

CERGY  
N° d'ordre :

186

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE de  
CERGY-PONTOISE

présentée par

**Isabelle Tignères**

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE de CERGY-PONTOISE

Sujet :

NUCLEATION REACTIVE ET TRANSFERT DE CHARGE  
COMME SONDES DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE  
DES AGREGATS "METALLIQUES"

Soutenue le 30 mars 2000 devant le jury composé :

Mr. Ph. Cahuzac

Mr. H.T. Diep

Mr. C. Guet

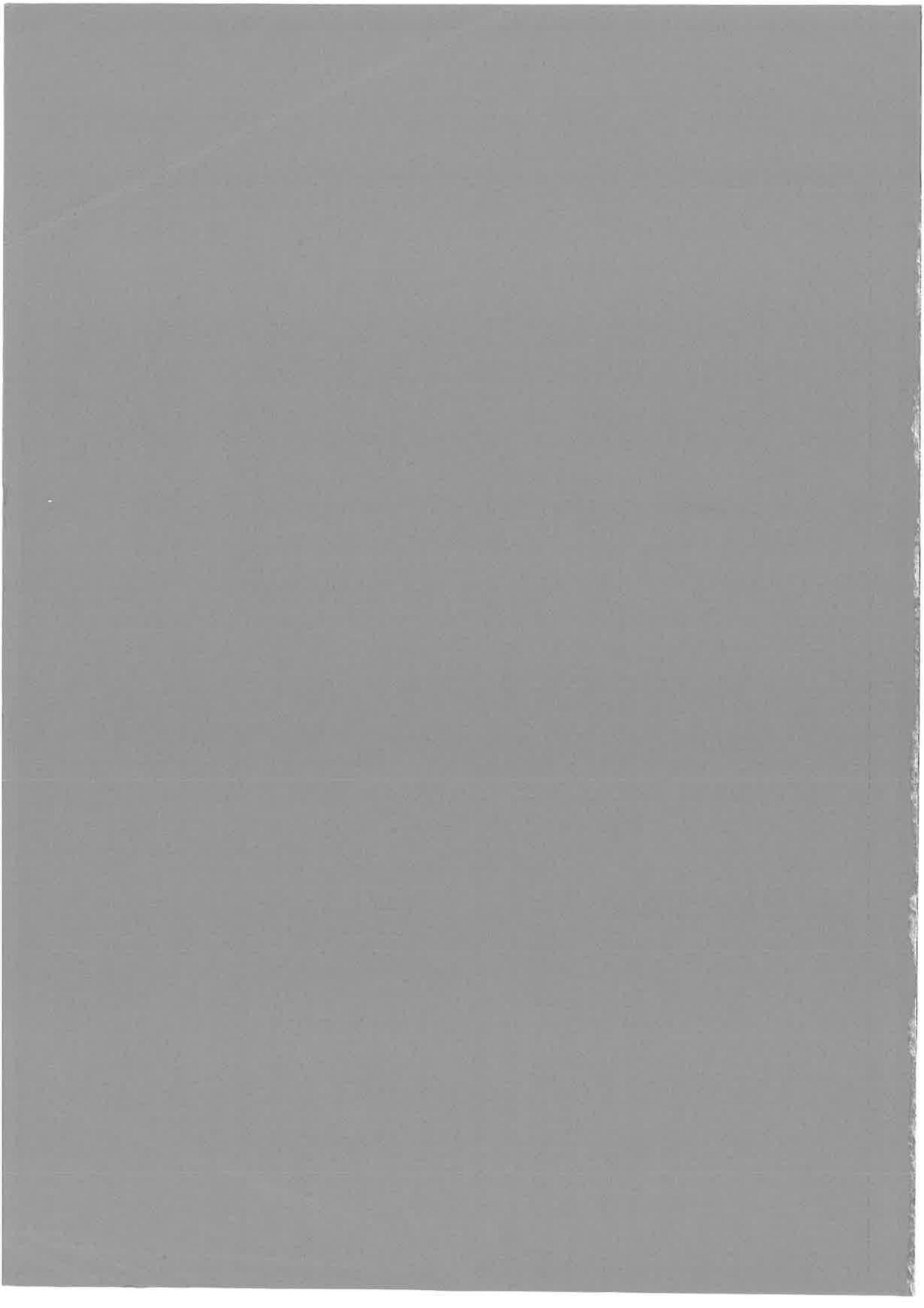
**Rapporteur**

Mr. J. Leygnier

Mr. Ph. Millié

Mme K. Wohrer-Beroff

**Rapporteur**



CERGY

N° d'ordre :

**186**

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE de  
CERGY-PONTOISE

présentée par

**Isabelle Tignères**

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE de CERGY-PONTOISE

Sujet :

NUCLEATION REACTIVE ET TRANSFERT DE CHARGE  
COMME SONDES DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE  
DES AGREGATS "METALLIQUES"

Soutenue le 30 mars 2000 devant le jury composé :

Mr. Ph. Cahuzac

Mr. H.T. Diep

Mr. C. Guet

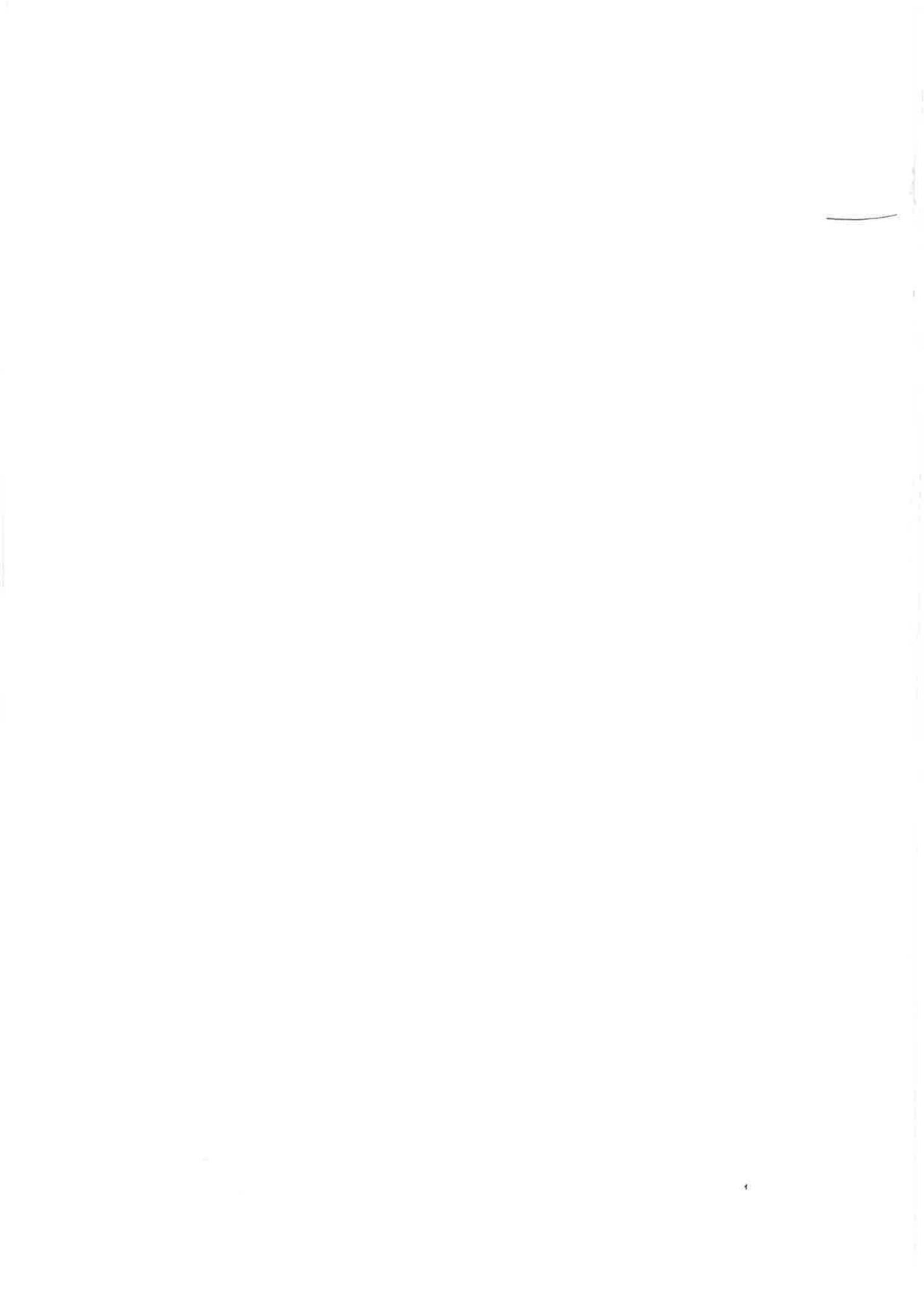
**Rapporteur**

Mr. J. Leygnier

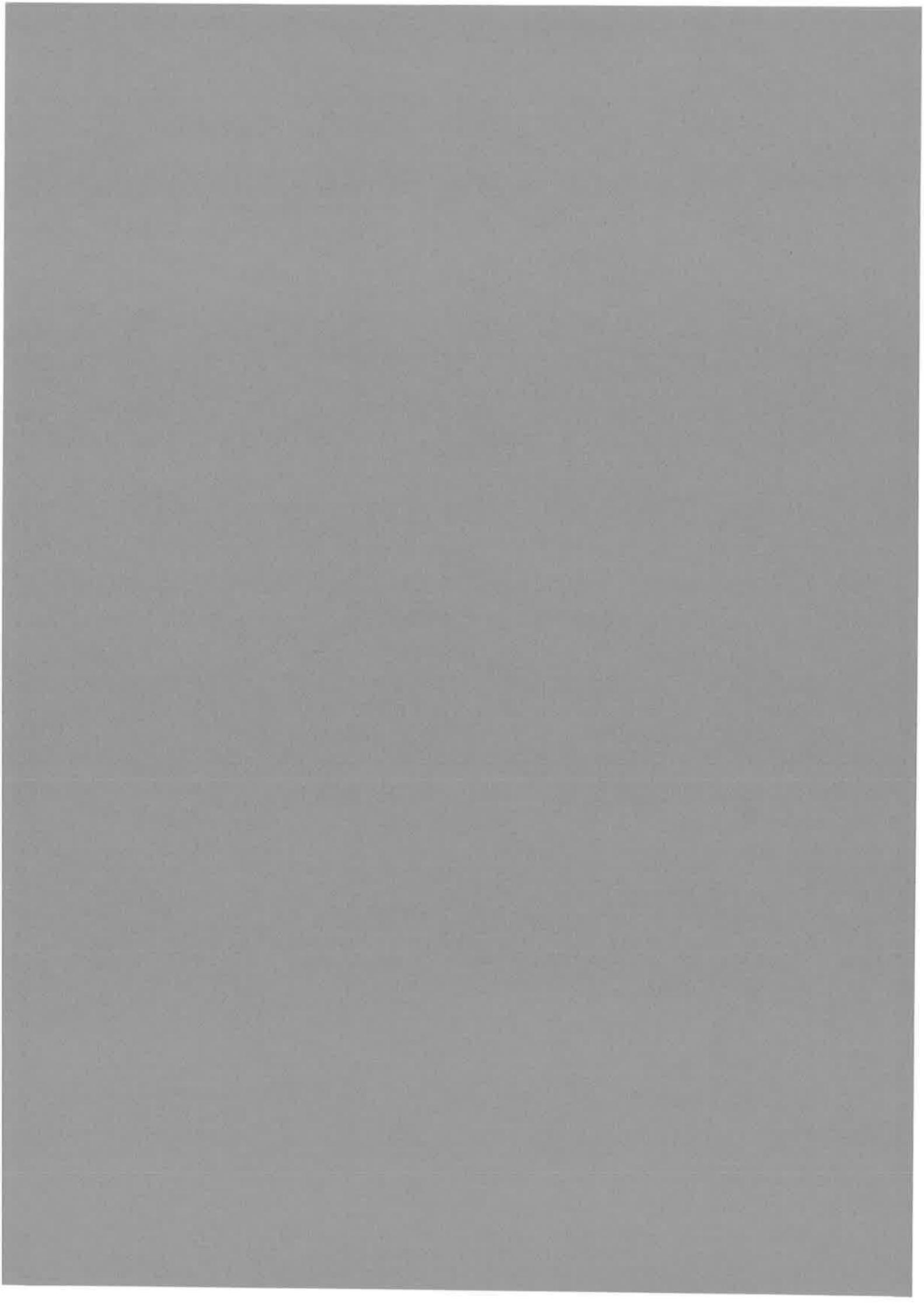
Mr. Ph. Millié

Mme K. Wohrer-Beroff

**Rapporteur**



# Table des matières



## *Introduction*

---

### *I Généralités* *I-1*

#### **Chapitre 1 Méthodes expérimentales** -----I-3

- 1.1 Dispositif expérimental -----I-3
- 1.2 Production d'agrégats neutres -----I-4
- 1.3 Photoionisation -----I-8
- 1.4 Spectrométrie par temps de vol -----I-8
  - 1.4.1 Généralités-----I-8
  - 1.4.2 Effet de la photoionisation sur la distribution en taille-----I-10
  - 1.4.3 Limite de résolution-----I-12
- 1.5 Double temps de vol -----I-16

### *II Nucléation réactive d'agrégats métalliques* *II-1*

#### **Chapitre 1 Agrégats d'argent purs** -----II-7

- 1.1 Généralités-----II-7

#### **Chapitre 2 Nucléation réactive d'agrégats d'argent** -----II-13

- 2.1 Généralités-----II-13
- 2.2 Nucléation réactive de l'argent en présence d'eau seulement -----II-13
- 2.3 Nucléation réactive en présence d'oxygène-----II-14
- 2.4 Nucléation réactive en présence d'oxygène et d'eau-----II-16
  - 2.4.1 Régime non saturé-----II-16
  - 2.4.2 Régime saturé-----II-19
- 2.5 Identification des masses par analyse isotopique -----II-20
  - 2.5.1 Régime non saturé-----II-22
  - 2.5.2 Régime saturé-----II-25
- 2.6 Discussion -----II-27

#### **Chapitre 3 Nucléation réactive des agrégats alcalins** -----II-43

- 3.1 Principe expérimental-----II-44
- 3.2 Nucléation réactive en présence d'oxygène-----II-45
  - 3.2.1 Régime non saturé-----II-45
  - 3.2.2 Régime saturé-----II-49
- 3.3 Nucléation réactive en présence d'eau-----II-50
  - 3.3.1 Régime non saturé-----II-50

3.3.2	Régime saturé	II-53
3.3.3	Régime au delà de la saturation	II-60
<b>Chapitre 4 Calculs</b>		<b>II-63</b>
4.1	Introduction	II-63
4.2	Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité	II-64
4.3	Choix des méthodes et des bases	II-66
4.4	Etude des petits oxydes de sodium ( $\text{Na}_3\text{O}$ ) et $(\text{Na}_3\text{O})^+$	II-67
4.5	Etude des petits oxydes d'argent ( $\text{Ag}_3\text{O}$ ) et $(\text{Ag}_3\text{O})^+$	II-70
4.6	Etude des $(\text{Ag}_3\text{O}_2\text{H})^+$	II-72
4.7	Etude des $(\text{Ag}_3\text{O}_2\text{H}_3)^+$	II-74
4.8	Conclusion	II-80
<b>III Etude de la métallicité des agrégats par échange de charge</b>		<b>III-1</b>
<b>Chapitre 1 Principe expérimental. Analyse des produits de la collision</b>		<b>III-7</b>
1.1	Principe expérimental	III-7
1.2	Transfert de charge et dissociation induite par collision	III-11
1.3	Calibrage et section efficace absolue	III-14
<b>Chapitre 2 Aspects théoriques de l'échange de charge</b>		<b>III-17</b>
2.1	Généralités	III-17
2.2	Modèle Landau – Zener	III-22
2.2.1	Section efficace d'échange de charge en fonction de l'énergie de collision	III-27
2.3	Modèle Demkov – Olson	III-31
2.4	Modifications apportées aux deux modèles.	III-36
2.4.1	Taille finie des agrégats	III-36
2.4.2	L'agrégat comme "réservoir d'électrons"	III-39
2.5	Applications des deux modèles à différents systèmes collisionnels.	III-40
2.5.1	Evolution de $r_x$ , $r_c$ , $\sigma_m$ et $v_m$ avec $n$	III-42
2.5.2	Importance de l'effet de la taille finie des agrégats	III-50
2.6	Limites des modèles	III-54
<b>Chapitre 3 Résultats expérimentaux</b>		<b>III-57</b>
3.1	Sections efficaces d'échange de charge d'agrégat homogènes alcalins	III-59

3.1.1	Sections efficaces en fonction de l'énergie de collision et de la taille n	III-59
3.1.2	Sections efficaces et défaut d'énergie	III-66
3.1.3	Sections efficaces et polarisabilité de l'agrégat	III-70
3.1.4	Sections efficaces et taille de l'agrégat	III-71
3.1.5	Sections efficaces et choix de la cible	III-73
3.1.6	Sections efficaces et prévisions théoriques	III-75
3.2	Sections efficaces d'échange de charge d'agrégats hétérogènes	III-77
3.2.1	Cas des oxydes d'alcalins	III-78
3.2.2	Cas des hydroxydes de sodium	III-88
3.3	Conclusion	III-90

**Conclusion** \_\_\_\_\_

**Références** \_\_\_\_\_



# Introduction



# Introduction

Parmi tous les types d'agrégats que l'on sait aujourd'hui produire et analyser, les agrégats formés d'atomes "métalliques" sont particulièrement riches d'intérêt. La cohésion de ces édifices est assurée, comme dans les métaux, par l'interaction entre les électrons de valence délocalisés sur l'ensemble de l'édifice. La compréhension de l'établissement de la liaison métallique lorsque la taille croît est de première importance. De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées à ce sujet que ce soit sur les atomes alcalins, prototypes des agrégats métalliques, ou sur des agrégats formés d'atomes à structure électronique plus complexes comme les agrégats d'alcalino-terreux, de terre-rares, des semi-métaux, des semi-conducteurs ou encore d'atomes présentant un intérêt magnétique, etc...mais aussi sur certains de leurs composés à base d'oxygène, d'hydrogène, d'eau ou encore sur les halogènes. A titre d'exemple, proches de nos préoccupations, pour la seule physique des agrégats libres et de manière non exhaustive, on peut citer les travaux expérimentaux récents concernant les agrégats oxydés comme ceux menés par le groupe de T.P. Martin sur les agrégats d'oxydes de césium et qui ont permis de sonder le type de structure caractéristique de ces édifices [LM88], ceux dévolus aux agrégats d'oxydes de lithium dirigés par P. Lievens et al. [LTB97], aux oxydes de cuivre [PAH97] ou encore aux oxydes de baryum [BLA98] pour étudier la transition structurelle des agrégats en fonction de la quantité d'oxygène présente dans l'édifice. On peut citer également les travaux menés par le groupe de P. Labastie sur les halogénures d'alcalins pour l'étude de la perte de métallicité des agrégats alcalins purs [P96]. Enfin d'un point de vue théorique, on distingue les calculs de dynamique moléculaire effectués par C. Noguera et al. qui ont permis de mettre en évidence les effets de ségrégation isolant-métal dans les agrégats d'oxydes de lithium [FN98] ainsi que ceux menés, en parallèle avec nos travaux, par Ph. Millié et al. [BBM00] sur les structures des agrégats d'hydroxyde d'argent et de sodium.

De ce point de vue les espèces hétérogènes, restent néanmoins moins bien comprises, eu égard à leur très grande diversité et complexité. Elles sont toutefois de première importance de par leurs implications dans divers domaines appliqués (catalyse hétérogène, chimie des surfaces, etc...). Cela justifie pleinement l'engouement dont elles font l'objet.

On dispose aujourd'hui d'un arsenal expérimental et théorique très complet pour sonder la structure électronique des agrégats en considérant quelques grandeurs physiques comme les potentiels d'ionisation, les électroaffinités, les polarisabilités statiques, les moments magnétiques, les énergies plasmons (sondes directes) ou encore les énergies de dissociation (sondes indirectes). Les techniques employées pour atteindre ces grandeurs physiques nécessitent l'utilisation de la spectrométrie de photoexcitation, de photoémission d'électrons, l'interaction avec un champ électrostatique  $\vec{E}$  ou magnétique  $\vec{B}$  et bien sûr l'analyse des processus de fragmentation qui en résultent parfois.

Ce mémoire concerne plus précisément la mise en œuvre de deux méthodes originales, la nucléation réactive et le transfert de charge collisionnel comme sonde (indirecte) de la structure électronique développée dans des espèces purement métalliques ou hétérogènes c'est à dire contenant deux types de liaisons : métalliques et non métalliques. Le point commun de ces deux études concerne les processus de transfert d'électron, qu'il se produise au sein même de l'édifice ou entre deux espèces en interaction collisionnelle. Ce type de processus peut être considéré comme une étape élémentaire dans les réactions chimiques.

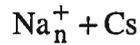
Les deux parties des travaux présentés ici utilisent le même dispositif expérimental, décrit dans la chapitre I-1 et basé sur une source à condensation gazeuse produisant des agrégats neutres qui sont ensuite photoionisés à l'aide d'un laser pulsé et analysés en masse grâce à la mise en œuvre d'un spectromètre de masse à double de temps de vol. L'interprétation des expériences de nucléation réactive c'est à dire de nucléation en présence d'un gaz réactif mélangé au gaz porteur est basée sur l'analyse de l'évolution

des intensités relatives dans les spectres de masse, lorsque l'on fait varier les conditions expérimentales de manière contrôlée comme le pourcentage de gaz réactif introduit, la température de la source ou le flux et éventuellement la longueur d'onde du laser. Tout ceci est décrit dans le chapitre I-1.

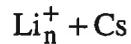
L'étude porte sur la nucléation réactive de la vapeur d'argent en présence d'oxygène et/ou d'eau. Le choix de l'argent a été dicté par la simplicité de sa structure électronique *a priori* proche de celle des alcalins (1 électron s par atome) mais néanmoins différente dans la mesure où les électrons d sont susceptibles d'intervenir dans la liaison. Le chapitre II-1 présente quelques résultats élémentaires sur les agrégats d'argent purs  $Ag_n$ , tandis que le chapitre II-2 détaille les résultats sur les composés "hydroxydés" obtenus en nucléation hétérogène. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus dans le cas d'agrégats de sodium (chapitre II-3) et aux processus d'adsorption de  $H_2O$  sur une surface d'argent propre et prédosée en oxygène. Des calculs DFT présentés au chapitre II-4 permettent d'éclairer nos résultats en terme de stabilité des différentes structures géométriques possibles et de type de liaisons (ioniques ou iono-covalentes) développées au sein des très petits édifices, formés à partir d'atome de sodium et d'argent.

Le chapitre suivant (partie III-1) situe le problème de la métallicité des agrégats hétérogènes et présente la méthodologie appliquée, à savoir la neutralisation d'agrégats  $X_n^+$  se propageant dans une vapeur alcaline à basse pression (la cellule à collision est placée sur l'axe du spectromètre de masse par temps de vol). Le chapitre III-2 décrit les prévisions de modèles simples à deux niveaux développés dans le domaine des échanges de charge entre atomes et en particulier décrit l'évolution attendue des caractéristiques du profil de la valeur absolue de la section efficace de transfert de charge impliquant des grandeurs physiques fondamentales telles que le défaut d'énergie, les polarisabilités statiques, l'énergie de la collision avec la taille d'une part et avec la nature des partenaires en interaction d'autre part. Les limitations prévisibles de ces modèles appliqués aux agrégats après quelques modifications sont discutées.

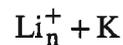
Le dernier chapitre est consacré aux données expérimentales proprement dites. Elles portent d'abord sur trois systèmes impliquant des agrégats purs tels que les agrégats de sodium, meilleur candidat parmi les agrégats métalliques:



les agrégats de lithium, car malgré la simplicité apparente de leur structure électronique, ils semblent se comporter différemment des autres alcalins [B99]:



et enfin



afin de séparer les effets de la cible sur la section efficace d'échange de charge. Pour ces trois systèmes, les sections efficaces d'échange de charge absolue ainsi que leurs profils ont été mesurés pour des tailles comprises entre 1 et 50 et pour des énergies de collisions allant de 1 keV à 9 keV. Les résultats, souvent éloignés des prédictions théoriques développées au chapitre III-2, sont discutés puis ceux obtenus pour les systèmes complexes des oxydes et hydroxydes sont présentés. Ils mettent clairement en évidence le rôle de la liaison au sein de l'édifice à partir de la valeur absolue et l'évolution avec la taille  $n$  de la section efficace d'échange de charge.

# I Généralités



# Chapitre 1 Méthodes expérimentales

## 1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental décrit ci-dessous, est maîtrisé au sein de l'équipe depuis une dizaine d'années et demeure bien adapté aux types d'études effectuées au cours de ce travail. Il est essentiellement basé sur le principe de la spectrométrie de masse par temps de vol (Wiley et Mc Laren) associée à une photoexcitation et photoionisation par laser, et seules les sources de production des agrégats ont subi des évolutions. Par conséquent, je ne donnerai qu'une description relativement succincte de l'ensemble [R88], [C91], [K97].

Ce dernier se décompose selon les étapes suivantes, il est représenté sur la figure I-1:

- ❖ formation des agrégats
- ❖ ionisation
- ❖ sélection en masse
- ❖ interaction
- ❖ détection et analyse des produits obtenus

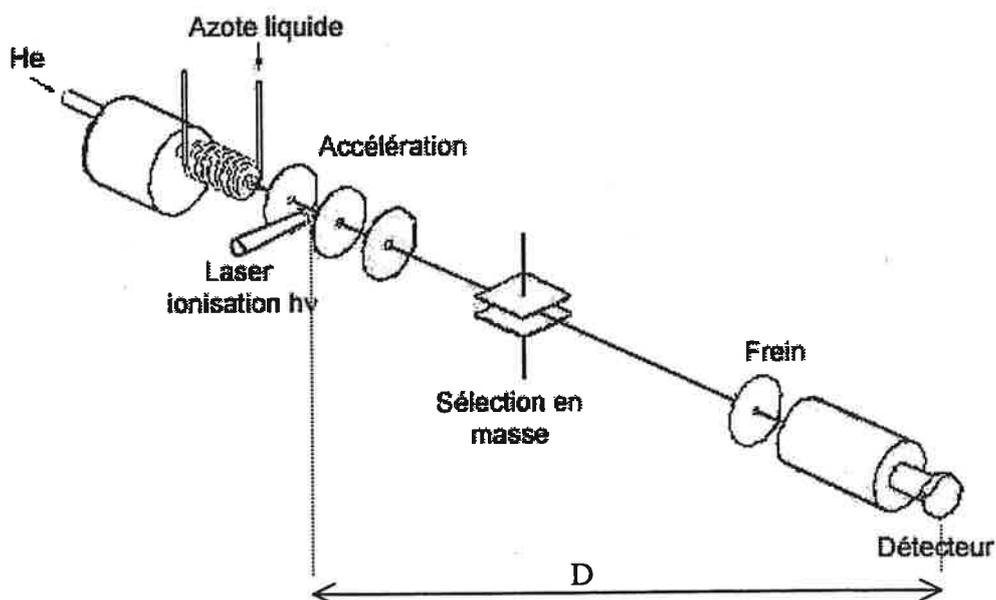


Figure I-1 : Dispositif expérimental.

## 1.2 Production d'agrégats neutres

Les agrégats neutres sont produits par condensation gazeuse d'une vapeur métallique c'est à dire par accréation successive d'atomes à partir d'une vapeur métallique sursaturée. La vapeur métallique est obtenue dans un creuset chauffé par effet Joule grâce à un filament de tantale enroulé autour du creuset et dont la température est régulée. Le type de creuset utilisé varie en fonction de l'élément étudié. Les figures I-2 et I-3 représentent respectivement les sources d'agrégats alcalins et d'agrégats d'argent que nous avons utilisées aux cours des différentes expériences.

### *Source d'agrégats alcalins*

Dans le cas des sources à alcalins, le creuset est fermé par un couvercle que l'on surchauffe pour éviter toute condensation à l'intérieur du four. Cette vapeur s'écoule en dehors du four à travers un trou de quatre millimètres de diamètre situé sur le coté du creuset. La température atteinte par le creuset pour obtenir la nucléation de la vapeur de sodium est environ de 400 C°.

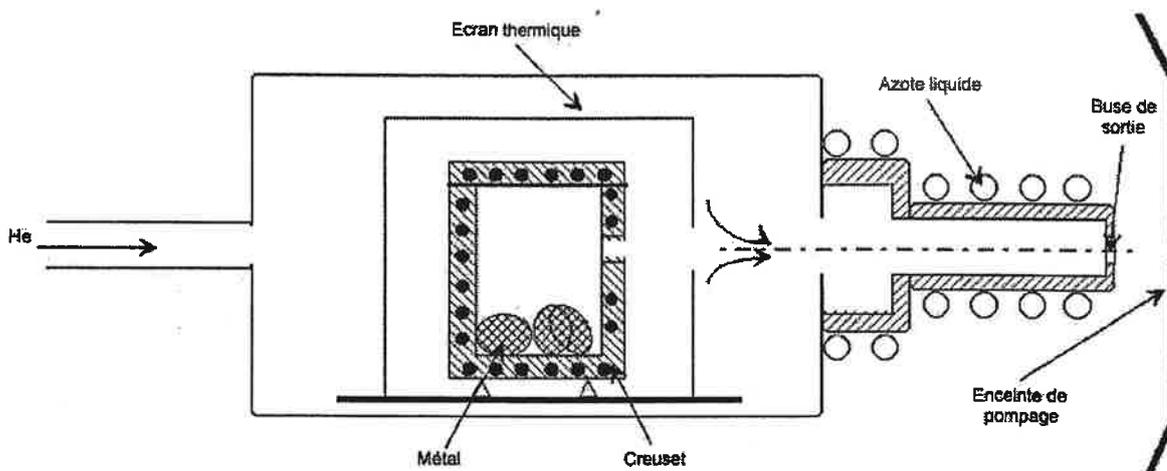


Figure I-2 : Source à condensation gazeuse d'agrégats alcalins.

### Source d'agrégats d'argent

Dans le cas de l'argent, il s'agit d'une version modifiée de la précédente source. Le four est directement ouvert vers l'enceinte, la vapeur sortant du creuset perpendiculairement à l'axe de détection. La température atteinte pour obtenir nucléation de la vapeur métallique d'argent est de l'ordre de 1100 C°.

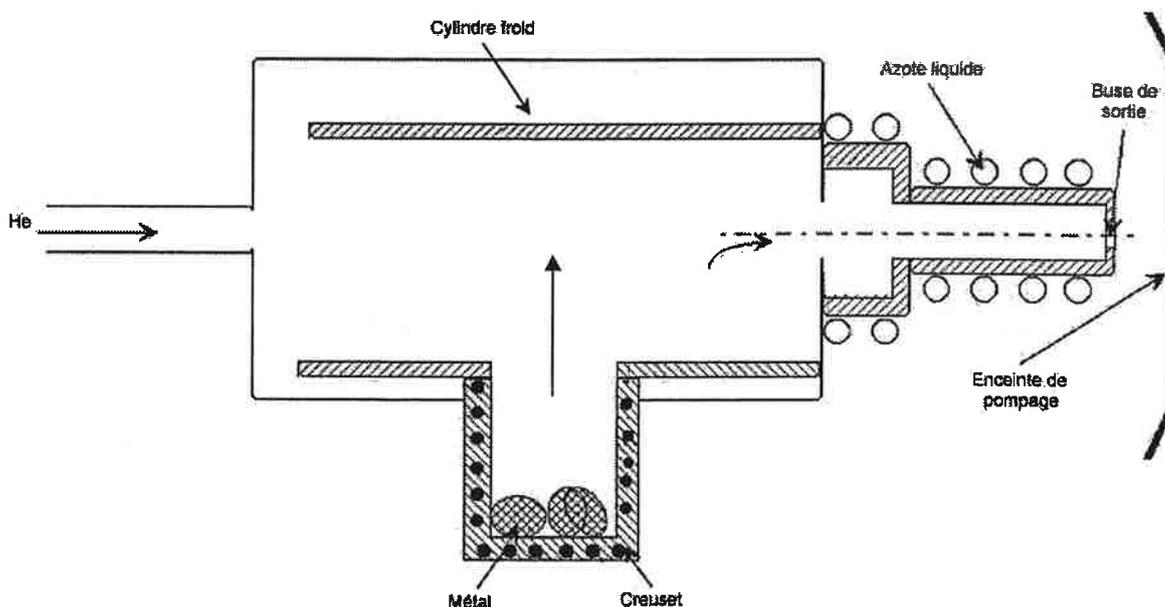


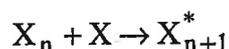
Figure I-3 : source à condensation gazeuse d'agrégats d'argent.

La composition du creuset est choisie de telle sorte qu'il n'y ait pas de réaction chimique (amalgame) avec l'élément étudié. D'autre part, les matériaux utilisés sont susceptibles de supporter des températures de l'ordre du millier de degrés Celsius. Dans

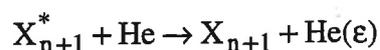
notre cas, nous avons choisi le molybdène apte à supporter ces températures pour les deux types de sources.

La vapeur métallique formée, entre dans une atmosphère d'hélium ou un mélange hélium-argon introduit dans l'enceinte à une pression d'environ 10 à 15 mbar et à température ambiante. Ce flux gazeux entraîne la vapeur métallique vers un tube de 1.5 cm de diamètre refroidi par une circulation d'azote liquide. C'est dans cette région que se forment les agrégats. Le mécanisme est le suivant :

Il y a accréation d'un atome sur un édifice en comportant déjà  $n$  selon la réaction :



L'agrégat obtenu est dans un état instable. La chaleur de formation c'est à dire l'excès d'énergie contenue dans l'agrégat  $A_{n+1}^*$  est évacué par collision avec le gaz porteur refroidi à l'azote liquide (ici le mélange He-Ar) et permet ainsi à l'agrégat de se stabiliser :



Les agrégats passent enfin par la buse de sortie d'environ 2 mm de diamètre pour traverser une double enceinte de pompage différentiel qui fournit un jet libre d'agrégats neutres pour lesquels les collisions deviennent négligeables.

La forme de la distribution en masse des agrégats produits se rapproche d'une distribution poissonnienne, conséquence du mode de croissance. Nous pouvons quantitativement modifier cette distribution en jouant sur les paramètres importants que sont la température, la pression des gaz de nucléation, la taille du trou de sortie de la buse, etc. En effet, augmenter la température du four revient à augmenter la densité de vapeur métallique et donc la probabilité d'accréation d'un atome sur un édifice plus grand.

La modification de la quantité de gaz porteur agit directement sur la quantité et la "qualité" des collisions. Un meilleur transfert de l'énergie excédentaire est directement lié à la "qualité" des collisions et est donc contrôlé par la composition du gaz. Dans le cas de l'argent, la présence assez importante d'argon dans le gaz de nucléation (30 %) entraîne la formation d'agrégats de plus grosses tailles.

La distribution en taille peut également être modifiée en agissant sur le diamètre de la buse de sortie, qui influence directement le temps de séjour des particules dans la région de nucléation, donc le nombre de collisions efficaces.

Tous ces paramètres agissent simultanément sur la nucléation et l'optimisation est parfois délicate. Il est à noter que d'autres sources ont fait leurs preuves en fonction de l'élément et du type d'étude désiré. On peut citer par exemple [H93]:

- ❖ Les sources à détente adiabatique : l'abaissement de la température d'une vapeur durant une détente adiabatique est susceptible de conduire à la formation d'agrégats. La chaleur de la formation est évacuée par la vapeur elle-même, ce qui nécessite une très forte pression en amont de la détente et limite donc ce procédé aux métaux de forte tension de vapeur.
- ❖ Les sources à vaporisation laser : Les agrégats ne sont plus formés à partir d'une vapeur mais à partir du plasma produit par une cible solide (barreau) soumise à un bombardement photonique produit par un laser pulsé. Ils sont généralement chargés et possèdent une importante énergie interne.
- ❖ Les sources à décharge magnétron : Les agrégats sont formés en continu à partir de la combinaison de deux techniques, la pulvérisation par décharge magnétron et l'agrégation gazeuse. Dans un premier temps, atomes et agrégats sont produits par bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$ , d'une cathode composée de l'élément à étudier. Les ions  $\text{Ar}^+$  sont formés par décharge électrique de deux cathodes portées à un potentiel négatif, dans une vapeur d'argon. Les produits issus du détachement, nucléent par condensation gazeuse selon le même principe que celui utilisé dans notre dispositif expérimental. Il en résulte des agrégats de plusieurs milliers d'atomes, ionisés pour la plupart (80 %) [HKM91].
- ❖ Les sources à décharge pulsée (PACIS) : Cette technique est très proche de la précédente. La production des atomes s'effectue également par pulvérisation d'une des électrodes mais la production des agrégats est basée sur la détente adiabatique

d'un gaz rare ensemencé par les particules métalliques (cf plus haut). Cette source a la particularité de produire des agrégats de petites tailles, chauds et de façon pulsée [SLF91] parmi lesquels environ 10 % des particules sont chargées.

D'autres types de sources sont aussi à mentionner telles que les sources d'ions à pointes métalliques liquides (LMIS), à pulvérisation par ions de gaz rare accélérés à haute énergie (20 keV) ou encore à jet ensemencé ou ablation laser, moins utilisées aujourd'hui [H93].

### 1.3 Photoionisation

Les agrégats neutres formés ont approximativement tous la même vitesse initiale. Pour les séparer en fonction de leur taille, il est nécessaire de les ioniser. La photoionisation des agrégats est assurée par un laser pulsé. On utilise soit un laser Excimère d'énergie 6.42 eV, soit un laser YAG:Nd délivrant un flux de photons d'énergie  $h\nu=3.50$  eV, tous deux fonctionnant à la fréquence de 15 Hz. Le faisceau est focalisé dans une zone d'ionisation sur un diamètre  $\leq 0.5$  mm. On peut également atténuer la puissance du laser de manière contrôlée en interposant par exemple un certain nombre de grilles métalliques ultra fines, situées au niveau de la lentille de focalisation. Nous verrons plus loin dans quelle mesure les différents paramètres interviennent sur la distribution en taille des agrégats mais aussi sur la résolution des spectres obtenus.

### 1.4 Spectrométrie par temps de vol

#### 1.4.1 Généralités

Les agrégats ionisés, de masses différentes, sont soumis à la même différence de potentiel. Ils acquièrent donc la même énergie cinétique  $E_C = qV$ .

Le bilan de l'énergie cinétique, si l'on considère que leur vitesse initiale est nulle, montre que les vitesses acquises dépendent de la racine carrée de l'inverse de leurs masses respectives. Le reste du parcours se faisant en zone libre de tout champ électrostatique, les agrégats gardent la vitesse acquise lors de l'accélération. Ils atteignent le détecteur à un instant  $T_n$  propre à leurs caractéristiques (vitesse, taille).

$$T_n = \frac{D}{v_f} = \frac{D}{\sqrt{2qV/mn}} = \frac{D}{\sqrt{2qV}} \sqrt{mn} \quad \text{Eq. I-1}$$

où  $D$  (cf. figure I-1) correspond à la distance entre le point d'ionisation et de détection,  $n$  est le nombre d'atomes constituant l'agrégat et  $m$  est la masse atomique de l'élément étudié.

Cependant l'équation I-1 n'est exacte que si l'on néglige les temps de séjour entre les plaques accélératrices. En pratique, il est nécessaire de tenir également compte d'autres paramètres relatifs au dispositif expérimental comme la dispersion spatiale du faisceau laser d'ionisation. Lors de l'étalonnage des masses, tous les paramètres relatifs au système sont pris en compte dans un terme  $a$  tel que :

$$T_n = a\sqrt{n} + b \quad \text{Eq. I-2}$$

Le terme  $b$  correspond simplement à un offset purement expérimental dû à l'électronique (synchronisation). On peut encore affiner l'expression I-2 si l'on veut tenir compte des vitesses initiales des agrégats, effet qui peut être important pour les tailles élevées. Dans ce cas, il faut ajouter à l'équation I-2 un terme de la forme  $cn$ . En fin de parcours, la détection est assurée par un multiplicateur d'électrons de type galette de microsphères. Le signal est accumulé et moyenné sur un oscilloscope numérique multicanal (Lecroy) puis transféré vers un ordinateur via une carte d'acquisition de type GPIB.

### 1.4.2 Effet de la photoionisation sur la distribution en taille

Le spectre acquis, en fonction du temps d'arrivée sur le détecteur, donne intrinsèquement le spectre de masse de la distribution d'agrégats ionisés. La figure I-4 représente un spectre de masse d'agrégats ionisés de lithium purs  $\text{Li}_n^+$ .

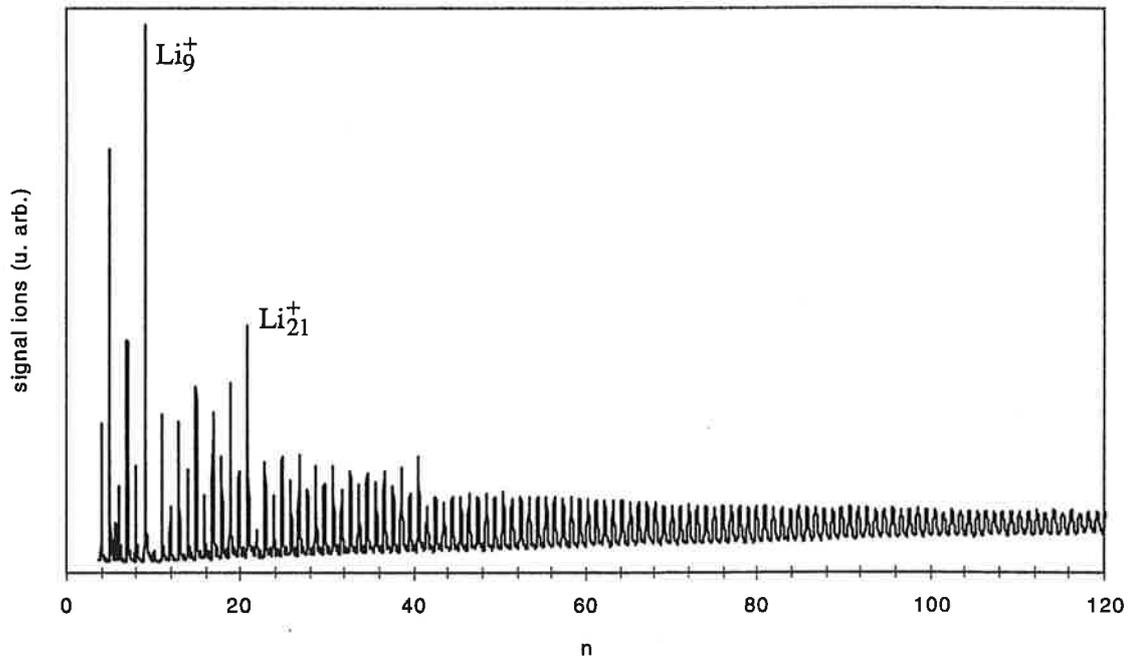


Figure I-4 : Spectre de masse d'agrégats de lithium  $\text{Li}_n^+$  ionisés à fort flux laser.

L'allure du spectre de masse dépend cependant très fortement du flux du laser d'ionisation. En effet, l'absorption d'un ou plusieurs photons selon l'intensité du flux laser, augmente la température de l'agrégat. Il acquiert un excès d'énergie interne  $E^* = \aleph \cdot hv$  où  $\aleph$  est le nombre de photons d'énergie  $hv$  absorbés. Un flux faible ne permet l'absorption que d'un seul photon et provoque une ionisation qui entraîne en général au plus une ou deux étapes d'évaporation dans la région d'ionisation car on choisit une valeur de  $hv$  supérieure mais proche des potentiels d'ionisation des agrégats. Le spectre de masse montre une forme pseudo-gaussienne centrée sur un domaine de taille déterminé par les conditions de nucléation et qui peut atteindre plusieurs milliers d'atomes par agrégat (figure I-5). Du fait de la faible évaporation des agrégats, la

distribution en taille de la figure I-5 reflète alors assez bien la distribution de neutres formés au départ. L'ionisation des agrégats en présence d'un flux laser plus fort entraîne l'absorption de plusieurs photons et une fragmentation beaucoup plus importante. Sur le spectre de masse de la figure I-4, les masses élevées ionisées ont été fragmentées après absorption de plusieurs photons pour donner une distribution décalée vers les petites tailles avec un spectre de masse résultant qui présente des variations locales d'intensité après  $n = 9, 21, 41$ , valeurs correspondant à la grande stabilité de certains agrégats ionisés (nombres magiques) dont le nombre d'électrons délocalisés correspond à une couche fermée [KCH84].

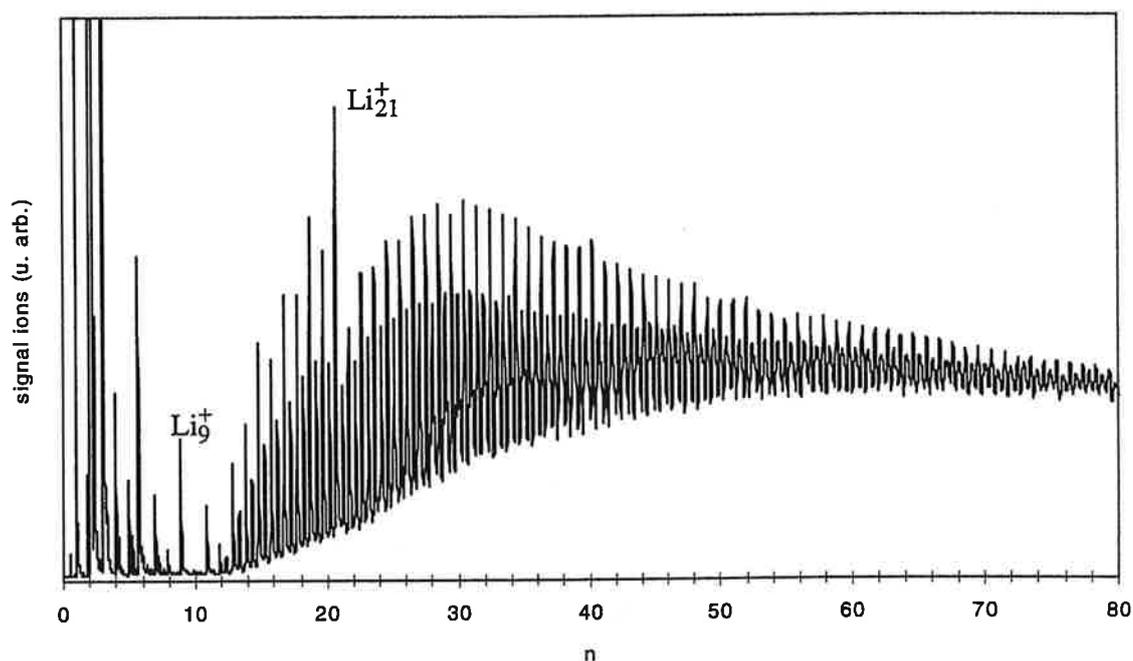


Figure I-5 : Spectre de masse d'agrégats de lithium  $Li_n^+$  ionisés à flux faible laser.

Cette notion d'évaporation est particulièrement importante lorsque l'on observe des produits de nucléation réactive par exemple, car les agrégats observés ne sont pas obligatoirement ceux produits lors de la nucléation. En outre, le chauffage causé par la photoionisation peut avoir pour effet de restructurer l'agrégat. Toutefois, l'observation des spectres de masse nous donne des informations sur la stabilité particulière de ces édifices ionisés.

### 1.4.3 Limite de résolution

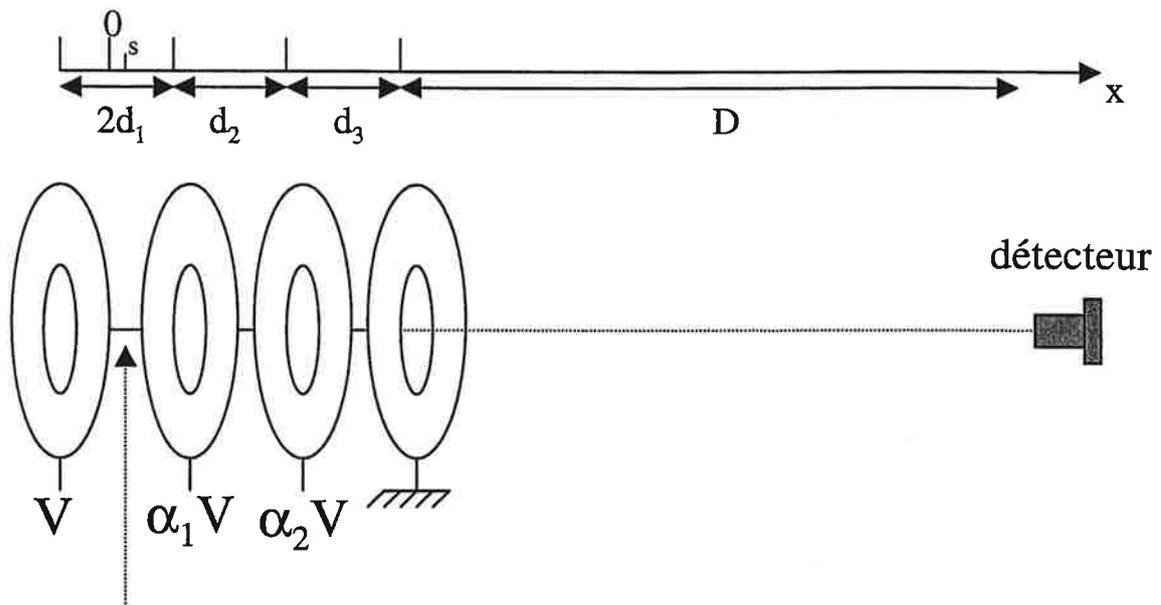
Wiley et Mc Laren [WML55] ont exposé les méthodes à suivre pour déterminer et optimiser la résolution théorique du temps de vol à deux zones d'interaction. Nous ne pouvons pas utiliser directement les relations données par Wiley et Mc Laren car elles ne sont pas aisément généralisables à un montage à trois zones accélératrices. En outre, nous ne sommes pas dans la situation où la distribution des vitesses initiales est une parfaite gaussienne de largeur à mi-hauteur centrée sur zéro.

Nous avons donc évalué notre propre limite de résolution à partir des principes édictés par Wiley et Mc Laren et en tenant compte des différents effets dus au dispositif expérimental tel que le laser, la composition des agrégats, etc...

Le temps de vol pour un agrégat de masse  $m$ , de taille  $n$ , de charge  $q$  et de vitesse initiale nulle, s'écrit :

$$T = \frac{(2\gamma_1 s)^{1/2}}{\gamma_1} + \frac{-(2\gamma_2 s)^{1/2} + (2\gamma_2 d_2 + 2\gamma_1 s)^{1/2}}{\gamma_2} + \frac{-(2\gamma_2 d_2 + 2\gamma_1 s)^{1/2} + (2\gamma_3 d_3 + 2\gamma_2 d_2 + 2\gamma_1 s)^{1/2}}{\gamma_3} + \frac{D}{(2\gamma_3 d_3 + 2\gamma_2 d_2 + 2\gamma_1 s)^{1/2}}$$

où  $s$  est la distance entre la zone d'ionisation et la plaque de sortie de la première zone d'accélération,  $\gamma_i$  l'accélération correspondant à la différence de potentiel  $U_i$  de la  $i^{\text{ème}}$  zone d'accélération,  $d_i$  sa longueur et  $L$  la longueur du temps de vol libre (cf figure I-6).



### photoionisation

Figure I-6 : Système d'accélération et de détection (Temps de vol Wiley-MacLaren à trois zones accélératrices)

### Effet de la distribution spatiale

Le faisceau laser ayant un diamètre de l'ordre de 0.1 à 1 mm de diamètre, les agrégats ne sont pas tous ionisés au même endroit (dispersion en  $s$ ). Puisque la différence de potentiel subie par l'agrégat ionisé dépend du point d'ionisation, la vitesse après accélération ainsi que la distance à parcourir durant le temps de vol, dépendent directement du point d'ionisation. Il y a donc une dispersion des temps de vol pour une taille d'agrégat donnée et un recouvrement au moins partiel pour deux tailles consécutives  $n$  et  $n+1$  lorsque  $n$  croît.

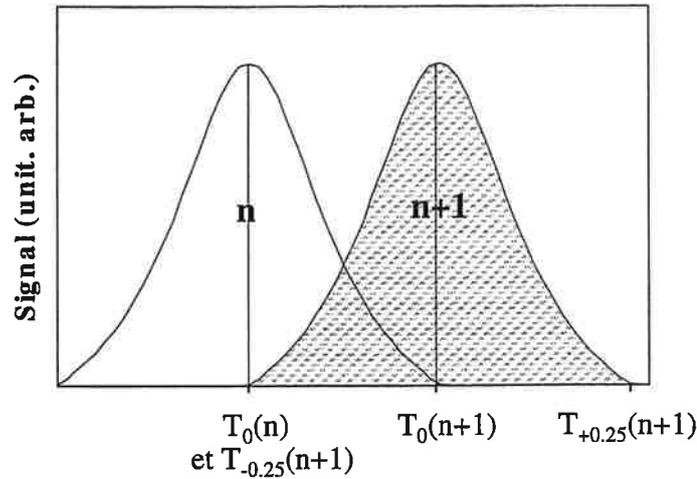


Figure I-7 : Schéma des pics des agrégats à  $n$  et  $n+1$  atomes.

Si l'on néglige la vitesse initiale  $v_0$ , et dans l'hypothèse d'une distribution gaussienne du flux dans le faisceau laser, les pics des spectres de masse sont grossièrement des gaussiennes centrées sur un temps  $T_0(n)$  (figure I-7) qui correspond au temps de vol des agrégats de taille  $n$  ionisés exactement au centre du faisceau.

La limite de résolution est donnée par la taille maximum  $n_{\max}$  au delà de laquelle on ne peut plus distinguer deux signaux consécutifs  $n$  et  $n+1$ . Cette limite est donc la valeur de  $n$  pour laquelle la distance entre les pics  $n$  et  $n+1$  est égale à la largeur totale à mi-hauteur du signal  $n+1$ . La largeur à mi-hauteur pour le pic  $n+1$  est prise comme la moitié du diamètre du faisceau laser.  $n_{\max}$  est donc solution de l'égalité :

$$T_0(n+1) - T_0(n) = \frac{1}{2} \left[ T_{+\frac{1}{2}}(n+1) - T_{-\frac{1}{2}}(n+1) \right] \quad \text{Eq. I-3}$$

Pour un agrégat d'argent de taille  $n$  soumis à des valeurs typiques :  $V_1 = 9000$  V,  $V_2 = 7806$  V,  $V_3 = 4433$  V et pour un diamètre du laser de 0.5 mm, le temps de vol des agrégats ionisés à 0.25 mm avant le point d'ionisation est :

$$T_{-0.25}(n) = 20.24 \cdot 10^{-6} \sqrt{n}$$

Ce même agrégat ionisé à 0.25 mm au delà du point d'ionisation, a un temps de vol :

$$T_{+0.25}(n) = 20.30 \cdot 10^{-6} \sqrt{n}$$

Le temps de vol de cet agrégat ionisé exactement au point focal est donné par la relation

$$T_0(n) = 20.27 \cdot 10^{-6} \sqrt{n}$$

Dans les conditions expérimentales données ci-dessus, la valeur limite de  $n$  pour des agrégats d'argent purs  $Ag_n^+$  est  $n_{\max} = 321$ . C'est la limite de résolution due à la distribution des coordonnées longitudinales.

Des calculs systématiques ont été effectués pour différentes tensions d'accélération. Le but du calcul consiste à déterminer le couple de tension ( $V_2, V_3$ ) pour lequel la résolution est maximum. Quelques résultats sont regroupés dans le tableau I-1.

$V_1$	9000 V	6000 V	5000 V	3000 V
$V_2$	8420 V	5615 V	4675 V	2805 V
$V_3$	3845 V	2800 V	1710 V	1020 V

Tableau I-1 : Valeurs des tensions d'accélération du Wiley Mc Laren pour lesquelles la résolution est maximum.

### Effet de la distribution isotopique des agrégats

Comme nous le verrons dans la partie I, nous avons été confrontés au problème de la composition isotopique des agrégats d'argent  $Ag_n^+$ .

La vapeur atomique est composée de 51.84 % de  $Ag^{107}$  et de 48.16 % de  $Ag^{109}$ . Un paquet d'agrégats ionisés de  $n$  atomes d'argent est en réalité constitué d'une distribution de  $n+1$  composantes correspondants au mélange  $Ag_p^{107} Ag_{n-p}^{109}$  selon les proportions :

$$C_n^p (0.5184)^p (0.4816)^{n-p}$$

où  $C_n^q$  correspond au facteur combinatoire  $n!/(q!(n-q)!)$ .

En optimisant les différents paramètres susceptibles d'intervenir dans la résolution du signal (optimisation du Wiley Mc Laren, diminution du diamètre du point focal du laser,...) il nous a été permis de résoudre isotopiquement les spectres de masse jusqu'à  $n = 7$  comme le montre la figure I-8.

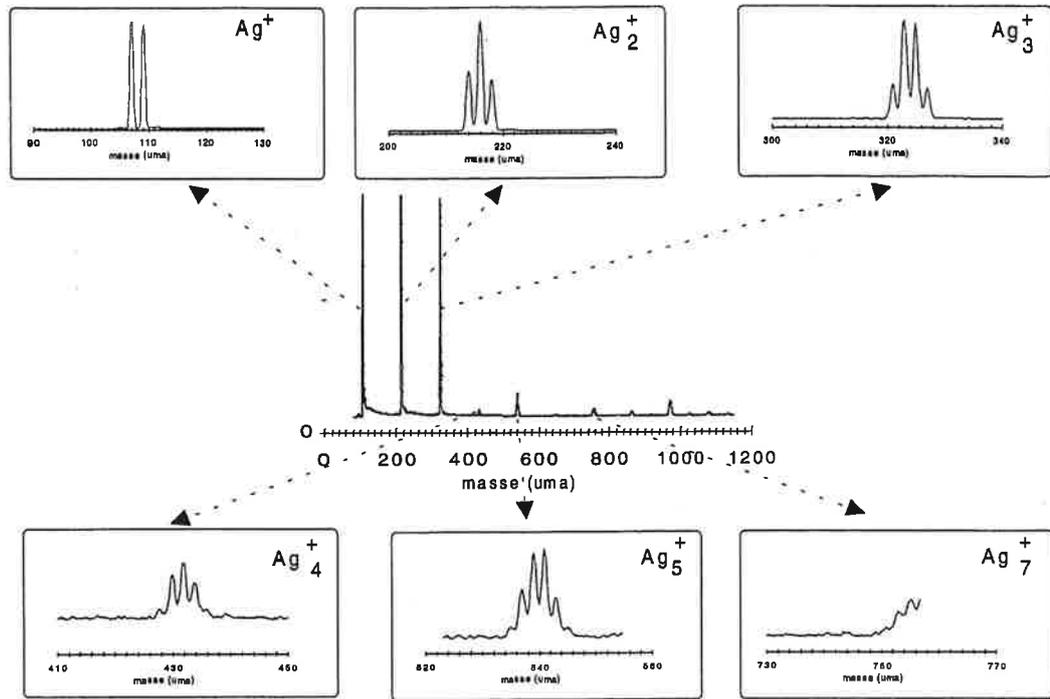


Figure I-8 : Spectres de masse des agrégats d'argent  $Ag_n^+$  résolus isotopiquement jusqu'à  $n = 7$ .

## 1.5 Double temps de vol

### Sélection en masse

Le montage que nous employons pour certaines de nos études, requiert l'utilisation de deux temps de vol couplés. Le premier temps de vol est chargé de la dispersion des agrégats ionisés (paragraphe précédent) ainsi que de la sélection en masse. Cette sélection est assurée par un couple de plaques défectrices soumise à une différence de potentiel  $U$ . Cette différence de potentiel produit un champ électrostatique défecteur excepté pendant la traversée des agrégats de taille  $n$  à sélectionner (figure I-1). Les temps de déclenchement sont ajustés par rapport au tir du laser d'ionisation considéré comme l'origine temporelle. Par ce dispositif, on modélise une porte électrostatique que ne franchissent que les agrégats associé à un rapport  $q/n$  donné. Les autres agrégats sont déviés quelque soit leur taille hors de l'axe de détection. Une fois ce tri en masse réalisé, le second temps de vol opère différemment selon la nature du processus à étudier.

