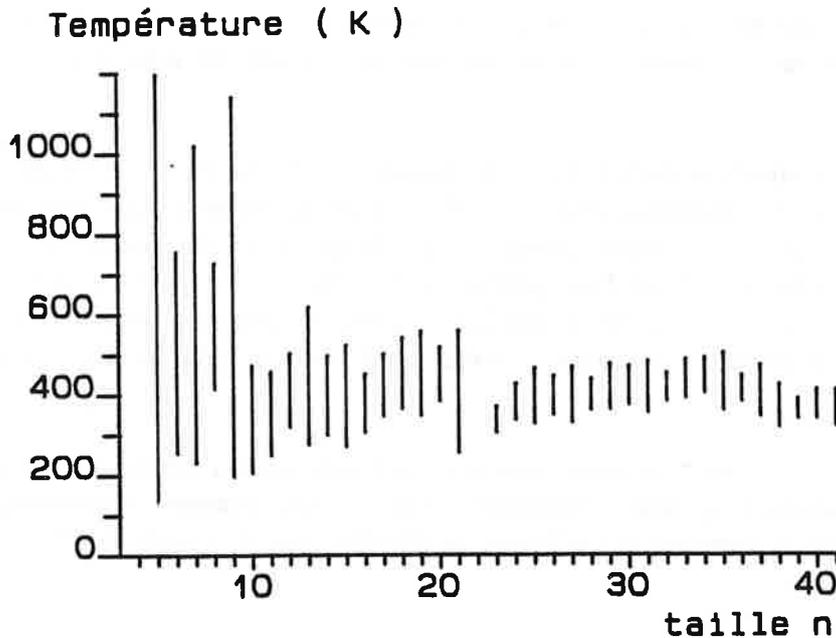


figure {I-28.b} Température des agrégats de sodium à t_1 . Formule de Weisskopf.

On observe des tendances rappelant des effets de couche. Les températures présentent une légère alternance pair-impair et une évolution par remplissage de couches. Elles sont plus élevées de 20 % avec la formule de Kassel.

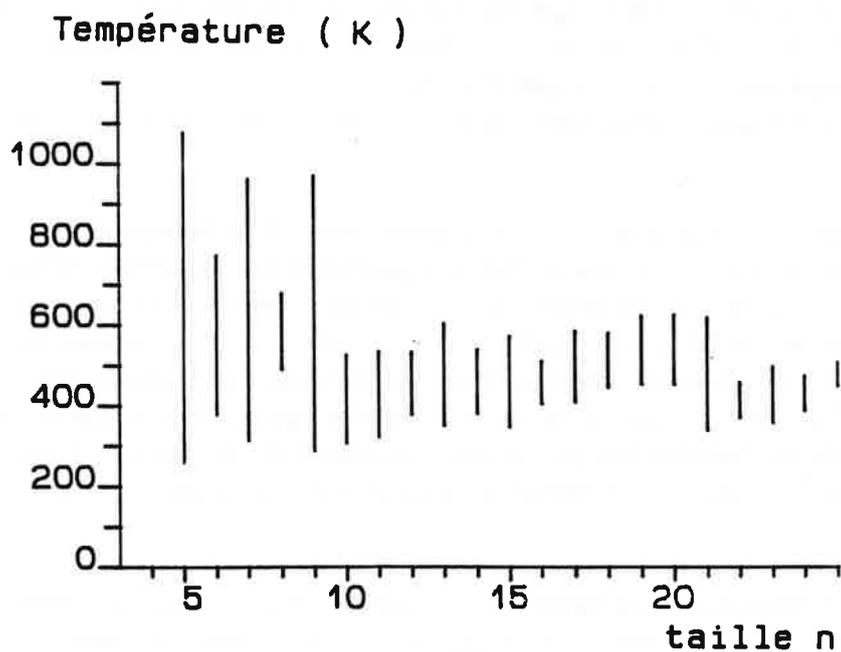


figure {I - 29.a} Température des agrégats de potassium à t_1 . Formule de Kassel.

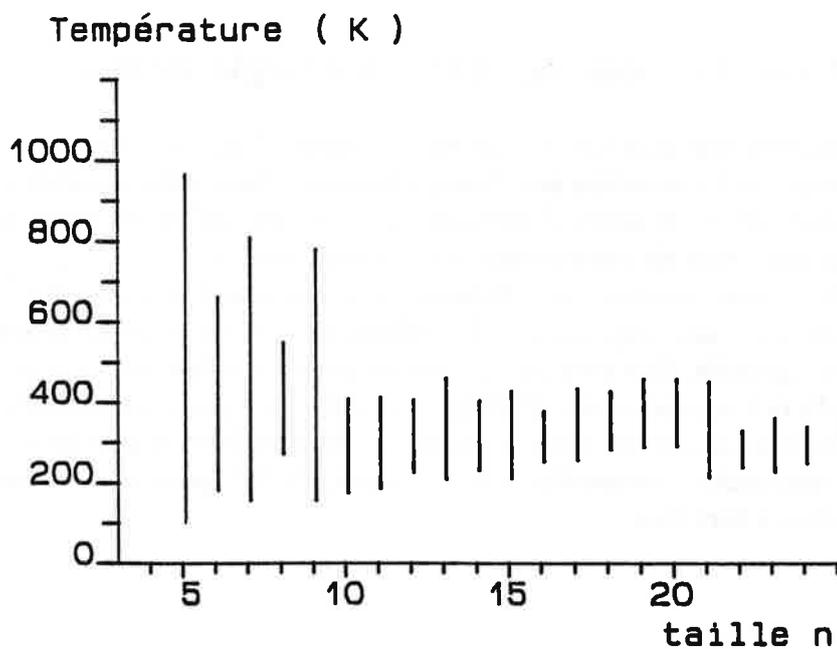


figure {I - 29.b} Température des agrégats de potassium à t_1 . Formule de Weisskopf.

Partie I

L'évolution de la température avec le temps indique que les agrégats sont des espèces métastables, au sens que la taille d'un système sélectionné et laissé libre est susceptible d'évoluer à l'échelle du temps d'observation expérimentale.

Cette métastabilité est due aux fluctuations statistiques de l'énergie interne, et non à une barrière de potentiel.

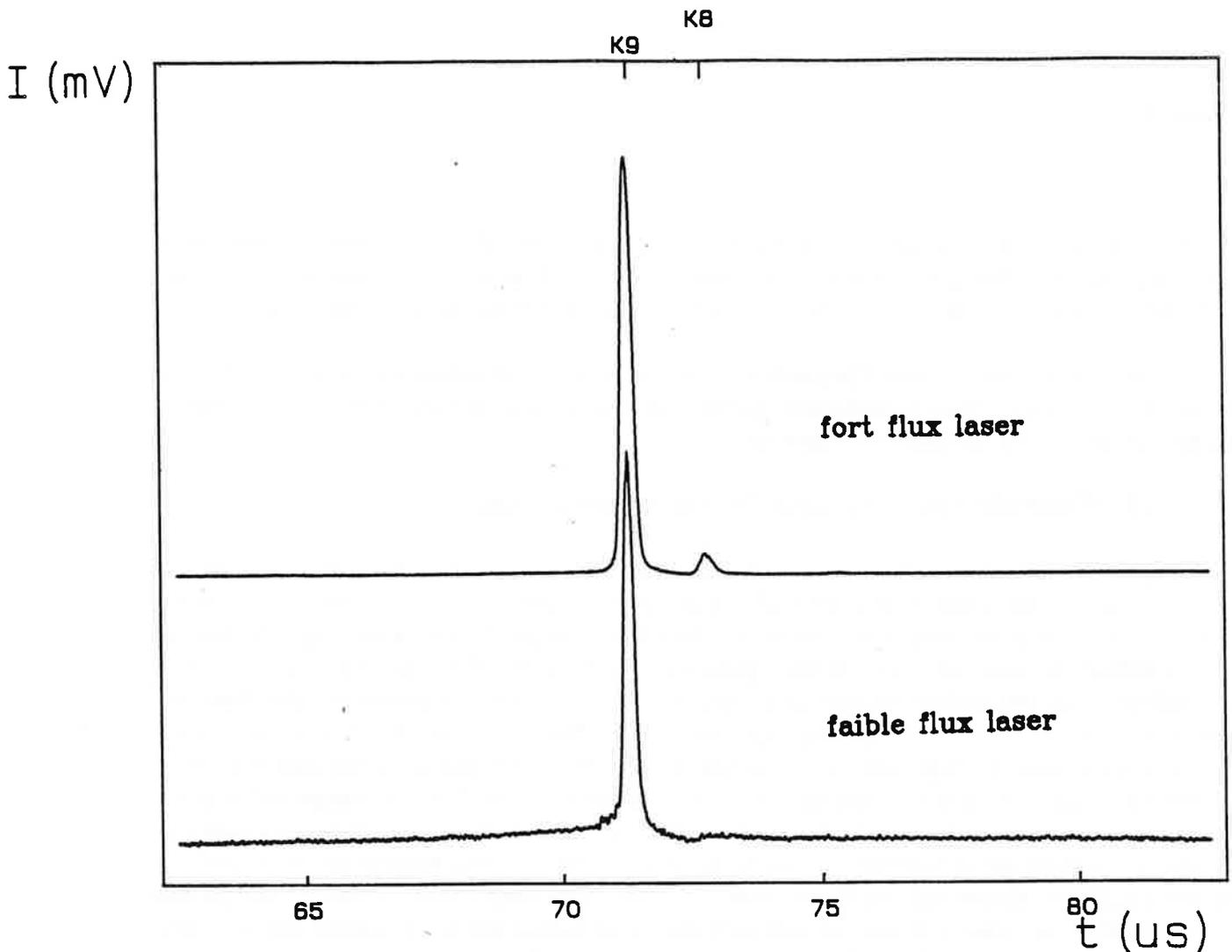
La détente adiabatique d'un gaz dans le vide produit son refroidissement et, dans certaines conditions, une condensation qui stocke de l'énergie sous forme d'énergie de liaison et d'énergie interne, ce qui retarde le refroidissement. On est en présence d'un phénomène de surfusion. La particularité est ici que le système se refroidit alors que chacun de ses constituants est isolé. C'est un retard au refroidissement après la détente adiabatique et le chauffage laser. Au bout d'un temps infini n'existeront que des agrégats avec une énergie interne inférieure à l'énergie de dissociation par le canal le plus bas. Le reste de l'énergie aura été transformé en énergie cinétique isotrope ou utilisé pour compenser l'énergie de liaison.

La dispersion par accélération des agrégats ionisés fige la distribution des masses à l'instant t_1 du refroidissement. Dans ces conditions, l'allure du spectre de masse et la température des agrégats vont dépendre du mode de chauffage lors de la formation et pendant l'ionisation, et de la durée du refroidissement avant l'ionisation. Nous allons préciser ces deux points aux paragraphes suivants.

-5.2- Mode de formation des agrégats et énergie interne.

Nous avons jusqu'à présent travaillé sur des agrégats produits par une buse conique et ionisés à flux fort, de manière à connaître leur énergie interne. Nous allons maintenant mesurer le taux d'évaporation unimoléculaire d'agrégats produits dans d'autres conditions, pour interpréter l'influence du mode de production sur l'énergie interne.

Des agrégats de sodium sont produits par détente supersonique à travers une buse sonique [18]. Cette buse produit une distribution d'agrégats de 1 à 40 atomes, exponentiellement décroissante avec la taille. Les ions du spectre de masse proviennent à la fois de l'ionisation de neutres et de la fragmentation d'agrégats ionisés plus gros. Le nombre des ions produits par fragmentation augmente avec la puissance du flux laser d'ionisation. La figure suivante compare l'évaporation unimoléculaire des agrégats K_9^+ pour une ionisation à faible flux et une ionisation à fort flux.



figure{I-30} Influence de la puissance du laser d'ionisation sur l'évaporation. A fort flux, les agrégats observés sont formés principalement par évaporation d'agrégats ionisés plus gros. A faible flux viennent uniquement de l'ionisation directe des neutres K_9 produits par la source; ils n'ont pas le temps de s'évaporer entre t_1 et t_2 , donc ils contiennent moins d'énergie interne.

Il apparaît que les agrégats K_9^+ observés possèdent moins d'énergie interne quand l'ionisation est à flux faible. Interprétons cette observation.

A faible flux laser, les agrégats sont photoionisés mais ne peuvent pas absorber plus de photons, ce qui limite les effets de la photofragmentation. Les agrégats K_9^+ viennent donc principalement de l'ionisation directe de K_9 . Nous avons montré que l'énergie interne d'un agrégat est bornée supérieurement par la valeur qui permettrait l'évaporation à l'instant d'observation. Les agrégats neutres ont parcouru librement la zone qui sépare la buse du point d'ionisation, pendant une durée de l'ordre de $100 \mu s$. L'énergie maximale calculée en inversant la formule de Kassel avec $D(9) = 0.40 \text{ eV}$ [25], vaut 0.64 eV . L'énergie des photons produit une ionisation au seuil de K_9 , et nous vérifierons au -III.4- que, dans ce cas, l'énergie interne du neutre est simplement transférée dans l'ion. Il apparaît de l'évaporation unimoléculaire entre t_1 et t_2 s'il existe dans le paquet d'agrégats triés en masse certains d'énergie interne supérieure à celle que peut contenir l'ion jusqu'à $t_2 \simeq 50 \mu s$, avec $D^+(9) = 0.95 \text{ eV}$, soit 1.56 eV . On constate que les agrégats K_9^+ produits par ionisation directe des neutres ne sont pas assez chauds pour produire de l'évaporation unimoléculaire avant

t_2 .

Les agrégats K_9^+ observés lors d'une ionisation à fort flux proviennent également d'agrégats ionisés plus gros, exactement comme pour ceux produits par une buse conique et ionisés à fort flux. On obtient des taux d'évaporation voisins dans les deux cas.

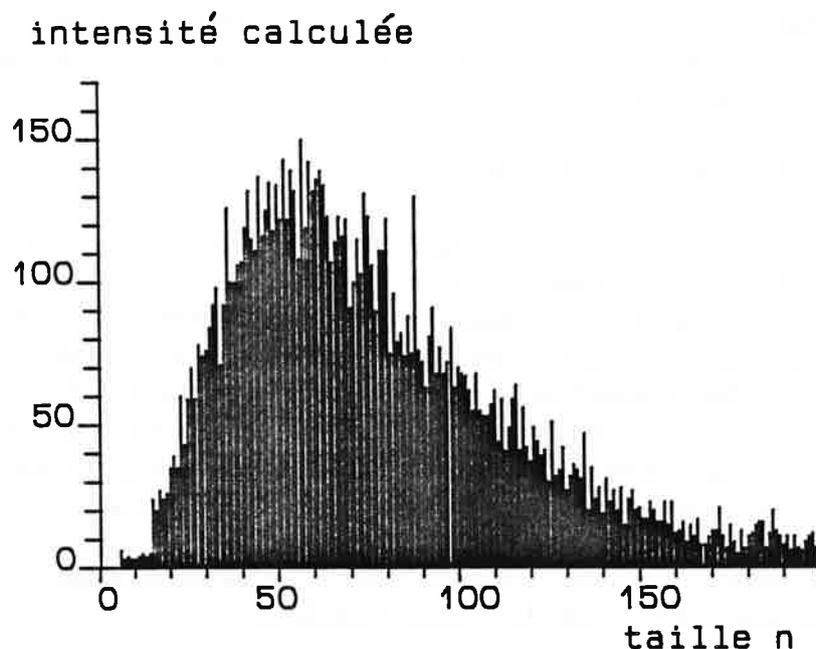
Cette expérience illustre l'importance du mode de production sur l'énergie interne des agrégats. Nous allons maintenant préciser la distribution d'énergie pour les agrégats neutres produits par détente supersonique.

-5.3- Energie interne des agrégats neutres.

Rappelons les mécanismes de formation des agrégats décrits dans la thèse de JPHR. La détente adiabatique d'une vapeur métallique produit la condensation d'atomes. Le gain en énergie de liaison pour chaque collision collante est dissipé par l'énergie cinétique emportée par les collisions non collantes. Il faut quelques dizaines de collisions non collantes pour une collante. La dynamique de l'évaporation nous permet une interprétation plus fine: un atome qui passe à proximité de l'agrégat est capté. Son électron de valence est mis en commun avec ceux de l'agrégat et il échange de l'énergie cinétique avec les autres atomes par les vibrations des noyaux. Un atome sera alors éjecté au bout d'un temps qui dépend de l'énergie interne totale et de la taille. La collision sera collante si ce temps est supérieur à celui qui sépare deux collisions dans la zone de condensation, auquel cas la deuxième collision colle un atome qui est éjecté très rapidement en emportant l'excès d'énergie des deux précédentes. Une collision est non collante si un atome est éjecté avant une nouvelle collision si bien que la taille de l'agrégat n'a pas augmenté.

Par conséquent, un agrégat ne peut pas être très froid dans la zone de nucléation; en effet, dans ce cas, les collisions seront collantes et lui apporteront de la chaleur. Lorsque sa taille augmente, un agrégat va pouvoir contenir plus d'énergie pendant plus de temps; il mettra de plus en plus de temps pour éjecter un atome et les collisions seront plus facilement collantes. C'est un mécanisme hors équilibre qui va augmenter la taille du système tant que les collisions seront assez nombreuses. L'agrégat grossit tant que les atomes qui arrivent sont plus nombreux que ceux qui partent (zone de nucléation) puis s'évapore de plus en plus lentement (zone de vol libre).

Ce modèle de la nucléation a été testé numériquement [26], en utilisant la décroissance de la densité de matière dans la buse conique proposée en référence [27], et les conditions de détente correspondant à nos expériences. La distribution des tailles obtenues après la traversée de la buse avec les processus de collage décrits ci-dessus donne un spectre semblable au spectre gaussien expérimental produit par une buse conique et une ionisation à flux faible, lui-même image peu déformée de la distribution des neutres produits par la buse.



figure{I - 31} Spectre de masse calculé sur la base du processus de nucléation par compétition entre l'accrétion et l'évaporation.

On peut faire le parallèle avec un liquide en équilibre avec sa vapeur pour lesquels le nombre d'atomes évaporés est égal à chaque instant au nombre d'atomes qui entrent dans le liquide. Un déséquilibre dans un sens ou dans l'autre produit la croissance ou l'évaporation de l'agrégat.

Les agrégats acquièrent une énergie interne minimale à la nucléation, telle qu'ils restent constamment en équilibre entre la croissance ou l'évaporation. Cette valeur minimale dépend de l'évolution de la densité de matière dans la zone de nucléation et donc de la géométrie de la buse et des conditions de température et de pression au cours de la détente.

L'interprétation donnée pour les collisions collantes et non collantes entraîne que chaque agrégat produit par la buse est le résultat d'au moins une évaporation, puisque se

sont nécessairement produites des collisions non collantes. On a donc le même phénomène que pour la production des ions par la buse conique avec un fort flux d'ionisation: l'énergie interne minimale à un instant donné est telle que l'agrégat considéré vient juste d'être formé par évaporation du neutre de la taille supérieure. La distribution d'énergie dans les agrégats neutres a la même forme analytique que celle des ions produits par fragmentation. Il suffit de remplacer les énergies de dissociation pour les agrégats ionisés par celles des neutres dans les expressions des temps d'évaporation.

Cette discussion concerne les sources nonensemencées, pour lesquelles l'excès d'énergie de formation de l'agrégat est évacué par des collisions avec des atomes de même nature. Pour les autres sources, la valeur de l'énergie interne maximale possible reste limitée par l'évaporation mais l'énergie minimale dépend du nombre et de l'efficacité des collisions refroidissantes avec le gaz porteur.

-5.4- Allure du spectre de masse.

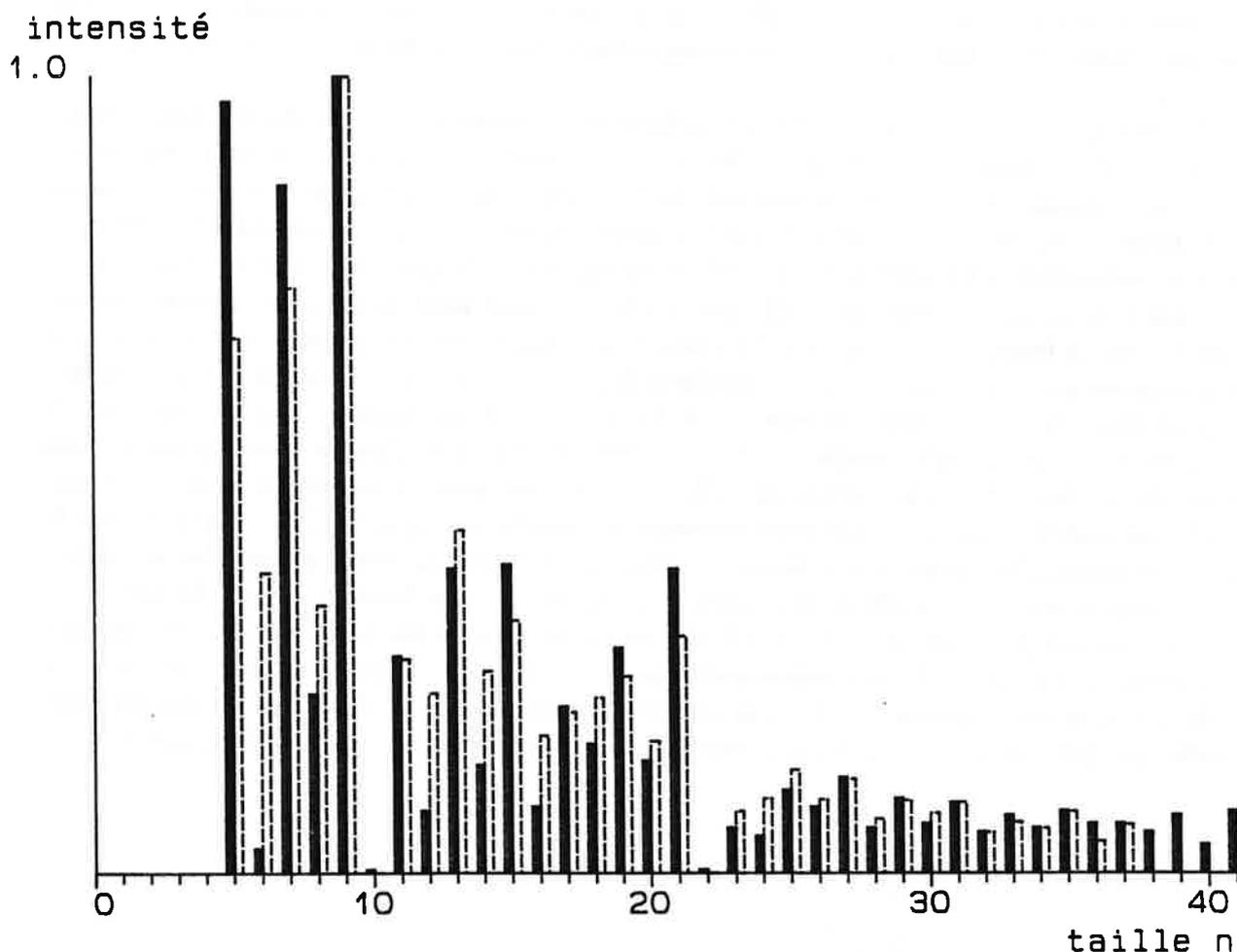
Nous avons montré que la stabilité d'un agrégat est très liée aux valeurs de l'énergie interne qu'il peut contenir. Nous avons supposé pour la construction des distributions d'énergie interne que les énergies des agrégats de n atomes à l'instant t_1 sont uniformément réparties entre les valeurs extrêmes limitées par le temps de formation et celui de disparition. L'amplitude des distributions a été fixée arbitrairement à 1. Par conséquent de ces hypothèses, les agrégats A_n^+ sont d'autant plus nombreux dans le spectre de masse que la distribution des énergies internes qu'ils peuvent contenir est large. L'allure générale du spectre de masse buse conique flux fort est une exponentielle décroissante avec le nombre de constituants de l'agrégat.

Nous prenons en compte les deux remarques précédentes en ajustant les intensités d'un spectre de masse expérimental par l'expression analytique

$$I_n = \int_0^{\infty} f_n(E^*) \exp - a n dE^* \quad (I - 78)$$

où a est un paramètre ajustable sans dimension.

Le meilleur ajustage est obtenu pour $a = 0.01$ eV. La comparaison des intensités expérimentales et calculées est donnée figure I-32.



*figure {I - 32} Comparaison des intensités mesurées et calculées.
 traits pleins: intensité expérimentales.
 traits pointillés: intensités calculées.*

La simulation traduit assez bien les alternances pair-impair et les brusques changement d'intensité après $n = 9$ et $n = 21$. Nous n'avons pas pu donner d'interprétation physique satisfaisante pour le paramètre a .

Nous venons d'interpréter les variations relatives d'intensité dans un spectre de masse, mais il reste à en comprendre l'allure générale.

Pour les agrégats d'atomes monovalents, les spectres de masse produits par des sources qui laissent un certain temps de refroidissement entre le dernier échange d'énergie de l'agrégat avec l'extérieur, présentent tous soit une forme gaussienne (figure I-15), soit une forme exponentielle décroissante.

Partie I

Nous avons simulé la forme gaussienne au paragraphe -5.3-, et nous allons proposer une interprétation sommaire pour la forme exponentielle décroissante du spectre buse conique flux fort.

Le spectre des ions est le résultat d'une forte fragmentation sur une distribution gaussienne d'agrégats beaucoup plus gros. Nous avons simulé numériquement cette opération [26] en proposant une distribution initiale rectangulaire de parents, centrée sur 80 atomes et de largeur 40, et une distribution du nombre de photons que peut absorber un parent, correspondant aux conditions expérimentales. Pour chaque parent et chaque énergie absorbée (nous montrerons au -II.3 que toute l'énergie apportée par le photon rapidement relaxe en énergie interne, et induit une évaporation suivant la même dynamique que l'évaporation unimoléculaire), nous calculons la taille du fragment produit par la séquence de photofragmentation, telle qu'elle est à l'instant t_1 d'observation. La dynamique de chaque étape dépend de l'énergie interne et de l'énergie de dissociation d'un agrégat. Nous avons utilisés les valeurs mesurées jusqu'à Na_{41}^+ et nous avons ensuite extrapolé leur tendance. La distribution des fragments obtenus est représenté figure -I.33-. Elle présente la forme exponentielle décroissante observée expérimentalement, avec l'apparition des alternances pair-impair et des effets de couche dus aux variations des énergies de liaison.

Ce résultat pourrait indiquer que la forme exponentielle est une propriété intrinsèque d'un système en cours de refroidissement par évaporation. Plus grossièrement on peut aussi dire que cette forme vient de la partie décroissante de la distribution des neutres, décalée par photoévaporation et qui vient s'écraser sur les petites tailles d'agrégats.

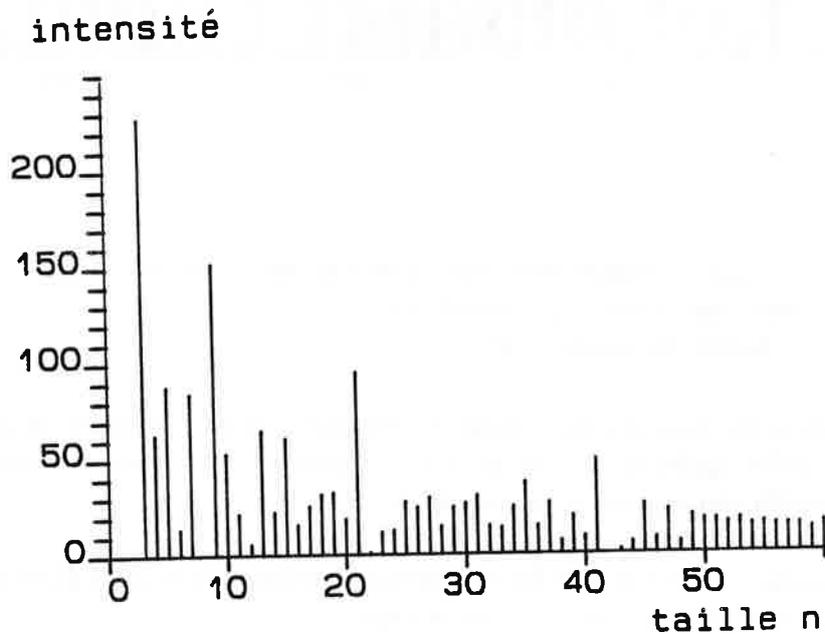


figure {I - 33} Spectre simulé représentant le résultat de la photofragmentation d'une distribution de grosses masses. Les résultat est indépendant de la forme de la distribution initiale.

-6- Généralisation à un système en cours d'évaporation.

-6.1- Définition.

Nous avons montré aux paragraphes précédents que des agrégats produits par évaporation et eux mêmes en train de s'évaporer à l'échelle du temps d'observation possèdent un certain nombre de propriétés; les températures moyennes sont grossièrement constantes et indépendantes de la taille de l'agrégat, les taux d'évaporation unimoléculaire augmentent quasi-linéairement avec la taille du parent, et les intensités des spectres de masse dépendent de la dynamique de l'évaporation. Nous allons montrer maintenant que les propriétés des agrégats suivent certaines loi d'échelle qui dépendent peu de la nature de l'agrégat mais beaucoup plus de son mode de fabrication.

Un 'ensemble en cours d'évaporation' [28] est défini comme une distribution de particules énergétiquement isolées, contenant chacune un nombre variable n de constituants de base, et qui possèdent une certaine énergie interne. La distribution doit vérifier les deux propriétés suivantes:

- une particule peut dissiper son énergie interne par évaporation d'un constituant, ce qui évacue une énergie de dissociation D qui varie lentement avec n , avec une loi dynamique $\tau = f(n, \frac{T}{D})$ variant lentement avec n , et qui tend vers la loi d'Arrhemius pour les grandes tailles.

- chaque particule est le résultat d'au moins une étape d'évaporation depuis l'instant $t = 0$ auquel le système a subi son dernier échange d'énergie avec l'extérieur.

Les agrégats d'alcalins produits par une buse conique et une ionisation à flux fort sont un exemple d'ensemble en cours d'évaporation. Ils illustrent des conséquences de la définition: chacun possède une énergie interne maximale limitée par le temps de refroidissement après le dernier échange d'énergie avec l'extérieur (ionisation et photoabsorption, $t = 0$). Cette énergie maximale à l'instant d'observation t peut s'évaluer en inversant la formule de Kassel

$$E_{max}(n, t_1) = \frac{D}{1 - \left(\frac{1}{\nu_0 t_1 n}\right)^{\frac{1}{3n-7}}} \quad (I - 79)$$

La deuxième hypothèse entraîne l'existence d'une énergie interne minimale, telle qu'un agrégat ait juste eut le temps d'être formé par évaporation à l'instant d'observation

$$E_{min.}(n, t_1) = E_{max.}(n + 1, t_1) - D_{n+1} \quad (I - 80)$$

Nous avons montré qu'elle est vérifiée pour les ions produits par une buse conique et ionisés à fort flux, mais aussi pour les neutres sortant d'une source nonensemencée (-5.3-).

Les agrégats observés ne correspondent pas exactement à un ensemble en évaporation à l'instant t car les temps d'observation t_1, t_2, \dots sont proportionnels à la racine de la masse de l'agrégat, et ne correspondent pas rigoureusement au même temps de refroidissement pour toutes les tailles. Cette écart n'est pas significatif numériquement.

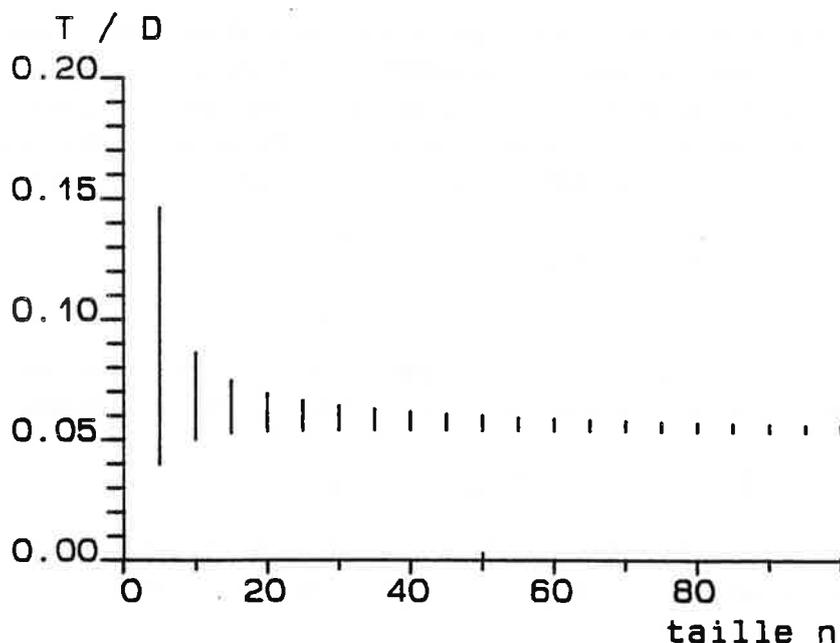
-6.2- Température d'un ensemble en évaporation.

Les agrégats 'chauds' produits par notre source constituent un ensemble en cours d'évaporation, et nous pouvons exprimer leur énergie interne ou leur température en inversant la formule de Kassel. Les expressions de l'énergie interne contiennent deux types de termes: ceux dépendant très fortement de la nature de l'agrégat, comme l'énergie de liaison, et les autres, comme ν_0 ou t_1 qui en dépendent beaucoup moins ou qui sont contenus dans des fonctions variant lentement avec la taille. Il est possible de séparer ces termes dans l'expression de la température, pour définir une 'température réduite' $\Theta_n(t_1) = \frac{k_B T_n(t_1)}{D_n}$. Les températures réduites extrêmes possibles dans un agrégat de taille n observé après un temps de refroidissement t_1 suivant le dernier échange d'énergie avec l'extérieur valent

$$\Theta_n^{max}(t_1) = \frac{k_B T_{max}(n, t_1)}{D_n} = \frac{1}{(3n-7)} \frac{1}{\left(1 - \left(\frac{1}{\nu_0 t_1 n}\right)^{\frac{1}{3n-7}}\right)} \quad (I-81)$$

$$\Theta_n^{min}(t_1) = \frac{k_B T_{min}(n, t_1)}{D_n} = \frac{1}{(3n-7)} \left(\frac{1}{\left(1 - \left(\frac{1}{\nu_0 t_1 n}\right)^{\frac{1}{3n-7}}\right)} - \frac{D_{n+1}}{D_n} \right) \quad (I-82)$$

Nous allons représenter ces températures réduites en fonction de n en supposant que l'énergie de liaison D varie peu d'une taille à la suivante ($\frac{D_{n+1}}{D_n} \simeq 1$), et pour un temps correspondant au temps t_1 des expériences d'évaporation unimoléculaire ($1 \mu s$).



figure{I-34} Températures rapportées à l'énergie de liaison, calculées à partir de la formule d'évaporation de Kassel, et correspondant à un temps de refroidissement de l'ordre de la microseconde.

Il apparait que la température moyenne est indépendante de n , et que la largeur de la distribution des températures possibles décroît en $\frac{1}{3n-7}$.

Ces propriétés sont deux conséquences de la définition d'un ensemble en évaporation.
- température constante pour un instant d'observation donné.

La dynamique de l'évaporation doit tendre rapidement vers la loi d'Arrhemius

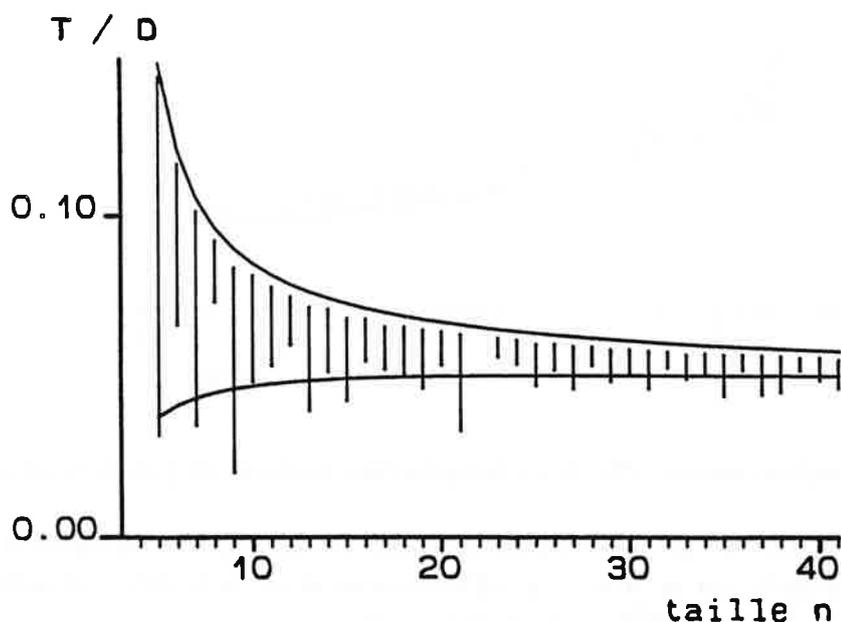
$$\frac{1}{t} = \nu_0 \exp -\frac{D}{k_B T} \quad (II-)$$

Le temps de refroidissement est le même pour toutes les tailles donc la température à l'instant d'observation est grossièrement la même pour toutes les tailles.

- la température d'un agrégat de n atomes est de mieux en mieux définie à mesure que n augmente.

On tend vers la situation de la matière condensée pour laquelle la température d'un système en équilibre avec sa vapeur est parfaitement définie.

Nous allons maintenant comparer ces températures réduites prévues par le modèle de l'ensemble en évaporation, à celles déduites des expériences d'évaporation unimoléculaire sur le sodium. La valeur absolue de la température dépend de la dynamique d'évaporation choisie. Pour que la comparaison soit valable, nous utilisons dans les trois cas les valeurs obtenues en utilisant la formule de Kassel.



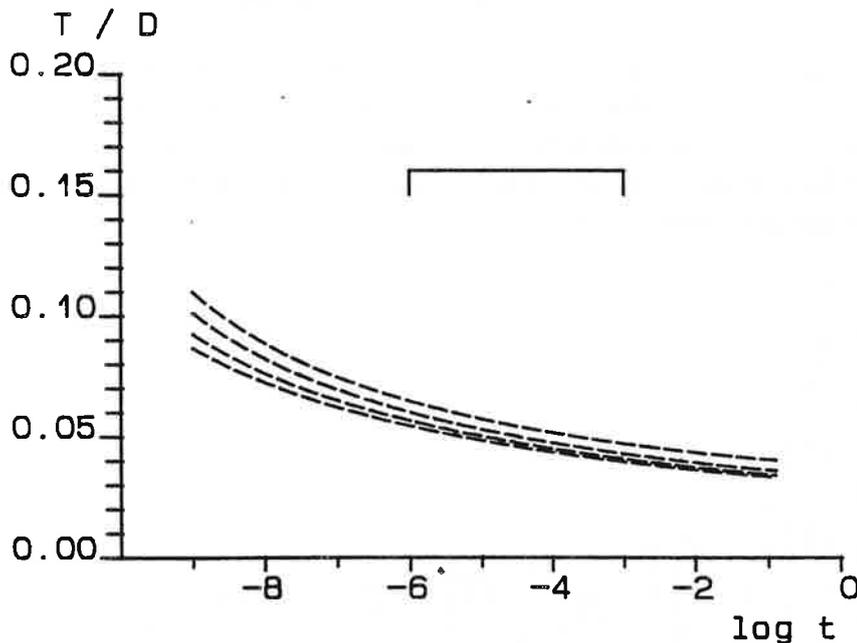
figure{I-35} Comparaison des températures réduites des agrégats de sodium, et de la valeur théorique prévue par le formalisme de l'ensemble en évaporation.

Partie I

Les températures réduites expérimentales correspondent parfaitement à la prévision théorique. Ceci vient du principe même de la construction de la distribution d'énergie, limitée par l'évaporation. L'écart entre les valeurs minimales est du au terme $\frac{D_{n+1}}{D_n}$ de la formule I-82 qui est différent de 1 pour les petits agrégats.

-6.3- ' Age ' d'un ensemble en évaporation.

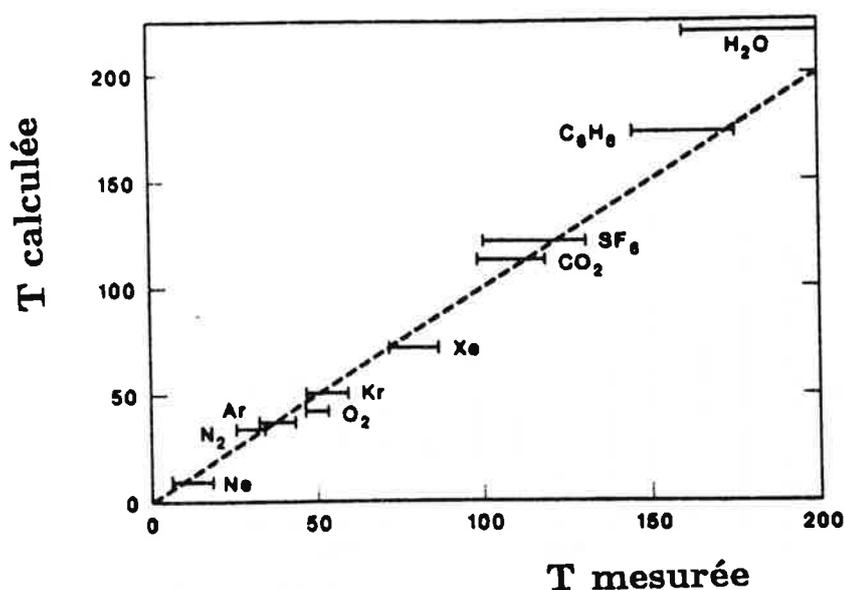
La température dépend du temps de refroidissement depuis le dernier échange d'énergie entre le système en évaporation et le milieu extérieur. L'expression théorique permet d'évaluer la température de l'ensemble en fonction de son ' âge '. La figure {I - 36} représente $\frac{\Theta_n^{m_{az.}}(t) + \Theta_n^{m_{in.}}(t)}{2}$ en fonction de $\log_{10} t$ pour différentes tailles. Rappelons que la valeur absolue de la température dépend de la dynamique de l'évaporation choisie pour le calcul.



figure{I - 36} Evolution temporelle de la température réduite en fonction de la taille de l'agrégat.

De haut en bas: $n = 10, 20, 50, 100$. La gamme des temps expérimentaux habituellement accessibles est indiquée par le tiret. Le refroidissement est très lent sur cette zone. La température varie peu avec la taille au delà de $n = 20$.

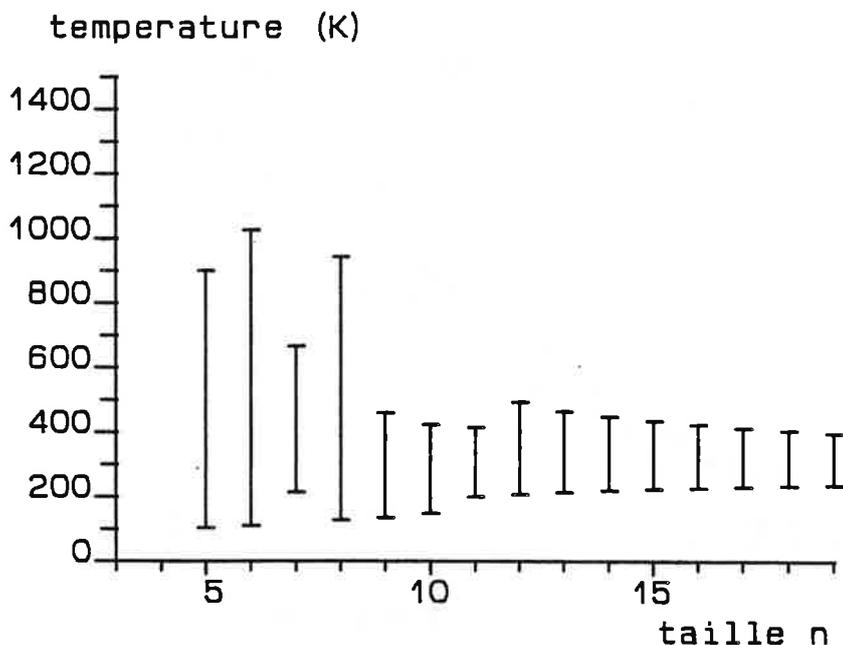
Les lois dynamiques de Kassel ou de Weisskopf ont été établies ici pour des agrégats d'alcalins. L'hypothèse principale de la démonstration est de prendre la même fréquence ν_0 pour tous les modes de vibration, et nous l'avons justifiée pour une liaison métallique. Cette hypothèse reste valable si chaque atome de l'agrégat voit le même entourage, donc si les liaisons à l'intérieur de l'agrégat sont non directionnelles. C'est le cas en particulier pour les liaisons de Van der Waals qu'on retrouve dans les agrégats de gaz rares ou les agrégats moléculaires. Les températures de ces agrégats ont été mesurées par diffraction électronique et comparées à une valeur théorique obtenue à partir d'une loi dynamique du type de la loi d'Arrhenius, pour des temps de refroidissement de l'ordre de 1 ms [29]. Les résultats sont présentés ci-dessous. La correspondance calculs-mesures est tout à fait bonne.



figure{I-38} Comparaison des températures calculées et mesurée par diffraction électronique sur des agrégats moléculaires [28].