### Montage "frein"

Cette partie du montage expérimental est utilisée dans l'étude de la dissociation unimoléculaire des agrégats ionisés mais également lors des mesures de sections efficaces d'échange de charge dans les collisions de type "agrégats ionisés – atomes" (cf. paragraphe suivant).

Dans le cas de la dissociation unimoléculaire, nous nous intéressons à l'évolution temporelle des agrégats ionisés  $X_n^+$  après l'ionisation par photons. Lors de la photoionisation, une partie de l'énergie photonique est déposée dans l'agrégat sous forme d'énergie interne. Il se produit alors, la désexcitation et le retour à l'équilibre d'agrégats ionisés métastables sous forme d'une séquence d'évaporation (perte de monomères et dimères essentiellement pour les agrégats d'atomes alcalins et d'atomes d'argent). Cette séquence d'évaporation rapide a lieu pendant le temps de résidence dans la région d'ionisation. Dans cette zone, les fragments soumis à l'accélération, ont le temps d'acquérir la vitesse liée à leurs caractéristiques (rapport  $q/n$ ). Au delà de cette région d'ionisation – accélération, les agrégats  $X_n^+$  continuent à évaporer des fragments. C'est un processus qui se produit essentiellement dans la première partie du temps de vol. Au cours de la fragmentation, l'énergie cinétique libérée (0.1 eV) est complètement négligeable devant l'énergie cinétique du parent (5000 eV). L'ion parent  $X_n^+$  et le fragment  $X_p^+$  ont la même vitesse et ne peuvent donc pas être séparés.

Pour connaître et étudier les produits de dissociation unimoléculaire, nous appliquons dans la seconde partie du temps de vol, un potentiel retardateur de façon à obtenir en fin de parcours, une nouvelle séparation en masse (figure I-1). Dans les spectres de masse de dissociation unimoléculaire, les agrégats les plus lourds ont le retard le plus petit par rapport au parent. La différence de temps de vol entre le parent  $X_n^+$  et le fragment  $X_p^+$  est donnée par la relation :

$$\Delta T(X_n^+, X_p^+) = \left( \frac{2qV_{acc}}{m(X_n)} - \frac{2qV_f}{m(X_p)} \right)^{-1/2} - \left( \frac{2qV_{acc}}{m(X_n)} \right)^{-1/2}$$

où  $V_{acc}$  est la tension totale d'accélération du premier temps de vol,  $V_f$  la tension de "frein" appliquée dans le second temps de vol,  $m(X_n)$  et  $m(X_p)$  les masses respectives des agrégats  $X_n^+$  et  $X_p^+$ .

Au fragment ionisé  $X_p^+$  correspond le fragment neutre complémentaire  $X_{n-p}$  qui ne subit aucune décélération et "vole" à la vitesse initiale de l'agrégat parent c'est à dire  $\frac{(2qV_{acc})^{1/2}}{m(X_n)}$ . La différence de temps de vol entre les fragments ionisés et neutres s'écrit

$$\Delta T(X_p^+, X_{n-p}) = \left( \frac{2qV_{acc}}{m(X_n)} - \frac{2qV_f}{m(X_p)} \right)^{-1/2} - \left( \frac{2qV_{acc}}{m(X_n)} \right)^{-1/2}$$

Nous obtenons le comportement inverse si, au lieu de freiner les agrégats, nous les accélérons. Toutefois, il existe un avantage à l'utilisation de l'accélération préférentiellement au freinage. Les effets de focalisation, dus aux défauts des plaques accélératrices (effets de bords...) jouent en faveur du mode "accélération" et au final donne un signal d'ion d'intensité supérieure à celui du mode "frein". Ce dernier mode provoque en général une perte de signal par défocalisation du faisceau d'ions bien qu'il sépare plus efficacement les fragments.

A partir de l'étude cinématique du processus [K97] et de la connaissance des tensions de freinage ou d'accélération employées, nous pouvons connaître la taille des fragments à partir de la position de leurs pics dans les spectres de masse et donc déterminer le ou les canaux préférentiels de dissociation.

### Montage "Cellule à collision" et "frein"

Cette partie du dispositif est utilisée en simultané avec le montage "frein" dans l'étude de l'échange de charge lors de collisions entre des agrégats ionisés et un atome neutre. Ce type d'interaction à lieu dans une cellule à collision de type heat pipe placée entre la première partie du spectromètre de masse et la région où sont analysés les produits de la collision (frein). Le dispositif est représenté sur la figure I-9.

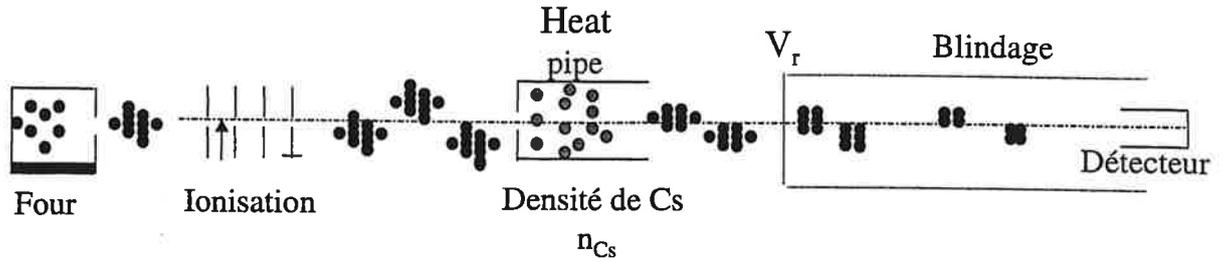


Figure I-9 : Système d'analyse des produits chargés et neutres issus de la collision.

Le heat pipe (figure I-10) ou caloduc, est un tube de 2 cm de diamètre dont la paroi interne est tapissée d'une grille ultra fine (mèche) d'épaisseur 0.2 mm. L'élément dont on veut produire la vapeur est placé au centre du tube et chauffé. Cette vapeur se propage jusqu'aux régions refroidies où elle se condense puis est "ramenée" vers le centre du tube par capillarité dans la mèche où elle est à nouveau évaporée. Un bon fonctionnement exige l'absence d'oxydation (métal, mèche) et une qualité de mèche telle que le métal "mouille" bien celle-ci. Dans le cas des alcalins, une mèche en acier inoxydable est adéquate. En principe, la répartition longitudinale de la densité de vapeur métallique est telle que représentée sur la figure I-11. La valeur au centre est déduite de la température. Cependant, dans cette cellule "ouverte", le système fonctionne en dynamique et la répartition de la densité de vapeur métallique est loin du profil idéal. Il s'y ajoute des effets de vieillissement et il apparaît nécessaire d'effectuer un calibrage du système avant chaque série de mesures (cf. Chapitre II-1).

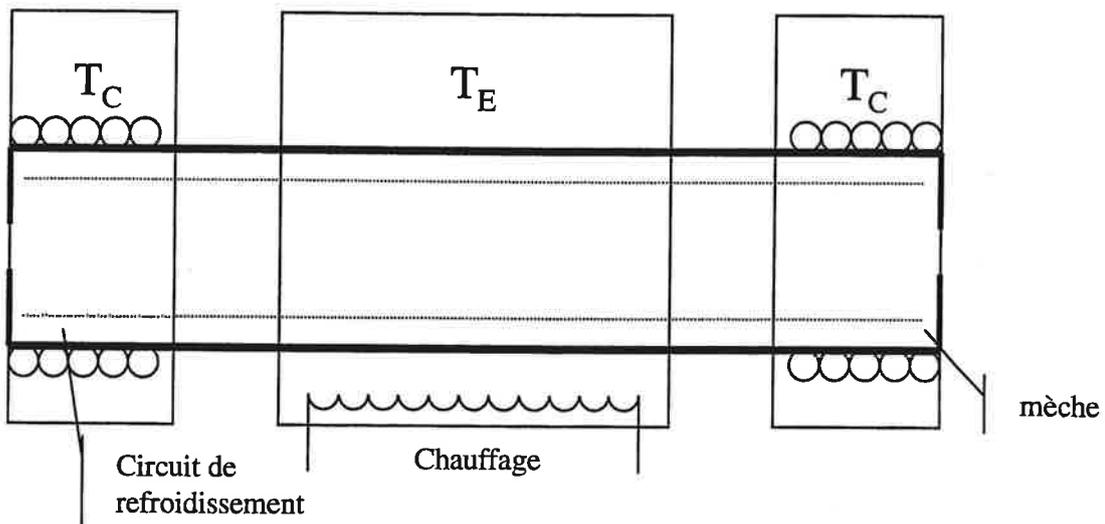


Figure I-10 : Schéma du heat-pipe.

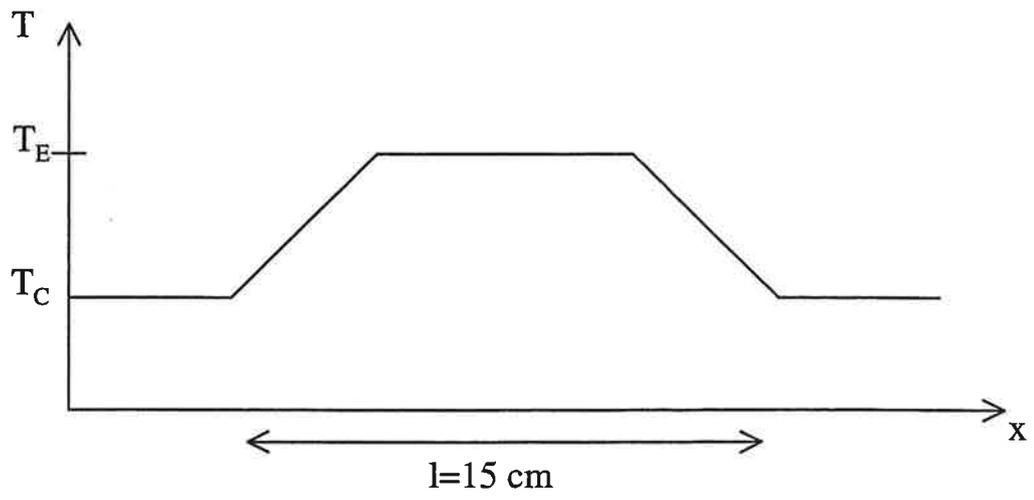


Figure I-11 : Température et densité atomique sur la longueur du heat-pipe.

## II Nucléation réactive d'agrégats métalliques



## Introduction

L'importance des effets électroniques lorsque l'on s'intéresse à la stabilité des agrégats métalliques en fonction de la taille a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Une attention toute particulière a été portée aux agrégats d'atomes alcalins, considérés comme le prototype des agrégats métalliques, car leur structure électronique développe ce type de liaison au sein de l'édifice dès les plus petites tailles. En particulier, les trois électrons de valence des trimères sont déjà délocalisés et "partagés" par les trois ions du cœur. L'une des manifestations spectaculaires de cette délocalisation, concerne les effets de couches électroniques observés dès 1984 par l'équipe de W.A. Knight [KCH84], bien interprétés par le modèle du jellium par les calculs de Ekardt [E84]. La simplicité de la structure électronique de ces agrégats ainsi que leur production aisée, leur donnent un attrait supplémentaire expliquant pourquoi leur étude a été effectuée très tôt et s'est beaucoup plus développée que pour d'autres types d'agrégats métalliques.

L'étude des agrégats d'argent est très intéressante du point de vue de la stabilité et de la structure de ces objets. En effet, la structure électronique de ces derniers est en principe très proche de celle des agrégats d'atomes alcalins : ils possèdent aussi un électron de valence par atome. Par conséquent nous pouvons nous attendre à ce qu'ils se comportent comme les agrégats d'alcalins. Cela est le cas pour l'évolution des potentiels d'ionisation en fonction de la taille qui a été observée par Alamedin et al. et par Jackschath et al. pour des tailles allant jusqu'à une centaine d'atomes [AHC92], [JRS92] et bien décrite par le modèle de la goutte métallique. Par contre, l'excitation collective des électrons de valence traduite par la résonance plasmon révèle des caractéristiques différentes de celles observées pour les alcalins. L'excitation collective des électrons de valence montre une résonance géante dont l'énergie diminue avec la taille [TKL93] alors qu'elle croît avec la taille dans le cas des agrégats d'atomes alcalins. Cette différence de comportement a été interprétée par une

réduction de l'écrantage des couches s-d au niveau de la surface de l'agrégat [SR97]. Plus généralement, des calculs ab initio menés sur des petites tailles, montrent que l'on ne peut pas décrire ces édifices en se basant simplement sur les propriétés électroniques et structurelles obtenues pour les agrégats d'atomes alcalins [BCF93]. Pour les agrégats de métaux nobles, la faible différence en énergie entre l'orbitale d et l'orbitale complète s nous laisse penser que les électrons d ont un effet non négligeable sur la bande de conduction. En outre, l'existence des électrons de la couche électronique d entraîne d'importants changements dans les propriétés des solides. Tandis que la plupart des propriétés des alcalins à l'échelle du solide sont bien décrites par le modèle de Drude, ce modèle n'est pas suffisant dans le cas du cuivre, de l'argent ou encore de l'or.

La nucléation réactive est une alternative originale pour sonder la structure électronique ainsi que les liaisons dans les composés neutres. Des expériences menées au sein de l'équipe ont montré qu'il est possible de détecter le changement de valence des atomes métalliques dans les agrégats d'atomes de terre-rares oxydés, lorsque la taille de l'agrégat augmente. Le passage d'un caractère bivalent à un caractère trivalent a été observé et attribué à la "migration" des électrons de la couche f vers la bande de conduction sd [BCC93].

Dans ce chapitre, nous décrivons l'étude préalable des agrégats d'argent purs avant de développer le travail effectué sur la nucléation réactive de la vapeur d'argent en présence d'oxygène et/ou d'eau. Des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été également menés afin de mieux comprendre les structures des espèces hétérogènes obtenues. Dans le but de mieux évaluer l'influence des électrons d sur les liaisons, une comparaison est faite avec les résultats obtenus lors de la nucléation réactive des agrégats de sodium en présence d'oxygène ou d'eau. D'autre part, dans l'idée qu'à grande taille, les propriétés des agrégats se rapprochent de celles des surfaces, une étude comparative a été menée avec les résultats obtenus lors de la réactivité de surface d'argent en présence de réactants tels que l'oxygène et la vapeur d'eau.





# Chapitre 1 Agrégats d'argent purs

## 1.1 Généralités

Les agrégats d'argent purs sont produits par une source à condensation gazeuse dont le principe a été décrit dans le chapitre I-1. L'un des points délicats du point de vue expérimental, a été le choix du type de laser d'ionisation corrélé aux quantités de gaz porteur à introduire de façon à obtenir le meilleur signal possible dans la gamme de taille qui nous intéresse, c'est à dire les tailles comprises dans l'intervalle 1..41. En effet, il existe différentes manières de produire des agrégats ionisés. Certaines sources génèrent directement des espèces chargées positivement ou négativement, comme les sources à décharge cathodique [SLF91], magnétron [HKM91] ou à vaporisation laser [H93]. D'autres ne produisent que des espèces neutres comme celle que nous utilisons ici. L'ionisation par impact électronique ou par photon est alors possible. Nous avons choisi la photoionisation par laser pulsé, très efficace et bien adaptée à une spectrométrie de masse par temps de vol.

L'ionisation à un photon consiste à apporter une énergie, supérieure au potentiel d'ionisation, nécessaire pour arracher un électron dans l'agrégat neutre. Dans ce cas il est donc très utile de connaître les potentiels d'ionisation des agrégats  $Ag_n$ . La manière la plus directe d'atteindre ces potentiels d'ionisation consiste à faire varier la longueur d'onde du

laser pour une taille donnée, de façon quasi-continue jusqu'à la détermination de l'énergie de seuil d'ionisation de l'agrégat.

D'un point de vue expérimental, il est parfois plus simple de faire varier la taille de l'agrégat sélectionné pour une longueur d'onde fixe  $h\nu$  jusqu'à l'atteinte de la taille seuil  $n_s$  pour laquelle l'énergie du photon est suffisante à l'ionisation. Quelle que soit la méthode, les résultats sont comparés à l'énergie nécessaire pour arracher un électron à une sphère métallique de rayon  $R$  et de charge initiale  $Z$  [W81]

$$W_n = W_\infty + \left( Z + \frac{3}{8} \right) \frac{e^2}{R} \quad \text{Eq. II-1}$$

où  $R = r_s n^{1/3}$ ,  $W_\infty$  correspond au travail de sortie c'est à dire l'énergie nécessaire pour arracher un électron au solide correspondant et  $n$  est le nombre d'atomes formant l'agrégat. Pour le calcul des potentiels de première ionisation des agrégats d'argent, on prend comme valeur de  $r_s = 1.54 \text{ \AA}$  et  $W_\infty = 4.26 \text{ eV}$  [CRC74] et  $Z = 0$ . L'utilisation de cette formule est cohérente avec les mesures recueillies par Alamedin et al [AHC92]. Ils ont mesuré les potentiels d'ionisation verticaux des agrégats d'argent  $Ag_n$  jusqu'à la taille  $n = 100$ . Ces potentiels d'ionisation sont regroupés sur la figure II-1.

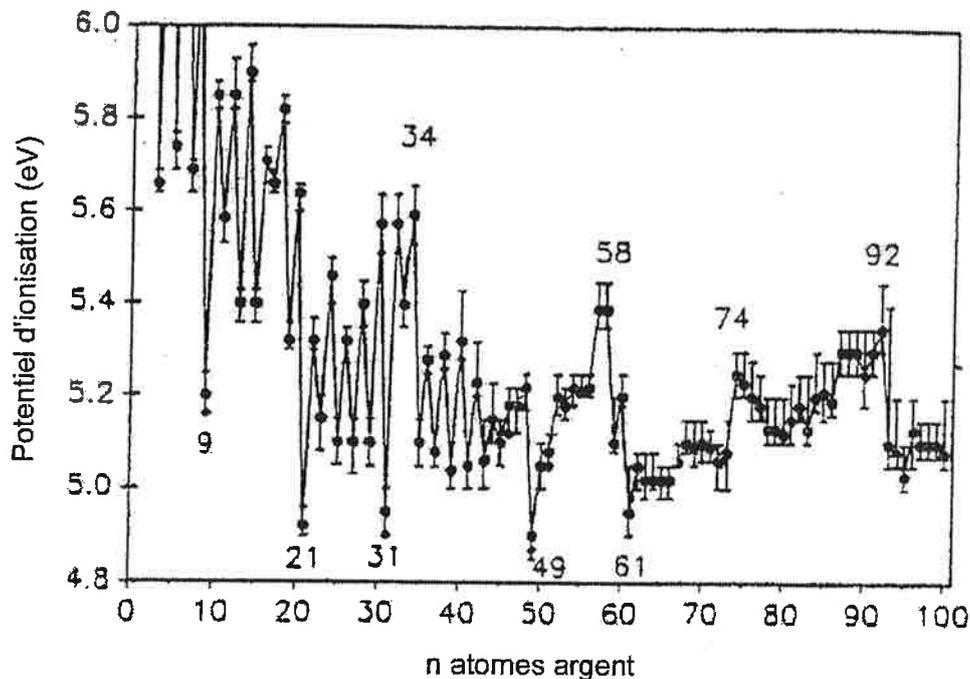


Figure II-1 : Potentiels d'ionisation des agrégats d'argent  $Ag_n$  pour  $n = 1$  jusqu'à  $n = 100$  mesurés par Alamedin et al.

Dans ces conditions, un laser excimère ArF à 6.42 eV, est parfaitement adapté, de même qu'un laser excimère KrF d'énergie de photon  $h\nu = 5.0$  eV pour lequel la taille seuil calculée à partir de la relation (1) vaut  $n_s = 95$ . Cette taille est effectivement produite dans notre source, qui fournit après les processus séquentiels déjà décrits d'absorption/fragmentation, les agrégats plus petits qui nous intéressent.

Toutefois, pour des raisons pratiques de stabilité en intensité mais aussi de résolution (cf. Partie I), nous avons préféré utiliser un laser Nd:Yag et son 3<sup>ème</sup> harmonique à 3.50 eV, le 4<sup>ème</sup> harmonique à 4.67 eV étant relativement instable et peu puissant. D'après la figure II-1, les potentiels d'ionisation sont supérieurs à l'énergie de photon délivrée par le laser Nd:Yag utilisé. Cependant l'expérience montre que l'ionisation à  $h\nu = 3.50$  eV est très efficace et produit des agrégats  $Ag_n^+$  en quantité suffisante dans la gamme de taille souhaitée. Pour expliquer ce phénomène, nous faisons l'hypothèse que le premier photon absorbé excite le plasmon de l'agrégat avant que le deuxième fournisse l'énergie "manquante" pour arracher un électron à l'édifice. Ce processus d'ionisation multiphotonique au dessous du potentiel d'ionisation de l'agrégat et près de la résonance plasmon a été mis en évidence et utilisé dans des expériences de multiionisation de petits agrégats de Platine [KSK99].

L'inconvénient de ce procédé est l'apparition dans les spectres de masse, d'agrégats doublement chargés  $Ag_n^{++}$ .

En établissant un compromis sur le flux laser, nous arrivons à diminuer la quantité d'agrégats doublement chargés  $Ag_n^{++}$  issus de l'ionisation des  $Ag_n^+$  tout en conservant un signal raisonnable sur les agrégats chargés une fois  $Ag_n^+$ .

Dans ces conditions, nous obtenons des spectres de masse d'agrégats d'argent tel que celui présenté sur la figure II-2. Ce spectre met en évidence l'efficacité de l'ionisation à deux photons. Pour  $h\nu = 6.42$  eV et en flux évanescent, on observe une distribution centrée sur  $n \approx 500$ . L'absorption de plusieurs photons à  $h\nu = 3.50$  eV entraîne une fragmentation des agrégats et déplace la distribution en taille vers les plus petites tailles comprises entre 1 et 41. En outre, les intensités relatives de ce spectre révèlent des effets de couches électroniques dans les agrégats simplement chargés  $Ag_n^+$ , c'est à dire des chutes d'intensité

après les tailles  $n = 9$  et  $21$ . Ces sauts d'intensité correspondent aux couches fermées à 8 et 20 électrons (nombres magiques) du modèle du Jellium avec un électron s délocalisé par atome (électron de valence de l'atome d'argent) et sont souvent considérés comme caractéristiques du comportement métallique de ces agrégats.

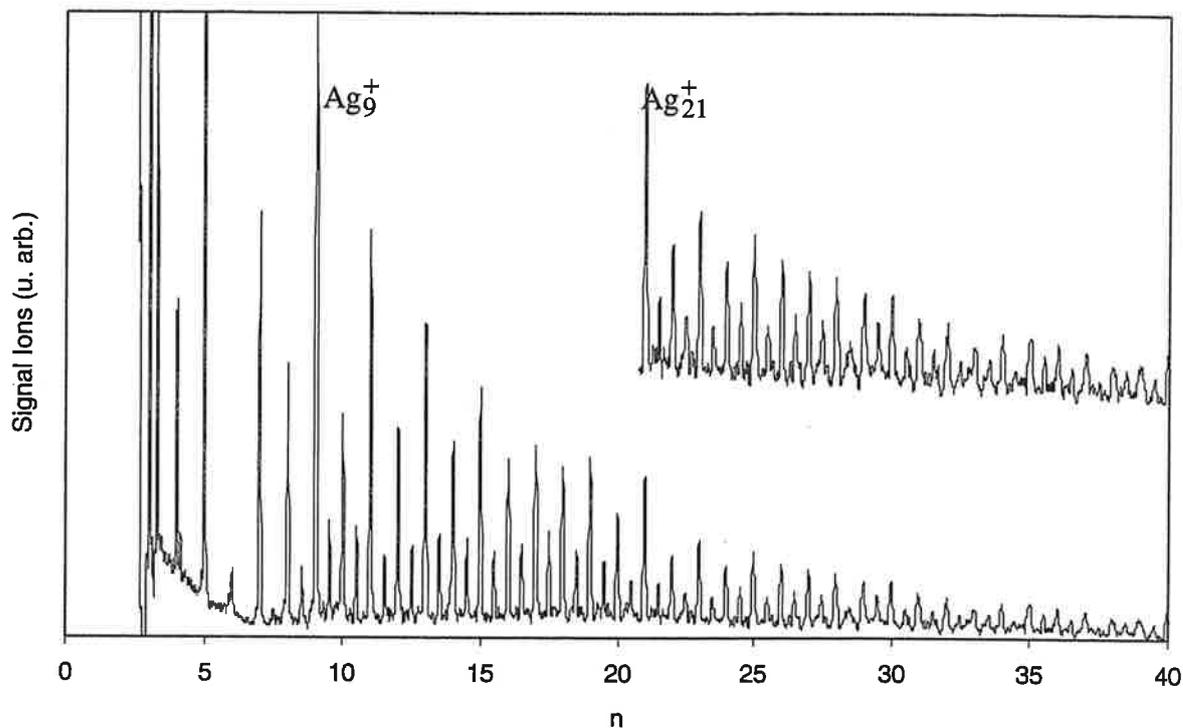


Figure II-2 : Spectre de masse d'agrégats d'argent purs  $Ag_n^+$

On notera également la présence d'alternance pair-impair avec un maximum d'intensité pour les pics correspondants aux agrégats dont le nombre d'électrons délocalisés est pair. Cette alternance provient de la diminution de l'énergie absolue de ces agrégats c'est à dire un maximum de stabilité, due à l'appariement des électrons sur les niveaux d'énergie [GR96].

Ce comportement d'alternance pair-impair, ainsi que les effets de couches électroniques sont bien caractéristiques des agrégats à un électrons s délocalisé par atome et ne présentent donc aucune surprise quant à la contribution des électrons de conduction. En effet, les atomes d'argent ayant des orbitales atomiques d très contractées et profondes, il est raisonnable de penser que les électrons s jouent un rôle essentiel dans la conduction.

Ces résultats sont analogues à ceux observés sur les agrégats d'atomes alcalins, prototypes des agrégats métalliques.

Il est donc intéressant d'étudier la nucléation réactive de ces espèces en présence de différents composés afin de mieux cerner l'importance et l'influence des électrons d sur les couches externes.



## Chapitre 2 Nucléation réactive d'agrégats d'argent

### 2.1 Généralités

L'obtention d'agrégats d'argent purs est basée sur la croissance de petites gouttelettes issues de la nucléation d'atomes et dimères d'argent en présence d'un gaz porteur à basse température. La nucléation réactive consiste à modifier qualitativement et quantitativement la composition du gaz de nucléation utilisé par ajout d'un gaz réactif au mélange initial (cf. chapitre I-D).

Comme nous le verrons tout au long de ce chapitre, nous avons envisagé deux mécanismes physiques pour interpréter nos observations. Le premier, la nucléation réactive, est la formation de liaisons atomiques entre espèces différentes pour former des gouttelettes hétérogènes jouant un rôle important dans la nucléation. Le second, la réactivité, est la formation de liaisons entre deux entités déjà formées (surface, agrégats, molécules...). Les résultats obtenus laissent présager une compétition entre ces deux mécanismes en fonction des quantités de réactifs introduits. L'étude s'est tout d'abord portée sur le comportement d'une vapeur métallique d'argent en présence d'eau seulement, puis d'oxygène et enfin en présence simultanée de ces deux éléments.

### 2.2 Nucléation réactive de l'argent en présence d'eau seulement

Dans un premier temps, nous avons effectué les tests de nucléation réactive des agrégats d'argent  $Ag_n$  en présence d'eau uniquement. Les spectres de masse obtenus dans ce cas

sont analogues à ceux de la figure II-2. Il n'y a aucune nucléation réactive entre la vapeur métallique d'argent et les molécules d'eau, seule une augmentation du signal apparaît pour l'ensemble des masses présentes dans le spectre. Cette augmentation du signal peut être attribuée au fait que la présence d'un gaz supplémentaire dans le gaz de nucléation augmente le nombre de collisions efficaces, augmentant ainsi la nucléation de la vapeur métallique d'argent. Il est possible que des réactions chimiques entre les molécules d'eau et la vapeur d'argent aient lieu lors de la nucléation mais ces réactions ne doivent pas former des composés suffisamment stables pour survivre à la séquence de photoévaporation qui suit l'ionisation.

### 2.3 Nucléation réactive en présence d'oxygène

Les agrégats d'argent  $Ag_n$  nucléent très difficilement en présence d'oxygène et il n'a pas été simple de jauger l'effet direct des fractions de gaz introduites dans le gaz porteur sur l'évolution des produits de nucléation réactive. En effet, il a été impossible d'obtenir des spectre de masse contenant seulement des oxydes d'argent et des agrégats d'argent purs. Lorsque l'on introduit de l'oxygène seul dans la source, les spectres de masse contiennent systématiquement, en plus des agrégats d'argent purs, des composés que nous identifions ultérieurement comme étant des "hydroxydes" d'argent. Il faut alors ajouter d'importantes quantités d'oxygène au gaz de nucléation pour qu'apparaissent les oxydes d'argent présentés sur la figure II-3. Même dans ces conditions expérimentales, la formation d'hydroxydes d'argent semble être beaucoup plus favorable car les pics associés à ces édifices hétérogènes sont bien plus intenses que ceux correspondants aux oxydes d'argent. En faisant évoluer de façon conséquente les quantités d'oxygène introduites, on assiste à l'apparition de composés aisément identifiables comme des oxydes d'argent  $(Ag_nO)^+$ . La nouvelle série d'oxyde d'argent, présente sur le spectre de masse de la figure II-3, débute avec un composé de masse moyenne 356 u.m.a. correspondant à l'agrégat  $(Ag_3O)^+$ . La séquence séparant deux signaux successifs de cette espèce a été identifiée et vaut 216 u.m.a. ce qui correspond à la masse moyenne d'un dimère  $Ag_2$ . Cette série a été observé

jusqu'à  $n = 11$ , au delà de cette valeur, la limite de la résolution et la faiblesse du signal ne nous permettent pas de distinguer le temps de vol de deux signaux consécutifs.

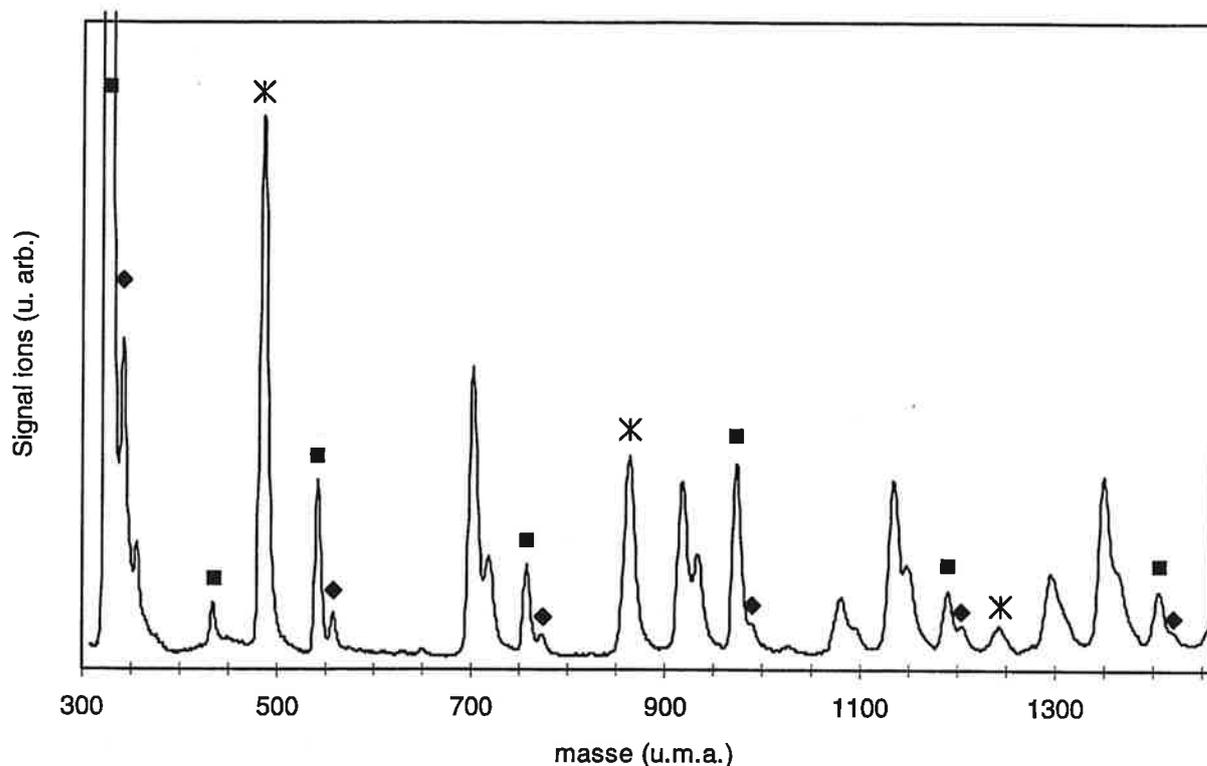


Figure II-3 : Spectre de masse des agrégats d'oxydes d'argent. ■ représente les  $Ag_n^+$ ; ◆ correspond aux  $Ag_n^+O$  ( $n \geq 3$ ); \* désigne les hydroxydes d'argent obtenus lorsque l'on ajoute de l'eau et de l'oxygène aux gaz de nucléation.

Pourtant cela a été suffisant pour observer les variations dans les intensités relatives des signaux successifs correspondant à la série  $Ag_n^+O$ . Sur la figure II-3, seuls les pics dont le nombre d'atomes d'argent est impair sont intenses impliquant l'existence d'alternances pair-impair avec des maxima pour les agrégats à  $n$  impair. Ajoutons à cela, des effets de couches électroniques moins marqués mais néanmoins visibles après le pic correspondant à la masse 556 u.m.a. soit  $Ag_5^+O$ . Ces particularités suggèrent qu'il existe encore dans ces édifices, une partie métallique responsable de ce comportement et que les effets de couches et les alternances pair-impair sont dus à la structure électronique des atomes à un électron de valence. Ceci se comprend pour des espèces ne contenant qu'un atome d'oxygène. L'effet de couche observé après  $Ag_5^+O$ , nous suggère d'écrire la série sous la forme

$\text{Ag}_{n-2}^+(\text{Ag}_2\text{O})$  la structure comportant ainsi une partie métallique qui porte la charge et une partie isolante où la liaison  $\text{Ag}_2\text{O}$  est de type covalente. La présence d'hydroxydes d'argent ou de complexes hydroxydés dans ces expériences, est attribuée à de la nucléation réactive avec de la vapeur d'eau résiduelle provenant soit du vide résiduel soit des impuretés de la bouteille d'oxygène utilisée.

## 2.4 Nucléation réactive en présence d'oxygène et d'eau

L'expérience consiste, à produire des agrégats neutres d'argent purs, puis à ajouter simultanément et progressivement de l'oxygène et de la vapeur d'eau dans le gaz de nucléation. Dans ces conditions, il apparaît plusieurs nouveaux types de signaux dans les spectres de masse, comme l'illustre la figure II-4, qui évoluent en fonction des quantités de réactants introduits. Ces signaux appartiennent à différentes séries identifiables selon le procédé décrit au paragraphe II-1-4. Cependant l'évolution avec les quantités de réactants n'est pas complètement monotone et dans la suite on distinguera deux régimes de nucléation réactive, l'un à très faible quantité de réactant (régime non saturé) et l'autre à plus grande quantité de réactant (régime saturé) probablement associés aux deux processus déjà évoqués que sont la nucléation réactive et la réactivité.

### 2.4.1 Régime non saturé

A faible fraction de réactant (moins de 1% de la pression totale de gaz porteur), nous pouvons voir sur la figure II-4, les pics correspondant aux agrégats d'argent purs où l'on retrouve bien les alternances pair-impair et les effets de couches électroniques après  $n = 9$  et 21. Superposés à la série des agrégats d'argent, on distingue de nouveaux pics constituant une série dont le premier terme apparaît après la taille  $\text{Ag}_6^+$ . Après étalonnage du spectre de masse, le premier est centré sur la masse 682 u.m.a. et la masse du bloc de construction c'est à dire la différence de masse entre deux signaux de même type consécutifs équivaut à la masse moyenne (si l'on tient compte des deux isotopes de

l'argent) d'un atome d'argent soit 108 u.m.a. Ces produits de nucléation réactive sont donc encore essentiellement constitués d'atomes d'argent et nous qualifierons par la suite cette série, de série ①.

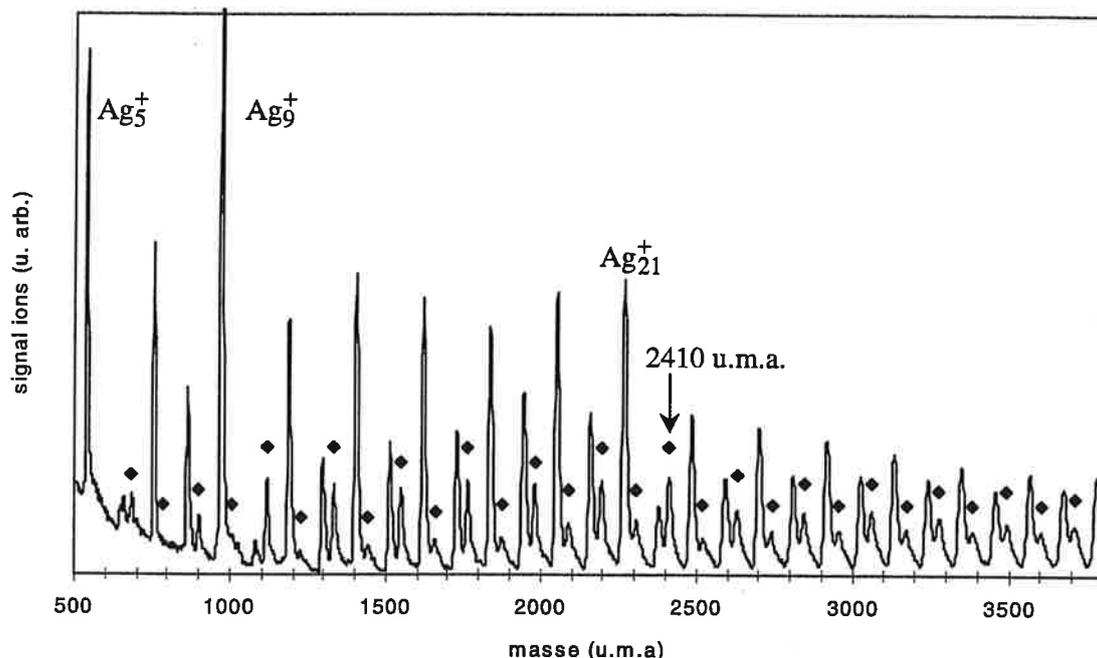


Figure II-4 : Spectre de masse d'agrégats hétérogènes d'argent obtenus dans le régime non saturé. ◆ désigne les termes de la série ① avec un effet de couche après la masse 2410 u.m.a.

On distingue en outre, des alternances pair-impair et un effet de couche après le pic correspondant à la masse 2410 u.m.a. Ces premières observations nous laissent penser que ces agrégats hétérogènes sont encore formés d'un cœur d'atomes d'argent important, responsable de ce comportement métallique.

En augmentant faiblement mais progressivement les fractions d'oxygène et d'eau dans le gaz de nucléation, nous observons une évolution de la morphologie des spectres de masse au sein même du régime non saturé. La figure II-5 illustre cette évolution morphologique quand les fractions d'O<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O augmentent progressivement jusqu'à des quantités donnant le régime saturé. La trace (a) correspond au spectre de masse d'agrégats d'argent Ag<sub>n</sub><sup>+</sup>. Nous retrouvons sur la trace (b), les pics correspondants à la série ①. Sur la trace (c), outre la présence de la série ①, il en apparaît une nouvelle, nommée série ②, dont le premier terme correspond à la masse 699 u.m.a. et qui se construit, elle aussi, par ajout

d'un atome d'argent. En raison d'un problème de coïncidence de masse, cette série peut être confondue avec les agrégats d'argent doublement chargés  $Ag_n^{2+}$  entraînant ainsi des difficultés d'identification stricte des espèces. Toutefois, les doubles chargés n'apparaissent dans le spectre de masse qu'à partir d'une taille critique déterminée par le rapport  $n/q$  (où  $n$  est le nombre d'atomes et  $q$  la charge portée par l'agrégat). Dans notre situation, le rapport  $n/q$  vaut 7.5 correspondant à la taille critique  $Ag_{15}^{2+}$ , Schulze et al. ayant observé des agrégats d'argent doublement chargés à partir de la taille  $n = 9$  formés par impact électronique [SW88]. Or l'analyse du spectre de masse a permis d'identifier avec certitude des signaux appartenant à la série ② pour des tailles où les doublement chargés ne sont pas présents, notamment la masse 699 u.m.a..

En augmentant encore les quantités de réactants, les éléments de la série ① disparaissent en faveur de la série ② et d'une nouvelle série, la série ③ (trace (d)). Cette dernière série débute avec la masse 716 u.m.a. et se construit de la même façon que les précédentes c'est à dire par ajout d'un atome d'argent à l'édifice précurseur. Il est important de noter que les séries ② et ③ présentent des alternances pair-impair identiques à la série ①. Les effets de couche n'ont pas pu être observés pour ces séries, compte tenu de la faiblesse des intensités vers les plus grandes tailles. On observe également sur la trace (d), la présence d'oxyde d'argent  $(Ag_nO)^+$  très stables pour  $n$  impair ainsi que le premier pic caractéristique du régime saturé, indiquant que les quantités d'oxygène introduites deviennent conséquentes.

La dernière trace (trace (e)) représente le spectre de masse obtenu dans le cas du régime saturé que nous traitons plus loin. De prime abord, on remarquera la disparition des signaux associés à la formation d'agrégats d'argent purs  $Ag_n^+$ .

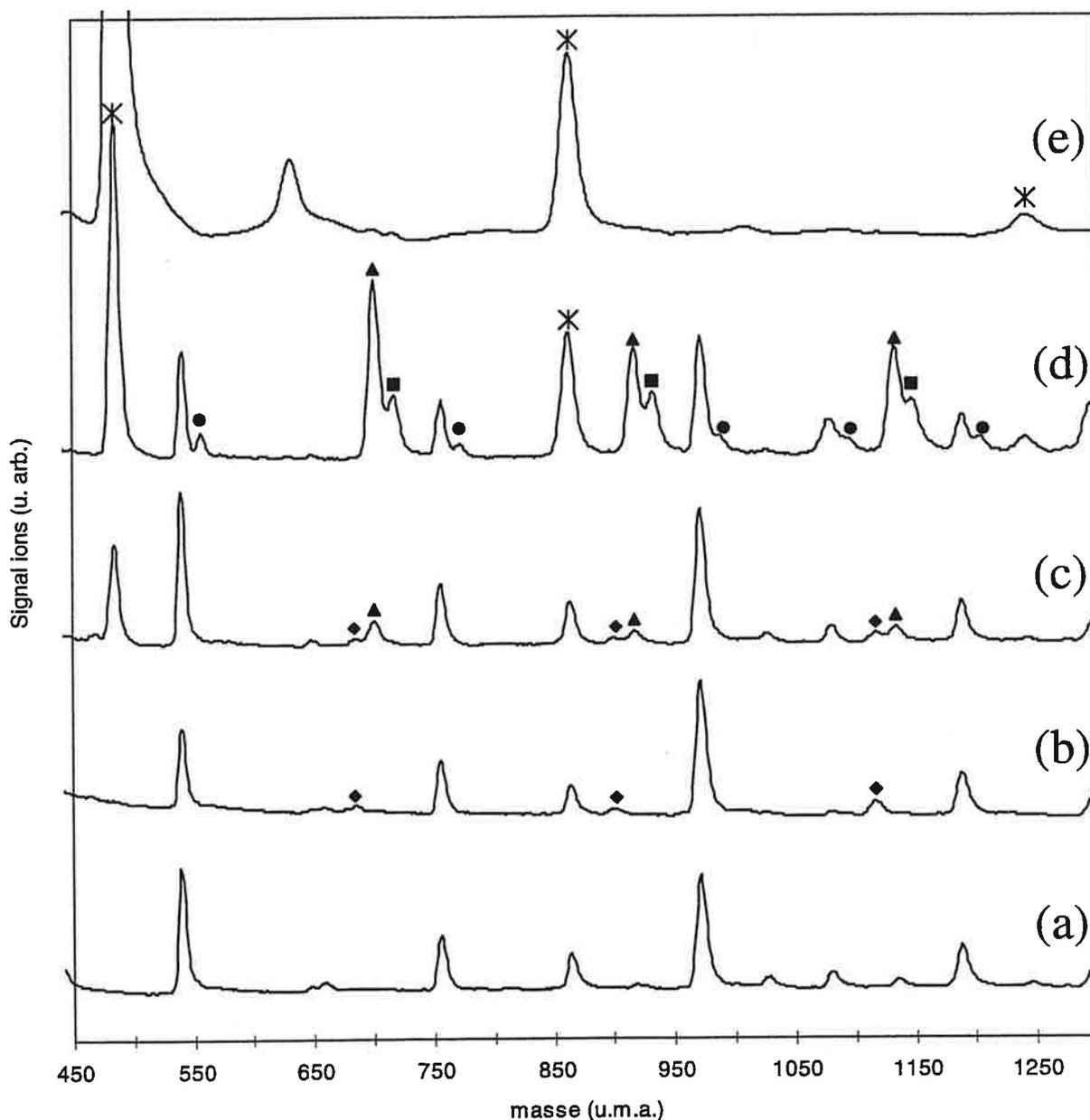


Figure II-5 : Evolution des spectres de masse du régime non saturé lorsque l'on augmente les quantités de réactants dans le gaz de nucléation. ◆ :  $(Ag_nO_2H_y)^+$  ; ▲  $(Ag_nO_3H_y)^+$  ; ■  $(Ag_nO_4H_y)^+$  ; ●  $(Ag_nO)^+$  ; \* désigne les séries obtenues dans le régime saturé.

#### 2.4.2 Régime saturé

Ce régime est obtenu lorsque les fractions d'oxygène et de vapeur d'eau présentes dans le gaz de nucléation sont supérieures à 1%. Les spectres de masse recueillis dans ce régime sont beaucoup moins sensibles aux quantités de réactants et ont la particularité de ne montrer que deux séries dominantes pour lesquels les intensités relatives des pics

successifs ne présentent plus d'effets de couches. Ceci suggère que la plupart des atomes d'argent sont pris dans des liaisons non métalliques. La figure II-6 montre un spectre de masse typique de ce régime.

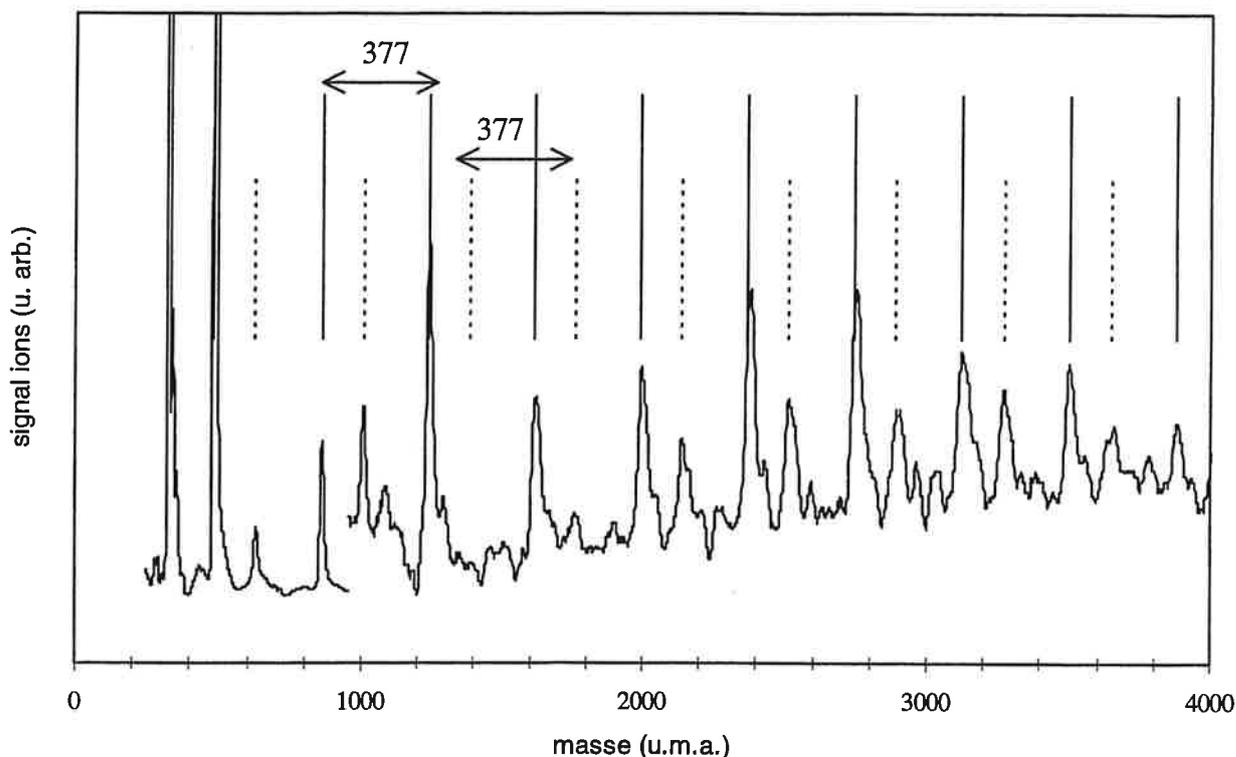


Figure II-6 : Spectre de masse d'agrégats hétérogènes obtenus dans le régime saturé. Deux séries sont présentes repérées par les traits verticaux pleins  $(YX_n)^+$  et en pointillé  $(ZX_n)^+$ . La périodicité en masse correspond à  $377 \pm 1$  u.m.a.

Les deux séries sont repérées par les traits verticaux pleins et en pointillés. Les termes précurseurs de ces deux séries correspondent aux masses respectives centrées sur  $485 \pm 1$  u.m.a. et  $628 \pm 1$  u.m.a. que nous nommerons par la suite  $Y^+$  et  $Z^+$ . La périodicité en masse est identique pour les deux séries. Elle est de  $377 \pm 1$  u.m.a. et permet de les construire à partir des termes précurseurs  $Y^+$  et  $Z^+$ .

## 2.5 Identification des masses par analyse isotopique

Dans la configuration Wiley Mc Laren utilisée (cf. chapitre I-1), le problème essentiel est de s'assurer de l'exactitude des masses identifiées. Le spectromètre par temps de vol tel

qu'il a été utilisé lors des précédentes mesures possède une résolution limitée d'autant que l'argent possède deux isotopes. D'autre part, nous devons nous affranchir d'un problème de coïncidence de masse causé par le tri en  $n/q$  de la région d'accélération, comme par exemple la coïncidence accidentelle entre un atome d'argent de masse moyenne 108 u.m.a. et 6 molécules d'eau. En outre, suite au processus de nucléation réactive, on est en droit d'attendre que les signaux comprennent plusieurs composantes correspondant au caractère hétérogènes des édifices.

Afin d'identifier la composition de ces complexes, une analyse détaillée tenant compte de la composition isotopique a été indispensable. L'argent atomique possède deux isotopes chimiquement équivalents :  $^{107}\text{Ag}$  et  $^{109}\text{Ag}$  dont les abondances respectives sont 51.84 % et 48.16 % [CRC74]. Par ailleurs, ces derniers jouent le même rôle dans la construction de l'agrégat par accréation successive d'atomes statistiquement proportionnelle aux abondances relatives. Le signal d'un agrégat d'argent ionisé constitué de  $n$  atomes, possède donc  $n+1$  composantes. L'intensité du pic contenant  $(n-q)$  atomes  $^{107}\text{Ag}$  et  $q$  atomes  $^{109}\text{Ag}$  est proportionnelle à (cf. chapitre I-1)

$$C_n^q (0.5184)^{n-q} (0.4816)^q \quad \text{Eq. II-2}$$

où  $C_n^q$  correspond au facteur combinatoire  $n!/(q!(n-q)!)$

Par suite de la nucléation réactive donnant des agrégats hétérogènes, on s'attend à ce que ces édifices contiennent un certain nombre  $n$  (et même une majorité) d'atomes d'argent. Les profils des signaux associés à des composés contenant  $n$  atomes d'argent doivent alors contenir au minimum  $n+1$  composantes. Nous avons étudié l'analyse précise du premier terme de chaque série. Pour ces termes, la résolution isotopique du temps de vol est bonne et sépare les différentes composantes à une u.m.a. près. On peut donc résoudre la structure du premier terme, pour ensuite l'extrapoler à tout le reste de la série.

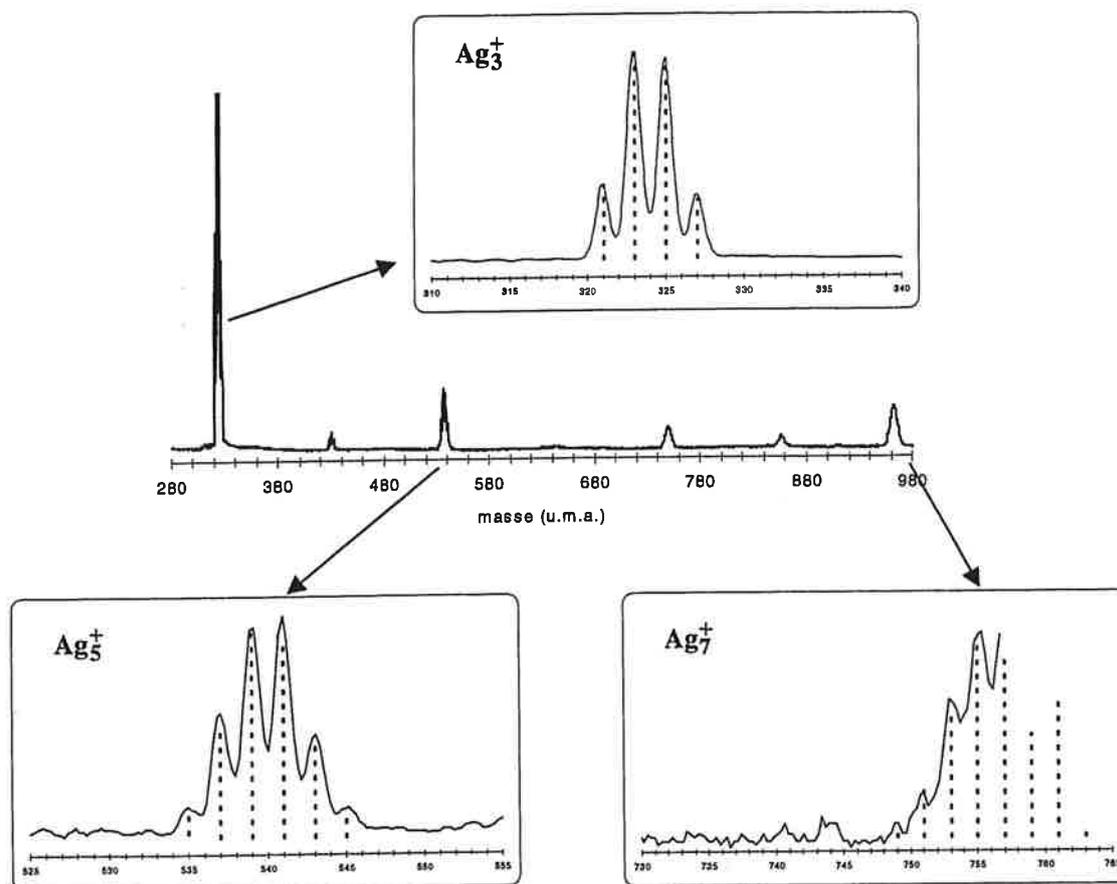


Figure II-7 : Résolution isotopique des agrégats d'argent purs  $Ag_n^+$  avec  $n = 3, 5$  et  $7$ . Les traits verticaux en pointillé correspondent aux abondances calculées avec la relation Eq. II-2.

Pour s'assurer de la composition des paquets d'ions, nous avons comparé les distributions calculées (relation II-2), et expérimentales pour les différentes composantes des agrégats purs  $Ag_3^+$ ,  $Ag_5^+$  et  $Ag_7^+$ . La figure II-7 représente le profil expérimental de  $Ag_3^+$  ainsi que le modèle, (en pointillés) et illustre l'excellent accord entre les abondances calculées et les abondances expérimentales. Nous avons également retrouvé cet accord pour les cas  $n = 5$  et  $7$  (figure II-7).

### 2.5.1 Régime non saturé

L'identification isotopique des composés hétérogènes, a essentiellement concerné le premier de la série ② dont la résolution isotopique est présentée sur la figure II-8. A partir de ce spectre de masse, nous avons évalué la masse moyenne correspondant au temps de

vol pour le maximum du signal c'est à dire  $699 \pm 3$  u.m.a.. Pour ajuster les intensités des espèces hétérogènes contenues dans le profil, nous sommes partis des abondances relatives des composantes de  $\text{Ag}_6^+\text{O}_3\text{H}_y$  dont le nombre est identique à celui de  $\text{Ag}_6^+$  puisque l'oxygène atomique est essentiellement présent sous la forme isotopique  $^{16}\text{O}$  et que l'hydrogène n'est présent presque uniquement sous la forme  $^1\text{H}$ . Le choix des espèces  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_y$  est suggéré par la nature des gaz réactifs, par la masse du centre de gravité du paquet d'ions et par celles des composantes individuelles. On élimine l'idée qu'il pourrait s'agir de composés hydrogénés du type  $\text{Ag}_n^+\text{H}_p$  car bien que les liaisons Ag-H dans les agrégats soient fortes d'un point de vue énergétique et donc puissent résister au chauffage de l'agrégat par photoionisation comme cela est discuté ultérieurement, nous n'observons pas de composés hydrogénés dans les petites masses du spectre où la résolution est suffisante pour pouvoir les distinguer des composés hydroxydés.

En partant de l'hypothèse que les pics contiennent des structures basées sur  $\text{Ag}_6^+\text{O}_3\text{H}_y$ , le nombre de composantes correspondants doit être de 7 selon les règles de combinaison. La résolution maximum obtenue en ajustant le Wiley Mc Laren pour cette gamme de taille, montre une structure contenant 9 composantes au moins dans la limite du rapport signal sur bruit, chacun séparés de 2 u.m.a., impliquant que l'agrégat contient différents composés associés à différentes valeurs du nombre d'hydrogène. D'après ces résultats, la structure la plus probable s'écrit  $(\text{Ag}_6\text{O}_3\text{H}_y)^+$  avec  $y$  allant de 3 à 7. Ce pic contient des composés de masses comprises entre 693 u.m.a. et 709 u.m.a., ce qui correspond aux complexes le plus léger  $(^{107}\text{Ag}_6\text{O}_3\text{H}_3)^+$  et le plus lourd  $(^{109}\text{Ag}_6\text{O}_3\text{H}_7)^+$  respectivement.

Le profil du signal est ajusté en utilisant la superposition des distribution de masses isotopiques de  $(\text{Ag}_6\text{O}_3\text{H}_y)^+$  pour  $y$  allant de 3 à 7, affecté d'un poids statistique  $r_y$ . Par exemple, le signal correspondant à la masse 697 u.m.a. contient les composés  $(^{107}\text{Ag}_6\text{O}_3\text{H}_7)^+$ ,  $(^{107}\text{Ag}_5^{109}\text{AgO}_3\text{H}_5)^+$  et  $(^{107}\text{Ag}_4^{109}\text{Ag}_2\text{O}_3\text{H}_3)^+$  dont les proportions sont ajustables. Avec cette méthode, nous avons identifié tous les complexes contenus dans le premier terme de la série et il apparaît que le composé  $(\text{Ag}_6\text{O}_3\text{H}_3)^+$  est dominant à  $55 \pm 5\%$ , que  $(\text{Ag}_6\text{O}_3\text{H}_7)^+$  possède un facteur d'abondance de  $35 \pm 5\%$

alors que les structures  $(Ag_6O_3H_{y=4,5,6})^+$  représentent ensemble moins de 10% de l'intensité globale.

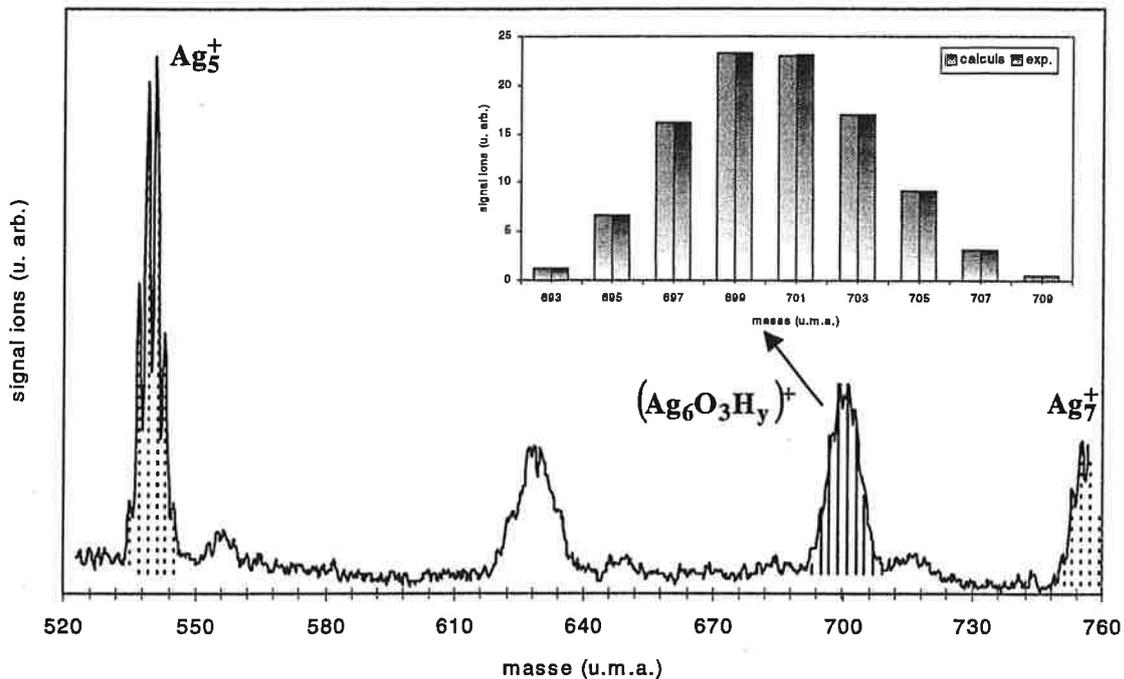


Figure II-8 : Temps de vol correspondant aux agrégats purs  $Ag_5^+$ ,  $Ag_7^+$  et au 1<sup>er</sup> terme de la série ②  $(Ag_6O_3H_y)^+$ . L'encart illustre la détermination de  $y$  par analyse isotopique des pics du spectre de masse.

Puisque la différence de masse entre deux composantes consécutives de la série ② équivaut à la masse moyenne d'un atome d'argent, on peut en déduire que les autres pics contiennent eux aussi un bloc  $O_3H_y$  avec  $y = 3$  et  $7$  essentiellement. On construit la série dans sa totalité en l'écrivant  $(Ag_nO_3H_y)^+$  pour  $n \geq 6$ . Les premiers termes des séries ① et ③ n'ont pu être résolus isotopiquement mais on peut raisonnablement penser que les termes correspondants à ces séries sont de même nature que ceux de la série ②. En effet, nous avons vu que la série ② est formée à partir des fractions d'eau et d'oxygène présentes dans la source. Par ailleurs, l'évolution des spectres de masse est uniquement causée par l'augmentation de ces fractions donc les séries ① et ③ doivent avoir la même origine que la série ②. En se basant sur la valeur de la masse du centre de gravité du paquet d'ions correspondant au premier terme de chacune des deux séries, nous avons pu estimer le nombre d'atomes d'oxygène que contiennent ces pics. Nous pouvons alors écrire de façon

générale les structures pour toutes les séries sous la forme  $(Ag_nO_xH_y)^+$ , x allant de 2 à 3 et y prenant des valeurs de 3 à 7.

### 2.5.2 Régime saturé

La méthode d'identification est la même que celle du régime non saturé. La séquence dite "principale" est notée  $(YX_n)^+$  ( $n \geq 0$ ) dont la première composante est maximum à 485 u.m.a.  $\pm 1$ . La périodicité de cette première série correspond à la masse  $377 \pm 1$  u.m.a. que nous associons au bloc de construction X. La seconde séquence est notée  $(ZX_n)^+$  où  $Z^+$  est centré sur  $628 \pm 1$  u.m.a. et possède la même périodicité.

La figure II-9 montre la résolution en masse des premiers termes  $Y^+$  et  $Z^+$  des deux séries. L'espèce  $Y^+$  correspond à différents constituants dont les masses sont comprises entre 477 u.m.a. et 491 u.m.a. Les intensités de ces composantes sont bien reproduites par superposition des intensités des différentes masses isotopiques de  $Ag_4O_3H$  (28 %),  $Ag_4O_3H_3$  (14 %),  $Ag_4O_3H_5$  (33 %) et  $Ag_4O_3H_7$  (25 %) comme l'illustrent les traits verticaux de la figure II-9.

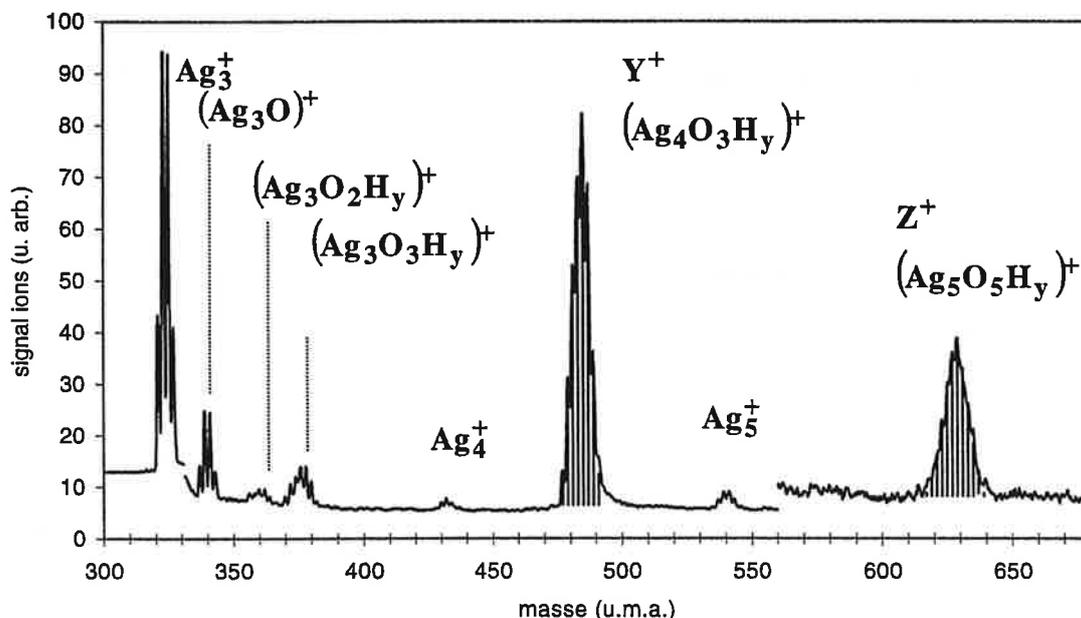


figure II-9 : Spectre de masse des agrégats hétérogènes obtenus dans le régime saturé. Les premiers termes des deux séries dominantes sont résolus isotopiquement et désignés par  $Y^+$  et  $Z^+$ .

Ici encore nous avons été confrontés à un problème de coïncidence en masse. En effet, les isotopes du chlore  $\text{Cl}^{35}$  et  $\text{Cl}^{37}$  ont des masses identiques aux composés  $\text{O}_2\text{H}_3$  et  $\text{O}_2\text{H}_5$  et sont connus pour être relativement présents dans la composition du vide résiduel. Par ailleurs la réactivité de molécules d'eau sur une surface pré-dosée en chlore a été étudiée par Stuve et al. [KSD91] et a révélé que les atomes de chlore rendaient la surface d'argent (hydrophobe de nature) très hydrophile. Toutefois, les abondances isotopiques calculées, à partir de Eq. II-2 et simulant la présence de chlore, ne s'ajustent pas aux abondances expérimentales du complexe  $\text{Y}^+$ . D'autre part, lors d'autres expériences de nucléation réactive, nous avons remplacé l'oxygène et l'eau par du chlore et de la vapeur d'eau. Aucune modification de la distribution en masse des termes X, Y ou Z n'est apparue.

La composition du profil  $\text{Z}^+$  n'est pas totalement résolue en masse mais correspond à plus de 12 composantes. Les intensités peuvent être reproduites par la superposition des intensités des composantes correspondant à  $(\text{Ag}_5\text{O}_5\text{H}_y)^+$ . D'après les règles de combinaison, il existe 6 isotopes pour chaque valeur de y. Nous avons trouvé après ajustement des intensités, les valeurs  $y = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$  avec les poids  $30 \pm 5\%$  pour  $y = 8$  et approximativement  $10 \pm 5\%$  pour les autres valeurs paires de y. L'existence de valeurs impaires de y n'est pas exclue mais elles représentent une fraction négligeable.

Le bloc de construction X ne peut pas être aussi bien déterminé que  $\text{Y}^+$  et  $\text{Z}^+$  car la résolution du spectre de masse n'est pas suffisante pour séparer les composantes de l'agrégat  $(\text{YX})^+$ . Toutefois, il existe dans le spectre de masse, une structure centrée à 377 u.m.a. et identifiable comme étant l'ion  $\text{X}^+$ . La bonne résolution dans le spectre de masse de cette structure, nous a permis de connaître sa constitution. Il s'agit de la structure  $\text{Ag}_3\text{O}_3\text{H}_y$  possédant un maximum d'intensité pour  $y = 5$  et une répartition des valeurs de y proche de celle mesurée pour  $\text{Y}^+$ . La périodicité moyenne en masse est donc de  $377 \pm 1$  u.m.a. et correspond à l'édifice  $\text{Ag}_3\text{O}_3\text{H}_y^-$  où la valeur moyenne du nombre d'atomes d'hydrogène est  $\bar{y} = 5 \pm 1$ .

## 2.6 Discussion

L'existence de plusieurs séries de structures bien différentes entre les régimes non saturé et saturé, suggère la compétition entre plusieurs mécanismes de formation : la nucléation réactive et la réactivité. Une meilleure compréhension de ces mécanismes nous permettrait d'expliquer la présence des structures que nous observons.

La spectrométrie de masse ne peut pas déterminer dans quel type de liaison sont pris les atomes d'hydrogène et d'oxygène dans ces édifices mais des comparaisons utiles peuvent être faites avec le cas des surfaces ou des petites molécules. L'étude énergétique peut également nous aider à mieux caractériser les liaisons de ces édifices et nous permettre de comprendre l'existence d'atomes d'hydrogène en excès en nombre impair (structure  $Y^+$ ) et pair (structure  $Z^+$ ) dans ces édifices. En outre, des expériences similaires ont déjà été menées avec d'autres éléments comme le cuivre par exemple. L'expérience de la nucléation réactive des agrégats de cuivre en présence d'oxygène et d'eau [WPR91], montre que les oxydes de cuivre obtenus adsorbent les molécules d'eau pour donner des complexes du type  $Cu_nO_m(H_2O)_p$  bien que cette expérience ne soit pas assez résolue pour identifier exactement les composés. L'adsorption de l'eau semble être catalysée par la présence d'oxygène comme nous l'avons remarqué lors de nos propres expériences.

- Energétique

Les conditions expérimentales dans lesquelles ces agrégats ont été observés, apportent des informations qualitatives sur leur stabilité. Elles permettent également d'éliminer les doutes qui subsistent quant à la composition exacte des signaux dus à la limite de résolution du dispositif expérimental. Il est important de garder à l'esprit que les agrégats observés dans les spectres de masse ne sont que des édifices issus d'agrégats plus gros. En effet, les agrégats neutres formés dans la source, sont photoionisés et chauffés durant le pulse du laser. La séquence de photoévaporation qui suit, entraîne la dissociation suivant le canal de

fragmentation de plus basse énergie. Les molécules ou radicaux liés aux agrégats  $Ag_n$  avec une énergie de liaison inférieure à l'énergie de dissociation de  $Ag-Ag_n$ , sont évaporés et n'apparaissent donc pas dans les spectres de masse. Le rôle du laser implique donc que les espèces hétérogènes observées, ne sont pas forcément les espèces initialement formées mais seulement les structures les plus stables issues d'édifices plus gros.

D'après le modèle de la goutte liquide, on peut estimer l'énergie d'atomisation par atome pour les agrégats d'argent  $Ag_n$ , c'est à dire l'énergie nécessaire pour transformer un agrégat en  $n$  atomes distincts, rapportée au nombre d'atomes  $n$  constituant l'agrégat

$$\frac{E_{at}(n)}{n} = a_v - a_s n^{-1/3}$$

où  $a_v$  est l'énergie de cohésion par atome du solide (dans ce cas  $a_v = 2.95$  eV [CRC74]).  $a_s$  est déduit des énergies d'atomisation calculées pour les petits agrégats d'argent ( $a_s = 2.70$ eV) [BCF93], [PHS97].

Pour les gros agrégats, l'énergie d'atomisation est directement reliée à l'énergie de dissociation par la relation :

$$D(n) = \frac{\partial(nE_{at}(n))}{\partial n}$$

On obtient  $D(n) = 2.95 - 1.8 n^{-1/3}$  eV, ce qui donne, pour des valeurs de  $n$  moyennes entre 20 et 40 atomes, des énergies de dissociation comprises entre 2 eV et 2.5 eV. Par conséquent, les composés  $(Ag_n O_x H_y)^+$  ne peuvent être présents dans les spectres de masse que si leurs énergies de liaison sont supérieures à 2 eV (chimisorption). Cela exclue l'idée que ces complexes puissent contenir des édifices tels que  $(Ag_6(H_2O)_3)^+$ . En effet, les molécules d'eau simplement physisorbées sur un agrégat d'argent ionisé ont une énergie de liaison bien inférieure à 2 eV : 1.42 eV dans le cas de la liaison  $Ag^+ - H_2O$  [CRC74], entre 0.4 et 0.7 eV dans la liaison surface- $H_2O$  [TM87]. Par contre, bien que les atomes d'hydrogène soient assez faiblement liés sur une surface d'argent propre (0.51 eV) [TM87], la liaison est beaucoup plus forte encore dans le dimère (2.2 eV) [CRC74], dans l'agrégat

$\text{Ag}_3\text{H}$  (1.8 eV) [ALC96] et dans l'agrégat  $\text{Ag}_{10}\text{H}$  (3.9 eV) [ALC96]. Puisque l'atome d'hydrogène est plus lié à un petit agrégat qu'à un atome, les petits agrégats d'argent hydrogénés, observés dans nos spectres de masse, doivent résister à la séquence de photoévaporation qui suit l'ionisation laser. D'après le bilan énergétique, il n'est donc pas impossible d'avoir des atomes d'hydrogène directement lié à un ou plusieurs atomes d'argent (cf. chapitre II-4).

L'énergie de liaison des radicaux hydroxyles (OH) est de 1.3 eV [TM87] sur une surface d'argent mais vaut 2.16 eV dans la molécule Ag-OH [B98]. Les énergies de liaison de l'atome d'hydrogène ou de radicaux OH ont des valeurs proches sur des petits agrégats d'argent. Cela suggère que certains des atomes d'hydrogène présents dans les différentes espèces observées, doivent exister sous la forme de groupes (OH) directement liés sur un atome d'argent ou même dans des complexes faisant intervenir des groupes hydroxyles et des molécules d'eau comme observés sur les surfaces [BMS87]. Toutes les énergies de liaison sont récapitulées dans le tableau II-I.



Ag <sub>surf</sub> - O <sup>(1)</sup>	0.12 eV	Ag <sub>10</sub> - O <sup>(2)</sup>	1.84 eV	Ag <sub>3</sub> - O <sup>(2)</sup>	1.03 eV	Ag - O <sup>(3)</sup>	2.27 eV
Ag <sub>surf</sub> - H <sup>(1)</sup>	0.515 eV	Ag <sub>10</sub> - H <sup>(2)</sup>	3.91 eV	Ag <sub>3</sub> - H <sup>(2)</sup>	1.82 eV	Ag - H <sup>(3)</sup>	2.21 eV
Ag <sub>surf</sub> - OH <sup>(1)</sup>	1.27 eV	Ag <sub>10</sub> - OH <sup>(2)</sup>		Ag <sub>3</sub> - OH <sup>(2)</sup>		Ag - OH <sup>(3)</sup>	2.16 eV
Ag <sub>surf</sub> - H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup>	0.4-0.7 eV	Ag <sub>10</sub> - H <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>		Ag <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>		Ag - H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup>	1.42 eV
Ag <sub>surf</sub> - Ag <sup>(1)</sup>	2.95 eV	Ag <sub>9</sub> - Ag <sup>(2)</sup>	2 eV	Ag <sub>2</sub> - Ag <sup>(2)</sup>	1 eV	Ag - Ag <sup>(3)</sup>	1.68 eV

Tableau II-1 : Energies de liaison dans le cas des liaisons sur une surface d'argent, avec un agrégat d'argent et avec un atome d'argent (1)[TM87], (2)[ALC96], (3)[CRC74].



D'un point de vue énergétique, des calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) menés par M. Bertolus au cours de sa thèse, nous ont apporté des informations importantes quant à la compréhension de la présence de certaines structures. Ces calculs ont été effectués pour des petits agrégats stœchiométriques d'hydroxydes d'argent [B98]. Ils mettent en évidence que l'agrégat  $\text{Ag}_3(\text{OH})_3$  possède une structure plane avec une énergie de liaison de 2.9 eV et qu'il est beaucoup plus stable que les agrégats  $\text{Ag}_2(\text{OH})_2$  (1.9 eV) et  $\text{Ag}_4(\text{OH})_4$  (1.9 eV). Ceci pourrait expliquer pourquoi la périodicité en masse dans les spectres du régime saturé c'est à dire la structure appelée X, correspond aux composés "hydroxydés" de  $\text{Ag}_3$  qui apparaissent être particulièrement stable.

Sur un plan énergétique, l'hypothèse de l'existence d'atomes d'hydrogène directement liés aux atomes d'argent de l'agrégat semble donc plausible. Par contre, la possibilité d'avoir des liaisons  $\text{Ag}-\text{H}_2\text{O}$  est exclue à moins de considérer la coexistence de liaisons  $(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ .

- Comparaison avec les surfaces

La comparaison avec la réactivité des surfaces est très utile pour la compréhension du processus de formation des complexes que nous avons obtenus car les propriétés des agrégats convergent vers celles du solide correspondant lorsque leur taille augmente. On note toutefois que du point de vue de la structure géométrique, agrégat et solide peuvent être radicalement différents. Cette comparaison reste raisonnable dans notre situation puisque nos conditions expérimentales et particulièrement les conditions de températures sont très proches de celles utilisées lors des expériences avec les surfaces. Rappelons simplement que le processus de nucléation réactive a lieu dans un tube refroidi à l'azote liquide, la formation des agrégats s'effectue donc à une température d'environ 100 K. Ces agrégats subissent ensuite une hausse brutale de leur température jusqu'à 1500 K (cf. paragraphe suivant) environ lors de la photoionisation, ce qui donne

naissance à des structures plus stables par évaporation et relaxation des édifices initiaux. Dans le cas des surfaces, la réactivité entre le substrat étudié et les atomes ou molécules "étrangères" s'effectue dans une chambre sous ultra vide à la température d'environ 100 K. La méthode d'observation la plus répandue est la spectroscopie de désorption thermique (TDS par la suite) qui consiste à mesurer l'évolution des espèces en phase gazeuse présentes au dessus de la surface, lorsque la température de cette surface augmente. Les spectres recueillis présentent un ou plusieurs signaux appelés pics de désorption correspondant à la composition de la phase gazeuse à une température donnée. Cette technique permet de remonter à partir de la température de désorption, à l'énergie de liaison entre l'élément étudié et le substrat. L'inconvénient majeur de cette technique est que les produits présents dans la phase gazeuse ne sont pas nécessairement les mêmes que ceux adsorbés au départ. Dans la situation où l'on étudie l'adsorption de l'eau, la distinction est aisée. En effet, l'adsorption moléculaire de l'eau se caractérise par une désorption à relativement basse température alors que la désorption issue d'une recombinaison des produits de dissociation a lieu à plus haute température.

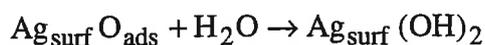
Cette méthode a été employée par Stuve et al. [SM81] lors de l'étude de l'adsorption de molécules d'eau sur une surface d'argent Ag(110) propre. Ils ont montré que sur ce type de surface, l'adsorption est essentiellement moléculaire et non dissociative. En outre, ils ont observé la désorption de ces molécules à une température de 170 K ce qui est inférieur à la température la plus élevée des agrégats d'argent (1500 K). Bange et al. [BMS87] ainsi que Thiel et Madey [TM87] ont également mis en évidence l'adsorption moléculaire de  $H_2O$  sur une surface d'argent propre Ag(110) et la désorption de ces molécules à une température bien inférieure à celle des agrégats. Il est donc raisonnable de penser qu'il y a peut-être nucléation réactive entre la vapeur métallique d'argent et les molécules  $H_2O$ , mais que ces dernières ne restent pas à l'état moléculaire après photoionisation et photoévaporation. Ceci expliquerait pourquoi nous ne pouvons observer sur les spectres de masse des complexes de la forme  $Ag_n(H_2O)_p$ .

D'autres expériences menées par Stuve et al. [KSD91] concernent la coadsorption de molécules d'eau et d'atomes de chlore sur une surface d'argent Ag(110). Les expériences ont été conduites sur un intervalle de température allant de 100 à 650 K° et pour différents taux de couverture d'eau et de chlore. Durant ces expériences, ils ont mis en évidence que la présence d'une espèce "étrangère", le chlore, sur une surface d'argent, permet la stabilisation des molécules d'eau et cela jusqu'à 6 molécules H<sub>2</sub>O par atome de chlore. Les modèles mis au point par cette équipe, montrent que le chlore augmente l'interaction entre l'eau et la surface d'argent et que l'effet s'étend aux molécules d'eau directement en contact avec les atomes de chlore. Ce comportement révèle la transformation d'une surface très peu hydrophile en une surface fortement hydrophile. Ces résultats n'expliquent pas le comportement et la composition de nos édifices mais nous permet de mieux comprendre comment les atomes d'oxygène catalysent la nucléation entre une vapeur métallique d'argent et des molécules d'eau.

Ces différents groupes ont également étudié la coadsorption d'H<sub>2</sub>O et d'O<sub>2</sub> sur une surface d'argent Ag(110). Bange et al. [BMS87] ont montré par TDS que l'adsorption de molécules d'eau sur une surface d'argent Ag(110) est considérablement affectée par la présence d'oxygène pré-adsorbé qui catalyse la réaction. Les données fournies par TDS mettent en évidence l'apparition de nouveaux signaux de désorption en plus de ceux correspondant à la désorption de H<sub>2</sub>O moléculaire (T = 170 K). Les premiers pics appelés β et γ correspondent à la désorption de molécules d'eau stabilisées par l'oxygène et apparaissent aux températures respectives de 185 K et 225 K. Le dernier pic δ à 300 K correspond à la désorption de groupes hydroxyles OH. Ils ont ainsi observé la formation de complexes de la forme (OH)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O (état de désorption γ à 225 K) dus à la stabilisation des molécules d'eau par les atomes d'oxygène. Les molécules d'eau interagissent avec les groupe OH par une liaison avec l'hydrogène. Dans cette optique, les agrégats complexes (Ag<sub>n</sub>O<sub>3</sub>H<sub>y</sub>)<sup>+</sup> avec y = 3 et 7 pourraient être constitués de composés (OH)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O mais aussi de liaisons directes entre Ag et H

puisque le dimère AgH est fortement lié avec une énergie de liaison de 2.21 eV [CRC74].

Dans l'article de Thiel et Madey [TM87], il est montré que l'adsorption d'eau sur une surface pré-dosée est de façon dominante à caractère moléculaire dans l'intervalle 80 K-100 K bien que la dissociation de H<sub>2</sub>O pour former des groupes OH ait lieu dans cet intervalle de température comme nous le verrons plus loin. Au delà de 200 K, la dissociation de H<sub>2</sub>O est complète via un mécanisme d'abstraction de l'hydrogène décrit par l'équation réactionnelle suivante :



Ce mécanisme pourrait expliquer pourquoi les agrégats hétérogènes (Ag<sub>n</sub>O<sub>x</sub>H<sub>y</sub>)<sup>+</sup> obtenus dans le régime non saturé, possèdent au minimum deux atomes d'oxygène.

Il reste toutefois deux questions ouvertes : "*Pourquoi l'oxygène lié aux agrégats est-il actif pour la dissociation des molécules d'eau?*" et "*La dissociation a-t-elle lieu avant ou après chauffage des agrégats hétérogènes par photoionisation?*".

Pour tenter de répondre à la première question, nous pouvons considérer le comportement des potentiels d'ionisation. En effet, la chute du potentiel d'ionisation d'un agrégat métallique lorsqu'il est partiellement oxydé est un comportement bien connu, notamment pour les agrégats de césium oxydés [LM89]. L'idée est que l'oxydation des agrégats entraîne une baisse de la barrière d'activation de la dissociation de H<sub>2</sub>O, le transfert d'un électron de l'agrégat oxydé (rendu plus aisé par l'oxydation) vers la molécule, facilite la rupture des liaisons de la molécule d'eau. Anderson [A81] a étudié un modèle de réaction entre H<sub>2</sub>O et des surfaces de platine Pt(111) et de fer Fe(100) pré-dosées en oxygène, basé sur les techniques de superposition atomique et de délocalisation d'électron. La conclusion de son travail est que l'oxygène adsorbé diminue la barrière d'activation de la dissociation de H<sub>2</sub>O dans les deux cas. Ces

résultats vont dans le sens de nos hypothèses quant à l'influence des atomes d'oxygène présents dans les agrégats.

Nous ne pouvons pas répondre de façon exacte à la deuxième question. Toutefois, certains travaux menés sur des surfaces d'argent oxydées à basse température peuvent nous donner quelques indices. Les travaux effectués par Bowker et al. [BBM80] décrivent l'interaction d'un atome d'oxygène lié à une surface d'argent avec des molécules d'eau. Les résultats issus de la spectroscopie de photoélectron X (XPS) révèlent que l'eau réagit complètement avec l'oxygène pré-adsorbé pour donner des groupes OH à une température inférieure à la température de désorption moléculaire de l'eau (170 K).

Le mélange isotopique entre les atomes d'oxygène pré-dosé  $^{18}\text{O}$  et  $^{16}\text{OH}_2$ , montre la forte basicité des atomes d'oxygène préadsorbés qui prennent les protons des molécules d'eau voisines pour former des espèces hydroxydés. Ces groupes hydroxyles sont supposés interagir comme de fortes bases avec les molécules voisines, produisant ainsi un échange facile de protons et stabilisant les complexes constitués d'eau et de groupes hydroxyles.

Ce mécanisme pourrait présenter des analogies avec le mécanisme de formation de complexes très liés de la forme  $(\text{Ag}_4\text{O}_3\text{H}_y)^+$ .

- Nature de la liaison

Les spectres de masse recueillis au cours de nos différentes expériences donnent des informations quant à la nature des liaisons impliquées dans les structures complexes et indirectement des informations sur l'évolution de leur métallicité.

Comme nous l'avons vu sur la figure II-4, la série 1 du régime non saturé  $(\text{Ag}_n\text{O}_2\text{H}_y)^+$ , présente des effets de couche électronique très distincts. Ces chutes d'intensités sont les mêmes que ceux observés pour la série  $\text{Ag}_{n-1}^+$  et correspondent donc à la couche fermée du modèle du Jellium à  $(n-2)$  électrons délocalisés. Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, les spectres de masse de  $(\text{Na}_n(\text{OH})_2)^+$

et  $\text{Na}_{n-2}^+$  présentent les mêmes tendances, signifiant que un électron s de l'agrégat métallique est transféré pour chaque liaison Na-OH. Donc si  $(\text{Ag}_n\text{O}_2\text{H}_y)^+$  implique (n-2) électrons dans sa partie métallique, le transfert de charge est uniquement de un électron pour deux groupes hydroxyles alors que chaque groupe (OH) prend une charge dans la liaison avec des agrégats alcalins. Cela exclue d'ores et déjà l'idée que les liaisons Ag-OH sont purement ioniques contrairement aux liaisons Na-OH.

L'évolution du spectre de masse avec les quantités de réactants introduites, montre clairement que les alternances pair-impair des complexes  $(\text{Ag}_n\text{O}_x\text{H}_y)^+$  restent inchangées quand x prend les valeurs 2, 3 ou 4. Par contre, l'alternance pair-impair de ces complexes, correspond à un maximum d'intensité pour n pair quand x passe de 2 à 4, ce qui ne peut pas s'interpréter par un transfert de charge seul. Une explication peut provenir d'une meilleure analyse du rôle des électrons s et d dans les agrégats d'argent, similaire aux calculs effectués par Yang et al. sur l'adsorption d'un radical OH sur un agrégat de nickel [YW89] ou encore par Landman et al. sur l'adsorption de molécules d'eau sur des particules de cuivre [RLL85]. Les calculs de Yang et Whitten ont mis en évidence que l'orbitale antiliante partiellement vacante  $1\pi$  de la molécule OH interagit très fortement avec les orbitales 3d du nickel. En outre, les calculs ont révélé un croisement entre les orbitales 3d du nickel et l'orbitale liante  $\sigma$  la plus élevée du radical OH. Ils ont également comparé les résultats obtenus pour les surfaces avec ceux menés dans le cas d'un petit agrégat  $\text{Ni}_4$  et ont montré un comportement électronique identique, la liaison étant une combinaison entre liaison ionique et liaison "d-covalente". Ces résultats peuvent être une interprétation cohérente de nos observations. Cependant les spectres de masse ne peuvent pas refléter le comportement des seuls électrons d mais seulement un bilan électronique total. Dans ce but, des calculs de structures et d'analyse de population ont été menés en parallèle au sein de l'équipe de Ph. Millié et seront détaillés dans le paragraphe suivant.

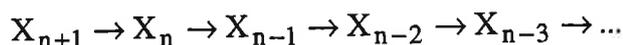
- Effet de la température

Il faut aussi tenir compte des effets de la température sur ces complexes "hydroxydés". La température d'un corps est une mesure de l'énergie cinétique par degré de liberté des constituants du corps étudié. Rapportée à la moyenne des agitations des différents constituants, la notion de température n'a réellement de sens que lorsqu'elle s'applique à des corps constitués d'un grand nombre de molécules. Pour un système fini, on associe généralement la notion de température à la dynamique, c'est à dire aux variables d'état que sont l'énergie interne de l'agrégat  $E^*$  et le nombre  $n$  d'atomes le constituant. On définit donc la température dans un ensemble micro-canonique :

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

$k_B$  correspond, par degré de liberté, à la capacité calorifique à volume constant d'après la loi de Dulong et Petit.

Il est donc nécessaire, au regard de cette dernière relation d'atteindre la valeur de l'énergie interne de l'agrégat considéré. C. Klots a introduit le concept d'ensemble en évaporation [K87],[K88a] permettant de borner la distribution en énergie interne. Il définit une distribution d'agrégats comme un ensemble en évaporation si ces agrégats constituent un système de particules énergétiquement isolées avec, comme variables d'état, le nombre d'atomes  $n$  et l'énergie interne  $E^*$ . Il suppose que la seule façon d'éliminer l'excès d'énergie déposée dans l'agrégat, est l'évaporation d'un atome ou d'une molécule. L'hypothèse principale est que tous les agrégats doivent avoir évaporé au moins une fois depuis leur dernier échange d'énergie avec le milieu extérieur. Toutes les particules sont donc issues d'une évaporation au moins. Les agrégats forment un ensemble en évaporation s'ils constituent les différentes étapes d'une chaîne de dissociation représentée ci-dessous pour le cas où le canal de dissociation est la perte de monomère :



Il existe en outre une condition d'existence supplémentaire qui est la fenêtre de temps  $t$  d'observation. On définit pour instant zéro, l'instant du dernier échange d'énergie entre l'agrégat initial d'une chaîne d'évaporation et l'extérieur. Un agrégat  $X_n$ , existe à un instant  $t$  et contient l'énergie interne  $E^*$ , s'il a eu le temps d'être formé par évaporation à partir d'un agrégat  $X_{n+1}$ , sans lui même avoir eu le temps d'évaporer pour donner un agrégat  $X_{n-1}$ . Il a eu le temps d'être formé si l'agrégat parent  $X_{n+1}$  possédait suffisamment d'énergie interne pour perdre un atome avant l'instant  $t$ . On peut écrire cette condition sur la durée de vie du parent de taille  $n+1$  sous la forme :

$$\tau_{n+1}(E^* + D_{n+1,1}) < t$$

Cela impose une valeur minimale à l'énergie interne  $E^*$  correspondant à l'énergie interne des agrégats venant juste d'être formés à  $t$ . D'un autre coté, l'énergie  $E^*$  est majorée par le fait que l'agrégat  $X_n$  ne doit pas avoir le temps d'évaporer avant  $t$ , soit :

$$\tau(E^*) > t$$

En utilisant la relation entre l'énergie interne d'un agrégat et sa durée de vie donnée par la formule de Kassel [K28], on déduit que l'énergie interne  $E^*$  de l'agrégat  $X_n$  est inférieure à une valeur maximale telle que :

$$t = \frac{1}{g\nu_0} \left( 1 - \frac{D_{n,1}}{E_{\max}^*} \right)^{-(3n-7)}$$

L'énergie maximale est directement reliée à la température maximale par la relation :

$$E_{\max}^* = (3n - 6).k_B T_{\max}$$

et

$$E_{\min}^* = E_{\max}^* - D_{n+1,1}$$

La condition sur le temps d'évaporation se réécrit donc :

$$\tau(E_{\max}^*) = \frac{1}{g\nu_0} \left( 1 - \frac{D_{n,p}^+}{(3n - 6).k_B T_{\max}} \right)^{-(3n-7)}$$

Le rapport  $k_B T / D = 1/G$  où  $G = (3n - 6) [1 - (g v_0 t)^{-1/3n-7}]$  appelé facteur de Gspann [G86] ne dépend que de la fenêtre d'observation. Pour la gamme de taille considérée, on fera généralement l'approximation suivante, applicable à notre montage :

$$\frac{kT}{D} \approx \frac{1}{20}$$

La température obtenue à partir de ce modèle est de 1500 K° ce qui est supérieur à la température de fusion de l'argent (1234 K°) [CRC74].

Les particules observées sont donc en phase liquide après la photoionisation; si l'on considère qu'il peut y avoir dissociation et restructuration de l'agrégat dus au chauffage, il est illusoire de discuter du type de liaison de ces complexes "hydroxydés" en terme de sites d'adsorption sur des agrégats chauds. Cependant la comparaison avec les surfaces est toujours cohérente si l'on étudie les liaisons dans les agrégats neutres puisque ces agrégats sont formés à très basse température.



## Chapitre 3 Nucléation réactive des agrégats alcalins

Nous avons comparé la nucléation réactive de vapeurs alcalines telles que le sodium ou le lithium, à celle de la vapeur d'argent. Leur comportement est moins complexe que celui des agrégats d'argent et néanmoins reste très généreux d'informations sur les propriétés électroniques et structurales de ces édifices. Il permet de mieux comprendre la nature des liaisons au sein de l'agrégat lorsque les atomes d'alcalins sont "plongés" dans un environnement hétérogène.

Comme l'ont remarqué Landman et al., la "métallisation" d'agrégats ioniques ouvre une nouvelle dimension pour l'étude de la délocalisation des électrons excédentaires et des liaisons dans ces systèmes [RBL91]. En effet, certaines études effectuées sur des agrégats tels que les agrégats de chlorure de sodium stœchiométriques  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}$  [LSJ85],[HHL89] et non stœchiométriques  $\text{Na}_{n+z}\text{Cl}_n$  [PWK89] ou encore les agrégats d'oxydes de césium  $\text{Cs}_{2n+z}\text{O}_n$  [BLM88] et les oxydes de lithium  $\text{Li}_{2n+z}\text{O}_n$  [BCF97], suggèrent qu'une transition doit avoir lieu entre localisation et délocalisation des électrons et qu'il existe une ségrégation métal-isolant dans une gamme de taille et pour un rapport métal/isolant donné. Cette étude apporte également beaucoup d'informations sur le type de liaison (ionique, covalente ...) mais aussi sur la structure de ces édifices ou plus indirectement sur leur énergie de liaison et leur stabilité.

### 3.1 Principe expérimental

La nucléation réactive des vapeurs d'atomes alcalins s'est effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées lors de l'étude des agrégats d'argent. La source d'agrégats de sodium employée a été décrite dans le chapitre précédent (cf. chapitre I-1) ainsi que le type d'ionisation laser et l'on obtient le spectre de masse de la figure II-10 lorsque le gaz porteur ne comporte que de l'argon.

A la différence de la vapeur d'argent qui réagit difficilement en présence d'oxygène pur, les vapeurs de sodium et de lithium ont montré qu'elles sont extrêmement sensibles à la présence d'oxygène dans le gaz de nucléation. La nucléation réactive de ces éléments forme des oxydes d'alcalins du type  $X_{2n+p}^+O_n$  avec  $X = Na, Li$  stœchiométriques ou non en fonction de la quantité de réactant introduite.

Les hydroxydes de sodium sont obtenus en ajoutant uniquement de la vapeur d'eau dans le gaz porteur alors que la présence d'oxygène est indispensable si l'on veut obtenir des agrégats d'argent "hydroxydés". La formation d'hydroxydes de sodium ne requiert pas de catalyseur de réaction, ce qui constitue la première grande différence avec les agrégats d'argent. Lors de cette étude, tout comme dans le cas de l'argent, nous distinguons deux régimes : le régime non saturé à faible concentration de vapeur d'eau ou d'oxygène et le régime saturé, à plus forte concentration de réactant. Toutefois, dans des conditions expérimentales et de concentration particulière, nous avons observé un troisième comportement de réaction, générant des espèces selon une série dont le germe de nucléation est du type

En outre, l'étude de l'évaporation unimoléculaire de ces systèmes a fournit des indices sur le type de structures étudiées et donne des informations sur leurs stabilités particulières.

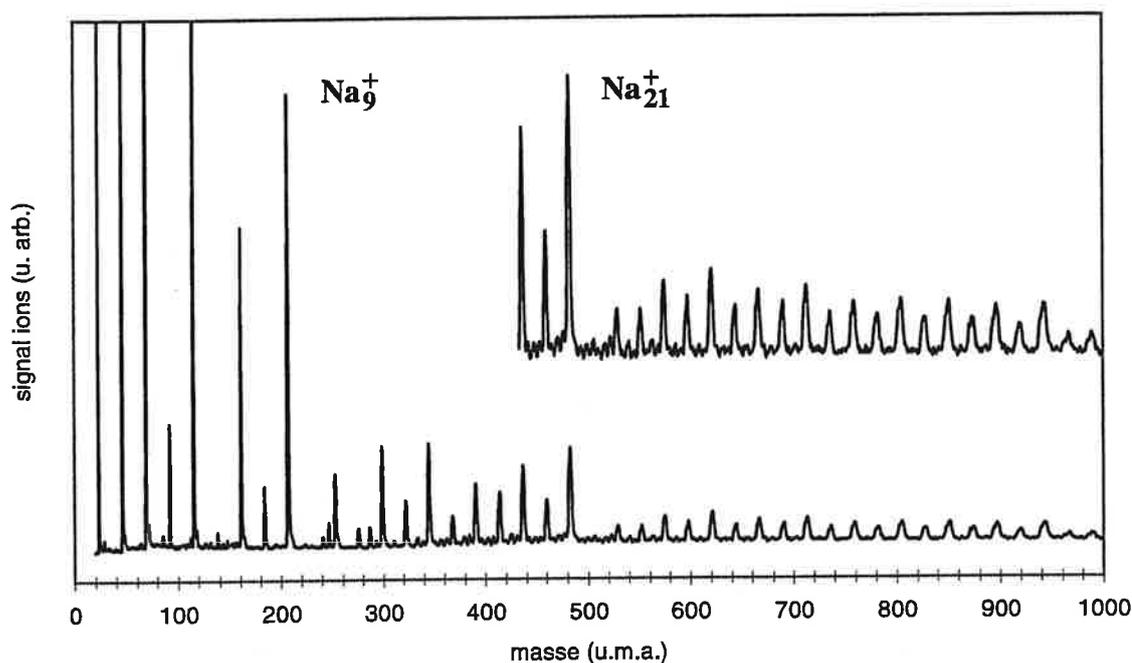


Figure II-10 : Spectre de masse d'agrégats de sodium purs.

## 3.2 Nucléation réactive en présence d'oxygène

### 3.2.1 Régime non saturé

Dans le cas du régime non saturé, c'est à dire avec des quantités d'oxygène présentes dans le gaz porteur inférieures à 0.1 %, nous avons observé plusieurs séries non stœchiométriques identifiées comme étant des oxydes de sodium  $\text{Na}_n^+(\text{Na}_2\text{O})_p$ . De la même façon que pour l'argent, le régime non saturé se caractérise, sur le spectre de masse, par la présence d'agrégats d'atomes purs. Les oxydes de sodium sont visibles dans les spectres pour toutes les valeurs de  $p$  supérieures ou égale à 1 et inférieures ou égale à 5. La figure II-11 représente les intensités relatives des agrégats de sodium purs et oxydés.

On peut y distinguer les effets de couche électronique des agrégats de sodium  $\text{Na}_n^+$  pour  $n = 9$  et 21. D'autre part, les effets de couche, lorsque l'on peut les observer sur les intensités des oxydes de sodium  $\text{Na}_n^+(\text{Na}_2\text{O})_p$  sont les mêmes que ceux des agrégats  $\text{Na}_n^+$  c'est à dire à  $n$  électrons délocalisés pour  $n + 2p$  électrons s. Au fur et à mesure

que l'on augmente le nombre d'atomes d'oxygène sur l'édifice, les effets de couches et les alternances pair-impair tendent à être moins marqués sur les spectres puis disparaissent pour  $p \geq 3$ . Ce comportement met en évidence la tendance à la ségrégation métallique que possèdent les oxydes d'alcalins. En effet, les effets de couches ainsi que les alternances pair-impair révèlent que les atomes d'oxygène sont chacun liés à deux atomes de sodium par une liaison iono-covalente (cf. chapitre II-4). Ils impliquent donc, dans chaque liaison, deux électrons de valence pris dans l'ensemble des électrons délocalisés disponibles dans l'agrégat avant la réaction. Ce phénomène a déjà été observé pour d'autres agrégats d'atomes alcalins. Martin et al. ont montré que la nucléation de vapeur de césium en présence d'oxygène donne des espèces oxydées  $\text{Cs}_{2n+z}\text{O}_n$  ayant  $z$  électrons délocalisés confinés dans le potentiel de l'agrégat si  $z$  reste relativement grand comparé au nombre d'atomes d'oxygène  $n$  [LM88], [MB89]. Pour cela, ils ont mesuré les potentiels d'ionisation des agrégats purs de césium  $\text{Cs}_n$  et ont constaté que les potentiels d'ionisation de ces agrégats diminuent avec la taille, en accord avec la loi en  $n^{-1/3}$  bien établie pour les agrégats métalliques. En outre, ils ont observé une chute des énergies d'ionisation lorsque l'on passe de l'agrégat  $\text{Cs}_{10}\text{O}$  à  $\text{Cs}_{11}\text{O}$  (qui possède le potentiel d'ionisation le plus bas) identique à la chute d'énergie observée lors du passage de l'agrégat  $\text{Cs}_8$  à  $\text{Cs}_9$ . Huit électrons remplissent la couche  $1s1p$  du  $\text{Cs}_8$  et du  $\text{Cs}_{10}\text{O}$ , les deux électrons restants dans ce dernier étant localisés dans la liaison avec l'atome d'oxygène.

Récemment, une étude systématique sur le lithium et le potassium a été mise en œuvre au sein de l'équipe. Les expériences concernant la nucléation réactive du lithium en présence d'oxygène, ont révélé la formation d'oxydes riches en métal  $\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p$  à basse concentration de réactant [BCC93]. Ces structures présentent les mêmes effets de couches et alternances pair-impair que dans le cas du sodium et corroborent les travaux de Martin et al.. Tout comme pour le sodium, le caractère métallique de ces agrégats mixtes, disparaît lorsque la taille du cœur oxydé  $(\text{Li}_2\text{O})_p$  augmente.

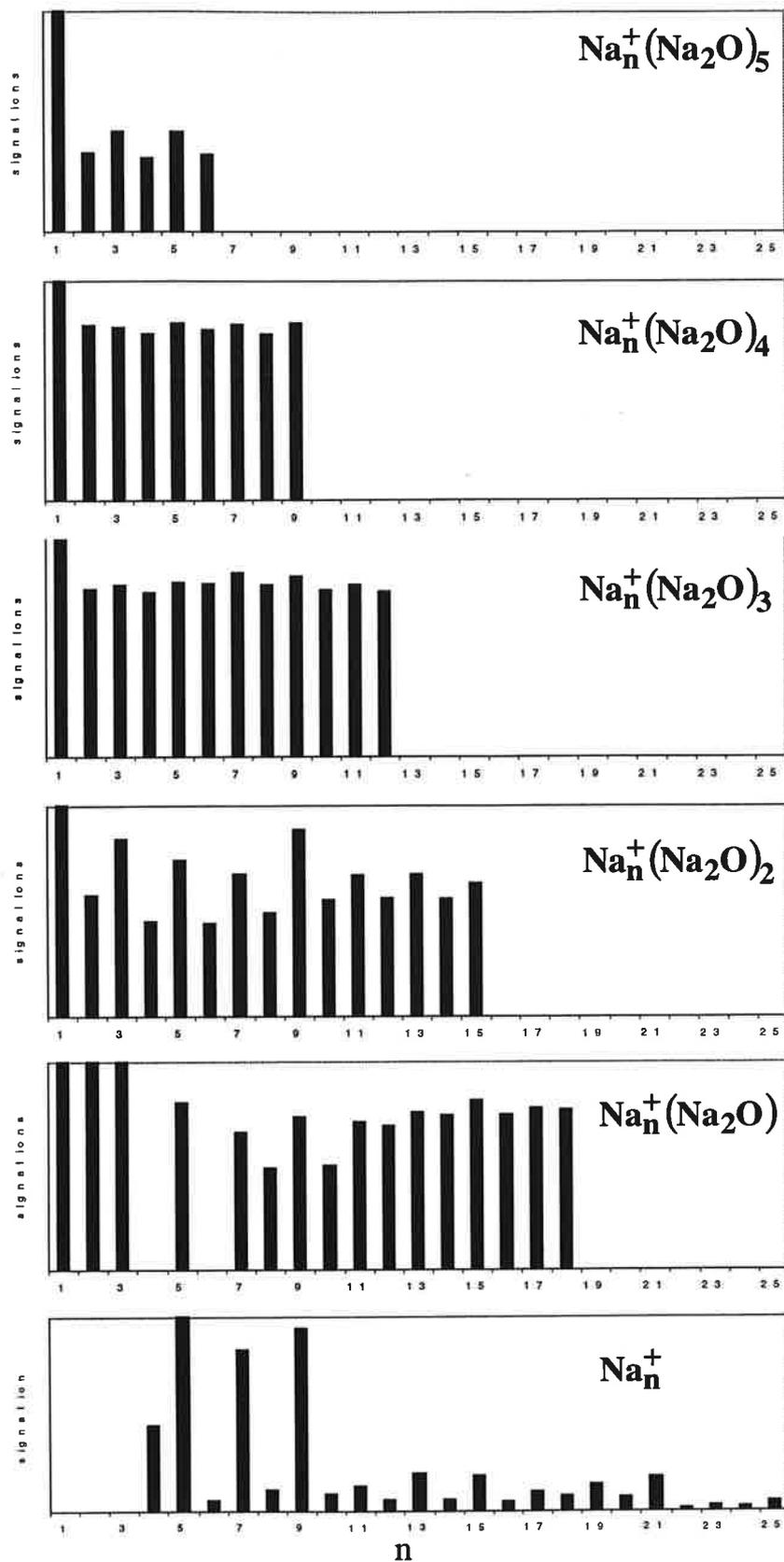


Figure II-11 : Spectres de masse des agrégats d'oxydes de sodium  $\text{Na}_n^+(\text{Na}_2\text{O})_p$  obtenus dans le régime non saturé.

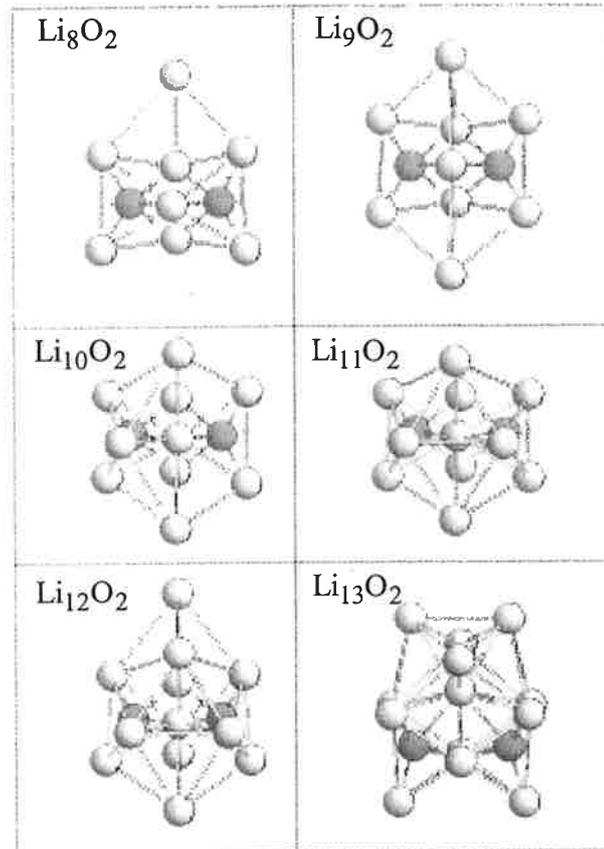


Figure II-12 : Structures  $\text{Li}_n\text{O}_2$  calculées par des méthodes de dynamique moléculaire par Noguera et al. [FAN97].

Cette perte de métallicité se traduit par la disparition des alternances pair-impair et des effets de couches au fur et à mesure que l'importance relative du cœur oxydé isolant croît [BCF97].

Sur le plan théorique, des calculs de dynamique moléculaire menés sur ces oxydes de lithium neutres ou ionisés ont confirmé ce phénomène de ségrégation métal-isolant [FAN97]. Noguera et al. ont montré, dans le cas d'agrégats neutres, qu'à partir de la taille  $\text{Li}_8\text{O}_2$  (figure II-12) et pour un nombre d'atomes d'oxygène fixe, la croissance des structures favorise les liaisons Li-Li pour donner une partie uniquement constituée de liaison métal-métal [FN98]. Lorsque l'on augmente le nombre d'atomes de lithium, la liaison Li-O devient énergétiquement faible et l'énergie d'attachement  $E_{\text{Li-O}}^{\text{att}}$ , c'est à dire l'énergie nécessaire pour former une liaison Li-O sur un édifice déjà formé, décroît rapidement. Si l'énergie d'attachement  $E_{\text{Li-O}}^{\text{att}}$  devient inférieure à une valeur critique

égale à 1.5 eV (valeur proche de l'énergie d'attachement du lithium sur un agrégat  $\text{Li}_n$  et proche de l'énergie de cohésion du lithium solide valant 1.63 eV par atome) lors de l'ajout d'un atome de lithium sur un édifice oxydé, l'addition de cet atome s'effectue par formation d'une liaison Li-Li sans changer de façon notable le cœur "oxyde" de l'agrégat. Ce processus d'attachement entraîne donc de faibles modifications du cœur isolant lors de la croissance de l'édifice. Tout se passe comme si la croissance des agrégats s'effectuait autour d'un germe  $\text{Li}_7\text{O}_2$  entraînant ainsi la formation d'une partie métallique autour de ce germe.

Dans le cas des agrégats ionisés, une tendance similaire a été donnée par les calculs de structures, la ségrégation ayant lieu à partir de la taille  $\text{Li}_7^+\text{O}_2$  [FN98]. Comme pour les oxydes de lithium neutres, le calcul des surfaces d'équidensité électronique montre que les électrons en excès (électrons de valence) sont préférentiellement localisés autour des atomes lithium liés entre eux par suite de la baisse du potentiel électrostatique causé par l'ajout du dernier atome de lithium. Les résultats expérimentaux obtenus pour le lithium et le sodium traduisent bien ce comportement par les effets de couches et les alternances pair-impair.

### 3.2.2 Régime saturé

A forte concentration d'oxygène (supérieure à 1 %), les espèces identifiées sur le spectre de masse de la figure II-13 s'écrivent  $\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{O})_p$ . Les blocs isolants sont des entités très stables dont les liaisons sont de types iono-covalentes et dont l'énergie de liaison vaut 2.37 eV [PDC83].

Le régime saturé se caractérise par la disparition des signaux correspondant aux agrégats purs, seules les espèces stœchiométriques sont présentes. Dans ce régime, ni les effets de couche, ni les alternances pair-impair ne subsistent dans les spectres impliquant que tous les électrons de valence sont pris dans les liaisons avec l'oxygène tout comme dans le cas de la vapeur d'argent. Les agrégats d'oxydes de lithium

$\text{Li}^+(\text{Li}_2\text{O})_p$  ont également présenté cette perte de métallicité dans les mêmes conditions de concentration du gaz réactant [BCC93].

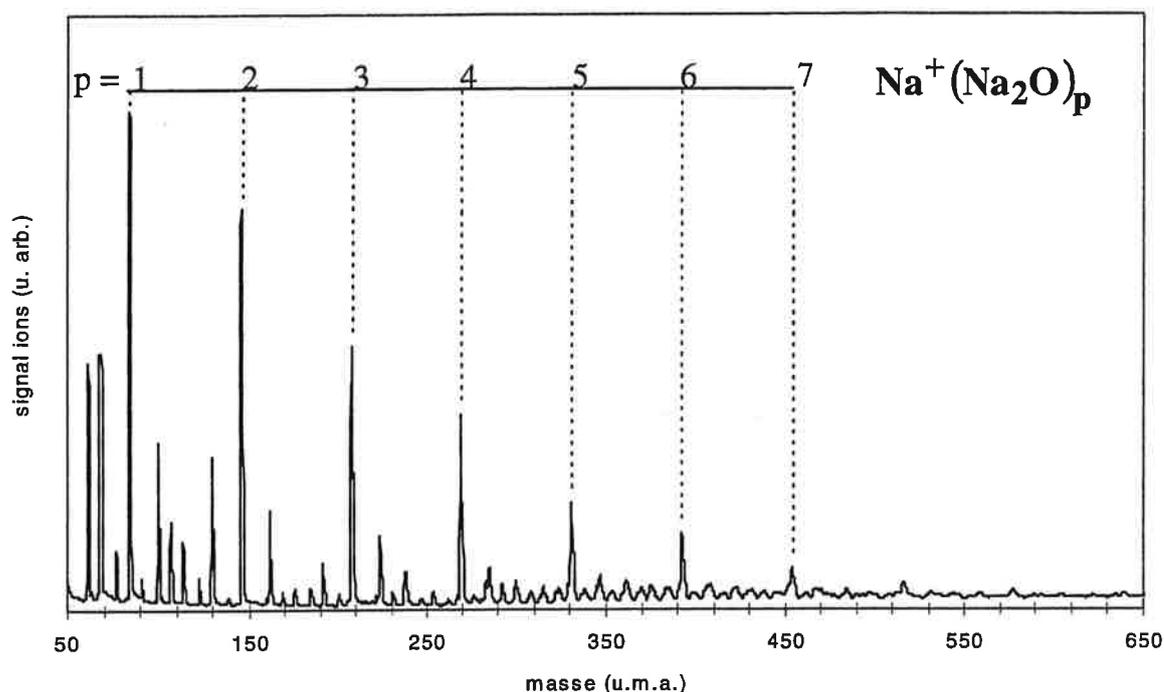


Figure II-13 : Spectre de masse d'agrégats d'oxydes de sodium  $\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{O})_p$  dans le régime saturé.

### 3.3 Nucléation réactive en présence d'eau

#### 3.3.1 Régime non saturé

Rappelons que pour obtenir des hydroxydes de sodium, il n'a pas été utile d'ajouter de l'oxygène dans le mélange hélium-vapeur d'eau. Dans ces conditions expérimentales, de nouvelles séries apparaissent dans les spectres de masse, correspondant aux hydroxydes de sodium non stœchiométriques  $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_p$ . Ces séries évoluent de la même façon que les oxydes de sodium vers un régime de saturation à haute concentration de vapeur d'eau que nous présenterons ultérieurement.

La figure II-14 illustre l'évolution des intensités relatives des  $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_p$  en fonction du nombre  $n$  d'atomes alcalins excédentaires et pour différentes tailles du cœur isolant ( $p$  augmentant). Le premier histogramme représente les intensités relatives de

l'ensemble en évaporation formé par les agrégats de sodium purs  $\text{Na}_n^+$ . On y retrouve les alternances pair-impair avec un maximum d'intensité pour les pics impairs ainsi que les effets de couches électroniques pour  $n = 9$  et  $n = 21$ . Les hydroxydes de sodium apparaissent dans les spectres de la figure II-14 à partir de  $p=1$  et sont visibles jusqu'à  $p = 5$ . Cependant, il est possible d'observer des hydroxydes de sodium de tailles supérieures à  $p = 5$  lorsque l'on augmente les quantités de vapeur d'eau introduite dans la source, contrairement au cas de l'argent où seulement les espèces  $(\text{Ag}_n\text{O}_x\text{H}_y)^+$  avec  $x=2,3$  et  $4$  sont présentes avant la transition vers la saturation.

Lorsque le cœur ionique  $(\text{NaOH})_p$  n'est pas trop important par rapport au nombre d'atomes de sodium  $\text{Na}_n$ , on peut encore remarquer la présence des mêmes effets de couches que pour  $\text{Na}_n^+$  ainsi que l'alternance pair-impair. Le même type d'alternance pair-impair a été observé pour des hydroxydes de césium  $(\text{Cs}_n(\text{OH})_p)^+$  avec  $p \leq 6$  [M84]. Ce comportement caractéristique nous donne des informations essentielles sur le type de liaisons et la structure de ces systèmes. En effet, des effets de couches, nous pouvons déduire que pour chaque OH ajouté à l'édifice, un atome de sodium est impliqué dans la liaison localisant ainsi l'électron de valence de ce dernier. Pour chaque liaison Na-OH, une charge est donc transférée de la partie métallique (les électrons délocalisés) vers l'orbitale  $1\pi$  de l'atome d'oxygène, formant une liaison purement ionique (cf. Chapitre II-4). Ce comportement nous laisse penser qu'il y a aussi ségrégation métal-isolant dans ces édifices, bien que le type de liaison ne soit pas le même que dans les oxydes de sodium. Il semble que la ségrégation soit plus sensible à la configuration électronique des atomes de sodium qu'au type de liaison sodium-impuretés.

Les alternances pair-impair en  $n$ , observées sur les intensités des ions de la figure II-14, reflètent l'alternance pair-impair des énergies de dissociation marquée, lorsque l'évaporation a lieu, par la perte d'un dimère  $\text{Na}_2$ . Ce comportement a déjà été étudié dans le cas des oxydes de lithium lors d'expériences menées au sein de l'équipe [BCC94], [BCF97].