-6.4- Exemple d'application.

La température d'un ensemble en évaporation dépend donc uniquement de son 'âge'. Nous allons utiliser cette propriété pour évaluer la température des agrégats de sodium neutres juste avant l'ionisation et l'entrée dans le spectromètre. L'intérêt est de prévoir l'énergie interne des neutres pour en estimer l'éventuelle influence sur l'ionisation et la fragmentation. Le temps de refroidissement entre la dernière collision non collante et le point d'ionisation est de l'ordre de 10^{-4} s. La gamme des températures possibles à cet instant pour chaque taille est illustrée figure I-39. Nous les avons déduites de la température réduite en utilisant les énergies de liaison calculées par Lindsay [25] pour $n < 14$, ou égales à 0.74 eV au delà.



figure{I - 38} Température des agrégats neutres de sodium au moment de leur ionisation.

Nous verrons au paragraphe III- comment la connaissance de ces températures permet de prévoir les phénomènes de fragmentation au moment de l'ionisation.

Les agrégats produits par une source nonensemencée forment un système en évaporation, ce qui définit une température en fonction de 'l'âge' du système. Il est impossible de produire expérimentalement des agrégats plus froids par ce type de source.

Les températures d'agrégats de sodium neutres produits dans des conditions identiques aux nôtres ont été mesurées par Schumacher [30] en utilisant la forme de la section efficace de photoionisation, qu'il relie à l'énergie interne. Il obtient une température donnée pour chaque taille et non une distribution des températures possibles, comme avec la méthode détaillée dans ce travail. Les valeurs numériques qu'il obtient sont inférieures aux nôtres.

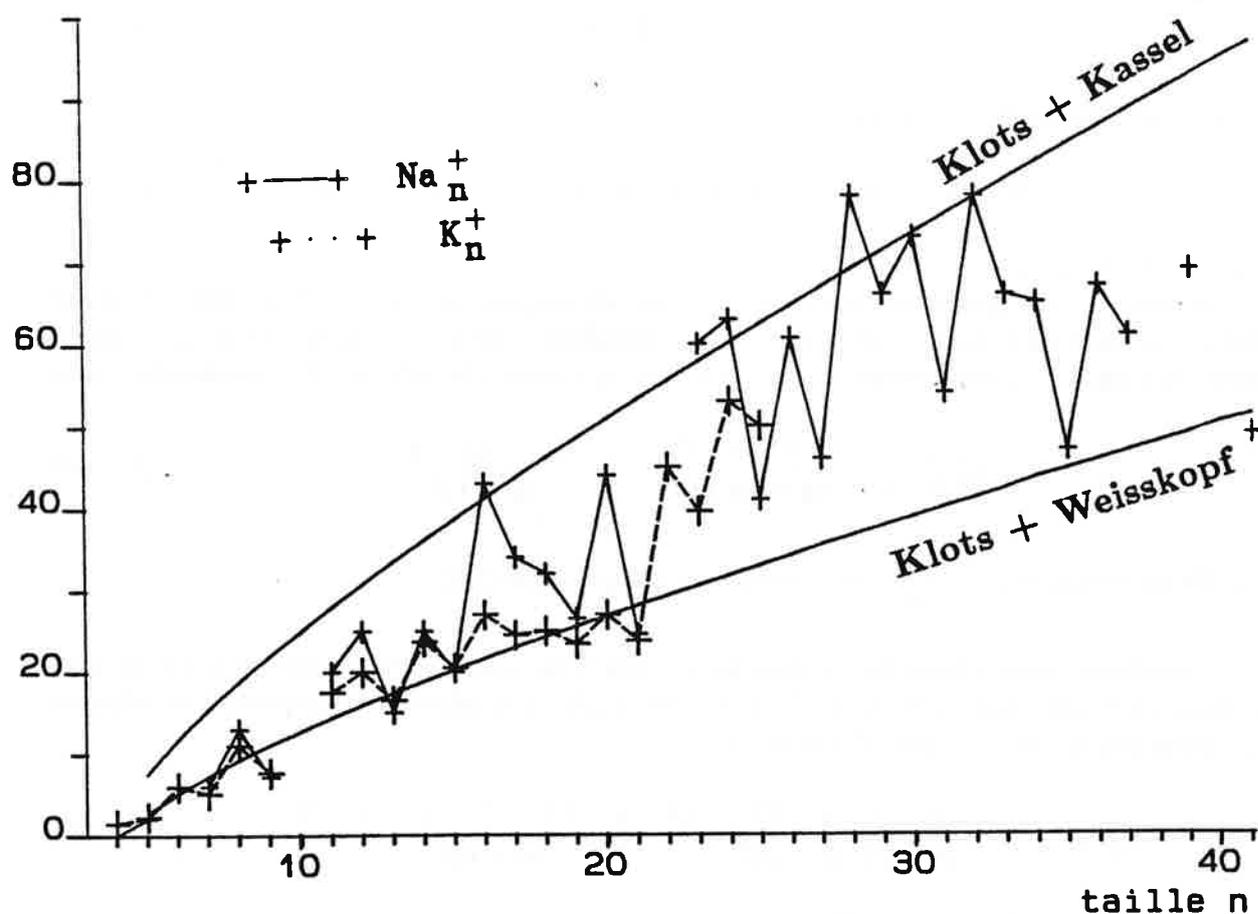
-6.5- Evaporation unimoléculaire.

Le formalisme de l'ensemble en cours d'évaporation permet de prévoir l'allure de l'évolution de l'évaporation unimoléculaire avec la taille du parent. Le montage expérimental isole un ensemble en évaporation d'âge t_1 puis en analyse l'état à l'instant t_2 . Les agrégats qui se sont évaporés entre t_1 et t_2 possédaient une énergie interne comprise entre $E_{max}(n, t_2)$ et $E_{max}(n, t_1)$. Le taux d'évaporation unimoléculaire est donc égal à

$$T_{evap} = \frac{E_{max}(n, t_1) - E_{max}(n, t_2)}{E_{max}(n, t_1) - E_{min}(n, t_1)} \quad (I - 84)$$

La comparaison entre cette fonction et les taux d'évaporation unimoléculaire des agrégats de sodium et de potassium sont présentés ci dessous. Les variations autour de la droite sont dues aux variations des énergies de liaison autour de leurs valeurs moyennes.

taux d'évaporation



figure{I - 39} Taux d'évaporation unimoléculaire prévu par l'ensemble en évaporation, comparé aux valeurs mesurées pour les agrégats de sodium et de potassium.

Partie I

annexe I-1 Calcul de la densité d'état d'un agrégat.

Nous calculons ici le nombre de manières de placer p billes identiques dans s boîtes numérotées.

Notons u_i le nombre de billes dans la boîte i (i de 1 à s). On a :

$$\sum_{i=1}^s u_i = p \quad (I-85)$$

Posons

$$v_i = u_i + 1 \quad (v_i \leq 1) \quad (I-86)$$

avec :

$$\sum_{i=1}^s v_i = p + s \quad (I-87)$$

définissons enfin :

$$w_n = \sum_{i=1}^n v_i \quad (I-88)$$

Les w_n sont des entiers tels que

$$0 < w_1 < w_2 < \dots < w_n < w_{n+1} < \dots < w_{s-1} < w_s \quad (I-89)$$

avec $w_s = p + s$.

Le nombre de manières de placer p billes identiques parmi s boîtes numérotées est égal au nombre de manières de placer les w_n numérotés de 1 à $s-1$ parmi les $p+s-1$ valeurs possibles (on a nécessairement $w_s = p + s$) en vérifiant la relation I-. Ce nombre vaut

$$C_{p+s-1}^{s-1} = \frac{(p+s-1)!}{(s-1)! p!} = \frac{(p+1) \dots (p+s-1)}{(s-1)!} \quad (I-90)$$

Il suffit de reporter $p = \frac{E^*}{h\nu_0}$ pour retrouver l'expression (I-7).

Cherchons maintenant le nombre de manières de placer p billes parmi s boîtes avec au moins q billes dans la boîte 1. Cela revient à placer q billes dans la boîte 1 et répartir les autres parmi les s boîtes. On trouve :

$$C_{p-q+s-1}^{s-1} = \frac{(p-q+s-1)!}{(s-1)! (p-q)!} = \frac{(p-q+1) \dots (p-q+s-1)}{(s-1)!} \quad (I-91)$$

En reportant $p = \frac{E^*}{h\nu_0}$ et $q = \frac{D_n}{h\nu_0}$, on retrouve l'expression (I-8).

annexe I-2 Calcul de la densité d'états de l'espace des phases pour un atome évaporé.

Nous cherchons le nombre d'états de l'espace des phases qui correspondent à un atome évaporé avec une énergie cinétique comprise entre ϵ_i et $\epsilon_i + d\epsilon_i$. L'agrégat et son fragment en train de s'évaporer disposent du volume Ω . Le volume d'un état dans l'espace des phases vaut $\frac{(2\pi)^3}{\Omega}$.

Le volume $V_{ph}(\epsilon_i) d\epsilon_i$ de l'espace des phases accessible au système d'énergie

$$\epsilon_i = \frac{(\hbar k)^2}{2\mu} = \frac{1}{2}\mu v_i^2 \quad (I-92)$$

est égal à

$$V_{ph}(\epsilon_i) d\epsilon_i = 4\pi k^2 dk \quad (I-93)$$

En dérivant la relation I-92, on a

$$d\epsilon_i = \frac{\hbar^2 k dk}{\mu} \quad (I-94)$$

On reporte dans I-93. Le volume accessible s'écrit alors:

$$V_{ph}(\epsilon_i) = \frac{8\pi \mu \epsilon_i}{v_i \hbar^3} \quad (I-95)$$

Le nombre d'états accessibles au système est égal au volume accessible divisé par le volume d'un état, soit:

$$\frac{8\pi \mu \epsilon_i \Omega}{v_i \hbar^3} \quad (I-96)$$

annexe I-3 Analyse détaillée de la dispersion au niveau des plaques accélératrices.

Les pics d'agrégats d'un spectre de masse de sodium ont une largeur à la base de l'ordre de la microseconde, qu'on attribue à plusieurs causes:

- la précision finie du point et du temps de départ: l'impulsion laser qui sert d'instant 0 dure 10^{-8} s et la taille du point focal du laser est de l'ordre de la fraction de millimètre en présence d'un champ électrique de 40 V/mm. Ce point est détaillé à la ref [9].

- des effets mal compris de charge d'espace qui produisent une divergence des paquets d'agrégats.

- la dispersion des énergies cinétiques thermiques initiales.

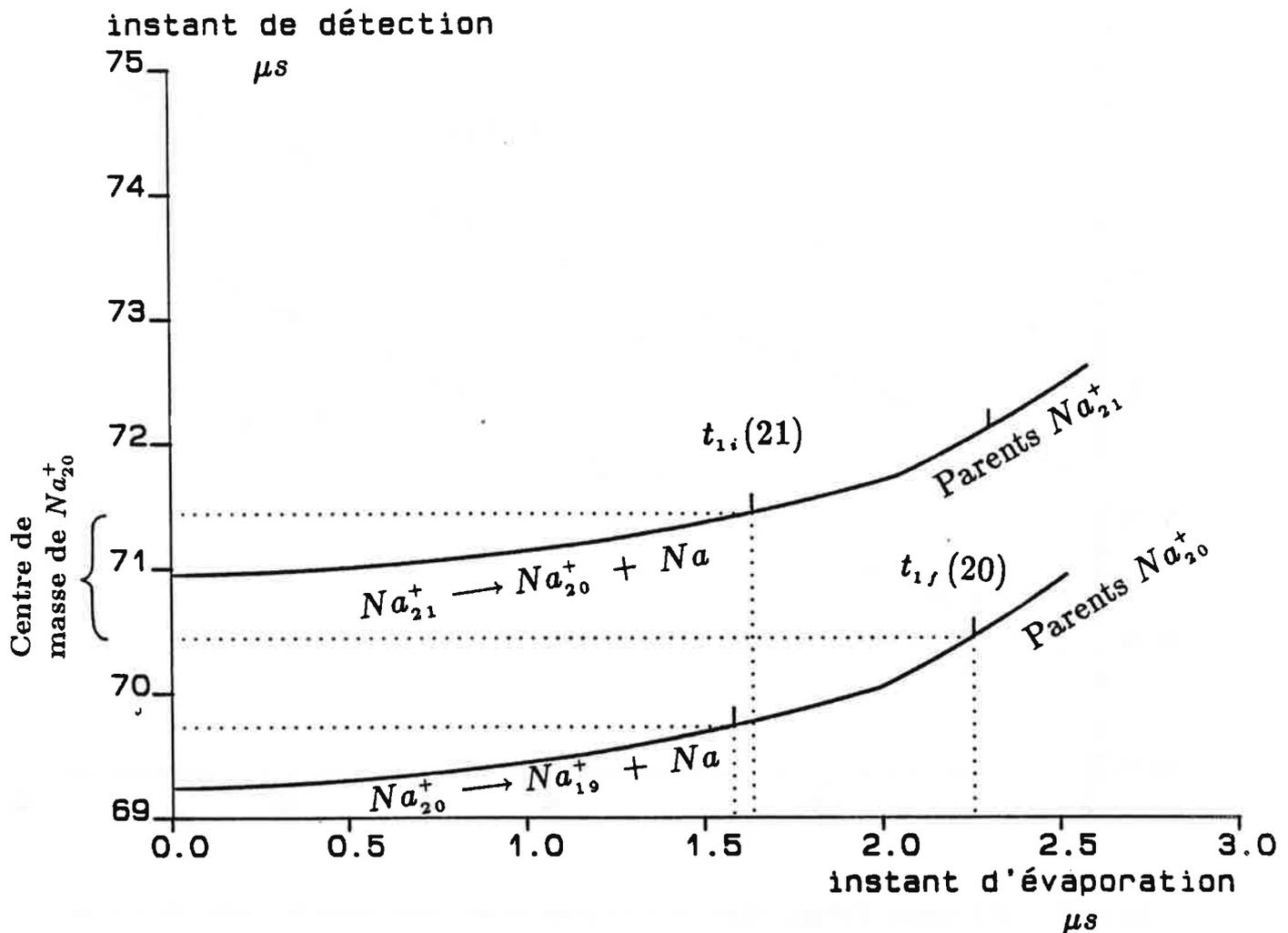
- la fragmentation des agrégats au cours de l'accélération. Cette cause est la seule à pouvoir produire l'élargissement dissymétrique observé. Nous allons la préciser.

Nous avons calculé le temps de vol des agrégats de sodium en supposant que le point et le temps 0 sont définis parfaitement, mais en tenant compte du temps d'accélération.

La taille n arrive sur le détecteur au temps $t_{final}(n)$. La taille $n-1$, plus légère donc plus facile à accélérer et plus rapide pendant le temps de vol libre, arrivera plus tôt à $t_{final}(n-1) < t_{final}(n)$. Si l'agrégat Na_n^+ évapore un monomère en cours d'accélération, il arrivera sur le détecteur à un instant intermédiaire. Les graphiques ... représentent le temps d'arrivée au bout du temps de vol en fonction de l'instant d'évaporation de la taille n entre les plaques. Si Na_n^+ s'évapore au tout début de l'accélération, il sera sur le flanc descendant du pic de la taille $n-1$. S'il s'évapore en fin d'accélération, il sera sur le flanc montant du pic correspondant à n . En reportant $0.5 \mu s$ de part et d'autre des temps $t_{final}(n-1)$ et $t_{final}(n)$, on peut déduire du graphique le temps d'évaporation t_1 avant lequel l'agrégat de taille n au départ sera mesuré avec le pic $n-1$, et le temps d'évaporation t_1 au delà duquel il se retrouvera dans le pic n . Un agrégat évaporé entre les deux instants se perdra dans le bruit de fond.

Réciproquement, un agrégat du pic associé à n peut être de taille n issue de $n+1$ avant $t_{1i}(n+1)$, ou de taille $n-1$ issue de n après $t_{1f}(n)$.

Le graphique I-40 représente l'instant d'arrivée sur le détecteur en fonction de l'instant de fragmentation entre les plaques pour différentes tailles. Les ruptures de pentes correspondent à une fragmentation au moment du passage au niveau d'une plaque du système d'accélération. Le principe de la détermination graphique de t_{1i} et t_{1f} est indiqué sur la figure.



figure{I-40} temps d'arrivée sur le détecteur en fonction de l'instant de fragmentation entre les plaques.

Le pic Na_{20}^+ centré sur un temps d'arrivée de $71 \mu s$ contient des agrégats issus de Na_{21}^+ avant $t_{1i}(21) = 1.63 \mu s$, ou fragmentés en Na_{19}^+ après $t_{1f}(20) = 2.26 \mu s$.

Le nombre d'agrégat d'énergie E_{n+1}^* déjà évaporés à $t_{1i}(n+1)$ vaut:

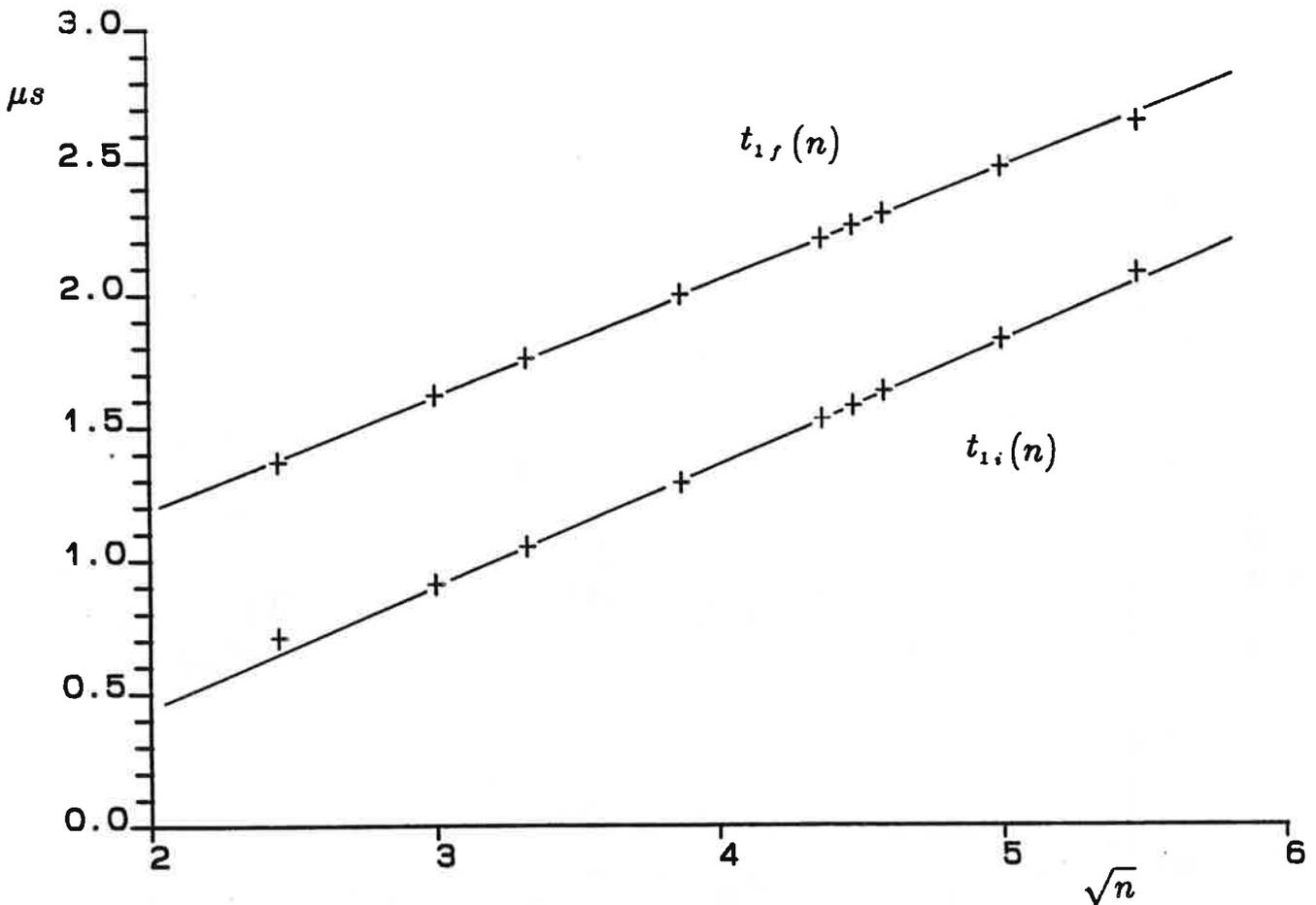
$$1 - \exp\left(-\frac{t_{1i}(n+1)}{\tau_{n+1}(E_{n+1}^*)}\right) \quad (I-97)$$

Il restera dans le pic d'agrégats ceux qui, déjà formés à $t_{1i}(n+1)$, n'ont pas encore évaporé

Partie I

d'atome à l'instant $t_{1f}(n)$, c'est à dire

$$(1 - \exp(-\frac{t_{1i}(n+1)}{\tau_{n+1}(E_{n+1}^*)})) \exp(-\frac{t_{1f}(n) - t_{1i}(n+1)}{\tau(E_n^*)}) \quad (I-98)$$



figure{I-41} temps d'évaporation limites pour la selection dans le centre de masse de n .

Ce graphique représente t_{1i} et t_{1f} en fonction de n . Les points sont alignés sur deux droites d'équations

$$t_{1i} = 0.455 \sqrt{n} - 0.465 \mu s \quad (I-99)$$

$$t_{1f} = 0.43 \sqrt{n} - 0.33 \mu s \quad (I-100)$$

valeurs qui correspondent à la tension initiale d'accélération $V_0 = 2800$ volts.

annexe I-4 Application numérique des formules de Kassel et Weisskopf pour l'évaporation unimoléculaire des agrégats de Sodium.

Nous allons exprimer les différents paramètres de ces formules pour les agrégats de sodium.

$$K_n^{evap.}(E^*) = n_{ext.} \nu_0 \left(\frac{E^* - D_n}{E^*} \right)^{(3n-7)} \quad (I-25)$$

$$W_n^{evap.} = n_{ext.} \sigma 8\pi \mu \nu_0^3 (3n-7) \frac{(E^* - D_n)^{3n-8}}{E^{*3n-7}} \quad (I-42)$$

-A.4.1- Fréquence de vibration ν_0

Calculons l'ordre de grandeur de ν_0 en utilisant le modèle de la sphère uniformément chargée.

Représentons un agrégat neutre d'alcalins par n charges positives oscillant au milieu d'un nuage de n électrons, de rayon total $Rn^{\frac{1}{3}}$ et de densité uniforme

$$\rho = \frac{n e}{\frac{4}{3}\pi R^3 n} \quad (I-101)$$

On suppose que l'amplitude des vibrations est petite devant l'écart entre deux ions et que la variation de l'interaction ion-ion en fonction de la position dont on étudie le mouvement est négligeable devant celle de l'interaction entre l'ion et la densité électronique qui l'entoure. Dans ce cas, la force de rappel qui s'exerce sur chaque ion du coeur vaut

$$\vec{F} = -e \vec{E} \quad (I-102)$$

\vec{E} est le champ électrique crée au point \vec{r} par la distribution des charges négatives. On le calcule grâce au théorème de Gauss:

$$4\pi r^2 E = \frac{\rho_{int.}}{\epsilon_0} = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (I-103)$$

$$E = \frac{\rho}{3\epsilon_0} r = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R^3} r \quad (I-104)$$

On écrit la relation fondamentale de la dynamique projetée sur un axe radial pour chaque ion:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} r \quad (I-105)$$

On déduit que les charges oscillent à la fréquence

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2}{4\pi m \epsilon_0 R^3}} \quad (I-106)$$

Partie I

avec, pour le sodium:

$$m = 23 \cdot 1.6 \cdot 10^{-27} \text{ Kg.}$$

$$R = 2.1 \cdot 10^{-10} \text{ m. (rayon de Wigner-Seitz).}$$

$$\text{On trouve } \nu_0 = 4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}.$$

Cette valeur a été calculée dans le cadre de la théorie du jellium par Bertsch et Tomanek [32]. Les fréquences de vibration de l'ellipsoïde qui représente le coeur de l'agrégat, sont égales à la dérivée seconde de la variation de l'énergie potentielle pour une petite déformation suivant les différents axes de l'ellipsoïde, qui permet de définir une constante de rappel K . En calculant le moment d'inertie I de l'ellipsoïde, il s'en déduit la fréquence de vibration:

$$\nu_0 = 2\pi \sqrt{\frac{K}{I}} \quad (I - 107)$$

$$\text{soit } \nu_0 = 1.95 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}.$$

Les valeurs des fréquences de vibration ont été mesurées dans certains cas, avec $\nu_0 = 3.6 \cdot 10^{12}$ pour Na_2 [20] et $\nu_1 = 4.17 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\nu_2 = 1.5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\nu_3 = 2.6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ pour les trois modes de Na_3 [11]. Nous déduisons la fréquence de phonon du sodium solide à partir des températures de Debye [12]. $T_D = 150 \text{ K}$ et $h\nu_0 = k_B T$ donc $\nu_0 = 3.1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Ces valeurs sont cohérentes entre elles et nous prendrons la valeur $\nu_0 = 2.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, utilisée aussi en référence [31].

Le modèle utilisé est très simple et ne nécessite pas une valeur plus précise de ν_0 . On néglige la variation de ν_0 avec la taille de l'agrégat.

Nous supposons que la fréquence de vibration est peu différente pour un agrégat neutre ou ionisé, même si la force de rappel varie légèrement.

-A.4.2- Application numérique.

- dégénérescence. Bien que les agrégats ne soient pas exactement sphériques, nous supposons que tous les atomes extérieurs ont la même probabilité d'être évaporés. Nous prenons la dégénérescence $g = n_{ext}$ pour l'évaporation d'un monomère et $g = n_{ext} - 1$ pour celle d'un dimère (hypothèse du dimère non préformé).

Calculons maintenant n_{ext} .

Le rayon de Wigner-Seitz r_s est défini tel qu'un atome occupe le volume $\frac{4}{3}\pi r_s^3$ dans le solide massif. Le volume d'un agrégat de n constituants est:

$$V = n \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (I - 108)$$

Son rayon vaut donc:

$$R_n = r_s n^{\frac{1}{3}} \quad (I - 109)$$

Le nombre d'atomes à l'intérieur est égal au volume de la sphère de rayon $R_n - 2r_s$, divisé par le volume d'un atome. Le nombre d'atomes en surface vaut:

$$n_{\text{exterieur}} = n - (n^{\frac{1}{3}} - 2)^3 \quad (I - 110)$$

Un agrégat de 40 atomes en possède 37 en surface.

- Section efficace sphère dure. La surface projetée d'une sphère de rayon $r_s n^{\frac{1}{3}}$ vaut $\pi r_s^2 n^{\frac{2}{3}}$.

$$\sigma = \pi r_s^2 n^{\frac{2}{3}} \quad (I - 111)$$

Pour $R_s = 2.1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\sigma = 1.4 \cdot 10^{-19} n^{\frac{2}{3}} \text{ m}^2$.

Application numérique pour le sodium. Nous notons $D_n(1)$ et $D_n(2)$ les énergies de dissociation pour l'évaporation d'un monomère ou d'un dimère de l'agrégat de taille n .

Formule de Kassel.

Evaporation d'un monomère:

$$\frac{1}{\tau_n(E^*)} = K_n^{\text{evap.}}(E^*) = n_{\text{ext.}} \cdot 2.3 \cdot 10^{12} \left(\frac{E^* - D_n(1)}{E^*} \right)^{3n-7} \quad (I - 112)$$

Evaporation d'un dimère:

$$\frac{1}{\tau_n(E^*)} = K_n^{\text{evap.}}(E^*) = (n_{\text{ext.}} - 1) \cdot 2.3 \cdot 10^{12} \left(\frac{E^* - D_n(2)}{E^*} \right)^{3n-7} \quad (I - 113)$$

Formule de Weisskopf

Evaporation d'un monomère:

$$\frac{1}{\tau_n(E^*)} = W_v^{\text{evap.}} = 9.8 \cdot 10^{12} (3n - 7) \frac{n-1}{n^{\frac{1}{3}}} n_{\text{ext.}} \frac{1}{E^*} \left(\frac{E^* - D_n(1)}{E^*} \right)^{3n-8} \quad (I - 114)$$

où E^* s'exprime en eV.

Evaporation d'un dimère:

$$\frac{1}{\tau_n(E^*)} = W_v^{\text{evap.}} = 9.8 \cdot 10^{12} (3n - 7) \frac{2(n-2)}{n^{\frac{1}{3}}} (n_{\text{ext.}} - 1) \frac{1}{E^*} \left(\frac{E^* - D_n(2)}{E^*} \right)^{3n-8} \quad (I - 74)$$

Partie I

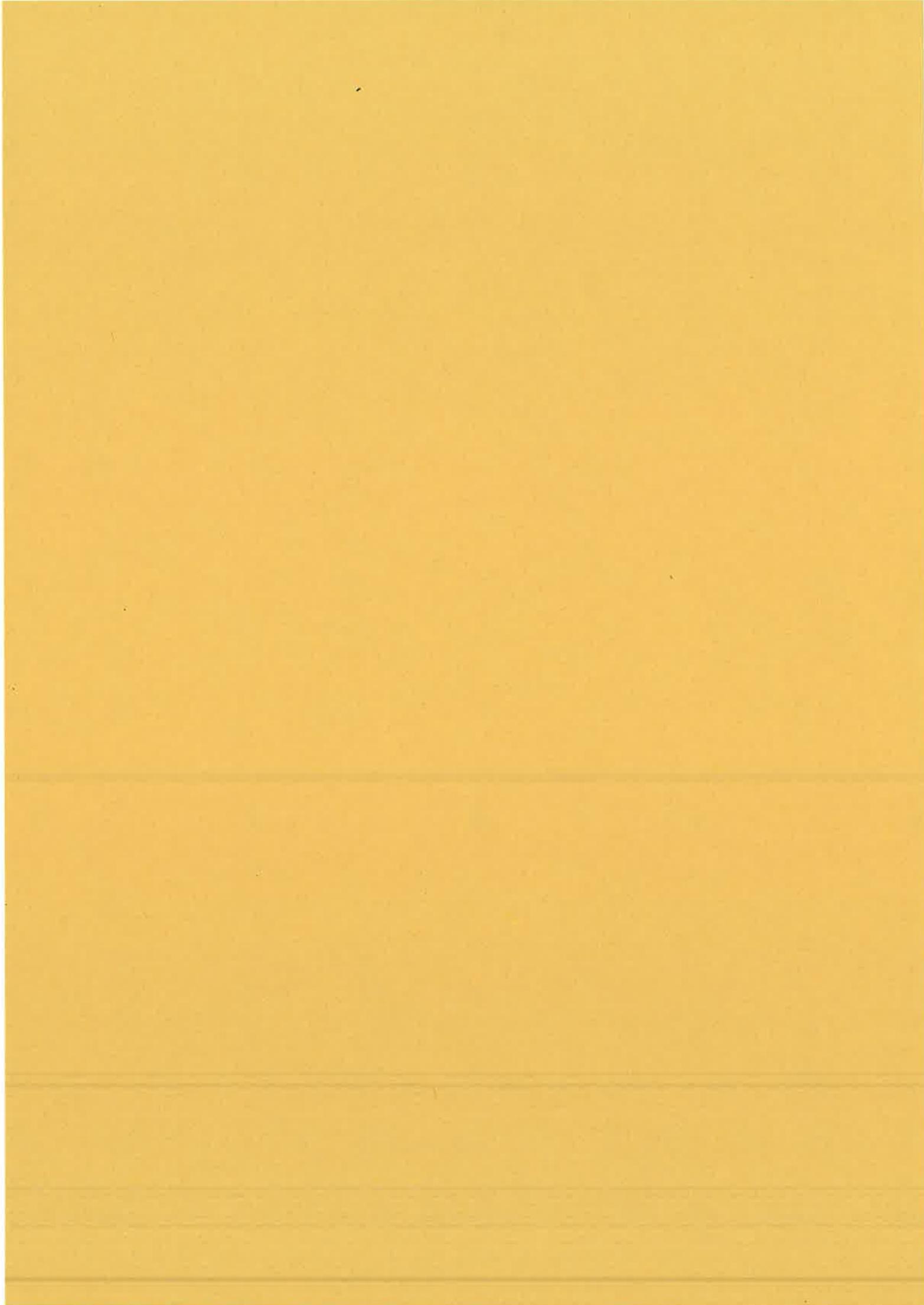
Nous noterons que le terme à la puissance $3n$ varie beaucoup plus avec n que le coefficient en facteur. La précision des calculs dépendra principalement d'une bonne estimation de E^* et de $D_n(1)$ ou $D_n(2)$. On justifie ainsi, à posteriori, les approximations faites pour les coefficients en facteur.

partie I

Références

- [1] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, R. Pflaum, J. Ph. Roux;
J. Chem. Phys. 88 3722 (1988).
- [2] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, J. Ph. Roux, D. Pavolini, F. Spiegelmann;
J. Chem. Phys. 87 5694 (1987).
- [3] M.E. Geusic, M. F Jarrold, T. F. McIlrath, R. R. Freeman et W. L. Brown;
J. Chem. Phys 86 3862 (1987).
- [4] L. Q. Bloomfield, R. R. Freeman and W. L. Brown;
Phys. Rev. Lett. 54 2246 (1985).
- [5] P. Scheier et T. D. Märk; Phys. Rev. Lett. 59 1813 (1987).
- [6] A. J Stace; J. Chem. Phys. 85 5774 (1986)
P. G. Lethbridge, A. J. Stace; J. Chem. Phys. 89 4062 (1988).
- [7] M. L. Alexander, M. A. Johnson, N. E. Levinger et W. C. Lineberger;
Phys. Rev. Lett. 57 976 (1986).
- [8] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier et J. Weiner;
J. Chem. Phys. 90 1492 (1988).
- [9] Thèse J. Ph. ROUX, Photoionisation et photofragmentation d'agrégats d'alcalins,
partie II, 1988, Orsay.
- [10] Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, chap. 4 et 5.
- [11] M. Broyer, G. Delacrétaz, P. Labastie, R. L. Whetten, J. P. Wolf et L. Wöste;
Metal Clusters p 31, édité par F. Träger et G. Zu Pützlitz (Springer, Berlin 1986).
- [12] Solid State Physics, p 461, N. W. Ashcroft et N. D. Mermin,
(Holt-Saunders International Edition, Tokyo 1981)
- [13] L. S. Kassel; J. Phys. Chem. 32 225 (1928).
- [14] V. Weisskopf; Phys. Rev. 52 295 (1937).
- [15] D.C. Conway et G. S. Javik; J. Chem. Phys. 35 1859 (1970).
- [16] P. C. Engelking; J. Chem. Phys. 87 936 (1987).
- [17] Feynman, Le cours de physique, interéditions, 40.3 et 42.1.
- [18] Thèse J. Ph. ROUX, partie II.3.3 , 1988, Orsay.
- [19] Thèse G. Tanner; p 29; Fakultät für Physik der Albert-Ludwig-Universität Freiburg;
Aout 1989;
- [20] K. P. Huber et G. Herzberg; Molecular spectrum and molecular and molecular
structure, Willey, New York (1976).
- [21] Z. Penzar et W. Ekardt; communication privée.
- [22] P. Fantucci, V. Bonacic-Koutecky et J. Koutecky; Z. Phys. D 12 307 (1989).
- [23] D. Pavolini et F. Spiegelmann; J. Chem. Phys. 89 4954 (1988).
- [24] J. L. Martins, J. Buttet et R. Car; Phys. Rev. B 31 1804 (1985).
- [25] Y. Wang, T. F. George, D. M. Lindsay, A. C. Beri J. Chem. Phys. 86 3493 (1987).
Y. Wang, T. F. George, D. M. Lindsay; J. Chem. Phys. 86 3500 (1987).
- [26] M. de Frutos; communication privée.
- [27] O. F. Hagen, W. Obert; J. Chem. Phys. 56 1793 (1972);

- [28] C. E. Klots; Z. Phys. D 5 83 (1987).
J. Phys. Chem. 92 5864 (1988).
- [29] J. Gspann; p 43 dans Metal Clusters, édité par F. Träger et G. Zu Putlitz (Springer, Berlin 1986).
- [30] U. Röthlisberger, M. Schär et E. Schumacher; (à paraître).
- [31] W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou et M. L. Cohen; Solid State Physics 40 93 (1987).
- [32] C. F. Bertsch et T. Tomanek; Phys. Rev. B 40 2749 (1989).





partie II

Photoévaporation des agrégats d'alcalins

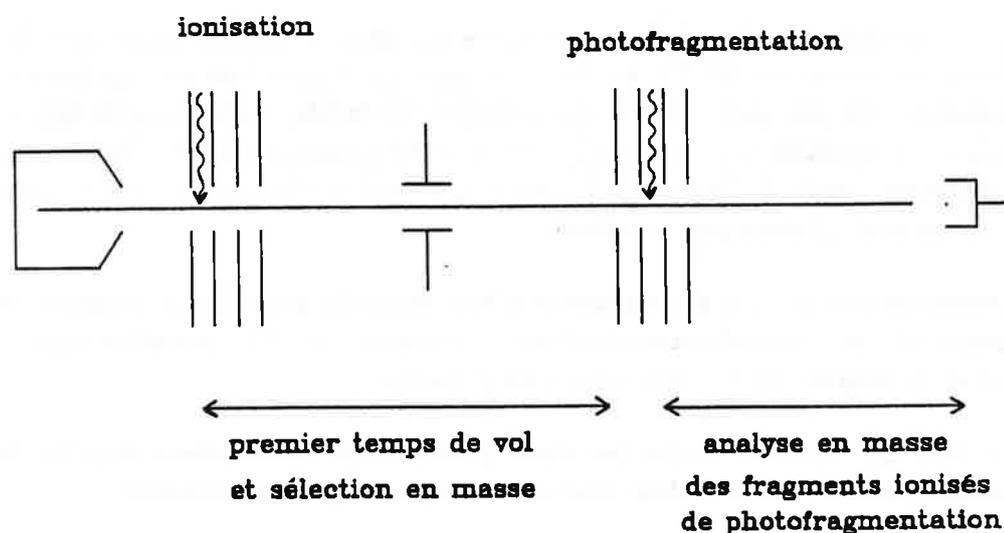
Nous avons montré dans la première partie de ce travail qu'un agrégat contient, de par son mode de production, une certaine quantité d'énergie interne, limitée par la dynamique de l'évaporation.

Nous allons maintenant étudier le comportement d'un agrégat de taille connue auquel un photon apporte un supplément d'énergie. Nous verrons comment cette énergie est répartie entre l'excitation électronique et la vibration des atomes, et nous étudierons sa dissipation qualitativement puis quantitativement.

-1- Spectroscopie de photoévaporation.

-1.1- Montage expérimental.

Les agrégats de sodium ou de potassium sont produits et triés en masse par le dispositif décrit en partie I. Un faisceau laser retardé par rapport au faisceau d'ionisation croise un paquet d'agrégats triés en masse à la fin du premier temps de vol. Les agrégats parents et les fragments ionisés produits par l'interaction sont analysés en masse par un deuxième spectromètre à temps de vol. Le montage est schématisé ci-dessous.

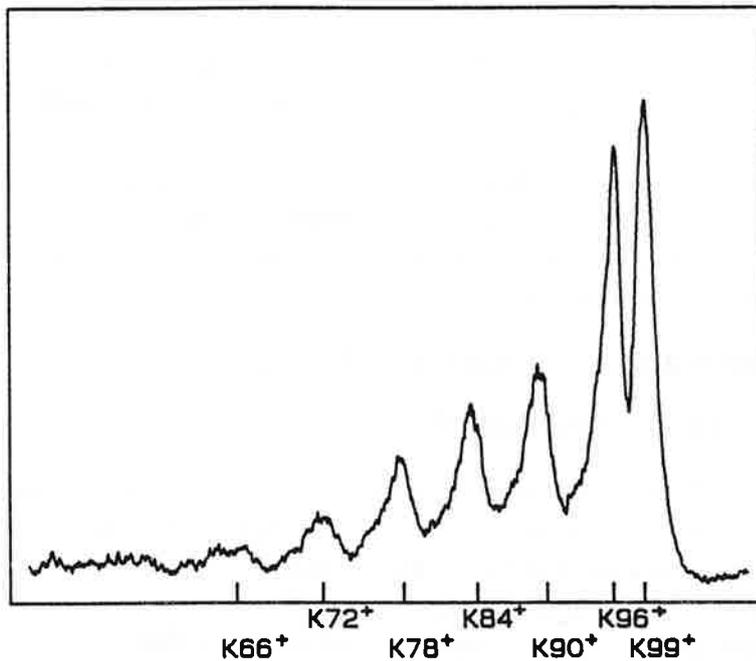


figure{II-1} Les agrégats triés en masse pendant le premier temps de vol absorbent un photon au milieu du système d'accélération du second temps de vol, à l'instant t_2 .

Des photons de différentes énergies peuvent être utilisés. Ils proviennent du rayonnement d'un laser Néodyme-Yag, qui peut être doublé, triplé ou quadruplé en fréquence, ou éventuellement décalé en énergie par effet raman. Nous disposons ainsi d'une douzaine de valeurs discrètes s'échelonnant entre 0.65 et 6.5 eV. Nous avons complété nos mesures avec un laser à colorant produisant des photons de 1.9 à 2.1 eV.

Partie II

La figure II-2 représente l'analyse en masse des fragments de l'agrégat K_{99}^+ après l'absorption de photons d'énergie 4.66 eV, avec un flux laser de l'ordre de 5 mJ par pulse.



figure{II-2} Spectre de photofragmentation de K_{99}^+ à une énergie de 4.66 eV en flux fort.

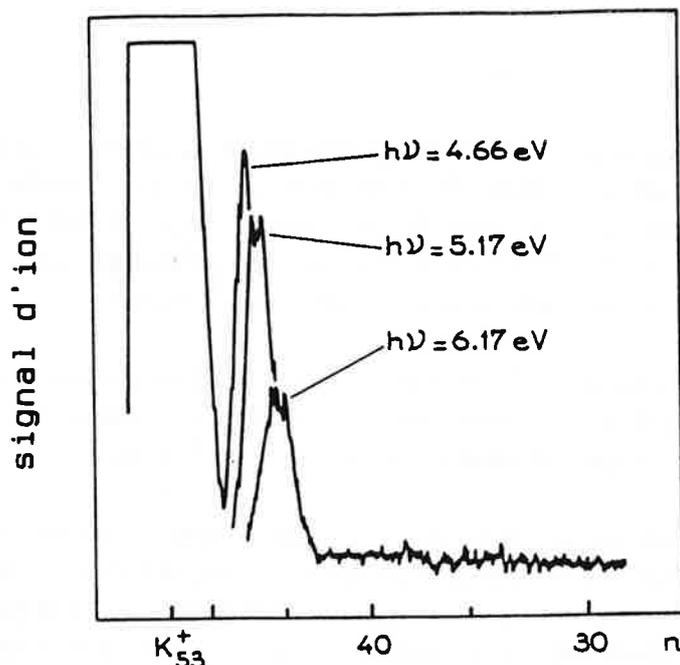
La photofragmentation de K_{99}^+ fait apparaître une série de fragments ionisés de moins en moins nombreux et contenant 96, 90, 84, 78... atomes. La diminution du flux laser à quelques dixièmes de millijoules par pulse (limite du champ laser faible) ne laisse plus apparaître que le parent K_{99}^+ et le premier fragment K_{96}^+ . Pour cette puissance laser, l'intensité du signal de K_{96}^+ est proportionnelle à l'intensité lumineuse, ce qui traduit que le fragment résulte de l'absorption d'un seul photon par le parent.

Ces mesures ne permettent pas de savoir si le passage du parent à un fragment se fait par la perte séquentielle de monomères ou de dimères, comme pour l'évaporation unimoléculaire, ou par la perte de fragments neutres plus gros (fission).

Dans le but de trancher entre les deux possibilités, nous allons étudier le nombre d'atomes perdus par le parent en fonction de l'énergie du photon absorbé.

-1.2- Evaporation ou fission ?

La figure suivante montre la photofragmentation de l'agrégat K_{53}^+ pour différentes énergies de photon dans la limite des champs laser faibles. La masse du fragment ionisé est d'autant plus faible que l'énergie du photon est élevée.



figure{II-3} Analyse par freinage des masses de produits ionisés de la photofragmentation en flux faible de K_{53}^+ , pour les énergies 4.66, 5.17 et 6.17 eV.