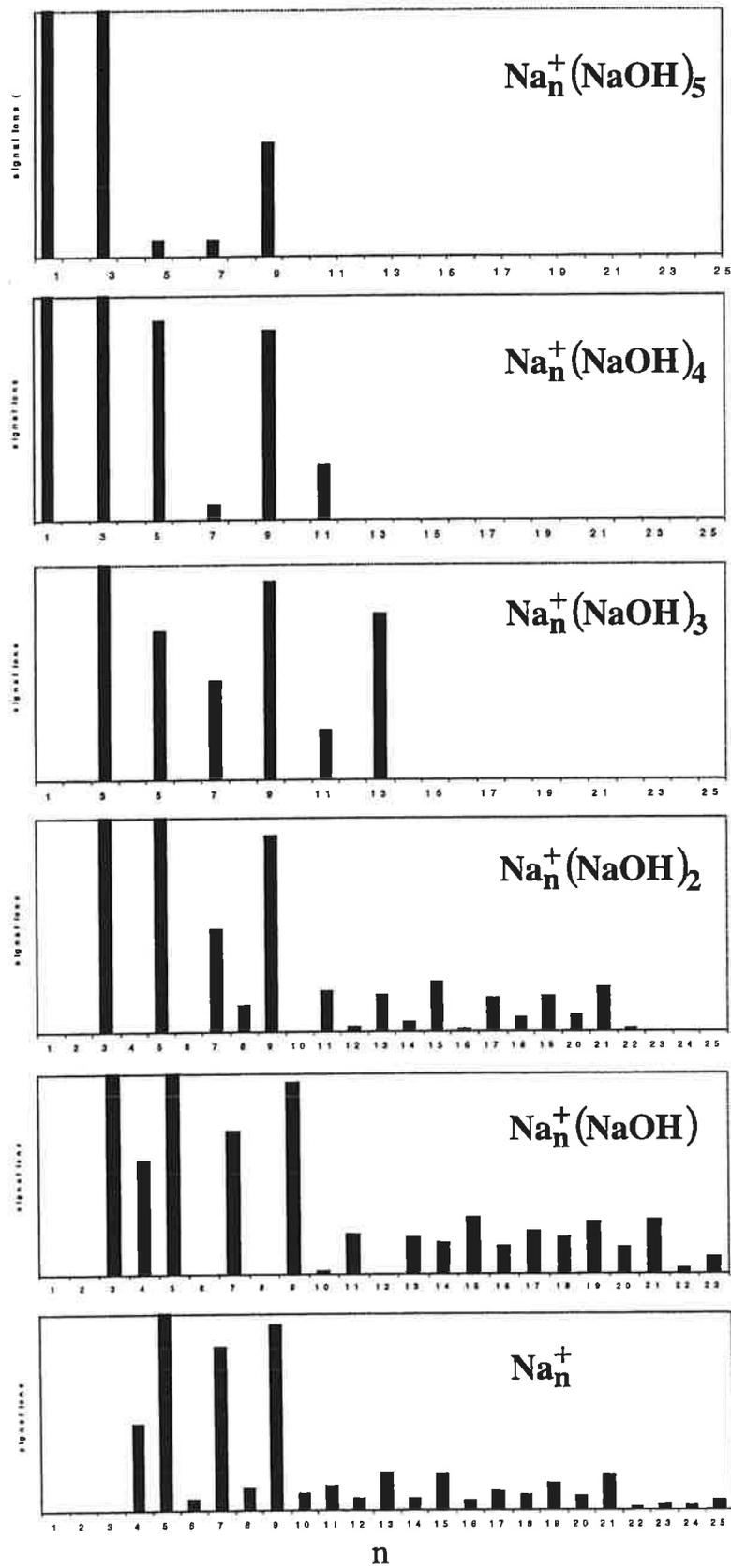


Figure II-14 : Spectres de masse des agrégats d'hydroxydes de sodium  $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_p$  dans le régime non saturé.

### 3.3.2 Régime saturé

Dans les conditions de saturation en vapeur d'eau du gaz de nucléation, une nouvelle série domine dans les spectres de masse. Les effets de couches électroniques ont disparu du spectre de masse de la figure II-15 suggérant l'écriture de la série hétérogène comme  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$  où l'on ne distingue plus de ségrégation entre métal et isolant.

Contrairement au cas de l'argent, il subsiste dans ce régime de saturation, une alternance pair-impair très nettement marquée sur le spectre de masse (figure II-15) pour les espèces hétérogènes à  $p$  pair et particulièrement pour l'agrégat  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_6$ .

Des résultats similaires ont été également recueillis lors de la nucléation réactive d'une vapeur de potassium en présence d'eau et lors d'expériences de nucléation réactive d'une vapeur de sodium en présence d'eau lourde. Ces résultats ne sont pas surprenants si l'on regarde les énergies de dissociation des groupes  $(\text{NaOH})_2$  (2.3 eV) et  $(\text{KOH})_2$  (2.0 eV) qui sont élevées. En effet, ces structures étant très stables, il paraît raisonnable de penser que les agrégats  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$  (avec  $p$  pair), sont basés sur la structure  $(\text{NaOH})_2$ . Dans cette optique, nous avons étudié la dissociation unimoléculaire de ces espèces afin d'avoir une meilleure idée de leur structure et tenter de confirmer cette dernière hypothèse.

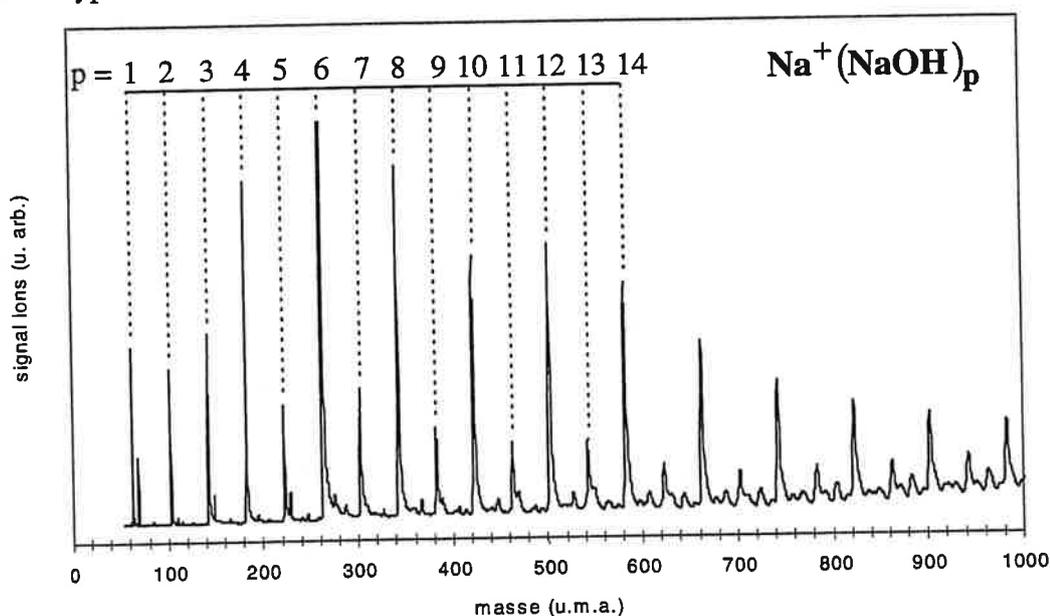


Figure II-15 : Spectre de masse d'agrégats d'hydroxydes de sodium  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$  dans le régime saturé.

### Dissociation unimoléculaire des hydroxydes de sodium stœchiométriques

L'étude de l'évaporation unimoléculaire nous permet d'accéder aux canaux de dissociation des agrégats, et de recueillir des informations confirmant la stabilité de ces produits de nucléation. Les agrégats formés sont en cours de refroidissement par évaporation, après avoir subi un chauffage brutal par photoionisation. La sélection en masse décrite au chapitre I-1 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  $t_2$  (cf. Chapitre I-1). Lorsque l'excès d'énergie apporté par l'ionisation laser est uniformément réparti sur tous les modes de vibrations de l'agrégat, le canal de dissociation préférentiel est celui de plus basse énergie (processus sans barrière).

L'étude a été effectuée de façon systématique sur différentes tailles d'agrégats issus de la nucléation réactive d'agrégats de sodium en présence d'eau lourde ( $D_2O$ ). L'utilisation de l'eau lourde a permis de s'assurer que les espèces hétérogènes identifiées sont bien des hydroxydes de sodium. Les spectres de masse obtenus lors de ces dernières expériences ont confirmé ce résultat : les agrégats présentent les mêmes caractéristiques que les hydroxydes de sodium (figure II-16).

Nous avons analysé la dissociation unimoléculaire des agrégats  $Na^+(NaOD)_p$  pour  $p = 4$  jusqu'à  $p = 12$ . En fonction de la taille de la partie isolante  $(NaOD)_p$ , différents canaux de dissociation apparaissent. Les expériences montrent en particulier que pour les agrégats  $Na^+(NaOD)_p$  avec  $p = 12$ , il existe une compétition entre trois canaux de dissociation pour produire des fragments neutres  $(NaOD)_2$ ,  $(NaOD)_4$  et  $(NaOD)_6$  présentés sur la figure II-17. Pour les structures avec  $p = 3, 5, 6$  et  $8$ , on observe uniquement la perte de  $(NaOD)_2$  alors que pour  $p = 4$ , la perte de  $(NaOD)$  est largement majoritaire. L'étude consiste à mesurer les taux de dissociation unimoléculaire pour chaque canal de fragmentation.

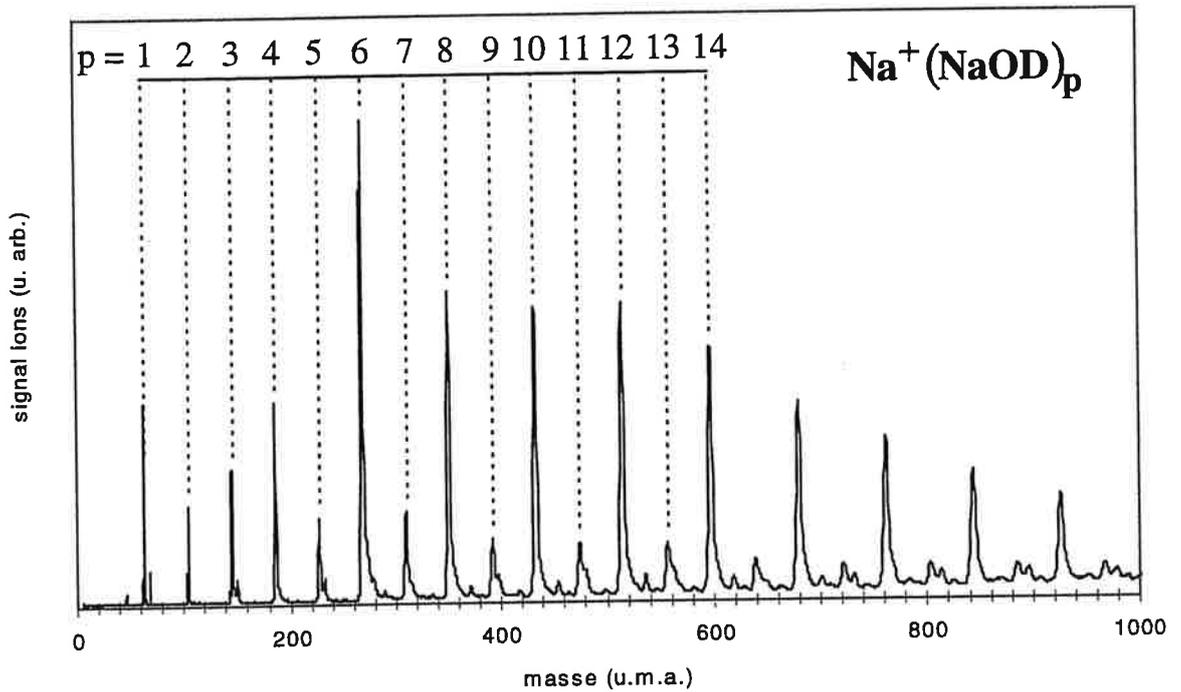


Figure II-16 : Spectre de masse des agrégats stœchiométriques  $\text{Na}^+(\text{NaOD})_p$ .

Les taux de dissociation se définissent comme le rapport entre l'intensité de l'ion fragment du canal étudié et la somme des intensités des ions fragments et de l'ion parent. Dans le cas de la seule perte d'un monomère NaOD :

$$F_n = \frac{[\text{Na}^+(\text{NaOD})_{p-1}]}{[\text{Na}^+(\text{NaOD})_p] + [\text{Na}^+(\text{NaOD})_{p-1}]}$$

A partir des différents spectres de masse d'évaporation unimoléculaire, nous avons déduit les taux de dissociation en fonction de la taille de l'agrégat parent et de la taille du bloc évaporé. L'historgramme de la figure II-18 récapitule les taux de dissociation mesurés pour la perte de bloc  $(\text{NaOD})_q$ , avec  $q = 1$  jusqu'à  $q = 6$ . Sur cet histogramme, on remarque bien que l'agrégat  $\text{Na}^+(\text{NaOD})_4$  évapore selon deux canaux de dissociation qui sont la perte d'un bloc  $(\text{NaOD})$  et d'un bloc  $(\text{NaOD})_2$  avec un taux d'évaporation pour ce dernier six fois plus important que pour la perte d'un seul groupe  $(\text{NaOD})$ .

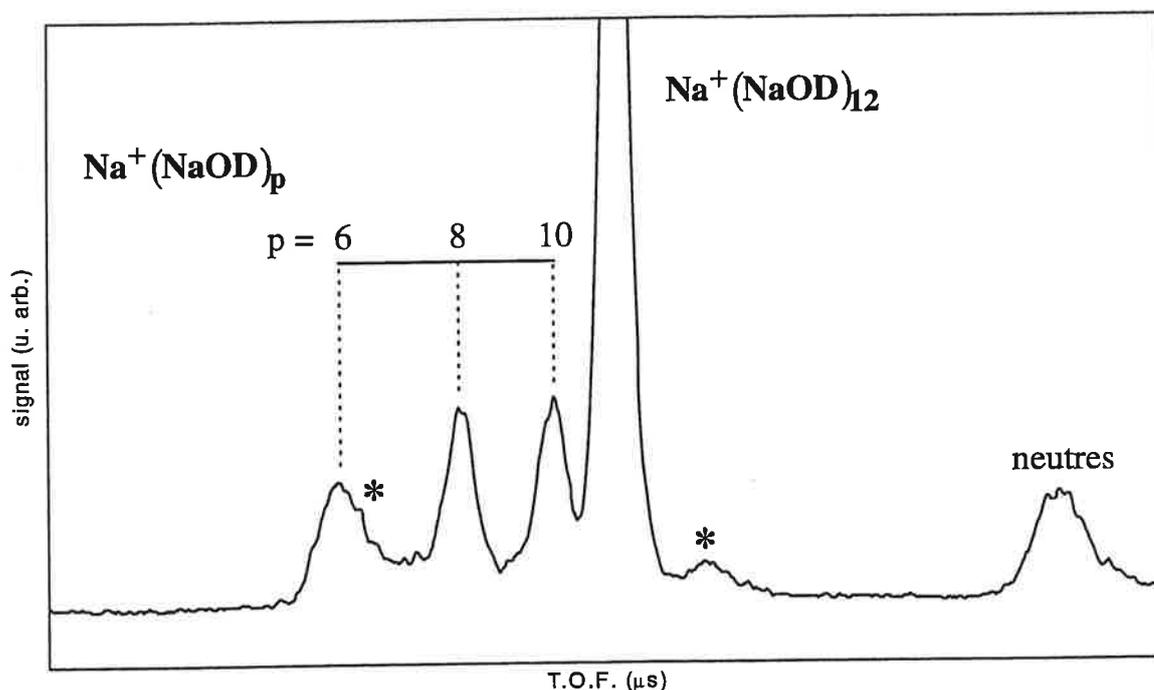
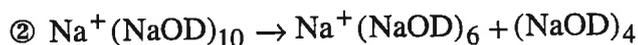
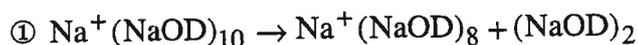
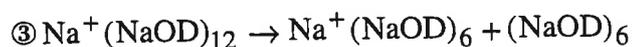
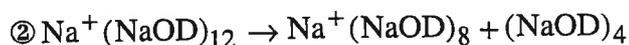
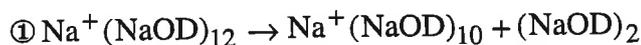


Figure II-17 : Spectre d'évaporation unimoléculaire de l'agrégat  $\text{Na}^+(\text{NaOD})_{12}$  en mode "frein". Les astérisques désignent des signaux parasites présent dans le spectre.

L'agrégat  $\text{Na}^+(\text{NaOD})_8$  se dissocie en libérant un bloc  $(\text{NaOD})_2$  uniquement. A partir de la taille  $\text{Na}^+(\text{NaOD})_9$ , la dissociation unimoléculaire s'effectue selon une compétition non négligeable entre deux ou trois canaux de dissociation. Pour l'espèce à  $p = 10$ , on a par exemple :



Les taux de dissociation de ces deux réactions sont très proches et restent cohérents avec le fait que seul les agrégats dont le nombre  $p$  est pair sont particulièrement stables. L'étude du cas pour  $p = 12$  reste dans cette optique puisque cet agrégat évapore selon trois canaux de dissociation qui perdent tous trois un nombre de bloc  $(\text{NaOD})$  pair :



avec des taux de dissociation de 13 %, 13 % et environ 7 % respectivement.

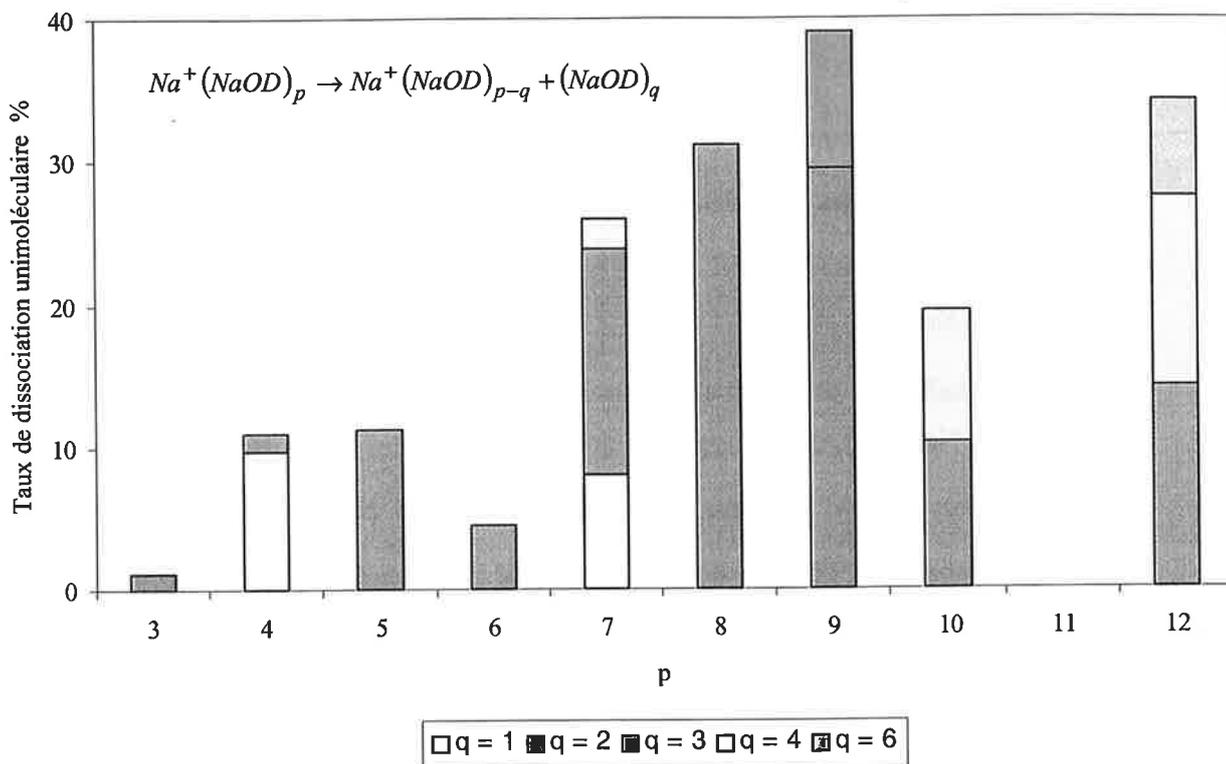
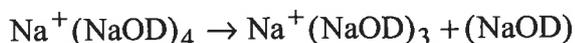


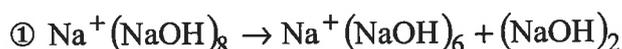
Figure II-18 : Taux de dissociation unimoléculaire des agrégats  $Na^+(NaOD)_p$  pour les différents canaux de dissociation observés.

L'agrégat  $Na^+(NaOD)_4$  fait toutefois exception et se dissocie surtout selon le canal de fragmentation :



On remarque aussi que l'agrégat  $Na^+(NaOD)_7$  évapore de façon non négligeable un bloc  $(NaOD)$  tandis que l'agrégat  $Na^+(NaOD)_9$  perd un bloc  $(NaOD)_3$  tout comme  $Na^+(NaOD)_4$ , bien que ce ne soit pas le canal le plus favorable dans ce cas, pour donner un agrégat fragment pair  $Na^+(NaOD)_6$ , édifice le plus stable du spectre de masse. Cela pourrait expliquer pourquoi l'intensité correspondant à  $Na^+(NaOD)_6$  est la plus importante de toutes.

Nous avons également mené l'étude de la dissociation unimoléculaire dans le cas des hydroxydes de sodium, en particulier pour les agrégats  $Na^+(NaOH)_p$  avec  $p = 4$  et  $8$  qui évaporent selon les rapport de branchement :





Le cas  $p = 8$  confirme la tendance observée précédemment selon laquelle les agrégats dont  $p$  est pair, perdent essentiellement des blocs pairs avec  $p = 2$  et  $4$ . Le comportement singulier de  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_4$  est également observé pour l'agrégat  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_4$ .

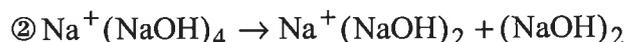
La similitude des résultats pour ces deux tailles avec ceux obtenus dans le cas des  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ , nous suggèrent que les hydroxydes de sodium de plus grosses tailles se comporteront de la même façon que les agrégats  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$  et nous permettent de généraliser le comportement dissociatif des agrégats  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$  aux agrégats d'hydroxydes de sodium.

### Calculs

Afin d'interpréter ces résultats, et en particulier de mieux comprendre la différence entre  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_4$  et les agrégats de plus grandes tailles, M. Bertholus et al. ont calculé l'énergie des voies de dissociation de  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_4$  ainsi que l'énergie des voies de dissociation du bloc  $(\text{NaOH})_4$  [B98]. La motivation de tels calculs était la suivante : si l'on considère le fait que les plus grosses tailles se dissocient en formant  $(\text{NaOH})_4$  qui est de structure cubique [B98], on peut supposer que ces agrégats possèdent au moins une partie cubique. Ces auteurs ont donc modélisé la dissociation des  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$  à partir de l'isomère cubique  $(\text{NaOH})_4$ . La dissociation d'un tel bloc s'effectue soit par perte d'un bloc  $(\text{NaOH})$  pour donner  $(\text{NaOH})_3$  (voir ①), soit par perte d'un bloc  $(\text{NaOH})_2$  donnant  $(\text{NaOH})_2$  (voie ②). D'après les calculs, la voie ① est endothermique de 2.27 eV alors que la voie ② l'est de 2.82 eV. La deuxième voie est donc énergétiquement plus favorable de 0.55 eV, ce qui est cohérent avec le fait que l'on observe préférentiellement l'évaporation de  $(\text{NaOH})_2$  et non  $(\text{NaOH})_3$  ou  $(\text{NaOH})$ . En outre, la formation préférentielle du bloc  $(\text{NaOH})_2$  peut s'expliquer sur le plan structural. En effet, la perte de  $(\text{NaOH})_2$  correspond à la perte d'une face de cube et

aucune réorganisation n'est nécessaire à la partie cubique restante, ce qui représente une importante économie d'énergie pour l'édifice. D'après ces calculs et les mesures que nous avons obtenues, la perte préférentielle de bloc  $(\text{NaOH})_p$  avec  $p = 2, 4$  ou  $6$  nous laissent penser que les structures sont formées initialement à base de blocs cubiques  $(\text{NaOH})_4$  et par conséquent la perte d'un cube ou seulement d'une face reste énergétiquement la méthode la plus favorable pour se dissocier.

En ce qui concerne l'agrégat  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_4$ , les calculs ont consisté à comparer énergétiquement les deux canaux de dissociation possibles pour l'agrégat  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_4$  afin de mieux comprendre le fait que ce soit le seul agrégat à perdre un bloc  $(\text{NaOH})$ . Ils ont donc calculé la différence d'énergie entre les canaux  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_3 + \text{NaOH}$  et  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_2 + (\text{NaOH})_2$  afin de comparer les deux voies de dissociation suivantes :



La différence d'énergie entre ces deux voies montre que la voie  $\textcircled{1}$  est plus basse de 0.09 eV.

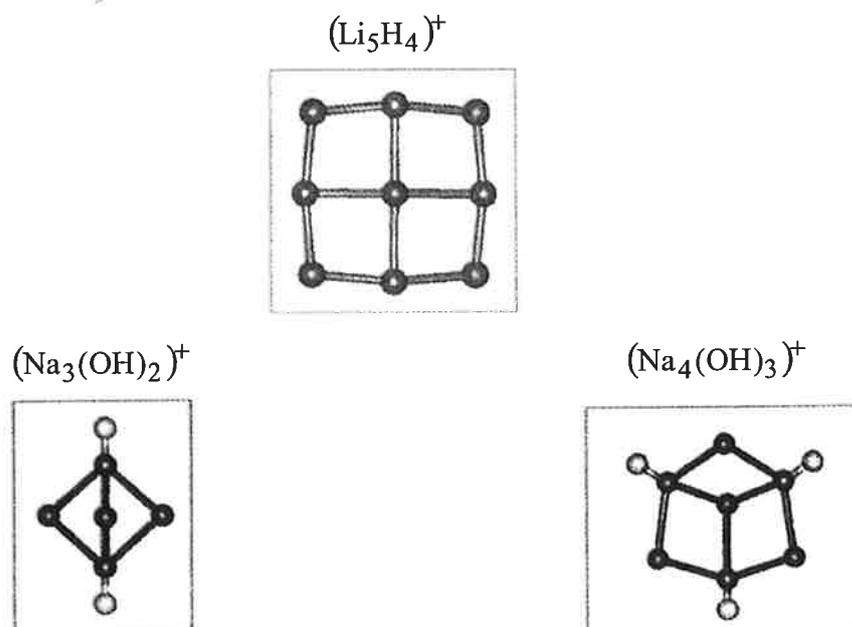


Figure II-19 : Isomères les plus stables des agrégats  $\text{Li}_5\text{H}_4^+$ ,  $\text{Na}_3(\text{OH})_2^+$  et  $\text{Na}_4(\text{OH})_3^+$  obtenus par Bertolus et al. [B98].

Même si cette valeur est très faible, elle reste cohérente avec le fait que l'on observe expérimentalement la formation de  $(\text{NaOH})$  et non  $(\text{NaOH})_2$ . Sur le plan structural, on peut de plus imaginer qu'il existe une barrière d'activation à la perte de  $(\text{NaOH})_2$ , ce qui expliquerait le fait que, bien que la voie ① ne soit pas très éloignée énergétiquement de la deuxième, elle demeure le canal de fragmentation le plus favorable. M. Bertholus a calculé les isomères de ces différents édifices qui sont représentées sur la figure II-19 : l'isomère le plus stable de  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_3$  est la pyramide trigonale et si l'on suppose que l'isomère le plus stable pour  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_4$  est le même isomère que pour les Li-H c'est à dire l'isomère pseudo-plan, on remarque qu'une réorganisation importante est nécessaire si l'agrégat perd du  $(\text{NaOH})_2$  alors qu'elle est beaucoup plus faible si  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_3$  perd un seul bloc  $(\text{NaOH})$ .

### 3.3.3 Régime au delà de la saturation

Ce régime est obtenu lorsque l'on cesse d'introduire de la vapeur d'eau après en avoir augmenté les quantités de façon importante dans le gaz de nucléation, afin de retrouver des spectres où seuls les agrégats de sodium purs sont présents. Dans ces conditions, le retour à des spectres de masse d'agrégats purs ne semble pas être un phénomène réversible dans la mesure où une seule série apparaît dans les spectres identifiée comme des hydroxydes de sodium de la forme  $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_2$  alors que dans le régime non saturé, nous avons observé simultanément, plusieurs séries du type  $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_p$ . En outre, le retour à la "pureté" des spectres s'effectue de façon très brutale, passant directement de la série  $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_2$  à la série des agrégats purs  $\text{Na}_n^+$ . La figure II-20 correspond au spectre de masse obtenu dans un tel régime. On y retrouve les alternances pair-impair ainsi que les effets de couches électroniques propres aux agrégats de sodium purs à  $n-1$  électrons délocalisés. Pour les mêmes raisons que dans le régime non saturé, ces résultats suggèrent qu'ici aussi, une ségrégation entre partie métallique et partie isolante a lieu. La présence exclusive de cette série, n'est pas un résultat complètement

surprenant, la particulière stabilité du bloc  $(\text{NaOH})_2$  ayant déjà été discutée dans le paragraphe précédent.

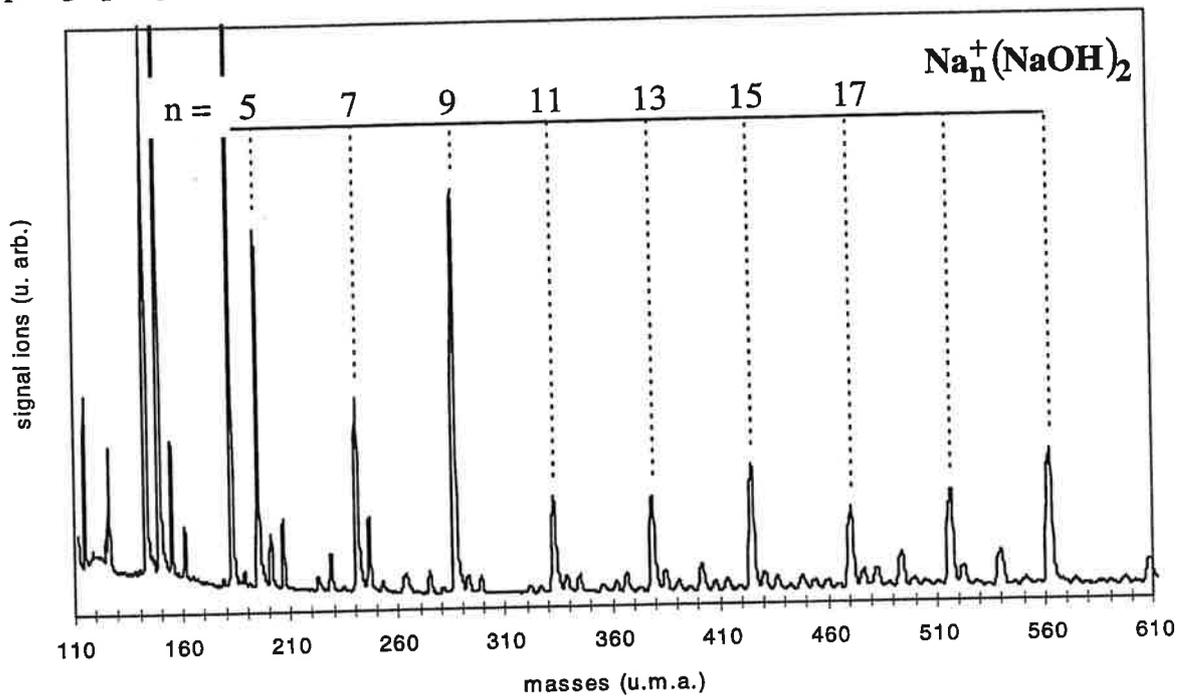


Figure II-20 : Spectre de masse des agrégats  $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_2$ .

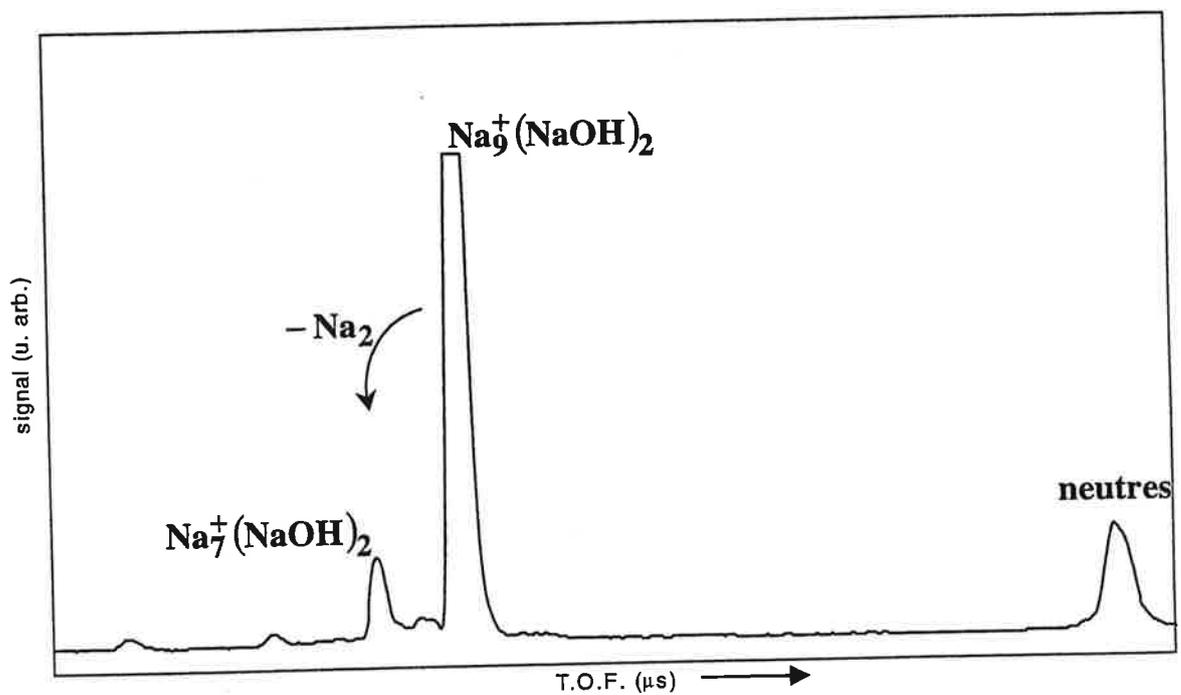
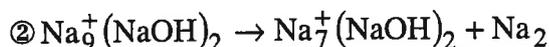
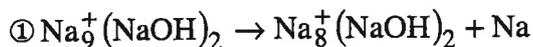


Figure II-21 : Dissociation unimoléculaire de  $\text{Na}_9^+(\text{NaOH})_2$  selon le deuxième canal de fragmentation (perte d'un dimère).

Cette idée est également confirmée lors de l'étude de la dissociation unimoléculaire de ces agrégats qui évaporent des monomères et dimères de sodium et non plus des blocs NaOH comme cela est le cas pour les hydroxydes de sodium stœchiométriques  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$ .

Nous avons étudié l'évaporation unimoléculaire de l'agrégat  $\text{Na}_9^+(\text{NaOH})_2$ . Comme pour les agrégats de sodium purs, l'édifice  $\text{Na}_9^+(\text{NaOH})_2$  peut évaporer selon les deux canaux de dissociation suivants :



La figure II-21 illustre l'évaporation unimoléculaire de l'agrégat  $\text{Na}_9^+(\text{NaOH})_2$  selon le deuxième canal de fragmentation avec un taux de fragmentation de 14 %. Le fait que l'agrégat perde préférentiellement des atomes de sodium implique que la liaison avec le bloc  $(\text{NaOH})_2$  est énergétiquement plus favorable que la liaison entre atome de sodium, expliquant la présence des structures  $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_2$  dans les spectres de masse.

## Chapitre 4    Calculs

### 4.1    Introduction

Ce chapitre concerne le calcul *ab initio* des structures de certains agrégats obtenus expérimentalement lors de l'étude de la nucléation réactive d'une vapeur métallique en présence d'oxygène et/ou d'eau. Ces calculs font suite aux travaux effectués par Bertolus et al. [B98] concernant les agrégats d'hydroxydes d'argent  $(\text{Ag}_n(\text{OH})_n)^+$  et  $(\text{Ag}_n(\text{OH})_{n-1})^+$  (avec  $n \leq 4$ ). Les premiers calculs concernent l'agrégat d'oxyde d'argent  $(\text{Ag}_3\text{O})^+$ , premier agrégat hétérogène observé sur les spectres de masse du régime saturé. Des calculs ont également été effectués pour l'agrégat d'oxyde de sodium  $(\text{Na}_3\text{O})^+$ , observé lors de l'étude de la nucléation réactive d'une vapeur de sodium en présence d'oxygène (cf. Chapitre II-3), afin de comparer le type de liaisons impliquées dans ces édifices avec celles impliquées dans les oxydes d'argent. Enfin, afin de mieux comprendre le processus impliqué pendant la nucléation réactive, nous sommes particulièrement intéressés aux agrégats  $(\text{Ag}_n\text{O}_2\text{H}_y)^+$  ( $y = 1$  et  $3$ ), l'un des premiers signaux des spectres de masse observés dans le régime saturé (cf. chapitre II-2) et qui se caractérisent de façon générale par un nombre d'atomes d'hydrogène supérieur au nombre d'atomes d'oxygène (rapport  $n_{\text{H}}/n_{\text{O}} > 1$ ). En particulier, le but de l'étude est de déterminer quelle est la nature exacte des liaisons impliquées dans ces agrégats et d'évaluer dans quelle mesure l'ajout d'atomes d'hydrogène tel que le rapport

$n_H/n_O > 1$ , perturbe la géométrie du système ainsi que le type de liaison. D'autre part, il semble important de s'assurer qu'il est possible d'obtenir des structures, contenant des liaisons Ag-H, énergétiquement stables afin d'expliquer la présence des structures complexes à excès d'hydrogène évident  $(Ag_n O_2 H_y)^+$  ( $y = 5$  et  $7$ ) observées dans les spectres de masse.

La plus grande partie des calculs *ab initio* a concerné deux tailles d'agrégats  $(Ag_3 O_2 H)^+$  et  $(Ag_3 O_2 H_3)^+$  pour lesquels nous avons trouvé un grand nombre d'isomères possibles, ce qui a rendu ces calculs longs et difficiles. Nous avons accompli un calcul systématique des fréquences de vibration pour vérifier la nature des extrema. Le choix de la méthode employée pour les calculs des isomères ainsi que les résultats sont discutés plus loin. Nous rappelons d'abord les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité nommée par la suite DFT, sur laquelle nous nous sommes basés.

## 4.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Nous rappelons brièvement ici, le principe fondamental de la DFT. Une description de la théorie plus complète est présentée par exemple en [B98].

Considérons un système de  $N$  électrons placés dans un potentiel extérieur  $v_{\text{ext}}(r)$  créé par un ensemble de noyaux atomiques (image de la molécule isolée) et ayant une densité électronique  $\rho$ . Le but est de déterminer l'énergie électronique totale de l'état fondamental du système associée au potentiel extérieur  $v_{\text{ext}}(r)$ . Lorsque l'on considère les électrons comme étant indépendants, l'énergie électronique s'écrit :

$$E_{\text{Tot}} = T_0 + E_{\text{ext}} + J \quad \text{Eq. II-3}$$

où  $T_0$  correspond à l'énergie cinétique des électrons.

$E_{\text{ext}}$  est l'énergie potentielle d'interaction avec le champ extérieur, c'est à dire, l'énergie d'interaction électrons-noyaux :

$$E_{\text{ext}} = \int v_{\text{ext}}(r)\rho(r)d^3r \quad \text{Eq. II-4}$$

et  $J$  est l'énergie d'interaction Coulombienne entre les électrons :

$$J = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad \text{Eq. II-5}$$

Toutefois, les électrons ne sont pas indépendants et leur mouvement est corrélé. Il faut alors tenir compte d'un terme supplémentaire qui correspond à l'énergie d'échange (Principe d'exclusion de Pauli) et de corrélation (trou de Coulomb),  $E_{\text{exc}}$ . L'approche de Kohn et Sham consiste à introduire un système fictif d'électrons indépendants et sans échange tel que la densité  $\rho(r)$  du système fictif soit la même que celle du système réel constitué d'électrons non indépendants. Dans la pratique, on introduit des variables auxiliaires  $\varphi_i$  correspondants à des fonctions d'onde monoélectroniques pour représenter la densité du système. Dans ce système fictif d'électrons indépendants, la fonction d'onde est un simple produit de fonction d'onde monoélectroniques  $\varphi_i$ , la densité du système est donnée par

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \quad \text{Eq. II-6}$$

et l'énergie cinétique des électrons s'écrit :

$$T_o = \sum_{i=1}^N |\nabla\varphi_i|^2 \quad \text{Eq. II-7}$$

Le premier point important du théorème de Hohenberg et Kohn est que deux potentiels extérieurs différents ne peuvent obligatoirement pas conduire à la même densité électronique pour l'état fondamental et réciproquement. Par conséquent la densité électronique  $\rho$  détermine de manière unique la fonction d'onde de l'état fondamental du système. L'énergie totale du système ainsi que tous les termes qui l'expriment sont des fonctionnelles de  $\rho$  et l'on peut donc écrire :

$$E_{\text{Tot}}[\rho] = T_o[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{exc}}[\rho] \quad \text{Eq. II-8}$$

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn montre que l'énergie de l'état fondamental du système associé à un potentiel extérieur  $v_{\text{ext}}$  est obtenue en minimisant la fonctionnelle  $E_{\text{Tot}}[\rho]$  par rapport à la densité électronique  $\rho$  en maintenant  $v_{\text{ext}}$  et

le nombre d'électrons fixes et que la densité correspondant à ce minimum est la densité électronique exacte de l'état fondamental. Pour le calcul de  $T_0$ ,  $E_{\text{ext}}$  et  $J$ , on se réfère aux relations données par Kohn et Sham (éq. II-5, II-6 et II-7). Dans ce cas, toute la difficulté du calcul est reportée dans le choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. En pratique, on ne connaît pas la fonctionnelle exacte  $E_{\text{exc}}[\rho]$ , on utilise donc une fonctionnelle approchée, ce qui constitue l'approximation majeure de ces méthodes, notamment dans le cas de molécules pour lesquelles il a fallu développer des fonctionnelles adaptées [B98]. On minimise alors une fonctionnelle approchée de  $E_{\text{Tot}}[\rho]$ , ce qui donne une densité approchée pour le système permettant d'obtenir une valeur, elle aussi approchée, de l'énergie électronique totale.

### 4.3 Choix des méthodes et des bases

Le choix de la méthode de calcul repose sur le fait que les agrégats à étudier peuvent comporter des liaisons métal-métal. Il faut donc choisir une méthode permettant de décrire correctement ce type de liaisons tout en limitant les coûts en temps de calcul. Les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité, que nous avons choisies, remplissent assez bien ce rôle. En effet, le principal avantage des méthodes de la fonctionnelle de la densité est de permettre d'obtenir, à un coût de l'ordre du coût d'un calcul Hartree-Fock et pour un grand nombre de systèmes, une précision bien meilleure, notamment sur les énergies de liaison, que celle obtenue par Hartree Fock due au fait que l'on tient compte cette fois des effets de corrélation. Cette précision est aussi liée, bien entendu, au choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation ainsi qu'au choix de la base d'orbitales atomiques à utiliser.

En ce qui concerne le choix de la fonctionnelle, nous avons retenu une méthode "hybride" : la fonctionnelle B3LYP [LYP88], qui permet d'obtenir une bonne précision sur les énergies [B98]. Cette méthode présente l'avantage de décrire correctement les liaisons covalentes, ioniques et métal-métal avec des coûts de calculs raisonnables. Tous les calculs ont été effectués à l'aide du programme GAUSSIAN 94 [FTS95]. Pour toutes

les structures calculées, l'optimisation de la géométrie, le calcul de l'énergie et des fréquences de vibration ont été intégralement effectués au niveau B3LYP.

Pour l'argent, nous avons choisi un pseudo-potentiel permettant de décrire les électrons de cœur. Les électrons des orbitales 1s, 2s, 2p, 3s, 3p et 3d sont inclus dans le cœur et les électrons 4s, 4p, 4d et 5s sont laissés hors de celui-ci. Les résultats recueillis par Bertolus et al. [BBM00] ont mis en évidence que les orbitales 4d jouent un rôle dans les liaisons Ag-O, il faut donc les prendre en compte explicitement. Nous avons choisi le pseudo-potentiel de Lajohn et al. et la base associée (4s4p4d/3s2p3d) [LCR87]. Ce pseudo-potentiel, développé pour les méthodes *ab initio* traditionnelles, donne également de bons résultats en DFT, parce qu'il concerne un très petit cœur. La polarisabilité négligée avec l'utilisation de ce pseudo-potentiel est celle du cœur, soit celle de  $\text{Ag}_{19}^+$ , qui est très faible.

Pour le sodium, nous n'avons pas utilisé de pseudo-potentiel car ne pas tenir compte explicitement des électrons 1s, 2s et 2p revient à négliger la polarisabilité de  $\text{Na}^+$ . Nous avons alors choisi d'utiliser une base standard appelée 6-31G\* [HRS86] complétée par une fonction de polarisation d (0.725).

En ce qui concerne les atomes O et H, les bases standards 6-31G de Pople [HRS86], complétées par une orbitale de polarisation (O : (d) 0.165; H : (p) 0.073) ont été employées.

Ces bases donnent des potentiels d'ionisation, des électroaffinités et des polarisabilités raisonnablement en accord avec l'expérience [B98].

#### 4.4 Étude des petits oxydes de sodium ( $\text{Na}_3\text{O}$ ) et $(\text{Na}_3\text{O})^+$

##### Isomères obtenus

La figure II-22(a) montre les géométries obtenues lors de l'optimisation en DFT. Nous avons déterminé effectivement deux isomères pour l'agrégat neutre ( $\text{Na}_3\text{O}$ ) et un seul isomère pour l'ion  $(\text{Na}_3\text{O})^+$ . Les atomes de sodium sont représentés en bleu, l'atome

d'oxygène en rose. Les énergies données correspondent à la différence entre l'énergie de l'isomère considéré et l'énergie de l'isomère le plus stable, pris comme énergie de référence. L'atome d'oxygène dans la structure la moins stable (séparé de 2.82 eV de l'isomère le plus stable) n'est lié qu'à un seul atome de sodium alors qu'il est pris dans une liaison avec les trois atomes de sodium pour l'isomère le plus stable. Les atomes de sodium de ce dernier forment un triangle équilatéral dont la distance Na-Na vaut 3.52 Å, identiquement au cas de l'ion où la distance entre les différents atomes Na est égale et vaut 3.53 Å, distance extrêmement proche de celle de l'ion  $\text{Na}_2^+$  (3.54 Å [KPF96]). En outre, il est à noter que tous ces isomères sont plans. Cette première observation est la conséquence du caractère ionique des liaisons Na-O. En effet, les atomes de sodium dans ces structures sont chargés positivement, comme nous le verrons lors de l'analyse de population, ils tendent donc à minimiser leurs interactions en s'éloignant le plus possible les uns des autres. La seule solution pour placer les atomes dans ces édifices, est de les placer de façon coplanaire.

### Analyse de population

Afin de caractériser le type de liaison existant dans les agrégats d'oxyde de sodium, nous avons effectué, à l'aide de la méthode NBO (Natural Bond Orbital) [GRC92], des analyses de population sur l'agrégat neutre ( $\text{Na}_3\text{O}$ ) et l'ion correspondant ( $\text{Na}_3\text{O}^+$ ). Ces analyses montrent que pour l'isomère le plus stable de ( $\text{Na}_3\text{O}$ ), les liaisons avec l'atome d'oxygène sont plutôt ioniques puisque ce dernier possède une charge négative de -1.52 alors que l'atome d'oxygène ne peut raisonnablement pas accommoder une charge négative supérieure à deux. Les atomes de sodium, quant à eux, possèdent chacun une charge positive d'environ +0.5. Pour le deuxième isomère, l'analyse de population confirme le caractère fortement ionique de la liaison Na-O avec une charge positive égale à +0.66 sur le seul atome de sodium impliqué dans la liaison avec l'oxygène qui lui est chargé négativement avec une charge égale à -0.8.

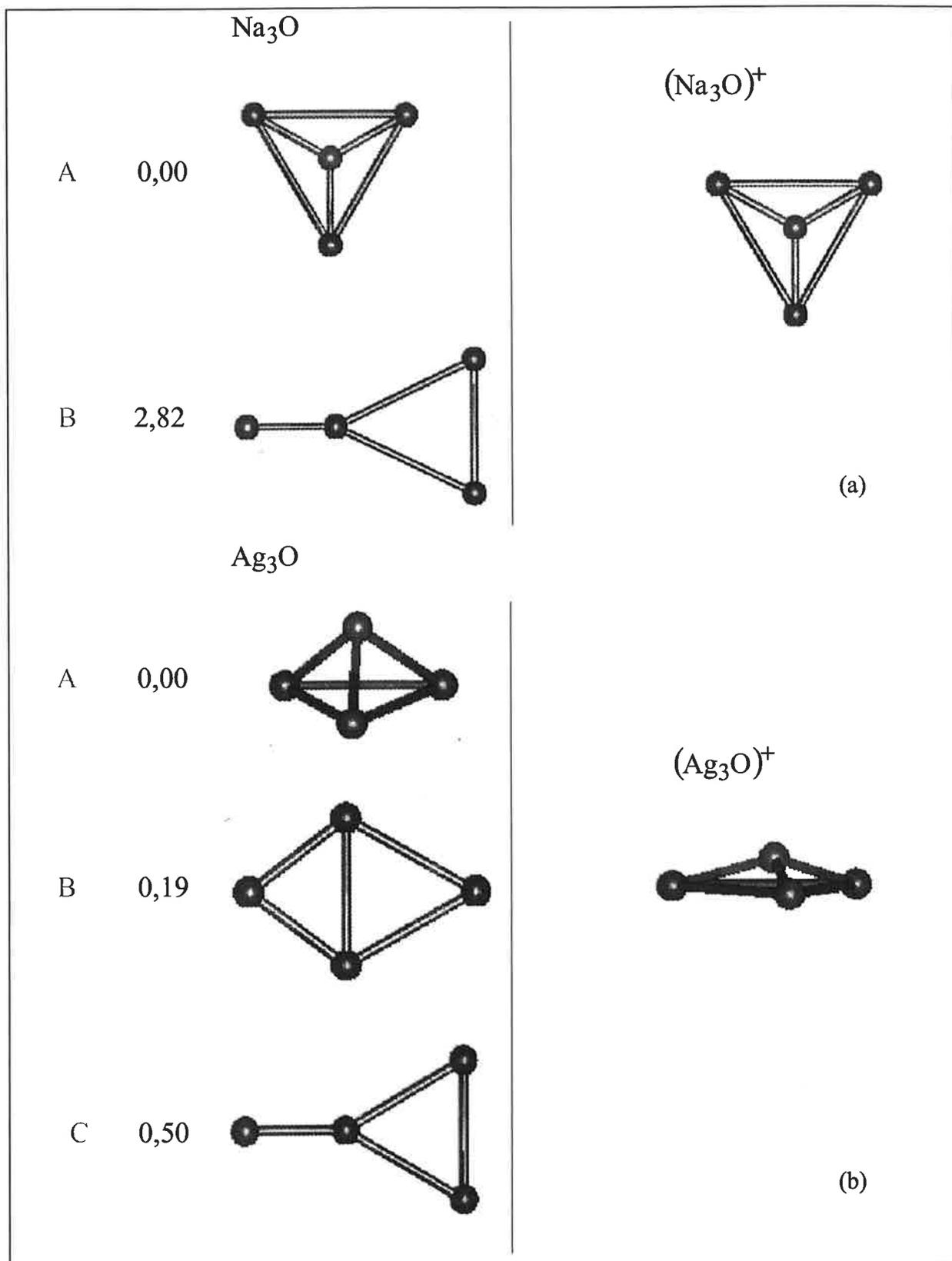


Figure II-22 : Isomères de  $\text{Na}_3\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{O}^+$  (a),  $\text{Ag}_3\text{O}$  et  $\text{Ag}_3\text{O}^+$  (b).

L'analyse de population effectuée pour l'agrégat ionisé  $(\text{Na}_3\text{O})^+$  montre que l'atome d'oxygène possède la même charge que dans l'agrégat neutre. Le fait que chaque atome de sodium portent maintenant une charge positive égale à  $+0.85$  est dû au fait que l'agrégat porte une charge positive de plus que la structure neutre. Les liaisons dans cette structure sont donc du même type que celles observées dans la structure neutre la plus stable, confirmant ainsi le caractère fortement ionique de la liaison entre atomes de sodium et oxygène.

#### 4.5 Etude des petits oxydes d'argent $(\text{Ag}_3\text{O})$ et $(\text{Ag}_3\text{O})^+$

##### Isomères obtenus

La figure II-22(b) représente la géométrie et les énergies des différents isomères obtenus pour  $(\text{Ag}_3\text{O})$  et  $(\text{Ag}_3\text{O})^+$ . L'énergie de référence demeure toujours l'énergie de l'isomère le plus stable. Les atomes d'argent sont représentés en bleu et les atomes d'oxygène en rose. Nous avons obtenu, trois isomères pour l'agrégat neutre dont les énergies sont très proches les unes des autres et varient de 0.19 eV et 0.5 eV seulement entre l'énergie du plus stable et l'énergie des deux isomères restants. L'isomère le plus stable forme un triangle équilatéral parfait avec les trois atomes d'argent distants de 2.94 Å. Cette distance est légèrement supérieure à la distance Ag-Ag de l'ion  $\text{Ag}_2^+$  (2.84 Å [BCF93]) suggérant que les liaisons dans cet agrégat sont un peu moins ioniques. De plus, les distances Ag-O (2.18 Å) ne sont que faiblement plus grandes que Na-O (2.03 Å) alors que la différence des rayons ioniques entre Ag (1.26 Å) et Na (0.97 Å) est de 0.3 Å. Enfin, cet isomère n'est pas plan contrairement au cas des oxydes de sodium. Par conséquent et comme nous le verrons lors de l'analyse de population, les liaisons Ag-O sont nettement moins ioniques que les liaisons Na-O étudiées précédemment. Les atomes d'argent tendent donc moins à minimiser les interactions avec les atomes voisins mais préfèrent établir un compromis entre liaisons Ag-Ag et liaisons Ag-O. Les deux

autres isomères obtenus pour ( $\text{Ag}_3\text{O}$ ) sont plans car l'atome d'oxygène n'est plus lié dans ce cas aux trois atomes d'argent.

D'autre part, si l'on raisonne sur les énergies, on peut remarquer que passer de l'isomère le plus stable de  $\text{Ag}_3\text{O}$ , où l'on dispose de trois liaisons Ag-O (A) à l'isomère le plus haut en énergie où il n'y a plus qu'une seule liaison Ag-O (C) coûte moins d'énergie que dans le cas des oxydes de sodium. En effet, sur la figure II-22 on constate que l'on a une différence d'énergie de 0.5 eV seulement entre les deux isomères concernés de  $\text{Ag}_3\text{O}$  et 2.82 eV pour les isomères correspondant de  $\text{Na}_3\text{O}$ . Ce résultat confirme que la liaison Ag-Ag est bien plus forte (1.66 eV) que la liaison Na-Na.

L'optimisation de géométrie pour les structures ionisées montrent qu'il ne reste plus qu'un seul isomère pour  $(\text{Ag}_3\text{O})^+$  où l'atome d'oxygène n'appartient pas au plan défini par les atomes d'argent qui forment un triangle équilatéral et dont la distance Ag-Ag vaut 3.44 Å. Cette distance est plus grande que celle obtenue pour l'agrégat neutre car ici, les atomes d'argent sont plus chargés positivement que dans le neutre, l'interaction entre atomes d'argent est donc plus importante (ils se repoussent plus).

### Analyse de population

Dans ce cas aussi, nous avons effectué des analyses de population pour les agrégats  $(\text{Ag}_3\text{O})$  et  $(\text{Ag}_3\text{O})^+$  à l'aide de la méthode NBO afin de comparer le caractère ionique de la liaison Ag-O à celui de la liaison Na-O. L'analyse sur l'isomère neutre équilatéral de  $(\text{Ag}_3\text{O})$  montre que chaque atome d'argent est chargé positivement avec une charge de +0.34 donc que l'on est assez différent d'un ion  $\text{Ag}^+$ , contre (cf. plus haut) une charge positive de +0.5 pour chaque atome de sodium dans  $(\text{Na}_3\text{O})$ . D'autre part, l'analyse de population de l'atome d'oxygène révèle qu'il possède maintenant une charge négative de -1.02 contre -1.54 dans le cas de  $(\text{Na}_3\text{O})$  (cf. plus haut), donc que la liaison Ag-O est nettement moins ionique que la liaison Na-O. Nous avons confirmé cette observation en comparant l'analyse de population pour d'autres isomères de géométrie proche. Ainsi l'atome d'oxygène présent dans le deuxième isomère de  $(\text{Na}_3\text{O})$  possède une charge négative de -1.52 et l'atome de sodium pris dans la liaison avec l'oxygène,

une charge positive égale à +0.77, comme nous l'avons vu plus haut, alors que pour l'isomère de  $(\text{Ag}_3\text{O})$  (situé à 0.5 eV du plus stable) correspondant, l'atome d'oxygène possède une charge négative égale à -0.62, l'atome d'argent correspondant ayant une charge positive égale à +0.41. Ces résultats laissent donc penser raisonnablement que la liaison Ag-O est beaucoup moins ionique que la liaison Na-O même si en réalité l'analyse est un peu plus complexe du fait de la contribution, toutefois relativement faible, des électrons de l'orbitale 4d au peuplement de l'orbitale 5s de l'argent (environ 0.09 électron) [B98].

En ce qui concerne l'analyse de population du seul isomère obtenu pour l'agrégat ionisé  $(\text{Ag}_3\text{O})^+$ , elle confirme le caractère plus covalent de la liaison Ag-O comparé à la liaison Na-O. L'étude a montré que chaque atome d'argent présents dans cette édifice est chargé positivement avec une charge égale à +0.74 alors que pour l'oxyde de sodium présentant la même géométrie, nous avons une charge égale à +0.85 sur chaque atome de sodium.

#### 4.6 Etude des $(\text{Ag}_3\text{O}_2\text{H})^+$

##### Stratégie

Les structures de départ ont été inspirées de celle obtenue lors de l'étude de l'agrégat  $(\text{Ag}_3\text{O})^+$ , qui possède une structure "équilatérale" (cf. figure II-22(b)), à laquelle nous avons ajouté en toute logique un groupement OH puisqu'il n'y a *a priori* aucun motif de séparer l'atome d'hydrogène de l'oxygène. Cette méthode a donné 3 isomères représentés sur la figure II-23. Pour la quatrième géométrie, nous avons repris l'isomère le plus stable de l'édifice  $(\text{Ag}_3(\text{OH})_2)^+$  obtenu par Bertolus et al. auquel nous avons ôté un atome d'hydrogène.

### Isomères obtenus

La figure II-23 représente les géométries obtenues lors de l'optimisation en DFT. Sur la figure II-23, les atomes d'argent sont représentés en bleu foncé, les atomes d'oxygène en rose et l'atome d'hydrogène en gris. Les énergies des différents isomères obtenus se situent au dessus de l'énergie du plus stable d'environ 0.51 eV à 1.41 eV, pour le moins stable. L'isomère le plus stable correspond à une structure pseudo plane, présentant une alternance des atomes d'argent et d'oxygène formant le squelette principal de la structure. En effet, les atomes d'argent et d'oxygène sont situés dans le même plan, seul l'atome d'hydrogène sort de ce plan de façon très nette formant un angle de  $34^\circ$  avec le plan du squelette. Ce comportement a déjà été observé par Bertolus et al. et attribué au caractère partiellement covalent de la liaison Ag-OH. Par ailleurs, on remarque que les trois isomères les plus stables correspondent aux trois isomères les plus stables de  $(Ag_3(OH)_2)^+$  obtenus par Bertolus et al. [B98] auxquels on enlève un atome d'hydrogène.