Les expériences menées sur le même montage par J. Ph. Roux [1,2] ont montré que le nombre moyen d'atomes perdus à chaque séquence pour une photofragmentation en champ faible, est grossièrement proportionnel à l'énergie du photon. Ce nombre varie peu avec la taille du parent.

Il reste à savoir si ces atomes sont éjectés en un seul ou en plusieurs fragments, et avec quelle dynamique. On peut envisager les possibilités suivantes:

- comme dans le cas d'une molécule, l'excitation porte l'agrégat sur un niveau électronique dissociatif, qui se désexcite très rapidement par fission.
- l'excitation électronique relaxe en énergie de vibration des atomes, qui est alors dissipée statistiquement par évaporation séquentielle.
- l'excitation électronique relaxe en énergie de vibration des atomes, mais l'énergie totale dans l'agrégat est trop forte pour appliquer une description statistique: l'agrégat évapore ou fissionne avant que l'énergie interne ne soit répartie statistiquement sur tous les modes.

Reprenons ces trois points.

- le photon pourrait porter l'agrégat dans un état électronique dissociatif qui entraînerait la fission. Outre le fait que de tels états n'ont jamais été mis en évidence, pour des agrégats, il paraît peu vraisemblable qu'un photon porte l'agrégat dans un niveau dissociatif correspondant chaque fois à la fission d'une particule de taille proportionnelle à l'énergie du photon.

- nous avons montré dans la partie -I- que l'évaporation correspond à la dissipation statistique de l'énergie de vibration d'un agrégat. Elle se produit suivant le canal le plus bas en énergie, éjectant soit un monomère, soit un dimère (pour les alcalins). L'énergie communiquée à l'agrégat par le photon entraînera une évaporation statistique si l'excitation électronique de l'agrégat relaxe rapidement en excitation de vibration des atomes, et si l'énergie interne n'est pas trop grande: le raisonnement statistique n'est applicable que si

Partie II

l'agrégat parcourt l'ensemble de l'espace des phases avant la localisation de l'énergie sur un mode et l'évaporation. Ceci est vérifié s'il se produit au moins de l'ordre d'une centaine de redistributions de l'énergie interne avant la dissociation, donc si celle-ci se produit en un temps supérieur à $100 \nu = 10^{-10}$ s. Pour l'agrégat K_9^+ , l'énergie limite vaut 5 eV. Cette valeur limite augmente très rapidement avec la taille de l'agrégat.

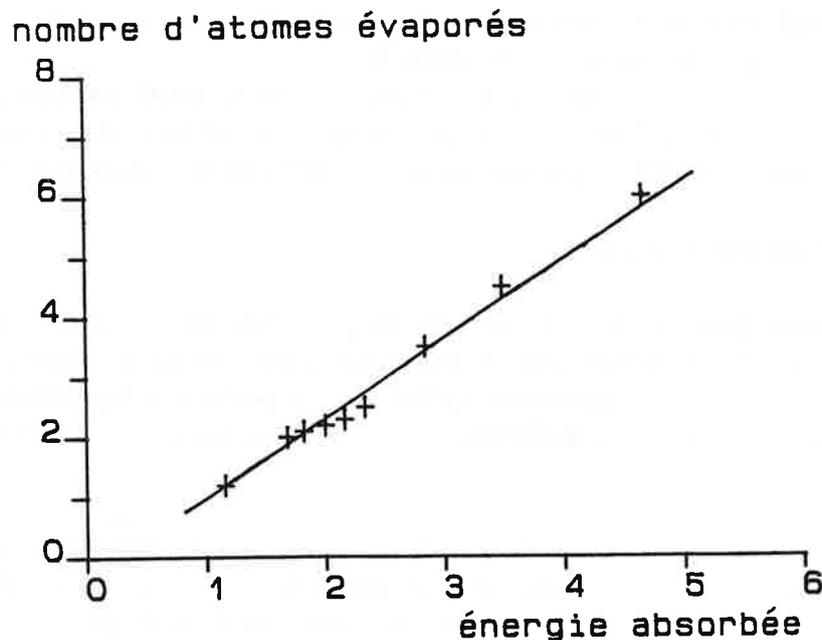
- lorsque l'énergie de vibration devient trop grande, la dissociation n'est plus statistique: un fragment est arraché à l'agrégat avant que l'excitation vibrationnelle n'ait eu le temps de se distribuer sur tous les modes. Il peut se produire de la fission.

La suite de ce travail va montrer que les expériences de photofragmentation à des énergies inférieures à 10 fois l'énergie de liaison des agrégats, et à des puissances laser permettant l'absorption d'au plus quelques photons, peuvent être interprétées par de l'évaporation. Nous présentons les résultats expérimentaux et les idées de base qui appuieront cette hypothèse.

-1.3- Evaporation !

Etudions plus précisément la taille des photofragments d'un parent donné. Le dessin suivant représente le nombre moyen d'atomes perdus par photofragmentation de K_{21}^+ , en champ faible, en fonction de l'énergie du photon absorbé. Si le fragment de taille n_{f_i} est observé avec l'intensité I_{f_i} , on a la relation

$$\langle \Delta n \rangle = \frac{\sum I_{f_i} (n_p - n_{f_i})}{\sum I_{f_i}} \quad (II-1)$$



figure{II-4} Nombre moyen d'atomes éjectés par photofragmentation sur le parent K_{21}^+ , en fonction de l'énergie du photon. On s'est placé dans la limite des champs laser faibles.

Les points sont alignés sur une droite qui ne passe pas par l'origine. Nous allons interpréter la linéarité et l'écart à l'origine à partir des deux hypothèses:

- l'excitation électronique relaxe complètement en énergie de vibration des atomes en un temps court devant le temps caractéristique de vibration des atomes ($\tau = \frac{1}{\nu} = 10^{-12}$ s).

- l'excès d'énergie interne est dissipé statistiquement par évaporation avec les lois dynamiques établies en partie -I- pour l'évaporation unimoléculaire, bien que les échelles de temps soient par trois ou quatre ordres de grandeur plus rapides.

L'interprétation de la photofragmentation par un mécanisme d'évaporation va permettre de relier le nombre d'atomes photoévaporés à l'énergie $h\nu$ du photon, ainsi qu'à l'énergie interne et à l'énergie de dissociation du parent. Cette relation sera à la base de la spectroscopie de photoévaporation, que nous utiliserons pour mesurer les énergies d'atomisation d'agrégats K_n^+ et Na_n^+ , n de 20 à 200, puis pour étudier le mécanisme de la photoexcitation électronique d'un agrégat.

Partie II

-2- Mesure de l'énergie d'atomisation par photoévaporation.

Nous allons utiliser les hypothèses précédentes pour prévoir la transformation d'un agrégat auquel on a apporté de l'énergie. Après avoir précisé les propriétés énergétiques des photofragments observés dans les conditions expérimentales, nous établirons une relation entre l'énergie fournie à un agrégat et le nombre d'atomes photoévaporés. Nous vérifierons le modèle en comparant ses prédictions à l'expérience. Enfin, nous l'appliquerons à la mesure d'énergies d'atomisation.

Pour simplifier les calculs, nous considérerons que les agrégats évaporent seulement des monomères. La prise en compte de l'évaporation de dimères, faible pour les agrégats de potassium, n'apporterait pas d'idée nouvelle.

-2.1- Energie interne des photofragments.

Nous avons montré au -I.6- que la température d'un ensemble en évaporation se caractérise par son 'âge', c'est à dire par le temps de refroidissement dont il a disposé depuis le dernier échange d'énergie avec l'extérieur. Nous allons préciser ici comment évoluent les valeurs extrêmes de l'énergie interne possible dans un agrégat de n atomes, pour les conditions de refroidissement correspondant aux expériences de photofragmentation.

L'agrégat absorbe un photon à l'instant t_2 , au point indiqué sur la figure {II - 1}. Les produits ionisés de la photofragmentation sont analysés en masse après le temps t_3 nécessaire pour que le centre de masse contenant le parent et les photofragments atteigne le système d'accélération du second temps de vol, où les produits sont dispersés en masse. Un fragment A_n observé après un temps de refroidissement t_3 contient une énergie interne telle que:

- il n'ait pas eu le temps d'évaporer un atome pour former A_{n-1} avant t_3 . Son énergie interne doit être inférieure à $E_n^{maz}(t_3)$, telle que

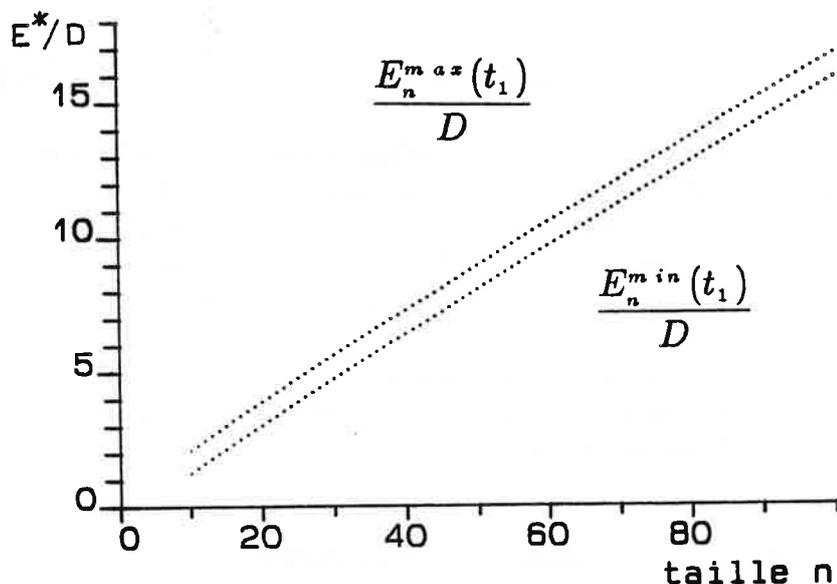
$$\frac{E_n^{maz}(t_3)}{D_n} = \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{n\nu_0 t_3}\right)^{\frac{1}{3n-7}}} \quad (II - 2)$$

- il ait eu le temps d'être formé par évaporation de A_{n+1} avant t_3 . Cela impose que son énergie interne soit supérieure à $E_n^{min}(t_3)$, avec

$$\frac{E_n^{min}(t_3)}{D_n} = \frac{E_{n+1}^{maz}(t_3) - D_{n+1} - \epsilon}{D_n} \quad (II - 3)$$

Nous utilisons ici la formule de Kassel, aussi adaptée que celle de Weisskopf pour des agrégats de plus de 20 atomes, et analytiquement plus facile à inverser.

La figure II-5 représente les énergies extrêmes $E_n^{maz}(t_3)$ et $E_n^{min}(t_3)$ rapportées à l'énergie de liaison D_n , en fonction de n , avec $\nu_0 = 2 \cdot 10^{12}$ et t_3 calculé pour les conditions expérimentales, soit $t_3 = 0.05\sqrt{n} \mu s$. L'énergie $E_n^{min}(t_3)$ est représentée dans le cas où l'énergie de dissociation varie peu d'une taille à la suivante; l'approximation $D_{n+1} \simeq D_n$ est correcte pour $n > 40$.



figure{II-5} Valeurs extrêmes des énergies internes possibles dans un agrégat de taille n observé à t_3 , rapportées à l'énergie de liaison D_n .

Ces deux limites varient quasi-linéairement avec la taille de l'agrégat, et parallèlement l'une à l'autre. Il en résulte que:

- la valeur moyenne de la distribution des énergies internes possibles dans les photofragments observés à l'instant t_3 est proportionnelle à leur taille. Par conséquent, la température moyenne pour chacune des tailles tend vers une constante.

- la largeur $\Delta_n(t_3) = E_n^{max}(t_3) - E_n^{min}(t_3)$ de la distribution d'énergie interne varie peu avec la taille de l'agrégat si $n > 20$. En dessous, le graphique {I - 35} indique une décroissance en $\frac{1}{n}$.

- l'écart entre les énergies internes maximales à t_3 pour les tailles n et $n-1$ dépend peu de n . Notons $\mu(t_3)$ cette différence d'énergie.

$$\mu(t_3) = E_{n+1}^{max}(t_3) - E_n^{max}(t_3) = \left(\frac{\partial E_n^{max}}{\partial n} \right)_t \quad (II-4)$$

C'est un terme correspondant à la dérivation de l'énergie avec la taille, pour un instant donné, comparable à un potentiel chimique. La dérivation à temps constant est équivalente à une dérivation à température constante.

Pour les agrégats de 30 à 100 atomes, les deux droites peuvent être approchées par les expressions analytiques:

$$\begin{cases} \frac{E_n^{max}(t_3)}{D} \simeq \frac{\mu(t_3)}{D} n + 1.12 \\ \frac{E_n^{min}(t_3)}{D} \simeq \frac{\mu(t_3)}{D} n + 0.17 \end{cases} \quad (II-5)$$

avec $\frac{\mu(t_3)}{D} \simeq 0.155$.

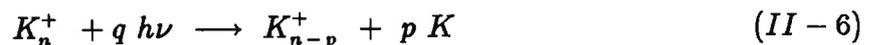
Cette variation linéaire avec la taille des valeurs des énergies internes vient du fait que les agrégats constituent un ensemble énergétiquement isolé en cours d'évaporation. Nous allons maintenant étudier ce qui se passe si l'on apporte un supplément d'énergie à ce système.

-2.2- Prédiction du nombre d'atomes photoévaporés.

-2.2.1- Bilan d'énergie.

Les agrégats observés sont tels que les plus chauds d'entre eux sont sur le point de s'évaporer à l'instant d'observation. L'apport d'une quantité d'énergie supplémentaire, par exemple par l'absorption d'un photon, accélère l'évaporation et entraîne une éjection rapide d'atomes.

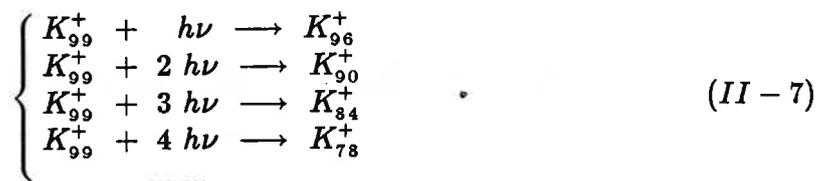
Etablissons la relation entre l'énergie apportée par le photon et le nombre d'atomes évaporés, selon la taille du parent. Le calcul est basé sur le bilan d'énergie de la photofragmentation, entre l'instant d'absorption du photon et celui d'analyse en masse des fragments.



Les agrégats sont produits par le four, ionisés et chauffés à $t = 0$ par le premier laser puis se refroidissent par évaporation jusqu'à l'instant de sélection en masse t_1 . Ils continuent à se refroidir par évaporation unimoléculaire jusqu'à l'instant t_2 où ils interagissent avec le second laser. Les parents et les fragments évaporés spontanément sont restés dans le même centre de masse. Tous ces agrégats absorbent un photon, commencent à évaporer et peuvent éventuellement absorber d'autres photons, pendant la phase d'évaporation, et avant la fin de l'impulsion laser qui dure de l'ordre de 10 ns.

Le paquet d'agrégats contenant le parent et ses fragments se déplace jusqu'au point d'accélération effective du second temps de vol, où les fragments sont triés en masse. La durée du refroidissement entre l'absorption du photon par le parent et l'analyse en masse des fragments est notée t_3 .

Nous avons indiqué au -II.1.1- que la photofragmentation en champ faible produit un seul fragment par un processus d'absorption à un photon, mais que l'augmentation du flux laser entraîne l'apparition progressive d'autres séquences d'absorption-évaporation. Dans le cas particulier de la figure {II - 2}, la première séquence correspond à la perte de 3 atomes, et chacune des suivantes à celle de 6 atomes.



Nous allons décrire séparément la première étape (perte de 3 atomes) et toutes les suivantes (perte de 6 atomes).

Partie II

Ecrivons le bilan d'énergie de la photofragmentation entre l'état initial constitué par le paquet d'agrégats sélectionnés à t_1 , et l'état final constitué par les fragments observés à l'instant t_3 . Le seul apport d'énergie entre ces deux instants vient du ou des photons absorbés à t_2 .

Nous notons maintenant n_p et n_{f_i} les nombres d'atomes du parent et du i -ème fragment $A_{f_i}^+$. Lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté possible, ces nombres sont simplement notés n et n_f .

D'après I-75 et I-80, les agrégats A_n^+ sélectionnés en masse à t_1 possèdent une énergie interne comprise entre $E_n^{in}(t_1)$ et $E_n^{ax}(t_1)$.

Les fragments $A_{f_i}^+$ observés sont le résultat d'une évaporation de durée t_3 et donc possèdent une énergie interne comprise entre $E_{f_i}^{in}(t_3)$ et $E_{f_i}^{ax}(t_3)$.

Pour simplifier le problème, nous supposons que les plus chauds des agrégats parents produisent les plus chauds des agrégats fragments. La généralisation est donnée en annexe.

Chaque étape d'évaporation dissipe l'énergie de dissociation et l'énergie cinétique moyenne emportée par l'atome. Le bilan d'énergie s'écrit:

$$E_{n_p}^{ax}(t_1) + h\nu = E_{n_{f_1}}^{ax}(t_3) + \sum_{k=n_{f_1}+1}^{n_p} (D_k + \epsilon_k) \quad (II-8)$$

ou, plus généralement, pour l'absorption de i photons:

$$E_{n_p}^{ax}(t_1) + i h\nu = E_{n_{f_i}}^{ax}(t_3) + \sum_{k=n_{f_i}+1}^{n_p} (D_k + \epsilon_k) \quad (II-9)$$

D_n varie peu d'une taille à la suivante pour $n > 41$. De même ϵ_k , déjà petit devant D_k , ne varie pas de manière significative d'une étape d'évaporation à la suivante. On note $(D + \epsilon)$ la valeur moyenne de ces grandeurs sur la séquence d'évaporation.

La relation II-4 entraîne l'égalité $E_{n_{f_i}}^{ax}(t_3) = E_{n_p}^{ax}(t_3) - (n_p - n_{f_i}) \mu(t_3)$. Notons $\delta E_n(t_1, t_3)$ la différence $[E_n^{ax}(t_3) - E_n^{ax}(t_1)]$. Cette grandeur dépend de n , t_1 et t_3 , mais pas de l'énergie du photon.

Les expressions II-8 et II-9 des bilans d'énergie permettent de calculer la relation entre l'énergie $h\nu$ du photon absorbé et la taille des produits de la photofragmentation de A_n^+ :

Pour l'absorption d'un seul photon, l'expression II-8 entraîne directement

$$h\nu - \delta E_n(t_1, t_3) = (n_p - n_{f_1}) (D + \epsilon - \mu(t_3)) \quad (II-10)$$

Le bilan d'énergie entre les deux états finaux pour l'absorption de i et $i+1$ photons, respectivement, s'obtient par différence des expressions II-9 pour deux valeurs successives de i :

$$h\nu = (n_{f_i} - n_{f_{i+1}}) (D + \epsilon - \mu(t_3)) \quad (II - 11)$$

où :

- $n_p, n_{f_1}, n_{f_2}, n_{f_i} \dots$ est le nombre d'atomes du parent et des fragments issus de la photofragmentation après absorption de 1, 2, i,... photons, respectivement.

- D : énergie de liaison moyenne pour les agrégats de tailles comprises entre $n_{f_i} + 1$ et n.

- ϵ : énergie cinétique moyenne évaporée pendant les différentes étapes d'évaporation entre $n_{f_i} + 1$ et n.

- $\delta E_n(t_1, t_3)$: différence des énergies internes maximales possibles dans le parent aux instants t_1 et t_3 . Dans la pratique, cette grandeur est positive ou nulle car t_1 est supérieur à t_3 .

-2.2.2- Agrégat froid - agrégat chaud.

Le faisceau laser interagit avec un paquet d'agrégats sélectionnés en masse à t_1 et dont les plus chauds se sont refroidis par évaporation unimoléculaire avant l'instant t_2 de photofragmentation. Cette évaporation a lieu dans une zone libre de champ et les fragments évoluent dans le centre de masse du parent, jusqu'au point de photofragmentation. La légère décélération qui précède ce point n'est pas suffisante pour disperser spatialement les différentes masses avant le point d'interaction, et le faisceau laser de photofragmentation voit un paquet d'agrégats A_n^+ et A_{n-1}^+ , voire A_{n-2}^+ .

Par hypothèse (par. -II.1.3-), la photoévaporation se produit selon un mécanisme statistique avec les lois dynamiques de Kassel ou de Weisskopf. On en déduit que la photoévaporation à t_2 sur des agrégats triés en masse et en énergie à t_1 , mais dont certains ont évaporés entre t_1 et t_2 pour donner des fragments plus petits et plus froids, est énergétiquement équivalente à la photofragmentation sur les agrégats parents tels qu'ils sont sélectionnés en masse à t_1 : à partir du moment où le photon entraîne plus d'une étape d'évaporation sur le parent, le système final à t_3 est le même, que l'évaporation du premier atome ait eu lieu par évaporation unimoléculaire lente avant t_2 ou par photoévaporation rapide pendant la durée de refroidissement t_3 . On peut donc considérer que la photofragmentation se produit sur des agrégats de taille n dont l'énergie interne est limitée par le temps de refroidissement t_1 .

Le bilan d'énergie pour l'absorption d'un seul photon par un agrégat sélectionné en masse à t_1 permet d'écrire:

$$(n_p - n_{f_1}) = \frac{1}{D + \epsilon - \mu(t_3)} [h\nu - \delta_n(t_1, t_3)] \quad (II - 12)$$

Le terme $\delta E_n(t_1, t_3)$ caractérise l'énergie interne du parent dans le bilan d'énergie de la photofragmentation.

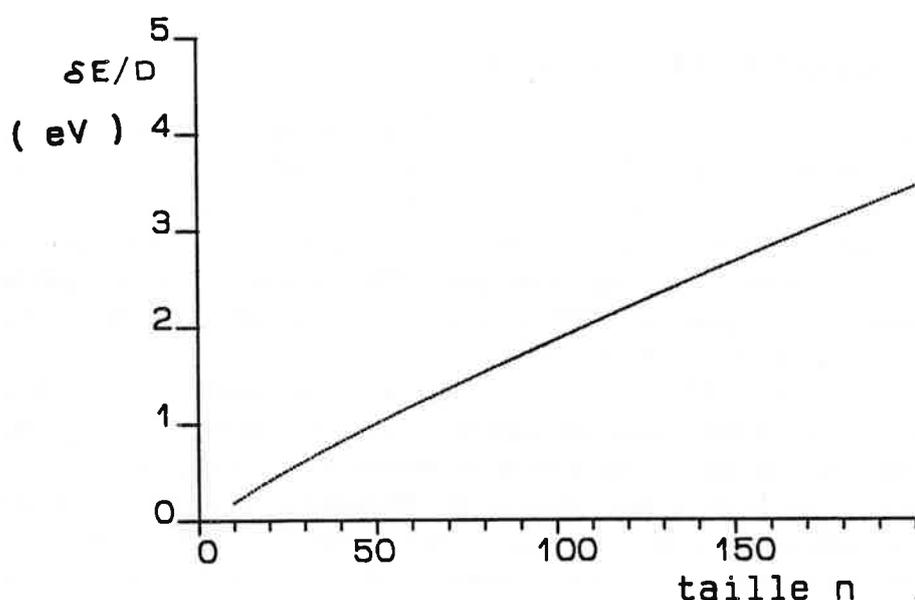
$$\delta E_n(t_1, t_3) = E_n^{max}(t_3) - E_n^{max}(t_1) = \frac{D_n}{1 - \left(\frac{1}{n\nu_0 t_3}\right)^{\frac{1}{3n-7}}} - \frac{D_n}{1 - \left(\frac{1}{n\nu_0 t_1}\right)^{\frac{1}{3n-7}}} \quad (II - 13)$$

Partie II

C'est la différence des énergies internes maximales possibles dans l'agrégat parent, selon qu'il se soit refroidi pendant t_1 ou t_3 . Un agrégat qui s'est refroidi pendant $t_1 > t_3$ n'est plus susceptible de s'évaporer de manière significative à l'échelle de t_3 . On dit qu'il est froid par rapport à t_3 .

Le système d'analyse ne permet d'observer que les étapes d'évaporation qui se sont produites avant t_3 . $\delta E_n(t_1, t_3)$ est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un agrégat d'énergie interne limitée par le temps de refroidissement t_1 , pour qu'il ait le temps d'évaporer à l'échelle de t_3 . On l'appelle le seuil dynamique de photoévaporation. L'énergie apportée par le photon sert d'abord à chauffer l'agrégat suffisamment pour que le reste, $h\nu - \delta E_n(t_1, t_3)$, ait le temps d'être dissipé par évaporation avant l'instant t_3 d'observation expérimentale.

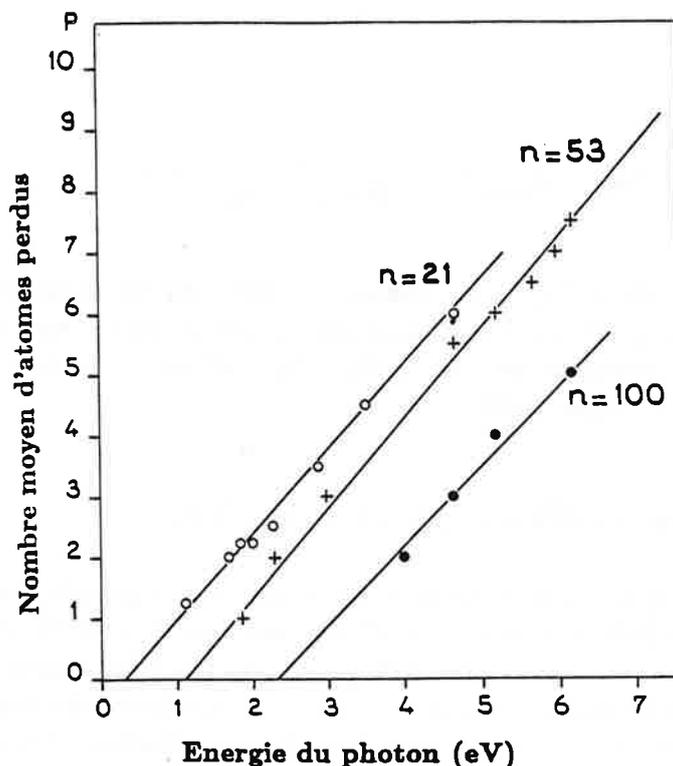
Les variations de $\delta E_n(t_1, t_3)$ en fonction de n (formule -II.12-) sont représentées ci-dessous.



figure{II-6} Représentation du seuil dynamique de photofragmentation rapporté à l'énergie de liaison, en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat.

$\delta E_n(t_1, t_3)$ a été défini en fonction des énergies internes possibles dans un agrégat. Ces énergies sont proportionnelles à la taille, pour des tailles suffisantes. On retrouve un comportement linéaire de $\delta E_n(t_1, t_3) = n [\mu(t_3) - \mu(t_1)]$ au delà de $n = 50$.

La formule II-12 fait apparaître que le nombre d'atomes perdus par photoévaporation est une fonction affine de l'énergie du photon, ne passant pas par l'origine. Le décalage à l'origine augmente avec la taille de l'agrégat, comme le prévoit la courbe {II-6} et comme le confirment les résultats expérimentaux de la figure suivante.



figure{II-7} Nombre d'atomes photoévaporés représenté en fonction de l'énergie du photon. Le seuil dynamique de photoévaporation augmente avec la taille de l'agrégat.

La photoévaporation de K_{21}^+ sera interprétée quantitativement au paragraphe -2.4-.

Etudions maintenant le résultat de la photoévaporation lorsque la densité d'énergie lumineuse est suffisante pour permettre l'absorption de plusieurs photons.

L'absorption d'un seul photon conduit au fragment $A_{f_1}^+$, celle de deux photons à $A_{f_2}^+$. Nous mesurerons la section efficace de photoabsorption au paragraphe -II.3-. Il est possible d'en déduire le temps moyen entre l'absorption de deux photons, en fonction de la densité de rayonnement. Le résultat indique que, pour les énergies et les puissances laser utilisées dans nos expériences de photofragmentation, les photons sont absorbés de manière séquentielle, et le parent a le temps de commencer à évaporer avant l'absorption d'un deuxième ou d'un troisième photon. L'impulsion laser, de l'ordre de 10 ns, est plus courte que l'intervalle d'analyse t_3 , et le fragment $A_{f_1}^+$ n'est pas encore formé à la fin de l'impulsion. Le deuxième photon est absorbé par un agrégat de taille intermédiaire entre A_n^+ et $A_{f_1}^+$, déjà en cours d'évaporation rapide au moment de cette nouvelle absorption puisque, même sans elle, il conduirait à $A_{f_1}^+$ avant t_3 . Nous dirons que cette photofragmentation qui se produit sur un agrégat en train de s'évaporer rapidement à l'échelle du temps d'observation t_3 se produit sur un agrégat 'chaud' à l'échelle de t_3 . Il contient déjà suffisamment d'énergie interne au moment de l'absorption pour que tout l'excès d'énergie apporté par le nouveau photon ait le temps d'être dissipé par évaporation avant l'analyse en masse des produits à l'instant t_3 .

La différence des tailles de produits de l'absorption de i ou $i+1$ photons est alors directement proportionnelle à l'énergie apportée par le photon. Pour $i > 1$, on a

$$(n_{f_i} - n_{f_{i+1}}) = \frac{1}{D + \epsilon - \mu(t_3)} h\nu \quad (II - 14)$$

Toute l'énergie apportée à l'agrégat 'chaud' est dissipée par évaporation, puisque sa température est suffisante pour qu'il soit déjà sur le point de s'évaporer au moment de l'absorption. La photoévaporation sur un agrégat 'chaud' entraîne donc la perte de plus d'atomes que celle sur un agrégat 'froid'.

-2.2.3- Distribution d'énergie et stabilité.

Nous avons noté $\Delta_n(t)$ la largeur de la distribution d'énergie interne possible dans un agrégat de n atomes, produit par une série d'évaporations depuis l'instant initial de refroidissement t . Le paragraphe -I.5.4- a montré que $\Delta_n(t)$ intervient dans les intensités relatives des pics d'un spectre de masse, c'est à dire dans les stabilités relatives des agrégats vis-à-vis de l'évaporation. Elle apparait également dans l'interprétation de la photoévaporation; en effet

$$\Delta_{n-1}(t) = E_{n-1}^{max}(t) - E_{n-1}^{min}(t) \quad (II - 15)$$

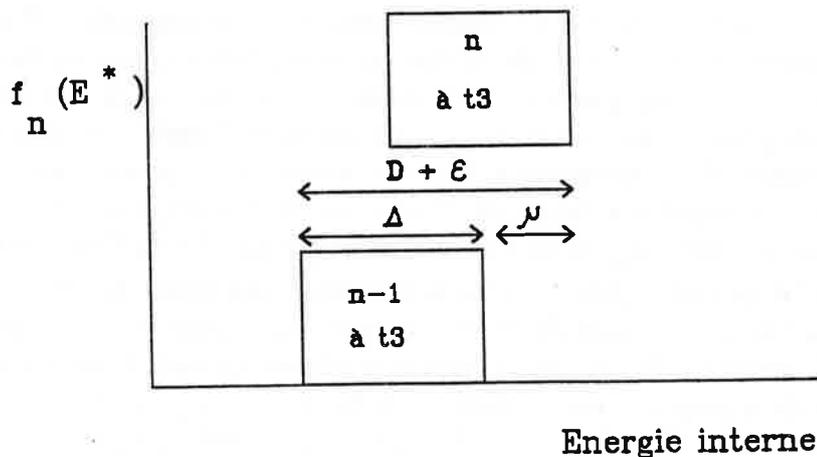
avec $E_{n-1}^{min}(t) = E_n^{max}(t) - (D + \epsilon)$ et $E_n^{max}(t) - E_{n-1}^{max}(t) = \mu(t)$

d'où

$$\Delta_{n-1}(t) = D + \epsilon - \mu(t) \quad (II - 16)$$

pour un système qui a subi un refroidissement de durée t .

La courbe {II - 5} montre que $\Delta_n \simeq \Delta_{n-1}$. L'interprétation graphique de cette équation est illustrée ci-dessous.



figure{II-8} Distribution des énergies internes possibles dans les agrégats de n et $n-1$ atomes, observés après une durée de refroidissement t_3 . Les agrégats A_{n-1}^+ viennent de l'évaporation d'agrégats A_n^+ suffisamment chauds pour s'être évaporés avant t_3 . L'évaporation a dissipé l'énergie $D+\epsilon$. La largeur de la distribution d'énergie ne varie que très

lentement avec la taille. La différence d'énergie entre les plus chauds des agrégats de taille n et $n-1$, respectivement, observés à l'instant t_3 , est égale à $\mu(t_3) = D + \epsilon - \Delta_{n-1}(t_3)$.

Le nombre d'atomes éjectés par photoévaporation est inversement proportionnel à la largeur de la distribution d'énergie interne du parent. Il reste à relier cette grandeur à l'énergie de dissociation de l'agrégat. Reprenons les différents termes de la relation II-12.

- 'potentiel chimique' μ .

$\mu(t_3)$ est la différence des énergies internes maximales possibles à l'instant t_3 , pour deux agrégats de deux tailles successives. C'est la pente de la courbe représentant $\frac{E_n^{max}(t_3)}{D}$ en fonction de n (graphique {II - 5}).

$$\frac{\mu(t_3)}{D} = 0.155 \quad (II - 17)$$

- énergie cinétique.

L'énergie cinétique emportée par le fragment évaporé de l'agrégat de taille n vaut

$$\epsilon = 2 \frac{(E_n^{max} - D_n)}{3n - 7} \quad (II - 18)$$

Nous avons supposé que l'énergie cinétique emportée est la même pour toutes les étapes successives d'évaporation. Justifions le qualitativement. ϵ emporté par l'étape précédente vaudrait

$$\epsilon = 2 \frac{(E_{n+1}^{max} - D_{n+1})}{3(n+1) - 7} \quad (II - 19)$$

E_n^{max} est proportionnel à n avec un coefficient de l'ordre de 0.2. L'écart entre les deux expressions précédentes est du deuxième ordre. ϵ est déjà un terme de l'ordre de $\frac{D}{10}$. Ses variations entre les différentes étapes d'évaporation sont négligées.

L'expression analytique approchée de $\frac{E_n^{max}(t_3)}{D}$ permet de déduire

$$\frac{\epsilon}{D} \simeq 0.10 \quad (II - 20)$$

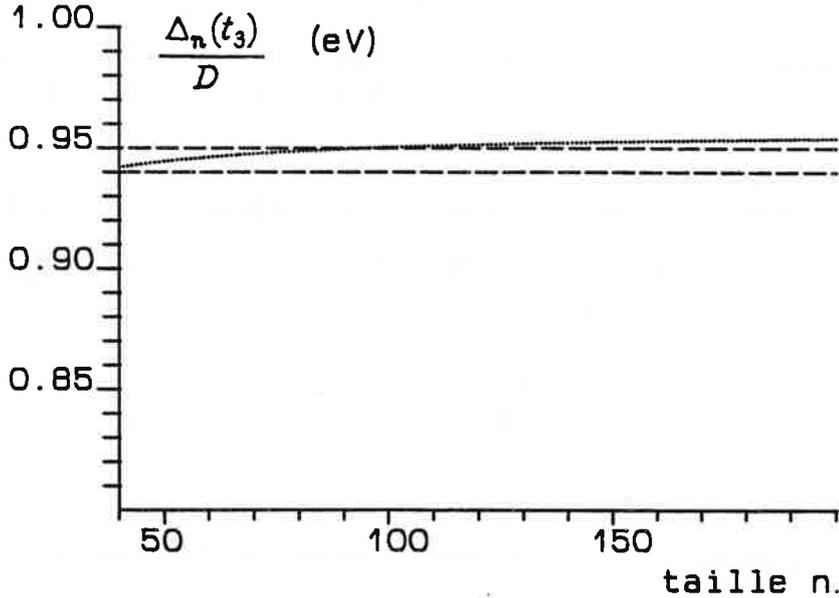
Les équations -II.16-, -II.17- et -II.20- entraînent:

$$\Delta(t_3) \simeq 0.95 D \quad (II - 21)$$

La valeur numérique est celle associée à la valeur $t_3 = 0.05\sqrt{n} \mu s$; Rappelons que t_3 est le temps de vol entre le point de photofragmentation et celui d'analyse des fragments, dans une zone d'accélération uniforme, et qu'il est donc proportionnel à \sqrt{n} .

Partie II

La variation de $\Delta_n(t_3)$ calculée à partir de -II.11- est représentée ci-dessous en fonction de n.



figure{II-9} Largeur de la distribution d'énergie interne dans l'agrégat de taille n à l'instant t_3 , rapportée à l'énergie de liaison D (pointillés). Les tirets indiquent que $\frac{\Delta_n(t_3)}{D}$ varie peu autour de 0.95.

-2.3- Interprétation graphique de la photoévaporation.

Nous allons reprendre graphiquement l'interprétation énergétique de la photoévaporation dans le cadre de 'l'ensemble en évaporation', défini au paragraphe -I.6-.

Nous avons vérifié analytiquement que les agrégats d'un système isolé en train de se refroidir par évaporation (ensemble en évaporation) contiennent une énergie interne maximale et minimale qui s'écrivent

$$E_n^{max} = \mu(t) n + b D_n \quad (II - 22)$$

$$E_n^{min} = [\mu(t) (n + 1) + b D_{n+1}] - (D_{n+1} + \epsilon) \quad (II - 23)$$

On suppose que n est suffisamment grand ($n > 40$) pour pouvoir faire l'approximation $D_n \simeq D_{n+1}$.

On veut faire apparaître la température définie par $k_B T = \frac{E^*}{3n-7}$. La valeur moyenne de la distribution d'énergie interne vaut

$$\frac{E_n^{max} + E_n^{min}}{2} = \mu(t) \left(n + \frac{1}{2}\right) + b D_n - \frac{D + \epsilon}{2} \quad (II - 24)$$

$$\frac{E_n^{max} + E_n^{min}}{2} = \frac{\mu(t)}{3} (3n - 7) + c \quad (II - 25)$$

$$\text{avec } c = \frac{17}{6} \mu(t) + D_n \left[b - \frac{1 + \epsilon}{2} \right] \quad (II - 26)$$

La température moyenne pour une taille d'agrégat observé à l'instant t s'exprime alors par

$$T(t) = \frac{\mu(t)}{3} + \frac{c}{3n-7} \quad (II-27)$$

Au delà de $n = 30$, le second terme devient inférieur au dixième du premier.

Les agrégats d'un ensemble en cours d'évaporation qui s'est refroidi pendant la durée t ont une température qui devient rapidement indépendante de leur taille pour ne plus dépendre que de la durée du refroidissement (âge de l'ensemble en évaporation).

Nous allons utiliser cette relation pour illustrer graphiquement les propriétés de cet ensemble en cours d'évaporation. Nous reportons sur un diagramme le nombre d'atomes n en fonction de l'énergie interne moyenne E^* du paquet des agrégats de taille n observés à t .

- a) les points représentant les agrégats d'un ensemble en évaporation correspondant au temps de refroidissement t et à la température constante $T(t)$, sont alignés sur une droite d'équation

$$n = \frac{E^*}{3kT(t)} + \frac{7}{3} \quad (II-28)$$

On dit qu'ils se trouvent sur la même isotherme.

- b) l'absorption d'un photon, avec le transfert rapide de toute son énergie en énergie interne de l'agrégat avant que celui-ci n'évapore, correspond à une augmentation de l'énergie interne de $h\nu$, à taille constante.

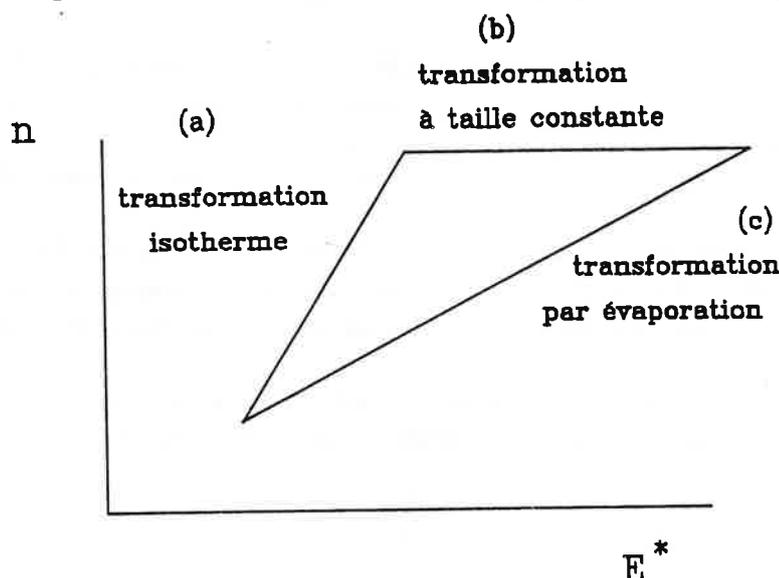
- c) il suit une évaporation, dont chaque étape dissipe l'énergie de dissociation D de l'agrégat, ainsi que l'énergie cinétique ϵ emportée par l'atome évaporé. Le point représentatif se déplace sur une courbe de pente

$$\frac{\Delta n}{\Delta E^*} = \frac{1}{D + \epsilon} \quad (II-29)$$

Cette courbe est une droite dans le cas où $D + \epsilon$ varie peu sur les différentes séquences d'évaporation. Cette condition est vérifiée pour des agrégats de plus d'une quarantaine d'atomes et des séquences d'évaporation de quelques unités.

Partie II

Ces trois transformations du système, changement de taille à température constante, changement d'énergie à taille constante, et évaporation, sont illustrées figure {II - 10}, sur un diagramme qui exprime le nombre d'atomes n de l'agrégat à son énergie interne E^* .



figure{II-10} Exemples d'évolution d'un agrégat, décrite en diagramme n, E^* .

Donnons un exemple d'utilisation de ce schéma, en retrouvant la relation entre le nombre d'atomes photoévaporés d'un agrégat chaud, son énergie de liaison et l'énergie du photon. Notons n_i et n_{i+1} les nombres d'atomes des fragments résultant à t_3 de l'absorption de i et $i+1$ photons, respectivement. L'agrégat qui absorbe le $(i+1)$ -ième photon étant 'chaud' à l'échelle du temps d'observation, les fragments $A_{f_i}^+$ et $A_{f_{i+1}}^+$ seront sur la même isotherme. La différence d'énergie entre ces deux produits de fragmentation est l'énergie $h\nu$ du $(i+1)$ -ième photon. Energétiquement, le passage du point représentatif de $A_{f_i}^+$ sur le diagramme, à celui de $A_{f_{i+1}}^+$, peut se faire suivant deux transformations: soit par changement de taille à température constante, soit par absorption d'un photon puis évaporation jusqu'à retrouver la température initiale. Ces deux représentations possibles sur le diagramme permettent d'écrire:

- pour le changement de taille à température constante

$$n_{f_i} - n_{f_{i+1}} = \frac{1}{3kT} (E_i^* - E_{i+1}^*) \quad (II - 30)$$

- pour l'absorption suivie de l'évaporation

$$n_{f_i} - n_{f_{i+1}} = \frac{1}{D + \epsilon} (E_i^* + h\nu - E_{i+1}^*) \quad (II - 31)$$

en combinant ces deux équations, il vient

$$(E_i^* - E_{i+1}^*) = \frac{3kT}{D + \epsilon - 3kT} h\nu \quad (II - 32)$$

puis

$$n_{f_i} - n_{f_{i+1}} = \frac{1}{D + \epsilon - 3kT} h\nu \quad (II - 33)$$

où T est la température de l'ensemble en évaporation dans lequel on a fait la transformation.

La relation II-4 entraîne $\mu = 3kT_0$, où T_0 est la température de l'agrégat avant l'absorption du photon. Ceci permet d'identifier les expressions II-33 et II-14 donnant le nombre d'atomes photoévaporés en fonction de l'énergie du photon.

L'énergie cinétique moyenne ϵ emportée par l'atome évaporé vaut $2kT$ (équation I-47), où T est la température de l'agrégat en train d'évaporer le i -ième atome

$$kT = kT_0 + \frac{h\nu - i(D + \epsilon - \mu)}{3n - 7} \quad (II - 34)$$

au premier ordre, en négligeant le rôle de la variation de la taille. Pour des agrégats de plus d'une vingtaine d'atomes et pour des énergies de photon inférieures à quelques eV, T est peu différent de T_0 et l'expression II-33 devient

$$n_{f_i} - n_{f_{i+1}} = \frac{1}{D - kT} h\nu \quad (II - 35)$$

cette formule très simplifiée donne l'ordre de grandeur du résultat et l'allure de sa dépendance en T . Pour les agrégats de sodium dont la température moyenne est de l'ordre de 400 Kelvin, on fait l'application numérique

$$\frac{D - kT}{D} = 0.95 \quad (II - 36)$$

On retrouve la valeur calculée au paragraphe -2.2.2-.

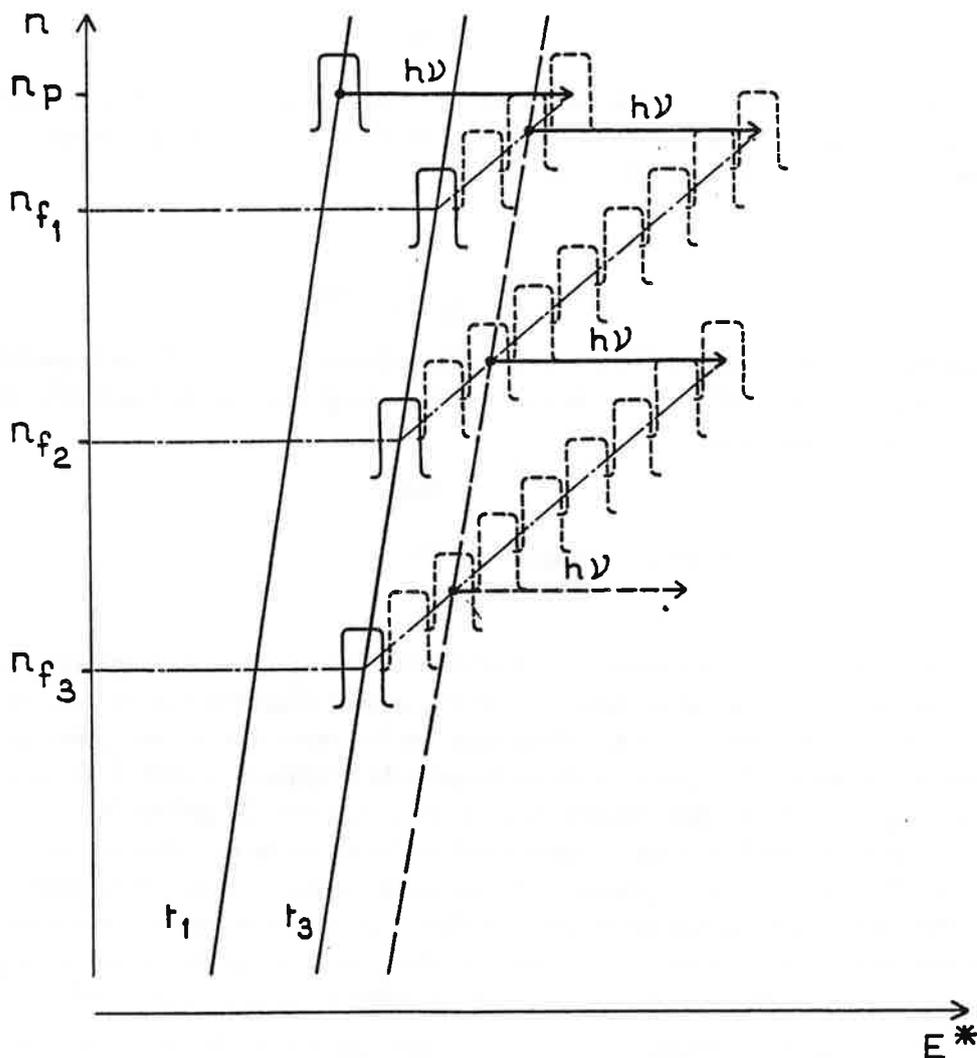
L'interprétation graphique permet aussi d'illustrer l'évaporation d'agrégats 'froids'. La première séquence d'évaporation se produit sur un paquet d'agrégats sélectionnés en masse après une évolution libre de durée t_1 , alors que les fragments sont analysés après un refroidissement de durée t_3 . Les parents et les fragments n'appartiennent donc pas au même ensemble en évaporation, et par conséquent ne sont pas sur la même isotherme du diagramme. La photoévaporation d'un agrégat froid se décrit de la manière suivante: l'agrégat est chauffé à taille constante pour passer de l'ensemble en évaporation de température $T(t_1)$ à celui de température $T(t_3)$, température plus élevée puisqu'elle correspond à un temps de refroidissement plus court. Cette transformation utilise une partie de l'énergie apportée par le photon. Le reste de cette énergie continue à chauffer l'agrégat, qui se refroidira ensuite par évaporation. Le point représentatif décrit là aussi une droite de pente $\frac{1}{D + \epsilon}$. La translation à taille constante est moindre pour l'évaporation de l'agrégat froid que dans le cas précédent, puisqu'une partie de l'énergie du photon est consommée pour changer d'ensemble en évaporation, pour que le parent ait le temps d'évaporer à l'échelle du temps d'observation

Partie II

t_3 . L'évaporation étant limitée par sa dynamique, le reste de l'énergie apportée par le photon laisse le temps à moins d'étapes d'évaporation pendant la durée de refroidissement impartie, que dans le cas de la photoévaporation sur un agrégat chaud.

La photoévaporation à fort flux laser provoque plusieurs cycles absorption-évaporation pendant la durée de l'impulsion laser. Chacun des cycles se produit suivant le même schéma. Les refroidissements se produisent suivant une série de droites parallèles, si bien que le moment de l'absorption des photons pendant la durée de l'impulsion et la taille du fragment intermédiaire qui ré-absorbe influence peu l'état final, identique à celui qu'on obtiendrait si les photons étaient tous absorbés par le parent au début de l'impulsion laser, ou si tous les agrégats absorbaient à t_3 pour évaporer instantanément.

L'interprétation de la photoévaporation en diagramme n, E^* est donnée ci-après.



figure{II-11} Photoévaporation interprétée dans le formalisme de l'ensemble en évaporation, en diagramme n, E^* .

Le parent A_n^+ a été sélectionné en masse à t_1 . Bien qu'ayant ensuite évaporé jusqu'à t_2 , il est équivalent à l'ensemble en évaporation d'âge t_1 . Il absorbe un photon. Les

photofragments appartiennent à l'ensemble en évaporation d'âge t_3 , temps de refroidissement qui sépare la photofragmentation et leur analyse. Une partie de l'énergie du photon sert à chauffer le parent n_p pour le faire passer d'un ensemble à l'autre, et la première séquence de photoévaporation correspond à la perte de $n_p - n_{f1}$ atomes, inférieure à la perte $n_{f2} - n_{f3}$ d'une éventuelle étape suivante qui se produit à l'intérieur d'un même ensemble en évaporation si le flux laser est suffisamment fort pour qu'un fragment intermédiaire entre n_p et n_{f1} ait le temps d'absorber à nouveau pendant la durée de l'impulsion. La taille du fragment qui réabsorbe n'a pas d'influence sur le résultat final. Nous avons aussi représenté l'ensemble en évaporation qui correspond à un temps de refroidissement égal à la durée de l'impulsion du laser de photofragmentation. Dans la réalité, la i -ème absorption ($i > 1$) se produit avant la fin de l'impulsion, donc sur des agrégats plus chauds que cette limite.

-2.4- Vérification expérimentale: photoévaporation de K_{21}^+ .

Nous avons calculé l'expression du nombre d'atomes photoévaporés en fonction de l'énergie du photon dans un cas général, sur des agrégats assez gros pour que l'énergie de liaison varie peu d'une taille à la suivante. Nous allons ici détailler ce calcul pour la photoévaporation de K_{21}^+ , en tenant compte des variations fines des énergies de liaison. Nous validerons la théorie en comparant ses prévisions à l'expérience, sachant que la résolution du spectromètre permet une analyse des tailles des fragments plus fine pour K_{21}^+ que pour des masses plus élevées.

Les tailles des produits de la photofragmentation sont analysées par accélération après un temps de refroidissement t_3 , temps de vol du centre de masse du parent pour aller du point d'ionisation au point d'analyse en masse. Calculons cette durée.

L'énergie cinétique initiale du parent est de 3 KeV, et elle vaut 1.9 KeV après le freinage qui précède la photoabsorption. On a

$$\frac{1}{2} n m v^2 = e V \quad (II - 37)$$

avec $n = 21$, $m = 39$ ua, $V = 1900$ V.

On obtient $v = 2.154 \cdot 10^4$ ms⁻¹. L'agrégat et ses fragments parcourent 5 mm avant de pénétrer dans la zone d'accélération où le gradient devient plus fort. Le temps de refroidissement correspondant vaut $t_3 = 2 \cdot 10^{-7}$ s.

Nous appliquerons la démarche suivante: évaluant l'énergie interne d'un fragment observé à t_3 , nous déduisons l'énergie du parent dont il est issu. Il suffit ensuite d'inverser le résultat pour déduire la taille des fragments de photoévaporation en fonction de l'énergie apportée à l'agrégat par le photon.

Les agrégats K_{20}^+ issus de K_{21}^+ et observés à l'instant t_3 ont eu le temps d'être formés par évaporation de K_{21}^+ avant t_3 . Ils proviennent de $K_{21}^+(E^*)$ suffisamment chaud pour avoir évaporé avant t_3 , avec donc $E^* > E_{21}^{max}(t_3)$. L'énergie minimale des agrégats K_{20}^+ vaut:

$$E_{20}^{min}(t_3) = E_{21}^{max}(t_3) - D_{21}^+ - \epsilon \quad (II - 38)$$

L'énergie interne $E^*(20)$ des agrégats K_{20}^+ observés à t_3 vérifie donc

$$E_{20}^{min}(t_3) < E^*(20) < E_{20}^{max}(t_3) \quad (II - 39)$$

Ils proviennent d'agrégats K_{21}^+ dont l'énergie interne après l'absorption du photon est comprise dans l'intervalle

$$E_{20}^{min}(t_3) + D_{21} + \epsilon < E^*(21) < E_{20}^{max}(t_3) + D_{21} + \epsilon \quad (II - 40)$$

Cette relation peut aussi s'écrire sous la forme:

$$E_{21}^{max}(t_3) < E^*(21) < E_{21}^{max}(t_3) + [E_{20}^{max}(t_3) - E_{20}^{min}(t_3)] \quad (II - 41)$$

Les expériences d'évaporation unimoléculaires ont montré que les agrégats de potassium de 15 à 21 atomes n'évaporent pratiquement que des monomères. Les premières étapes de la photoévaporation de K_{21}^+ ont lieu par évaporation de monomères.

A t_3 , les agrégats K_{19}^+ contiennent une énergie interne telle que

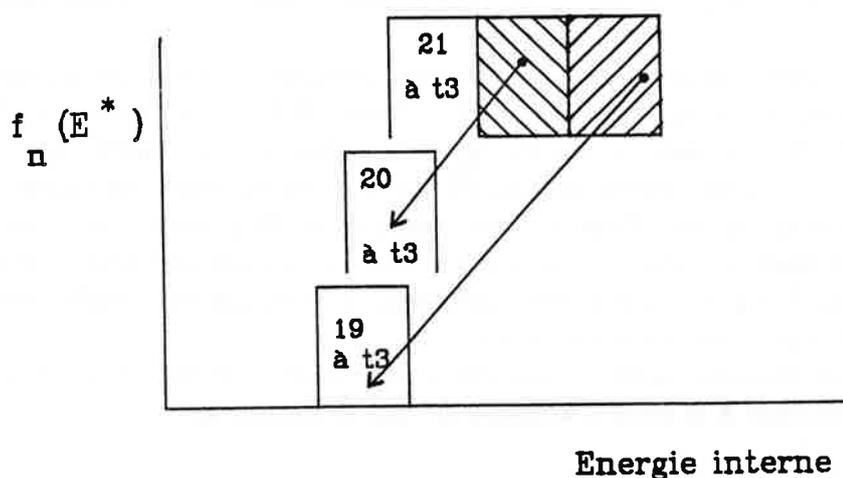
$$E_{19}^{min}(t_3) < E^*(19) < E_{19}^{max}(t_3) \quad (II - 42)$$

et proviennent d'agrégats K_{21}^+ d'énergie

$$\begin{cases} E^*(21) > E_{19}^{min}(t_3) + D_{20} + D_{21} + 2\epsilon \\ E^*(21) < E_{19}^{max}(t_3) + D_{20} + D_{21} + 2\epsilon \end{cases} \quad (II - 43)$$

c'est à dire là aussi:

$$\begin{cases} E^*(21) > E_{21}^{max}(t_3) + [E_{20}^{max}(t_3) - E_{20}^{min}(t_3)] \\ E^*(21) < E_{21}^{max}(t_3) + [E_{20}^{max}(t_3) - E_{20}^{min}(t_3)] + [E_{19}^{max}(t_3) - E_{19}^{min}(t_3)] \end{cases} \quad (II - 44)$$



figure{II-12} Les fragments K_{19}^+ et K_{20}^+ observés à l'instant t_3 proviennent d'agrégats K_{21}^+ dont l'énergie interne après l'absorption correspond aux zones hachurées.

Il apparaît sur ce schéma que les agrégats légèrement trop chauds pour être sous la forme K_{20}^+ à t_3 sont observés dans le pic K_{19}^+ .

Nous pouvons maintenant inverser le raisonnement. Un agrégat qui possède à la suite de l'absorption d'un photon $h\nu$, une énergie interne inférieure à $E_{21}^{max}(t_3)$ n'a pas le temps d'évaporer avant l'instant d'analyse en masse. Celui dont l'énergie interne est comprise entre

$$\begin{cases} E_{21}^{max}(t_3) \\ \text{et} \\ E_{21}^{max}(t_3) + [E_{20}^{max}(t_3) - E_{20}^{min}(t_3)] \end{cases} \quad (II - 45)$$

Partie II

produit à l'instant t_3 un fragment de taille 20.

Pour généraliser, celui dont l'énergie interne est entre

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{21}^{max}(t_3) + [E_{20}^{max}(t_3) - E_{20}^{min}(t_3)] + \dots + [E_{21-p+1}^{max}(t_3) - E_{21-p+1}^{min}(t_3)] \\ \text{et} \\ E_{21}^{max}(t_3) + [E_{20}^{max}(t_3) - E_{20}^{min}(t_3)] + \dots + [E_{21-p}^{max}(t_3) - E_{21-p}^{min}(t_3)] \end{array} \right. \quad (II - 46)$$

c'est à dire entre

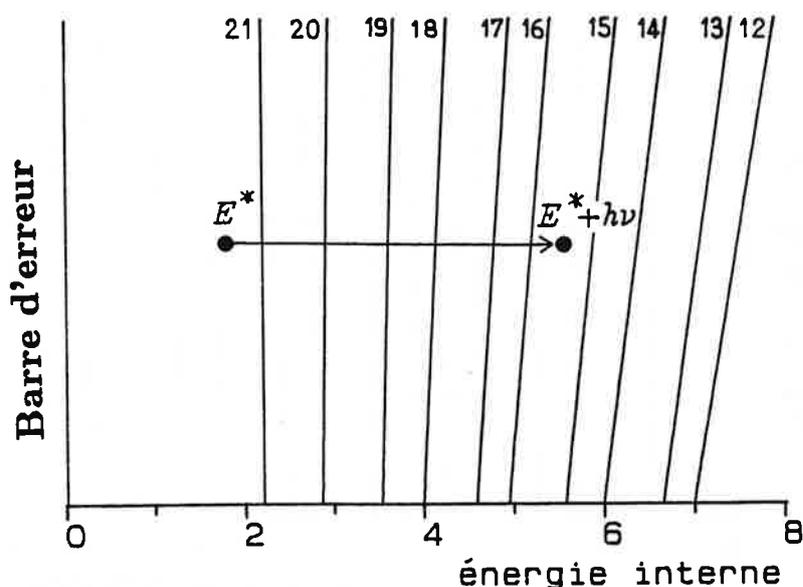
$$\left\{ \begin{array}{l} E_{21}^{max}(t_3) + D_{20} + \dots + D_{21-(p-1)} + (p-1) \epsilon \\ \text{et} \\ E_{20}^{max}(t_3) + D_{21} + D_{20} + D_{21-(p-1)} + p \epsilon \end{array} \right. \quad (II - 47)$$

va produire à l'instant t_3 un fragment de taille 21-p

Ces formules indiquent la taille du photofragment en fonction de l'énergie interne que possède le parent immédiatement après l'absorption du photon et la dégradation de l'excitation électronique en énergie de vibration de l'agrégat. Nous les utilisons sous forme d'un diagramme.

Les frontières des zones d'énergies conduisant au fragment 21-p par photoabsorption et refroidissement pendant t_3 sont indiquées sur le schéma II-13. Elles sont directement reliées par la formule II-47 aux valeurs des énergies de liaison des agrégats. Ces valeurs sont connues à une incertitude de l'ordre de 0.05 eV près, et ces incertitudes s'ajoutent lors de l'addition des énergies de liaison. Pour en tenir compte, le diagramme est représenté à deux dimensions. L'ordonnée minimale correspond à une incertitude systématique de 0.05 eV sur toutes les énergies de liaison, par valeur inférieure. L'ordonnée maximale correspond au cumul des incertitudes par valeurs supérieures.

Un agrégat K_{21}^+ qui contient après l'absorption une énergie interne E^* , conduira au fragment K_{n-p}^+ correspondant à la zone d'abscisse E^* sur le graphique.



figure{II-13} Un agrégat d'énergie interne E^* après photoabsorption produira à l'instant d'analyse un fragment dont la taille est indiquée dans la zone d'abscisse E^* du diagramme. La dimension verticale du diagramme donne l'estimation de l'incertitude sur la taille prévue, liée à l'incertitude sur les valeurs des énergies de liaison.

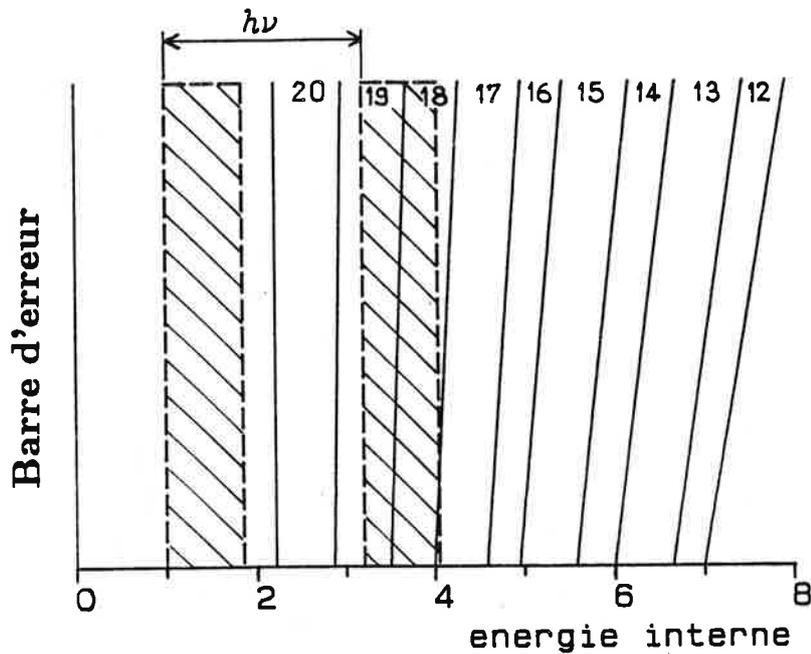
Nous avons montré que la photofragmentation à t_2 d'agrégats K_{21}^+ et des 20% de K_{20}^+ formés par évaporation unimoléculaire entre t_1 et t_2 , est équivalente à la photofragmentation des parents sélectionnés à t_1 : nous considérons que les agrégats qui absorbent un photon à t_2 sont tous des K_{21}^+ , avec une distribution d'énergie interne identique à celle à l'instant t_1 . Cette hypothèse revient à négliger la différence d'énergie cinétique du fragment évaporé de K_{21}^+ pour une évaporation lente (unimoléculaire) ou rapide (photofragmentation). Cet effet, lié à la différence entre T et T_0 dans la formule II-34, est du second ordre.

Les agrégats 21 qui absorbent un photon ont une énergie interne limitée au moment de la sélection en masse par $E_{21}^{min}(t_1) = 1 \text{ eV}$ et $E_{21}^{max}(t_1) = 1.85 \text{ eV}$. Leur énergie après l'absorption du photon $h\nu$ est comprise entre $E_{21}^{min}(t_1) + h\nu$ et $E_{21}^{max}(t_1) + h\nu$.

La distribution d'énergie des parents possède une certaine largeur. La photoévaporation des plus chauds peut ne pas donner les mêmes produits que celle des plus froids, à cause de la différence de température du parent. Si l'évaporation produit les fragments n_i avec les intensités relatives p_i , on calcule le nombre moyen d'atomes évaporés par la relation

$$\Delta n = \frac{\sum p_i n_i}{\sum p_i} \quad (II - 48)$$

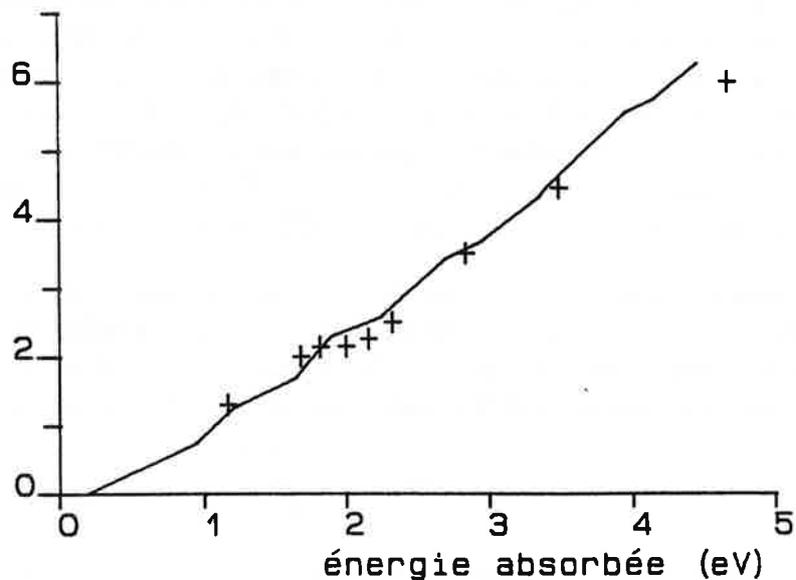
La prévision de la taille des photofragments est possible graphiquement en comparant l'énergie du parent après l'absorption du photon, et la taille du produit de l'évaporation en fonction de cette énergie. Ces indications sont portées sur le diagramme II-14: les tailles produites par la photofragmentation des agrégats contenus dans le paquet sélectionné à t_1 sont celles correspondant aux zones du diagramme recouvertes par la distribution d'énergie interne à t_1 du parent décalée de $h\nu$ vers les hautes énergies. Le pourcentage relatif de la taille 21-p est égal au pourcentage de recouvrement de la zone du diagramme II-13 menant au fragment p.



figure{II-14} Prédiction de la taille des photofragments de K_{21}^+ . L'absorption d'un photon d'énergie 2.2 eV produit les fragments K_{19}^+ et K_{18}^+ .

Le résultat du calcul est indiqué figure {II-15} et comparé aux valeurs expérimentales. La correspondance est la meilleure lorsque les énergies de liaison sont à leur valeur maximale permise par l'incertitude. La courbe théorique tracée correspond à ce cas.

nombre d'atomes évaporés



figure{II-15} Comparaison des valeurs mesurées et calculées des nombres d'atomes évaporés en fonction de l'énergie du photon absorbé. Aux 'grandes' énergies, les incertitudes du calcul se cumulent et le résultat devient moins bon.

Les points expérimentaux sont approximativement alignés sur une droite ne passant pas par l'origine, c'est le seuil de photofragmentation. L'agrégat K_{21}^+ peut posséder à t_1 une énergie interne maximale limitée par évaporation à $E_{21}^{maz}(t_1) = 2.03$ eV. Nous avons montré qu'il faut utiliser cette énergie aussi à t_2 . Ce même agrégat peut contenir $E_{21}^{maz}(t_3) = 2.21$ eV sans évaporer pendant le temps de refroidissement t_3 . Cela signifie qu'on peut lui apporter

$$h\nu_{lim} = E_{21}^{maz}(t_3) - E_{21}^{maz}(t_1) \quad (II - 49)$$

au point de photofragmentation sans provoquer une évaporation avant l'instant d'analyse.

C'est l'énergie qu'il faut apporter à l'agrégat qui s'est refroidi pendant t_1 afin de le chauffer suffisamment pour qu'il puisse évaporer sur l'échelle de temps du refroidissement t_3 . L'évaporation est ici la seule signature de la valeur de l'énergie interne contenue dans l'agrégat, et le système expérimental ne permet aucune observation quand les agrégats ne sont pas suffisamment chauds.

On calcule $h\nu_{lim} = 0.18$ eV.

L'extrapolation de la droite expérimentale coupe l'axe des abscisses pour $h\nu = 0.2$ eV.

Expérimentalement, cette valeur limite ne peut pas être observée directement à cause de l'évaporation unimoléculaire liée au mode de sélection en masse par spectrométrie par temps de vol, et parce que les enregistrements ne nous permettent pas de résoudre une trop petite fragmentation de K_{21}^+ en K_{20}^+ .

Les différents résultats de ce paragraphe permettent de conclure de manière formelle que la photofragmentation, dans les conditions où nous l'avons étudiée, se produit par évaporation et non par fission.

- le seuil de photofragmentation indique que la photoévaporation met en jeu l'énergie interne de vibration d'un agrégat.

- l'interprétation de l'influence de l'évaporation unimoléculaire du parent sur son spectre de photofragmentation confirme que les évaporations lentes et rapides peuvent s'interpréter par la dissipation statistique de l'énergie interne de l'agrégat. La photoexcitation électronique de l'agrégat relaxe en énergie interne en des temps suffisamment courts pour ne pas perturber notablement le mécanisme d'évaporation.

- les nombres d'atomes photoévaporés calculés par le modèle utilisant l'évaporation sont en bon accord avec l'expérience.

-2.5- Application à la mesure de l'énergie d'atomisation.

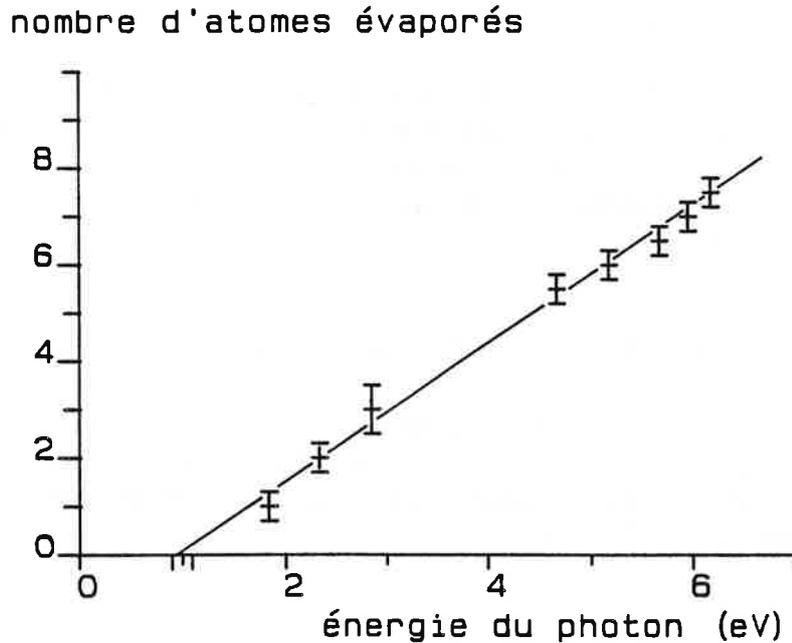
-2.5.1- Principe de la mesure.

Nous allons utiliser les relations établies au paragraphe -2.2- et vérifiées au -2.4- pour mesurer l'énergie de liaison moyenne sur quelques tailles, pour des agrégats A_n^+ , n de 40 à

Partie II

200. Ces agrégats sont suffisamment gros pour que les énergies de liaison varient peu d'une taille à la suivante.

Le principe de la méthode est illustré pour l'agrégat K_{53}^+ . Le nombre d'atomes photo-évaporés de K_{53}^+ en fonction de l'énergie du photon, à faible flux laser, est représenté figure {II - 16}.



figure{II-16} Nombre d'atomes évaporés de K_{53}^+ en fonction de l'énergie du photon. Les barres d'erreur correspondent à la limite de résolution de la dispersion en masse. L'observation en champ laser faible permet de mesurer le nombre d'atomes perdus par le parent 'froid'.

Le seuil dynamique de photofragmentation est noté δE_n . C'est l'extrapolation à l'origine de la droite. On mesure sur le graphique

$$0.83 \leq \delta E_{53} \leq 1.1 \quad (II - 50)$$

La relation entre δE_n et l'énergie de dissociation D_n pour $n = 53$ est calculée d'après la formule II-13. On trouve $\frac{\delta E_{53}}{D_{53}} = 1.20$. Cette équation permet de transformer II-50 en

$$0.83 \leq 1.20 D_{53} \leq 1.10 \quad (II - 51)$$

soit

$$0.69 \leq D_{53} \leq 0.91 \quad (II - 52)$$

Cette estimation de D est tirée du seuil de photofragmentation. Nous allons la comparer à celle déduite de la pente de la courbe II-16.

La pente de la droite est comprise entre 1.40 et 1.48 (eV)⁻¹. Elle est égale à $\frac{1}{0.95 D}$ (formule II-17). On déduit que

$$0.71 \leq D_{53} \leq 0.75 \quad (II - 53)$$

La barre d'erreur est beaucoup plus faible pour la méthode utilisant la pente de la droite, mais les résultats des deux méthodes sont compatibles pour

$$D_{53} = 0.73 \pm 0.05 \text{ eV} \quad (II - 54)$$

La mesure de D en utilisant l'abscisse à l'origine dépend des valeurs absolues de l'énergie interne, et donc du type de statistique utilisé (formule de Kassel, Weisskopf, ...). Le rapport $\frac{\delta E}{D}$ dépend également de manière critique des valeurs des temps t_1 et t_3 . L'incertitude totale de la mesure est trop forte pour que cette méthode puisse présenter un intérêt quantitatif. Par contre, la mesure de la pente de la droite donne une erreur systématique beaucoup plus faible, de l'ordre de 10 % pour n compris entre 50 et 150, et 20% au delà.

Ces calculs permettent d'évaluer l'énergie de liaison moyenne des agrégats au delà de $n = 40$, valeur moyenne sur les 5 tailles qui précèdent n si 5 est le nombre maximum d'atomes évaporés conservant encore la proportionnalité avec l'énergie du photon.

La méthode basée sur l'évaporation unimoléculaire que nous avons établie en partie I mesure des énergies de liaison relatives d'une masse à l'autre, et ne conduit à une valeur absolue que grâce à la relation de conservation de l'énergie dans la comparaison de l'évaporation d'un monomère et d'un dimère (I-77). La méthode basée sur la spectroscopie de photoévaporation donne accès directement à des valeurs absolues, mais ne traduit pas les variations fines de l'énergie de liaison avec la taille. C'est cependant la seule qui reste applicable pour des agrégats qui n'évaporent que des monomères, comme les agrégats de gaz rares ou les agrégats moléculaires.

-2.5.2- Modèle de la goutte liquide.

Les énergies de liaison des petits agrégats que nous avons calculées en partie I suivent les tendances prévues par le modèle du Jellium, qui fait intervenir les effets quantiques (fig. {I-25}). Nous allons montrer que les énergies d'atomisation des agrégats de 5 à 300 atomes, directement tirées des énergies de liaison mesurées par photofragmentation, sont en accord avec un modèle de type goutte liquide.

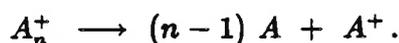
Rappelons les définitions des énergies de formation et d'atomisation.

L'énergie de formation d'un agrégat neutre est donnée par le bilan d'énergie de la réaction $A_n \rightarrow n A$.

$$E^{form}(A_n) = \sum_{i=2}^n D_i(1) \quad (II - 55)$$

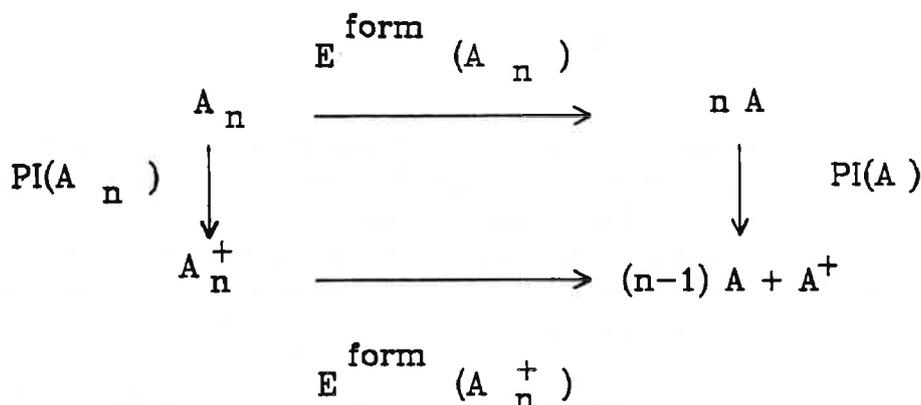
L'énergie de formation d'un agrégat ionisé est donnée par le bilan d'énergie de la réaction

Partie II



$$E^{form}(A_n^+) = \sum_{i=2}^n D_i^+(1) \quad (II-56)$$

La relation entre les énergies de formation d'un agrégat neutre ou ionisé se déduit de l'écriture du cycle de Born Haber:



Il vient

$$E^{form}(A_n^+) + PI(A) = E^{form}(A_n) + PI(A_n) \quad (II-57)$$

Une caractéristique des petits agrégats est l'importance du rapport surface sur volume et donc des effets de surface. Comme pour le modèle de la goutte liquide adapté à la physique nucléaire [3], l'énergie à 0 Kelvin d'un agrégat (énergie de formation) peut s'écrire comme la somme d'un terme proportionnel à son volume (énergie volumique) et d'un terme proportionnel à sa surface (énergie de surface).

$$E^{form} = a_v n + a_s n^{\frac{2}{3}} \quad (II-58)$$

L'énergie de formation par atome, ou énergie d'atomisation, est une fonction affine de $n^{-\frac{1}{3}}$

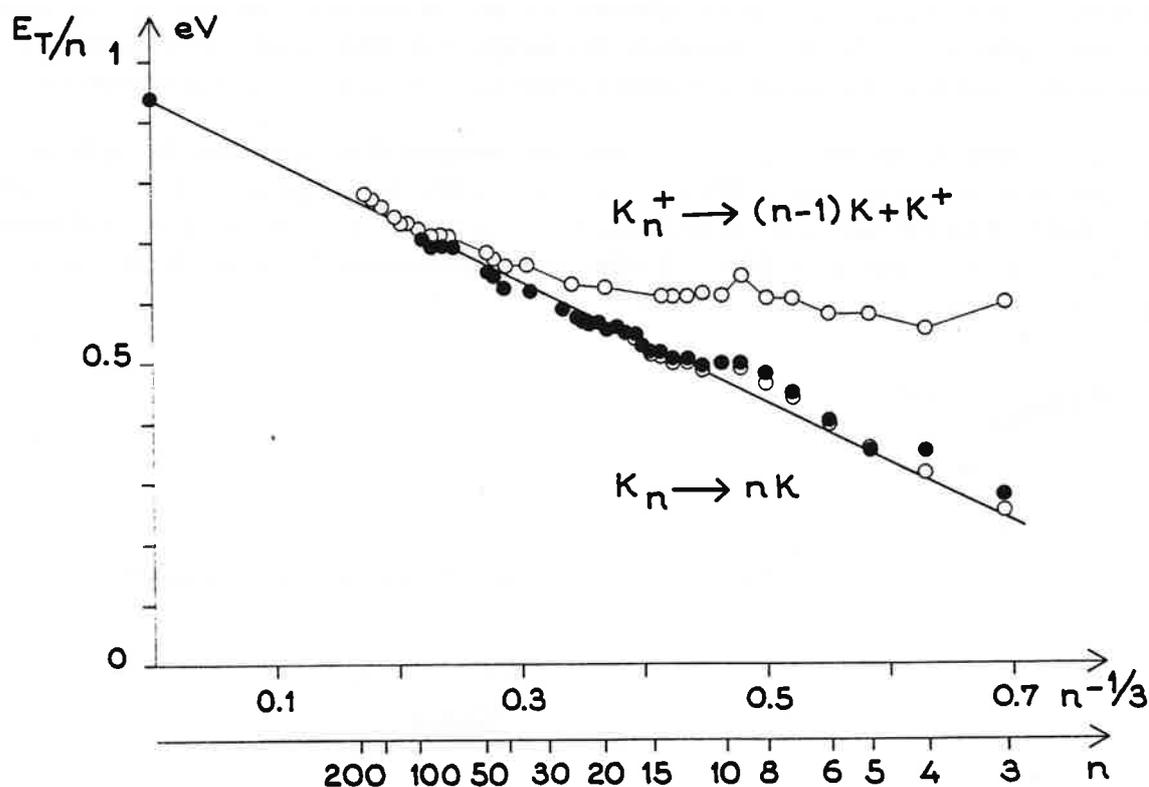
$$\frac{E^{form}}{n} = a_v + a_s n^{-\frac{1}{3}} \quad (II-59)$$

Nous avons mesuré les énergies de dissociation des agrégats ionisés, et nous les utilisons pour calculer les énergies d'atomisation à partir des relations II-55, II-56 et II-57

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{E^{form}(A_n)}{n} = - \frac{\sum_{i=2}^n D_i^+}{n} + \frac{PI(A_n) - PI(A)}{n} \\
 \frac{E^{form}(A_n^+)}{n} = - \frac{\sum_{i=2}^n D_i^+}{n}
 \end{array} \right. \quad (II-60)$$

Les énergies de dissociation des agrégats K_n^+ ont été mesurées à partir de l'évaporation unimoléculaire, jusqu'à $n = 25$, puis à partir des expériences de photofragmentation, pour

n variant de 5 en 5 jusqu'à 100, puis de 10 en 10 ensuite, jusqu'à $n = 200$. Les potentiels d'ionisation mesurés sont ceux des références [4] et [6]. Les énergies d'atomisation ainsi obtenues sont représentées en fonction de $n^{-1/3}$, figure {II - 17} pour les agrégats de potassium et figure {II - 18} pour ceux de sodium.



figure{II-16} Energies d'atomisation mesurées pour K_n et K_n^+ , en fonction de $n^{-1/3}$. Les incertitudes sont de 5 % jusqu'à $n = 40$ puis augmentent jusqu'à 20 % pour $n = 200$. Les énergies d'atomisation des neutres indiquées par un point blanc sont calculées en utilisant les potentiels d'ionisation de la référence [4]; les cercles noirs utilisent les valeurs de la référence [6].

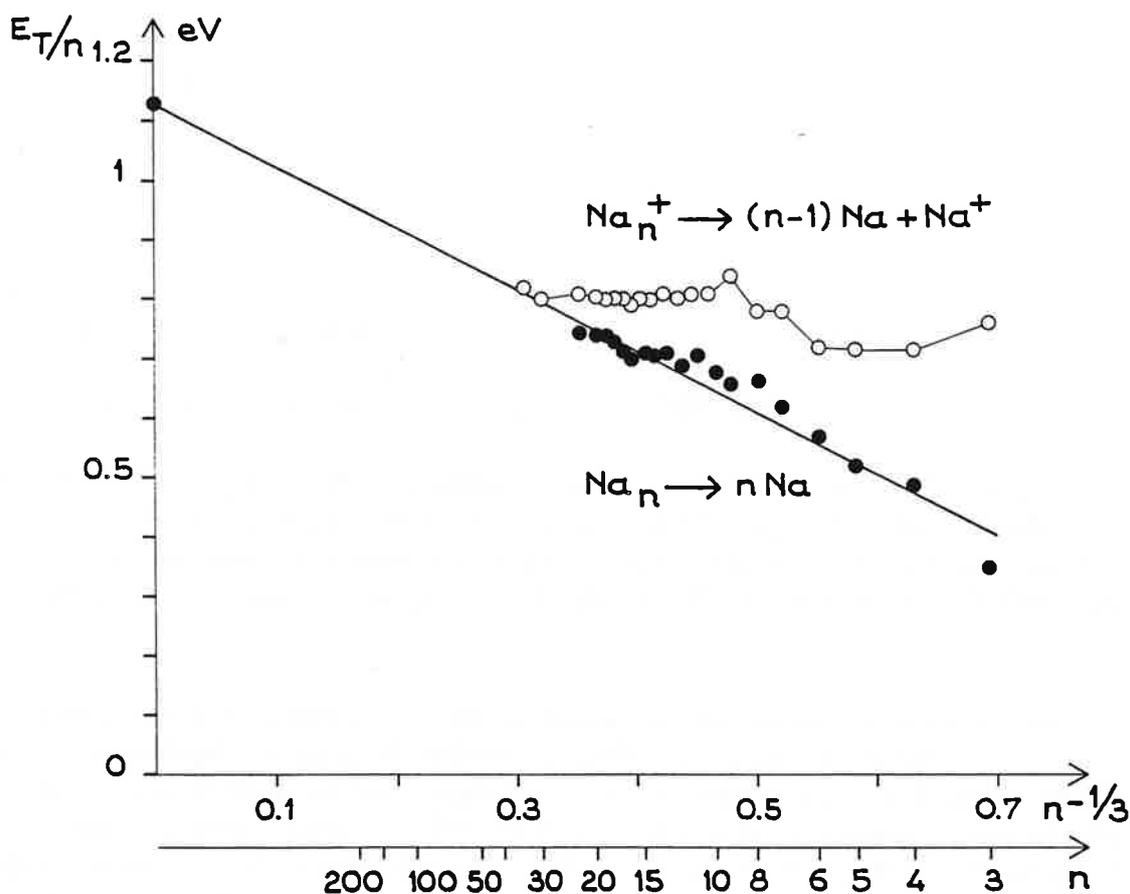
Les énergies d'atomisation des agrégats neutres varient linéairement avec le rayon de l'agrégat, conformément aux prédictions du modèle de la goutte liquide, et ceci dès les plus petites tailles ($n = 3$). L'extrapolation à l'origine, précise à 10 %, est en excellent accord avec la valeur mesurée dans le solide (0.94 eV) [5]. Le terme d'énergie surfacique α , déduit de la courbe vaut - 0.98 eV, pour - 0.75 eV dans le solide. S'il est raisonnable de parler d'énergie de volume pour de toutes petites tailles, il est probablement absurde de mettre en lien le terme surfacique de l'énergie d'un petit agrégat avec la tension superficielle du liquide macroscopique.

Les énergies d'atomisation des ions devient de la droite prévue par le modèle de la goutte liquide, pour les agrégats de moins de 25 atomes. Cette observation peut s'interpréter de la manière suivante:

Partie II

les électrons de valence des atomes de l'agrégat sont délocalisés sur l'ensemble de la structure. De même, la charge excédentaire d'un agrégat ionisé est elle aussi délocalisée. Le bilan d'énergie qui définit l'énergie de formation montre que, pour l'état de référence, cette charge est localisée sur un seul atome [8]. La déviation des énergies d'atomisation des ions par rapport à celles des neutres correspond à l'énergie qu'il est nécessaire de fournir à l'ion pour concentrer une charge répartie initialement sur un volume $n r_s^3$, au volume d'un atome r_s^3 . On peut parler d'un effet de dilution de la charge. Cet effet disparaît progressivement jusqu'au solide pour lequel le comportement énergétique ne varie pas à une charge près.

La figure suivante montre que les valeurs des énergies d'atomisation des agrégats de sodium suivent la même tendance. L'extrapolation à l'origine donne $a_n = 1.12$ eV, à comparer à la valeur 1.13 eV mesurée dans le solide [5]. La pente de la courbe permet d'évaluer $a_s = -1.02$ eV, à comparer à -0.89 eV. L'effet de la solvation de la charge est du même ordre pour le sodium et pour le potassium.



figure{II-18} Energies d'atomisation mesurées pour Na_n et Na_n^+ en fonction de $n^{-1/3}$. Les incertitudes sont les mêmes que pour le potassium.

Cette étude montre l'évolution régulière des propriétés électroniques des agrégats depuis les petites tailles jusqu'au solide. La tendance générale est bien décrite par le modèle de la goutte liquide. Les irrégularités observées pour les petites tailles sont des effets quantiques d'autant plus marqués que la taille des constituants de l'agrégat est faible.

-2.6- Synthèse.

Concluons ce paragraphe par quelques remarques:

La dynamique de l'évaporation basée sur une description statistique de la répartition de l'énergie interne reste valable pour décrire le résultat d'une série d'étapes d'évaporation beaucoup plus rapides induites par photoabsorption, parce que c'est la dernière étape, la plus lente, qui limite la durée du processus total. Cette étape, comme pour l'évaporation unimoléculaire, est telle que sa durée soit de l'ordre du temps caractéristique d'analyse expérimentale. Il n'est pas possible d'évaluer expérimentalement la dynamique des étapes plus rapides, mais on a montré qu'elles restent des processus d'évaporation de monomères ou de dimères dissipant chaque fois l'énergie $D + \epsilon$.