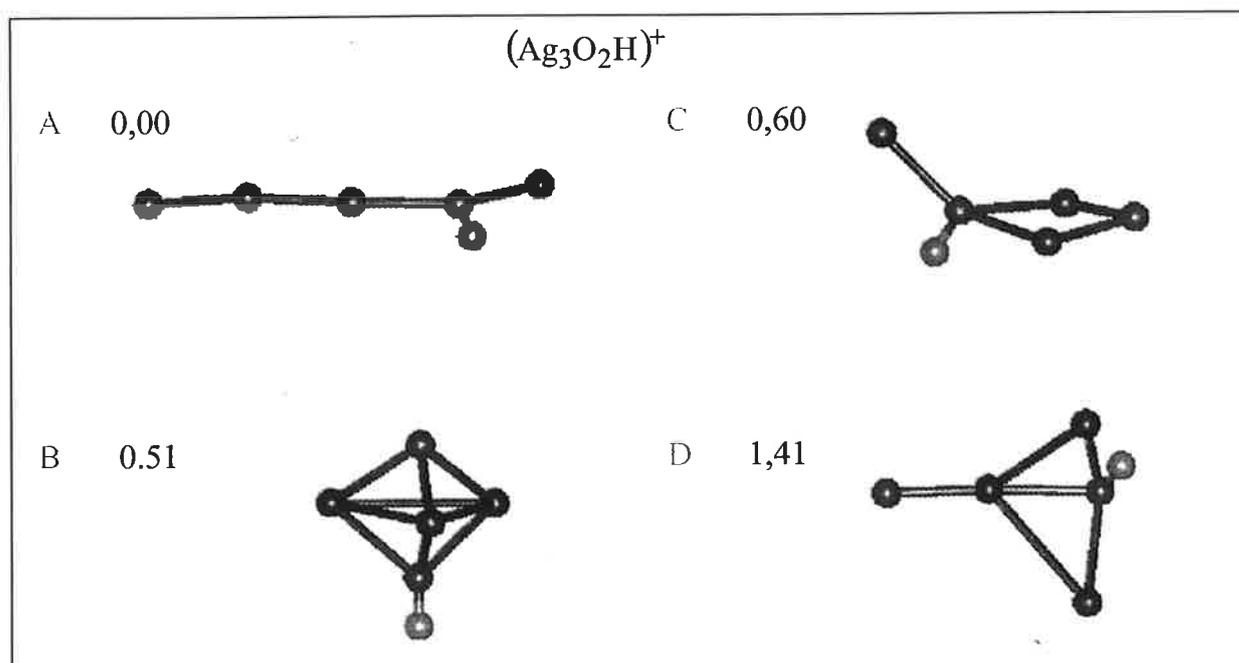


Figure II-23 : Isomères de  $(Ag_3O_2H)^+$ .

### Analyse de population

L'analyse de population des isomères calculés pour l'agrégat  $(\text{Ag}_3\text{O}_2\text{H})^+$  montre que dans tous les cas, les liaisons Ag-O et Ag-OH sont de type relativement covalent bien que dans presque tous les cas, l'atome d'oxygène et le groupement OH soient quasiment une fois chargés (en moyenne nous avons une charge négative de -0.7 pour l'ensemble du groupe OH). Pour l'isomère le plus stable, il reste une charge positive égale à +0.84 et +0.82 sur chaque atome d'argent liés à un seul atome d'oxygène et +0.74 pour l'atome d'argent "central" lié simultanément aux deux atomes d'oxygène présents dans l'édifice. Ce résultat confirme bien les observations de Bertolus et al. [B98]. Il ne faut pas oublier qu'ici aussi les électrons de l'orbitale 4d interviennent dans le "repeuplement" de l'orbitale 5s de l'argent puisque dans notre cas, 0.09 électron de l'orbitale 4d de l'atome central de l'agrégat se sont déplacés sur l'orbitale 5s.

### 4.7 Etude des $(\text{Ag}_3\text{O}_2\text{H}_3)^+$

#### Stratégie

Le but de cette étude est de déterminer dans quelle configuration les atomes d'oxygène et d'hydrogène se positionnent dans l'agrégat. En particulier, il est intéressant de savoir si les liaisons Ag-H sont énergétiquement stables dans ce type de structures pour tenter d'interpréter la présence d'hydrogène en nombre supérieur au nombre d'oxygène présents dans les agrégats hétérogènes observés expérimentalement (cf. Chapitre II-2). Pour cela, nous avons calculé différentes géométries : celles ne contenant que des liaisons avec des groupements OH et  $\text{H}_2\text{O}$  de la forme  $(\text{Ag}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}))^+$  où les atomes d'hydrogène ne sont liés qu'aux atomes d'oxygène (appelée par la suite configuration ①) et celles contenant des liaisons Ag-H du type  $(\text{Ag}_3\text{H}(\text{OH})_2)^+$  (configuration ②). Dans le cas de la configuration ①, nous avons repris tous les isomères obtenus pour la taille  $(\text{Ag}_3\text{O}_2\text{H})^+$  auxquels nous avons ajouté deux atomes

hydrogène supplémentaires pour former la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ . En ce qui concerne la configuration ②, plusieurs stratégies ont été employées au départ. La première consiste à reprendre les structures de  $(\text{Ag}_3(\text{OH})_2)^+$  obtenues par Bertolus et al. [B98] et à ajouter un atome d'hydrogène afin de former au moins une liaison Ag-H. La deuxième stratégie est de partir de la géométrie la plus stable calculée en DFT correspondant à l'agrégat  $(\text{Ag}_3\text{H})^+$  et d'y rajouter deux groupements OH.

### Isomères obtenus

#### *Configuration ①*

En suivant la stratégie décrite plus haut, un grand nombre d'isomères a été trouvé dont les énergies sont parfois très proches d'un isomère à l'autre. La figure II-24(a) illustre les isomères les plus stables obtenus pour chaque famille dans la configuration ①. Le code de couleur est le même que celui utilisé sur la figure II-23. L'origine des énergies est prise comme l'énergie de la structure la plus stable parmi toutes les familles c'est à dire l'isomère le plus stable de la famille A. L'optimisation de géométrie en DFT nous a permis de dénombrer 6 familles d'isomères qui sont relativement proches en énergie les unes des autres puisque la différence la plus importante, correspondant à la différence d'énergie entre les isomères de la famille A et de la famille F, vaut 0.55 eV. Dans la famille B, l'atome d'oxygène de la molécule OH est lié aux trois atomes d'argent contrairement aux autres familles où le groupe OH est lié par l'atome d'oxygène à au plus deux atomes d'argent. Les isomères obtenus dans la famille B diffèrent essentiellement par l'orientation de la molécule d'eau par rapport au "squelette" de la structure. Dans cette structure, la liaison entre l'argent et la molécule d'eau est du type ion ( $\text{Ag}^+$ ) – dipôle ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (cf. analyse de population). En première approximation, l'énergie reste donc constante quand on tourne la molécule d'eau autour de la liaison Ag-O (qui est confondue avec l'axe  $C_{2v}$   $\text{H}_2\text{O}$ ), la surface de potentiel est donc très plate dans cette partie de la structure. Le plus stable (représenté sur la figure II-24(a)) est obtenu lorsque l'angle Ag-OH formé par l'atome d'argent lié à  $\text{H}_2\text{O}$  est d'environ  $125^\circ$ . Il est possible que le groupement  $\text{H}_2\text{O}$  présent dans les isomères des autres familles

présentent le même comportement de rotation mais nous n'avons pas cherché à les calculer car cela ne rentre pas dans le cadre de notre étude.

La structure la plus stable parmi les différentes familles appartient à la famille A et présente un intérêt particulier car elle comporte une liaison Ag-Ag isolée des molécules OH et H<sub>2</sub>O un peu plus courte (2.79 Å) que celle observée dans Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> (2.84 Å) et faiblement supérieure à la distance Ag-Ag observée dans Ag<sub>2</sub> (2.66 Å). L'apparition de structures avec des atomes d'Ag en premier voisin montre que l'interaction n'est pas automatiquement répulsive et confirme bien le caractère covalent des liaisons impliquant des atomes d'argent. La formation de liaisons métalliques dans ce type d'agrégats a déjà été observée par Bertolus et al. [B98] lors de l'étude de la taille (Ag<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>)<sup>+</sup> et laisse penser que pour des plus grosses tailles, la formation de plusieurs liaisons métalliques est possible, pouvant expliquer la présence des effets de couches électroniques dans les spectres de masse recueillis pour le régime non saturé (cf. Chapitre II-2).

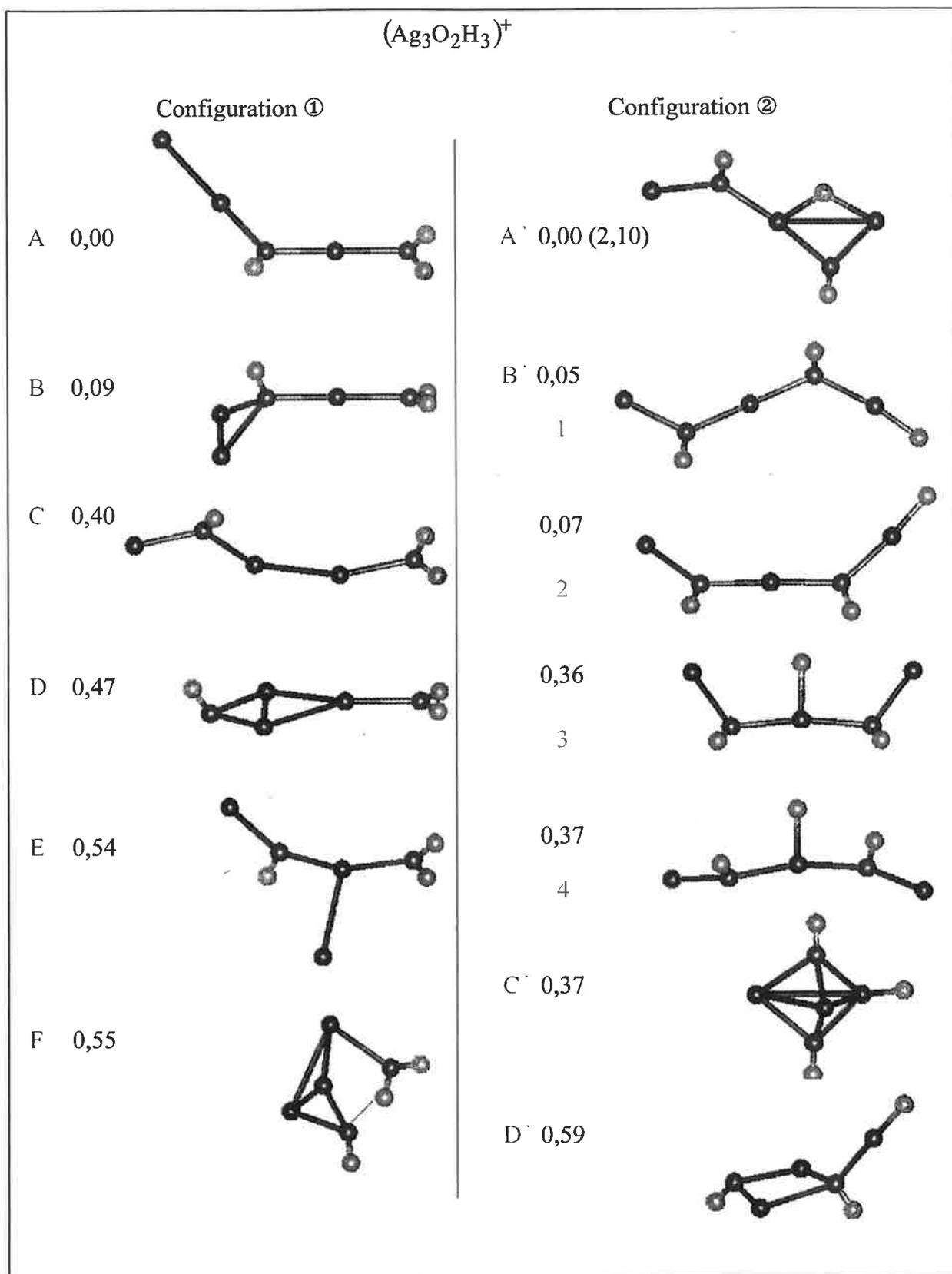


Figure II-24 : Isomères de  $(Ag_3O_2H_3)^+$  dans les configurations géométriques ① (a) et ② (b).

### *Configuration ②*

La figure II-24(b) montre les géométries optimisées en DFT dans le cas où l'agrégat comporte au moins une liaison Ag-H. L'énergie donnée sur la figure II-24(b), correspond au défaut d'énergie de l'isomère considéré par rapport à l'énergie de l'isomère le plus stable obtenu dans la configuration ②. La valeur entre parenthèse correspond au défaut d'énergie par rapport à l'énergie de l'isomère le plus stable obtenu dans la configuration ① (famille A).

Dans ce cas, nous disposons de 4 familles dont le défaut d'énergie le plus important vaut 0.59 eV et correspond au défaut d'énergie de la famille la moins stable (famille D'). L'isomère le plus stable obtenu dans cette configuration appartient à la famille notée A' sur la figure II-24(b) et possède deux liaisons Ag-H contrairement aux autres isomères qui n'en ont qu'une seule. Il est pseudo plan, seuls les atomes d'hydrogène liés aux oxygènes forment des liaisons "coudées" traduisant la relative covalence de la liaison Ag-O. Cet isomère possède une énergie supérieure à celle du plus stable des isomères de la configuration ① d'environ 2 eV. Ce défaut d'énergie correspond, en première approximation, à la différence entre la perte de 5 eV [H66] lorsque l'on "casse" une liaison hydrogène dans la molécule H<sub>2</sub>O et le gain de 3 eV lorsque l'on forme la liaison Ag-H. Même avec la récupération de 3 eV, cette configuration reste moins stable que celle de la configuration ①. En outre, lors de l'optimisation de géométrie, nous avons observé que certaines structures possédant des liaisons Ag-H au départ préfèrent casser cette liaison pour retomber dans la configuration géométrique ①. Cependant, l'existence de structures appartenant à la configuration ②, semble indiquer que des atomes d'argent déjà impliqués dans des liaisons avec des atomes d'oxygène, peuvent en plus se lier avec des atomes d'hydrogène.

### Analyse de population

L'analyse de population, toujours à l'aide la méthode NBO, nous a permis de caractériser les liaisons avec les molécules OH et H<sub>2</sub>O. Dans tous les cas, l'analyse de population révèle que le groupement OH est quasiment une fois chargé négativement et

que la liaison Ag-H<sub>2</sub>O correspond à une interaction ion-dipôle. Dans les familles B et D de la configuration géométrique ①, l'analyse de population montre que l'on est assez proche d'une liaison ionique du type Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> - OH<sup>-</sup>. En effet, la charge totale positive portée par l'ensemble des deux atomes d'argent vaut +0.85 (famille B) et +0.77 (famille D) et ils sont distants de 2.82 Å et 2.88 Å respectivement. L'ensemble de ces deux atomes d'argent se rapprochent donc de l'ion Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> puisque la distance caractéristique de l'ion est de 2.84 Å.

En outre, dans tous les isomères obtenus pour la configuration ①, nous avons trouvé que la molécule H<sub>2</sub>O est neutre et que l'atome d'argent directement lié à cette molécule est très chargé positivement, formant ainsi une interaction du type ion-dipole. En fait c'est la présence du groupement très électronégatif OH, notamment pour la famille d'isomères A, qui rend l'atome d'argent chargé positivement et qui permet ainsi la liaison avec la molécule d'eau qui serait *a priori* beaucoup plus faible si l'atome d'argent impliqué était neutre.

En ce qui concerne l'analyse de population des isomères de la configuration ②, elle a révélé que dans presque tous les isomères l'atome d'hydrogène lié à l'argent est chargé négativement. Dans la famille A', l'atome d'hydrogène est pris dans deux liaisons Ag-H, et possède une charge négative égale à -0.37 et nous avons une charge négative comprise entre -0.08 et -0.24 sur l'atome d'hydrogène lié à un argent pour les isomères de la famille B'. Cette observation suggère donc que les liaisons Ag-H ont un caractère ionique partiel. Les groupements OH sont pratiquement tous une fois chargés négativement. Il existe toutefois une exception dans l'isomère le plus stable de la famille A'. En effet, la présence de l'atome d'hydrogène supplémentaire oblige les atomes d'argent concernés par les liaisons, à "partager" leurs électrons avec H et OH simultanément. En conséquence, le groupement OH est différent de l'ion négatif OH<sup>-</sup> puisqu'il possède une charge négative de seulement -0.51 contre -0.7 en moyenne pour les autres isomères.

## 4.8 Conclusion

L'étude des agrégats  $(\text{Na}_3\text{O})^+$  et  $(\text{Ag}_3\text{O})^+$  a confirmé le caractère ionique des liaisons Na-O et plutôt iono-covalent pour les liaisons Ag-O, mis en évidence par les effets de couches électroniques dans les spectres de masse du chapitre 2. Les résultats obtenus sur les agrégats hétérogènes de la forme  $(\text{Ag}_3\text{O}_2\text{H}_y)^+$  et en particulier pour le cas  $y = 3$  ont montré que le caractère des liaisons est préservé et que l'ajout d'atomes d'hydrogène augmente le nombre d'isomères possibles de façon importante. Il semble par conséquent assez difficile de prévoir la structure des agrégats de plus grande taille, par exemple pour  $y = 5$  ou  $7$ .

L'optimisation des géométries et le calcul des énergies de ces édifices, ont montré que les structures impliquant des groupements (OH) et  $(\text{H}_2\text{O})$  sont plus stables que celles possédant des liaisons Ag-H. Toutefois, la différence d'énergie entre ces deux configurations géométriques n'est pas extrêmement élevée (2 eV) et l'hypothèse de la présence des édifices de la configuration ② dans les spectres de masse n'est pas totalement dépourvue de sens, d'autant qu'il ne faut pas oublier que les agrégats formés expérimentalement subissent plusieurs perturbations au cours du temps de vol dont l'une des plus importantes est le chauffage de l'agrégat par photoionisation. L'observation de cette configuration ouvre donc la possibilité d'avoir plusieurs liaisons Ag-H dans l'agrégat et ainsi d'expliquer la présence des hydrogènes en excès observés expérimentalement grâce à la résolution "isotopique" des spectres de masse.

Pour les tailles supérieures comme  $(\text{Ag}_3\text{O}_2\text{H}_5)^+$  ou  $(\text{Ag}_3\text{O}_2\text{H}_7)^+$ , le calcul devient toutefois difficile. Lorsque le nombre d'atomes impliqués devient important, on dénombre un nombre d'isomères croissants, qui croît exponentiellement avec le nombre d'atomes. Si l'on veut les déterminer, il faut mettre en œuvre des méthodes d'exploration globale de la surface de potentiel. Par ailleurs, il est pratiquement impossible d'utiliser des potentiels modèles car les liaisons impliquées dans les agrégats étudiés ne sont pas toutes les mêmes (liaisons Ag-Ag, Ag-O et Ag-H). Une méthode alternative pourrait

être possible : la méthode Car et Parrinello [CP85]. En effet cette méthode permet d'effectuer de telles explorations (dynamique classique pour les noyaux à énergie totale constante, recuit simulé, trempe visqueuse ...) à moindre coût en ne résolvant pas le problème électronique à chaque pas de la dynamique, mais en propageant les fonctions d'onde monoélectroniques.



## Conclusion

Tous ces résultats montrent que les produits de nucléation réactive de la vapeur métallique d'argent diffèrent de façon non négligeable de ceux obtenus dans le cas du sodium. En effet, nous avons vu qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'oxygène au gaz porteur pour obtenir des hydroxydes de sodium, contrairement au cas de la vapeur d'argent. Par ailleurs, la nucléation réactive du sodium en présence de vapeur d'eau, amène à la formation d'hydroxydes de sodium tandis que pour l'argent, nous avons obtenu des complexes "hydroxydés" non stœchiométriques caractérisés par un nombre d'atomes d'hydrogène en excès comparé au nombre d'atomes d'oxygène présents dans l'édifice. Dans le régime non saturé, nous avons observé au minimum cinq séries  $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_p$  ( $p = 1$  à  $5$ ) dont le nombre  $p$  varie en fonction des quantités de réactants introduits, alors que dans le cas de la vapeur d'argent, seules trois séries apparaissent  $(\text{Ag}_n\text{O}_x\text{H}_y)^+$  ( $x = 2$  à  $4$ ,  $y = 1$  à  $7$ ) quelque soit les variations dans les quantités de réactants. Dans les deux cas et en particulier pour la série  $(\text{Ag}_n\text{O}_2\text{H}_y)^+$ , l'étude des intensités relatives nous a permis de montrer qu'il existe encore un caractère métallique dans ces complexes probablement dû à une ségrégation isolant-métal bien que le transfert de charge dans ces structures ne soit pas encore bien compris. Le régime saturé est caractérisé par deux séries  $(\text{YX}_n)^+$  et  $(\text{ZX}_n)^+$  dans le cas de l'argent et par une seule série stœchiométrique  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_p$  pour le sodium, qui ne présentent plus aucun caractère métallique dans les spectres de masse, mais des atomes d'hydrogène en surnombre par rapport aux atomes d'oxygène pour le cas de l'argent.

Une comparaison avec la réactivité des surfaces, nous a fourni une première interprétation de la présence indispensable de l'oxygène, comme catalyseur de réaction, lors de la nucléation réactive de la vapeur d'argent. Cela nous a également aidé à comprendre pourquoi les séries  $(\text{Ag}_n\text{O}_x\text{H}_y)^+$  n'apparaissent qu'à partir de  $x = 2$ .

L'énergétique et les calculs de structures ont levé un premier voile sur la présence des hydrogène en excès dans les agrégats et ont permis de mieux distinguer les différents types de liaisons intervenant dans ces structures complexes.

Il demeure toutefois un point ouvert à discussion concernant le processus de nucléation. En effet, la présence d'une série particulièrement stable  $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_2$  dans le cas du sodium, suggère que le processus de croissance s'effectue autour d'un germe de nucléation  $(\text{NaOH})_2$ . Il s'agirait donc plus, dans ce cas précis, de réactivité sur gouttelette que de nucléation réactive.

### Réactivité ou nucléation réactive ?

Pour cette discussion, nous nous basons sur les résultats obtenus dans le cas du sodium. Dans le régime non saturé, les molécules d'eau sont beaucoup moins abondantes que les atomes de sodium. Les collisions entre atomes de même espèce sont alors plus nombreuses que celles entre espèces différentes. Il est donc possible que plusieurs atomes de sodium nucléent ensemble avant d'entrer en collision avec une molécule d'eau puisque la probabilité de collision entre espèces différentes est très faible. Ceci explique la présence d'agrégats purs sur les spectre de masse du régime non saturé coexistant avec les hydroxydes de sodium non stœchiométriques  $\text{Na}_n^+(\text{NaOH})_p$  où  $p$  croît avec la quantité croissante de vapeur d'eau introduite. Dans ce cas, le processus de nucléation réactive est en fait un processus de réactivité (croissance) d'une molécule  $\text{H}_2\text{O}$  sur une goutte métallique de quelques unités à quelques centaines d'atomes, proche de celui observé sur les surfaces. Ce processus pourrait donc expliquer par exemple que les séries  $(\text{Ag}_n\text{O}_x\text{H}_y)^+$  ne débutent qu'à partir deux atomes d'oxygène ( $x = 2$ ) comme cela a été observé sur les surfaces d'argent.

L'évolution vers un régime saturé où seules les structures hétérogènes stœchiométriques sont présentes dans les spectres de masse indique que les collisions entre les atomes et les réactants deviennent suffisamment importantes pour créer des germes de nucléation très stables tels que  $(\text{NaOH})_2$  ou  $(\text{Ag}_3\text{O}_3\text{H}_y)$  (bloc de construction des séries du régime saturé). Ces collisions sont suffisamment importantes pour empêcher la nucléation d'atomes de sodium seuls, donnant des agrégats de sodium purs. Il s'agit donc dans ce cas de nucléation réactive et non plus de réactivité. La nucléation devient

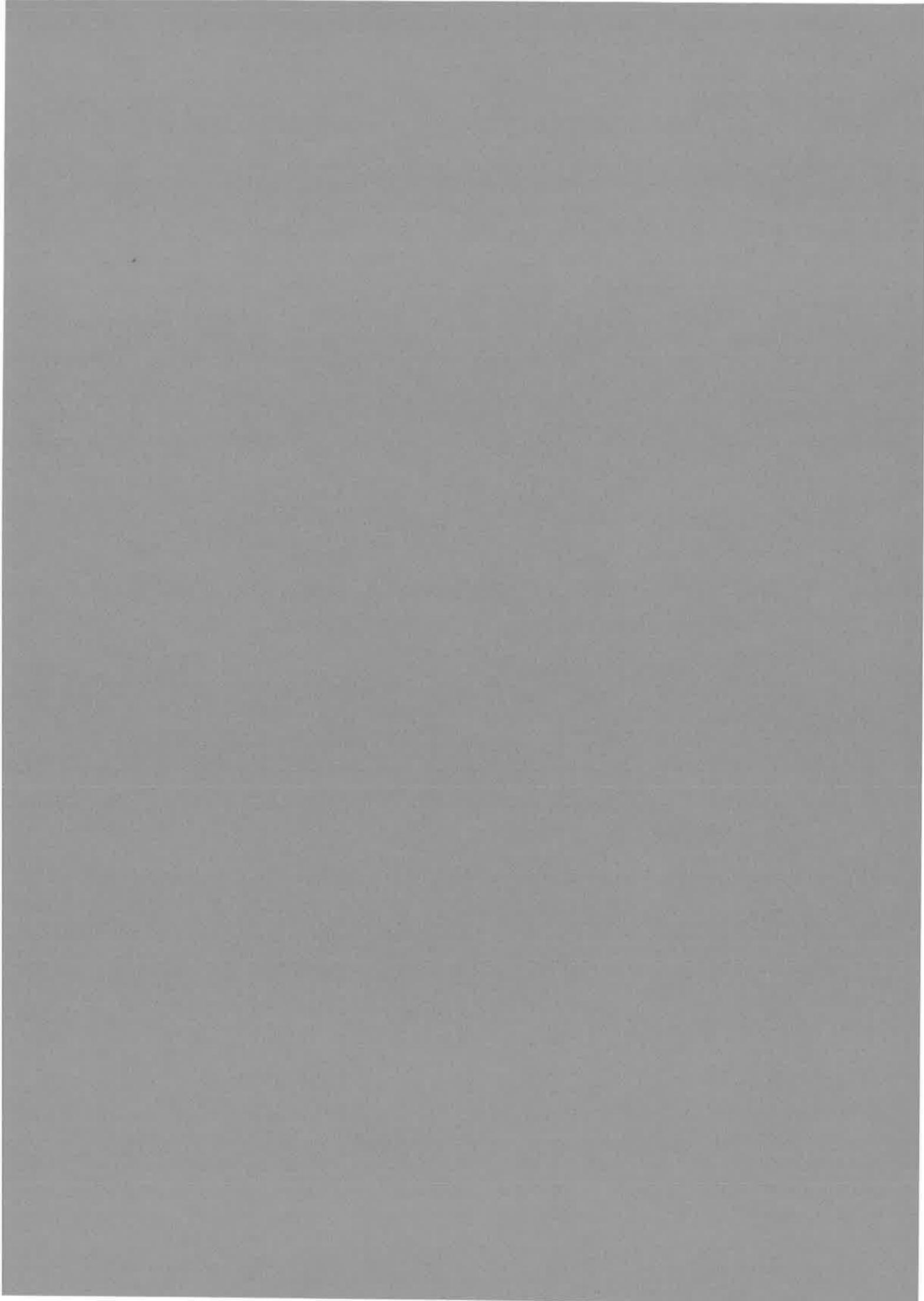
plus facile autour de ces germes ou même entre les germes eux même, car ils sont particulièrement stables et donc aptes à supporter l'excès d'énergie apportée par l'accrétion d'un atome de sodium jusqu'à ce qu'une nouvelle collision avec le gaz porteur vienne refroidir et stabiliser l'édifice formé. A partir de l'observation des spectres de masse, on peut d'ailleurs penser que la liaison entre le germe de nucléation et un atome de sodium est plus stable énergétiquement qu'une liaison  $\text{Na} - \text{Na}_n$ , supportant ainsi le chauffage de l'agrégat lors de la photoionisation. Dans le cas du régime saturé, nous assistons donc préférentiellement à la nucléation des germes entre eux et avec des atomes de sodium.

Le troisième régime confirme les hypothèses établies pour le régime saturé. En effet, il ne faut pas oublier que ce régime dit intermédiaire ne peut être obtenu qu'après avoir atteint le régime saturé. Les germes de nucléation particulièrement stables  $(\text{NaOH})_2$  formés pendant le régime saturé, sont toujours présents dans la source lorsque celle ci produit les particules caractéristiques du régime intermédiaire bien qu'ils ne soient plus dominants par rapport aux atomes de sodium. En effet, l'adjonction d'eau étant arrêtée, nous observons la formation d'agrégats purs  $\text{Na}_n^+$  au bout d'un certain laps de temps (environ 20 minutes). Toutefois, le fait qu'il n'apparaisse pas d'agrégats de sodium purs dès le début de ce régime laisse penser que nous n'avons pas affaire au même mécanisme que celui du régime non saturé et qu'un processus empêche la nucléation des atomes de sodium entre eux. Nous proposons alors le mécanisme suivant : à cause de la stabilité de  $(\text{NaOH})_2$  nettement supérieure à celle de  $\text{Na}_2$  ou  $\text{Na}_3$  (mis en évidence par la dissociation unimoléculaire), les atomes de sodium viennent se "coller" sur le germe hétérogène  $\text{Na}_m(\text{NaOH})_2$  ( $m$  partant de zéro et augmentant très rapidement) alors que l'accrétion d'un atome de sodium sur un germe homogène  $\text{Na}_2$  ou  $\text{Na}_3$  a une probabilité beaucoup plus faible d'avoir lieu jusqu'à la collision stabilisante suivante. La nucléation sur germe hétérogène est plus efficace que celle sur germe homogène car la stabilité du premier est plus forte. En outre, du fait de la présence non négligeable des blocs  $(\text{NaOH})_2$  dans le mélange gazeux contenu dans la source au début du troisième

régime, la croissance sur germes hétérogènes est plus rapide et ne laisse donc pas le temps aux atomes de sodium de croître pour former des agrégats de sodium purs.

Enfin ce dernier régime a permis de mettre en évidence que la formation de structures hétérogènes basées sur la brique de construction  $(\text{NaOH})_2$  n'a pas uniquement lieu après la photoionisation, mais qu'il existe au niveau de la source des composés  $(\text{NaOH})_2$ .

### III Etude de la métallicité des agrégats par échange de charge



## Introduction

La structure électronique des agrégats métalliques est l'un des principaux centres d'intérêt de la physique des agrégats. En effet, un des problèmes souvent posés, est celui de l'évolution de la liaison lorsque la taille de l'agrégat augmente. Dans le cas des agrégats métalliques, les liaisons dans les dimères alcalins passent du type covalent à métallique lorsque la taille croît, conséquence de la délocalisation des électrons de valence, délocalisation assurant également la conductivité électrique dans le solide. Il nous faut donc comprendre comment s'établit la métallicité dans les agrégats d'atomes alcalins et plus généralement quel est le degré de métallicité pour des édifices hétérogènes contenant une phase métallique et une phase isolante. Dans ce cas particulier des agrégats hétérogènes, il est intéressant de savoir si le degré de métallicité peut être relié à la structure géométrique de l'agrégat ou au problème de ségrégation entre les différentes phases. Enfin, dans l'hypothèse que la perte de métallicité est effectivement liée à la présence d'une phase isolante dans l'agrégat, il faut s'intéresser à l'évolution de cette métallicité avec la stoechiométrie et la taille de l'objet étudié.

L'excitation des électrons de valence d'un agrégat métallique par des photons apparaît comme un des moyens les plus simples et les plus efficaces pour sonder cette liaison métallique. Il a déjà permis la mesure par exemple, des potentiels d'ionisation ainsi que les affinités électroniques d'agrégats alcalins et mixtes. D'autres méthodes ont également été employées, comme l'étude de la réponse électronique des agrégats soumis à un champ magnétique, électrostatique ou électromagnétique, permettant d'atteindre par exemple les polarisabilités statiques [B99], les moments magnétiques ou encore de mettre en évidence les résonances géantes dipolaires dans ces agrégats. Tous ces

travaux ont été effectués aussi bien d'un point de vue expérimental [DH93] que théorique [B93]. Une approche indirecte permettant de mettre en évidence le caractère métallique des agrégats alcalins est possible à partir de l'étude de la stabilité des édifices. Les méthodes de dissociation unimoléculaire ou de photodissociation ont déjà permis de montrer l'importance du rôle des électrons délocalisés dans la stabilité des agrégats homogènes alcalins [BBC94], [BCL89].

Des études ont également été menées plus récemment sur la réponse électronique des agrégats soumis à l'interaction d'un laser femtoseconde. L'intérêt de l'utilisation de cette échelle de temps est la possibilité de déposer de l'énergie dans un temps inférieur à celui nécessaire à sa redistribution dans l'édifice par interaction entre électrons et ions. Ceci permet ainsi la formation d'agrégats multichargés ou encore l'obtention de plasma transitoire. Ullrich et al. [URS97] ont étudié la réponse électronique d'un agrégat métallique  $\text{Na}_9^+$  excité par un laser femtoseconde en sondant les processus d'ionisation multiphotonique. Schlipper et al. [SKI98] ont mesuré la résonance géante collective pour un agrégat  $\text{Na}_9^+$  en excitant directement la résonance plasmon de l'agrégat par un laser femtoseconde. Pour cette étude ils ont mesuré la distribution en taille et en charge des fragments issus de l'excitation laser. Bigot et al. ont étudié la dynamique de relaxation des électrons dans des nanoparticules de cuivre dans une expérience pompe sonde par laser femtoseconde [BMC95].

L'approche par des méthodes collisionnelles représente une voie originale. Des travaux récents menés sur des agrégats multichargés d'atomes alcalins, ont permis d'étudier la dynamique du cortège électronique de ces agrégats lors d'une très courte interaction, par l'observation des canaux de fission des édifices [GBB97]. Barat et al. déterminent la cinétique complète de la fragmentation qui résulte de collision agrégat-cible gazeuse [BBD99]. L'intérêt est entre autre, de mettre en jeu des temps d'interaction très courts du même ordre de grandeur que ceux correspondant à l'utilisation de lasers femtoseconde. Toutefois, l'approche collisionnelle reste moins répandue que les autres méthodes. Elle pêche par le fait que des difficultés apparaissent lors de l'extraction de données

physiques comme l'énergie déposée dans l'agrégat pendant l'interaction. En effet, pour obtenir des indications sur l'énergie déposée pendant une collision par excitation électronique primaire par exemple, il faut effectuer un tri entre collisions proches et collisions à grandes distances c'est à dire quantifier cette inconnue en fonction des différents paramètres d'impact afin d'obtenir une relation simple entre énergie déposée et paramètre d'impact de collision. Or dans la plupart des expériences impliquant des jets d'agrégats, le paramètre d'impact ne peut pas être "sélectionné" et l'on observe la contribution de tous les paramètres d'impact possibles.

Cependant, l'approche collisionnelle et en particulier l'étude du processus d'échange de charge, demeure une bonne sonde de la nature de la structure électronique de l'agrégat puisque ce processus met en jeu, entre autre, le cortège électronique de l'édifice. L'évolution des propriétés de transfert de charge avec la taille de la particule incidente est une voie originale pour la compréhension d'un certain nombre de propriétés des agrégats. Les sections efficaces de capture électronique dépendent de la délocalisation des électrons de conduction, fournissant ainsi des informations sur la formation de la liaison métallique lorsque l'on augmente la taille de l'agrégat. En particulier les sections efficaces d'échange de charge d'agrégats hétérogènes tels que les oxydes d'alcalins par exemple, devraient refléter la perte du caractère métallique par leur diminution au fur et mesure que l'on augmente l'importance relative de la partie isolante.

Les processus d'échange de charge ont déjà fait l'objet d'études au sein du groupe dans le but de produire des jets d'agrégats neutres triés en masse, les méthodes classiques ne donnant accès qu'aux propriétés des espèces chargées. Durant ces expériences, les sections efficaces de capture électronique en fonction de la taille de l'édifice et pour une énergie de collision donnée ont été mesurées pour les collisions  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  et  $\text{K}_n^+ + \text{Cs}$  [BCC90]. Les résultats ont révélé une tendance décroissante de la section efficace lorsque la taille de l'agrégat augmente. Träger et al., ont aussi exploité le processus de transfert de charge afin de mettre au point une source apte à produire efficacement des agrégats neutres triés en masse. Ils ont étudié le cas d'une source d'agrégats neutres de soufre triés en masse par neutralisation collisionnelle résonante  $\text{S}_n^+ + \text{S}$  [AKP85] et non

résonante  $S_n^+ + Zn$  [AKM88]. Plus récemment, des sources d'agrégats neutres de plomb ont été mises au point et ont montré leur efficacité avec plus de 30% de neutralisation des agrégats du faisceau incident [AKM90].

Dans le cadre de ces travaux, le choix des agrégats alcalins purs est dû au fait qu'ils sont parfaitement représentatifs des agrégats métalliques avec un électron délocalisé par atome. En particulier, les agrégats de sodium représentent le cas des agrégats les plus purs parmi les agrégats métalliques. Malgré la simplicité apparente de la structure électronique des agrégats de lithium, ils semblent se comporter différemment des autres alcalins [B99]. C'est pour cette raison qu'il était intéressant de se pencher sur ces deux séries d'alcalins afin de comparer les différences de comportement face à une interaction collisionnelle. En outre, afin de mieux discerner dans quelle mesure la cible joue un rôle dans la contribution à la section efficace d'échange de charge, nous avons également étudié des collisions impliquant différentes cibles pour le même projectile.

Après les études sur l'échange de charge des agrégats métalliques alcalins, les agrégats hétérogènes se présentent comme l'étape suivante vers l'étude de la métallicité et du comportement des électrons de conduction soumis à une perturbation extérieure. D'une manière générale, parmi les agrégats hétérogènes, les composés oxydés et hydroxydés offrent un intérêt particulier pour leur importance dans le domaine de la catalyse ou de manière plus fondamentale dans le problème de la ségrégation isolant-métal plus ou moins marquée selon la stœchiométrie de l'édifice. Le groupe du LAC (Laboratoire Aimé Cotton) a déjà étudié les propriétés thermodynamiques des oxydes de lithium  $Li_n^+O_p$  par le biais de leur dissociation unimoléculaire et leur métallicité à partir des intensités relatives dans les spectres de masse. La bonne maîtrise de la production de ces agrégats en fonction du rapport n/p en fait de bons candidats pour l'étude de la métallicité. Par ailleurs, l'aspect collisionnel entre un agrégat et un atome présente un intérêt fondamental en soi, la mesure des profils des sections efficaces d'échange de charge en fonction de l'énergie de collision n'ayant jamais été faite sur les agrégats. En

outre, nous ne disposons que de très peu d'approches théoriques traitant l'interaction collisionnelle entre un agrégat et un atome.

Pour pallier ce manque de données sur les systèmes collisionnels impliquant les agrégats, nous avons mené deux grandes séries d'expériences. La première série a consisté à tester la métallicité des agrégats métalliques purs  $\text{Na}_n^+$  et  $\text{Li}_n^+$  par collision avec un atome cible de césium. Le choix d'un atome neutre alcalin pour cible a été motivé par un désir de simplification de l'interaction, les défauts d'énergies raisonnables entre partenaires collisionnels rendent les sections efficaces d'échange de charge mesurables. Les mesures des sections efficaces d'échange de charge ont été faites de façon systématique en fonction de la taille de l'agrégat pour  $n = 1$  jusqu'à  $n = 41$  et de l'énergie de collision avec des énergies comprises entre 1 keV et 10 keV. Nous nous sommes également penchés sur le système collisionnel  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$  pour tenter de séparer les effets dus à la cible.

Enfin, la deuxième série d'expériences s'est portée sur l'étude de l'échange de charge d'agrégats hétérogènes d'oxydes de lithium et d'hydroxydes de sodium avec une cible de césium. Les résultats obtenus dans ce cas, ont permis la comparaison avec les agrégats purs alcalins afin de caractériser le comportement métallique dans l'évolution des sections efficaces de capture électronique.

Dans tous les cas, la grandeur mesurée est la section efficace d'échange de charge en fonction de l'énergie de collision. La procédure permettant d'atteindre cette grandeur physique est décrite dans le chapitre suivant. Le chapitre III-2 expose les différents modèles à deux niveaux que nous avons pris comme point de départ de l'interprétation théorique avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre III-3.



# Chapitre 1 Principe expérimental. Analyse des produits de la collision

## 1.1 Principe expérimental

Les agrégats sont produits, ionisés puis séparés en masse selon le principe du dispositif expérimental décrit dans la première partie de ce travail. Ils se propagent ensuite dans une cellule où se produisent les collisions avec une vapeur d'atomes alcalins. Les détails techniques relatifs à la cellule à échange de charge sont exposés dans le chapitre I-1. La température de la cellule est fixée et correspond à une densité de césium de l'ordre de  $5 \cdot 10^{12}$  atomes/  $\text{cm}^3$ . Les produits de la collision quittent la région de neutralisation, à la même vitesse que l'ion parent, et passent au travers du second spectromètre par temps de vol. Cette partie du dispositif (incluant la cellule à collision) est libre de tout champ de façon à ce que l'on ait les mêmes trajectoires pour les agrégats ionisés (parents et fragments) et neutres. D'autre part, dans le cas où l'agrégat parent se fragmente de façon non négligeable, l'angle d'acceptance du détecteur est suffisant pour recueillir tous les fragments lourds mais les fragments légers ne sont recueillis que partiellement. C'est le cas en particulier des fragments de la dissociation unimoléculaire (D.U.) ou de la dissociation induite par collision (C.I.D.) qui sont ici des monomères ou des dimères. Ceci est plutôt un avantage dans notre cas car avec la méthode expérimentale suivie, les signaux des fragments issus de D.U. et de C.I.D. se superposent à ceux de l'échange de

charge et on ne peut les distinguer facilement. De plus ces fragments neutres légers ont une énergie faible par rapport à celle du parent et l'efficacité de la détection est très réduite. Par contre pour l'échange de charge, la masse de l'ion et la masse du neutre associé sont identiques (à une taille près au plus), ainsi que leurs vitesses respective. Dans ces conditions, nous avons la même efficacité de collecte et de détection pour les agrégats neutres et les agrégats ionisés, nous autorisant ainsi à comparer quantitativement les différents signaux des deux types d'agrégats. Une analyse plus quantitative confirme l'importance négligeable des neutres de D.U. et de C.I.D. devant celle des signaux qui nous intéressent (cf. plus loin).

Le principe du mode opératoire est alors le suivant : lorsque la cellule est portée à une température suffisante pour assurer la présence de collisions, les spectres de masse recueillis sont du même type que celui de la figure III-1(a). Dans ce cas, nous ne séparons pas les ions (parent et fragments) et les neutres puisqu'ils se propagent à la même vitesse. Considérons la réaction  $A_n^+ + B \rightarrow A_n + B^+$  et observons ce qui se passe au niveau de la cellule à collision. Si l'on note  $\sigma_{EC}$  la section efficace d'échange de charge pour les agrégats restés dans l'axe de détection, on peut écrire la variation du nombre d'agrégats chargés en fonction de ce paramètre :

$$\frac{dA_n^+}{dx} = -\sigma_{EC} n_B A_n^+ \quad \text{Eq. III-1}$$

où  $n_B$  représente la densité d'atomes B présents dans la cellule.

En notant  $A_n^+(0)$ , le nombre d'agrégats ionisés entrant dans la cellule à collision on a directement :

$$A_n^+(l) = A_n^+(0) e^{-\sigma_{EC} n_B l} \quad \text{Eq. III-2}$$

D'autre part, puisque nous avons la même efficacité de détection pour les agrégats chargés et neutres, on peut alors écrire :

$$A_n^+(l) + A_n = A_n^+(0) \quad \text{Eq. III-3}$$

Le nombre d'agrégats neutres issus de l'échange de charge est alors donné :

$$A_n = A_n^+(0) (1 - e^{-\sigma_{EC} n_B l}) \quad \text{Eq. III-4}$$

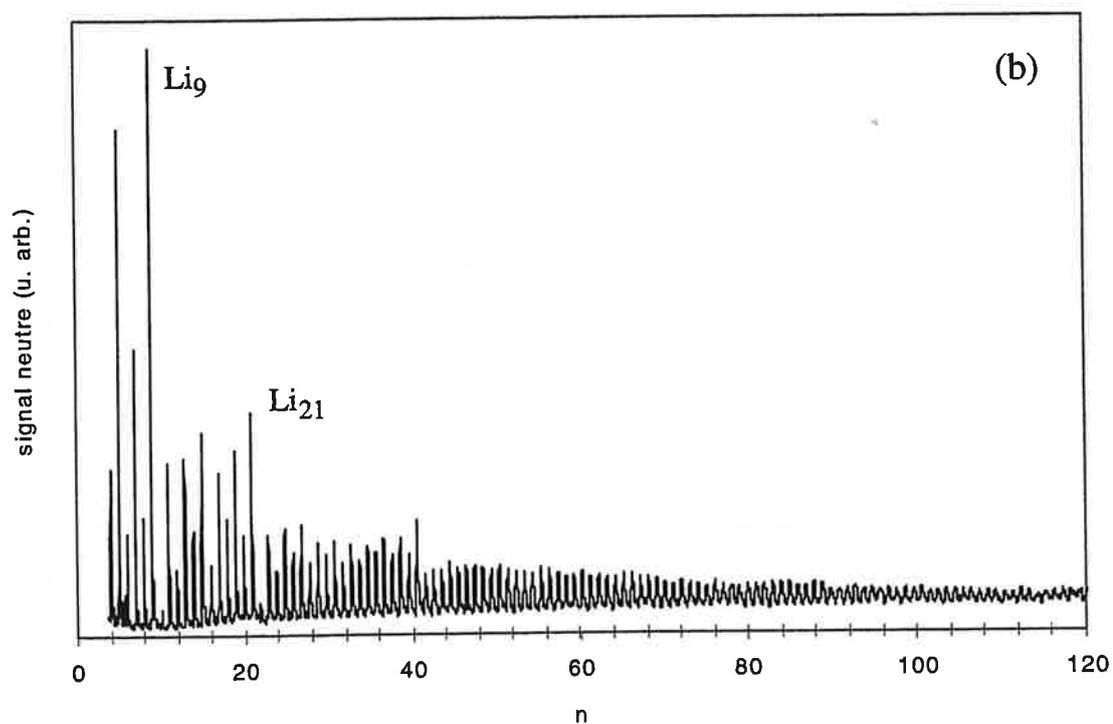
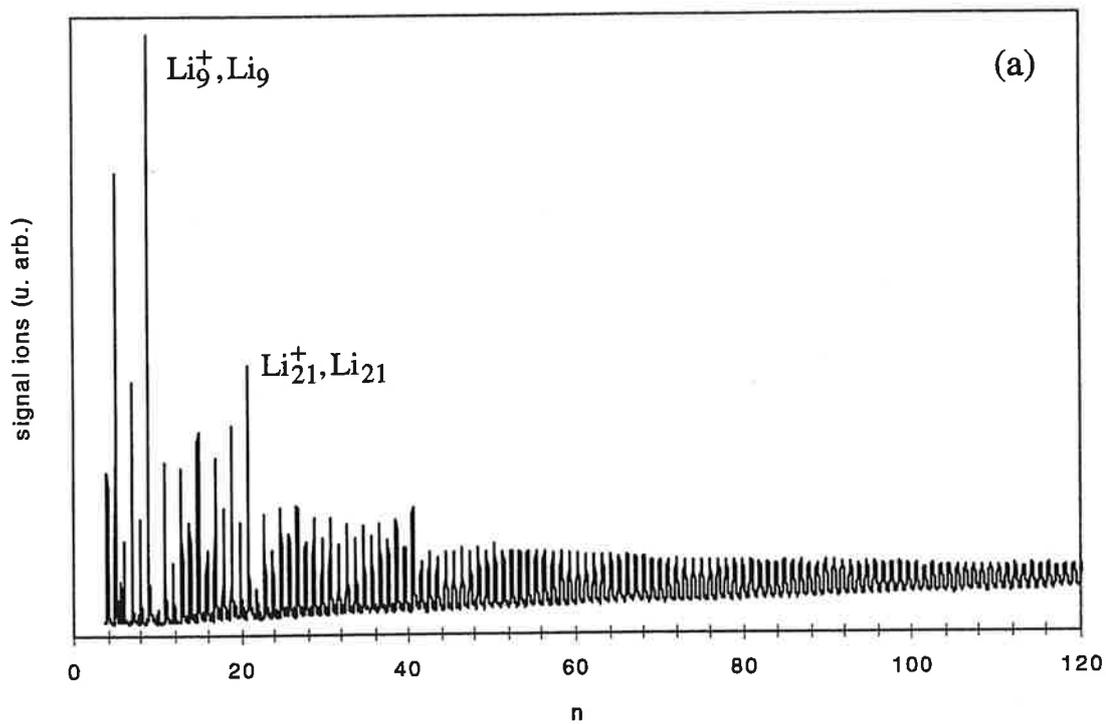


Figure III-1 : Spectres de masse d'agrégats de lithium ionisés  $\text{Li}_n^+$  (a) et neutralisés par échange de charge collisionnel avec un atome de césium,  $\text{Li}_n$  (b).

Le signal des neutres issus de la collision peut être mesuré indépendamment en dispersant les agrégats ionisés hors de l'axe de détection. Le dispositif expérimental dont nous disposons, nous permet de stopper le "vol" des agrégats chargés (parents et fragments) en appliquant un potentiel électrostatique  $V_s$  supérieur ou égal à la tension d'accélération  $V_0$  que subissent les agrégats au début de leur temps de vol (cf. chapitre I-1). La figure III-1(b) représente le spectre de masse d'agrégats neutres de sodium triés en masse et issus de la collision d'agrégats chargés  $Na_n^+$  avec des atomes de césium. Pour une taille donnée, nous mesurons alors le signal des ions et neutres noté  $S_i + S_n$  lorsque les agrégats "volent" en champ libre ( $V_s = 0$ ) et le signal des neutres seulement lorsque les ions sont stoppés par le potentiel  $V_s$ . Le taux de neutralisation est directement déduit de ces mesures par le rapport :

$$r_n(n_{Cs}) = \frac{S_n}{S_i + S_n} \quad \text{Eq. III-5}$$

Le taux de neutralisation en fonction de la densité  $n_B$  s'écrit donc :

$$\frac{A_n}{A_n + A_n^+(l)} = \frac{A_n}{A_n^+(0)} = \left(1 - e^{-\sigma_{EC} n_B l}\right) \quad \text{Eq. III-6}$$

Il s'agit de la loi de Beer. Si le produit  $\sigma_{EC} n_B l \ll 1$  ( $n_B$  et  $l$  étant connus) alors la section efficace d'échange de charge est déduite de la pente à l'origine de cette courbe. Cette expression est valable pour des densités d'atomes suffisamment faibles pour que chaque agrégat subisse au plus une collision en moyenne.

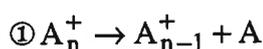
Les collisions donnant lieu à un transfert de charge, se produisent à grand paramètre d'impact et n'implique que très peu de transfert de moment comme l'ont étudié Kaiser et al. [KCF74] par spectroscopie translationnelle de molécules, et plus tard par Träger et al. [AKM88]. Pour s'assurer que le processus de diffusion n'affecte pas nos mesures, nous mesurons la largeur temporelle du signal des agrégats neutres et ionisés, lorsque la cellule est froide (température ambiante) et lorsqu'elle est active. Dans le cas où les agrégats neutres subiraient une diffusion notable, leurs profils temporels présenteraient

un élargissement dans les spectres de masse. Or nous n'avons pas observé d'élargissement du signal du neutre par rapport à l'ion, indiquant qu'il n'y a pas de diffusion significative associée au processus de transfert de charge.

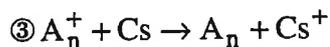
En outre, les collisions diffusantes seules peuvent conduire à une perte de signal, due à une déviation des trajectoires hors de l'axe de détection. Nous avons vérifié que, la somme des signaux de l'ion et neutre associé lorsque la cellule est active, correspond au signal d'ion obtenu lorsque la densité de césium dans la cellule est négligeable (température ambiante). Dans ces conditions expérimentales, nous n'avons pas détecté de décroissance d'ensemble des signaux dans le spectre de masse lorsque la cellule est chauffée. Au vue de ces résultats, nous pouvons affirmer que les sections efficaces de diffusion hors de l'axe de détection pour un agrégat  $A_n^+$  ont une contribution négligeable à la section efficace totale que nous mesurons.

## 1.2 Transfert de charge et dissociation induite par collision

Il existe trois processus physiques responsables de la production de neutres : ① l'évaporation unimoléculaire (U.D.), ② la dissociation induite par collision (C.I.D.) et ③ le transfert de charge (C.T.). Ces trois processus correspondent respectivement aux équations réactionnelles suivantes :



correspondant à la perte de monomères uniquement et



L'évaporation unimoléculaire provient de la dissipation, durant le temps de vol, de l'excès d'énergie interne présente après la photoionisation.

Le deuxième mécanisme correspond à une collision inélastique. Durant ce type de collision, une fraction de l'énergie cinétique initiale du système est transférée à l'agrégat.

Cela a pour conséquence de chauffer l'agrégat qui se dissocie ensuite en évaporant des atomes ou des dimères [BCC90].

Le problème essentiel réside dans le fait que ces deux processus génèrent des fragments neutres qui ne se distinguent pas de ceux provenant de l'échange de charge puisqu'ils arrivent sur le détecteur avec la même vitesse que le paquet d'ions. On dispose de plusieurs méthodes pour différencier les fragments neutres issus des divers processus. Les fragments neutres peuvent être réionisés pour être séparés par spectrométrie de masse. Cette méthode a déjà été éprouvée au sein de l'équipe lors des premières études sur la neutralisation d'agrégats de sodium  $\text{Na}_n^+$  par échange de charge [L89] mais elle demeure délicate car elle peut elle-même provoquer de la fragmentation. L'autre méthode, utilisée ici, consiste à évaluer les intensités relatives des fragments chargés afin d'estimer l'importance relative des neutres associés. Dans les deux cas, la méthode expérimentale est celle du potentiel "retardateur" déjà exposé au chapitre I-1.

Rappelons simplement que l'action d'une tension d'accélération  $V_s$  (ou de "frein") permet de séparer parent résiduel, ions fragments et paquet de neutres. La connaissance des paramètres du système tels que le champ électrique  $E$  et les distances relatives au temps de vol donne accès à la masse du canal de fragmentation et ainsi à la mesure des taux de fragmentation. La contribution relative de chaque processus est exposée ici pour la collision  $\text{Li}_9^+ + \text{Cs}$  sur la figure III-2, mais l'étude a été effectuée de façon systématique sur l'ensemble des masses présentes dans les spectres.

L'étude de la dissociation unimoléculaire est indépendante de la cellule à collision, la mesure est donc effectuée lorsque la cellule est portée à température ambiante. Ces mesures nous ont permis de confirmer les valeurs antérieures des taux de D.U. mesurées sur les mêmes agrégats alcalins, dans les conditions expérimentales actuelles [BCL89], [BBC94]. Pour étudier les fragments issus de la D.U., il suffit d'appliquer une tension  $V_s$  négative tout en préservant une densité de césium négligeable. La trace (b) représente le spectre de masse obtenu dans ce cas. On peut noter que l'agrégat  $\text{Li}_9^+$  perd essentiellement des atomes et des dimères de lithium de façon très faible.

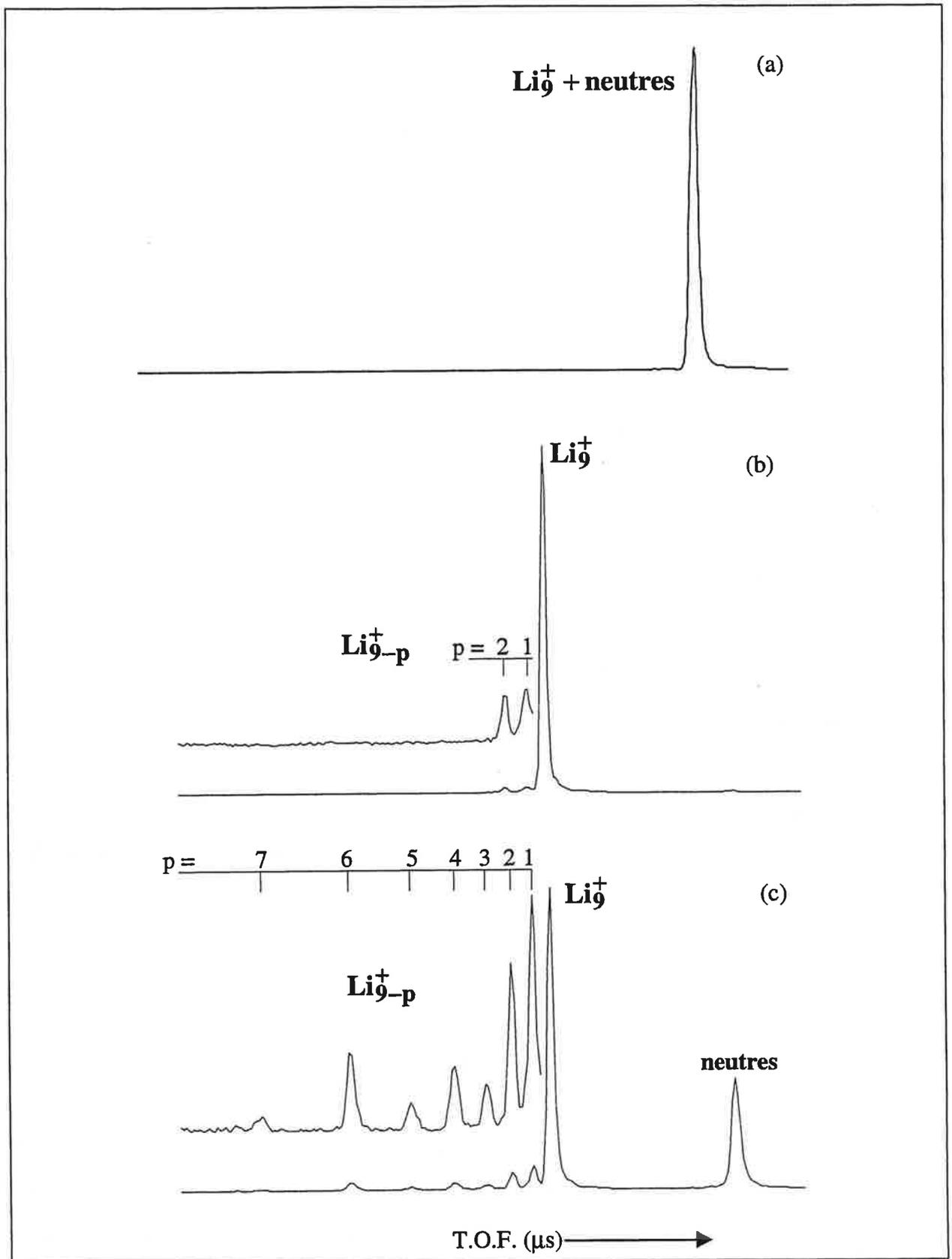


Figure III-2 : Temps de vol de l'agrégat  $\text{Li}_9^+$  sans tension de "frein" (a); temps de vol correspondant à la D.U. de  $\text{Li}_9^+$  (b), temps de vol correspondant à la C.I.D. de  $\text{Li}_9^+$  (c).

Le pic des neutres associés aux fragments ionisés  $\text{Li}_9^+$ , repéré par une étoile est extrêmement faible. Outre le fait que la D.U. est négligeable, la faible intensité de ce pic est aussi due à la mauvaise détection des agrégats neutres car ils sont produits avec une énergie de recul qui éjecte une partie d'entre eux hors de l'axe de détection.

L'étude de la dissociation induite par collision utilise la même dispersion en masse que pour la dissociation unimoléculaire mais avec une importante densité de césium dans la cellule à collision cette fois (environ 100 fois plus importante que pour la trace (b)). Cette étude n'en est que plus délicate car le taux de fragmentation (qui suit le dépôt d'énergie durant une collision inélastique) dépend de l'énergie de collision, de la taille de l'agrégat parent, et le signal des fragments croît comme la densité dans la cellule, tout comme les taux de neutralisation [BCC92]. Il devient donc difficile de savoir quelle est la contribution réelle des différents processus. La trace (c) correspond au spectre de masse obtenu dans ce cas là. Le pic contenant les produits neutres est plus important sur la trace (c) que sur la trace (b) car ils sont issus à la fois du transfert de charge et de la dissociation induite par collision. Toutefois, si l'on observe les pics correspondants aux fragments chargés, leurs intensités restent petites relativement au pic de l'agrégat parent  $\text{Li}_9^+$ . On peut donc en déduire que ces deux processus ont une contribution négligeable à la production d'agrégats neutres comparés à ceux issus de l'échange de charge agrégat-atome.

### 1.3 Calibrage et section efficace absolue

Puisque nous sommes assurés que les agrégats neutres proviennent essentiellement du processus de capture électronique, nous avons alors pu utiliser une procédure expérimentale simple pour nos mesures. En effet, la mesure des taux de neutralisation s'effectue simultanément pour l'ensemble des tailles résolues dans les spectres de masse donnant un signal détectable avec un rapport signal/bruit acceptable. Cette procédure nous a évité de manipuler les agrégats chargés  $A_n^+$  sélectionnés en n, taille après taille

et de soustraire les contributions de la D.U. et de la C.I.D. La mesure des taux de neutralisation ainsi effectuée, nous donne alors accès aux valeurs relatives des sections efficaces d'échange de charge à énergie de collision donnée, libres des éventuelles dérives de la source à long terme. Un point reste cependant délicat. Il s'agit de la détermination des sections efficaces absolues d'échange de charge. En effet, nous avons vu (cf. chapitre I-1) que la distribution de la densité d'atomes cibles sur l'axe de propagation dans la cellule à échange de charge n'est pas uniforme et finalement, assez mal déterminée. D'autre part, la densité d'atomes cibles évolue avec la durée d'utilisation continue de la cellule à collision ainsi que du "vieillissement" de cette dernière. Afin de s'affranchir de ce problème de dérive lente de la densité d'atomes cibles, un calibrage a été nécessaire. Nous avons alors comparé nos mesures de sections efficaces faites sur les collisions atomiques  $A^+ + Cs$  ( $A = Li, Na$ ) aux mesures de sections efficaces absolues effectuées par d'autres auteurs dans la même gamme d'énergie [PD73]. La procédure de calibrage a été la suivante :

Nous mesurons les taux de neutralisation des systèmes collisionnels  $Li^+ + Cs$  et  $Na^+ + Cs$  lorsque la cellule à collision est portée à une température donnée. Pour déduire des mesures expérimentales les sections efficaces absolues, il est nécessaire de connaître la densité de césium. Elle se déduit en principe directement de la température et de la longueur de la partie active  $l$  de la cellule [KKH91]. La connaissance des valeurs de toutes ces grandeurs donne accès à la mesure des sections efficaces d'échange de charge. Malgré la difficulté de connaître  $n_{Cs}$  et  $l$  (cf. chapitre I-1), les valeurs trouvées ne sont que de 20 % supérieures à celles mesurées par Perel et Daley [PD73], pour la même énergie de collision. Afin d'avoir des valeurs cohérentes quelles que soient les conditions expérimentales (température, vieillissement de la cellule) et directement comparable à celles de la littérature, nous avons choisi les valeurs de Perel et Daley pour calibrer nos mesures, à différentes valeurs de densité de césium. Les valeurs de calibrage prises sont pour le sodium  $\sigma_{cal} = 38 \text{ \AA}^2$  à une vitesse relative de 180 000 m/sec et pour le lithium  $\sigma_{cal} = 120 \text{ \AA}^2$  à une vitesse relative de

collision de 320 000 m/sec. La section efficace d'échange de charge calibrée sera donnée par la relation :

$$\sigma_n(v) = \frac{\ln(1 - r_n(n_{Cs}I))}{\ln(1 - r_{cal}(n_{Cs}I))} \sigma_{cal} \quad \text{Eq. III-6}$$

Dans ces conditions, les sections efficace d'échange de charge pour la collision atomique  $\text{Li}^+ + \text{Cs}$  pour des énergie de collisions comprises entre 1 keV et 10 keV sont en bon accord avec les données fournies par Perel et al. (figure III-3).

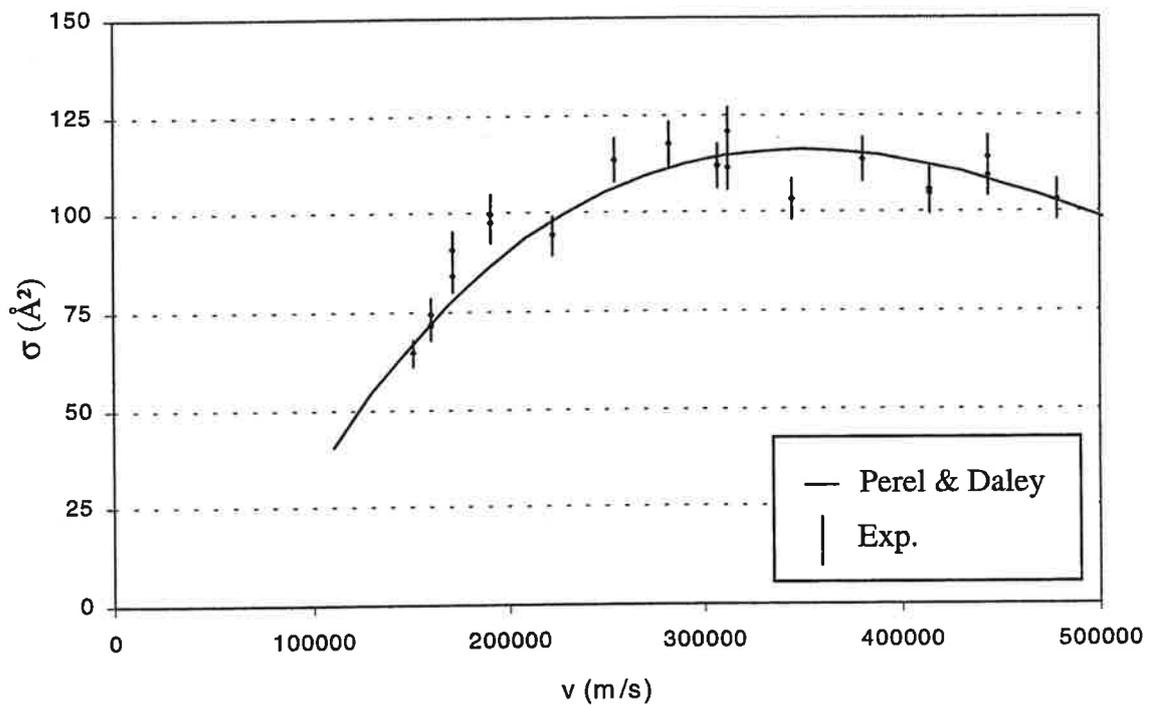


Figure III-3 : Echange de charge pour la collision  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$  : profil  $\sigma(v)$  mesuré par Perel et Daley (ligne pleine) et résultats obtenus avec la calibration  $\sigma = 120 \text{ \AA}$  à  $v = 320\,000 \text{ m/s}$ .

## Chapitre 2 Aspects théoriques de l'échange de charge

### 2.1 Généralités

En physique des collisions, l'interaction entre deux atomes et particulièrement le processus de transfert de charge lors d'une interaction est maintenant assez bien connu aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental. Sur un plan théorique, la procédure la plus rigoureuse est le traitement quantique des états électroniques par des calculs de structures moléculaires en fonction de la distance entre les particules. On calcule alors les contributions des différents états électroniques à la section efficace d'échange de charge. Cette méthode est cependant complexe et extrêmement coûteuse en temps de calcul. L'un des premiers traitements appliqué aux collisions agrégat-atome, est un traitement microscopique développé par Knospe et al. [KJS98] consistant à traiter simultanément le transfert de charge entre un agrégat ionisé et un atome, et la fragmentation due au transfert de charge, en utilisant les outils fournis par la dynamique moléculaire quantique. Ils ont mis en évidence que les sections efficaces d'échange de charge ne peuvent être obtenues de façon correcte que si l'on prend en compte la compétition avec les canaux réactionnels que sont l'excitation électronique et la fragmentation et en outre, si la température initiale des agrégats est introduite dans les

calculs. Ils se sont particulièrement intéressés aux calculs des profils de sections efficaces en fonction de l'énergie de collision pour le système collisionnel  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  ( $4 \leq n \leq 11$ ) et ont également étudié l'évolution de la section efficace d'échange de charge avec la taille  $n$  de l'agrégat. Les résultats théoriques reproduisent assez bien l'allure des profils expérimentaux mais les valeurs absolues calculées sont nettement inférieures à celles mesurées (facteur 5).

Sidis et al. [GS96] ont étudié la dynamique des interactions agrégat-atome lorsque l'échange de charge est résonant. Ils ont abordé le problème collisionnel comme un problème d'interaction jellium-atome pour lequel on étudie le mouvement des électrons au fur et à mesure que les particules se déplacent. Considérer l'agrégat dans le modèle du jellium sphérique a pour avantage de pouvoir traiter le système complexe par analogie avec un système collisionnel ion-atome tout en tenant compte des propriétés électroniques et thermodynamiques de l'agrégat.

Dans le cas des systèmes agrégats-atomes, le traitement de la structure électronique de l'agrégat est la difficulté fondamentale. Une approche "effective", plus grossière, mais contenant néanmoins les principales caractéristiques de la physique du système, peut être utilisée. Elle est basée sur des modèles classiques à deux niveaux fournissant des formes analytiques simples. Ces méthodes permettent une estimation rapide des sections efficaces en fonction de l'énergie de collision à partir de paramètres physiques simples et sont applicables à un grand nombre de systèmes collisionnels atomiques. Dans ce cas, nous utilisons comme données d'entrée, des informations standards comme les potentiels d'ionisation, les polarisabilités statiques, les moments dipolaires et quadripolaires, etc... dont les valeurs sont parfois accessibles. Les méthodes les plus utilisées sont basées sur le modèle de Landau-Zener ou encore sur celui de Demkov que nous détaillerons ultérieurement. Il existe d'autres modèles plus élaborés que ceux cités précédemment comme le modèle développé par Nikitin qui généralise le modèle de Demkov en tenant compte du couplage rotationnel du moment angulaire et de la variation du défaut d'énergie entre la voie de sortie et d'entrée en fonction de la distance internucléaire. Nikitin a développé un modèle "exponentiel" beaucoup plus souple que

le modèle de Demkov et se prêtant à un plus grand nombre d'applications. Il a noté que une fonction exponentielle peut être considérée comme le cas limite de fonction de puissances avec de grande valeur de l'exposant. A l'heure actuelle, il existe de nombreux traitements théoriques basés sur des modèles déjà bien connus [LD32], [RF62], [D64], [O72], [DD77] reproduisant les résultats expérimentaux de manière satisfaisante [PVD65], [M66], [PD71].

L'une des premières tentatives d'interprétation théorique des collisions agrégats-atomes, a été menée au sein de l'équipe pour tenter d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus sur les systèmes  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  et  $\text{K}_n^+ + \text{Cs}$  [BCC90]. Il s'agit d'un modèle de transition à deux états basé sur le modèle de Rapp et Francis qui permet d'introduire certaines approximations afin de pallier l'absence de calculs explicites des structures électroniques.

D'une façon générale, le processus de capture électronique pour les systèmes asymétriques est caractérisé par une section efficace qui dépend de trois grandeurs fondamentales : le défaut d'énergie, l'énergie de la collision et le paramètre d'impact. L'échange de charge correspond à la transition entre états électroniques dans la pseudo molécule, les partenaires de collision sont donc caractérisés par leur structure électronique.



$\Delta E$  représente le défaut d'énergie pour des partenaires infiniment éloignés, c'est à dire la différence des potentiels d'ionisation. La collision est dite résonante lorsque  $\Delta E = 0$  et non résonante si  $\Delta E \neq 0$ . Nous nous attarderons plus particulièrement sur les collisions non résonantes qui représentent le mieux la situation physique des collisions agrégats-atomes car les potentiels d'ionisation des agrégats varient avec leur taille. Les sections efficaces d'échange de charge non résonant entre deux atomes différents, possèdent une très forte dépendance au changement de l'énergie potentielle de l'électron transféré même si l'énergie cinétique des deux particules est beaucoup plus grande. Les calculs effectués par Rapp et Francis [RF62] ont suggéré que le transfert de charge est

dominé par le transfert vers un état qui tend à minimiser le défaut d'énergie  $\Delta E$ . Perel et Daley [PD71] ont effectué des mesures de sections efficaces de transfert de charge, vers un état excité et vers tous les autres états possibles. La grande valeur des sections efficace indique la dominance du transfert vers un état excité où le défaut d'énergie est bien inférieur à celui correspondant à un transfert entre états fondamentaux. Il est donc important de ne pas négliger cette possibilité. Le paramètre  $\Delta E$  apparaît comme une grandeur essentielle à considérer.

Les sections efficaces possèdent également une forte dépendance à l'énergie de la collision ainsi qu'à la distance d'interaction. En effet c'est à partir de ces grandeurs physiques que nous pouvons déterminer la région d'interaction, c'est à dire la région où a lieu la capture électronique. L'efficacité de l'échange de charge est donnée en comparant la durée efficace d'une collision c'est à dire le temps de "traversée" de la région où se passe l'échange de charge  $\tau = a/v$ , au temps caractéristique associé à une transition impliquant un changement d'énergie  $\Delta E$ ,  $T = h/\Delta E$ . "a" correspond à la dimension de la région d'interaction qui nous intéresse (de l'ordre de quelques Å),  $v$  correspond à la vitesse initiale de collision. Il s'agit du critère de Massey [M49]. Nous distinguons alors trois régions de vitesses correspondant à une efficacité du transfert de charge différente.

Lorsque  $\tau \gg T$ , dans cette région de vitesse de collisions faibles, un traitement quantique complet est nécessaire et l'on doit tenir compte du fait que les trajectoires ne sont pas rectilignes.

La transition est la plus efficace pour des valeurs de  $\tau \approx T$ . La vitesse, lorsque le transfert de charge est maximum, est donnée par la relation :

$$v_m \approx \frac{a \cdot \Delta E}{h} \quad \text{Eq. III-8}$$

Dans ce cas, la méthode des paramètres d'impact est applicable et donne des résultats équivalents à ceux obtenus par un traitement quantique.

Enfin lorsque  $\tau \ll T$ , c'est à dire lorsque la vitesse de collision est bien supérieure à la vitesse de l'électron sur son orbite, l'approximation de Born-Oppenheimer, consistant à

séparer les mouvements des électrons et des noyaux, ne s'applique plus. La conséquence directe est la réduction des sections efficaces d'échange de charge.

Le critère de Massey dans le cas de collisions non résonantes se traduit typiquement par des valeurs des sections efficaces d'échange de charge petites aux basses vitesses et qui augmentent rapidement quand la vitesse de collision augmente. Les sections efficaces atteignent un maximum, donné par le critère de Massey, puis décroissent lorsque la vitesse continue à croître. Dans l'intervalle de vitesse au delà du maximum, la section efficace converge vers celle d'un système collisionnel résonant ( $B^+ + B \rightarrow B + B^+$ ).

Toutefois, la difficulté réside dans le choix de la valeur de  $a$  pour l'équation ci-dessus, en particulier dans le cas où la différence des potentiels d'ionisation est petite. Perel et Daley [PD71] ont montré qu'en choisissant pour " $a$ ", une quantité proportionnelle à l'inverse de la racine carré du potentiel d'ionisation de la particule incidente, la vitesse  $v_m$  varie linéairement en fonction du défaut d'énergie lorsqu'il est faible puis varie proportionnellement à  $\sqrt{\Delta E}$  pour des plus grandes valeurs du défaut d'énergie.

Pour traiter cette dépendance en énergie des sections efficaces d'échange de charge, on distingue souvent deux types de situations. Dans les deux cas, la transition correspond à un changement dans la nature des états impliqués qui passent d'un état purement atomique vers un aspect moléculaire. L'interaction correspond alors à la formation transitoire d'une pseudo molécule. La première situation s'applique au cas d'un croisement très localisé des courbes d'énergie potentielle de l'état initial et final du système, pour une distance donnée entre partenaires. Cette situation est bien décrite par le modèle Landau-Zener (situation typique des  $\Delta E$  élevées). La seconde s'applique au contraire aux potentiels proches dans un domaine étendu de distances entre partenaires ( $\Delta E$  faibles). Des valeurs non négligeables des sections efficaces d'échange de charge sont alors obtenues lorsque le couplage entre états devient comparable à l'écart d'énergie entre les potentiels. L'analyse de cette situation a été développée dans une forme simplifiée par Rapp et Francis [RF62], par Demkov [D64] et Olson [O72]. Dans tous les cas de figure, la connaissance des potentiels d'ionisation, des potentiels d'interaction ainsi que du couplage sont indispensables au traitement des collisions par ces modèles.

## 2.2 Modèle Landau – Zener

Ce modèle permet d'atteindre les sections efficaces d'échange de charge entre des atomes lors d'une collision inélastique dans le cas d'un croisement franc des courbes de potentiel. Il est basé sur le traitement au premier ordre de perturbation d'une transition entre deux états où l'interaction n'a lieu qu'au point de croisement des courbes de potentiel des voies d'entrée et de sortie. Ce modèle ne s'applique que si l'on fait les approximations suivantes :

- La collision peut être décrite par le croisement de deux états. Le croisement doit être suffisamment localisé et le rayon de croisement suffisamment grand comparé aux rayons des deux particules pour que celles-ci puissent être considérées comme ponctuelles.
- La différence d'énergie entre les deux états doit être localement une fonction linéaire du temps.
- Il n'y a aucun couplage entre l'énergie cinétique de la collision et l'énergie électronique.

En dépit de la nature de ces approximations et de certaines de ses limitations exposées dans la littérature [B60] [CZ62] [BJS64] à haute énergie, cette formule s'est montrée extrêmement utile lors de l'estimation des probabilités de transition [N61-65] et a été vérifiée sur de nombreux résultats expérimentaux. Considérons le transfert de charge asymétrique non résonant décrit par l'équation III-7.

D'un point de vue énergétique, considérons l'énergie du système  $A_n + B$  comme l'origine des énergies. Dans ce repère, l'énergie électronique du système initial  $A_n^+ + B$  (voie d'entrée) correspond au potentiel d'ionisation de l'agrégat  $A_n$  et que l'on notera par la suite  $PI(A_n)$ . L'énergie électronique de l'état final  $A_n + B^+$  (voie de sortie) est égale au potentiel d'ionisation de la cible B noté  $PI(B)$ . L'énergie d'interaction au cours de la collision se calcule simplement dans l'hypothèse de charges ponctuelles et de

distances d'interaction grandes devant les dimensions atomiques. Nous pouvons considérer alors qu'en voie d'entrée, la charge ponctuelle portée par l'agrégat  $A_n^+$  crée au niveau de l'atome B, distant de  $r$ , un champ électrique radial de norme :

$$E(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{Eq. III-9}$$

Il entraîne l'apparition d'un dipole induit sur la particule B de moment :

$$p = \alpha_B E \quad \text{Eq. III-10}$$

où  $\alpha_B$  représente la polarisabilité statique de l'atome B.

L'énergie d'interaction électrostatique entre la charge de l'agrégat et le dipole induit s'écrit:

$$V_e(r) = -\frac{1}{2} p E = -\frac{e}{2} \frac{p}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{Eq. III-11}$$

soit encore

$$V_e(r) = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_B}{r^4} \quad \text{Eq. III-12}$$

En tenant le même raisonnement pour la voie de sortie, nous obtenons l'expression de l'énergie d'interaction entre la charge portée par la cible B et le dipole induit cette fois, sur l'agrégat neutre  $A_n$  :

$$V_s(r) = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_{A_n}}{r^4} \quad \text{Eq. III-13}$$

S'il existe un point de croisement des courbes de potentiels c'est à dire si nous avons  $r = r_x$  solution de l'équation III-14, alors le modèle de Landau-Zener permet de calculer la probabilité de transition en ce point. En écrivant la condition sur les énergies potentielles, on obtient l'égalité:

$$PI(A_n) + V_e(r_x) = PI(B) + V_s(r_x) \quad \text{Eq. III-14}$$

La figure III-4 illustre de façon schématique les courbes de potentiel des voies d'entrée et de sortie ainsi que le transfert de charge lors de la collision entre un agrégat  $A_n^+$  et un atome B.

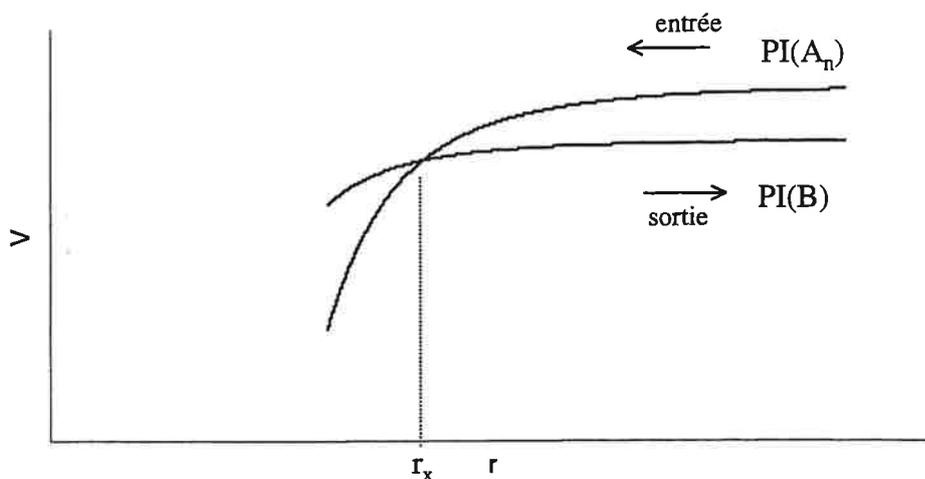


Figure III-4 : Représentation des courbes de potentiels pour les voies d'entrée et de sortie de la collision entre un agrégat ionisé et un atome.

En appliquant les règles de sélection pour une transition et en se basant sur le fait qu'une transition entre états de même parité est interdite pour les molécules composées d'atomes identiques (règle d'or de Fermi), la probabilité de transition au point de croisement est donnée par la relation :

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \chi_{A_n}^* V(r) \chi_B dr \right|^2 \quad \text{Eq. III-15}$$

où  $\chi_{A_n}$  et  $\chi_B$  sont les fonctions d'onde respectives de l'agrégat et de l'atome cible.

En développant ces deux fonctions d'onde [LL58], on obtient l'expression de  $w$  :

$$w = 1 - e^{-\frac{2\pi H_{12}^2}{\hbar v_p |F_2 - F_1|}} \quad \text{Eq. III-16}$$

$H_{12}$  représente l'énergie d'interaction entre les deux particules au point de croisement. Elle correspond à l'élément de matrice de l'opérateur Hamiltonien d'interaction pris entre l'état initial et l'état final (interaction électron-noyau).

$F_2 - F_1$  correspond à la différence des pentes des courbes des énergies potentielles au point de croisement

$$F_2 - F_1 = \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left( \frac{\alpha_B - \alpha_{A_n}}{r^5} \right) \quad \text{Eq. III-17}$$

et  $v_p$  est la vitesse radiale des particules.

Le point de croisement est déterminé par

$$r_x^4 = \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_B - \alpha_{A_n}}{\text{PI}(A_n) - \text{PI}(B)} \quad \text{Eq. III-18}$$

L'énergie d'interaction  $H_{12}$  est donnée par une méthode semi-empirique mise au point par Olson et al. [OSB71]. Leur hypothèse est que le transfert de charge s'effectue par un saut au travers d'une barrière de potentiel. Par conséquent le transfert de l'électron est du au plateau exponentiel de la fonction d'onde de l'électron participant à la transition. Ce plateau exponentiel peut être décrit par une fonction de la forme hydrogéoïde, c'est à dire :

$$H_{12} = Ae^{-r_x/c} \quad \text{Eq. III-19}$$

où A et c sont des données paramétrées [PI60] et qui sont directement reliées au potentiel d'ionisation de l'agrégat et de l'atome cible par :

$$c = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\text{PI}(A_n)} + \sqrt{\text{PI}(B)}} \quad \text{Eq. III-20}$$

$$A = \frac{\sqrt{\text{PI}(A_n)}\sqrt{\text{PI}(B)}}{c} r_x \quad \text{Eq. III-21}$$

La méthode de détermination de  $H_{12}$  a consisté à introduire deux grandeurs réduites  $r_x^*$  et  $H_{12}^*$  où tout les paramètres intervenant sont exprimés en unité atomique

$$r_x^* = \frac{r_x}{c} = \frac{\sqrt{\text{PI}(A_n)} + \sqrt{\text{PI}(B)}}{\sqrt{2}} r_x \quad \text{Eq. III-22}$$

$$H_{12}^* = \frac{H_{12}r_x}{cA} = \frac{H_{12}}{\sqrt{\text{PI}(A_n)}\sqrt{\text{PI}(B)}} \quad \text{Eq. III-23}$$

et à tester la fonction  $H_{12}^* = \alpha r_x^* E^{-\beta r_x^*}$  sur des valeurs expérimentales et théoriques obtenues pour des réactions de transfert de charge atom-atome mais aussi des réactions de recombinaison ion-ion afin de déterminer les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$ . De cet ajustement, Olson et al. ont déduit une expression reliant l'élément de matrice réduit au point de croisement réduit :

$$H_{12}^* = 1.0r_x^* e^{-0.86r_x^*}$$

Eq. III-24

L'ajustement entre cette expression et les points expérimentaux est assez bonne puisque dans 83% des cas, l'écart est au pire d'un facteur 3.

La connaissance de  $H_{12}^*$  et de  $r_x^*$ , nous permet de remonter jusqu'à la valeur de  $w$ . Toutefois,  $w$  ne représente pas la probabilité totale de transition de notre système mais simplement la probabilité de transition pour un passage au point de croisement. Dans une collision, ce point est franchi deux fois, une première fois sur la voie d'entrée (1) puis une seconde fois sur la voie de sortie (2), comme l'illustre la figure III-5.

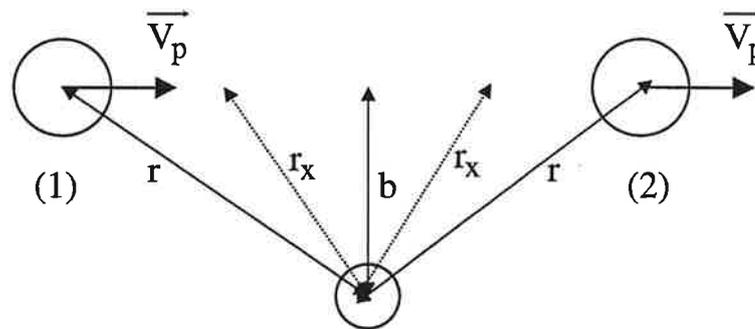


Figure III-5 : Schéma d'une collision atome-atome avec transfert de charge lorsque  $r = r_x$ .

La probabilité totale tenant compte des différents passages, lorsqu'un seul électron est en jeu pour les deux particules, s'écrit :

$$P_{\text{transition}} = 2w(1 - w) \quad \text{Eq. III-25}$$

On déduit alors la section efficace d'échange de charge par intégration de la probabilité de transition sur tous les paramètres d'impact possibles

$$\sigma = \int_0^{\infty} 2\pi b P_{\text{transition}} db \quad \text{Eq. III-26}$$

La section efficace d'échange de charge est mesurée en fonction de l'énergie de collision. Sa valeur au maximum fournit directement des informations sur  $r_x$  et la vitesse au maximum du transfert de charge fournit les informations sur  $H_{12}$ . Le but ici est donc d'atteindre la forme analytique de la section efficace d'échange de charge en fonction de la vitesse de collision.

## 2.2.1 Section efficace d'échange de charge en fonction de l'énergie de collision

L'efficacité de l'échange de charge varie en fonction de l'énergie de collision. Nous avons vu que la probabilité de transition  $w$  dépend directement de la vitesse radiale relative des particules dans la relation III-16. Pour évaluer la section efficace de transfert de charge nous devons donc déterminer la vitesse relative radiale des particules au point de croisement en utilisant la théorie de Landau-Zener et en tenant compte de la variation de la vitesse radiale de l'agrégat au voisinage de la cible [FCD69].

En utilisant les équations classique du mouvement, l'énergie du système dans le repère du centre de masse s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} \mu v_{\rho}^2 + \frac{l^2}{2\mu r^2} + V_e(r) \quad \text{Eq. III-27}$$

où  $v_{\rho}$  est la vitesse radiale des particules,  $\mu$  est la masse réduite du système de particules,  $r$  est la distance internucléaire et  $l$  représente le moment angulaire.

La conservation du moment cinétique permet de réécrire  $E$  en fonction du paramètre d'impact  $b$  sous la forme :

$$E = \frac{1}{2} \mu v_{\rho}^2 + E \frac{b^2}{r^2} + V_e(r) \quad \text{Eq. III-28}$$

On peut donc exprimer la vitesse radiale  $v_x$  au point de croisement :

$$v_{\rho x} = \left\{ \left( \frac{2}{\mu} \right) \left[ E \left( 1 - \frac{b^2}{r_x^2} \right) - V_e(r_x) \right] \right\}^{1/2} \quad \text{Eq. III-29}$$

Le paramètre d'impact sera maximal  $b_m$  et équivalent à  $r_x$  lorsque la vitesse  $v_x$  devient nulle :

$$b_m = r_x \left[ 1 - \frac{V_e(r_x)}{E} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. III-30}$$

En injectant les expressions III-29 et III-30 dans l'expression de la section efficace III-26 que l'on intègre jusqu'à  $b_m$ , on obtient :

$$\sigma(E) = 4\pi r_x^2 \left[ 1 - \frac{V(r_x)}{E} \right] \left[ Q_3 \left( \frac{y}{\left\{ \frac{2}{\mu} [E - V(r_x)] \right\}^{1/2}} \right) - Q_3 \left( \frac{2y}{\left\{ \frac{2}{\mu} [E - V(r_x)] \right\}^{1/2}} \right) \right]$$

$$\text{où } Q_3(x) = \int_1^\infty e^{-xt} t^{-3} dt \text{ et } y = \frac{2\pi H_{12}^2}{\hbar |F_2 - F_1|}$$

Lorsque l'énergie de la collision  $E$  devient très grande devant l'énergie potentielle d'interaction, ce qui est notre cas, l'équation ci dessus se réduit à :

$$\sigma(E) = 4\pi r_x^2 [Q_3(\Gamma) - Q_3(2\Gamma)] \quad \text{Eq. III-31}$$

$$\text{où } \Gamma = \frac{y}{v}$$

$v$  correspond à la vitesse relative des partenaires de collision, donc à l'agrégat puisque l'atome de césium est considéré immobile dans le référentiel du laboratoire.

Il est donc possible d'obtenir une fonction tabulée pour la section efficace d'échange de charge qui se construit à partir des données de la table III-1.

Puisque la fonction  $[Q_3(\Gamma) - Q_3(2\Gamma)]$  est maximale et vaut 0.113 lorsque  $\Gamma = 0.423$ , on définit ainsi deux facteurs, qui sont le paramètre  $V_m = y(r_x)/\Gamma$  c'est à dire la vitesse lorsque l'échange de charge est maximum:

$$V_m = \frac{1}{0.423} \cdot \frac{2\pi H_{12}^2(r_x)}{|F_2 - F_1|\hbar} \quad \text{Eq. III-32}$$

et le paramètre  $\sigma^*$  définie par la relation :

$$\sigma^* = 4\pi r_x^2 \quad \text{Eq. III-33}$$

L'amplitude maximum de la section efficace est notée :

$$\sigma_{\max} = 0.113 \cdot \sigma^* \quad \text{Eq. III-34}$$

La section efficace correspondante vaut

$$\sigma = \frac{\sigma^*}{0.113} [Q_3(\Gamma) - Q_3(2\Gamma)] \quad \text{Eq. III-35}$$

On obtient alors un profil universel  $\sigma(v)$  qui permet à partir des deux paramètres ajustables  $v_m$  et  $\sigma_m$ , de caractériser chaque système collisionnel.

On remarque que les polarisabilités statiques et les potentiels d'ionisation sont des grandeurs essentielles pour la détermination de  $r_x$  (donc de  $H_{12}$  et  $v_m$ ) ainsi que des sections efficaces d'échange de charge  $\sigma$ .

Le modèle de Landau-Zener est en principe applicable uniquement lorsque le point de croisement est bien localisé c'est à dire lorsque l'élément de matrice  $H_{12}(r_x)$  est grand devant la différence des potentiels non perturbés  $\Delta V(r_x)$  (diabatique). Il existe une situation où l'élément de matrice est du même ordre de grandeur que  $\Delta V(r)$  par exemple dans le cas où une des deux particules se trouve dans un état excité. Stueckelberg [S60] a développé une analyse alternative qui a été étendue par Demkov [D64], modèle que nous traitons dans le paragraphe suivant. Le modèle de Landau-Zener reste cependant limité et assez inexact dans certaines situations. La principale limitation vient du fait que le modèle n'utilise que la valeur de  $H_{12}$  et les pentes relatives des courbes de potentiel au point de croisement  $r_x$ . Il néglige les changements qui surviennent dans ces paramètres lorsque l'on s'éloigne de la région de croisement, ce qui donne une mauvaise dépendance aux hautes énergies.

1/Γ	Q3(Γ)-Q3(2Γ)	1/Γ	Q3(Γ)-Q3(2Γ)
20	0,036	0,487	0,025
10	0,063	0,476	0,024
6,666	0,082	0,465	0,023
5	0,095	0,454	0,021
4	0,104	0,444	0,020
3,333	0,109	0,434	0,019
2,857	0,112	0,425	0,018
2,5	0,113	0,416	0,017
2,222	0,113	0,408	0,016
2	0,112	0,4	0,015
1,818	0,110	0,392	0,014
1,666	0,108	0,384	0,013
1,538	0,105	0,377	0,013
1,428	0,102	0,370	0,012
1,333	0,099	0,363	0,011
1,25	0,095	0,357	0,011
1,176	0,091	0,350	0,010
1,111	0,087	0,344	0,009
1,052	0,083	0,338	0,009
1	0,079	0,333	0,008
0,952	0,076	0,327	0,008
0,909	0,072	0,322	0,007
0,869	0,069	0,317	0,007
0,833	0,066	0,312	0,006
0,8	0,063	0,307	0,006
0,769	0,059	0,303	0,006
0,740	0,056	0,298	0,005
0,714	0,053	0,294	0,005
0,689	0,051	0,289	0,005
0,666	0,048	0,285	0,004
0,645	0,045	0,281	0,004
0,625	0,043	0,277	0,004
0,606	0,040	0,273	0,004
0,588	0,038	0,270	0,003
0,571	0,036	0,266	0,003
0,555	0,034	0,263	0,003
0,540	0,032	0,259	0,003
0,526	0,030	0,256	0,003
0,512	0,028	0,253	0,002
0,5	0,027	0,25	0,002

Tableau III-1 : Vitesse réduite et section efficace totale réduite déduites du modèle Landau-Zéner.

### 2.3 Modèle Demkov – Olson

Ce modèle concerne surtout le cas où les courbes de potentiel sont extrêmement proches à grande distance internucléaire sans jamais se croiser. Le transfert de charge est dû au fait que le couplage entre états est du même ordre de grandeur que la séparation des énergies potentielles sur un domaine fini de distances internucléaires. Le formalisme décrivant ce type de réaction a été étudié et exposé par Demkov [D64]. Demkov propose une formule générale permettant de calculer la probabilité de transfert de charge lorsque les changements de l'énergie potentielle de l'électron transféré sont faibles. Il a obtenu une solution analytique pour un couplage exponentiel de la forme  $V_{12} = \beta e^{-\gamma r}$  et a discuté du comportement de cette solution dans le cas d'un couplage plus général. Toutefois, dans le choix d'un couplage de type exponentiel, Demkov a fait l'hypothèse que la composante radiale de la vitesse de la particule incidente est constante pendant toute la traversée de la région critique. Cette hypothèse est valable lorsque l'on se place à  $b \ll r_c$  ( $r_c$  correspond à la région critique où le transfert de charge a lieu) mais perd tout son sens si le paramètre d'impact  $b \geq r_c$ . Par ailleurs, la section efficace totale dépend essentiellement de la probabilité de transition aux grandes valeurs du paramètre d'impact comme l'illustre la figure III-6 où la section efficace peut être approchée par la mesure de la surface délimitée par la courbe. La courbe en pointillé est issue des calculs du modèle de Demkov. La probabilité donnée par ce modèle est donc déficiente justement dans la région des contributions importantes à la section efficace totale c'est à dire à  $b \geq r_c$ . Pour remédier à ces lacunes, Olson a amélioré le formalisme de Demkov en traitant les régions limites des basses et hautes vitesses de collision et a introduit deux paramètres, la section efficace réduite et la vitesse réduite, afin d'obtenir une courbe de section efficace universelle [O72]. Nous en rappelons ici brièvement le contenu.

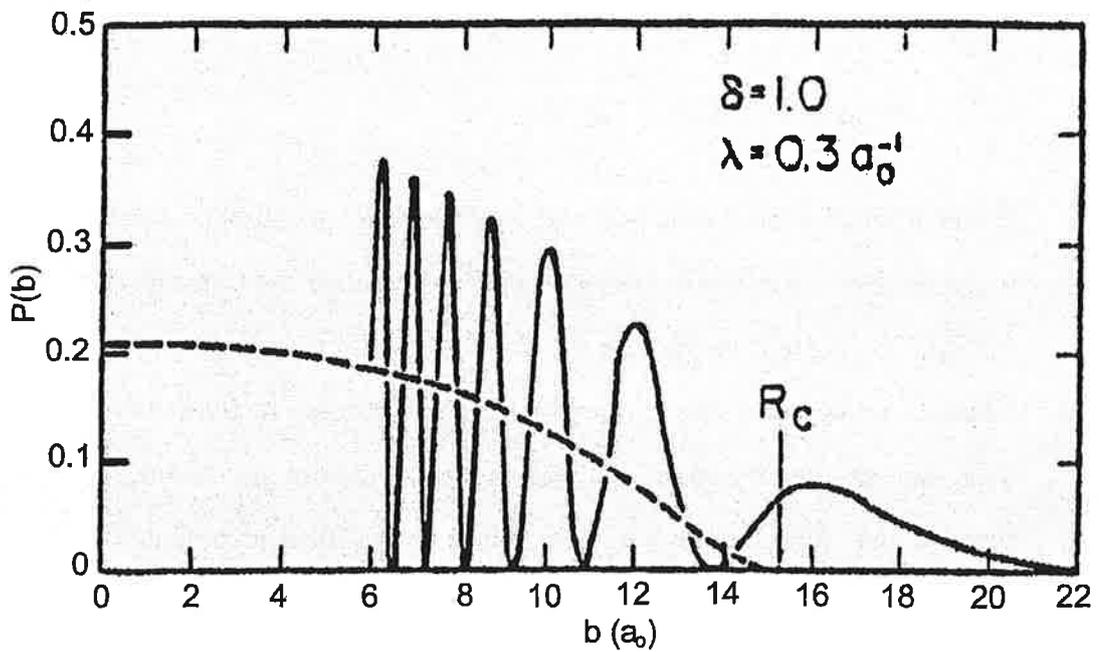


Figure III-6 : Probabilité de transition en fonction du paramètre d'impact. La courbe en pointillé est issue des calculs du modèle de Demkov, la ligne pleine correspond aux calculs numériques d'Olson.

Considérons à nouveau le transfert de charge asymétrique entre un agrégat ionisé et un atome (Eq. III-7). Le transfert de charge a lieu dans la région  $r_c \pm \delta r_c$  où l'élément de la matrice d'interaction  $H_{12}(r)$  est égal à la moitié de la différence entre les potentiels intermoléculaires des voies d'entrée et de sortie :

$$H_{12}(r_c) = \frac{1}{2} |V_e(r_c) - V_s(r_c)| = \frac{1}{2} |\Delta V(r_c)| \quad \text{Eq. III-36}$$

L'intérêt majeur du traitement développé par Demkov vient du fait que l'élément non diagonal de la matrice d'interaction n'est pas constant et peut être décrit simplement sous la forme d'une exponentielle

$$H_{12}(r) = A e^{-\lambda r} \quad \text{Eq. III-37}$$

La probabilité de transition peut alors être calculée en fonction du paramètre d'impact à partir de la formule fournie par Demkov :

$$P(b) = \text{sech}^2 \left( \frac{\pi \Delta V(r_c)}{2 \hbar \lambda v(b)} \right) \sin^2 \left( \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} H_{12} dt \right) \quad \text{Eq. III-38}$$

où  $v_\rho(b)$  représente la vitesse radiale relative en fonction du paramètre d'impact  $b$  et s'écrit :

$$v_p(b) = v \left( 1 - \frac{V_e(r_c)}{E} - \frac{b^2}{r_c^2} \right)^{1/2} \quad \text{avec } v = \text{vitesse de la particule incidente et } E \text{ l'énergie}$$

de l'ion incident dans le référentiel du centre de masse.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la première limitation du modèle de Demkov vient de l'écriture de la probabilité de transition de l'Eq III-38. En effet, cette équation est valable dans le cas où  $b \ll r_c$  mais néglige une région importante de transfert quand  $b \geq r_c$ . D'autre part, Duman [D71] a permis d'améliorer le modèle de Demkov pour les basses énergies de collision en utilisant une forme restrictive de la section efficace qui simplifie l'équation III-35. Pour les hautes énergies, on retrouve le cas plus simple d'un échange de charge résonant où Olson a utilisé la méthode de Smirnov [D71] pour calculer la section efficace d'échange de charge sur cette gamme de vitesse.

En dérivant les deux expressions obtenues pour les différentes régions de vitesses de collision, on obtient :

$$\sigma = 4\pi r_c^2 \left( 1 - \frac{V_e(r_c)}{E} \right) \int_1^\infty \frac{e^{-\delta x} dx}{x^3 (1 + e^{-\delta x})^2} \quad \text{Eq. III-39}$$

où

$$\delta = \frac{\pi \Delta V(r_c)}{2\hbar \lambda v} \left( 1 - \frac{V_e(r_c)}{E} \right)^{-1/2} \quad \text{Eq. III-40}$$

Ici également, nous pouvons considérer que l'énergie de la collision  $E$  est très grande devant l'énergie potentielle d'interaction. La section efficace d'échange de charge peut alors être représentée dans la région d'interaction  $r_c$  en terme de vitesse réduite

$$\delta^{-1} = \frac{2\hbar \lambda v}{\pi \Delta V(r_c)} \quad \text{Eq. III-41}$$

et en terme de section efficace réduite

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{(1/2)\pi r_c^2} \quad \text{Eq. III-42}$$

L'échange de charge est maximum pour  $\sigma^* = 1.08$  et  $\delta^{-1} = 3.1$ . Elle s'écrit alors :

$$\sigma_{\max} = 1.08 \cdot \sigma_m \quad \text{Eq. III-43}$$

où  $\sigma_m = (1/2)\pi r_c^2$ .

La vitesse au maximum est donnée par

$$v_m = 3.1 \frac{\pi \Delta V(r_c)}{2\hbar\lambda} \quad \text{Eq. III-44}$$

La table III-2 donne les valeurs tabulées de la section efficace réduite en fonction de la vitesse réduite.

L'avantage de ce modèle réside dans le fait qu'il prend en charge un intervalle plus large de vitesses de collision. En outre, Olson a calculé la probabilité de transition en fonction du paramètre d'impact de la collision et l'a comparé à celle déduite de la formule de Demkov.

L'omission du cas  $b \geq r_c$  par la formule de Demkov a une très grande influence sur la valeur calculée de la probabilité de transition sous-estimant cette dernière par rapport aux calculs effectués par Olson [O72] (figure III-6).

Bien que ce modèle semble fournir de meilleures prédictions des sections efficaces d'échange de charge que les modèles de Demkov et de Landau-Zener, il présente la même lacune que ces derniers en ce qui concerne le traitement des états excités dans l'atome. En effet, des comparaisons faites entre les calculs d'Olson et des mesures de sections efficaces d'échange de charge menées par Perel et al. [PD71] montrent un désaccord d'environ 30% suggérant l'intervention d'états excités dans les particules participants à la collision. Néanmoins, le modèle de Demkov-Olson demeure plus avantageux que les autres. En effet, en comparant la fonction tabulée donnée par Landau-Zener à celle fournie par Demkov-Olson, on s'aperçoit que la courbe de Landau-Zener perd sur les valeurs absolues des sections efficaces car ce modèle sous-estime l'efficacité du transfert de charge (figure III-7). On verra au chapitre III-3 que la comparaison théorie – expérience est en faveur du traitement Olson.

$\delta^{-1}$	$\sigma^*$	$\delta^{-1}$	$\sigma^*$
0,5	0,03	3	1,08
0,6	0,079	3,1	1,081
0,7	0,129	3,2	1,079
0,8	0,182	3,3	1,077
0,9	0,239	3,4	1,074
1	0,3	3,5	1,07
1,1	0,367	3,6	1,066
1,2	0,439	3,7	1,063
1,3	0,512	3,8	1,059
1,4	0,587	3,9	1,055
1,5	0,66	4	1,05
1,6	0,73	4,1	1,045
1,7	0,796	4,2	1,039
1,8	0,855	4,3	1,033
1,9	0,907	4,4	1,026
2	0,95	4,5	1,02
2,1	0,983	4,6	1,014
2,2	1,008	4,7	1,008
2,3	1,026	4,8	1,002
2,4	1,04	4,9	0,996
2,5	1,05	5	0,99
2,6	1,059	5,1	0,984
2,7	1,067	5,2	0,978
2,8	1,073	5,3	0,972
2,9	1,077	5,4	0,966

Tableau III-2 : Vitesse réduite et section efficace réduite pour le modèle d'Olson.

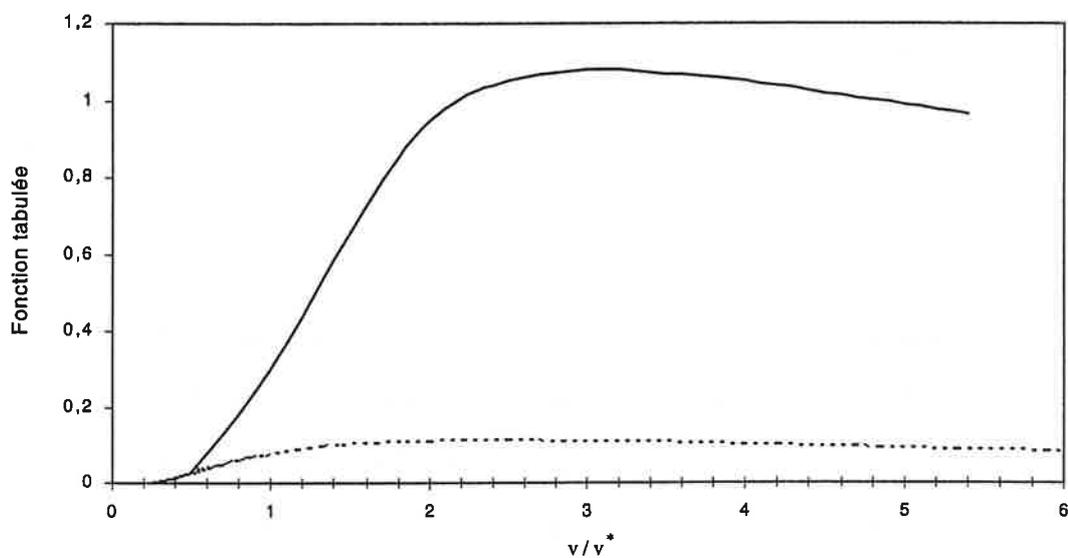


Figure III-7 : sections efficaces réduites (fonction tabulées) pour le modèle de Landau-Zener (ligne en pointillée) et Demkov-Olson (ligne pleine).

## 2.4 Modifications apportées aux deux modèles.

### 2.4.1 Taille finie des agrégats

Les modifications proposées sont liées à la taille finie des agrégats. Alors que dans le cas des collisions atome-atome, les partenaires peuvent être considérés avec une bonne approximation comme ponctuels, cette hypothèse est moins justifiée pour des agrégats dont le rayon croît comme  $n^{1/3}$ . Il s'agit d'une valeur qui est bien supérieure à celle caractéristique des atomes et qui de plus n'est plus petite devant  $r_x$  ou  $r_c$ .

Considérant l'agrégat comme une sphère métallique pour laquelle les charges (électrons délocalisés) sont réparties en surface et gardant en mémoire que pour les tailles élevées on doit s'approcher de la situation collision atome-surface, nous avons calculé les sections efficaces d'échange de charge à partir des modèles décrits ci-dessus. La distance prise ne correspond plus à la distance centre-centre mais à la distance centre de la cible – surface de l'agrégat. Dans ces conditions la distance prise en compte dans le calcul de l'élément de matrice d'interaction est  $r-R_a$ . Le rayon de l'agrégat  $R_a$  est défini par

$$R_a = r_s n^{1/3} + \delta$$

où  $r_s$  correspond au rayon de Wigner-Seitz et  $\delta$  représente le débordement du nuage électronique au delà du volume du cœur ionique. Dans le cas des agrégats alcalins, cette valeur est positive et vaut pour le sodium par exemple  $\delta = 0.94 \text{ \AA}$  et  $\delta = 0.75 \text{ \AA}$  dans le cas du lithium [CRC74]

La conséquence immédiate de la représentation de l'agrégat en tant que sphère est dans le calcul de l'interaction atome-sphère pour la voie de sortie. En effet l'agrégat ne peut plus être considéré dans ce cas comme un dipôle ponctuel mais comme une sphère polarisable. L'énergie potentielle est alors modifiée comme suit.

Dans un premier temps, considérons le cas d'une charge ponctuelle  $q$  placée à la distance  $r$  du centre d'une sphère conductrice de rayon  $R$  (figure III-8). L'interaction entre la charge ponctuelle et la sphère conductrice peut être décrite par l'introduction de

deux charges images [C91], l'une située au centre O de la sphère, de valeur  $\frac{qR}{r}$  et l'autre à la distance D de la charge q et de valeur  $-\frac{qR}{r}$ . On simule ainsi l'effet de polarisation provoqué par la présence de la charge ponctuelle q extérieure à la sphère conductrice.

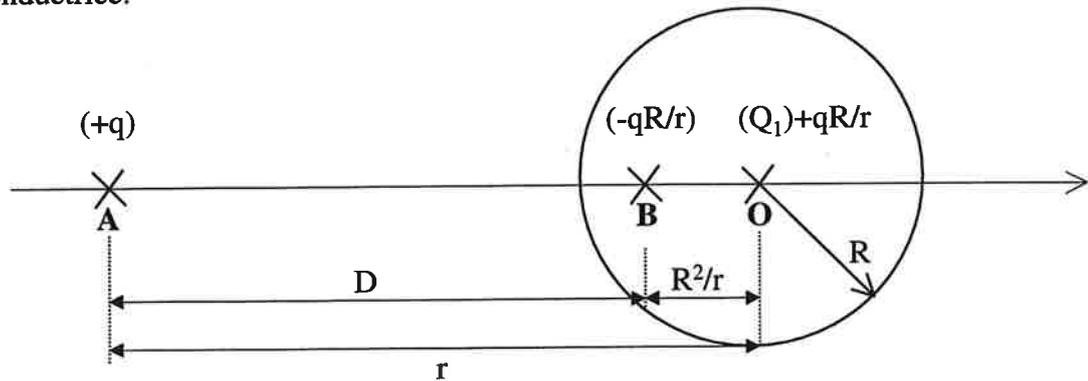


Figure III-8 : Interaction entre une charge ponctuelle et une sphère conductrice chargée décrite par la méthode des charges images.

Si maintenant la sphère conductrice porte la charge  $Q_1$ , la force électrostatique au niveau de la charge ponctuelle q créée par la sphère conductrice chargée s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\text{sphère}}(A) &= q \left[ \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{qR/r}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{qR/r}{4\pi\epsilon_0 (r - R^2/r)^2} \right] \frac{\vec{r}}{r} \\ &= q \left[ \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{qR}{4\pi\epsilon_0 r^3} - \frac{qRr}{4\pi\epsilon_0 (r^2 - R^2)^2} \right] \frac{\vec{r}}{r} \end{aligned} \quad \text{Eq. III-45}$$

L'énergie d'interaction coulombienne entre une sphère de charge  $Q_1$  et la charge ponctuelle q est donnée par :

$$E(r) = \int_{\infty}^r \vec{F} \cdot \vec{dr} = \frac{Q_1 q}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{1}{2} \frac{q^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{4\pi\epsilon_0 R^3}{r^2 (r^2 - R^2)} \quad \text{Eq. III-46}$$

Lors de l'application au cas d'un agrégat de rayon  $R_a$  et de polarisabilité statique  $\alpha_a = 4\pi\epsilon_0 R_a^3$  l'énergie électrostatique d'interaction pour la voie de sortie de la réaction d'échange de charge s'écrit sous la forme :

$$V_s(r) = -\frac{1}{2} \frac{q^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_a}{r^2 (r^2 - R_a^2)} \quad \text{Eq. III-47}$$

On déduit directement de l'équation III-45, l'expression de  $F_2$  :

$$F_2 = \frac{q^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \alpha_a \left[ R_a^2 r^{-3} (r^2 - R_a^2)^{-2} \right] \quad \text{Eq. III-48}$$

Ces expressions seront utilisées dans l'application des deux modèles décrits plus haut, particulièrement lors de la recherche de la zone d'interaction et des paramètres  $r_x$  et  $r_c$ .

En ce qui concerne la voie d'entrée, les expressions sont identiques à celles précédemment définies.

La figure III-9 représente la voie d'entrée et les voies de sortie avec et sans effet de taille finie en fonction de la distance  $r$  calculées pour le système  $\text{Li}_{11}^+ + \text{Cs}$ . On note que  $V_s(r)$  diminue plus rapidement lorsque l'on tient compte de l'effet de taille finie puisque le terme III-48 diverge en  $-\infty$  lorsque  $r$  tend vers le rayon de l'agrégat  $R_a$ .

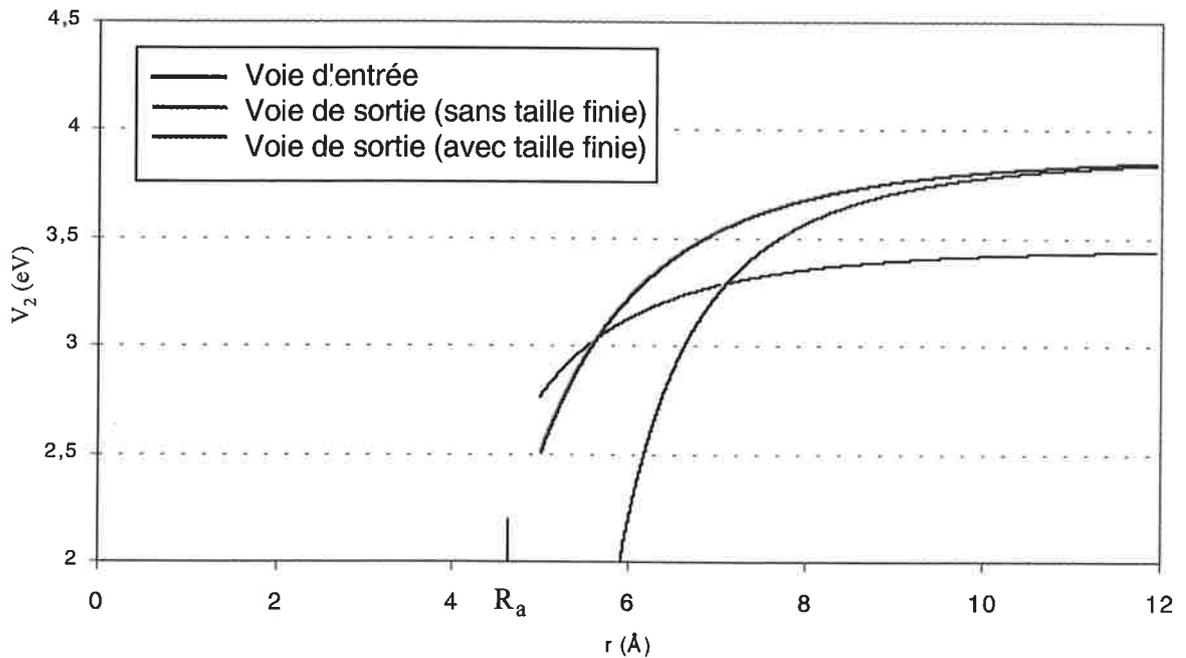


Figure III-9 : Représentation des courbes de potentiels des voies d'entrée et de sortie lorsque l'agrégat est considéré comme un dipole ou une sphère conductrice.

Le rayon de croisement des courbes de potentiel dans le cas où l'effet de polarisation est intégré dans le calcul, est plus grand que si l'on ne tient pas compte de la polarisation de l'agrégat. L'interaction a lieu à plus grande distance si l'on considère l'agrégat comme une sphère polarisable. Ce dernier point est important car, comme nous le verrons plus loin, les rayons  $r_c$  et  $r_x$  ne sont pas, de façon générale, très petits par rapport aux distances impliquées dans les systèmes étudiés et sont du même ordre de grandeur que le rayon de l'agrégat.

#### 2.4.2 L'agrégat comme "réservoir d'électrons"

L'équation III-25 suppose que les partenaires de collisions sont "électroniquement" équivalents (un électron de valence est mis en jeu pour les deux partenaires collisionnels) mais un agrégat métallique neutralisé dispose de  $n$  électrons équivalents (électrons délocalisés autour de l'agrégat). Ce "réservoir d'électrons" est alors d'autant plus grand que la taille de l'agrégat est importante.

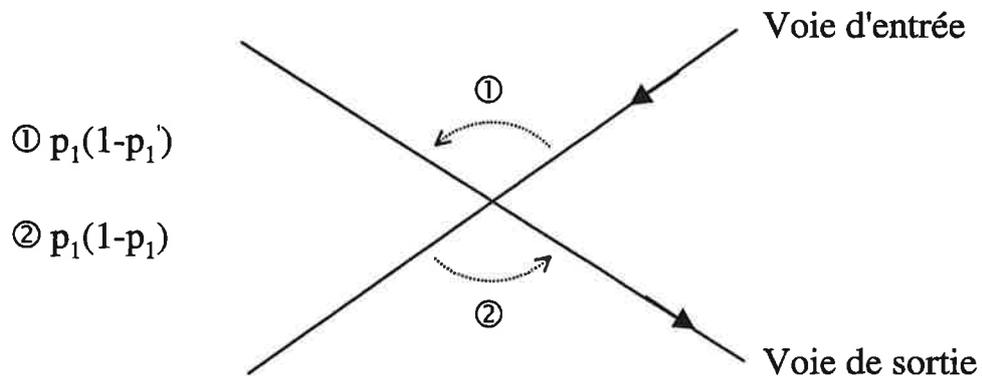


Figure III-10 : Schéma du mécanisme de retour de l'électron vers la cible après un premier transfert d'électron vers l'agrégat projectile.

Considérons le mécanisme d'échange de charge décrit sur la figure III-10, prenons par définition que  $p_1$  est la probabilité pour que l'électron soit transféré de la cible vers l'agrégat et  $p_1'$  la probabilité qu'un électron soit transféré de l'agrégat vers la cible. ① correspond à la probabilité pour que l'électron soit transféré de la cible vers l'agrégat sur la voie d'entrée sans retour de celui-ci vers l'atome en voie de sortie. ② correspond à

la probabilité que l'électron soit transféré de l'atome vers l'agrégat seulement en voie de sortie. Dans un système dissymétrique, c'est à dire où le nombre d'électrons disponibles sur la cible et sur le projectile diffère, la probabilité totale s'écrit :

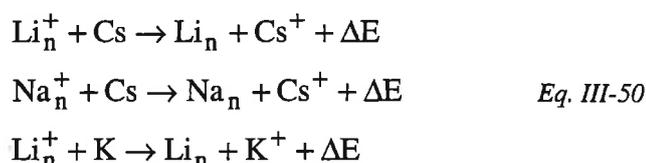
$$P_{\text{transition}} = p_1(1 - p_1') + (1 - p_1)p_1 \quad \text{Eq. III-49}$$

Jusqu'à présent on a supposé que  $p_1 = p_1'$  ce qui correspond au cas symétrique où atome et cible ont le même nombre d'électrons (pour un état de charge donné). Dans notre cas, la situation est différente : l'agrégat neutralisé après capture d'un électron dans la voie d'entrée possède  $n$  électrons de valence équivalents, chacun d'eux ayant la même probabilité de retour vers la cible. La probabilité totale de retour est donc très supérieure à celle de la situation symétrique précédente et elle croît si  $n$  croît. L'effet est donc un effet réducteur de  $\sigma_m$  si  $n$  croît.