L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ par un agrégat de n atomes produit un fragment tel que

$$h\nu - \delta E_n(t_1, t_3) = (n_p - n_{f_1}) (D + \epsilon - \mu) \quad (II - 10)$$

$$h\nu = (n_{f_i} - n_{f_{i+1}}) (D + \epsilon - \mu) \quad (II - 11)$$

Remarquons que l'énergie qui produira l'évaporation de Δn atomes emportant chacun l'énergie cinétique ϵ est inférieure à p fois l'énergie de liaison d'un atome plus l'énergie cinétique emportée ($h\nu \leq \Delta n (D + \epsilon)$). Les agrégats sont suffisamment petits pour que l'énergie maximale qu'ils puissent contenir à un instant donné varie de manière significative d'une taille à la suivante. L'évaporation qui fait passer de A_n^+ à A_f^+ par photofragmentation dissipe l'énergie du photon, mais aussi l'excédent d'énergie interne que peut encore contenir A_n^+ à t_3 , par rapport à celle que peut contenir A_f^+ à t_3 . Autrement dit, l'évaporation dissipe une énergie supérieure à l'énergie du photon qui l'a provoquée.

Pour un même apport d'énergie $h\nu$, le nombre d'atomes éjectés est plus faible pour la photoévaporation d'un agrégat froid que pour celle d'un agrégat chaud. Cette différence vient du mode d'observation des fragments, qui sont analysés en masse après un temps d'évolution t_3 fini. On n'observe que les étapes d'évaporation qui ont eu le temps de se produire avant t_3 ; l'évolution du système est limitée par sa dynamique et pas seulement par son énergétique.

L'énergie interne possible dans les agrégats formant un système en cours d'évaporation est limitée par la durée de l'évaporation depuis le dernier échange d'énergie avec l'extérieur. Un apport d'énergie qui chauffe un agrégat et entraîne son évaporation définit un nouvel instant initial de refroidissement et un nouvel ensemble en évaporation.

Le lien établi entre l'énergie apportée et le nombre d'atomes photo-évaporés donne accès à la valeur moyenne de l'énergie de dissociation des agrégats ionisés, valeur moyenne sur les quelques tailles qui entourent celle du parent. La spectroscopie de photoévaporation est

Partie II

la seule méthode utilisable pour sonder des agrégats trop gros pour avoir une résolution suffisante dans la mesure du taux d'évaporation unimoléculaire, ou pour d'autres qui, n'évaporant que des monomères, ne permettraient que de mesurer des valeurs relatives des énergie de liaison par la méthode décrite au -I-.

-3- Etude de la photo-absorption par spectrométrie de photoévaporation.

Nous avons dans un premier temps présenté le principe de la spectroscopie de photo-évaporation, puis nous avons utilisé cette méthode pour mesurer les énergies d'atomisation de gros agrégats et déduire la tendance générale de leur évolution du dimère au solide.

Nous allons maintenant l'utiliser pour étudier l'excitation électronique d'un agrégat en mesurant sa section efficace de photoabsorption en fonction de l'énergie du photon. La forme de cette courbe d'absorption nous renseignera sur le mécanisme d'excitation et sur le couplage entre les excitations électroniques et vibrationnelles d'un agrégat.

-3.1- Mesure de la section efficace de photoabsorption.

Le montage expérimental est celui présenté au paragraphe -II.1- : il permet de réaliser l'interaction d'un paquet d'agrégats triés en masse avec des photons d'énergie $h\nu$, puis d'analyser les masses des produits ionisés de l'interaction. Nous ne nous intéresserons plus au nombre d'atomes évaporés pour chaque photon absorbé, mais à la probabilité qu'a un agrégat d'absorber un photon, en fonction de l'énergie de ce photon (section efficace de photoabsorption).

Le principe de l'expérience est le suivant:

- mesurer le nombre d'agrégats contenus dans un paquet sélectionné en masse. Le montage permet d'évaluer une quantité proportionnelle en mesurant la surface du pic observé par spectrométrie temps de vol.

- mesurer le nombre de photons susceptible d'interagir avec les agrégats. Nous l'obtenons en mesurant la puissance et la géométrie du faisceau laser.

- mesurer le nombre d'agrégats qui ont absorbé un photon. C'est le nombre des agrégats qui ont évaporé rapidement juste après l'absorption, et qu'on retrouve dans un pic distinct de celui du parent, sur le spectre d'analyse des fragments ionisés de l'interaction. Les énergies de photons sont telles que, pour les tailles des agrégats étudiés, la première étape d'évaporation s'est produite avant l'instant d'observation.

Montrons comment ces mesures donnent accès à la section efficace de photoabsorption.

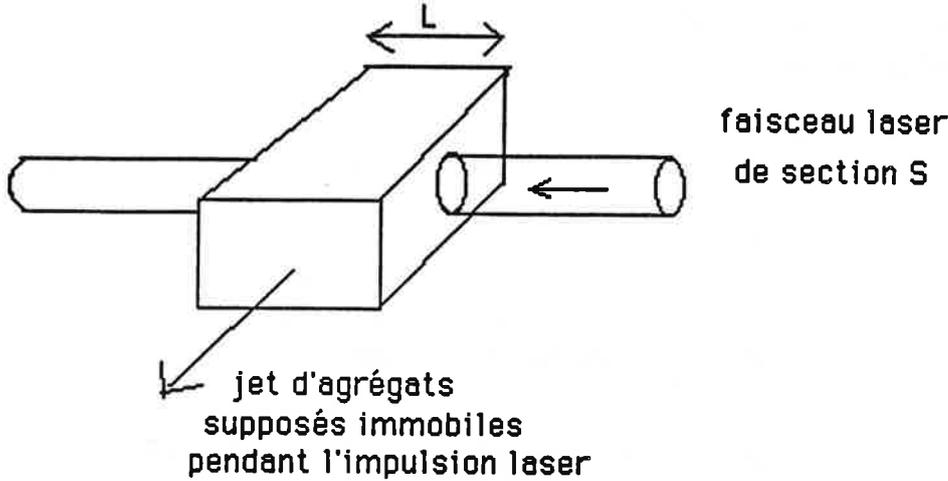
-3.1.1- Principe du dépouillement.

Notons n_a le nombre d'agrégats par unité de volume dans la jet, et n_{ph} le nombre de photons par unité de volume dans la zone d'interaction. Nous supposons que n_a est constant sur la zone illuminée par le faisceau, et que l'impulsion laser a une structure rectangulaire à la fois dans l'espace et le temps.

Les mesures sont effectuées avec des densités de photons suffisamment faibles pour que chaque agrégat de taille n ne puisse absorber qu'un seul photon et que ses fragments ne ré-absorbent pas. Cette hypothèse entraîne que le nombre de parents fragmentés est égal au nombre des photons absorbés.

Les agrégats sont supposés immobiles pendant la durée de l'impulsion laser ($\delta t = 10$ ns). La zone d'interaction entre le paquet d'agrégats triés en masse et le faisceau de photons d'énergie $h\nu$ est représentée ci-dessous.

Partie II



figure{II-20} Schéma de la zone d'interaction entre les agrégats triés en masse et le faisceau laser.

La diminution du nombre d'agrégats parents pendant \$dt\$ vaut

$$dN_{par} = -\left(\frac{\sigma_{abs}}{S}\right) N_{par} n_{ph} S c dt \quad (II - 61)$$

où:

- $\left(\frac{\sigma_{abs}}{S}\right)$ est la probabilité d'absorption pour une collision photon-agrégat.
- N_{par} est le nombre d'agrégats dans la zone d'interaction.
- $n_{ph} S c dt$ est le nombre de photons entrant par unité de temps dans la zone d'interaction de section \$S\$.

L'équation II-61 devient

$$\frac{dN_{par}}{dt} = -(\sigma_{abs} n_{ph} c) N_{par} \quad (II - 62)$$

Notons $n_a(0)$ la densité d'agrégats dans la zone d'interaction juste avant le début de l'impulsion laser. La densité de photons est supposée constante pendant toute la durée τ de l'impulsion, et la densité d'agrégats suffisamment faible pour que la densité de photons soit la même sur toute la longueur \$L\$ de la zone d'interaction.

Le nombre d'agrégats parents après la fin de l'impulsion (durée τ) et la première étape d'évaporation devient

$$N_{par}(\tau) = N_{par}(t=0) \exp - \sigma_{abs} n_{ph} c \tau \quad (II - 63)$$

Cette relation n'est vraie que pour les agrégats de la zone illuminée par les photons. Les conditions expérimentales sont telles que le paquet d'agrégats est plus large que la zone d'interaction. Notons $N_a^{utile}(W)$ le nombre d'agrégats dans la zone illuminée, et $N_a^{inutile}$ celui dans la zone complémentaire, pour une interaction avec une impulsion laser de puissance \$W\$ et de section \$S\$.

Notons enfin N_{frag} le nombre de fragments observés.

La première étape de la fragmentation d'un agrégat induite par l'absorption d'un photon a lieu bien avant l'instant d'analyse expérimentale des fragments, dès que l'énergie du photon est supérieure à 0.5 eV pour les tailles d'agrégats qui nous intéresseront ici.

Relions la densité de photons à la puissance de l'impulsion laser.

Le wattmètre mesure le flux d'énergie moyen qui franchit sa surface par unité de temps, donc pour 15 impulsions puisque le laser pulsé fonctionne à 15 Hz. Chaque impulsion a la durée $\tau \simeq 10^{-8}$ s, donc le flux moyen d'énergie traversant la surface par seconde vaut:

$$W = S (15 n_{ph} \tau) c h\nu \quad (II - 64)$$

$(15 n_{ph} \tau)$ est la valeur moyenne dans le temps du nombre de photons dans l'impulsion.

Les spectres expérimentaux permettent de mesurer le rapport du nombre de fragments, au nombre de parents avant la photofragmentation, soit:

$$\frac{N_{frag}(W)}{N_{frag}(W) + N_{par}^{utile}(W) + N_{par}^{inutile}} = \alpha [1 - \exp(-\beta W)] \quad (II - 65)$$

avec:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{N_a^{utile}(W=0)}{N_{par}^{utile}(W=0) + N_{par}^{inutile}} \\ \beta = \frac{\sigma_{abs}}{15 \cdot 1000 S h\nu} \end{cases} \quad (II - 66)$$

Le facteur 1000 vient du fait que W est mesuré en milliwatt.

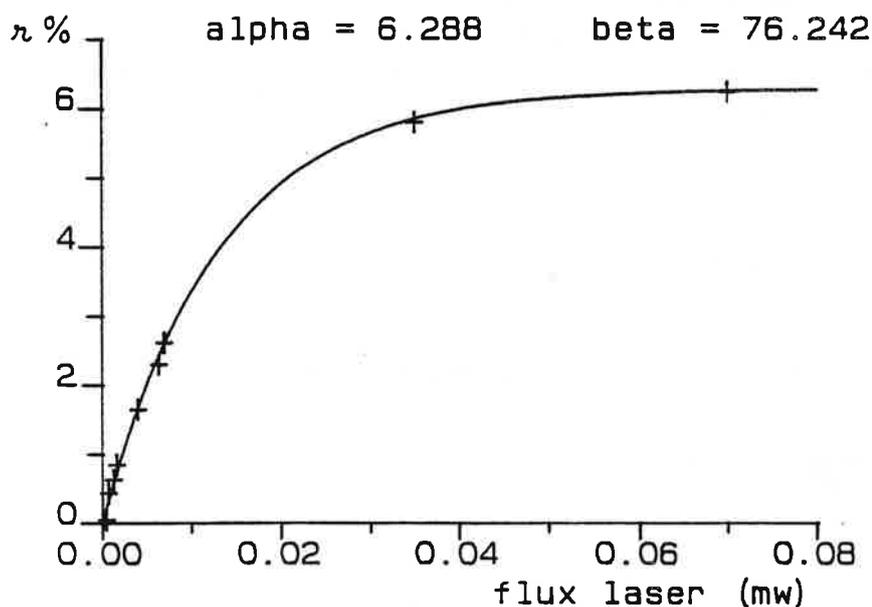
L'expérience consiste à mesurer le nombre de fragments par rapport au nombre des parents pour différentes puissances du laser, et d'identifier la forme de la courbe expérimentale avec la forme établie ci-dessus pour en déduire la valeur absolue de la section efficace de photo-absorption.

Il est nécessaire de mesurer la section S de l'impulsion laser pour déduire une mesure absolue de la section efficace. On suppose que le paquet d'agrégats a une densité suffisamment homogène pour que N_a^{utile} soit proportionnel à la surface S. Dans ces conditions, α est proportionnel à S et le produit $\alpha\beta$ est proportionnel à σ_{abs} , indépendamment de S. Il devient possible de comparer des mesures effectuées avec des lasers qui produisent des impulsions de surfaces différentes, puis d'étalonner la valeur absolue de l'ensemble en mesurant la largeur spatiale du faisceau laser pour une énergie de photon quelconque. Cette méthode permet d'éviter l'incertitude relative qui viendrait de la mesure peu précise de la largeur de l'impulsion pour chacune des énergies de photon.

-3.1.2- Section efficace de photoabsorption de K_{21}^+ et de K_9^+ .

Le taux de fragmentation r est défini comme le rapport de la surface des pics fragments, à la somme des surfaces de tous les pics. Le graphique suivant représente en fonction de la valeur du flux laser de photofragmentation.

Partie II



figure{II-21} Taux de fragmentation de K_{21}^+ en fonction de la puissance du laser de photofragmentation, pour $h\nu = 2.04$ eV.

La courbe en trait plein est l'ajustage par la fonction

$$\alpha [1 - \exp(-\beta W)] \quad (II - 67)$$

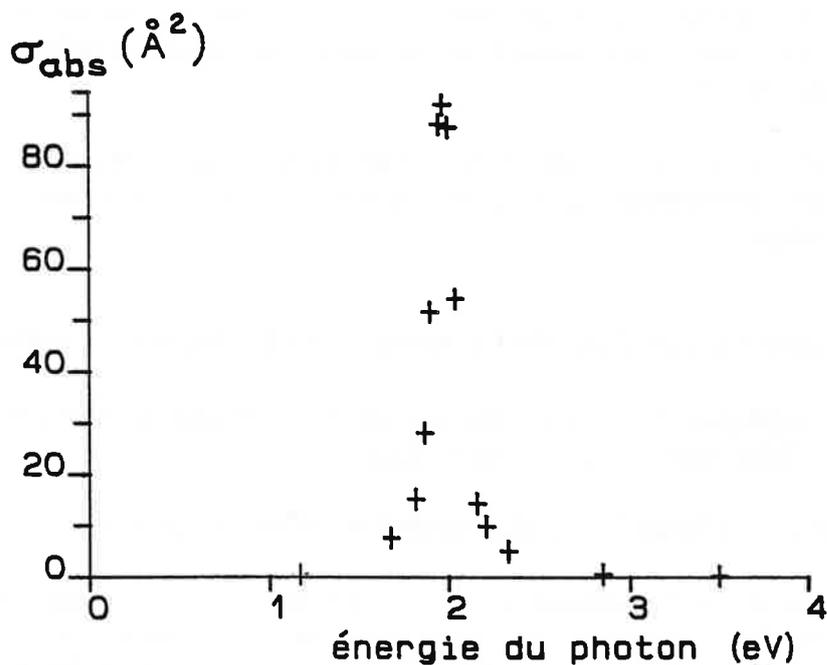
avec $\alpha = 6.3$ et $\beta = 76$.

Le diamètre du faisceau laser a été mesuré et vaut 0.8 mm. La valeur absolue de la section efficace de photoabsorption de K_{21}^+ à cette énergie vaut

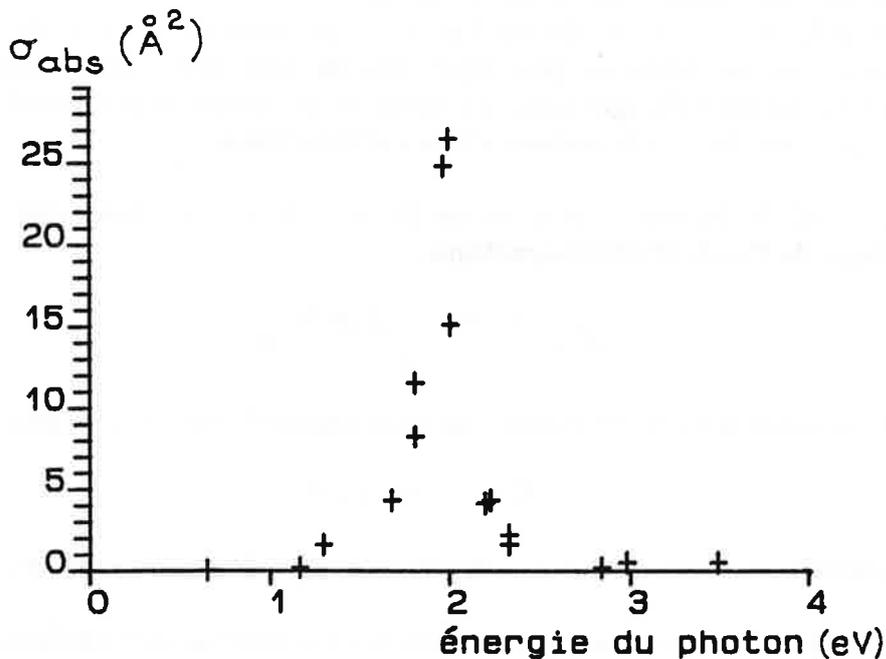
$$\sigma_{abs} = 85 \text{ \AA}^2$$

L'incertitude sur la valeur absolue de la section efficace vient principalement de l'incertitude sur la mesure du rayon du faisceau laser. Elle est de 20 %.

Le même calcul a été mené pour différentes énergies de photon, pour les agrégats K_{21}^+ et K_9^+ . Les résultats sont présentés en figure II-22 et II-23.



figure{II-22} Section efficace de photoabsorption de K_{21}^+ en fonction de l'énergie du photon.



figure{II-23} Section efficace de photoabsorption de K_9^+ en fonction de l'énergie du photon.

Ces spectres d'absorption présentent une résonance pour une énergie voisine de la transition dipolaire de l'atome de potassium neutre (1.62 eV) [8]. La largeur de ces spectres

Partie II

d'absorption est par contre beaucoup plus grande que pour un atome ou une molécule, pour être de plutôt l'ordre de la largeur d'un spectre d'absorption du solide (absorption par excitation d'un plasmon [9]).

La partie suivante va montrer que l'absorption électronique d'agrégats aussi petits que K_9^+ ou K_{21}^+ peut être interprétée par une excitation collective des électrons semblable à celle existant dans le solide.

-3.2- Nature collective de la photoexcitation des agrégats.

Nous allons appliquer la théorie classique de l'absorption de Mie [10] aux agrégats métalliques, selon l'idée suggérée par Knight [11,12].

-3.2.1- Forme théorique du spectre d'absorption.

Nous allons traiter classiquement un agrégat neutre A_n comme une sphère contenant n électrons délocalisés, subissant chacun une force de rappel vers le centre de la sphère due à l'interaction électrostatique moyenne avec le réseau d'ions et les autres électrons. L'amortissement de l'excitation électronique, provoquée par le couplage entre les mouvements des électrons et ceux des ions, est pris en compte de manière phénoménologique en introduisant une force visqueuse proportionnelle à la vitesse de chaque électron. Cette force est l'analogie de l'effet Joule dans le solide massif.

L'impulsion laser produit un champ électrique qui exerce une force sur chaque charge. On suppose que seul les électrons, plus légers que les ions, sont mis en mouvement. Nous allons calculer l'échange d'énergie entre les électrons en mouvement et le champ électrique de la lumière pour en déduire la section efficace d'absorption.

Ecrivons la loi de Newton [13] pour un électron de valence délocalisé plongé dans le champ électrique de l'onde électromagnétique.

$$\vec{E} = \frac{E e^{i\omega t} + E e^{-i\omega t}}{2} \vec{e}_z \quad (II - 68)$$

Chaque électron subit la force de rappel que nous avons établie au paragraphe -I.A.4.1-

$$\vec{F}_r = -m_e \omega_0^2 \vec{r} \quad (II - 69)$$

où \vec{r} est la position de l'électron par rapport au centre de l'agrégat et m_e la masse d'un électron.

On suppose que la force qui amortit l'excitation électronique de l'agrégat agit sur chacun des électrons comme une force visqueuse de la forme

$$\vec{F}_i = -m_e \Gamma \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (II - 70)$$

La force due au champ électrique extérieur s'écrit

$$\vec{F} = e \vec{E} \quad (II - 71)$$

où e est la charge élémentaire de l'électron ($e < 0$).

En projetant la relation fondamentale de la dynamique sur la direction de polarisation \vec{e}_z , il vient:

$$m_e \frac{d^2 z(t)}{dt^2} = -m_e \omega_0^2 z(t) - m_e \Gamma \frac{dz(t)}{dt} + e \left(\frac{E e^{i\omega t} + E e^{-i\omega t}}{2} \right) \quad (II - 72)$$

Cherchons la position $z(t)$ de l'électron sous la forme

$$z(t) = \frac{Z(t) e^{i\omega t} + Z^*(t) e^{-i\omega t}}{2} \quad (II - 73)$$

il vient

$$\frac{d^2 Z(t)}{dt^2} + (\Gamma + 2i\omega) \frac{dZ(t)}{dt} + [(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega] Z(t) = \frac{e E}{m} \quad (II - 74)$$

La solution stationnaire correspondant au régime forcé vaut

$$Z(t) = \frac{e E}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (II - 75)$$

On déduit $z(t)$

$$z(t) = \frac{e E}{2m_e} \left[\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} e^{i\omega t} + \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} e^{-i\omega t} \right] \quad (II - 76)$$

Calculons maintenant la puissance échangée entre les charges en mouvement de l'agrégat et l'onde. Elle est due au travail des forces électrostatiques qui s'exercent sur les électrons en mouvement forcé. L'énergie transférée de l'onde à l'agrégat par unité de volume vaut

$$P = \langle \vec{j} \cdot \vec{E} \rangle \quad (II - 77)$$

où \vec{j} est la densité de courant due aux mouvements des n électrons délocalisés de l'agrégat

$$\vec{j} = n e \frac{dz}{dt}(t) \vec{e}_z \quad (II - 78)$$

On reporte l'expression de $z(t)$.

$$\vec{j} = \frac{ne^2}{2m_e} E \left[\frac{i\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} e^{i\omega t} + \frac{-i\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} e^{-i\omega t} \right] \vec{e}_z \quad (II - 79)$$

Partie II

On peut maintenant calculer l'énergie P transférée à l'agrégat par unité de temps.

$$P = \left\langle \frac{ne^2}{2m_e} E^2 \left[\frac{i\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} e^{i\omega t} + \frac{-i\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} e^{-i\omega t} \right] \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right\rangle \quad (II - 80)$$

Seuls les termes croisés de fréquence nulle donnent une moyenne temporelle non nulle dans le produit scalaire $\langle \vec{j} \cdot \vec{E} \rangle$. Le calcul conduit à

$$P = \frac{ne^2}{2m_e} E^2 \frac{\Gamma\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (II - 81)$$

Il reste à calculer la section efficace d'absorption.

La section de la zone d'interaction entre les agrégats et les photons est égale à la section S de l'impulsion laser, supposée homogène dans l'espace et le temps. La section efficace est définie telle que la probabilité d'absorption pour une collision entre un agrégat et un photon est égale à $\frac{\sigma_{abs}}{S}$.

Cette probabilité est aussi le nombre de photons absorbés par unité de temps, divisé par le nombre de photons entrant dans la zone d'interaction, par unité de temps, soit aussi l'énergie absorbée par un agrégat divisé par l'énergie qui traverse la zone d'interaction.

L'énergie électromagnétique de l'onde qui traverse la section S par unité de temps vaut

$$\left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \right) c S \quad (II - 82)$$

où le premier terme représente la densité d'énergie, c est la vitesse de la lumière et S la section de la surface.

On déduit la section efficace de photoabsorption

$$\frac{\sigma_{abs}}{S} = \frac{ne^2}{m_e \epsilon_0 c S} \frac{\Gamma\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (II - 83)$$

La section efficace d'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ par un agrégat d'alcalin contenant n électrons délocalisés a l'expression

$$\sigma_{abs}(\omega) = \sigma_{abs}(\omega_0) \frac{\Gamma^2\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (II - 84)$$

avec

$$\sigma_{abs}(\omega_0) = \frac{ne^2}{m_e \epsilon_0 c \Gamma} \quad (II - 85)$$

L'expression analytique de σ_{abs} est une courbe de résonance de Lorentz, centrée sur la pulsation propre ω_0 et de largeur Γ .

La fréquence de résonance peut s'exprimer en fonction de la polarisabilité statique α_{stat} , accessible expérimentalement, de la manière suivante:

Le déplacement des électrons soumis à la force de rappel vers le centre de l'agrégat et à une force électrostatique $e \vec{E}_{stat}$ induit un dipôle

$$\vec{p} = n e \vec{r} = \frac{ne^2}{m_e \omega_0^2} \vec{E} = \alpha_{stat}^n \vec{E} \quad (II - 86)$$

La polarisabilité statique de l'agrégat A_n vaut

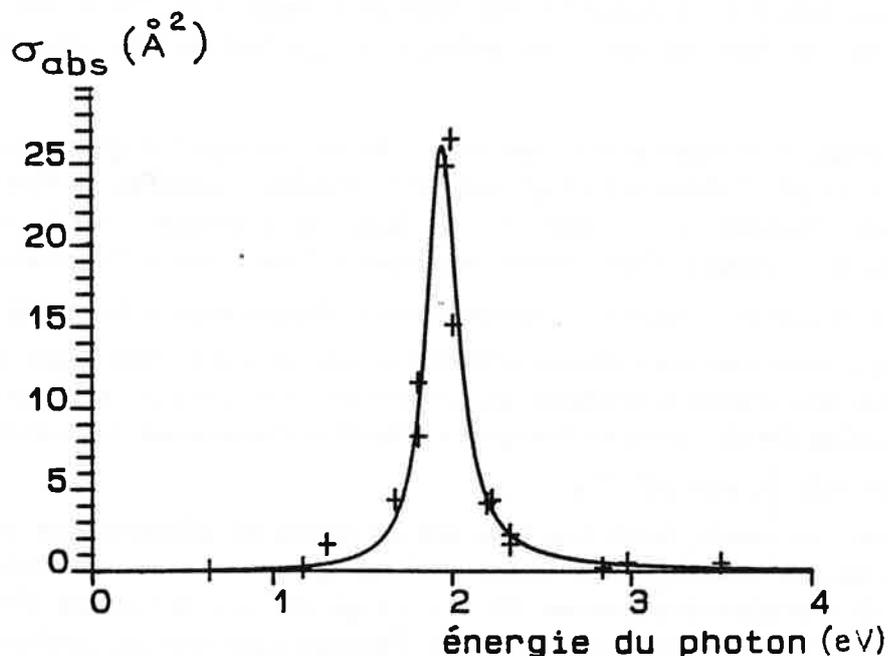
$$\alpha_{stat}^n = \frac{ne^2}{m_e \omega_0^2} \quad (II - 87)$$

soit

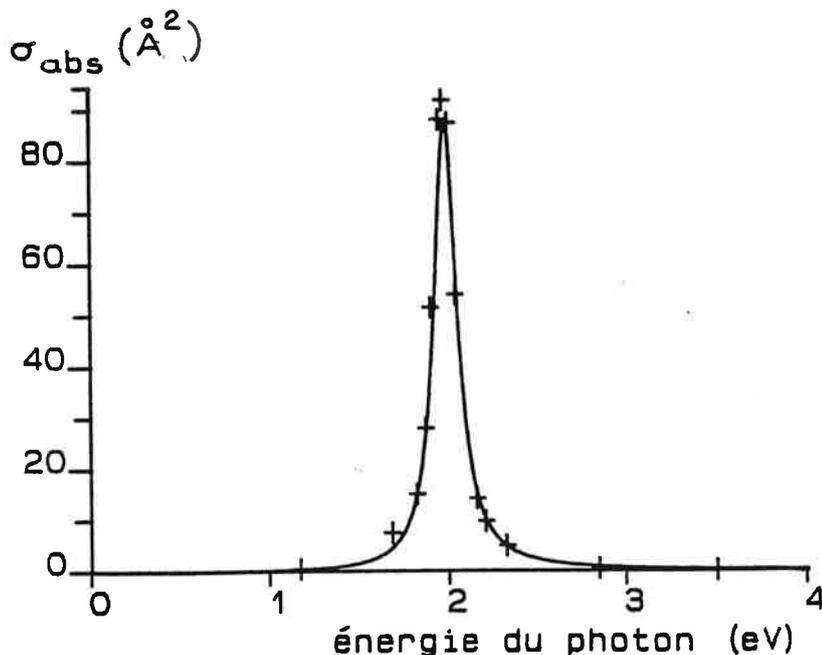
$$\omega_0^2 = \frac{ne^2}{m_e \alpha_{stat}^n} \quad (II - 88)$$

-3.2.2- Interprétation physique des mesures.

La théorie de l'absorption de mie prévoit une résonance de Lorentz pour la section efficace de photoabsorption. Les deux figures suivantes montrent que cette forme analytique ajuste très bien les résultats expérimentaux obtenus pour l'absorption par K_9^+ et K_{21}^+ .



figure{II-24} Section efficace de photoabsorption de K_9^+ en fonction de l'énergie du photon ajustée par l'expression théorique prévue par la théorie de Mie. Le meilleur ajustage a été obtenu pour $\omega_0 = 1.93$ eV, $\Gamma = 0.22$ eV, et $\sigma_{abs}(\omega_0) = 26 \text{\AA}^2$ [21].



figure{II-25} Section efficace de photoabsorption de K_{21}^+ . Le meilleur ajustage a été obtenu pour $\omega_0 = 1.98 \text{ eV}$, $\Gamma = 0.16 \text{ eV}$, et $\sigma_{\text{abs}}(\omega_0) = 88 \text{ Å}^2$ [21].

L'accord entre le modèle et l'expérience est bon. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle les électrons de valence des atomes d'alcalins sont fortement délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat. Dans le cadre du modèle classique, tous les électrons délocalisés subissent la même excitation due à l'interaction avec le champ électrique extérieur. L'énergie transférée du champ à l'agrégat, c'est à dire l'énergie du photon absorbé, est répartie sur l'excitation de tous les électrons. On parle d'excitation collective, par opposition à l'excitation mono-électronique qu'on rencontre habituellement dans les atomes, dont l'effet est de porter un seul électron d'un état électronique à un autre, en ne perturbant que très peu les autres électrons.

Un second résultat de cette étude concerne la largeur du spectre d'absorption. Elle est liée au terme Γ qui traduit phénoménologiquement le couplage entre l'excitation électronique et l'excitation vibrationnelle des atomes de l'agrégat. Sans préciser plus le mécanisme de cette interaction, nous allons évaluer l'ordre de grandeur de la durée de l'excitation collective, égale à $\frac{1}{\Gamma}$. Il n'a jamais été observé de désexcitation radiative depuis des agrégats d'alcalins de 9 à 21 atomes, mais une évaporation d'atome dissipant une énergie égale à l'excitation électronique. La désexcitation électronique semble se faire uniquement par transfert de l'énergie de vibration des électrons en énergie de vibration des atomes. Le temps de transfert est alors de l'ordre de $\frac{1}{\Gamma}$, soit 10^{-14} s .

Ce temps est très court, beaucoup plus que les temps de désexcitation correspondant aux excitations monoélectroniques des atomes. Il est également très court devant le temps caractéristique de vibration des atomes, 10^{-12} s , ce qui permet de justifier l'hypothèse à la base de l'interprétation de la photoévaporation: l'énergie apportée au cortège électronique de l'agrégat relaxe immédiatement en énergie interne de vibration, à l'échelle du temps de ces vibrations.

Le calcul classique prévoit la forme de la section efficace de photoabsorption en fonction de l'énergie, permettant conclure à la nature collective de la photoexcitation des électrons. Ce même calcul prévoit également la position approchée de la résonance, et son amplitude.

La fréquence ω_0 est reliée à la polarisabilité de l'agrégat par la formule II-88. Les polarisabilités statiques α_n des agrégats K_n neutres sont tirées des mesures de Knight [15]. Il n'existe pas de mesure pour les ions et les calculs ne donnent pas des résultats très précis. Nous estimons la polarisabilité des ions de la manière suivante: puisqu'elle est liée principalement au nombre des électrons de l'agrégat, la polarisabilité de K_9^+ est voisine de celle de K_8 , à ceci près que les 8 électrons de valence voient 9 et non pas 8 charges positives. La force de rappel est donc légèrement augmentée et la fréquence propre de vibration de K_9^+ est décalée vers les hautes énergies par rapport à celle de K_8 .

Il est nécessaire d'introduire des calculs quantiques pour obtenir une meilleure prévision; un excellent accord a été obtenu récemment par Kresin [16], qui prévoit les pulsations 1.94 eV et 1.98 eV pour les agrégats K_9^+ .

L'amplitude de la courbe d'absorption est donnée par le facteur

$$\sigma_{abs}(\omega_0) = \frac{ne^2}{m_e \epsilon_0 c \Gamma} \quad (II - 85)$$

Le calcul prévoit 87 et 25 à comparer à 88 et 26 Å², à 20 % près, en valeurs absolues. La précision du calcul classique est très correcte pour l'amplitude. Il faut noter en particulier que la section efficace de photoabsorption augmente linéairement avec le nombre de charges de l'agrégat, du moins tant que l'agrégat reste un milieu optiquement fin.

Reprenons les conclusions de cette étude expérimentale de la photoabsorption:

- la photoexcitation procède d'un mécanisme collectif.
- la relaxation de l'excitation électronique, qu'elle provienne d'une interaction photonique ou autre (collisionnelle, par exemple), a lieu en des temps de l'ordre de 10^{-14} s pour transférer l'énergie électronique en une énergie de vibration des atomes susceptible elle-même de se dissiper par évaporation séquentielle d'atomes en des temps supérieurs à 10^{-12} s.

Ce comportement a été constaté pour K_9^+ et K_{21}^+ . Il semble que le temps de relaxation soit plus rapide pour K_9^+ . Il serait intéressant de savoir comment apparaît ce comportement collectif pour les très petites tailles d'agrégats, et ce que devient la variation linéaire de σ_{abs} avec la taille, pour les gros agrégats et, à la limite, pour le solide. Ensuite, comment la photoexcitation collective entre-t-elle en concurrence avec l'ionisation simple ou multiple [14] lorsque l'énergie du photon est au-delà du seuil d'ionisation, et avec des excitations monoélectroniques observées récemment par des expériences à haute résolution [18]. Enfin, pour des énergies de photon encore plus hautes, est-il possible d'atteindre d'éventuels niveaux électroniques excités pouvant se désexciter par un mécanisme différent du transfert à l'énergie interne, qui pourrait être une dissociation de l'agrégat suivant un canal électronique dissociatif (fission ?)

L'ensemble de ce travail étant d'abord consacré à l'énergie interne de vibration des agrégats, nous n'évoquerons que le premier point, parce qu'il nous donne un critère pour préciser la différence entre une molécule A_n et un agrégat métallique A_n .

-3.2.3- Nombre d'électrons et symétrie de l'agrégat.

Le modèle du Jellium prévoit une forme sphérique pour les agrégats métalliques, avec des déformations ellipsoïdales suivant le nombre d'atomes, exactement comme pour les noyaux en physique nucléaire (modèle de Clemmenger-Nilson) [19,20]. Les atomes une fois ionisés et les autres électrons délocalisés forment un potentiel où vient se ranger chaque électron de valence, par remplissage successif de couches. Un agrégat tel que la dernière couche occupée soit remplie est particulièrement stable, sa symétrie donc sa forme sont sphériques. Ces stabilités maximales apparaissent dans les valeurs des énergies de liaison ou des polarisabilités. Les intensités des spectres de masse montre que cette stabilité est bien liée au nombre d'électrons. Un spectre de masse produit par une buse sonique présente de brutales variations d'intensité après les tailles $n= 8, 20$ et 40 . Une buse sonique produit une distribution de neutres de petites tailles, avec une distribution exponentiellement décroissante. La faible dépendance avec la puissance du laser d'ionisation indique que la section efficace de photoabsorption est suffisamment faible pour qu'il y ait peu d'absorption et d'évaporation. Par conséquent, les intensités du spectre de masse d'ions reflètent les stabilités des neutres.

Une buse conique produit une distribution quasi-gaussienne d'agrégats de 80 à 150 atomes. Le spectre d'ions est très sensible à la puissance du laser d'ionisation et, à flux fort, la distribution des ions est exponentiellement décroissante avec des stabilités maximales pour 9, 21, 41, ... atomes. Chaque ion est formé par évaporation d'agrégats plus gros; les stabilités relatives dans le spectre de masse reflètent la stabilité des ions.

La comparaison des 'nombres magiques' pour ces deux cas indiquent que la stabilité d'un agrégat est liée au nombre de ses électrons et non à celui de ses atomes, ce qui est cohérent avec l'hypothèse de base du modèle du jellium.

L'étude des spectres d'absorption des agrégats ionisés et la comparaison avec les mêmes résultats obtenus par Knight [13] pour des agrégats neutres d'alcalins démontre plus directement ce résultat. Knight montre que des agrégats auxquels le nombre d'électrons impose une forme ellipsoïdale présentent deux, voire trois fréquences de vibration liées aux valeurs relatives des deux ou trois axes distincts de l'ellipsoïde. Un agrégat sphérique ne possède qu'une seule fréquence de vibration. La courbe d'absorption présente une seule résonance pour un agrégat neutre de 8 atomes, et pour un agrégat ionisé de 9 atomes, alors qu'il a été observé deux résonances pour l'agrégat neutre de 7 atomes et l'agrégat ionisé de 8 atomes. Ce résultat confirme que la symétrie d'un agrégat est gouvernée par le nombre de ses électrons.

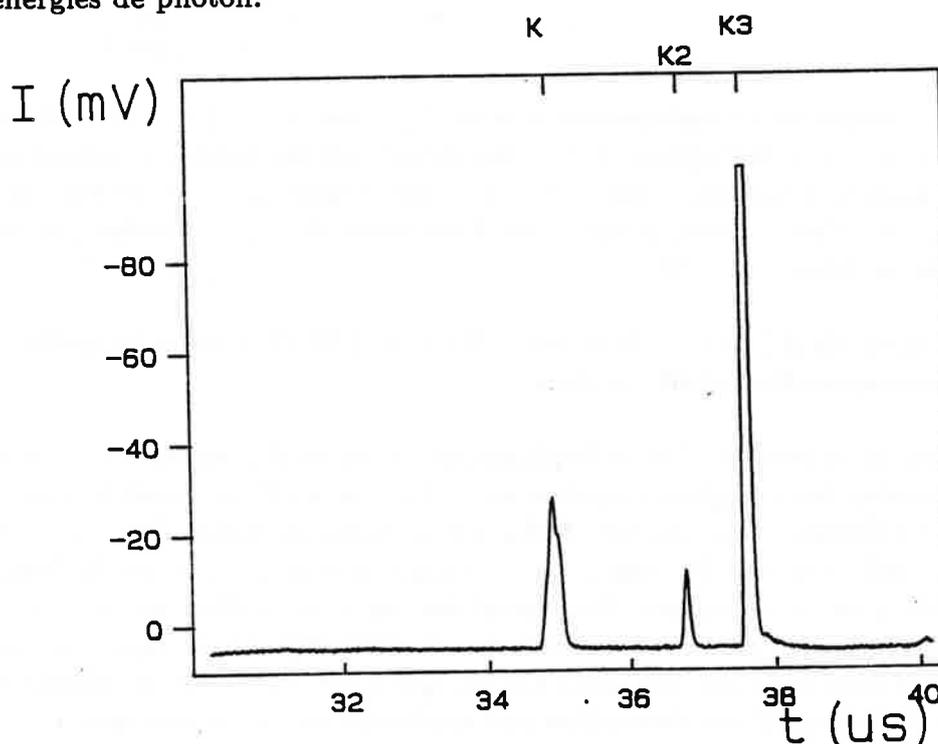
-3.3- Caractérisation de la transition molécule - agrégat.

L'excitation électronique dans l'atome ou dans la molécule sont des excitations mono-électroniques, qui conduisent à une désexcitation radiative ou à une dissociation par un canal dépendant de l'énergie d'excitation. La spectroscopie du dimère et du trimère de sodium [18] traduisent un comportement moléculaire.

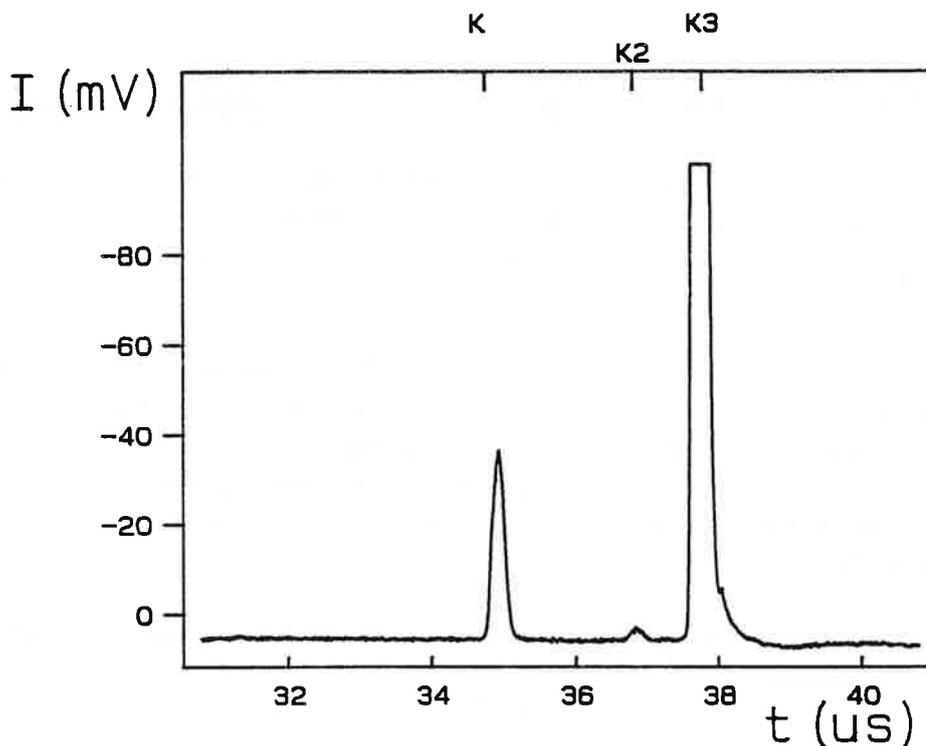
Nous venons de montrer que la photoexcitation de K_3^+ fait intervenir un mécanisme collectif, et que l'excitation électronique relaxe rapidement en énergie interne de vibration. Il suit une évaporation par le canal de dissociation d'énergie la plus basse, indépendamment de la valeur de l'excès d'énergie, et du mode d'excitation (électronique).

Nous allons évaluer les tailles limites pour lesquelles on passe d'un comportement à l'autre. Nous dirons que le système A_n de n atomes d'alcalins est un agrégat s'il suit le deuxième comportement.

Les deux figures suivantes représentent le spectre de photofragmentation de K_3^+ pour deux énergies de photon.



figure{II-26} Spectre de photofragmentation de K_3^+ pour $h\nu = 2.33$ eV, avec une puissance de 1 mW. Il apparaît les fragments K_2^+ et K^+ . K^+ peut venir de la photofragmentation de K_2^+ .



figure{II-27} Spectre de photofragmentation de K_3^+ pour $h\nu = 1.95 \text{ eV}$, à 0.5 mW . Il apparaît presque uniquement le fragment K^+ . Une mesure complémentaire indique que K_2^+ ne peut pas avoir disparu totalement, pour cette puissance laser, à cause de fragmentation induite par l'absorption d'un nouveau photon. La dissociation de K_3^+ se produit par un canal différent de celui de la figure {II - 26}.

La photoexcitation de K_3^+ par les énergies 1.95 eV et 2.33 eV a porté la molécule dans deux niveaux électroniques dissociatifs différents.

Nous avons mesuré la section efficace de photoabsorption de K_5^+ en fonction de l'énergie du photon. Pour toutes les énergies comprises entre 0.65 et 5 eV , le canal de dissociation est toujours celui du dimère, avec une très faible composante de monomère, toujours dans le même rapport quelle que soit l'énergie. Cela indique que la dissipation de l'excitation électronique due au photon a lieu par l'intermédiaire de la relaxation en énergie interne suivie d'une évaporation. K_5^+ , avec ses 4 électrons est donc déjà un agrégat. La variation de la section efficace avec $h\nu$ n'est pas aussi simple que pour K_9^+ , mais sa largeur traduit qu'il ne s'agit pas seulement d'une absorption par excitation monoélectronique.

K_3^+ est une molécule alors que K_5^+ est un agrégat.

-4- Excitation électronique et vibrationnelle; résumé.

Selon qu'on s'intéresse à la fraction ou à la taille des fragments photoévaporés, la spectroscopie de photoévaporation permet de sonder soit le comportement de l'énergie interne d'un agrégat, soit l'efficacité de l'excitation électronique.

L'absorption d'un photon se fait par un processus d'excitation collective déjà observé en physique nucléaire ou en physique du solide, et bien décrit par la théorie classique de la diffusion de Mie.

Cette excitation relaxe très rapidement ($\simeq 10^{-14}$ s) en énergie de vibration des atomes. Cette propriété est caractéristique d'un agrégat métallique, au même titre que la délocalisation des électrons. Elle permet de découpler l'étape d'excitation électronique de l'agrégat, de celle de dissipation de l'excédent d'énergie interne (uniquement sous forme d'énergie de vibration des atomes) par évaporation suivant le canal dissociatif le plus bas, étape qui est indépendante du mécanisme d'excitation électronique (interaction collisionnelle ou photonique).

L'interprétation physique du couplage entre l'excitation électronique et l'excitation vibrationnelle, le lien entre des excitations collectives et d'éventuelles excitations monoélectroniques, et en particulier la compétition entre la relaxation de l'énergie électronique par transfert en énergie interne ou par ionisation, restent des questions ouvertes.

Annexe. Généralisation du calcul de la taille des photofragments.

Nous avons mené le calcul du nombre d'atomes photoéaporés en fonction de l'énergie du photon en supposant que tous les agrégats du paquet des parents conduisent à un fragment de la même taille, avec

$$n_p - n_f = \frac{h\nu - \delta E_n(t_1, t_3)}{D + \epsilon - \mu(t_3)} \quad (II - 12)$$

$$n_{f_1} - n_{f_2} = \frac{h\nu}{D + \epsilon - \mu(t_3)} \quad (II - 14)$$

Ces relations ne conduisent à une valeur entière que dans les cas très particuliers où à la fois $h\nu$ et $\delta E_n(t_1, t_3)$ sont des multiples de $(D + \epsilon - \mu)$.

Nous allons montrer maintenant qu'elles sont applicables dans tous les cas, en définissant un nombre fractionnaire d'atomes.

La figure suivante indique que les largeurs des distributions d'énergies à t_1 et t_3 , qui nous servent d'état de référence pour l'écriture du bilan d'énergie, sont quasi-identiques.

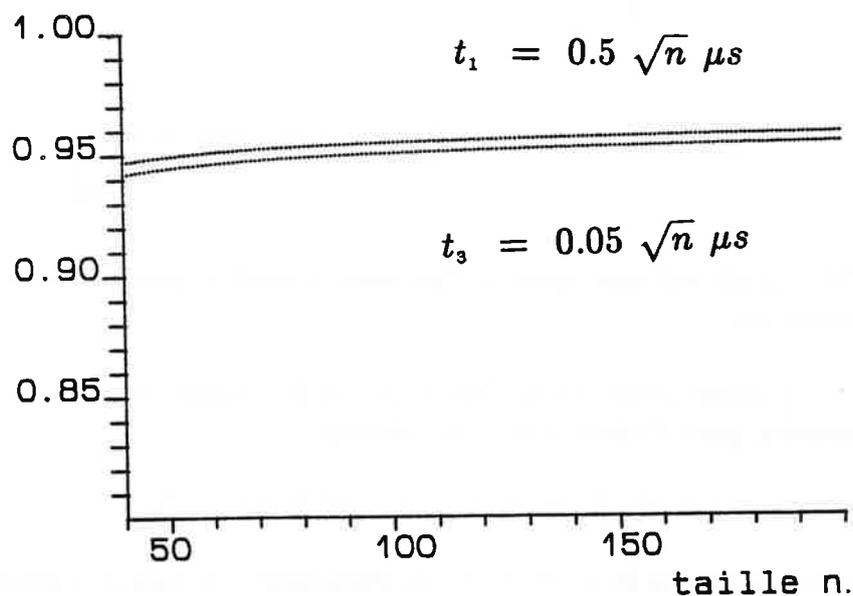


figure {II - 28}. Comparaison des largeurs des distributions d'énergies $\Delta(t_1)$ et $\Delta(t_3)$.

La photofragmentation conduit à une seule taille de fragments lorsque la distribution d'énergie initiale, décalée sans déformation par l'absorption, puis sans déformation au premier ordre par la séquence d'évaporation, vient se superposer exactement à la distribution des énergies possibles dans le fragment à l'instant t_3 .

Dans le cas contraire, la figure suivante montre que les plus froids des parents conduiront à un fragment de taille $n-p$, et les plus chauds à celui de taille $n-(p+1)$.

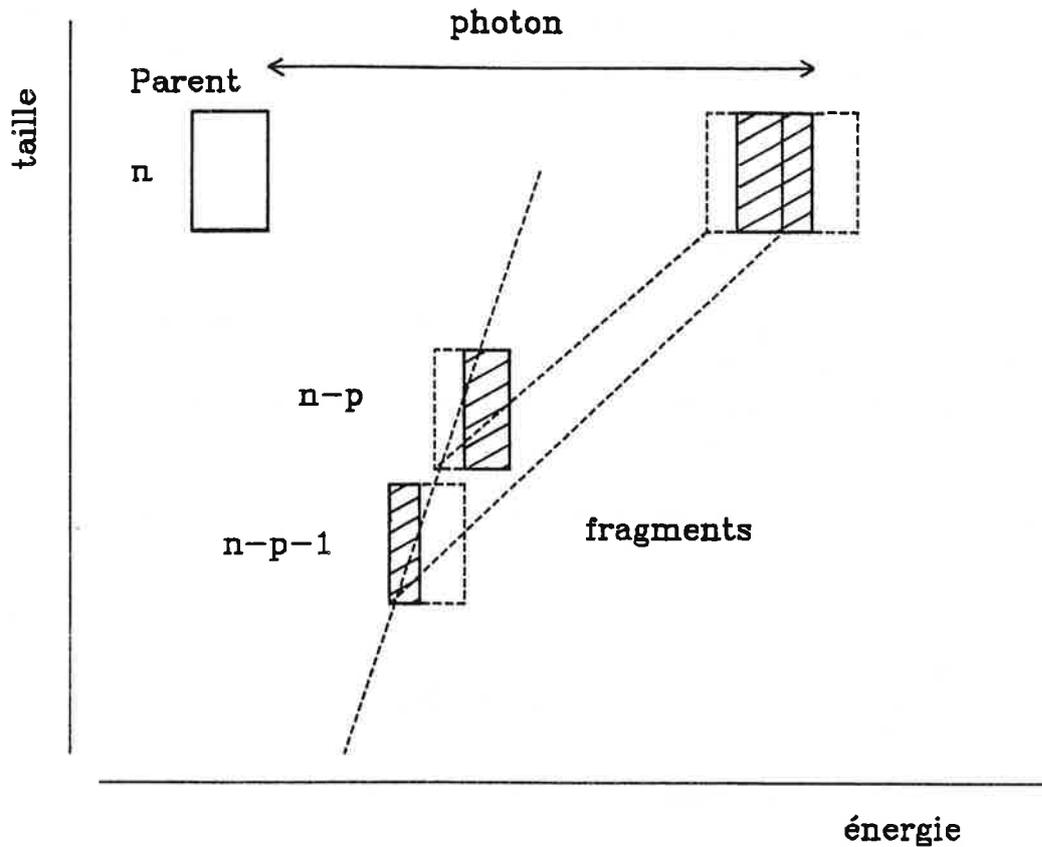


figure {II-29}. La photofragmentation d'un parent conduit généralement à deux fragments de tailles successives.

Soient α et $(1 - \alpha)$ respectivement les fractions froides et chaudes qui conduisent aux deux tailles de fragments, pour l'absorption d'un photon.

$$h\nu = \alpha p (D + \epsilon - \mu(t_3)) + (1 - \alpha)(p + 1)(D + \epsilon - \mu(t_3)) \quad (II - 89)$$

On généralise alors les relations II-12 et II-14 en définissant la valeur fractionnaire r du nombre d'atomes évaporés, telle que

$$r = \alpha p + (1 - \alpha) (p + 1)$$

Les tailles des fragments obtenus pour l'absorption d'un photon et leurs intensités relatives s'obtiennent par

$$r = \frac{h\nu - \delta(t_1, t_3)}{D + \epsilon - \mu(t_3)} \quad (II - 90)$$

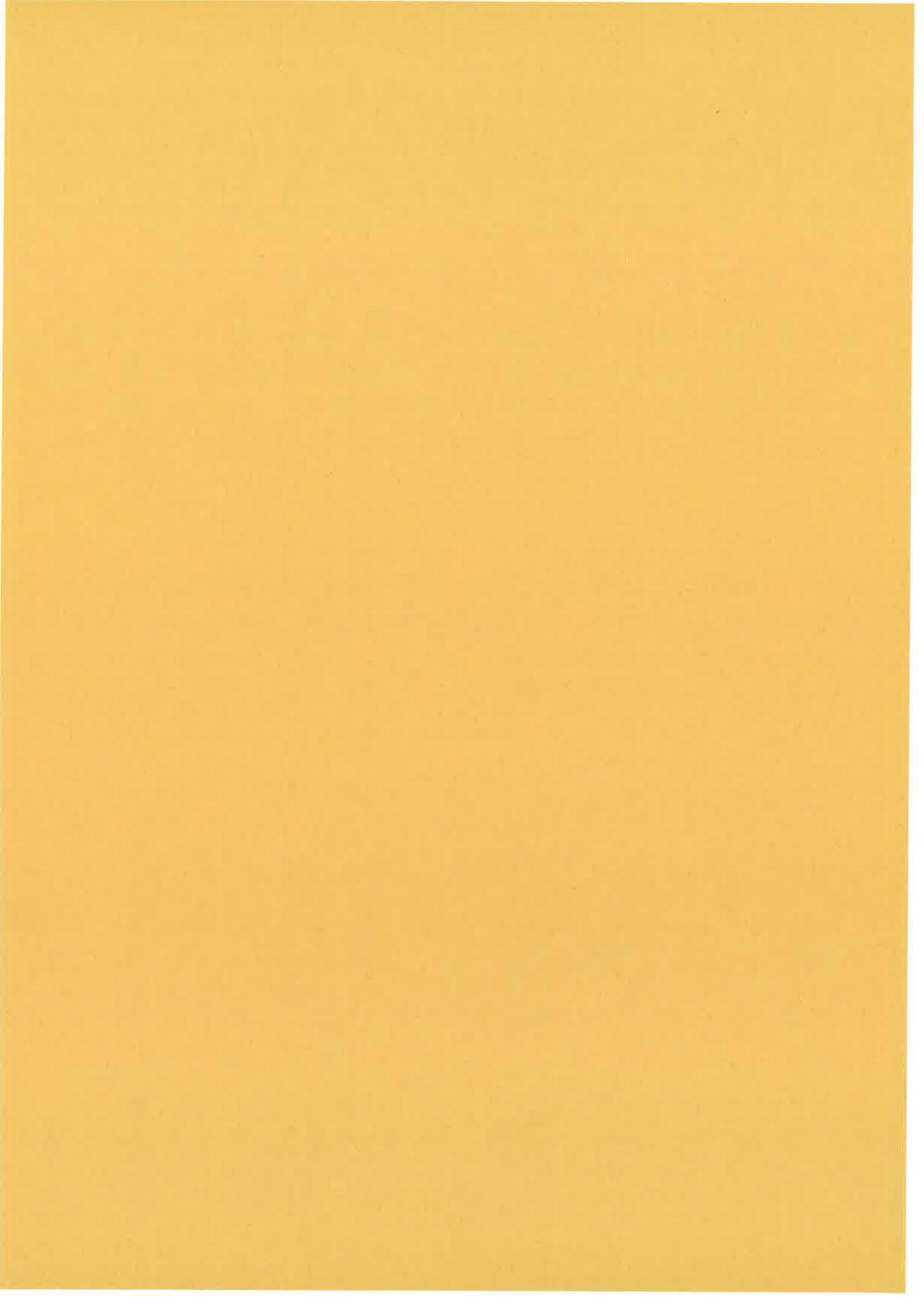
Lorsque r est une valeur fractionnaire comprise entre les entiers p et $(p+1)$, les fragments de taille $n_f = n - p$ et $n_f = n - (p + 1)$ sont produits avec les intensités relatives $(p + 1 - r)$ et $(r - p)$.

Partie II

références

- [1] Thèse de J. Ph. Roux, partie 4 ,Orsay (1988).
- [2] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac et J. Ph. Roux; J. Chem. Phys. 88 3022 (1988).
- [3] A. Bohr, B. R. Mottelson, Nuclear Structures (Benjamin, New York 1969 vol 1).
- [4] M. M. Kappes, M. Schär, U. Röthlisberger, C. Yeratzin et E. Schumacher;
Chem. Phys. Lett. 143 251 (1988).
- [5] Kittel, Physique de l'état solide, Dunod.
- [6] C. Bréchnignac et Ph. Cahuzac; Z. Phys. D 3 121 (1986);
- [7] D. M. Lindsay, Y. Wang, T. George; J. Chem. Phys. 86 3500 (1987).
- [8] Atomic Energy Level, C. E. Moore, N. B. I.
- [9] Solid State Physics, N. W. Aschcroft et N. D. Mermin;
(Holt-Saunders International Edition, Tokyo 1981).
- [10] G. Mie; Ann. Phys. 25 377 (1908).
- [11] W. de Herr, K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Chatelain, W. D. Knight;
Phys Rev. Lett. 59 1805 (1987).
- [12] K. Selby, M. Vollmer, J. Masui, V. Kresin, W. de Herr, W. D. Knight;
Z. Phys. D 59 1805 (1989).
- [13] Isaac Newton, Cf Rubrique à brac vol. 1 p 42, Gotlib, édition Dargaud.
- [14] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J. Leygnier;
Phys. Rev. Lett. 63 1368 (1989).
- [15] K. Selby, M. Vollmer, J. Masui, V. Kresin, W. A. de Heer et W. D. Knight;
Phys. Rev. B 40 5417 (1989).
- [16] V. Kresin; communication privée.
Phys. Rev. B 39 3042 (1989).
Phys. Rev. B 38 3742 (1988).
- [17] M. M. Kappes; communication personnelle.
- [18] M. Broyer, G. Delacretaz, P. Labastie, R. L. Whetten, J. P. Wolf et L. Wöste;
Metal Clusters p 31, édité par F. Trager et G. Zu Putlitz (Springer, Berlin 1986).
- [19] K. Clemenger; Phys. Rev. B Condensed Matter (3) 32 1350 (1985).
- [20] S. G. Nilson; Mat. Phys. K. Dan. Vidensk Selsk 29 N° 16 (1955).
- [21] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J. Leygnier; Chem. Phys. Lett.
(sous presse).





partie III

Echange d'énergie entre un agrégat et un atome:

échange de charge

La plupart des montages expérimentaux étudient les propriétés d'agrégats ionisés triés en masse par spectrométrie par temps de vol. D'autres travaillent par interaction photonique, collisionnelle ou électromagnétique sur des agrégats neutres, l'analyse en masse ayant lieu par ionisation des produits de l'interaction. Comme nous l'indiquerons au paragraphe -4-, l'ionisation des agrégats s'accompagne fréquemment de leur fragmentation, et le spectre d'ions n'est pas la réplique exacte du spectre de neutres dont il provient.

L'étude plus précise des propriétés des agrégats neutres nécessite l'utilisation d'une source d'agrégats neutres triés en masse. Une première méthode utilise la déflexion d'agrégats neutres par collision avec un gaz rare pour les trier en masse [1]. Elle n'est applicable que pour des agrégats de moins de 8 atomes. D'autres méthodes produisent des agrégats neutres dont la distribution des tailles est connue, par neutralisation d'agrégats ionisés triés en masse. Elles utilisent le détachement électronique induit par photon [2] ou par collision [3] sur des agrégats A_n^- , ou l'échange de charge par collision à partir d'agrégats A_n^+ .

Le détachement électronique a été observé par exemple sur des agrégats Ag_n^- , Cu_n^- [3] ou Si_n^- [5].

L'échange de charge a été réalisé sur des agrégats moléculaires d'hydrogène [4] et de plomb [6]. Cependant, aucune de ces expériences n'a évalué précisément la taille des produits neutres de l'interaction, ni détaillé les mécanismes de l'échange de charge lui-même ou de la fragmentation des neutres.

La partie -III- de ce travail décrit la neutralisation d'agrégats Na_n^+ ou K_n^+ par échange de charge avec des atomes de césium, puis l'analyse en masse des produits ionisés et neutres de la collision. Nous utilisons un modèle théorique pour interpréter la variation de la section efficace d'échange de charge avec la taille des agrégats, leur potentiel d'ionisation et l'énergie cinétique de la collision. Nous employons ensuite les résultats des parties -I- et -II- concernant les liens entre l'énergie électronique, l'énergie interne de vibration des agrégats et leur évaporation, pour comprendre l'origine de la fragmentation des agrégats neutralisés. Nous utilisons enfin cette source d'agrégats neutres triés en masse pour caractériser certains transferts d'énergie dans un agrégat au cours de son ionisation.

-1- Montage expérimental.**-1.1- Cellule à collision.**

La collision entre des agrégats ionisés et triés en masse a lieu dans une cellule de type heat-pipe intercalée entre la première partie du temps de vol, où est sélectionnée une masse d'ion, le parent, et la seconde, où sont analysés les fragments des collisions. Le montage est schématisé sur les figures {III - 2} et {III - 4}.

Le heat-pipe est un tube de 2 cm de diamètre dont les extrémités et le centre peuvent être thermalisés indépendamment. La paroi interne est recouverte d'une mèche de maille 0.2 mm. Le corps dont on veut produire la vapeur est placé au centre du tube et chauffé jusqu'à obtenir la pression de vapeur saturante correspondant à la densité de matière souhaitée. Les diaphragmes situés aux extrémités du tube sont maintenus à une température inférieure

Partie III

à la température de fusion du corps, qui s'y condense puis est ramené au centre du tube par capillarité dans la mèche. La référence [7] indique que la densité de matière est quasi uniforme sur toute la longueur du tube. Ce système permet de travailler avec une pression ajustable de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4} torr à l'intérieur du tube pour une pression résiduelle de $5 \cdot 10^{-7}$ torr à l'extérieur, pour notre montage.

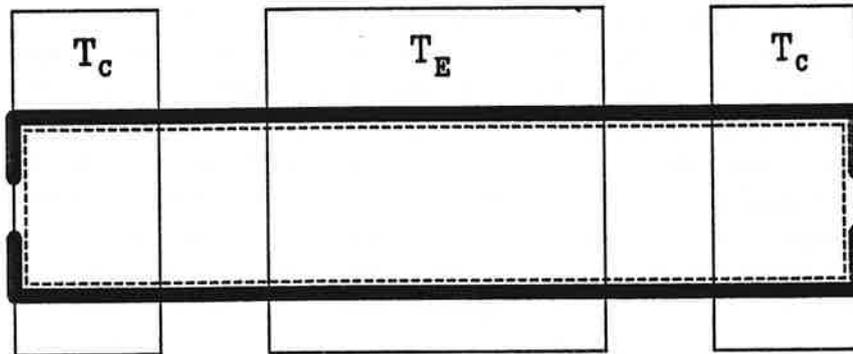


figure {III - 1.a} Schéma du heat-pipe.

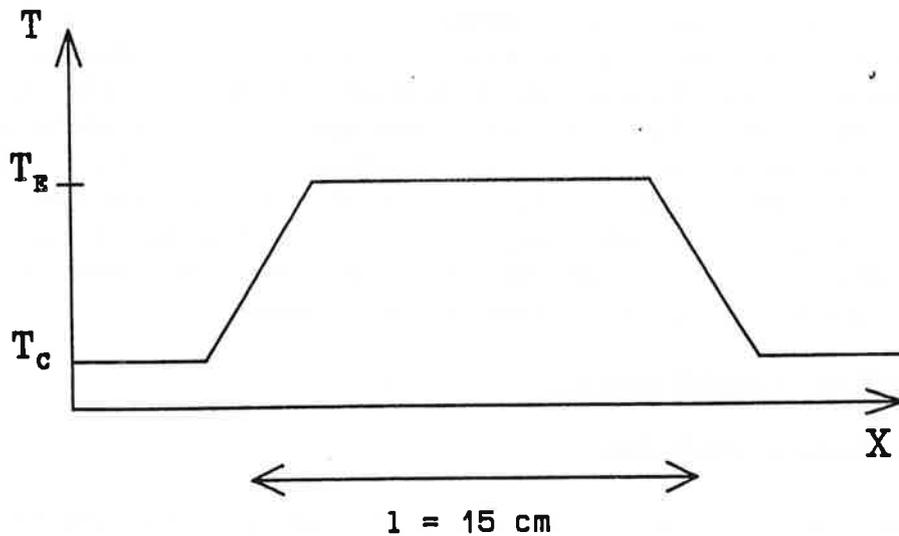


figure {III - 1.b} Densité atomique sur la longueur du heat-pipe [7].

-1.2- Analyse des produits de la collision.

Nous voulons analyser les tailles des produits chargés et neutres de la collision. La taille des fragments ionisés est mesurée par spectrométrie par temps de vol. Le montage correspondant et un exemple de spectre sont présentés ci-dessous.

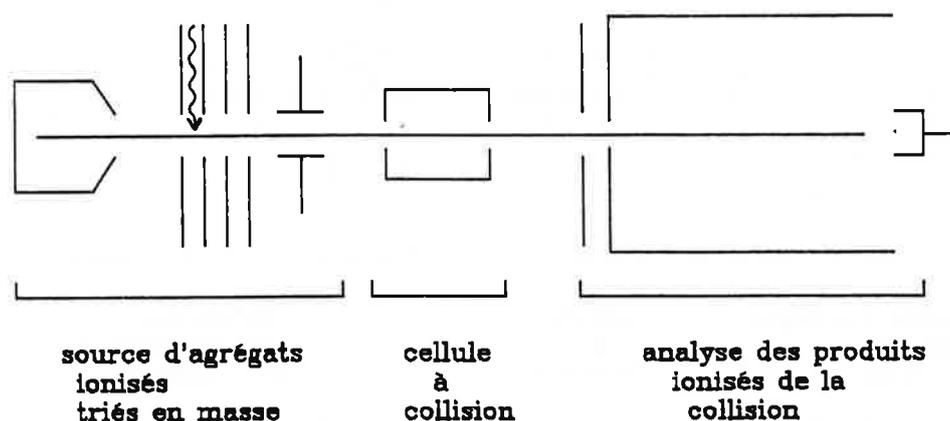


figure {III - 2} Système d'analyse des produits chargés de la collision.

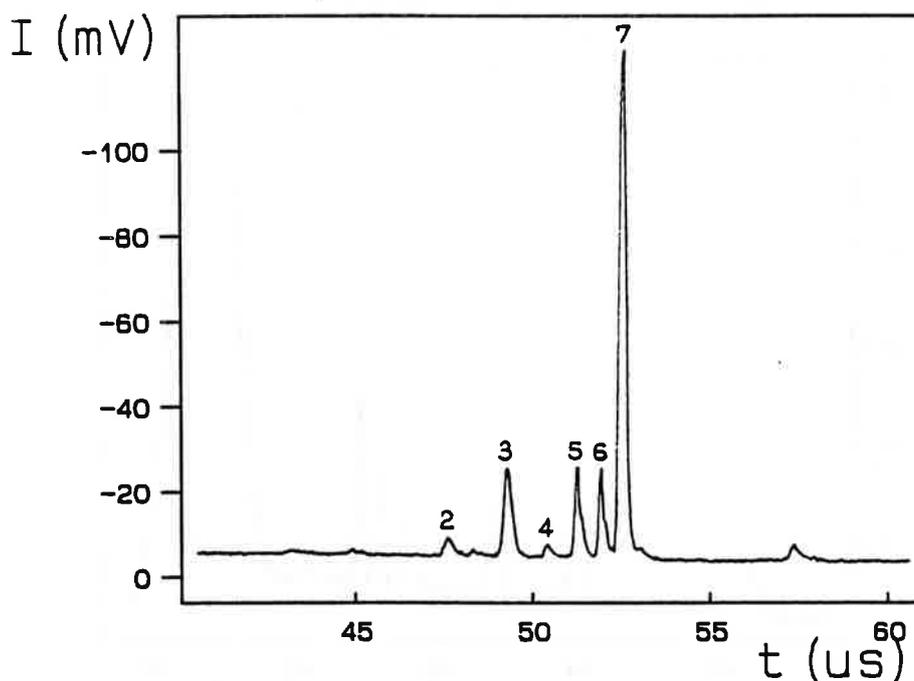


figure {III - 3} Spectre d'analyse par accélération des produits chargés de la collision entre K_7^+ et Cs.

Les fragments chargés sont accélérés au niveau de la deuxième optique électrostatique, et parviennent au détecteur d'autant plus tôt qu'ils sont légers.

Ce type d'enregistrement montre le signal correspondant aux agrégats neutres, toutes tailles confondues, et celui correspondant à chacune des tailles des agrégats ionisés. Il permet de mesurer le taux de neutralisation, défini comme la surface du pic de neutres rapportée à la surface de tous les pics.

Partie III

Les fragments neutres sont réionisés et accélérés pour être dispersés en masse dans un deuxième spectromètre par temps de vol, identique à celui utilisé en partie II. Les plus petits fragments atteignent le détecteur les premiers.

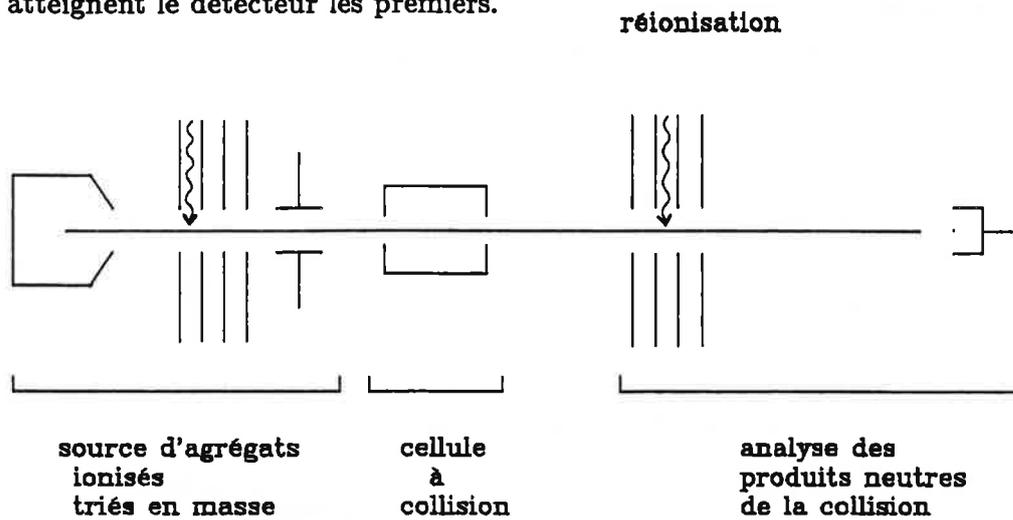


figure {III - 4} Système d'analyse des produits neutres de la collision.

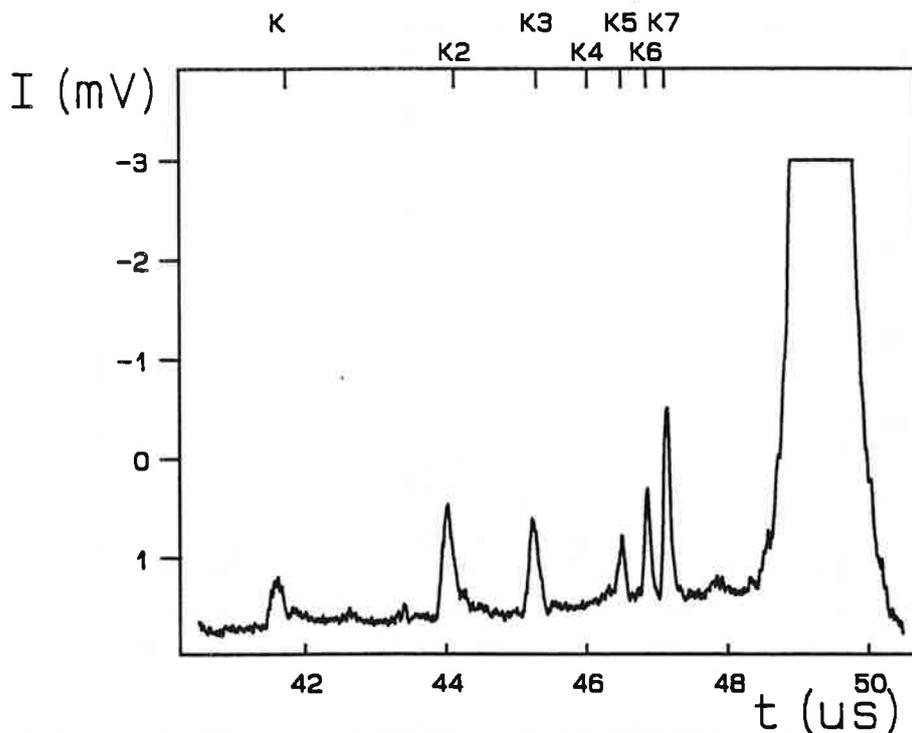


figure {III - 5} Analyse des produits neutres de la collision $K_7^+ - Cs$, par réionisation avec un photon d'énergie 3.68 eV. Le pic tronqué correspond au pic des agrégats neutres de la figure {III - 3}.

Le spectre de réionisation contient des agrégats de toutes les tailles inférieures ou égales à celle du parent. Nous montrerons au paragraphe -4- que la fragmentation du parent neutralisé est la conséquence de l'échange de charge ou de la réionisation.

Nous proposons d'autres exemples de spectres de réionisation pour différentes collisions $Na_n^+ - Cs$, en indiquant la taille des fragments lorsque la résolution de l'analyse le permet. Les densités de césium sont telles que chaque agrégat subit au plus une collision, en moyenne.

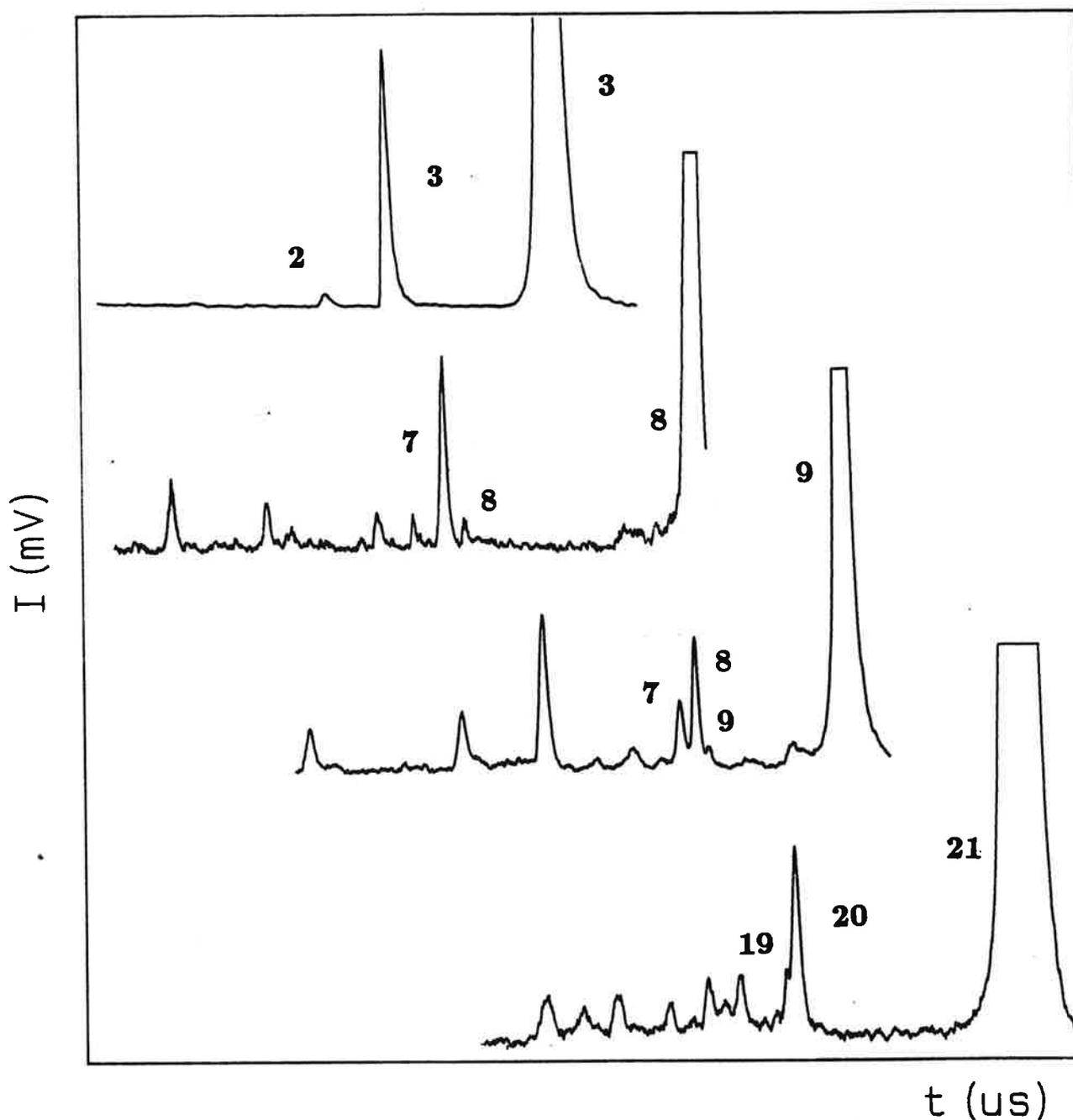


figure {III-6} Réionisation des fragments neutres de la collision $Na_n^+ - Cs$, à flux moyen ou fort pour améliorer le rapport signal sur bruit. Les fragments dont les tailles ne sont pas indiquées sont produits par photofragmentation du parent réionisé.

Dans tous les cas, la réionisation à flux très faible ne laisse plus apparaître que la perte de 1 à 3 atomes.

-2- Echange de charge et dissociation induite par collision.

L'analyse des produits neutres ou chargés de la collision a permis de mettre en évidence plusieurs cas de figure. La collision transfère de l'énergie à l'agrégat, et on observe de la dissociation du parent ionisé, induite par collision (D.I.C.). Lorsque les potentiels d'ionisation des réactants sont en quasi-résonance, comme c'est le cas pour la collision entre les agrégats de sodium ionisés et les atomes neutres de césium, peut se produire en plus la neutralisation d'une fraction des parents par échange de charge. Nous donnons maintenant trois exemples de collision entre des agrégats ionisés et des atomes neutres, pour mettre en évidence les phénomènes d'échange de charge et de dissociation induite par collision.

-2.1- Collision non résonnante.

Nous avons réalisé des collisions non résonnantes entre des agrégats de potassium ionisés et des atomes neutres de césium ou de sodium. Les potentiels d'ionisation correspondants sont présentés figure III-7.

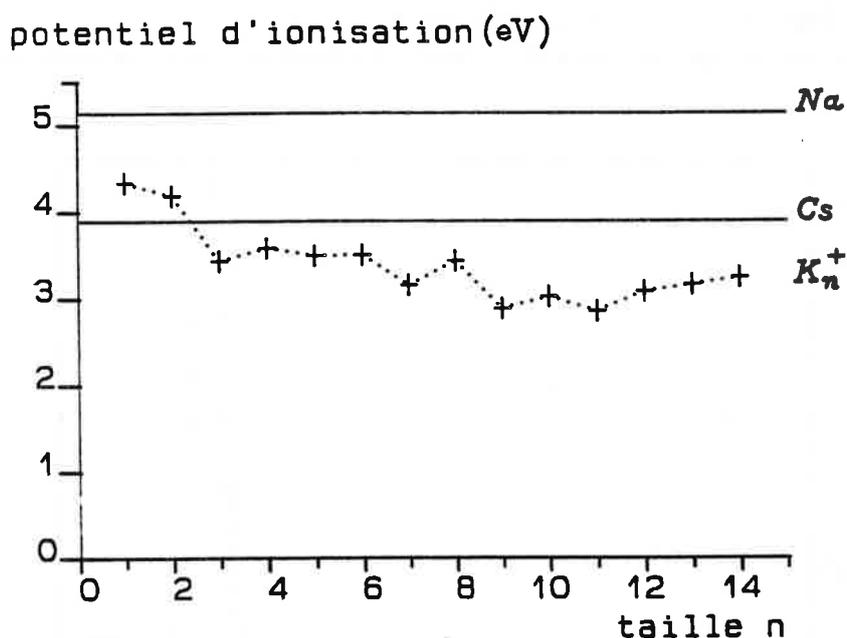
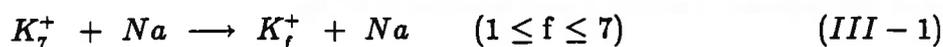


figure {III-7} Potentiels d'ionisation de K_n , de Na (5.14 eV) et de Cs (3.89 eV).

Étudions d'abord l'interaction la plus éloignée de la résonance, entre des agrégats K_n^+ et des atomes de sodium.

Le spectre représenté figure {III-7} illustre à la fois le très faible taux de neutralisation, nul dans la limite du rapport signal sur bruit, et une fragmentation importante du parent K_7^+ .



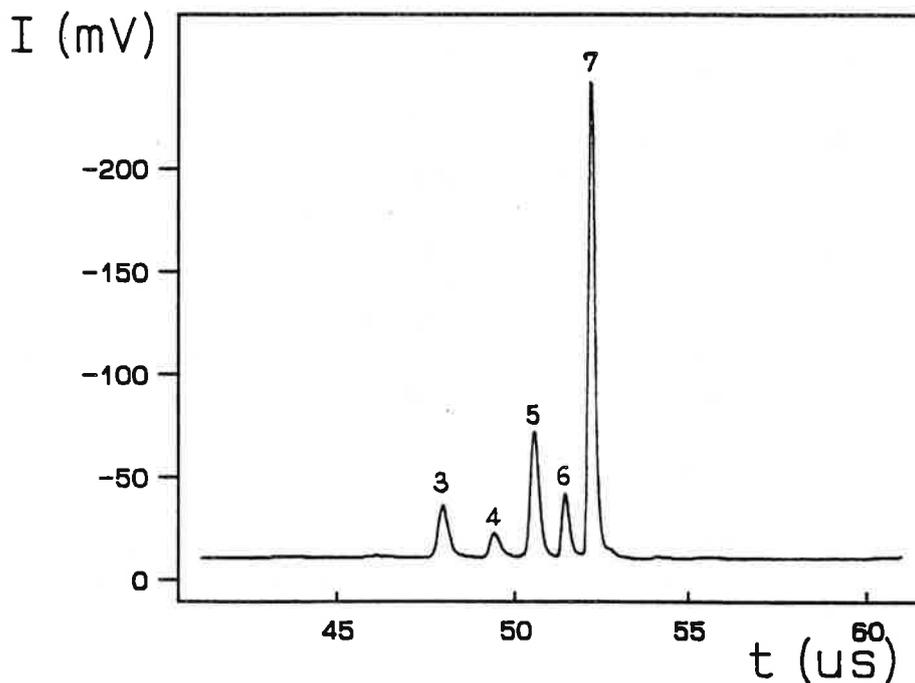


figure {III - 8} Produits ionisés de la collision $K_7^+ - Na$.
 Cette collision ne produit qu'une trace de neutres. Le taux de fragmentation vaut 95 %.

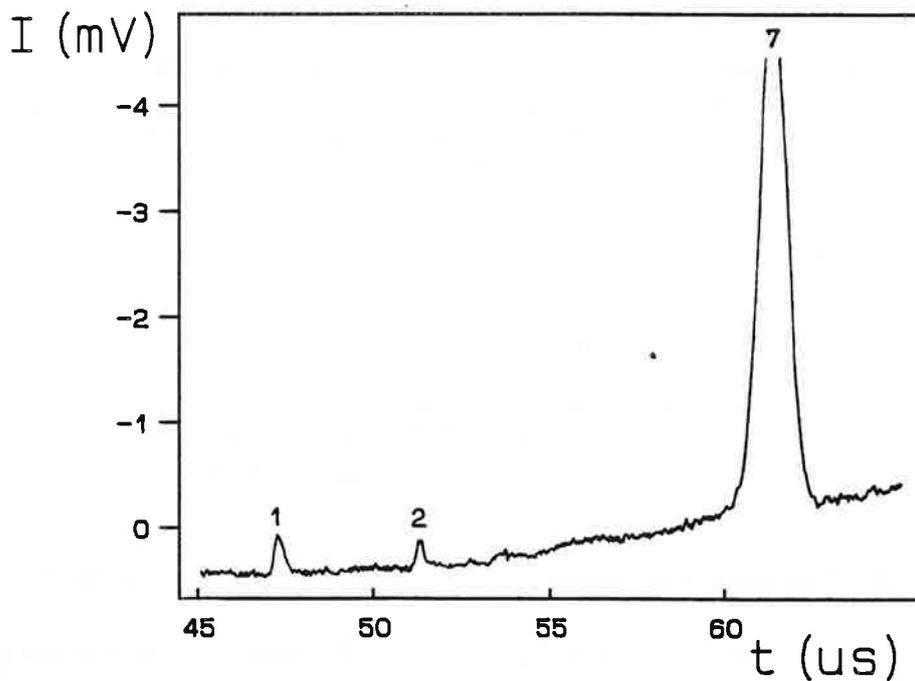


figure {III - 9} Réionisation des produits neutres de la collision $K_7^+ - Na$. Le signal observé correspond seulement aux neutres K et K_2 .

Les collisions inélastiques communiquent de l'énergie électronique à l'agrégat. Comme pour la photoexcitation, l'excitation électronique relaxe rapidement en énergie de vibration des atomes de l'agrégat, pour être ensuite dissipée par éjection de monomères ou de dimères neutres. Le mécanisme de dissipation de l'énergie interne est indépendant de la manière dont l'énergie de vibration a été introduite dans l'agrégat. Le signal observé ci-dessus est en accord avec la dissipation statistique de l'énergie interne par évaporation suivant le canal dissociatif le plus bas.

Dans ces processus de décomposition induite par collision, sur les agrégats, il importe de bien séparer l'étape d'excitation, liée à la probabilité de transformer une fraction de l'énergie cinétique de collision en énergie interne de l'agrégat, de l'étape de fragmentation dont le résultat (la taille des produits) dépend à la fois de l'énergie apportée et la durée de refroidissement laissée au parent entre l'instant de collision et celui d'analyse des fragments. Notons $\sigma_{D.I.C.}$ la section efficace associée au processus de transfert d'énergie qui induit ensuite l'évaporation. $\sigma_{D.I.C.}$ est déduit de la pente de la courbe représentant la quantité de fragments ionisés rapportée au nombre total d'agrégat restés dans l'axe du détecteur, en fonction de la densité d'atomes dans la cellule à collision (loi de Beer, cf. annexe -III.A.1-).

$$\frac{\sum I_{frag}^+}{I_{parent}^+ + \sum I_{frag}^+} = (1 - \exp - \sigma_{DIC} n_G l) \quad (III - 2)$$

où l est la longueur utile de la cellule.

La variation de σ_{DIC} avec le nombre d'atomes n de l'agrégat est indiquée figure {III - 10}.

Comparons ces résultats à ceux obtenus pour des collisions entre des agrégats de potassium K_n^+ et des atomes de césium. La figure III-7 indique que la collision entre les agrégats K_n^+ et des atomes de césium correspond à un défaut d'énergie $|PI(K_n) - PI(Cs)|$ moins important que pour la collision $K_n^+ - Na$. Le spectre d'analyse des produits ionisés de la collision entre K_7^+ et Cs, présenté figure {III - 3}, montre que se produisent simultanément de la neutralisation et de la dissociation des ions induite par collision. Le taux de neutralisation vaut 2 %, celui de fragmentation 34 %.

Le spectre de réionisation des fragments neutres de la collision, présenté figure {III - 5} indique la présence d'agrégats K_7^+ . Ils proviennent forcément de la réionisation de K_7 formés par échange de charge.

La figure suivante compare les sections efficaces de décomposition de K_n^+ induite par collision avec Cs ou avec Na. Elles sont voisines. L'augmentation avec la taille est compatible avec une section efficace sphère dure. L'alternance pair-impair est vient soit de la variation de l'interaction collisionnelle, soit de la variation de la stabilité avec la taille de l'agrégat.