## 2.5 Applications des deux modèles à différents systèmes collisionnels.

Le but essentiel de l'application de ces deux modèles est de prédire les valeurs que vont prendre les grandeurs  $\sigma_m$  (section efficace réduite maximum) et  $v_m$  (position du maximum) afin d'obtenir le profil de la section efficace d'échange de charge en fonction de la vitesse à partir des fonctions tabulées données dans les tableaux III-1 et III-2 pour différentes tailles.

L'application des deux modèles a été effectuée sur des agrégats d'atomes alcalins et pour deux cibles différentes (alcalines également). Nous avons étudié l'évolution du profil de la section efficace d'échange de charge en fonction de la taille de l'agrégat pour les systèmes collisionnels suivants :



Les potentiels d'ionisation ainsi que les polarisabilités statiques des agrégats de lithium dans la gamme de taille 1-22 sont tirés des mesures obtenues par Broyer et al. [DRL92], [BAG99] respectivement.

Pour les potentiels d'ionisation des agrégats de sodium, nous utilisons les mesures fournies par Kappes et al. [KSR88], pour les polarisabilités statiques dans la gamme de taille 1-21, celles mesurées par Knight et al. [KCH85].

Au delà de 21 pour le sodium et 22 pour le lithium, les potentiels d'ionisation et les polarisabilités sont calculés à partir du modèle de la goutte métallique. Les potentiels de première ionisation sont donnés par l'expression :

$$W_n = W_\infty + \frac{3}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_a} \quad \text{Eq. III-51}$$

où  $W_\infty$  représente l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un solide massif (travail de sortie du solide massif).

La polarisabilité statique d'un agrégat de taille  $n$  est proportionnelle au volume de l'agrégat :

$$\alpha_a = 4\pi\epsilon_0 R_a^3 \quad \text{Eq. III-52}$$

Le tableau III-3 donne les valeurs utilisées pour  $W_\infty$  dans le cas du lithium et du sodium.

$W_\infty(\text{Li}) = 2.39 \text{ eV}$
$W_\infty(\text{Na}) = 2.75 \text{ eV}$

Tableau III-3 : Travail de sortie pour le lithium et le sodium.

Les grandeurs physiques relatives à la cible sont regroupés dans le table III-4.

$\text{PI}(\text{Cs}) = 3.89 \text{ eV}$	$\alpha_{\text{Cs}} = 59.6 \text{ \AA}$
$\text{PI}(\text{K}) = 4.339 \text{ eV}$	$\alpha_{\text{K}} = 45.2 \text{ \AA}$

Tableau III-4 : Potentiels d'ionisation et polarisabilités statiques des cibles de césium et de potassium.

### 2.5.1 Evolution de $r_x$ , $r_c$ , $\sigma_m$ et $v_m$ avec $n$

Pour calculer les sections efficaces d'échange de charge maximum et les vitesses correspondantes, il faut tout d'abord calculer le rayon de croisement  $r_x$  dans le cas du modèle Landau-Zener et le rayon  $r_c$  qui définit la région d'interaction dans le cas du modèle Demkov-Olson.  $r_x$  est donné directement par la relation III-18 tandis que  $r_c$  est déduit numériquement de l'égalité III-36. De ces valeurs, on tire directement la section efficace réduite au maximum  $\sigma_m$  (Eq. III-33 et Eq. III-43) ainsi que la valeur du paramètre  $v_m$  (Eq. III-32 et Eq. III-44). Nous avons étudié l'évolution de ces trois grandeurs en fonction de la taille de l'agrégat pour les deux modèles présentés précédemment dans le cas où l'on tient compte de la taille finie de l'agrégat.

Le modèle Landau-Zener utilise une distance d'interaction  $r_x$  bien définie, lorsqu'il existe un croisement des courbes de potentiel des voies d'entrée et de sortie. Par contre, pour le modèle Demkov-Olson, l'équation III-36 peut être satisfaite pour une ou deux valeurs de  $r$ , voire pour aucune valeur de  $r$ , en fonction de la forme de  $\Delta V(r)$ . Ce résultat n'est pas vraiment très surprenant dans la mesure où le modèle ne tient plus compte d'un point de transition (modèle Landau-Zener) mais d'une région d'interaction où la transition est possible. La figure III-11 regroupe les valeurs de  $r_x$  et  $r_c$  calculées en fonction de la taille de l'agrégat pour la collision  $Li_n^+ + Cs$  dans le cas où l'on tient compte de l'effet de taille finie du projectile. On remarque que quelle que soit la taille du projectile, la valeur de  $r_x$  est comprise entre les valeurs de  $r_c$  est très proche de la valeur moyenne du paramètre  $r_c$ .

Dans le cas où deux valeurs sont possibles, nous avons calculé  $\sigma$  pour la valeur de  $r_c$  la plus élevée ce qui tient sans doute mieux compte d'une région importante pour le "début" de l'interaction au cours de la collision. De plus,  $r_{c1}$  est très proche de la valeur du rayon de l'agrégat, et reflète la mauvaise connaissance des potentiels pour les distances courtes.  $r_{c1}$  n'a guère de sens physique et nous n'en tiendrons donc pas compte dans la suite de la discussion. On remarque les effets de taille, reflétant ces mêmes effets dans les potentiels d'ionisation et les polarisabilités expérimentales,

jusqu'à  $n = 21$ . Au delà de  $n = 2$ , l'utilisation des valeurs déduites du modèle de la goutte métallique conduisent à une évolution "douce" avec  $n$ . On peut noter aussi que  $r_x$  et  $r_{c_{1,2}}$  sont supérieures au rayon de l'agrégat mais si on ajoute à  $R_a$  le rayon de la cible ( $\approx 3 \text{ \AA}$  pour le césium), on doit conclure que l'interaction se produit à des distances pour lesquelles les nuages électroniques s'interpénètrent.

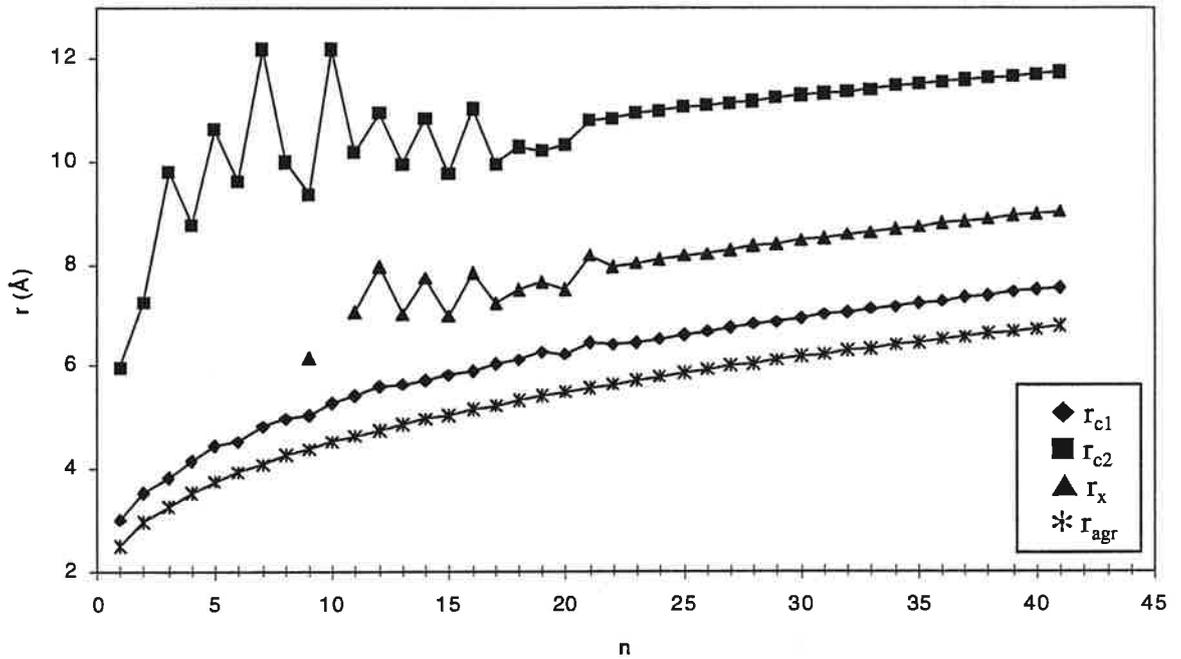


Figure III-11 : Distance d'interaction où le transfert de charge a lieu.  $r_{c1}$  et  $r_{c2}$  définissent la zone d'interaction pour le modèle Demkov-Olson et  $r_x$  correspond au point d'interaction pour le modèle Landau-Zener. La courbe \* représente l'évolution correspondante du rayon de l'agrégat  $R_a$  pour le système  $Li_n^+ + Cs$ .

Le but de cette étude est aussi de déterminer à priori dans quelle mesure les potentiels d'ionisation et les polarisabilités statiques interviennent dans le processus de capture électronique et se reflètent dans  $\sigma_m$  et  $v_m$ . La figure III-12 illustre le défaut d'énergie à la collision pour les systèmes  $Li_n^+ + Cs$ ,  $Na_n^+ + Cs$  et  $Li_n^+ + K$  (cas non résonants). Les polarisabilités statiques sont regroupées sur la figure III-13 pour les projectiles  $Na_n^+$  et  $Li_n^+$ . Quel que soit le modèle utilisé, les sections efficaces d'échange de charge calculées, augmentent lorsque la taille de l'agrégat croît, conséquence directe de l'évolution de  $r_x$ .

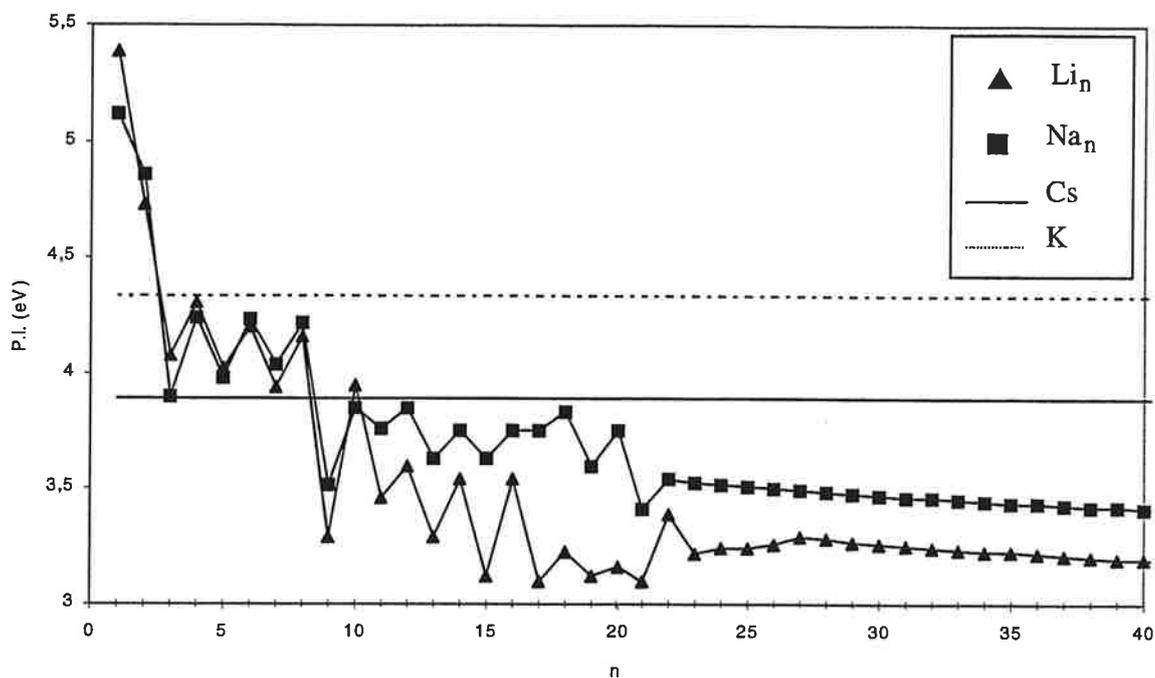


Figure III-12 : Potentiels d'ionisation des agrégats  $Li_n$  et  $Na_n$ . Les lignes pleine et en pointillé servent d'énergie de référence et correspondent aux potentiels d'ionisation des atomes de césium et de potassium respectivement.

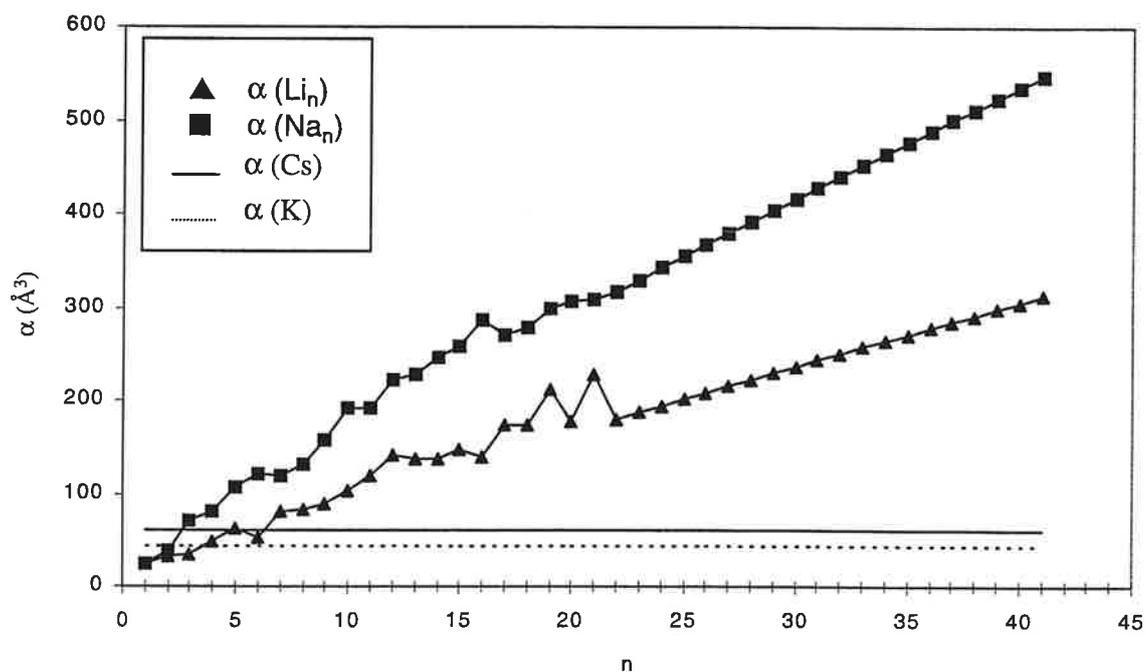


Figure III-13 : Polarisabilités statiques des agrégats  $Li_n$  et  $Na_n$ . Les lignes pleine et en pointillé servent de référence et correspondent aux polarisabilités statiques des atomes de césium et de potassium respectivement.

La variation monotone au delà de 22 pour le lithium et 21 pour le sodium vient du fait que nous ne pouvons plus utiliser de valeurs expérimentales pour les potentiels d'ionisation et le polarisabilité statiques mais une extrapolation par le modèle de la goutte métallique. La figure III-14(a) représente les sections efficaces réduites maximum obtenues pour la collision  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$  par le modèle Demkov-Olson. On y retrouve les alternances pair-impair caractéristiques des agrégats métalliques.

Si l'on compare le comportement des potentiels d'ionisation et des section efficaces d'échange de charge, on observe que les alternances pair-impair sont identiques suggérant que la capture électronique est bien favorisée lorsque le défaut d'énergie à la collision est minimisé. En ce qui concerne les polarisabilités statiques, on ne peut pas observer de corrélation évidente avec le processus de capture électronique.

Les calculs systématiques de  $\sigma_m$  ont également été effectués pour la collision  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  et sont regroupés sur la figure III-14(b). Dans ce cas aussi, nous observons des alternances pair-impair identiques à celles des potentiels d'ionisation de la figure III-12. L'importance des valeurs calculées pour les cas  $n = 10, 12$  et  $18$  sont due au fait que le processus est quasi - résonant pour ces trois cas.

La figure III-14(c) correspond aux sections efficaces calculées pour la collision  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$ . Dans ce cas, les sections efficaces d'échange de charge sont plus basses que celles obtenues pour la collisions avec l'atome de césium. Si l'on se réfère au défaut d'énergie de la figure III-12, la baisse des  $\sigma_m$  se justifie bien par l'augmentation du défaut d'énergie à la collision.

En conclusion des valeurs calculées  $\sigma_m$ , on observe sur les variations de  $\sigma_m$ , des alternances pair - impair calquées sur celles du défaut d'énergie  $\Delta E$  qui est maximum pour les valeurs de  $n$  impaires si  $n \geq 9$ . On retrouve les alternances pair - impair de  $\Delta E$  dans celles des  $r_c$ , mais inversées (et donc indirectement de la section efficace puisque celle ci est proportionnelle au carré de  $r_c$ ) puisque  $r_c$  est petit lorsque  $\Delta E$  est maximum. Par contre on ne peut pas incriminer le rôle des polarisabilités car elles ne présentent que très peu ces effets d'alternance pair - impair.

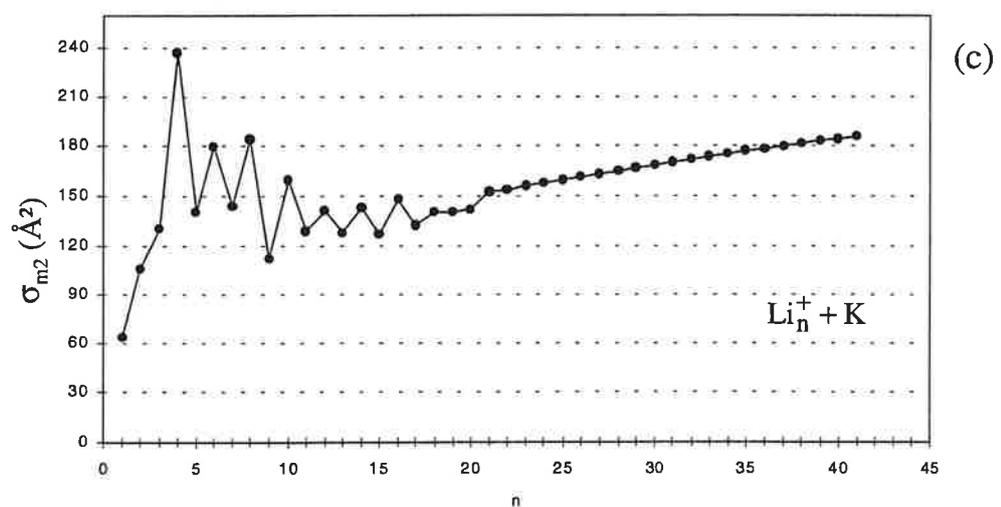
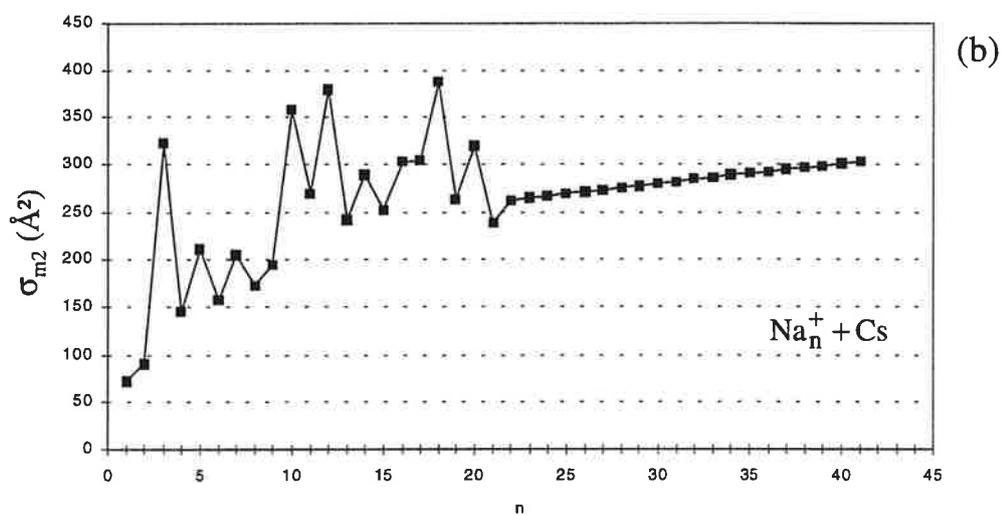
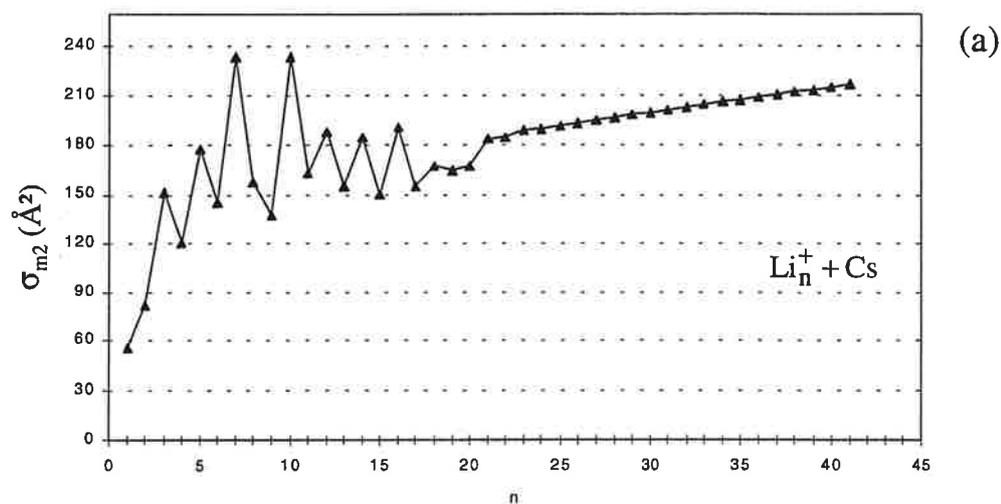


Figure III-14 : Sections efficaces réduites maximum en fonction de la taille  $n$  de l'agrégat pour les systèmes collisionnels :  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$ ,  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  et  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$  calculées par le modèle Demkov-Olson en tenant compte de l'effet de taille finie.

De plus, on peut remarquer que  $\sigma_m$  croît avec  $n$  en accord avec  $r_c^2$  mais en désaccord avec ce que l'on attend d'un effet de  $\Delta E$  croissant. En fait cette croissance de  $\sigma_m$  (et de  $r_c$ ) avec  $n$  reflète plus l'effet de la polarisabilité qui croît avec la taille plus vite que  $\Delta E$  (croissance en  $n^{1/3}$ ) et qui conduit à une croissance de  $r_c$  avec  $n$  comme  $n^{1/6}$ . Ces évolutions se retrouvent aisément à partir du modèle Landau-Zener.

On remarque du reste que la polarisabilité statique de l'agrégat  $Li_{21}$  est un maximum relatif expliquant le maximum relatif de  $r_c$  et  $\sigma_m$  (l'effet existe aussi mais très atténué pour l'agrégat  $Na_{21}$ ).

Enfin, vers les grandes tailles, le fait que la section efficace réduite  $\sigma_m$  de la collision  $Li_n^+ + K$  soit sensiblement inférieure à celle de la collision  $Li_n^+ + Cs$  peut être attribué à un effet de  $\Delta E$  puisque l'effet des polarisabilités est le même. Le fait que  $\sigma_m$  de la collision  $Li_n^+ + Cs$  soit nettement inférieure à celle de la collision  $Na_n^+ + Cs$  à même  $n$  peut être également attribué à  $\Delta E$  mais aussi au rôle de la polarisabilité car les polarisabilités des agrégats de sodium sont supérieures à celles des agrégats de lithium. Ces effets des potentiels d'ionisation, des polarisabilités statiques et des  $r_c$  seront à nouveau discutés dans le cadre des résultats expérimentaux (cf. chapitre III-3).

Les figures III-15(a) et III-15(c) présentent respectivement les variations des  $v_m$  avec  $n$  pour les systèmes  $Li_n^+ + Cs$  et  $Li_n^+ + K$ . En ce qui concerne la collision  $Na_n^+ + Cs$ , l'évolution des  $v_m$  est illustré sur la figure III-15(b). En ce qui concerne l'évolution des  $v_m$ , on remarque que le plus souvent ils croissent significativement lorsque la taille de l'agrégat augmente. Pour la collision  $Na_n^+ + Cs$ , l'évolution semble être différente, les  $v_m$  augmentant moins significativement lorsque l'on augmente la taille de l'agrégat. On remarque que les valeurs sont inférieures à celles du système  $Li_n^+ + Cs$ , à l'inverse de la dépendance des  $\sigma_m$ , ce qui confirme la sensibilité des  $v_m$  aux caractéristiques des projectiles.

Cependant, ces variations respectent qualitativement ce que l'on attend du critère de Massey, en particulier si l'on compare les deux systèmes collisionnels mettant en jeu les

agrégats de lithium. Le comportement du paramètre  $v_m$  sera également discuté à nouveau dans le cadre des mesures de  $v_m$ .

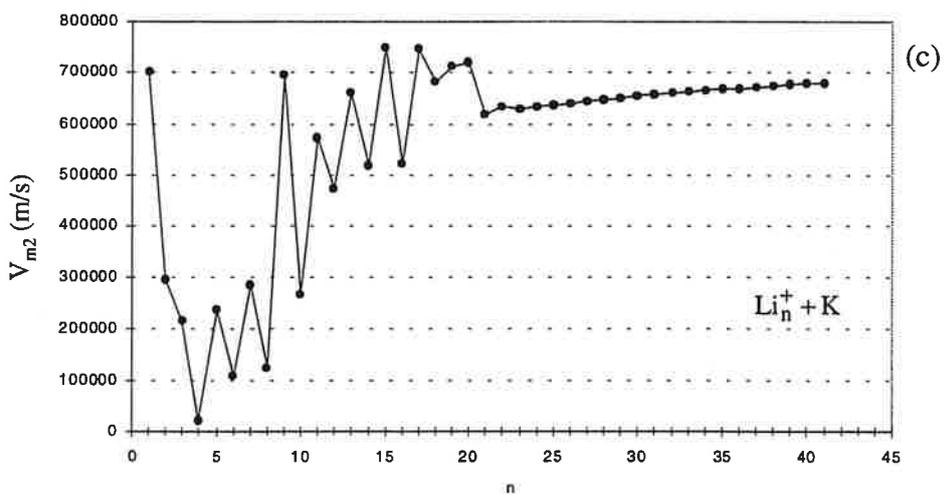
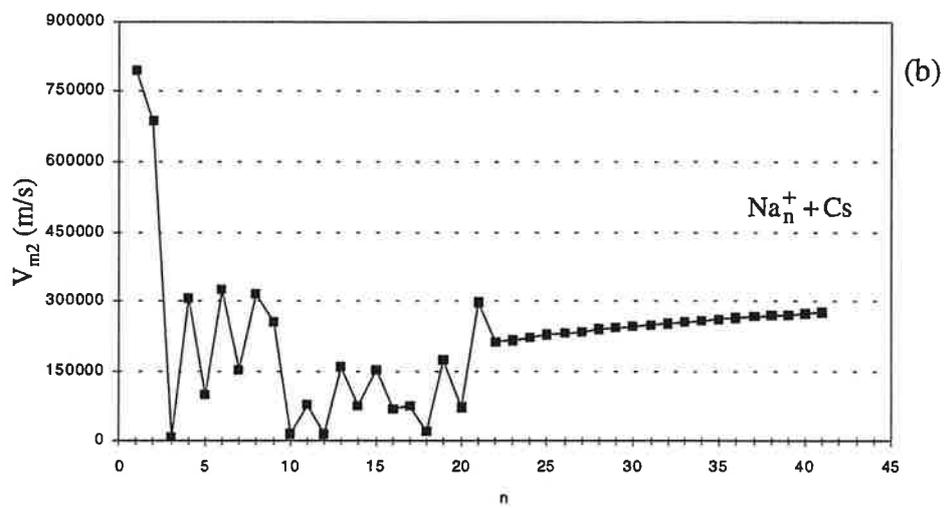
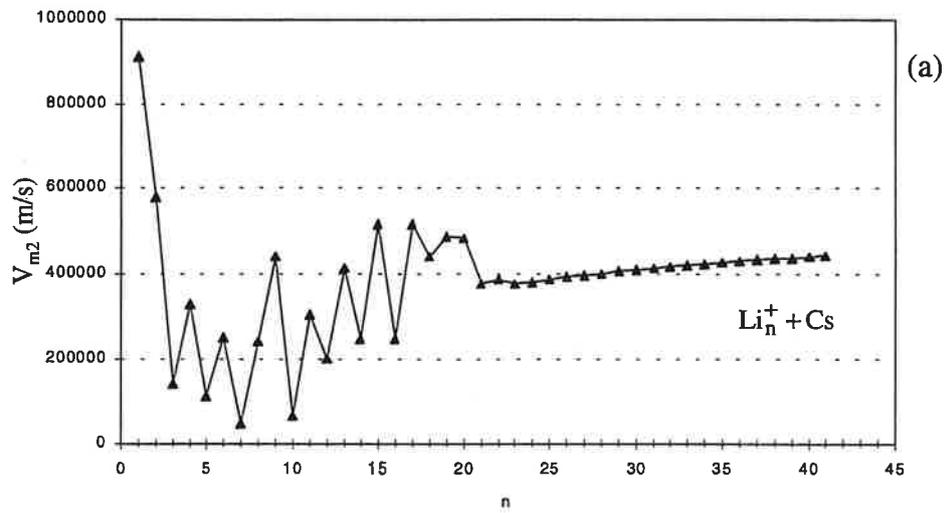


Figure III-15 : vitesses maximum en fonction de la taille  $n$  de l'agrégat pour les systèmes collisionnels :  $Li_n^+ + Cs$ ,  $Na_n^+ + Cs$  et  $Li_n^+ + K$  calculées par le modèle Demkov-Olson en tenant compte de l'effet de taille finie.

## 2.5.2 Importance de l'effet de la taille finie des agrégats

Il s'agit de mettre en évidence l'effet de la prise en compte de la taille finie des agrégats. Leur particularité est une taille, non négligeable devant les valeurs typiques de  $r_x$  et  $r_c$ . Cette remarque et l'image de l'agrégat comme modèle de surface métallique lorsque  $n$  croît, nous a invité à conduire l'analyse en prenant comme distance entre particules  $r - R_a$  plutôt que  $r$  (distance internucléaire). Dans ce cas, il est cohérent de prendre en compte la polarisabilité de la sphère métallique représentant l'agrégat, sous l'influence de la charge de l'atome, pour la voie de sortie (cf. plus haut).

Nous avons vu précédemment sur la figure III-9 que considérer l'agrégat comme une sphère polarisable entraîne un décalage de la région d'interaction vers les grandes valeurs de  $r$ , l'effet de polarisation augmentant l'interaction entre l'agrégat et l'atome. Nous avons vérifié que ce phénomène de "décalage" est systématique pour toutes les tailles d'agrégats sur l'intervalle 1-41. L'évolution de  $r_{c2}$  en fonction de la taille de l'agrégat  $n$  est représenté sur la figure III-16 pour les collisions  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$ ,  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  et  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$  pour le modèle Demkov-Olson. Dans tous les cas, l'effet de taille finie est non négligeable augmentant la région d'interaction de 37 %, 30% et 35% respectivement. Dans le cas du modèle Landau-Zener, on observe le même effet, augmentant le rayon de croisement  $r_x$  de 26 % pour le lithium et de 18 % pour le sodium. On note cependant que l'effet de polarisation est plus important pour le lithium que pour le sodium alors que la polarisabilité du lithium est justement plus faible que celle du sodium. Cette particularité est attribuée au fait qu'en tenant compte de la taille finie des agrégats, la voie de sortie varie comme  $1 - R_a/r_c$ . Or  $r_c$  pour le lithium est nettement inférieur au  $r_c$  du sodium alors que les  $R_a$  sont proches. Il est donc normal que l'effet de taille finie soit plus important pour le lithium que pour le sodium.

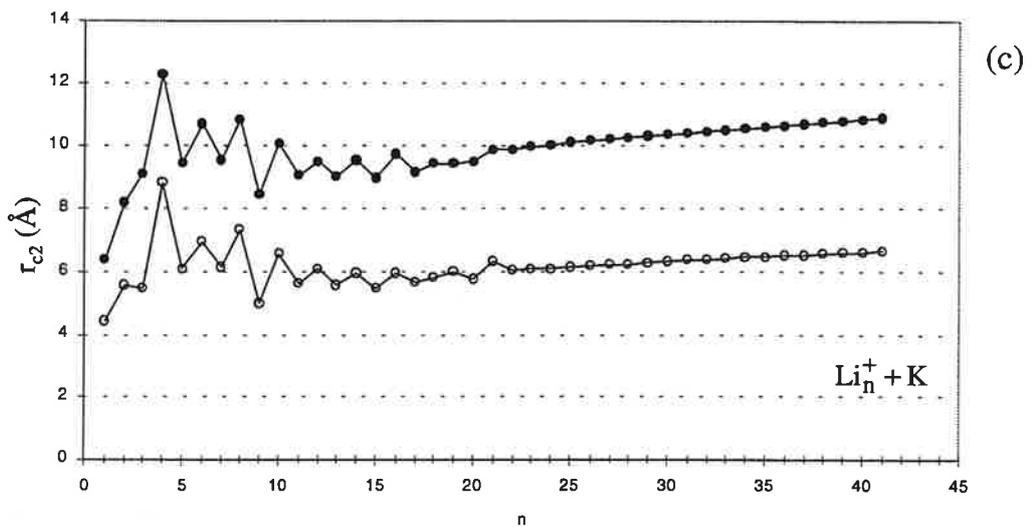
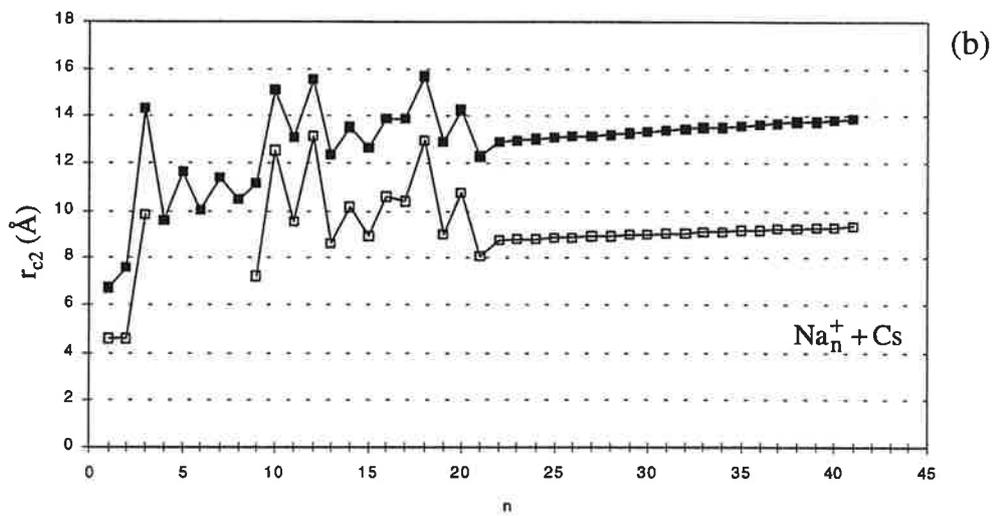
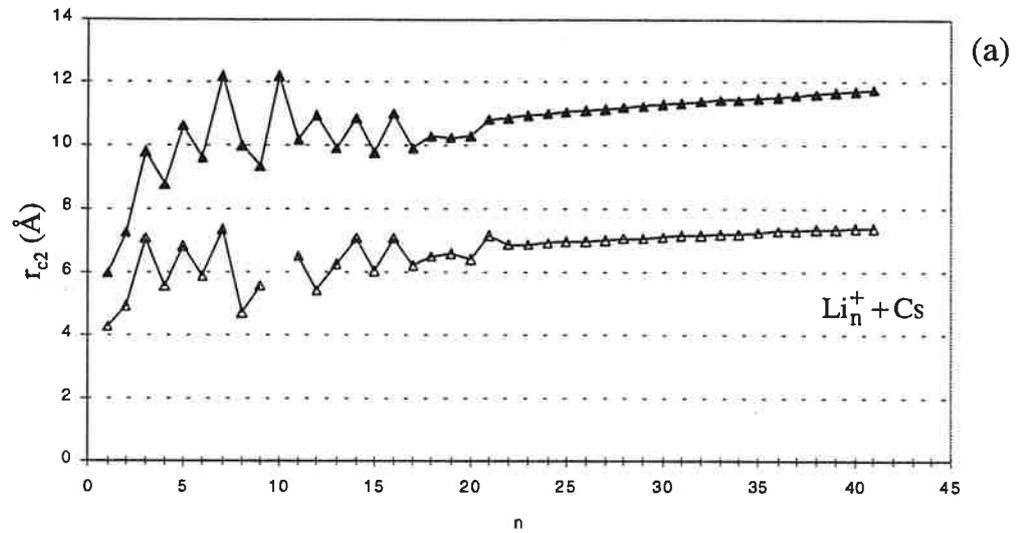


Figure III-16 : distance d'interaction  $r_{c2}$  où le transfert de charge a lieu en fonction de la taille pour les systèmes :  $Li_n^+ + Cs$ ,  $Na_n^+ + Cs$  et  $Li_n^+ + K$ . Les symboles pleins correspondent au traitement de la collision sphère conductrice-atome, les symboles vides correspondent au traitement de la collision dipôle-dipôle.

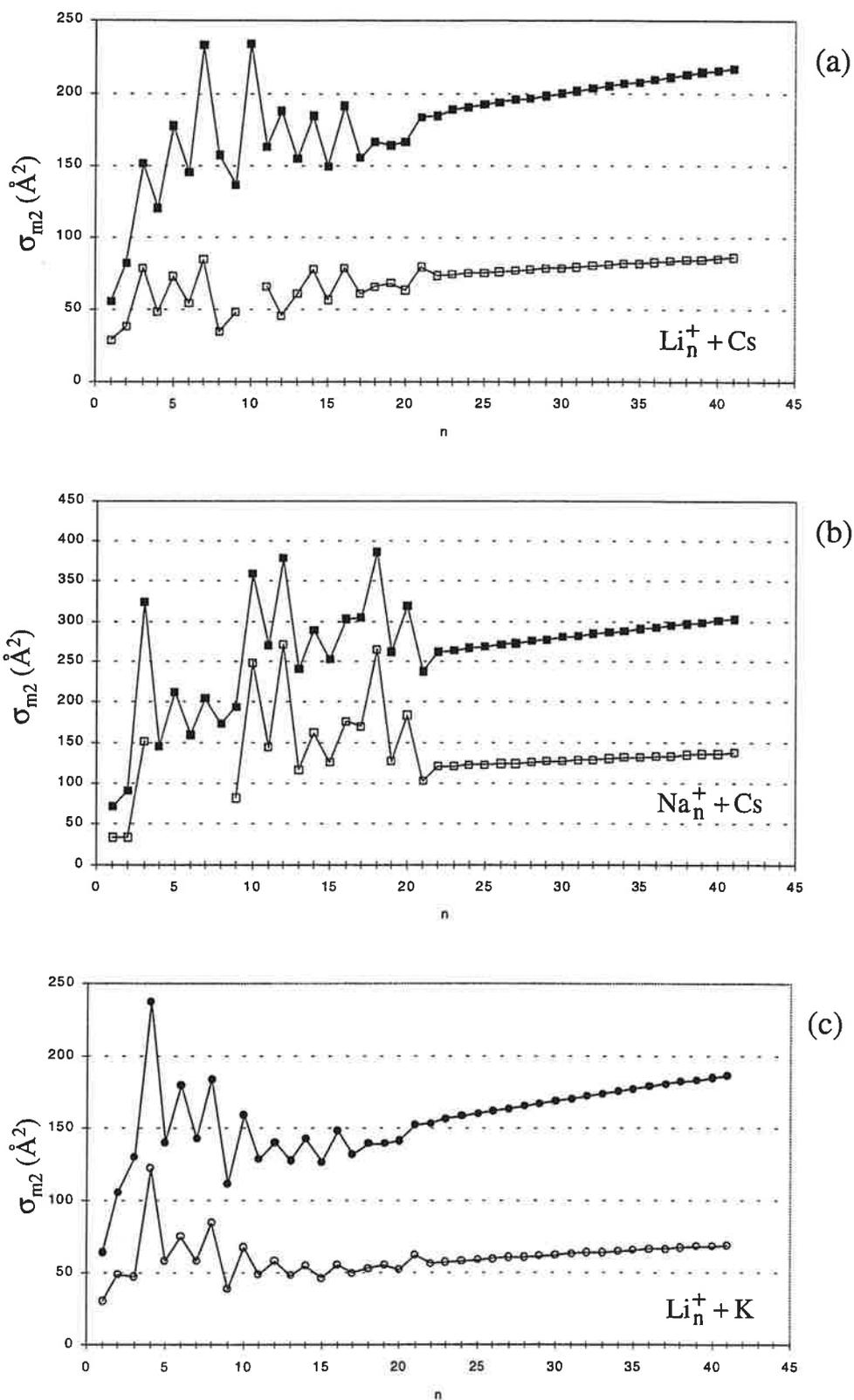


Figure III-17 : Sections efficaces réduites maximum en fonction de la taille pour les systèmes :  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$ ,  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  et  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$ . Les symboles pleins correspondent au traitement de la collision sphère conductrice-atome, les symboles vides correspondent au traitement de la collision dipôle-dipôle.

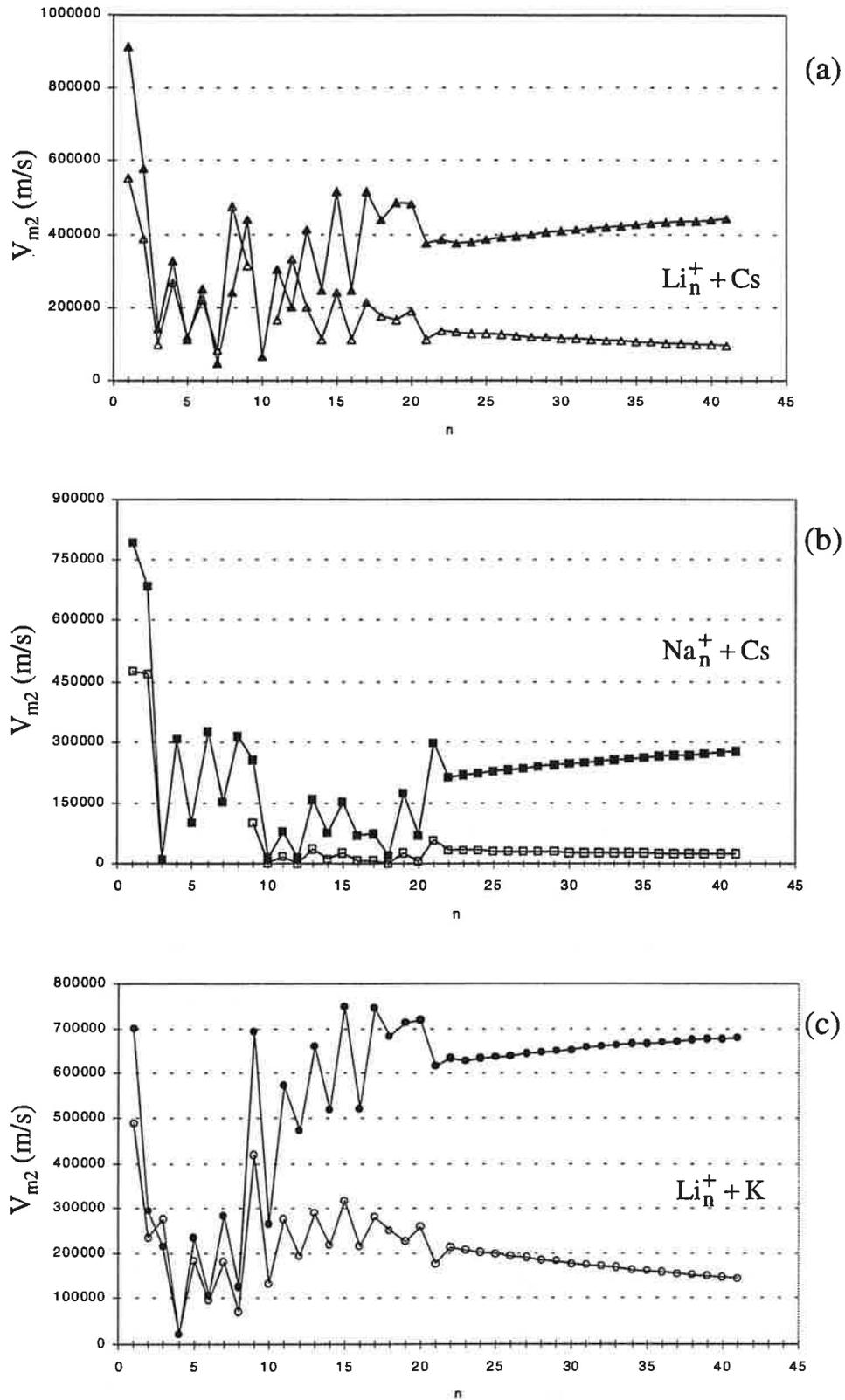


Figure III-18 : Vitesses réduites maximum en fonction de la taille pour les systèmes :  $Li_n^+ + Cs$ ,  $Na_n^+ + Cs$  et  $Li_n^+ + K$ . Les symboles pleins correspondent au traitement de la collision sphère conductrice-atome, les symboles vides correspondent au traitement de la collision dipôle-dipôle.

Comme nous l'avons déjà remarqué, l'augmentation de la distance d'interaction a pour conséquence directe d'augmenter les sections efficaces d'échange de charge à leur maximum. Pour la collision  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$ , l'augmentation est de l'ordre de 60 %, de 51 % pour la collision  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$  tandis qu'elle est d'environ 57 % pour le système  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  (figure III-17).

En ce qui concerne le paramètre  $v_m$ , l'effet de la polarisabilité est important pour les tailles élevées des agrégats (figure III-18). Nous verrons plus loin que ces modèles sont capables de reproduire l'ordre de grandeur des sections efficaces expérimentales, mais non leurs variations relatives avec  $n$ .

## 2.6 Limites des modèles

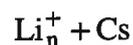
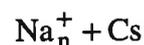
Lors de l'application des modèles aux cas des agrégats, des questions se posent quant à la validité de certaines hypothèses faites dans les deux approches. A courte distance, le traitement essentiellement basé sur un modèle d'atomes séparés ou de molécules se perturbant mutuellement de façon négligeable, n'est plus valable et la situation sera mieux décrite par une description moléculaire dans lequel l'électron n'est plus localisé sur une des deux particules mais est libre sur une orbitale moléculaire du système formé par les deux particules en jeu. En outre, nous avons vu que pour appliquer la méthode de Landau-Zener ainsi que celle de Demkov-Olson, il est crucial de pouvoir estimer l'élément de la matrice d'interaction  $H_{12}(r)$  de même que les potentiels d'entrée et de sortie des partenaires de la collision. Or il est très difficile de calculer, dans le cas des agrégats, les courbes de potentiel compte tenu du nombre d'électrons en jeu et aussi de l'influence de la géométrie du système (nombreux isomères) ainsi que des effets de température. D'autre part, le nuage des  $n$  électrons s délocalisés autour de l'édifice subit des déformations lors de l'interaction qui induisent des effets dynamiques difficiles à modéliser [P98]. En ce qui concerne l'élément de la matrice de couplage, il n'est tout simplement pas connu.

Une difficulté supplémentaire vient du fait que les paramètres  $r_x$  et  $r_c$  ne sont pas très grands devant les distances mises en jeu et notamment devant le rayon de l'agrégat. La région d'intérêt étant à relativement courte portée, le calcul des courbes de potentiel  $V(r)$  est d'autant plus difficile. Enfin, du fait de l'importance de la polarisabilité des agrégats et en particulier les agrégats d'atomes alcalins, nous supposons qu'il peut exister un processus de retour de l'électron vers l'atome après une première capture électronique de la part de l'agrégat. Les modèles ne tenant pas compte de cette probabilité, surestiment les sections efficaces d'échange de charge.

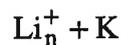


## Chapitre 3 Résultats expérimentaux

Selon le principe expérimental décrit dans le chapitre I-1, nous avons mesuré les sections efficaces d'échange de charge pour des collisions résonantes et non résonantes. Les mesures ont été effectuées en fonction de l'énergie de collision pour des valeurs de la vitesse comprises entre 1 keV et 10 keV. D'autre part, puisque la particularité des agrégats est l'évolution de leur propriétés physiques avec la taille et en particulier leur caractère métallique, nous avons mesuré de façon systématique les sections efficaces d'échange de charge en fonction de la taille de l'édifice, pour des structures allant du monomère jusqu'à des agrégats contenant 50 atomes. Les mesures ont été menées sur les systèmes collisionnels suivants :



L'étude a également été effectuée pour le système collisionnel



afin d'évaluer quelle contribution apporte la cible au processus de capture électronique. En outre, le choix de ces trois systèmes présentent un avantage en terme de région de vitesses. En effet, nous avons vu que le critère de Massey définit l'ordre de grandeur de la valeur de la vitesse lorsque le transfert de charge est maximum,  $v_m$  (cf. chapitre III-2). La figure III-19 représente les différentes régions de vitesse explorées par les trois systèmes collisionnels. On remarque que globalement, l'étude des trois systèmes permet

d'explorer une large gamme de vitesses intermédiaires où les modèles simples dont nous disposons sont en principe applicables. Le système  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  explore totalement les régions ① et ②,  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$  explore la fin de la région ① et la région ② dans sa totalité tandis que les vitesses pour  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$  sont regroupées sur la région ① et le début de la région ②.

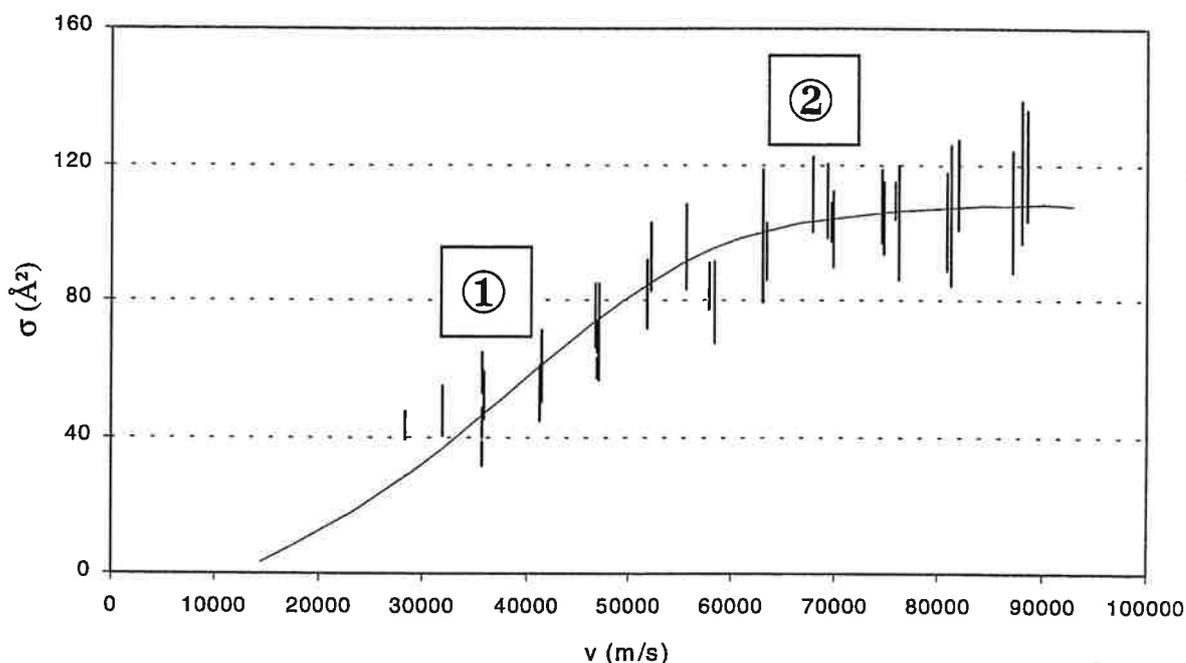


Figure III-19 : Section efficace absolue d'échange de charge en fonction de la vitesse de collision. Les régions ① et ② définissent les différentes régions de vitesses explorées par les trois systèmes collisionnels.

Les modèles décrits dans le chapitre précédent montrent que le processus de capture électronique dépend du défaut d'énergie à la résonance  $\Delta E$  (donc des potentiels d'ionisation) ainsi que des polarisabilités statiques des particules impliquées dans la collision. Nous avons alors comparé l'évolution des profils des sections efficaces d'échange de charge en fonction de la taille à celle des potentiels d'ionisation et des polarisabilités.

En utilisant le processus de capture comme sonde de la structure électronique des agrégats, on s'attend à ce que les sections efficaces d'échange de charge reflètent les effets quantiques de taille (effet de couche/alternance pair-impair) aux petites valeurs de  $n$  et tendent vers le comportement d'une collision atome-surface, même si dans ce

dernier cas la situation est différente (pour des agrégats de taille élevée, la notion de paramètre d'impact garde encore son sens).

Enfin, dans le cadre du test de la métallicité des agrégats, nous avons mesuré les sections efficaces d'échange de charge d'agrégats hétérogènes : les oxydes de lithium  $\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p$  et de sodium  $\text{Na}_n^+(\text{Na}_2\text{O})_p$ . L'étude des profils en fonction du rapport n/p nous a permis de mettre en évidence le passage entre agrégats métalliques et isolants.

### 3.1 Sections efficaces d'échange de charge d'agrégat homogènes alcalins

#### 3.1.1 Sections efficaces en fonction de l'énergie de collision et de la taille n

Lorsque l'on mesure les sections efficaces absolues d'échange de charge pour différentes énergies de collision, on obtient typiquement le profil représenté sur la figure III-20 où est représenté le profil de la section efficace d'échange de charge pour la collision  $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$  (cas d'une collision non résonante). La figure III-21, illustre cette fois le profil de la section efficace obtenue lors du transfert de charge quasi résonant  $\text{Na}_{12}^+ + \text{Cs}$ . On remarque que, aussi bien dans le cas  $\Delta E \neq 0$  que dans le cas  $\Delta E \approx 0$ , on retrouve le comportement, observé par Perel et Daley [PD71] dans le cas des collisions atomiques, typique des collisions non résonantes et prévu par les modèles à deux niveaux (cf. chapitre III-2): la section efficace est petite lorsque la vitesse de collision est basse et augmente très rapidement lorsque la vitesse augmente. Pour une vitesse donnée, en accord avec le critère de Massey, la section efficace d'échange de charge atteint un maximum au delà duquel on attend qu'elle décroisse au fur et à mesure que la vitesse de collision continue à augmenter. Nous ne disposons pas de cette partie de la courbe pour toutes les tailles d'agrégats, le dispositif expérimental ne nous permettant pas d'atteindre de telles vitesses. Toutefois, lors des collisions avec les petites et moyennes tailles entre  $n = 1$  et 41, une partie de cette intervalle de vitesse a pu être atteint.

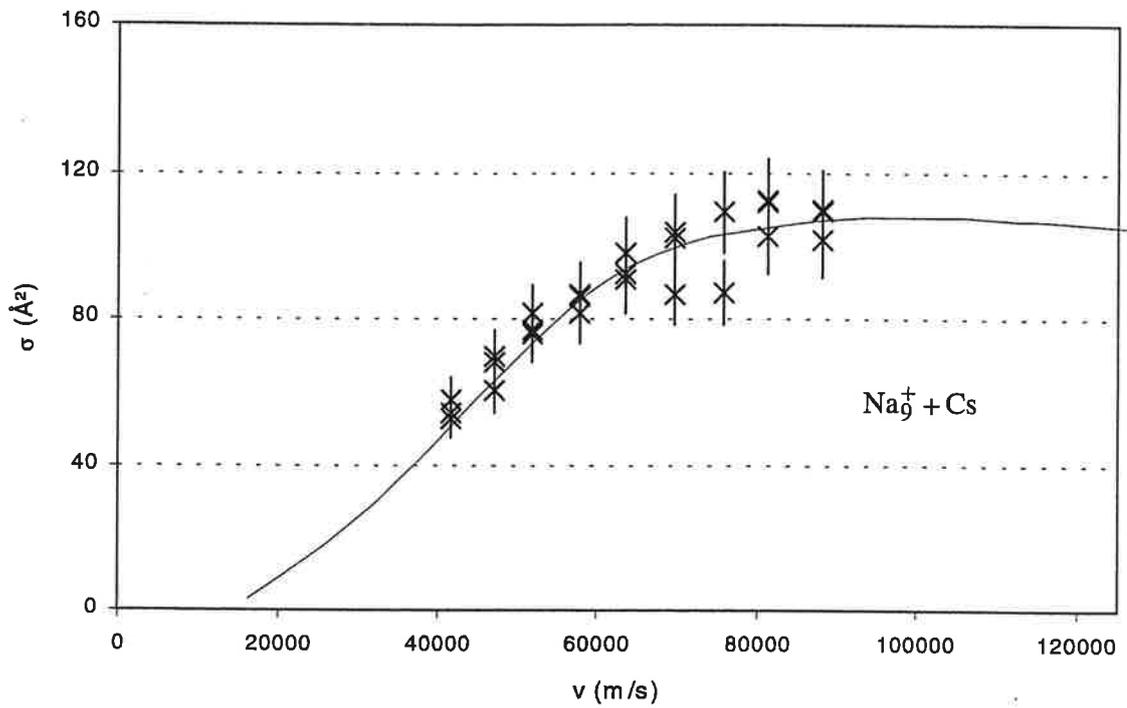


Figure III-20 : Section efficace expérimentale d'échange de charge pour la collision non résonante  $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$ . La courbe en trait plein correspond à l'ajustement par la fonction universelle de Demkov-Olson.

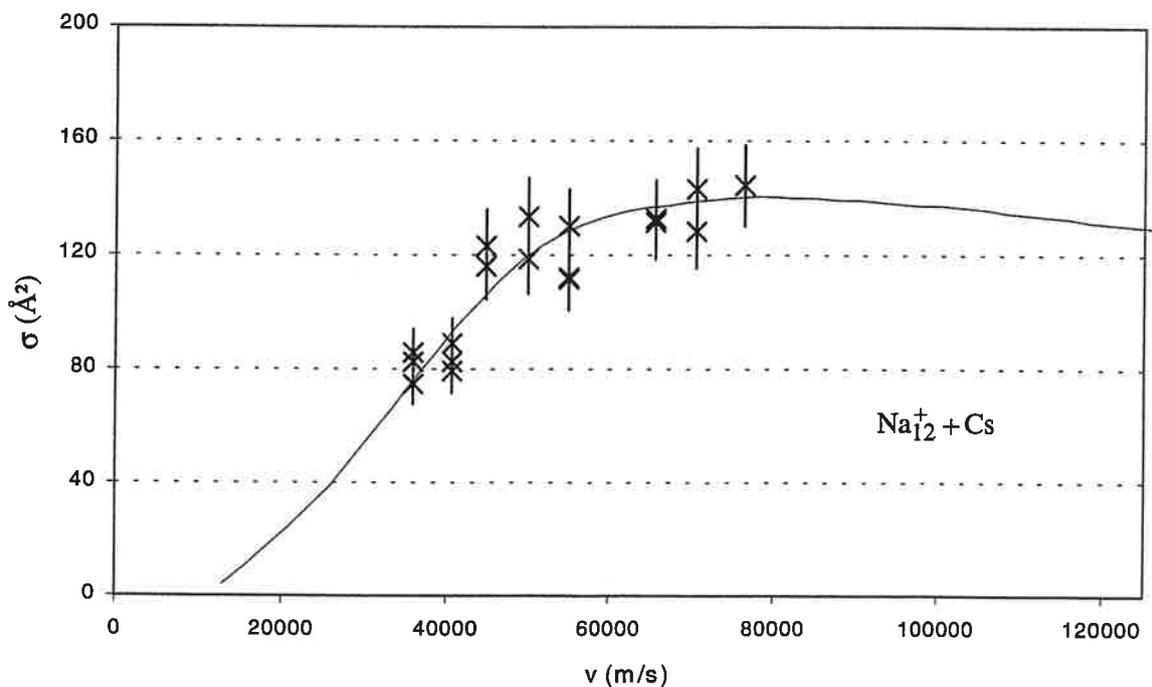


Figure III-21 : Section efficace expérimentale d'échange de charge pour la collision quasi résonante  $\text{Na}_{12}^+ + \text{Cs}$ . La courbe en trait plein correspond à l'ajustement par la fonction universelle de Demkov-Olson.