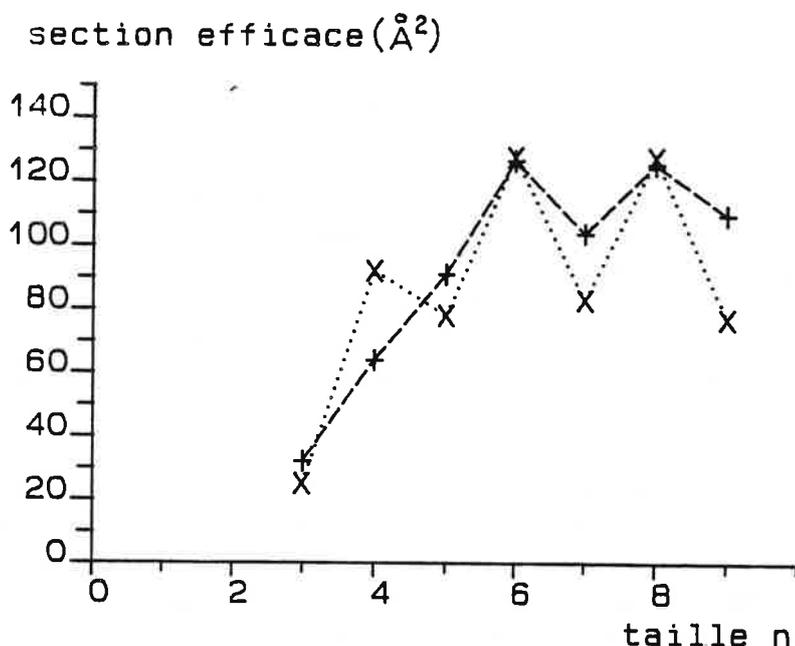


figure {III-10} Evolution de la section efficace de décomposition de K_n^+ induite par collision avec $Cs(X \cdots X)$ et $Na (+ \cdots +)$.

En conclusion, la collision entre un agrégat ionisé et un atome neutre transfère de l'énergie interne à l'agrégat, qui se refroidit alors par évaporation. La collision entre des corps dont les potentiels d'ionisation sont trop éloignés ne produit pas d'échange de charge. Une collision entre des réactants de potentiels d'ionisation plus proches produit une faible quantité d'échange de charge. Etudions maintenant ce que deviennent les processus collisionnels lorsque la collision est quasi-résonnante.

-2.2- Collision résonnante.

La figure {III-11} compare les potentiels d'ionisation des agrégats de sodium, à celui de l'atome de césium. L'interaction est quasi-résonnante.

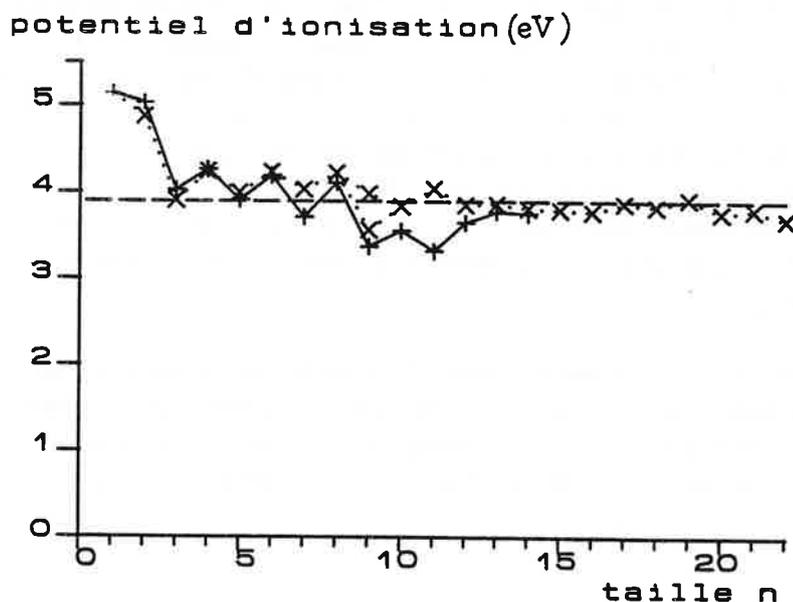


figure {III-11} Potentiels d'ionisation de Na_n^+ et de Cs . + calculs de Lindsay [8].
X mesures de Schumacher [9].

Les figures suivantes donnent l'analyse des produits de la collision $Na_7^+ - Cs..$

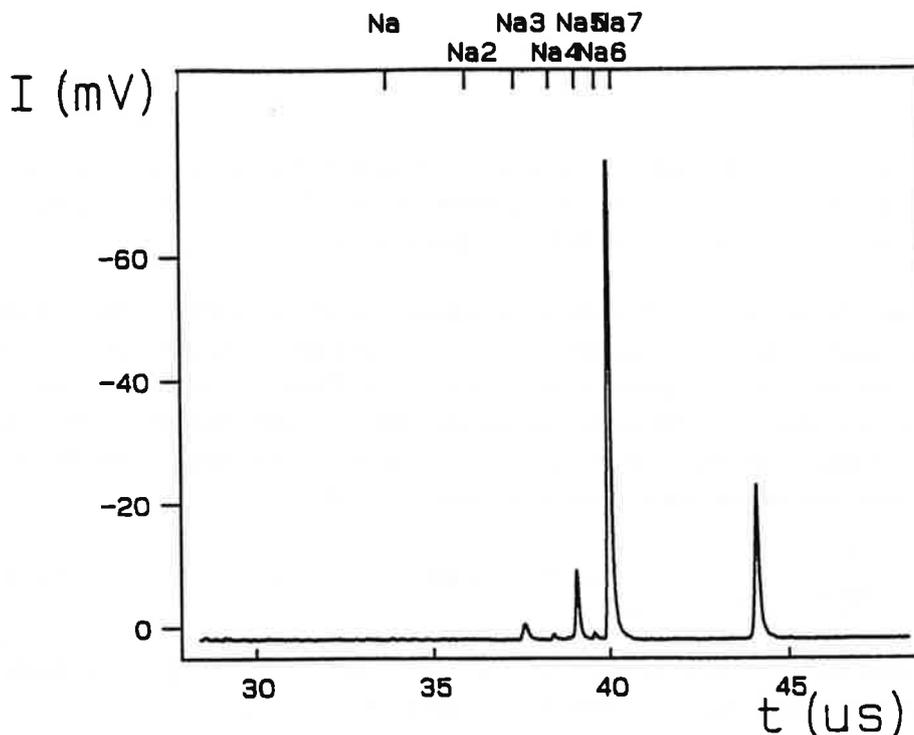


figure {III - 12} Analyse des fragments ionisés de la collision $Na_7^+ - Cs$. Les taux de neutralisation et de fragmentation valent 21 % et 12 %, respectivement, pour une densité de césium de $4 \cdot 10^{12}$ atomes/cm³.

Nous vérifions qu'il s'agit d'échange de charge et pas seulement de dissociation induite par collision, en réionisant puis en accélérant les fragments neutres. Un exemple de spectre est donné figure III-13 avec l'identification des pics en fonction du temps de vol.

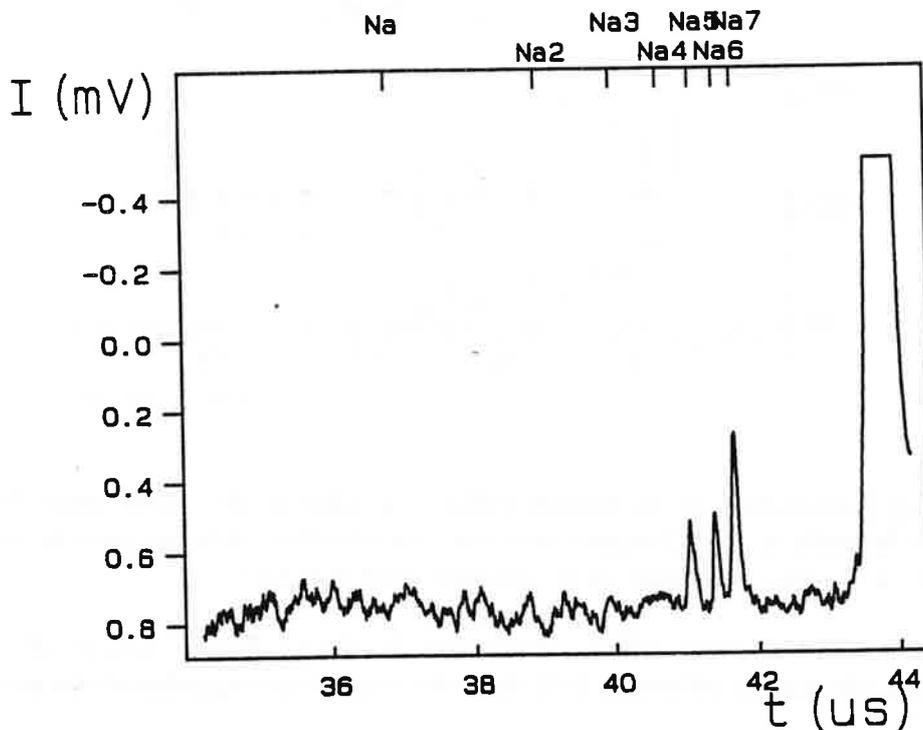


figure {III - 13} Réionisation des fragments neutres de la collision entre Na_7^+ et Cs, pour $h\nu = 4.20$ eV, dans des conditions expérimentales identiques à celles de la figure {III - 9}.

Partie III

L'agrégat Na_7^+ du spectre de réionisation ne peut pas provenir de la fragmentation d'agrégats plus gros, mais seulement de la réionisation de Na_7 contenu dans le paquet des fragments neutres de la collision. Celui ci est formé par échange de charge.

Nous avons mesuré la section efficace de ce processus pour les agrégats Na_n^+ , n de 1 à 21, en enregistrant le signal d'agrégats ionisés et le signal d'agrégats neutres pour différentes valeurs de la densités des atomes de césium dans la cellule à collision. Les densités sont telles qu'un agrégat subisse au plus une collision. La section efficace différentielle d'échange de charge dans l'axe du détecteur est déduite de la courbe représentant le taux de neutralisation en fonction de la densité atomique, en utilisant la formule III-3.

$$\frac{I_{neutres}}{I_{parent}^+ + \sum I_{frag}^+ + I_{neutres}} = (1 - \exp - \sigma_{EC} n_{Cs} l) \quad (III - 3)$$

L'évolution de σ_{EC} avec la taille de l'agrégat est illustrée figure {III - 14}. On a également reporté les résultats correspondants à l'échange de charge $K_n^+ - Cs$.

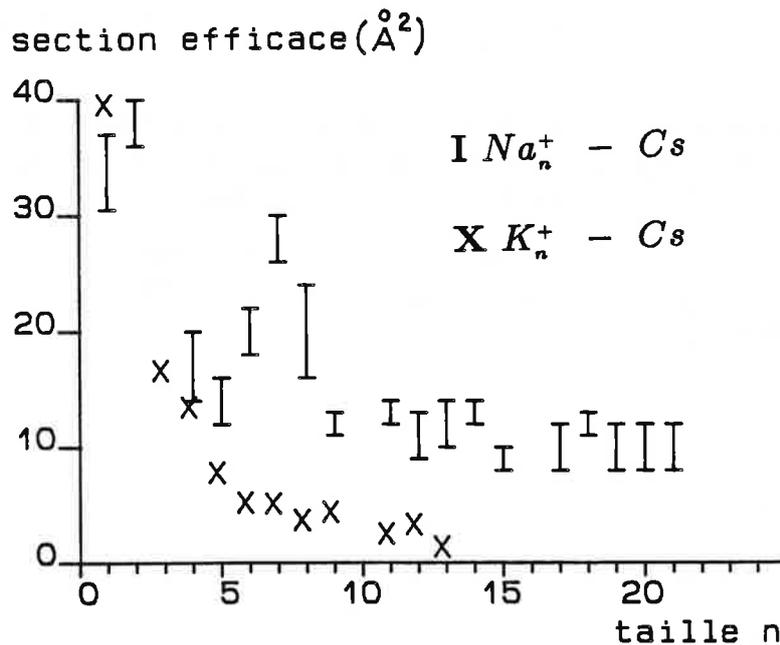


figure {III - 14} Evolution de la section efficace d'échange de charge entre Na_n^+ et Cs , en fonction de la taille n (I). Comparaison avec les résultats obtenus pour la collision $K_n^+ - Cs$ (X) [17]. L'énergie cinétique de la collision vaut 2.8 KeV.

La valeur absolue de la section efficace d'échange de charge $Na^+ - Cs$, 35 \AA^2 , est en accord avec la valeur obtenue en référence [10] dans des conditions expérimentales similaires (40 \AA^2).

Nous pouvons maintenant comparer les sections efficaces d'échange de charge et de dissociation induite par collisions pour les différents exemples proposés.

La tendance générale de l'évolution de $\sigma_{D.I.C}$ dépend peu de l'écart entre les potentiels d'ionisation des réactants, alors que l'échange de charge est d'autant plus fort que les potentiels d'ionisation sont proches.

On constate expérimentalement qu'une collision unique provoque soit la neutralisation de A_n^+ en A_n , par échange de charge suivi par l'évaporation d'au plus trois atomes, soit un transfert d'énergie à l'agrégat A_n^+ avec une fragmentation beaucoup plus importante. A titre d'exemple, la collision $Na_{21}^+ - Cs$ produits soit des fragments ionisés de 5 à 21 atomes, soit des fragments neutres qui, une fois ionisés au voisinage du seuil et à flux faible, ne donnent que des fragments de 19 à 21 atomes.

La fragmentation étant beaucoup plus faible lorsque la collision a provoqué l'échange d'une charge, il reste possible de produire des agrégats neutres triés en masse et en énergie cinétique. Nous cherchons maintenant des conditions pour lesquelles la neutralisation s'effectue avec la plus grande efficacité et le minimum de fragmentation des produits neutres. Le modèle théorique de Landau-Zener met en évidence le rôle des potentiels d'ionisation des réactants ou de l'énergie de la collision (Par. -3-). Nous interprétons ensuite l'influence de l'énergie interne des agrégats sur les processus de fragmentation (Par. -4-).

-3- Interprétation théorique de l'échange de charge.

-3.1- Modèle de Landau-Zener.

Ce modèle permet d'évaluer la section efficace d'échange de charge entre des atomes dans les cas où l'on peut faire les approximations suivantes:

- la collision peut être décrite par un croisement de deux états. Le rayon de croisement doit être suffisamment grand devant le diamètre des réactants pour que ceux-ci puissent être supposés ponctuels.

- la différence d'énergie entre les deux états est une fonction linéaire du temps.

- l'interaction entre les deux états est constante.

- il n'y a pas de couplage entre l'énergie électronique et l'énergie cinétique de la collision.

Bien que ces conditions soient rarement réunies, ce modèle prévoit l'ordre de grandeur de la section efficace. Il a été vérifié sur de nombreux résultats expérimentaux, pour des réactions d'échange de charge entre atomes.

Soit la réaction d'échange de charge:



Considérons les énergies électroniques de l'état initial, de l'état final, et de l'état intermédiaire pour lequel il existe un potentiel d'interaction entre les deux particules. Nous justifierons au paragraphe -4.2- que l'énergie interne de vibration des agrégats n'intervient pas de manière significative.

Nous prenons comme origine des énergies celle du système ($A_n + B$) à zéro Kelvin. L'énergie électronique de l'état initial ($A_n^+ + B$) est égale au potentiel d'ionisation de l'agrégat A_n , noté $PI(A_n)$. L'énergie électronique de l'état final ($A_n + B^+$) vaut $PI(B)$.

Il reste à calculer le potentiel d'interaction entre les deux particules du système quand elles sont distantes de r . A longue distance, elles peuvent être supposées ponctuelles et les charges bien localisées. le potentiel vient de l'interaction entre la charge portée par une particule, et le dipole induit par cette même charge sur l'autre particule.

Pour la voie d'entrée de la réaction, la charge de l'agrégat A_n^+ crée au niveau de l'atome B, distant de r , le champ électrique radial d'amplitude

$$E(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r^2} \quad (III - 5)$$

et le dipole induit

$$p = \alpha_B E \quad (III - 6)$$

où α_B est la polarisabilité de l'atome B.

L'énergie d'interaction entre la charge et le dipole induit vaut

$$V_e(r) = -\frac{e}{2} \frac{p}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (III - 7)$$

c'est à dire

$$V_e(r) = -\frac{e^2}{2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_B}{r^4} \quad (III - 8)$$

Partie III

Le calcul correspondant pour la voie de sortie conduit à

$$V_s(r) = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_{A_n}}{r^4} \quad (III - 9)$$

Le modèle de Landau-Zener permet de calculer la probabilité de transition de l'état initial vers l'état final s'il existe une distance internucléaire r_x pour laquelle les voies d'entrée et de sortie ont la même énergie, c'est à dire s'il existe un point de croisement entre les courbes de potentiel.

$$PI(A_n) + V_e(r_x) = PI(B) + V_s(r_x) \quad (III - 10)$$

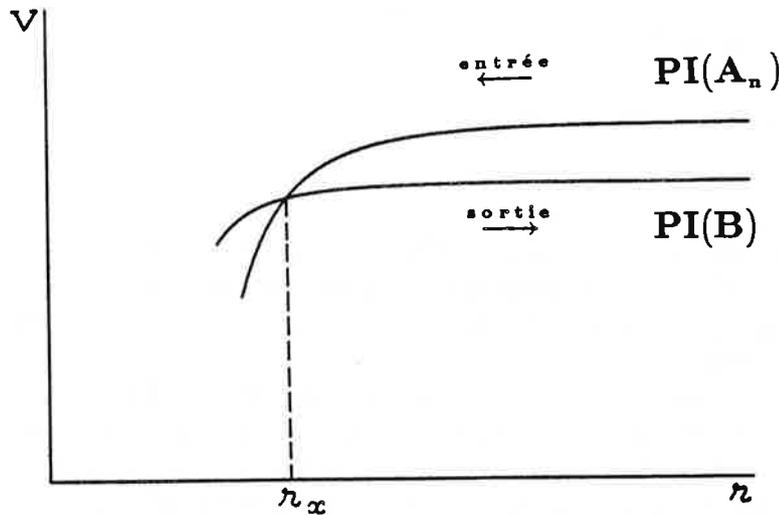


figure {III - 15}. Représentation des courbes de potentiel pour les voies d'entrée et de sortie de la collision entre un agrégat ionisé et un atome.

La probabilité de transition au point de croisement des deux courbes est donnée par la règle d'or de Fermi:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \chi_{A_n}^* V \chi_B r^2 dr \right|^2 \quad (III - 11)$$

où χ_{A_n} et χ_B sont les fonctions d'ondes du mouvement radial des particules. En les développant, il vient [11,12]

$$w = \exp - \Gamma \quad (III - 12)$$

avec

$$\Gamma = \frac{2\pi H_{12}^2}{\hbar v |F_2 - F_1|} \quad (III - 13)$$

où l'on a

H_{12} : énergie d'interaction entre les deux particules, au point de croisement des courbes de potentiel non perturbées, égale à l'élément de matrice de l'opérateur d'interaction, pris entre l'état initial et l'état final.

$F_2 - F_1$: différence des pentes des courbes de potentiel au point de croisement.
 v : vitesse radiale relative des particules.

w est la probabilité de transition pour chaque passage au point de croisement. Le système passe par ce point lorsque les particules se rapprochent puis lorsqu'elles s'éloignent. La sommation des amplitudes de probabilité de transition pour les différents passages conduit à la probabilité de transition totale

$$P_{transition} = 2 w (1 - w) \quad (III - 14)$$

Nous allons préciser les différents termes de la formule III-18. Les expressions III-13 et III-14 des énergies d'interaction entraînent que

$$F_2 - F_1 = - \frac{e^2}{2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_B - \alpha_{A_n}}{r^5} \quad (III - 15)$$

le point de croisement est défini d'après l'équation III-10.

$$r_x^4 = \frac{e^2}{2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_B - \alpha_{A_n}}{PI(A_n) - PI(B)} \quad (III - 16)$$

L'énergie d'interaction H_{12} au point de croisement est donné par Olson, Smith et Bauer [13], en définissant les grandeurs réduites

$$r_x^* = \frac{\sqrt{PI(A_n)} + \sqrt{PI(B)}}{\sqrt{2}} r_x \quad (III - 17)$$

$$H_{12}^* = \frac{H_{12}}{\sqrt{PI(A_n)}\sqrt{PI(B)}} \quad (III - 18)$$

L'élément de matrice réduit est relié au rayon de croisement réduit par la formule semi-empirique

$$H_{12}^* = 1.0 r_x^* \exp(-0.86 r_x^*) \quad (III - 19)$$

les grandeurs étant mesurées en unités atomiques (a_0 , eV, ..). Cette formule correspond aux données expérimentales sur les atomes avec au pire un facteur trois, dans 83% des cas.

Ces expressions permettent de calculer numériquement Γ , la probabilité de transition w , la probabilité totale de transition $P_{transition}$, et enfin la section efficace de collision en intégrant la probabilité de transition pour toutes les valeurs possibles du paramètre d'impact b de la collision.

$$\sigma = \int_0^\infty P_{transition} 2\pi b db \quad (III - 20)$$

Partie III

Il reste à comparer les sections efficaces d'échange de charge calculées avec ce modèle à celles mesurées expérimentalement.

-3.2- Application aux agrégats.

Nous allons discuter la validité de l'application de la formule de Landau-Zener aux agrégats, et comparer ses prévisions d'une part à la valeur mesurée expérimentalement pour la section efficace d'échange de charge entre les agrégats de sodium ionisés et les atomes de césium, de l'autre à la forme de la variation de cette section efficace avec la vitesse de collision.

-3.2.1- Section efficace d'échange de charge.

Les valeurs des potentiels d'ionisation et des polarisabilités des agrégats de sodium sont tirées des références [9] et [14]. Nous avons tracé les courbes de potentiel de la réaction pour les différentes tailles d'agrégats et il apparaît les trois cas suivants.

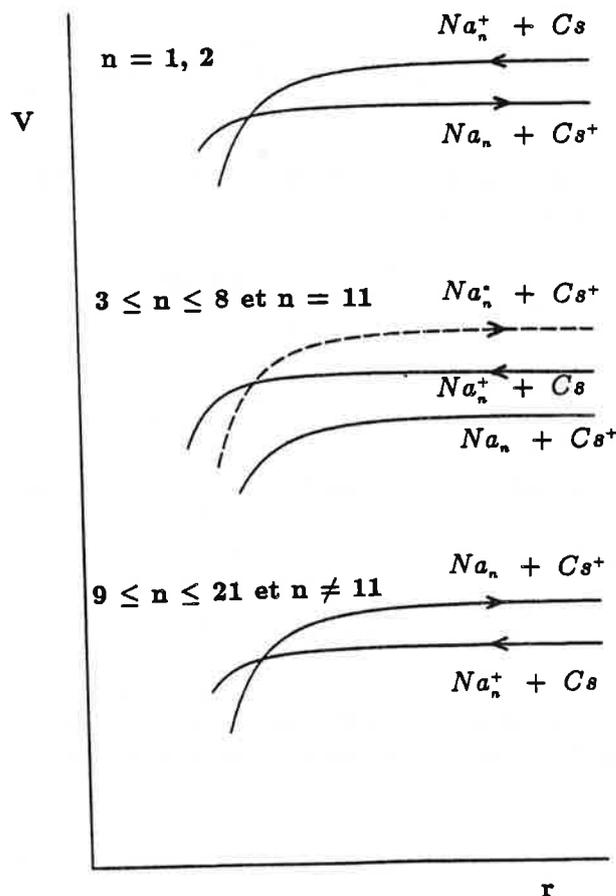


figure {III - 16} Forme du potentiel d'interaction pour différentes valeurs de n .

La réaction d'échange de charge entre Na_n^+ et Cs est exothermique pour $n = 1, 2$, endothermique pour n de 9 à 21. Il n'existe un point de croisement des niveaux d'énergies,

pour n de 3 à 8 et $n = 11$, que si la voie de sortie fait intervenir un niveau électronique excité de Na_n .

Nous pouvons comparer les valeurs expérimentales aux calculs lorsqu'il existe un point de croisement pour les réactants dans leur niveau fondamental, donc pour n de 9 à 21 ($n \neq 11$).

L'énergie cinétique de collision est grande devant le potentiel d'interaction, et nous supposons dans un premier temps que l'agrégat n'est pas dévié de sa trajectoire rectiligne quand il passe au voisinage de l'atome. L'échange de charge peut donc se produire seulement pour les collisions de paramètre d'impact $b < r_x$, et l'équation III-25 devient

$$\sigma = \int_0^{r_x} P_{transition} 2\pi b db \quad (III - 21)$$

La probabilité de transition fait intervenir uniquement les propriétés des courbes de potentiel au point de croisement. Elle ne dépend pas de b . La valeur de Γ est petite devant 1 et $P_{transition} = 2\Gamma$. L'intégration donne

$$\sigma = 2\pi \Gamma r_x^2 \quad (III - 22)$$

L'application numérique est détaillée en annexe -III.A.2-. Les résultats sont présentés ci-dessous, et comparés aux valeurs expérimentales.

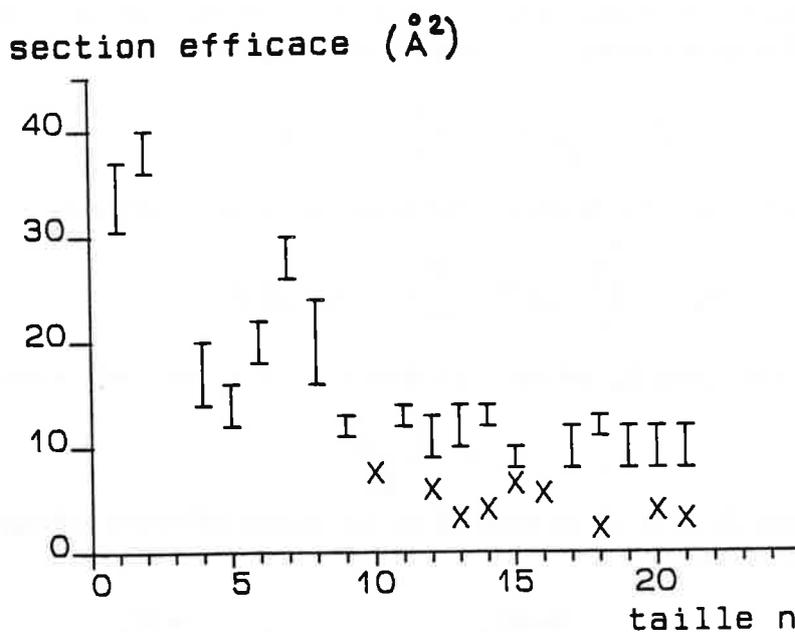


figure {III - 17} Sections efficaces d'échange de charges calculées pour les collisions $Na_n^+ - Cs$, avec n de 10 à 21, et comparées aux valeurs mesurées expérimentalement. Le décalage entre la théorie et l'expérience correspond à celui obtenu pour des collisions d'échange de charge entre atomes.

Partie III

La valeur absolue de la section efficace d'échange de charge prévue par la théorie est correcte. Le modèle de Landau-Zener est cependant trop simple pour décrire précisément l'échange de charge agrégat métallique-atome, à cause en particulier des problèmes suivants :

- le rayon de croisement est au mieux égal à trois fois le rayon de l'agrégat ($\simeq 2 n^{\frac{1}{2}}$). Les potentiels d'interaction, établis pour des charges supposées ponctuelles sont très approchés. Il faudrait faire intervenir des interactions d'ordre supérieur (dipole induit-dipole induit, etc.) qui deviennent dominantes à courte distance, et pouvoir décrire correctement la délocalisation des charges dans l'agrégat.

- l'expérience montre que la réaction d'échange de charge se produit même lorsqu'elle est endo-énergétique. L'énergie manquante peut venir uniquement d'un couplage avec l'énergie cinétique de translation des particules dans le référentiel du centre de masse, couplage supposé nul dans les hypothèses de base du modèle.

-3.2.2- Influence de l'énergie de collision.

L'efficacité de l'échange de charge varie avec l'énergie cinétique de la collision. Nous cherchons maintenant à optimiser ce paramètre, en utilisant la théorie de Landau-Zener et en tenant compte de la déviation de la trajectoire de l'agrégat au voisinage de l'atome [12].

L'énergie E de l'ion dans le repère du centre de masse s'écrit

$$E = \frac{1}{2}\mu v^2 + \frac{l^2}{2\mu r^2} + V_e(r) \quad (III - 23)$$

où v est la vitesse radiale, μ la masse réduite du système, r la distance inter-atomique et l le moment cinétique. La conservation du moment cinétique permet d'écrire

$$E = \frac{1}{2}\mu v^2 + E \frac{b^2}{r^2} + V_e(r) \quad (III - 24)$$

cette expression permet de déduire la vitesse radiale au point de croisement:

$$v_x = \left\{ \frac{2}{\mu} [E(1 - \frac{b^2}{r_x^2}) - V_e(r_x)] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (III - 25)$$

Le paramètre d'impact maximal b_m est celui qui donnera une vitesse radiale nulle au point de croisement.

$$b_m = r_x \left[1 - \frac{V_e(r_x)}{E} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (III - 26)$$

On reporte les équations III-25 et III-26 dans III-20. La section efficace d'échange de charge s'exprime alors sous la forme

$$\sigma = 4\pi r_x^2 \left(1 - \frac{V_e(r_x)}{E} \right) \left[Q_3 \left(\frac{2\pi H_{12}^2}{\hbar |F_2 - F_1|} \frac{1}{\left\{ \frac{2}{\mu} [E - V(r_x)] \right\}^{\frac{1}{2}}} \right) - Q_3 \left(\frac{2\pi H_{12}^2}{\hbar v |F_2 - F_1|} \frac{1}{\left\{ \frac{2}{\mu} [E - V(r_x)] \right\}^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \quad (III - 27)$$

avec

$$Q_3(x) = \int_0^\infty e^{-xt} t^{-3} dt \quad (III - 28)$$

Lorsque l'énergie de la collision E est grande devant le potentiel d'interaction au point de croisement, l'équation III-32 se simplifie en

$$\sigma = 4\pi r_x^2 [Q_3(\Gamma) - Q_3(2\Gamma)] \quad (III - 29)$$

où le terme v apparaissant dans Γ est la vitesse relative des fragments à l'infini, dans le référentiel du centre de masse, $v = \sqrt{\frac{2E}{\mu}}$.

La variation de la section efficace d'échange de charge en fonction de l'énergie de collision se calcule numériquement. Elle est représentée ci-dessous pour la collision $K_8^+ - Cs$, et comparée aux valeurs expérimentales de σ pour des énergies de collision de 1.2, 1.8, 2.8 et 5 KeV.

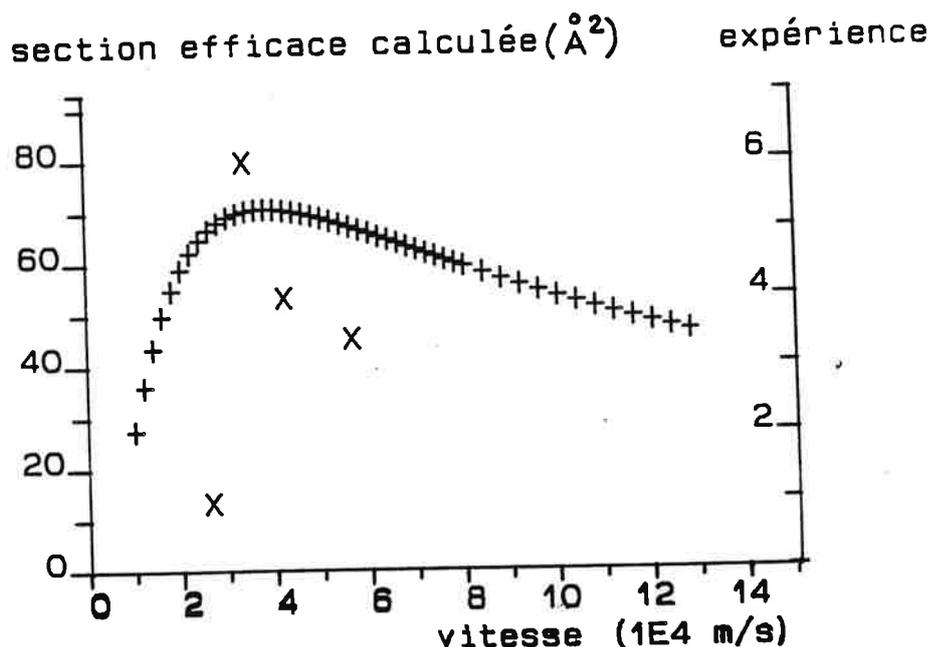


figure {III - 18} Comparaison de la variation théorique de la section efficace d'échange de charge en fonction de l'énergie de collision, avec les résultats expérimentaux.

Les valeurs absolues des sections efficaces calculées et mesurées diffèrent d'un facteur 10. Par contre, la position du maximum d'efficacité est correcte. Pour l'échange de charge $K_n^+ - Cs$, les calculs indiquent que les rayons de croisement r_x sont à peine deux fois supérieurs aux rayons des agrégats. Il est normal que la valeur absolue des sections efficaces calculées correspondent moins bien à l'expérience que pour les collisions $Na_n^+ - Cs$.

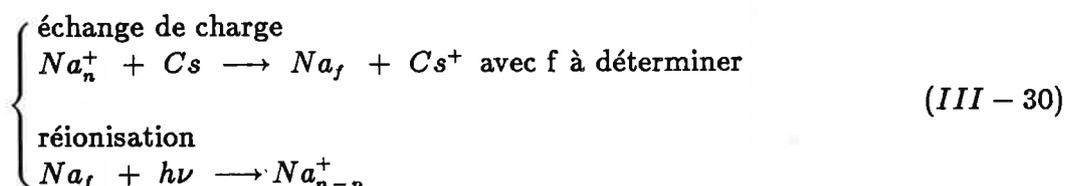
-4- Fragmentation des agrégats lors de l'échange de charge ou de la réionisation.

Nous avons montré au paragraphe -III.2- qu'une collision résonnante unique produit soit de l'échange de charge avec peu de fragmentation du neutre, soit un transfert d'énergie qui induit une fragmentation importante de l'agrégat ionisé. Nous ne nous intéressons plus maintenant qu'à la fragmentation du neutre qui suit l'échange de charge.

-4.1- Présentation qualitative de l'origine de la fragmentation.

Les fragments observés dans le spectre de réionisation ont été produits entre l'instant de la collision et celui d'analyse des produits de la réionisation par spectrométrie par temps de vol. La dissipation de l'énergie interne initialement présente dans l'agrégat n'explique pas une fragmentation aussi importante: elle est nécessairement la conséquence d'un apport d'énergie, possible au moment de la collision ou lors de la réionisation. Nous allons détailler ces deux possibilités. Pour simplifier les spectres, nous travaillons à densité de césium suffisamment faible pour que chaque agrégat subisse au plus une seule collision, et avec un faisceau laser de réionisation à flux suffisamment faible pour éviter la photofragmentation.

La difficulté reste cependant d'identifier, parmi les fragments ionisés du spectre de réionisation, ceux qui proviennent de la fragmentation des agrégats neutres, juste après l'échange de charge, ce ceux qui sont produits par fragmentation de l'ion, à la suite de l'ionisation. Le but est de connaître la taille des agrégats neutres obtenus par échange de charge, et de savoir dans quelle mesure l'évaluation de ces tailles par réionisation vient perturber leur distribution.



Nous avons observé expérimentalement que p est compris entre 0 et 3 pour une intensité du laser de réionisation suffisamment faible.

Nous allons interpréter l'origine de la fragmentation partir des spectres de réionisation des fragments neutres des collisions $Na_5^+ - Cs$ et $Na_7^+ - Cs$.

collision $Na_5^+ - Cs$

Nous présentons d'abord les spectres de réionisation des produits de la collision $Na_5^+ - Cs$, réalisés avec des photons d'énergie $h\nu_1 = 4.20$ eV et $h\nu_2 = 4.38$ eV. Le diagramme suivant représente ces énergies par rapport aux potentiels d'ionisation des agrégats Na_f , f de 1 à 5, susceptibles d'être présents dans les produits neutres de la collision.

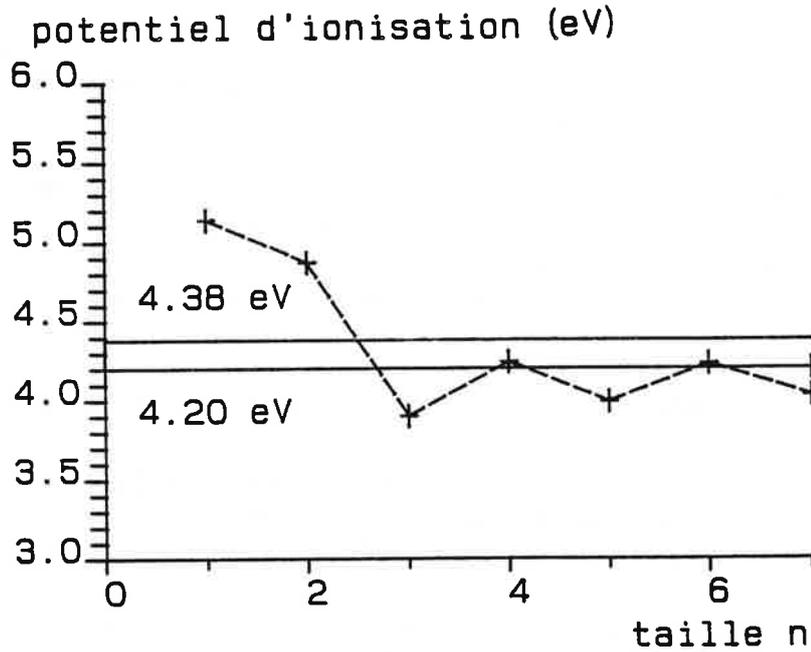


figure {III - 19} Comparaison des énergies utilisées pour réioniser les fragments neutres de la collision $Na_5^+ - Cs$, et des potentiels d'ionisation des agrégats Na_f , $f \leq 5$.

$h\nu_1 = 4.20$ eV est assez énergétique pour ioniser les fragments Na_3 et Na_5 .
 $h\nu_2 = 4.38$ eV peut ioniser également Na_4 .

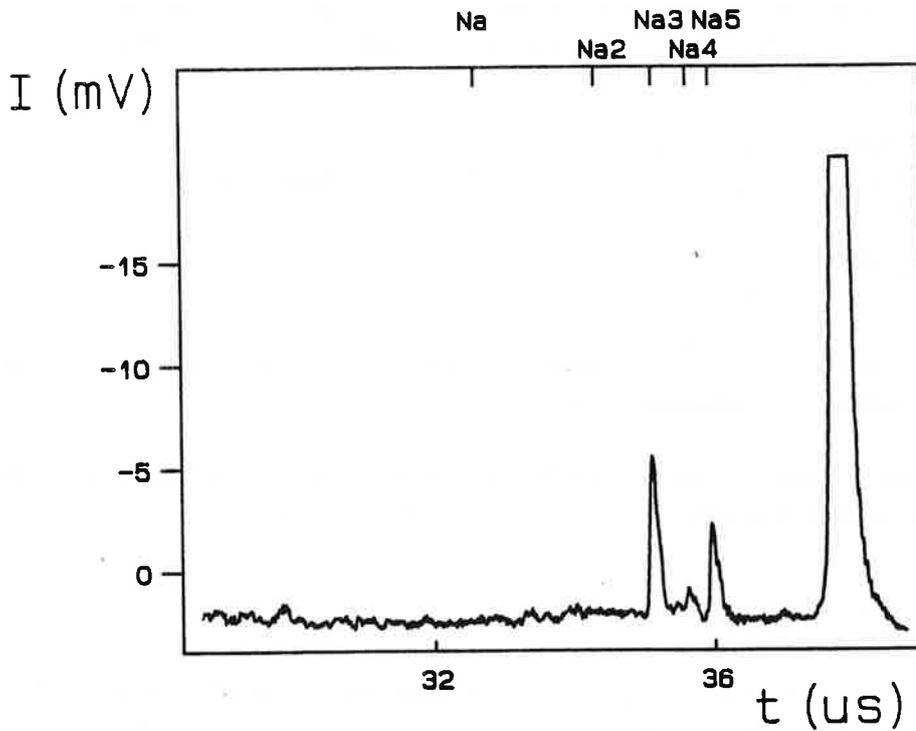


figure {III - 20} Réionisation des fragments neutres de la collision $Na_5^+ - Cs$, pour $h\nu = 4.20$ eV [9].

Nous comparons ce spectre à celui obtenu pour une énergie de photons égale à 4.38 eV, supérieure au potentiel d'ionisation de Na_4 .

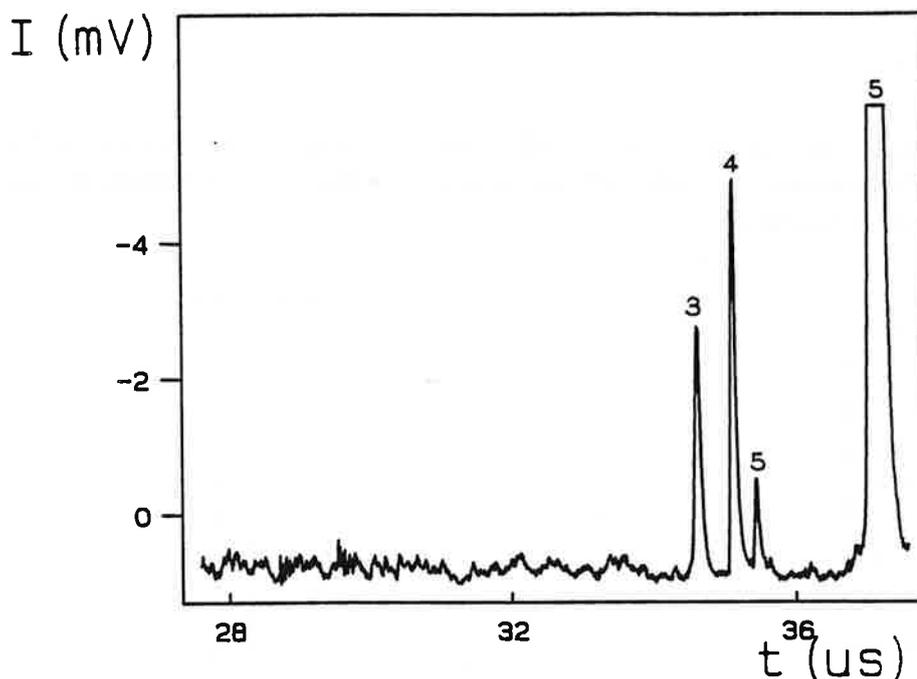


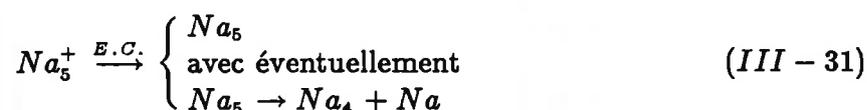
figure {III - 21} Réionisation des fragments neutres de Na_5 , pour $h\nu = 4.98$ eV. Il apparait un fragment Na_4^+ qui ne peut venir que de l'ionisation de Na_4 neutres contenus dans le paquet des fragments neutres de la collision.

Nous interprétons l'origine des pics du spectre de réionisation.

Les agrégats Na_3^+ peuvent être formés soit par ionisation directe d'agrégats neutres Na_3 existant dans les produits de la collision, soit par évaporation de Na_5^+ ou Na_4^+ .

Les agrégats Na_4^+ ne peuvent pas être formés à partir de l'évaporation de Na_5^+ puisque celui-ci évapore un dimère neutre. L'intensité relative de Na_4^+ augmente fortement lorsque l'énergie, au voisinage du potentiel d'ionisation de Na_4 pour le spectre {III - 21}, devient nettement supérieure sur le spectre de la figure {III - 22}. Ceci indique l'existence d'agrégats Na_4 dans le paquet des fragments neutres de la collision.

L'absence de Na^+ dans le spectre d'analyse des produits chargés de la collision confirme que ces Na_4 sont produits par évaporation d'un monomère à partir de Na_5 et non par une dissociation de Na_5^+ en Na_4 et Na^+ . L'échange de charge peut donc être suivi par la fragmentation de l'agrégat neutralisé :



Le spectre {III - 21} indique que la fragmentation du neutre conduit à la perte d'au plus deux atomes, dans ces conditions.

Partie III

collision $Na_7^+ - Cs$

Les spectres suivants correspondent à des photons d'énergie $h\nu = 4.14$ eV et $h\nu = 4.66$ eV, avec une faible puissance du laser d'ionisation pour éviter les problèmes de multi-absorption et de photofragmentation.

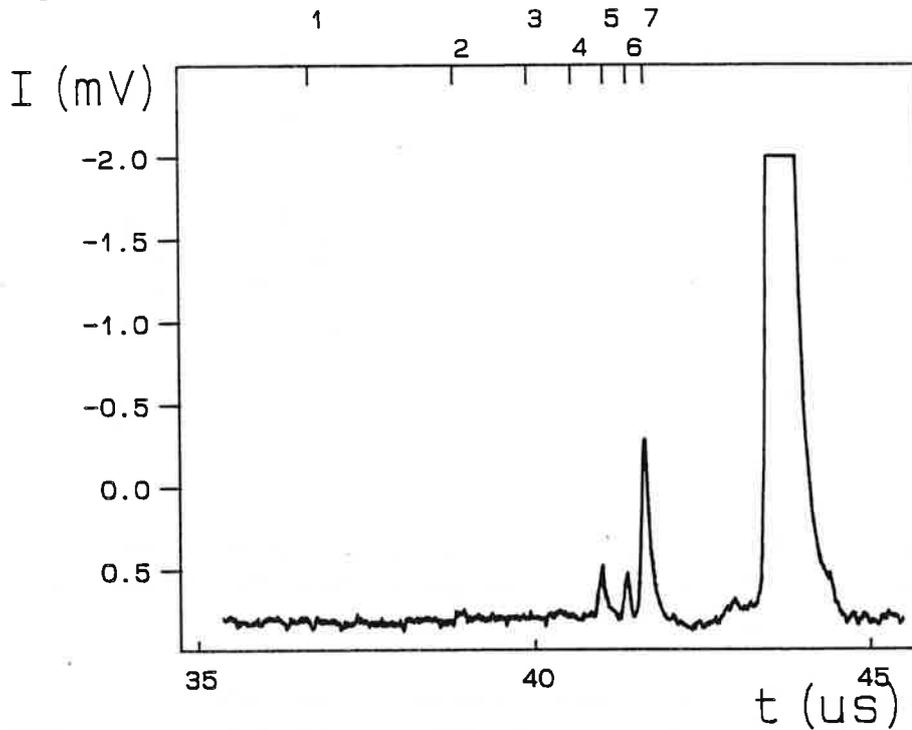


figure {III - 22} Réionisation à faible flux des fragments neutres de la collision $Na_7 - Cs$. $h\nu = 4.14$ eV.

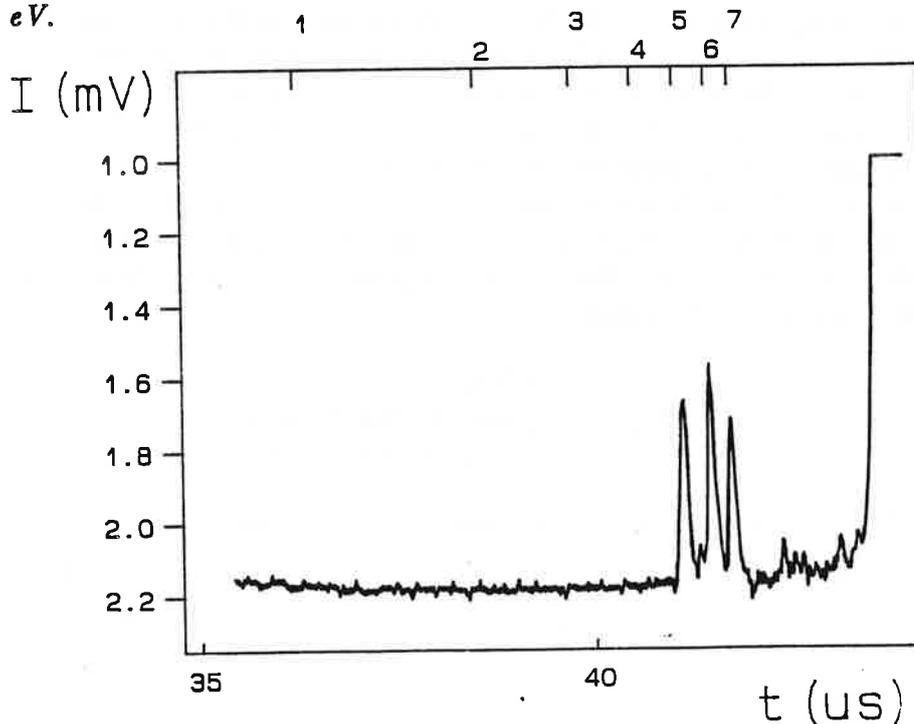


figure {III - 23} Réionisation des fragments neutres de la collision $Na_7^+ - Cs$ par des

photons d'énergie 4.66 eV. Les intensités relatives des agrégats sont modifiées, par rapport à l'exemple précédent.

Sur la figure {III - 22} apparaît un faible signal d'agrégats Na_6^+ , bien que l'énergie du photon soit légèrement inférieure au potentiel d'ionisation correspondant (4.24 eV). On peut attribuer ceci soit à l'incertitude sur la mesure du potentiel d'ionisation, soit à une influence de la température de l'agrégat sur son énergie d'ionisation. Nous indiquerons au paragraphe -4.3- que la deuxième hypothèse est la moins probable.

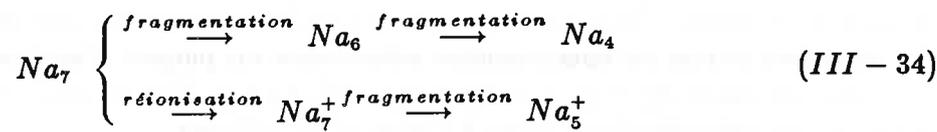
La variation du spectre de réionisation avec l'énergie du photon absorbé peut avoir deux origines :

- la section efficace d'ionisation dépend de la taille de l'agrégat et de l'énergie du photon. La forme de sa variation a été mesurée en référence [13]. Au voisinage du seuil, elle est linéaire pour les agrégats K_{2p+1} et quadratique pour les agrégats K_{2p} . On admet qu'il en est de même pour les agrégats de sodium.

- l'absorption du photon peut laisser à l'ion un excès d'énergie interne qui est ensuite dissipé par évaporation.

Interprétons l'origine des agrégats Na_6^+ et Na_5^+ de ces spectres. Na_6^+ , ne pouvant pas être formé par fragmentation de Na_7^+ , proviennent de l'ionisation directe de neutres Na_6 formés par évaporation de Na_7 à la suite de l'échange de charge. Rappelons que l'évaporation se produit selon le canal d'énergie de dissociation la plus basse, c'est à dire par éjection d'un monomère pour Na_7 et d'un dimère neutre pour Na_7^+ .

Une étape d'évaporation supplémentaire à partir du neutre Na_6 produirait l'évaporation d'un dimère pour donner Na_4 . Il n'existe donc pas d'agrégats Na_5 neutres dans le paquet des produits neutres de la collision $Na_7^+ - Cs$, et les agrégats Na_5^+ observés ont été formés par fragmentation, à la suite de l'ionisation.

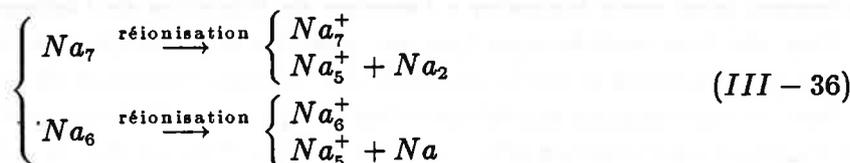


Récapitulons les deux résultats précédents. L'analyse des spectres de réionisation des produits neutres des collisions $Na_6^+ - Cs$ et $Na_7^+ - Cs$ permet d'aboutir aux conclusions :

- l'échange de charge peut être suivi d'une fragmentation du neutre.



- la réionisation peut être suivie de la fragmentation de l'agrégat ionisé.



Partie III

Il apparait que les agrégats Na_6^+ peuvent provenir à la fois de la fragmentation de Na_6^+ et de celle de Na_7^+ . Nous montrerons en utilisant le bilan d'énergie de la collision et les propriétés dynamiques de l'évaporation qu'ils sont formés uniquement par évaporation de Na_6^+ .

-4.2- Echange de charge et fragmentation: interprétation quantitative.

L'étude de la section efficace de photoabsorption (partie -II-) a montré qu'une excitation électronique relaxe très rapidement en énergie vibrationnelle de l'agrégat. Cela reste vrai quel que soit le mode d'excitation, et en particulier pour une excitation collisionnelle. L'énergie de vibration est répartie sur tous les modes, et la probabilité de la localiser puis de transformer cette chaleur en énergie électronique est extrêmement faible. Par exemple, il n'a jamais été observé d'ionisation spontanée d'un agrégat, bien que l'énergie interne des gros agrégats à quelques centaines de Kelvin soit largement supérieure à leur potentiel d'ionisation. On considère que le transfert d'énergie électronique en énergie de vibration est irréversible. Nous utilisons la conséquence suivante: toute l'énergie contenue dans les mouvements de vibration des atomes de l'ion, avant la collision, reste présente dans l'agrégat neutralisé.

On observe la fragmentation du parent si l'énergie interne est suffisante pour que l'évaporation se produise avant l'instant d'analyse en masse des agrégats. Nous allons utiliser les notions acquises dans les parties -I- et -II- sur l'énergétique et la dynamique de l'évaporation, pour prévoir une éventuelle fragmentation des agrégats neutralisés par échange de charge, et calculer la taille des fragments obtenus.

Pour cela, évaluons l'énergie interne contenue dans l'agrégat avant et après la collision.

La première partie du spectromètre sélectionne un paquet d'agrégats Na_n^+ , d'énergie interne comprise entre $E_n^{maz}(t_1)$ et $E_n^{maz}(t_1)$ (Cf -I.4.1-). Ces agrégats ionisés refroidissent par évaporation unimoléculaire jusqu'à l'instant de collision.

Un agrégat Na_n^+ initialement ionisé et accéléré par la haute tension V_0 atteint la cellule à collision après un temps de refroidissement t_c .

$$t_c = 2 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{n}{V_0}} \text{ s.} \quad (III - 37)$$

Comme nous l'avons indiqué, cette l'énergie de vibration de l'agrégat ionisé se retrouve intégralement dans l'agrégat neutralisé. Lorsque l'échange de charge est exothermique ($PI(Na_n) > PI(Cs)$), l'excès d'énergie $PI(Na_n) - PI(Cs)$ est communiqué au cortège électronique de l'agrégat, par l'intermédiaire de l'électron échangé. Cet excès d'énergie relaxe rapidement pour venir s'ajouter à l'énergie de vibration de l'agrégat.

Une réaction endoénergétique est possible si l'énergie manquante est apportée au système par transfert d'une fraction de de l'énergie cinétique de collision.

Nous avons constaté expérimentalement qu'une collision transfère beaucoup plus d'énergie à l'agrégat en l'absence d'échange de charge. Notons ΔE la valeur moyenne de l'énergie

cinétique de collision transférée en énergie interne de l'agrégat, lors de la collision qui échange la charge.

Les agrégats sont neutralisés lors de la traversée de la cellule à collision, puis analysés en masse au niveau du deuxième spectromètre par temps de vol qu'ils atteignent après un temps t_r . Les agrégats neutres produits avec suffisamment d'énergie interne ont le temps d'évaporer un atome avant le temps d'analyse t_r .

$$t_r = 10^{-4} \sqrt{\frac{n}{V_0}} \text{ s.} \quad (\text{III} - 38)$$

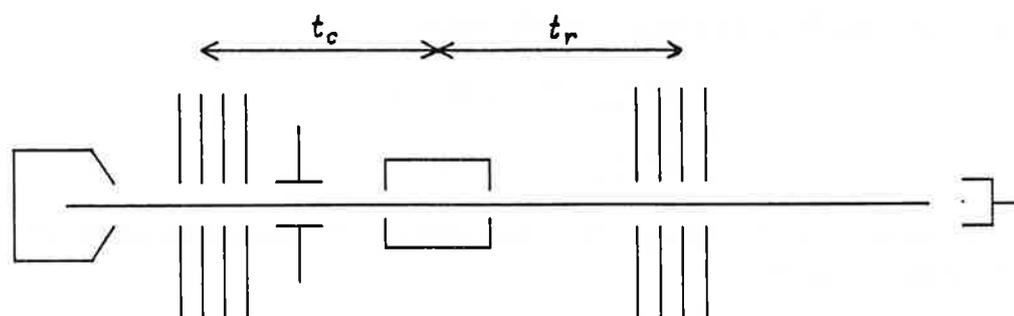


figure {III - 24} Temps de refroidissement des ions avant l'échange de charge (t_c), et des neutres avant leur analyse par réionisation (t_r).

Nous allons détailler l'exemple de la réionisation des produits neutres de la collision $Na_7^+ - Cs$, en évaluant la distribution des énergies internes possibles pour les agrégat Na_7^+ et Na_7 avant et après l'échange de charge.

Les agrégats Na_7^+ sont sélectionnés en masse à l'instant t_1 . Leur énergie interne répartie uniformément entre $E_{7 \text{ ion}}^{min}(t_1)$ et $E_{7 \text{ ion}}^{max}(t_1)$. Les valeurs de ces limites sont calculées en inversant numériquement la formule de Weisskopf (Cf -I.A.4-), la plus adaptée pour les petits agrégats. On obtient $E_{7 \text{ ion}}^{min} = E_{7 \text{ ion}}^{min}(t_1) = 0.22 \text{ eV}$.

Les plus chauds des agrégats sélectionnés s'évaporent avant l'instant de la collision, t_c . L'énergie interne de ceux qui n'ont pas évaporé à cet instant est bornée supérieurement par $E_{7 \text{ ion}}^{max}(t_c) = 1.05 \text{ eV}$.

Un agrégats Na_7^+ échange une charge avec un atome de césium. L'énergie de vibration qui existait dans l'ion reste dans le neutre.

L'excès d'énergie $PI(Na_7) - PI(Cs) = 4.03 - 3.89 = 0.14 \text{ eV}$ vient s'ajouter à l'énergie de vibration du neutre. Il s'y ajoute l'énergie moyenne ΔE transférée par le mécanisme qui produit la dissociation induite par collision. Les énergies internes des neutres juste après l'échange de charge sont uniformément réparties entre

$$\begin{cases} E_{7 \text{ neutre}}^{min} = E_{7 \text{ ion}}^{min}(t_1) + PI(Na_7) - PI(Cs) + \Delta E \\ \text{et} \\ E_{7 \text{ neutre}}^{max} = E_{7 \text{ ion}}^{max}(t_c) + PI(Na_7) - PI(Cs) + \Delta E \end{cases} \quad (\text{III} - 39)$$

Toutes ces valeurs sont reportées sur le diagramme {III - 25}.

Partie III

Les agrégats neutres Na_7 ainsi formés disposent du temps t_r pour se refroidir par évaporation, avant d'atteindre le système d'analyse en masse par réionisation. Ceux dont l'énergie interne est supérieure à $E_{7 \text{ neutre}}^{max}(t_r)$, calculée par la formule de Weisskopf en utilisant l'énergie de dissociation du neutre, évaporent selon la réaction $Na_7 \rightarrow Na_6 + Na$ avant le point de réionisation. Ecrivons le bilan d'énergie correspondant:

Les agrégats neutres d'énergie comprise entre

$$\begin{cases} E_{7 \text{ neutre}}^{max}(t_r) \\ \text{et} \\ E_{7 \text{ neutre}}^{max} \end{cases} \quad (III - 40)$$

produisent des fragments Na_6 d'énergie comprise entre

$$\begin{cases} E_{7 \text{ neutre}}^{max}(t_r) - D_7 - \epsilon \\ \text{et} \\ E_{7 \text{ neutre}}^{max} - D_7 - \epsilon \end{cases} \quad (III - 41)$$

L'énergie de dissociation D_7 de l'agrégat Na_7 vaut 0.66 eV. On néglige l'énergie cinétique ϵ emportée par l'atome évaporé.

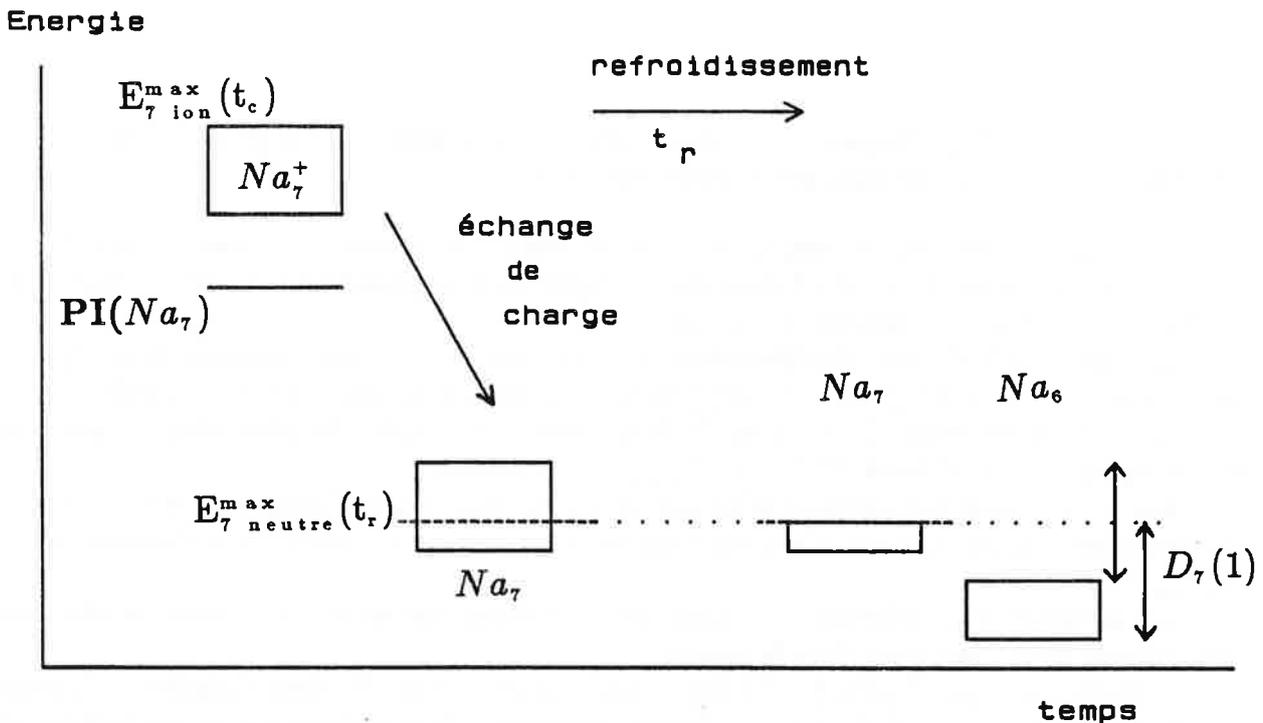


figure {III - 25} Interprétation graphique de la fragmentation après échange de charge $Na_7^+ + Cs \rightarrow Na_7 + Cs^+$. Cette réaction est exothermique. L'énergie interne contenue dans l'ion au moment de la collision reste dans l'agrégat neutralisé. Il vient s'y ajouter l'excès d'énergie $PI(Na_7) - PI(Cs)$ de la réaction, et une fraction ΔE de l'énergie cinétique de collision. Les agrégats dont l'énergie interne est supérieure à $E_{7 \text{ neutre}}^{max}(t_r)$ ont le temps d'évaporer avant l'instant d'observation t_r . Il se produit la fragmentation de l'agrégat neutre suivant la voie de dissociation d'énergie la plus basse, à savoir ici par évaporation d'un monomère neutre.

Ce type de diagramme énergétique permet quelques conclusions plus générales.

- les agrégats de nombre impair d'atomes ont une énergie de liaison plus élevée sous leur forme ionisée que sous leur forme neutre, en conséquences des effets d'appariement des électrons. Les temps de refroidissement t_c et t_r (refroidissement de l'ion avant la collision, et refroidissement du neutre entre sa formation et son analyse) sont du même ordre de grandeur. L'énergie interne contenue dans Na_{2p+1}^+ avant la collision est donc supérieure à celle que peut contenir le neutre correspondant jusqu'au point d'analyse. La neutralisation d'un agrégat de nombre impair d'atomes entraîne nécessairement sa fragmentation avant l'instant d'observation, même si ΔE est nul.

- la fragmentation d'un neutre se produit suivant le canal de dissociation le plus bas. Les agrégats Na_{2p} peuvent donc évaporer un monomère ou un dimère, suivant la valeur de p .

Nous venons de montrer le rôle de l'énergie interne d'un agrégat sur sa fragmentation consécutive sa neutralisation par échange de charge. Nous allons faire le même travail pour la fragmentation qui suit la réionisation.

-4.3- Réionisation et fragmentation.

Les spectres {III - 22} et {III - 23} montrent que le spectre de réionisation dépend de l'énergie du photon. Nous allons établir le bilan d'énergie interne des agrégats au cours de l'ionisation.

- l'agrégat absorbe un photon d'énergie supérieure à son potentiel d'ionisation.
- un électron est éjecté. Il dissipe une quantité d'énergie électronique égale à la somme du potentiel d'ionisation et de l'énergie cinétique qu'il emporte.
- l'énergie de vibration qui existait dans le neutre avant l'absorption du photon reste intégralement dans l'ion.
- l'excitation électronique restante relaxe en énergie de vibration, pour venir s'ajouter à celle déjà contenue dans l'agrégat. Nous avons montré que le temps caractéristique de ce transfert est de l'ordre de 10^{-14} s pour les petits agrégats de sodium ($n \approx 10$).
- l'excès d'énergie de vibration de l'agrégat est dissipé par évaporation unimoléculaire, entre l'instant d'absorption du photon et celui d'analyse en taille des fragments par spectrométrie temps de vol (temps t_3 défini en partie -II-).

Reprenons l'interprétation quantitative du spectre de réionisation des produits neutres de la collision $Na_7^+ - Cs$. Nous avons montré que les agrégats Na_6^+ viennent de l'ionisation de neutres Na_6 , et que les Na_5^+ sont produits par fragmentation de Na_6^+ ou de Na_7^+ .

Nous allons calculer les valeurs possibles des énergies internes des agrégats Na_7^+ et Na_6^+ réionisés, afin de déterminer l'origine de la fragmentation en Na_5^+ .

Partie III

Nous avons indiqué que le paquet des produits neutres de la collision contient des agrégats Na_6 et Na_7 . L'énergie interne des Na_7 est limitée par le temps d'évaporation t_r , elle est comprise entre les valeurs

$$\begin{cases} E_{7 \text{ neutre}}^{min} = E_{7 \text{ ion}}^{min}(t_1) + PI(Na_7) - PI(Cs) + \Delta E \\ \text{et} \\ E_{7 \text{ neutre}}^{max}(t_r) \end{cases} \quad (III - 42)$$

avec $E_{7 \text{ neutre}}^{max}(t_r) = 0.79 \text{ eV}$.

L'ionisation laisse cette énergie interne du neutre dans l'ion. Il s'y ajoute éventuellement une fraction de l'excès d'énergie d'ionisation $h\nu - PI(Na_7)$, celle qui n'est pas emportée sous forme d'énergie cinétique du photoélectron.

Les agrégats sont dispersés en masse après un temps de refroidissement t_3 , temps de vol entre le point d'ionisation et le point d'accélération effective (Cf partie -II.2-). Les agrégats Na_7^+ réionisés, dont l'énergie interne est supérieure à $E_{7 \text{ ion}}^{max}(t_3)$ évaporent un dimère neutre avant l'instant t_3 . On calcule $E_{7 \text{ ion}}^{max}(t_3) = 1.14 \text{ eV}$.

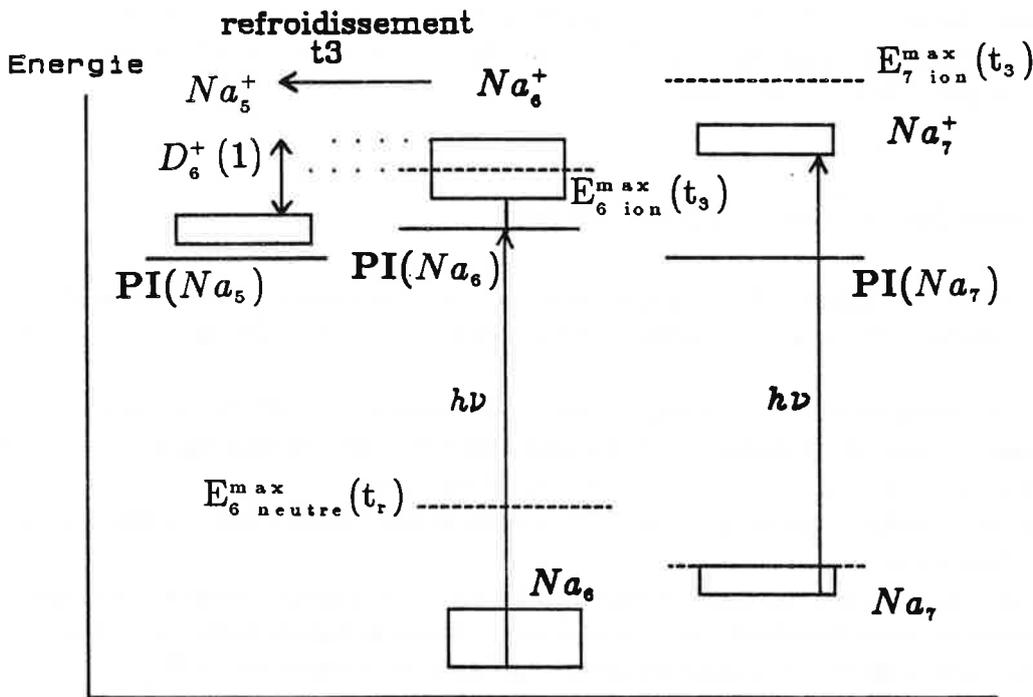


figure {III - 26} Energie interne des agrégats Na_6 et Na_7 juste avant et juste après la réionisation.

On constate que les plus chauds de agrégats Na_7 neutres, d'énergie limitée par évaporation à moins de 0.79 eV, ne contiennent pas assez d'énergie pour que l'ion s'évapore avant t_3 , et ceci même si tout l'excès d'énergie d'ionisation $h\nu - PI(Na_7) = 4.14 - 4.03$ lui était communiqué.

On en déduit que les agrégats Na_5^+ du spectre de réionisation proviennent uniquement de l'évaporation de Na_6^+ . Le taux de fragmentation, défini par $\frac{I(Na_5^+)}{I(Na_5^+) + I(Na_6^+)}$, dépend

de la valeur de l'énergie interne maximale disponible dans Na_6 au moment de l'ionisation, et donc de ΔE . Nous allons l'utiliser pour estimer cette grandeur.

Sa valeur relevée sur les figures $\{III - 13\}$, $\{III - 22\}$ et $\{III - 23\}$ varie entre 45 et 55 %, d'une manière non significative au regard de la reproductibilité des enregistrements. On en déduit que la fraction de l'excès d'énergie $h\nu - PI(Na_6)$ laissée à l'agrégat après l'ionisation n'est pas significative; la presque totalité a été emportée sous forme d'énergie cinétique du photoélectron.

La valeur du taux de fragmentation de Na_6^+ en Na_5^+ permet d'évaluer approximativement celle de ΔE en utilisant la relation :

$$T(h\nu) = \frac{I(Na_5^+)}{I(Na_5^+) + I(Na_6^+)} = \frac{E_{6\ ion}^{max} - E_{6\ ion}^{max}(t_3)}{E_{6\ ion}^{max} - E_{6\ ion}^{min}} \quad (III - 43)$$

avec $E_{6\ ion}^{max} \simeq E_{6\ neutre}^{max}$ et $E_{6\ ion}^{min} \simeq E_{6\ neutre}^{min}$. En utilisant les les valeurs données en formule III-41 et $E_{6\ ion}^{max}(t_3) = 0.63$ eV, on obtient $\Delta E \simeq 0.3$ eV. Il apparait que le transfert d'énergie cinétique de collision en énergie interne de l'agrégat reste beaucoup plus faible lorsque la collision unique a produit l'échange de charge. On en déduit que le paramètre d'impact est plus grand pour les collisions provoquant l'échange de charge que pour celles induisant la dissociation de l'ion.

Le graphique $\{III - 25\}$ et la valeur de ΔE permettent enfin de calculer les fractions respectives de Na_6 et de Na_7 dans les produits neutres de la collision, en fonction des temps caractéristiques d'observation du montage expérimental. Les agrégats Na_6 provenant de l'évaporation des agrégats Na_7 formés avec une énergie interne supérieure à $E_{7\ neutre}^{max}(t_r)$, leur fraction est égale au taux de fragmentation de Na_7 en Na_6 :

$$\frac{I(Na_6)}{I(Na_6) + I(Na_7)} = \frac{E_{7\ neutre}^{max} - E_{7\ neutre}^{max}(t_r)}{E_{7\ neutre}^{max} - E_{7\ neutre}^{min}} \quad (III - 44)$$

$E_{7\ neutre}^{max}$ et $E_{7\ neutre}^{min}$ sont donnés par la relation (III-39). Les produits neutres de la collision entre des agrégats Na_7^+ et des atomes de césium sont à 84 % des Na_6 et à 14 % des Na_7 . L'évolution temporelle de ces proportions est donnée par celle de $E_{7\ neutre}^{max}(t)$. L'étude de la fragmentation permet d'évaluer ces grandeurs relatives en s'affranchissant des variations des sections efficaces d'ionisation avec la taille de l'agrégat et l'énergie du photon.

L'utilisation de diagrammes énergétiques du type de celui présenté figure $\{III - 26\}$ permet de tirer les conclusions suivantes concernant l'ionisation d'un agrégat :

- l'énergie interne contenue dans l'agrégat neutre au moment de l'ionisation est transférée à l'ion. L'excès d'énergie du photon $h\nu - PI$ est dissipé principalement sous forme d'énergie cinétique de l'électron.

Partie III

- l'énergie interne que peuvent contenir les neutres ou les ions se détermine en fonction du temps de refroidissement entre leur formation et leur analyse. Le calcul de ces énergies indique que les agrégats Na_{2p} peuvent contenir plus d'énergie interne au moment t_1 de l'ionisation que les ions Na_{2p}^+ au t_3 de l'analyse en masse. Puisque l'énergie de vibration du neutre est quasi intégralement transférée à l'ion, l'ionisation provoque la fragmentation de ceux dont l'énergie interne se trouve parmi les valeurs supérieures de la distribution des énergies internes possibles.

Cette partie a montré dans quelle limite la réionisation perturbe la distribution des tailles des agrégats neutres. L'ionisation d'un agrégat neutre de nombre pair d'atome peut entraîner son évaporation, mais l'évaluation de l'énergie interne des agrégats permet de le prévoir quantitativement. La fragmentation qui suit l'ionisation est également utilisable pour sonder l'énergie interne des agrégats et connaître l'énergie échangée entre un agrégat et l'extérieur.

-5- Une source d'agrégats neutres triés en masse.

La partie III de ce travail a montré la réalisation d'une source d'agrégats neutres triés en masse et en énergie cinétique. La fragmentation est interprétée quantitativement, qu'elle ait lieu la suite de l'échange de charge ou après la réionisation. Nous n'avons observé que la perte de un ou deux fragments, ce qui permet de produire des agrégats neutres triés en masse de manière presque parfaite. La connaissance de l'énergétique et de la dynamique des processus d'évaporation permet de calculer les quantités relatives des différents fragments neutres. Connaisant leur température et leurs énergies de liaison, il est possible de prévoir l'évolution spontanée de leur taille par évaporation unimoléculaire.

L'optimisation de la section efficace d'échange de charge impose de travailler avec des neutres d'énergie comprise entre 1 et 5 keV. L'énergie optimale dépend de la masse.

La réionisation permet l'analyse des masses de agrégats neutres, dans les cas où il est possible de déterminer si la fragmentation s'est produite à la suite de l'échange de charge ou de la réionisation.

La réalisation de cette source va permettre en particulier de mesurer les potentiels d'ionisation des agrégats en maîtrisant les problèmes de fragmentation.

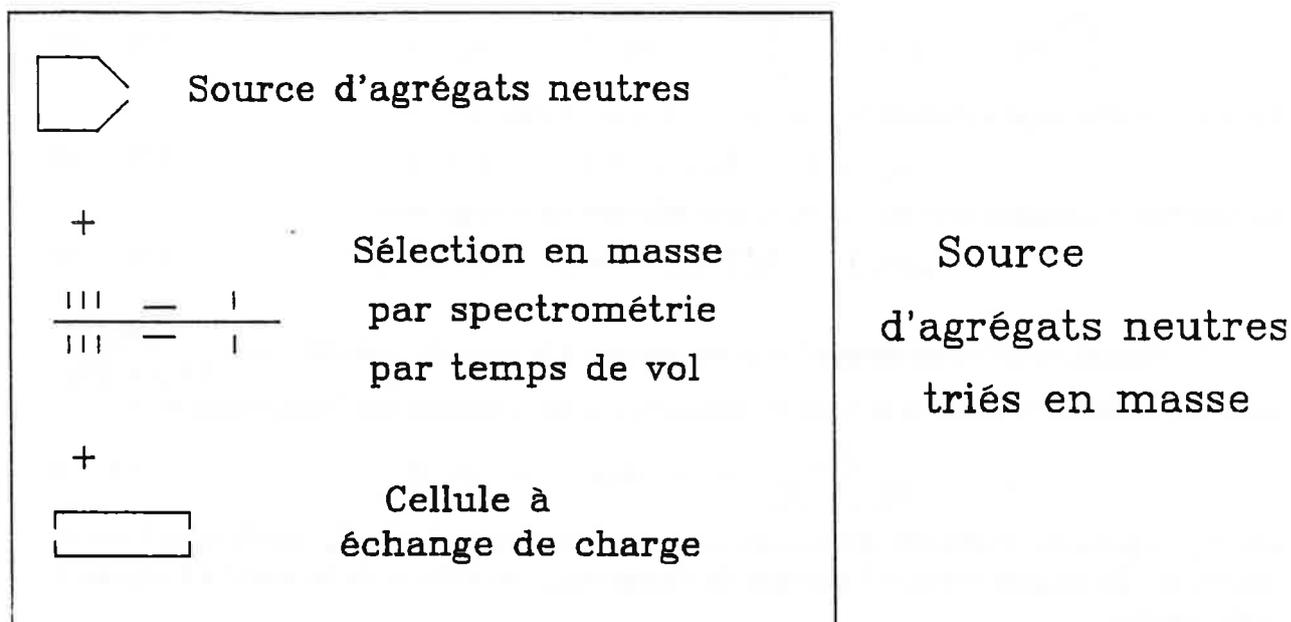


figure {III - 27} Source d'agrégats neutres triée en masse, en énergie cinétique, et d'énergie interne connue.

Annexe -III.A.1- Mesure des sections efficaces d'échange de charge et de dissociation induite par collision.

Soit la réaction



Les collisions entraînent la diffusion d'une fraction importante des agrégats hors du jet. Le détecteur ne voit que ceux qui sont restés dans l'axe du spectromètre. Les sections efficaces que nous allons définir sont des sections efficaces différentielles pour une diffusion vers l'avant. Notons σ_{EC} la section efficace d'échange de charge, pour les agrégats restés dans l'axe du détecteur.

La variation du nombre d'agrégats X_n^+ s'écrit

$$\frac{dX_n^+}{dt} = -\sigma_{EC} n_Y v X_n^+ \quad (III - 46)$$

où n_Y est la densité d'atomes Y au point considéré, v est la vitesse relative des réactifs.

L'équation III-46 intégrée devient

$$X_n^+(t_s - t_e) = X_n^+(t_e) \exp - \int_{t_e}^{t_s} \sigma_{EC} n_Y v dt \quad (III - 47)$$

en notant t_e et t_s les instants d'entrée et de sortie de la cellule, aux points x_0 et x_1 tels que $x_1 - x_0 = l$. On a l'égalité

$$\int_{t_0}^{t_1} \sigma_{EC} n_Y v dt = \int_{x_0}^{x_1} \sigma_{EC} n_Y dx = \sigma_{EC} n_Y l \quad (III - 48)$$

Le nombre d'agrégats chargés à la sortie de la cellule s'écrit:

$$X_n^+(n_Y) = X_n^+(x_0) \exp - \sigma_{EC} n_Y l \quad (III - 49)$$

Le nombre d'agrégats neutres produits par échange de charge vaut:

$$X_n(n_Y) = X_n^+(x_0) (1 - \exp - \sigma_{EC} n_Y l) \quad (III - 50)$$

On obtient expérimentalement σ_{EC} en mesurant le taux de neutralisation $\frac{[X_n]}{[X_n] + [X_n^+]}$ pour différentes valeurs de la densité d'atomes n_Y , et en l'ajustant par l'expression analytique

$$\frac{[X_n]}{[X_n] + [X_n^+]} = (1 - \exp - \sigma_{EC} n_Y l) \quad (III - 3)$$

où $[X_n]$ représente l'intensité du signal correspondant aux agrégats X_n restés dans l'axe du détecteur. La section efficace d'échange de charge σ_{EC} est déduite de la pente à l'origine de cette courbe.

Cette expression est valable pour des densités d'atomes suffisamment faible pour que chaque agrégat subisse au plus une collision, en moyenne. Toutes les mesures sont faites dans ces conditions.

La section efficace de dissociation induite par collision est mesurée de la même manière, en représentant simplement le nombre d'agrégats ionisés ayant subi de la fragmentation, rapporté au nombre total d'agrégats restés dans l'axe du détecteur.

$$\frac{[X_f^+]}{[X_n] + [X_n^+] + [X_f^+]} = (1 - \exp - \sigma_{DIC} n_Y l) \quad (III - 7)$$

Annexe -III.2- Application numérique des calculs de section efficace d'échange de charge.

Nous présentons ici le tableau récapitulant les valeurs numériques utilisées dans les calculs des sections efficaces d'échange de charge par la collision $Na_n^+ - Cs$.

Potentiers d'ionisation de l'atome de césium: 3.89 eV

$$\text{Polarisabilités: } \frac{\alpha_{Cs}}{4\pi\epsilon_0} = 57 a_0^3 \quad \frac{\alpha_{Na}}{4\pi\epsilon_0} = 24 a_0^3$$

avec $a_0 = 0.511 \cdot 10^{-10}$ m.

La polarisabilité de Na_n est déduite de celle de Na à partir des valeurs des polarisabilités par atomes données en référence [14]. Les potentiels d'ionisation sont tirés de la référence [9].

n	(a)	(b)	(c)	(d)
10	3.84	0.814	11.1	7.6
12	3.85	0.782	11.1	6.0
13	3.86	0.742	11.7	3.3
14	3.81	0.748	11.3	4.1
15	3.79	0.733	10.8	6.5
16	3.77	0.760	10.8	5.6
17	3.87	0.674	14.2	0.2
18	3.83	0.654	11.9	2.3
20	3.76	0.652	11.1	4.0
21	3.79	0.625	11.4	3.2

figure{III-36} (a) Potentiel d'ionisation (eV), (b) polarisabilités par atome rapportée à la polarisabilité du monomère, (c) rayon de croisement r_x en (Å), (d) section efficace d'échange de charge en (Å²) pour la collision $Na_n^+ - Cs$.

Il n'existe pas de point de croisement pour $n = 11$ et $n = 19$. Le rayon de croisement et la section efficace obtenus pour $n = 17$ sont aberrants.

Partie III

références

- [1] U. Buck et H. Meyer; J. Chem. Phys. 84 4854 (1986).
- [2] L. S. Zheng, C. M. Karner, P. J. Brucat, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft et R. E. Smalley; J. Chem. Phys 85 1681 (1986).
- [3] W. Begemann, S. Dreihöfer, G. Ganterför, H. R. Siekmann, K. H. Meiwes-Broer; dans *Elemental and Molecular Clusters*, édité par T. P. Martins et G. Benedek (Springer-Verlag, New York 1987).
- [4] H.A. Van Luming, thèse, Katholieke Universiteit, Nijmegen, Pays Bas (1978) (non publié).
- [5] Y. Liu, Q.-L. Zhang, F. K. Tittel, R. F. Curl et R. E. Smalley; J. Chem. Phys. 85 7434 (1987);
- [6] M. Abshagen, J. Kovalski, M. Meyberg, G zu Pütlitz, F. Trager et J. Well; Europhys. Lett. 5 13 (1988).
- [7] M. Bacal, W. Reichelt; Rev. Sci. Instrum. 45 769 (1974);
- [8] Y. Wang, T. F. George, D. M. Lindsay, A. C. Beri; J. Chem. Phys. 86 3493 (1987).
Y. Wang, T. F. George, D. M. Lindsay; J. Chem. Phys. 86 3500 (1987).
- [9] M. M. Kappes, M. Schär, V. Röthlisberger, C. Yerezian et E. Schumacher; Chem. Phys. Lett. 143 251 (1988).
- [10] L. L. Marino; Phys. Rev. 152 46 (1966).
- [11] L. Landau et E. Lifchitz; *Mécanique Quantique*, Edition Mir, p 381 et suivantes.
- [12] R. J. Fortner, B. P. Curry, R. C. Der, T. M. Kavanagh et J. M. Khan; Phys. Rev. 185 164 (1969).
- [13] R. E. Olson, F. T. Schmith, E. Bauer; Applied Optics 10 1848 (1971).
- [14] K. Selby, M. Vollmer, J. Masui, V. Kresin, W. A. de Herr et W. D. Knight; Phys. Rev. B 40 5417 (1989).
- [15] D. Pavolini et F. Spiegelmann; J. Chem. Phys. 89 4954 (1988).
- [16] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J. Leygnier; Chem. Phys. Lett. (sous presse).
- [17] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J. Leygnier; (à paraître).
- [18] C. Bréchnac et Ph. Cahuzac; Z. Phys. D 3 121 (1986).

Conclusion

Ce travail conduit à une meilleure approche de l'énergie interne des petits agrégats.

Les propriétés électroniques caractérisent l'énergie interne d'un agrégat à température nulle. Dès les plus petites tailles, la délocalisation des électrons de valences des constituants d'un agrégat métallique permet de le décrire par un gaz de Fermi enfermé dans un puits de potentiel. Comme en physique nucléaire, ceci se traduit simultanément par la possibilité d'excitations collectives (photoexcitation), ou par des propriétés énergétiques en accord avec le modèle en couches à particules indépendantes (énergies de liaison ou polarisabilités).

Toute excitation électronique relaxe très rapidement en énergie de vibration des atomes, au point qu'il semble difficile d'étudier des agrégats très froids.

Un agrégat constitue un système énergétiquement isolé qui dissipe son excès d'énergie interne par évaporation d'atomes, selon une dynamique basée sur un calcul statistique. On retrouve là-aussi le parallèle avec la physique nucléaire. La durée qui sépare l'apport d'énergie à un agrégat et son évaporation peut varier sur plusieurs ordres de grandeur, au point que l'évaporation étudiée expérimentalement est généralement limitée par le temps caractéristique d'observation.

L'étude de son évaporation est un outil indispensable pour sonder l'énergie interne d'un agrégat. Elle n'est cependant utilisable que pour des agrégats suffisamment chauds pour avoir le temps d'évaporer au moins un atome entre l'instant de leur sélection en masse, de l'interaction avec le photon ou la collision qui joue le rôle de sonde, et l'instant d'analyse des produits de l'interaction. D'où la citation mystérieuse de la page 5.

La source d'agrégats neutres triés en masse et d'énergie interne connue est un outil qui doit se révéler de la plus grande utilité pour l'étude de l'influence de la température des agrégats sur leur énergie d'ionisation, ou sur la forme de leur bande d'absorption. Ce sont les premières étapes vers une meilleure compréhension de la nature du couplage entre les excitations électroniques et vibrationnelles dans les métaux, couplage qui est à l'origine de la liaison métallique et de l'effet Joule.

Résumé

Les agrégats produits par la détente supersonique d'une vapeur contiennent une certaine quantité d'énergie interne. Elle est répartie statistiquement sur tous les modes de vibration, mais il existe une probabilité d'en localiser une partie sur un mode donné. Ceci peut entraîner la dissociation unimoléculaire de l'édifice.

La première partie de ce travail présente l'étude expérimentale de la dynamique de la dissociation d'agrégats de 5 à 41 atomes de sodium ou de potassium. Les énergies de liaison et les températures des agrégats en sont déduites.

La seconde partie indique que l'énergie apportée par un photon est également dissipée par évaporation d'atomes. L'étude de la photoévaporation donne accès aux énergies d'atomisation d'agrégats de 20 à 200 atomes. Leur comportement correspond aux prévisions du modèle de la goutte liquide.

La troisième partie décrit la neutralisation d'agrégats ionisés triés en masse, par échange de charge avec des atomes de césium. L'énergie interne de l'agrégat intervient dans la fragmentation qui suit l'échange de charge.

En conclusion, il apparaît qu'une excitation électronique (collisionnelle ou photonique) d'un agrégat relaxe très rapidement en énergie de vibration. L'excès d'énergie interne est ensuite dissipé statistiquement par évaporation. La dynamique du processus renseigne sur l'état interne de l'agrégat.

Mots clés

agrégats.
alcalins.
évaporation unimoléculaire.
température.
énergie de liaison.
photodissociation.
échange de charge.
jellium