On observe bien sur les profils des figures III-20 et III-21 que les sections efficaces atteignent un plateau correspondant au maximum de l'efficacité du transfert de charge. On est alors en droit d'attendre que ce comportement soit généralisé pour n'importe quelle taille d'agrégat.

Puisque le profil typique des sections efficaces d'échange de charge est proche de celui donné par Demkov-Olson, nous avons effectué un paramétrage empirique des points expérimentaux à partir de ce modèle. Nous avons utilisé pour cela, la fonction universelle fournie par Demkov-Olson qui relie la section efficace d'échange de charge  $\sigma(v)$  à la fonction tabulée  $\sigma^*$  dont la tabulation est donnée dans le chapitre précédent:

$$\sigma(v) = \sigma^* \left( \frac{v \cdot 3.1}{v_m} \right) \cdot \sigma_m \quad \text{Eq. III-53}$$

Le choix de la fonction universelle de Demkov-Olson plutôt que celle donnée par Landau-Zener vient du fait que les sections efficaces prédites par le modèle Demkov-Olson sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées, comme nous l'avons remarqué dans le chapitre précédent, ce qui n'est pas le cas des valeurs fournies par le modèle Landau-Zener. En outre, nous avons pu noter lors de l'application des différents modèles (cf. Chapitre III-2) que le modèle de Demkov-Olson tient sans doute mieux compte des distances d'interaction élevées, distances ayant une importante contribution à la section efficace d'échange de charge.

Le principe de l'ajustement consiste à faire varier les paramètres  $\sigma_m$  et  $v_m$  afin d'ajuster au mieux la courbe universelle de Demkov-Olson aux sections efficaces expérimentales. Quantitativement, ces paramètres correspondent à la vitesse et à l'amplitude pour lesquels le profil de section efficace atteint son maximum. La figure II-22 illustre l'ajustement entre la courbe de Demkov-Olson et les sections efficaces d'échange de charge mesurées lors des collisions  $\text{Li}_9^+ + \text{Cs}$ ,  $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$  et  $\text{Li}_9^+ + \text{K}$ . Les barres d'erreurs sur les sections efficaces expérimentales correspondent à l'incertitude de la reproductibilité des mesures due aux dérives de la source à nucléation, aux variations de la puissance d'ionisation, etc...

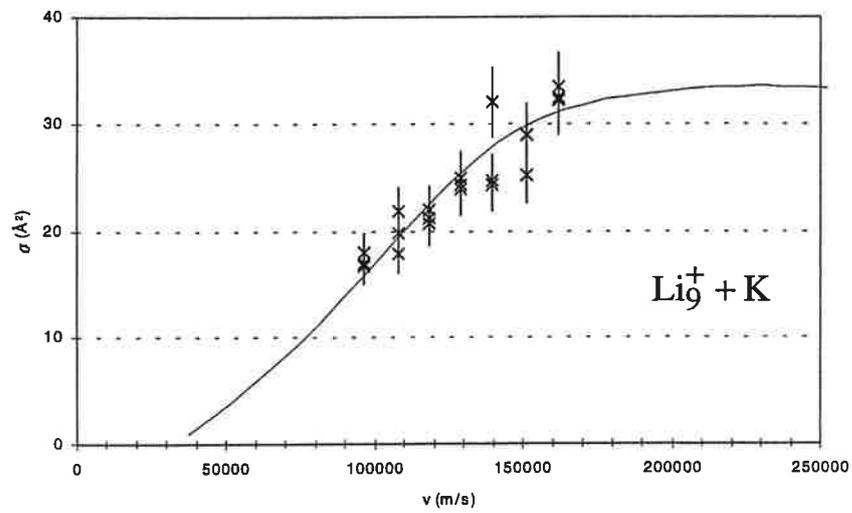
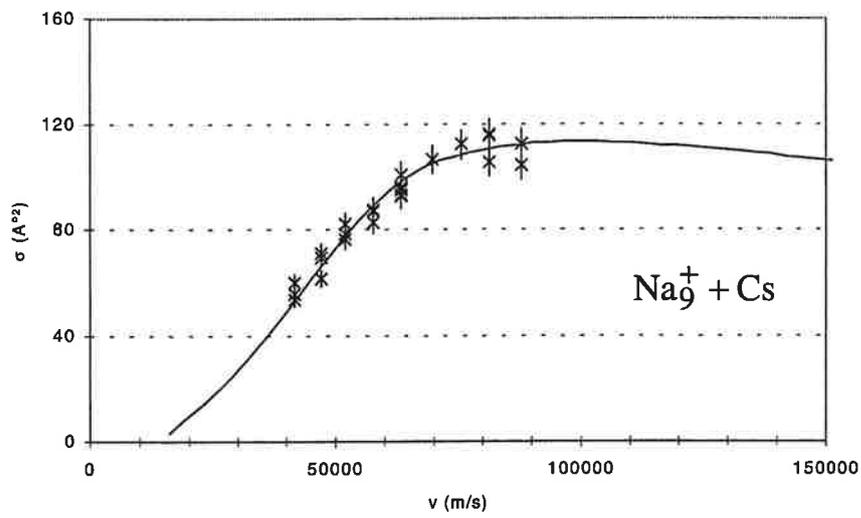
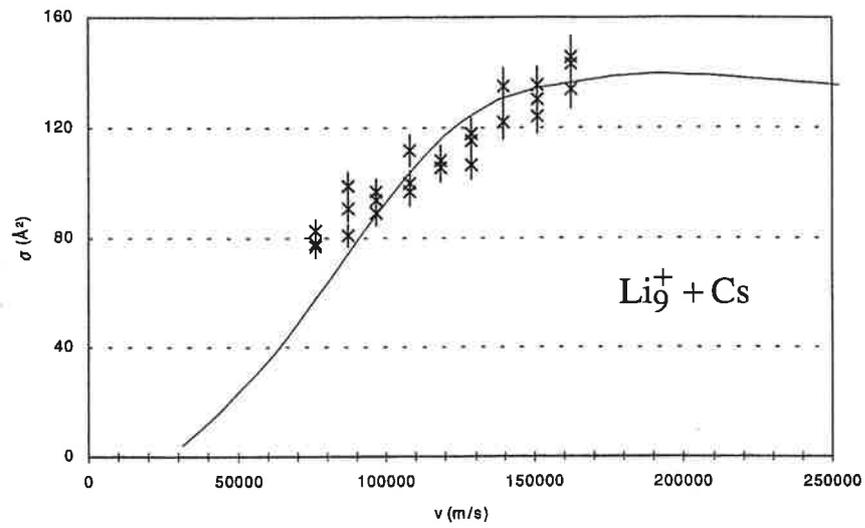


Figure III-22 : Sections efficaces absolues en fonction de l'énergie de collision pour les systèmes  $\text{Li}_9^+ + \text{Cs}$ ,  $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$  et  $\text{Li}_9^+ + \text{K}$ .

Il faut noter que pour cette analyse, nous faisons varier les paramètres  $\sigma_m$  et  $v_m$  indépendamment, sans tenir compte du contenu physique qui les relie au sein du modèle. Autrement dit, on utilise la relation III-53 comme une courbe paramétrée (on pourrait aussi utiliser  $r_c$  comme paramètre d'ajustement). L'incertitude sur le paramètre  $\sigma_m$  est d'environ  $\pm 15\%$  et reste donc raisonnable par rapport à l'incertitude de la mesure.

Par contre, l'incertitude sur le paramètre  $v_m$  est plus élevée. L'ajustement de ce paramètre est en effet assez difficile dans la mesure où le maximum de la section efficace expérimentale n'est pas localisé de façon très précise.

Le profil des sections efficaces d'échange de charge en fonction de l'énergie de collision exhibe plus un plateau qu'un maximum bien défini, entraînant une marge de manœuvre assez importante pour la détermination de  $v_m$  mais l'utilisation de la pente du "flanc de montée" permet finalement d'assez bien déterminer  $v_m$ . La figure III-23 représente l'évolution du paramètre  $v_m$  avec la taille de l'agrégat pour les trois interactions énoncées plus haut tandis que la figure III-24 illustre l'évolution du paramètre  $\sigma_m$ .

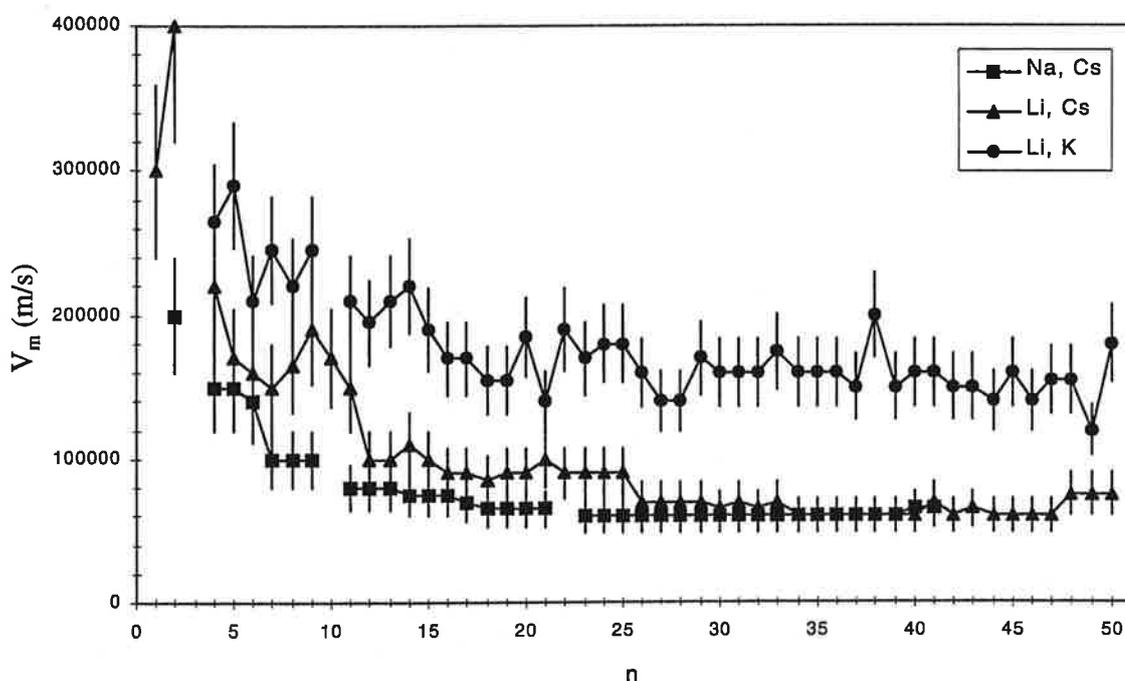


Figure III-23 : Evolution de la vitesse réduite maximum avec la taille  $n$  de l'agrégat pour les collisions :  $Li_n^+ + Cs$  (triangles),  $Na_n^+ + Cs$  (carrés) et  $Li_n^+ + K$  (cercles).

n	$\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$		$\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$		$\text{Li}_n^+ + \text{K}$	
	$v_m$ (m/s)	$\sigma_m$ ( $\text{\AA}^2$ )	$v_m$ (m/s)	$\sigma_m$ ( $\text{\AA}^2$ )	$v_m$ (m/s)	$\sigma_m$ ( $\text{\AA}^2$ )
1			300000	97	550000	57
2	200000	92	400000	69	550000	55
3						
4	150000	157	220000	125	280000	44
5	150000	139	170000	143	280000	48
6	140000	120	160000	139	210000	44
7	100000	139	150000	153	230000	44
8	100000	139	165000	148	210000	38
9	100000	102	190000	130	230000	31
10			170000	69		
11	80000	120	150000	134	200000	28
12	80000	120	100000	125	200000	28
13	80000	110	100000	125	190000	28
14	75000	102	110000	116	190000	28
15	75000	102	100000	116	190000	27
16	75000	102	90000	110	180000	26
17	70000	110	90000	125	170000	27
18	65000	102	85000	120	160000	23
19	65000	102	90000	120	160000	24
20	65000	102	90000	110	170000	28
21	65000	102	100000	98	150000	24
22			90000	88	150000	24
23	60000	102	90000	102	150000	27
24	60000	92	90000	97	160000	26
25	60000	83	90000	102	150000	23
26	60000	79	70000	97	150000	22
27	60000	79	70000	97	150000	21
28	60000	74	70000	102	150000	21
29	60000	69	70000	102	150000	21
30	60000	69	65000	102	150000	20
31	60000	69	70000	97	150000	19
32	60000	65	65000	102	150000	19
33	60000	65	70000	97	150000	19
34	60000	65	60000	102	150000	19
35	60000	55	60000	102	150000	19
36	60000	55	60000	106	150000	20
37	60000	55	60000	102	150000	19
38	60000	55	60000	106	150000	20
39	60000	55	60000	106	150000	19
40	65000	65	60000	102	150000	19
41	65000	65	70000	111	150000	21
42			60000	111	150000	22
43			65000	102	150000	21
44			60000	102	150000	20
45			60000	97	150000	19
46			60000	92	150000	19
47			60000	97	150000	19
48			75000	102	150000	19
49			75000	97	150000	19

Tableau III-5 : Valeurs des paramètres  $v_m$  et  $\sigma_m$  déduits de l'ajustement des points expérimentaux pour les différentes collisions étudiées.

Les valeurs numériques sont regroupées dans le tableau III-5. Pour les petites tailles ( $n \leq 15$ ), il apparaît de brusques variations des paramètres  $v_m$  et  $\sigma_m$  indiquant un comportement non monotone d'une taille à l'autre. Le processus de transfert de charge présente une évolution plus régulière pour les plus grandes tailles mais pas nécessairement d'un élément à l'autre.

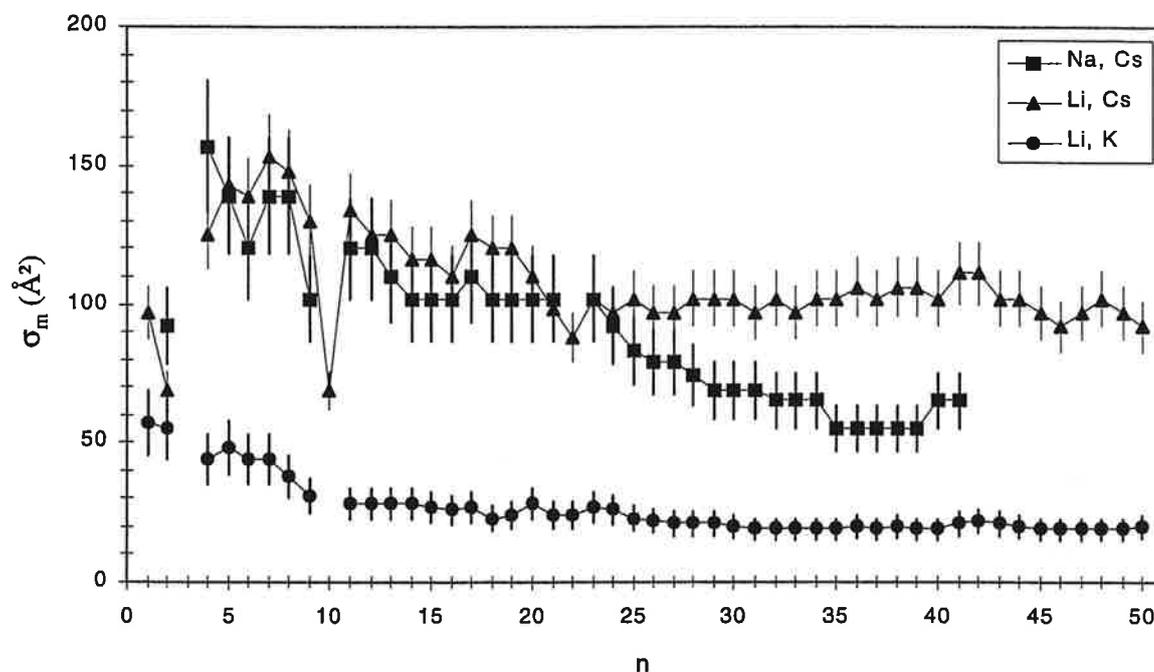


Figure III-24 : Evolution de la section efficace réduite absolue maximum avec la taille  $n$  de l'agrégat pour les collisions :  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$  (triangles),  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  (carrés) et  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$  (cercles).

En effet, tandis que le paramètre  $v_m$  tend vers une valeur constante pour les grandes tailles quel que soit l'élément projectile impliqué dans la collision (figure III-23), la section efficace à son maximum  $\sigma_m$  décroît avec la taille  $n$  pour le système  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$ , alors qu'elle reste constante pour les collisions impliquant des agrégats de lithium (figure III-24).

Il est à noter par ailleurs, que les sections efficaces  $\sigma_m$  sont similaires dans leur évolution avec la taille pour les collisions  $\text{Li}_n^+ + \text{B}$  ( $\text{B} = \text{Cs}, \text{K}$ ). En effet, on peut retrouver l'évolution de  $\sigma_m$  avec  $n$  pour la collision  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$  en déplaçant les valeurs mesurées pour la collision  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$  par une quantité à peu près constante, quelle que

soit  $n$ . Cette remarque suggère que le projectile joue le rôle le plus important dans l'évolution de la section efficace avec la taille que la cible. Par contre, comme nous le verrons plus loin, il ne faut pas oublier que l'énergétique de la cible joue aussi un rôle, dans la mesure où les valeurs des sections efficaces pour la collision  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$  sont plus faibles que celles correspondant à l'interaction  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$ .

### 3.1.2 Sections efficaces et défaut d'énergie

#### Vitesse au maximum $v_m$

Si l'on se réfère au critère de Massey, la valeur de la vitesse lorsque le transfert de charge est maximum est donnée par la relation (cf. chapitre III-2) :

$$v_m = \frac{a \cdot \Delta E}{h} \quad \text{Eq. III-54}$$

Pour les collisions atome-atome, la valeur de "a" est typiquement de 7 Å [HP72]. La figure III-25 donne l'évolution de  $v_m$  en fonction du défaut d'énergie  $\Delta E$  pour les collisions agrégats-atome  $\text{A}_n^+ + \text{B}$  et pour les grandes valeurs de  $n$  ( $n = 25-41$ ).

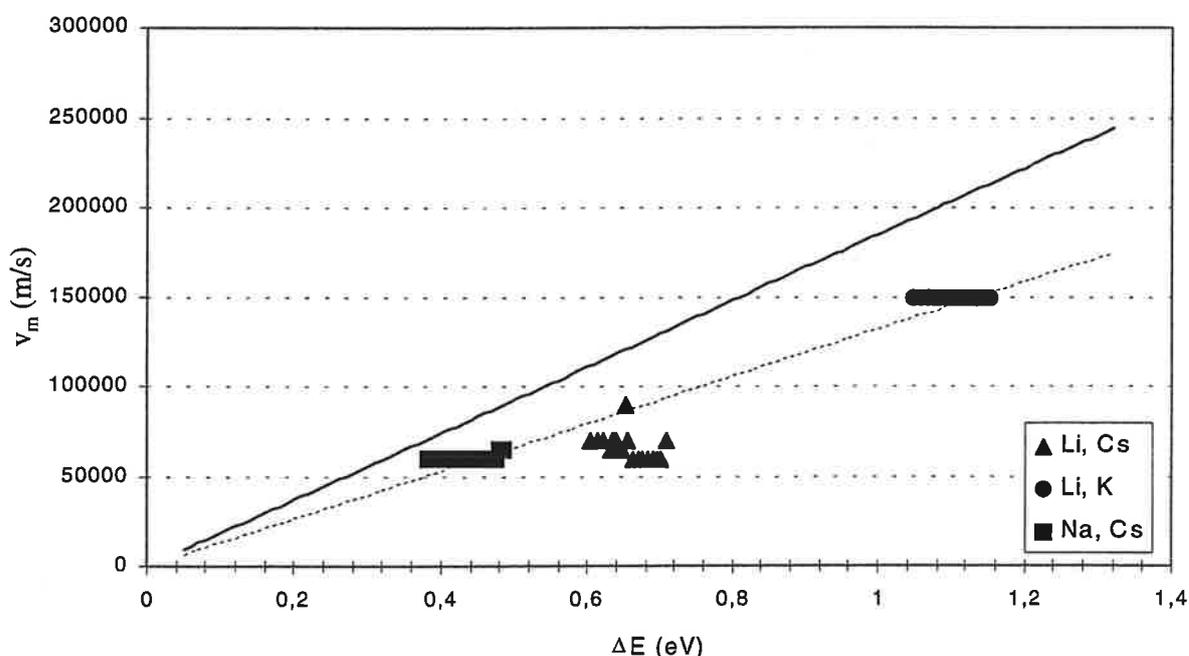


Figure III-25 : Evolution de  $v_m$  en fonction du défaut d'énergie  $\Delta E$  pour les collisions impliquant des agrégats de grosses tailles sur la gamme 25 à 41 atomes. Les droites sont déduites de l'expression II-2 pour différentes valeurs de  $a$ .

La ligne pleine correspond aux  $v_m$  tirés de la relation III-54, dans le cas de collisions atome-atome avec "a" = 7 Å. La ligne en pointillé vient de l'ajustement entre la relation III-54 et les valeurs expérimentales pour lequel "a" vaut 5 Å. Il semble donc que les collisions impliquant des agrégats d'assez grosses tailles obéissent qualitativement au critère de Massey avec une distance d'interaction légèrement inférieure à celle typique des collisions atomiques. Cette observation pourrait indiquer que le défaut d'énergie calculé à partir des potentiels d'ionisation, pour le transfert d'un électron vers l'état fondamental de l'agrégat, représente le paramètre physique important dans le processus de capture électronique lorsque le défaut d'énergie ne subit pas d'importantes variations avec n. Toutefois, nous ne sommes pas en mesure de généraliser cette hypothèse à toute la gamme de taille étudiée et pour les différents éléments impliqués en tant que projectiles (lithium ou sodium) ou cibles (césium ou potassium) car pour les plus petites tailles, il semble que d'autres effets dominent. En effet, d'une part les petites tailles n'obéissent pas globalement au critère de Massey. Dans les cas, où le potentiel d'ionisation de l'agrégat est supérieur à celui de la cible, cela pourrait indiquer que le transfert implique des niveaux excités. D'autre part la décroissance de  $v_m$  pour un système collisionnel donné lorsque n croît, est en contradiction avec le principe général du critère de Massey puisque dans ce cas  $\Delta E$  croît ce qui devrait conduire à une augmentation de  $v_m$  en accord avec l'équation III-54 et comme le prédisent les modèles à deux niveaux lorsque l'on tient compte de la taille finie des agrégats.

Dans ce cadre, nos observations ne peuvent s'expliquer que si l'on admet une évolution progressive (décroissance) de "a" lorsque n croît puis tend vers une valeur constante qui dépend du système collisionnel. Cette hypothèse demande à être vérifiée par des calculs plus élaborés mais on peut remarquer que le nuage électronique a tendance à devenir moins diffus lorsque la taille augmente (diminution du "spill-out") [K88b], ce qui va dans le sens d'une diminution du "a" qui représente la distance parcourue pendant la durée effective de l'interaction.

Enfin en revenant à la décroissance de  $v_m$  lorsque  $n$  croît, il est remarquable que les valeurs mesurées se situent dans une région intermédiaire entre celles impliquées dans les collisions atome-atome (environ  $10^6$  m/s typiquement) et celles correspondant au maximum de la probabilité de capture électronique dans une collisions atome-surface (environ  $10^4$  m/s [LG90]). De ce point de vue les agrégats avec  $v_m \approx 10^5$  m/s se trouvent dans une situation intermédiaire et se comportent bien de manière spécifique comme c'est le cas vis à vis d'autres grandeurs physiques (les potentiels d'ionisation notamment). Cette situation explique sans doute en partie les désaccords avec les modèles à deux niveaux, basés sur des caractéristiques purement atomiques.

### Section efficace absolue au maximum $\sigma_m$

D'après les modèles présentés précédemment, on s'attend à une dépendance étroite de  $\sigma_m$  avec le défaut d'énergie à la collision,  $\Delta E$ . Nous faisons alors référence à l'évolution des potentiels d'ionisation pour chaque espèce, en fonction de la taille de l'agrégat étudié, déjà présentée sur la figure III-12 du chapitre III-2. Le défaut d'énergie est déterminé par la différence  $I.P.(M_n) - I.P.(Cs/K)$  pour un transfert d'électron vers l'état fondamental de l'agrégat. Les potentiels d'ionisation proviennent de [DH93] pour le sodium, de [DRL92] pour le lithium et de [CRC74] pour ceux du césium et du potassium.

Les anomalies observées sur les variations de la section efficace lorsque l'on change le type de projectile ou de cible indique que  $\Delta E$  n'est pas le seul paramètre pertinent du processus de transfert de charge. En effet, la figure III-26(a) révèle que le transfert de charge est beaucoup plus efficace pour la collision quasi-résonante ( $\Delta E = 0.05$  eV)  $Li_7^+ + Cs$  où  $\sigma_m = 165 \text{ \AA}^2$  que pour la collision moins résonante ( $\Delta E = -0.4$  eV)  $Li_7^+ + K$  où  $\sigma_m = 47 \text{ \AA}^2$ , ce qui laisse penser que le défaut d'énergie a une influence évidente sur l'efficacité du transfert de charge. Mais la figure III-26(b) indique que la collision quasi-résonante ( $\Delta E = 0.05$  eV)  $Li_4^+ + K$  donne une section efficace

d'échange de charge beaucoup plus faible,  $\sigma_m = 47 \text{ \AA}^2$  que la collision moins résonante ( $\Delta E = 0.42 \text{ eV}$ )  $\text{Li}_4^+ + \text{Cs}$  où  $\sigma_m = 135 \text{ \AA}^2$ .

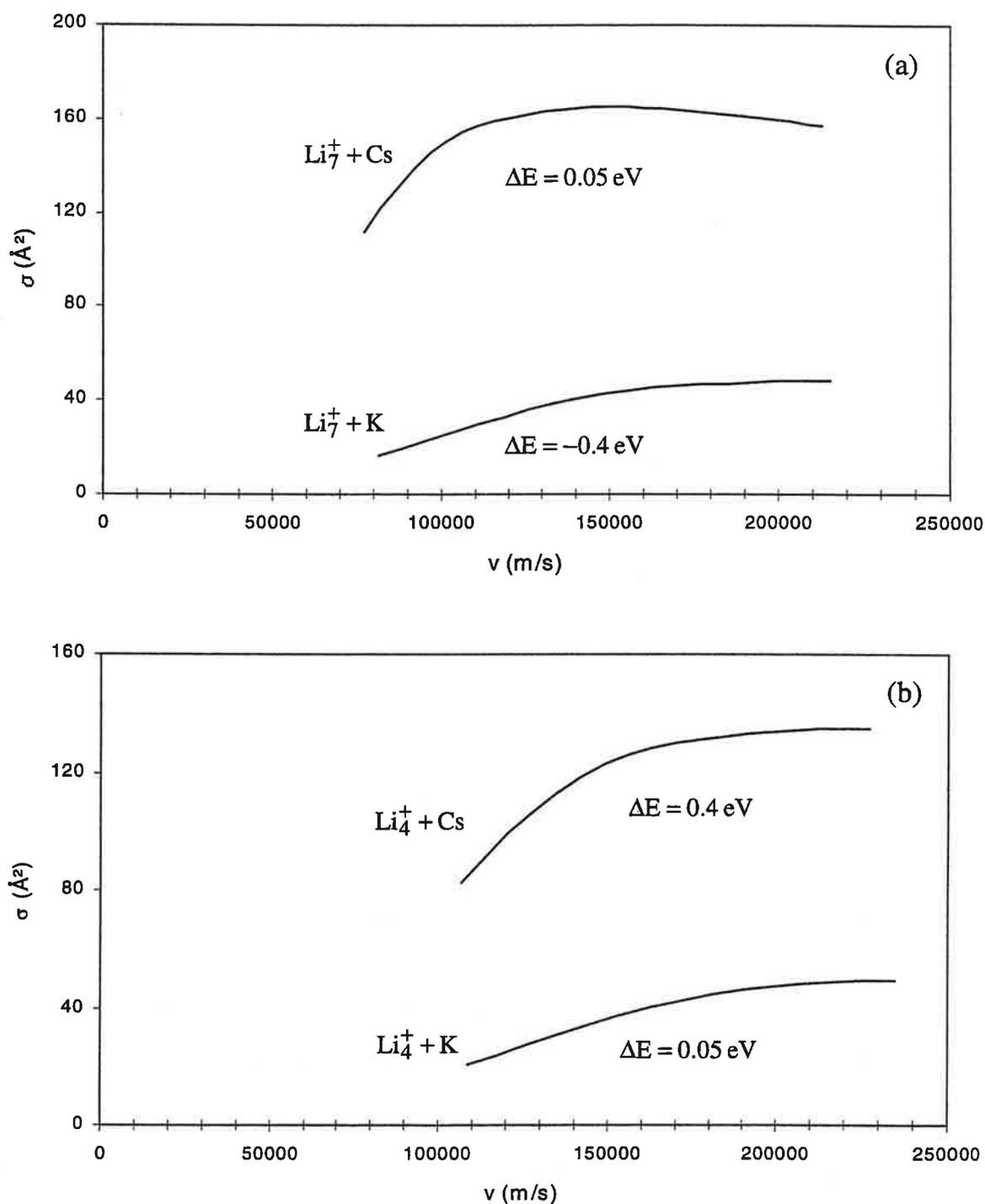


Figure III-26 : Comparaison des profils de sections efficaces pour différents partenaires de collisions (différentes valeurs de  $\Delta E$ ).

De façon générale, la section efficace d'échange de charge ne présente pas de variations locales identiques à celles du défaut d'énergie  $\Delta E$ . En effet, pour les tailles  $n = 5, 7$  et  $10$  des systèmes  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$  et  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$ , où la collision est quasi-résonante, on s'attend à ce que le transfert de charge soit extrêmement efficace, ce qui n'est pas le cas (figure III-24). Par contre, si l'on observe le comportement de la section efficace réduite au maximum avec la taille de l'agrégat, dans son ensemble, on note que les section efficaces  $\sigma_m$  diminuent alors que le défaut d'énergie augmente avec la taille, résultat allant dans le sens des modèles qui prédisent une dépendance de l'efficacité du transfert de charge avec  $\Delta E$ .

Par ailleurs, si l'on regarde les  $\sigma_m$  entre les collisions  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$  et  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$ , on voit qu'elles sont effectivement plus élevées pour le premier cas, le défaut d'énergie étant plus faible que pour le second. Il en est de même si l'on compare les cas  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  et  $\text{Li}_n^+ + \text{K}$ . Mais la situation s'inverse entre  $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$  et  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$ . En remarquant que dans ce dernier cas la variation de  $\Delta E$  est faible (0.2 eV) par rapport aux autres situations comparées (0.5 eV et 0.7 eV respectivement), nous pouvons alors conclure qu'il n'apparaît pas d'influence évidente du défaut d'énergie localement c'est à dire lorsque l'on passe de la taille  $n$  à  $n+1$ , mais elle existe apparemment dans les tendances générales des  $\sigma_m$  pour les variations importantes du  $\Delta E$ .

### 3.1.3 Sections efficaces et polarisabilité de l'agrégat

L'autre paramètre physique important dans les modèles de Landau-Zener et Demkov-Olson est la polarisabilité des partenaires de collision. En outre, nous avons vu qu'étudier les collisions entre un atome et une sphère métallique représentant l'agrégat, oblige à tenir compte des effets de polarisation qui augmentent l'efficacité de la capture électronique. Cependant, la polarisabilité statique augmente avec  $n$  (figure III-13 du chapitre III-2) alors que l'évolution des  $\sigma_m$  montre une décroissance ou une stabilité en fonction de la taille de l'agrégat. Les variations locales des sections efficaces maximum  $\sigma_m$  observées sur la figure III-24 ne peuvent pas non plus être associées à

des effets de polarisation du projectile. En outre, contre toute attente, on peut remarquer que bien que la polarisabilité statique des agrégats de sodium soit plus importante que celle des agrégats de lithium, la section efficace  $\sigma_m$  de ces derniers, lorsqu'ils interagissent avec la même cible, est supérieure à celle des agrégats de sodium. Cet effet peut être interprété en terme de retour de l'électron vers l'atome cible, lié précisément, à des effets de polarisabilité, comme l'on proposé initialement C. Bréchnac et al. [BCC90]. Une fois que l'électron a été capturé par l'agrégat, les électrons délocalisés de ce dernier sont fortement attirés par l'atome de césium ionisé car la polarisabilité des agrégats est très élevée et augmente lorsque la taille de l'édifice croît. La probabilité pour qu'un électron revienne vers l'atome ionisé est directement liée au nombre d'électrons délocalisés autour de l'agrégat. Cette probabilité augmente donc avec la taille de l'édifice. Cet effet pourrait jouer un rôle important dans la diminution de la section efficace d'échange de charge avec la taille et expliquer pourquoi la décroissance de  $\sigma_m$  est plus importante pour les agrégats de sodium, leur polarisabilité étant beaucoup plus importante que celle des agrégats de lithium (figure III-13 du chapitre III-2).

### 3.1.4 Sections efficaces et taille de l'agrégat

La section efficace de transfert de charge présente des variations locales indépendantes du défaut d'énergie. Une anomalie est observée pour la collision  $\text{Li}_{10}^+ + \text{Cs}$ , qui présente une chute de la section efficace de transfert de charge à son maximum en dépit du fait qu'il s'agisse d'une collision quasi-résonante. La figure III-27 illustre l'évolution des profils de sections efficaces des agrégats de lithium pour des tailles allant de  $n = 7$  jusqu'à  $n = 11$ , montrant un minimum pour  $n = 10$ . Cette singularité ne peut pas être reliée à des effets de couches des potentiels d'ionisation pour ces tailles car ceux-ci présentent un minimum pour  $n = 9$ . Le même type d'anomalie a été observée pour  $n = 22$ , bien que moins prononcé. A priori, les tailles concernées sont différentes de celles correspondants aux couches électroniques à 8 et 20 électrons pour des structures neutres. Cependant, des expériences menées sur des oxydes de lithium  $\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p$  (cf.

plus loin) montrent les mêmes anomalies pour  $p = 1$  et  $2$  à  $n = 10$  (figure III-28), avec une chute de la section efficace moins contrastée lorsque  $p$  croît. Au delà de  $p = 3$ , la diminution de  $\sigma_m$  pour  $n = 10$  n'a pas été décelée.

On est donc amené à conclure que la variation brutale de  $\sigma_m$  doit être associée à un effet de structure électronique des espèces homogènes et hétérogènes concernées présentant le même nombre d'électrons délocalisés. Le décalage d'une unité par rapport aux nombres magiques des agrégats alcalins (fermetures de couches électroniques), observées sur les potentiels d'ionisation ou encore sur les énergies de dissociation, n'est pas expliqué. Les sections efficaces n'ont pu être mesurées pour les systèmes  $\text{Na}_{10}^+ + \text{Cs}$  et  $\text{Li}_{10}^+ + \text{K}$  car le signal de neutres issu du transfert de charge est trop faible.

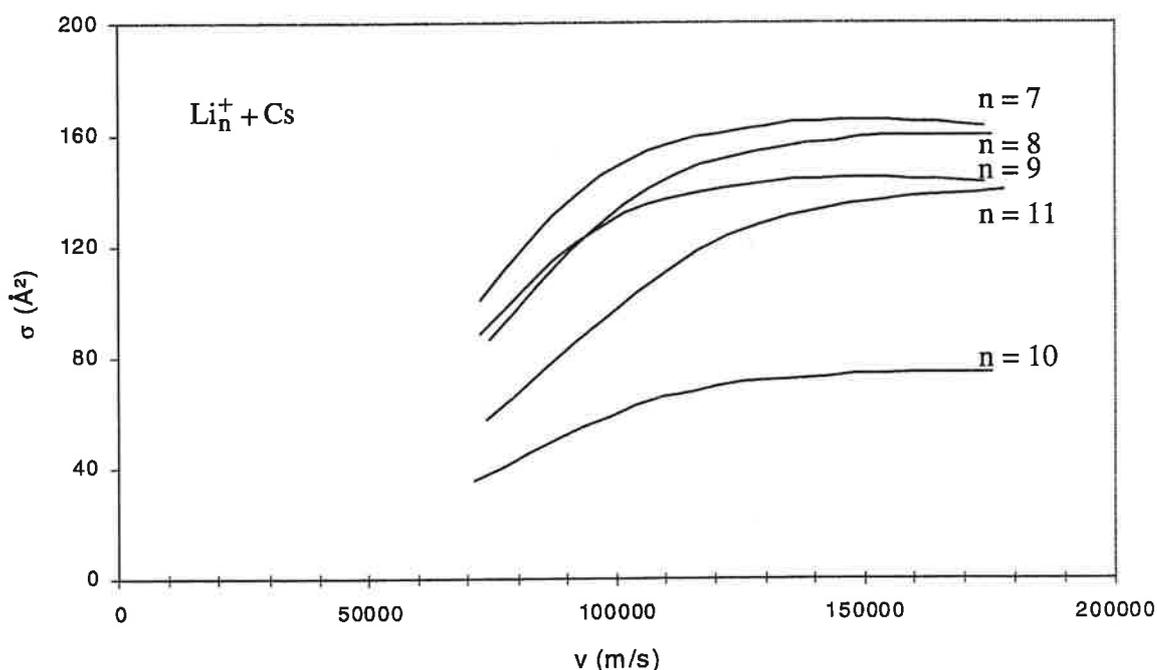


Figure III-27 : Profils des sections efficaces d'échange de charge pour les collisions  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$  ( $n = 7, 8, 9, 10$  et  $11$ ) avec un minimum pour le cas  $n = 10$  associé à des effets quantiques.

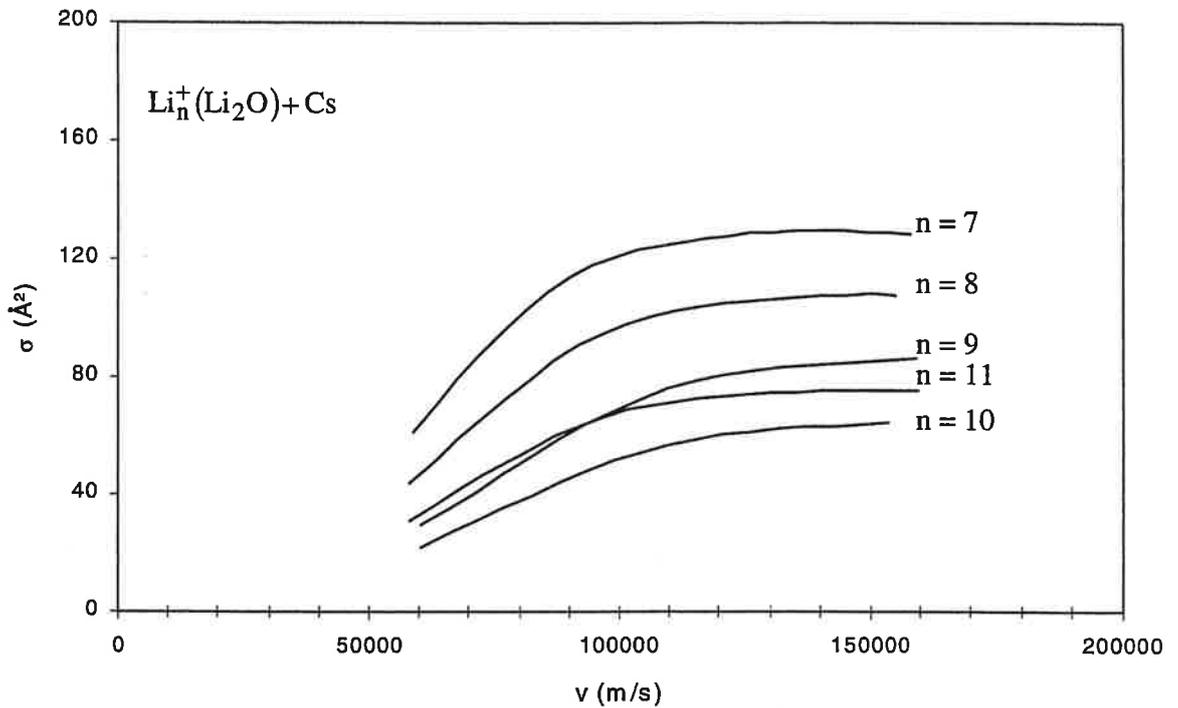
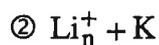
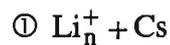


Figure III-28 : Profils des sections efficaces d'échange de charge pour les collisions  $\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O}) + \text{Cs}$  ( $n = 7, 8, 9, 10$  et  $11$ ) avec un minimum pour le cas  $n = 10$  associé à des effets quantique du cœur métallique.

### 3.1.5 Sections efficaces et choix de la cible

Le transfert d'une charge d'une cible B vers un agrégat métallique  $\text{A}_n^+$  dépend à la fois des propriétés du projectile, comme nous l'avons vu précédemment, mais aussi des propriétés de la cible. L'étude suivante consiste à évaluer la contribution des propriétés de la cible à la section efficace en comparant les sections efficaces d'échange de charge des systèmes collisionnels suivants :



La figure III-24 a révélé une différence notable sur les sections efficaces d'échange de charge entre les deux systèmes collisionnels, les  $\sigma_m$  pour la collision ① étant trois fois plus importants que ceux de la collision ②. Ce résultat a été attribué à un effet de  $\Delta E$ . Nous nous posons ici la question d'un effet de taille géométrique ou de structure électronique de la cible.

La première différence caractérisant le type de cible est la section efficace géométrique qui varie avec le rayon de l'atome cible. Si l'on définit la section efficace géométrique comme la section efficace d'une collision entre sphères dures, on peut alors l'écrire :

$$\sigma_{\text{geom}} = \pi \left( r_{A_n} n^{1/3} + r_B \right)^2$$

où  $r_{A_n} n^{1/3}$  et  $r_B$  correspondent respectivement au rayon de Wigner-Seitz de l'agrégat  $A_n^+$  et au rayon atomique de la cible B. Puisque le rayon  $r_B$  est plus petit pour l'atome de potassium (2.8 Å) que pour l'atome de césium (3.4 Å) [A63], la section efficace géométrique est donc plus faible pour les collisions entre agrégats de lithium et atome de potassium comme l'illustre la figure III-29. Cependant, le rapport des sections efficaces géométriques pour les deux collisions n'est pas suffisant pour expliquer quantitativement les différences observées. De plus, un effet lié à un modèle de sphère dure impliquerait que la section efficace croisse comme  $n^{2/3}$  à  $n$  élevé, ce qui est en contradiction avec nos observations.

Nous avons mis en cause, à propos de l'évolution des  $v_m$ , le confinement du nuage électronique du projectile. En terme de cible, il existe une différence entre l'atome K et l'atome Cs, susceptible de contribuer à l'efficacité de l'échange de charge. Il s'agit de l'extension des orbitales électroniques. Le transfert de charge est efficace lorsqu'il y a recouvrement des nuages électroniques des partenaires de collision. Ce recouvrement s'effectue à grande distance d'interaction dans le cas des collisions avec un atome de césium car les orbitales hydrogénoïdes sont plus étendues pour le césium que pour le potassium. En outre, la polarisabilité du césium (59.6 Å<sup>3</sup>) étant plus grande que celle du potassium (45.2 Å<sup>3</sup>), la collision avec un atome de césium entraîne une grande déformation du nuage électronique et par conséquent un meilleur recouvrement des orbitales. Cet effet, associé à l'effet éventuel de la géométrie, pourrait expliquer en partie la diminution de l'efficacité du transfert de charge lorsque l'on change la cible de césium par un atome de potassium.

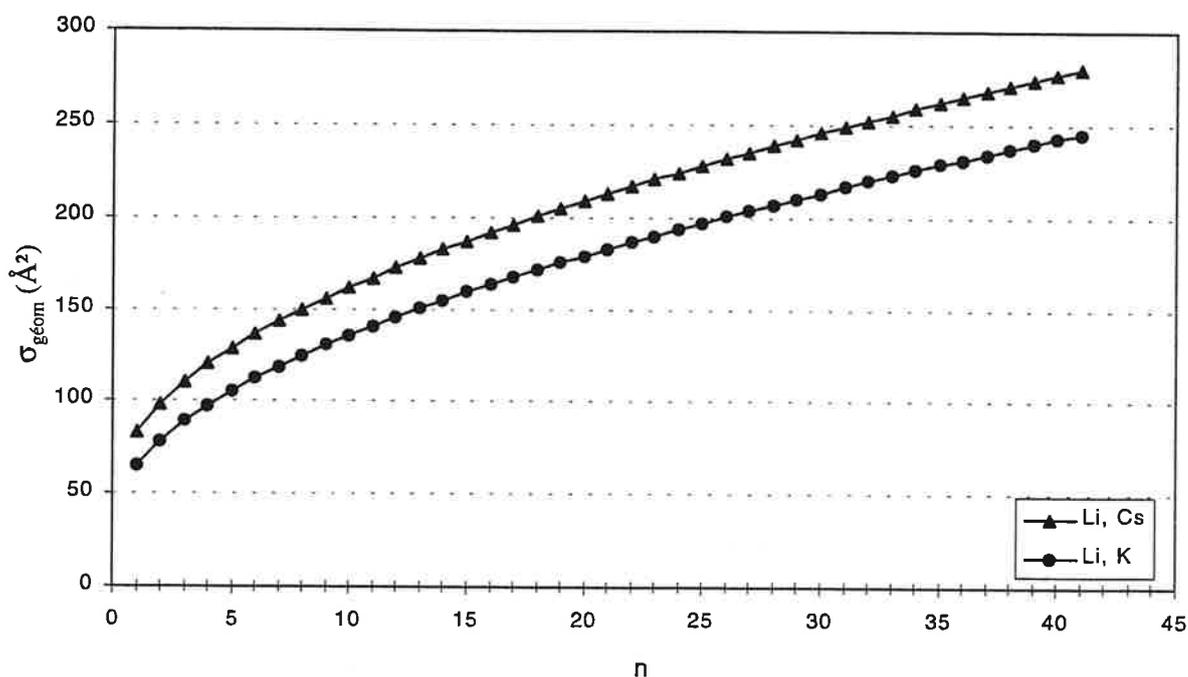


Figure III-29 : Sections efficaces géométriques basées sur le modèle des collisions sphères dures pour les collisions  $Li_n^+ + Cs$  et  $Li_n^+ + K$ .

### 3.1.6 Sections efficaces et prévisions théoriques

Si l'on compare les valeurs  $v_m$  et  $\sigma_m$  calculées à l'aide des modèles exposés précédemment aux valeurs déduites de l'ajustement des points expérimentaux, il apparaît des différences importantes pour les trois systèmes collisionnels. La section efficace maximum calculée avec le modèle Demkov-Olson croît avec la taille  $n$  de l'agrégat car elle ne dépend que de la distance d'interaction qui augmente avec la taille (cf. chapitre II-2). Or, la figure III-24 montre que ce même paramètre  $\sigma_m$  décroît avec  $n$ , plus ou moins lentement suivant l'élément étudié. En outre, nous n'observons pas les mêmes variations locales (effets de couches) entre résultats théoriques et expérimentaux pour la collision entre les agrégats de lithium et l'atome de césium et les alternances pair-impair (bien marquées pour les petites tailles) observées sur les  $\sigma_m$  calculés ne sont pas nettement visibles sur les profils expérimentaux. Le cas  $n = 10$  pour la collision  $Na_n^+ + Cs$  est particulièrement pathologique puisque les modèles prédisent une section efficace très importante alors qu'expérimentalement nous n'avons pu mesurer ce cas à cause de la faiblesse du signal correspondant. La mauvaise prédiction de la section

efficace absolue maximum pour cette collision vient probablement du fait que l'interaction est quasi-résonante, les modèles choisis décrivant mal ce type de collision ( $\Delta E = 0$ ).

Nous avons pu voir dans le chapitre précédent que les distances  $r_c$  calculées à l'aide des modèles théoriques (en tenant compte de la taille finie de l'agrégat) traduisaient une interaction efficace ayant lieu très près de la surface de l'agrégat. On peut supposer que les modèles décrivent mal le recouvrement des fonctions d'onde notamment à grande distance, perdant ainsi une partie de la contribution aux sections efficaces.

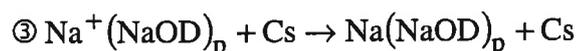
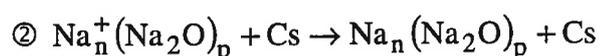
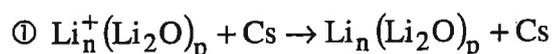
Ces différences entre les prévisions théoriques et les mesures ne sont pas surprenantes eu égard aux insuffisances des modèles déjà évoquées dans le chapitre III-2 : mauvaise connaissance des potentiels  $V(r)$ , notamment aux distances relativement faibles, terme de couplage  $H_{12}(r)$  mal connu, représentation d'un système complexe par un modèle à deux niveaux, etc...

Il existe une autre différence entre les résultats théoriques et expérimentaux résidant dans le fait que nous mesurons les sections efficaces d'échange de charge pour toutes les tailles comprises entre 1 et 41, alors que les modèles ne recouvrent pas nécessairement toutes les situations physiques (nécessité de l'existence d'un point de croisement  $r_x$ , ou d'une région d'interaction  $r_c + \delta r_c$ ). On note en particulier que l'évolution de la figure III-24 correspond à différentes situations vis à vis de  $\Delta E$  et que les états impliqués dans la collision en voie d'entrée ou de sortie ne sont pas obligatoirement les niveaux fondamentaux des agrégats mais les états excités de l'édifice, ce qui est le cas lorsque le potentiel d'ionisation du projectile est supérieur à celui de la cible. Il faut donc faire appel à des modèles beaucoup plus élaborés que les modèles à deux états comme les modèles traitant la collision d'un point de vue moléculaire [G96],[K99] où les nombreux états excités de l'agrégat sont pris en compte. Comme on l'a vu dans la discussion concernant le paramètre "a", les agrégats se comportent de manière spécifique, radicalement différente de celle des atomes et sans doute à  $n$  élevé avec déjà

certaines caractéristiques relatives aux solides correspondant. Les calculs doivent tenir compte de cette observation.

### 3.2 Sections efficaces d'échange de charge d'agrégats hétérogènes

La seconde partie de ce travail concerne les mesures des sections efficaces d'échange de charge d'agrégats hétérogènes. Le choix des oxydes et des hydroxydes d'alcalins réside dans le fait que l'on connaît bien le transfert de charge intra-agrégat entre la partie métallique et la partie isolante et par conséquent le nombre d'électrons délocalisés restants est parfaitement connu. En effet dans le cas des oxydes d'alcalins, le transfert de charge entre la partie métallique et le bloc isolant est de deux électrons  $s$  pour chaque atome d'oxygène ajouté alors que pour les hydroxydes d'alcalins, un seul électron  $s$  est transféré vers le bloc OH. Puisque nous avons vu dans le paragraphe précédent des effets quantiques liés aux électrons de conduction de l'agrégat dans les mesures des sections efficaces, on s'attend raisonnablement à ce que les sections efficaces des agrégats hétérogènes diminuent lorsque la taille du cœur isolant croît. Les mesures des sections efficaces d'échange de charge ont été effectuées pour les réactions suivantes :



Le principe des mesures des sections efficaces est identique à celui utilisé pour les agrégats alcalins purs. Comme pour les collisions agrégats homogènes - atome, nous avons utilisé la fonction universelle d'Olson pour ajuster les points expérimentaux et étudier ainsi l'évolution des paramètres réduits  $v_m$  et  $\sigma_m$  en fonction de la taille du cœur métallique  $n$  ou du cœur isolant  $p$ . Bien qu'il s'agisse d'agrégats hétérogènes, l'ajustement de la fonction d'Olson aux points expérimentaux est possible car les profils des sections efficaces en fonction de l'énergie de collision présentent les mêmes

caractéristiques d'une collision d'échange non résonante avec un  $\sigma_{\max}$  que dans le cas des agrégats purs.

### 3.2.1 Cas des oxydes d'alcalins

La figure III-30 illustre l'ajustement entre la fonction d'Olson et les points expérimentaux recueillis pour les systèmes collisionnels  $\text{Li}_5^+(\text{Li}_2\text{O})_3$  (figure III-30(a)),  $\text{Na}_5^+(\text{Na}_2\text{O})_3$  (figure III-30(b)).

Des mesures systématiques ont été effectuées pour différentes valeurs de  $n$  comprises entre 1 et une quinzaine d'atomes et pour différentes tailles de cœur isolant,  $p$  allant de 1 à 7 pour les oxydes de lithium et de 1 à 4 pour les oxydes de sodium. Les collisions concernant les hydroxydes de sodium n'impliquent que les structures stœchiométriques du type  $\text{Na}^+(\text{NaOD})_p$ . Toutes les valeurs de  $v_m$  et  $\sigma_m$  relatives à ces collisions sont regroupées dans les tableaux III-6 et III-7 à la fin de ce chapitre.

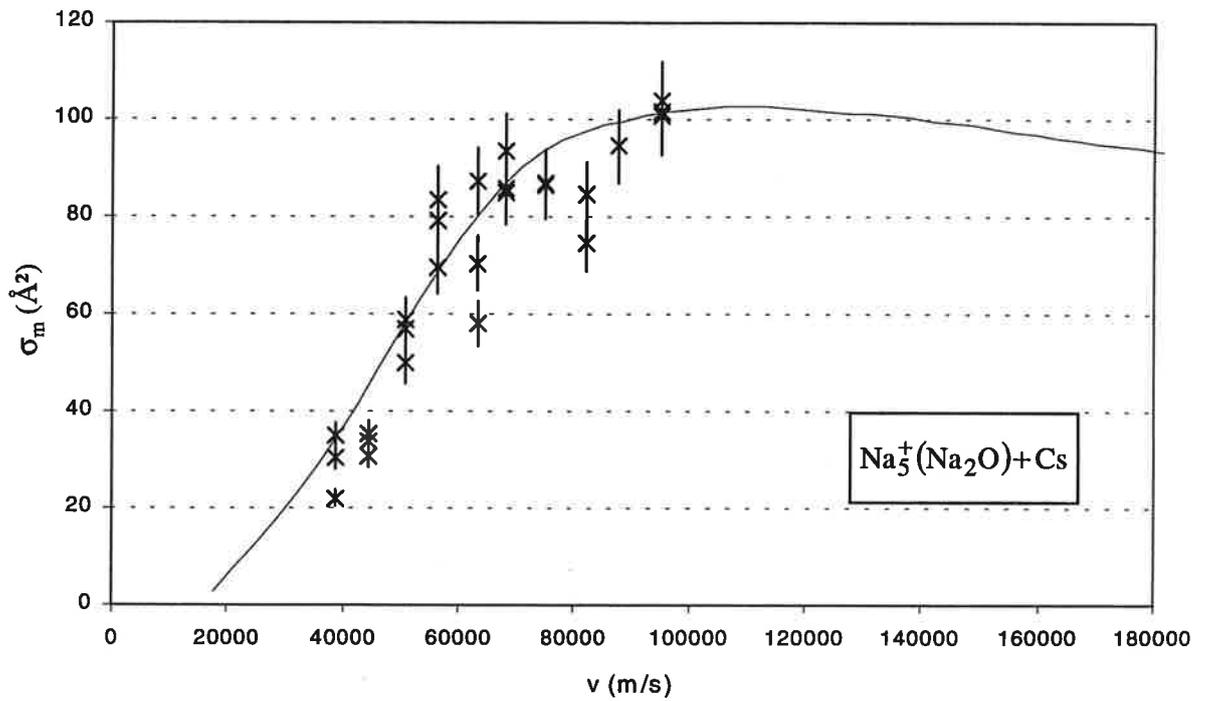
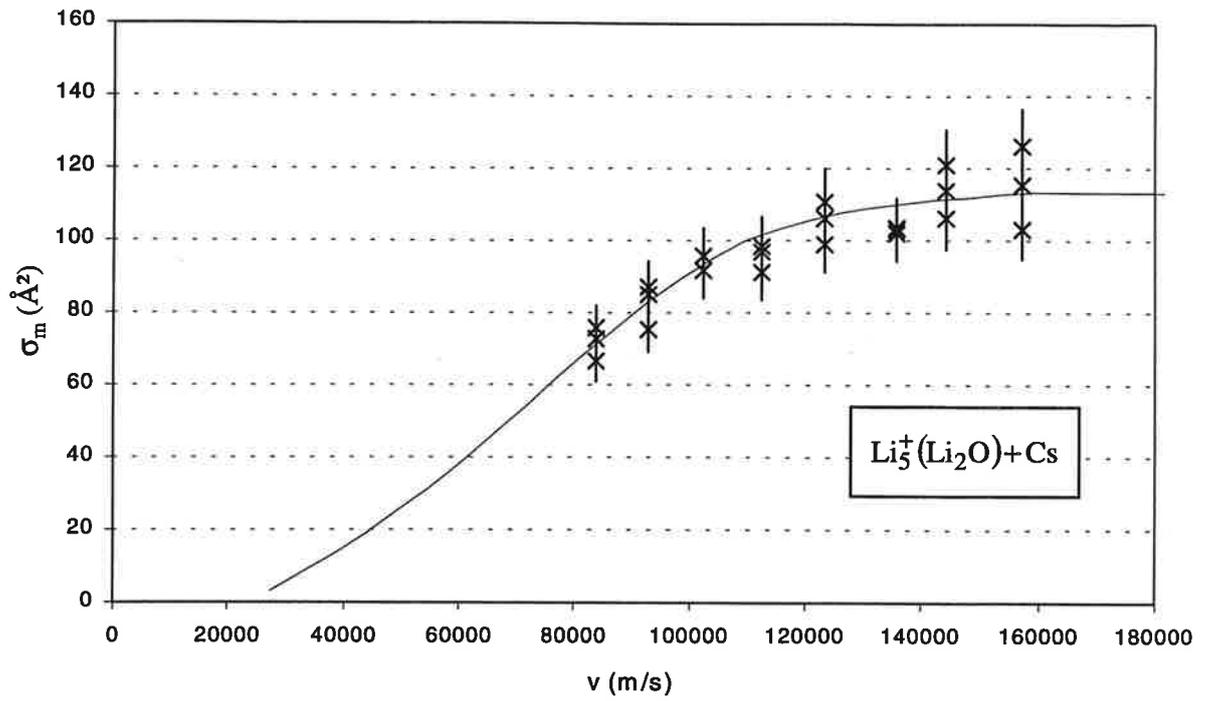


Figure III-30 : Section efficace expérimentale d'échange de charge pour les collisions  $\text{Li}_5^+(\text{Li}_2\text{O}) + \text{Cs}$  et  $\text{Na}_5^+(\text{Na}_2\text{O}) + \text{Cs}$ . La courbe en trait plein correspond à l'ajustement par la fonction universelle de Demkov-Olson.

Evolution avec p pour m fixé :  $X_m^+O_p$

La première manière de suivre le comportement des sections efficaces d'échange de charge dans le cas des agrégats hétérogènes est de les représenter en fonction du nombre d'atomes d'oxygène présents dans l'édifice et pour un nombre d'atomes constant m (où  $m = n+2p$ ). C'est la manière la mieux adaptée pour mettre en évidence la perte de la métallicité des agrégats métalliques lorsque l'on ajoute des atomes O à la structure. La figure III-31 illustre l'évolution de  $\sigma_m$  lorsque p varie de 0 jusqu'à 7 pour différentes valeurs de m dans le cas de la collision  $Li_m^+O_p + Cs$ . On retrouve sur la figure III-31, le cas des agrégats alcalins purs lorsque  $p = 0$  puis dès que l'on ajoute un atome d'oxygène la section efficace d'échange de charge diminue. En outre, certaines expériences menées par Martin et al. ont révélé que l'oxydation d'agrégats de césium abaisse les potentiels d'ionisation [LM88] pour atteindre un minimum dans le cas des oxydes stœchiométriques au delà duquel les potentiels d'ionisation augmentent à nouveau dans le cas des super-oxydes.

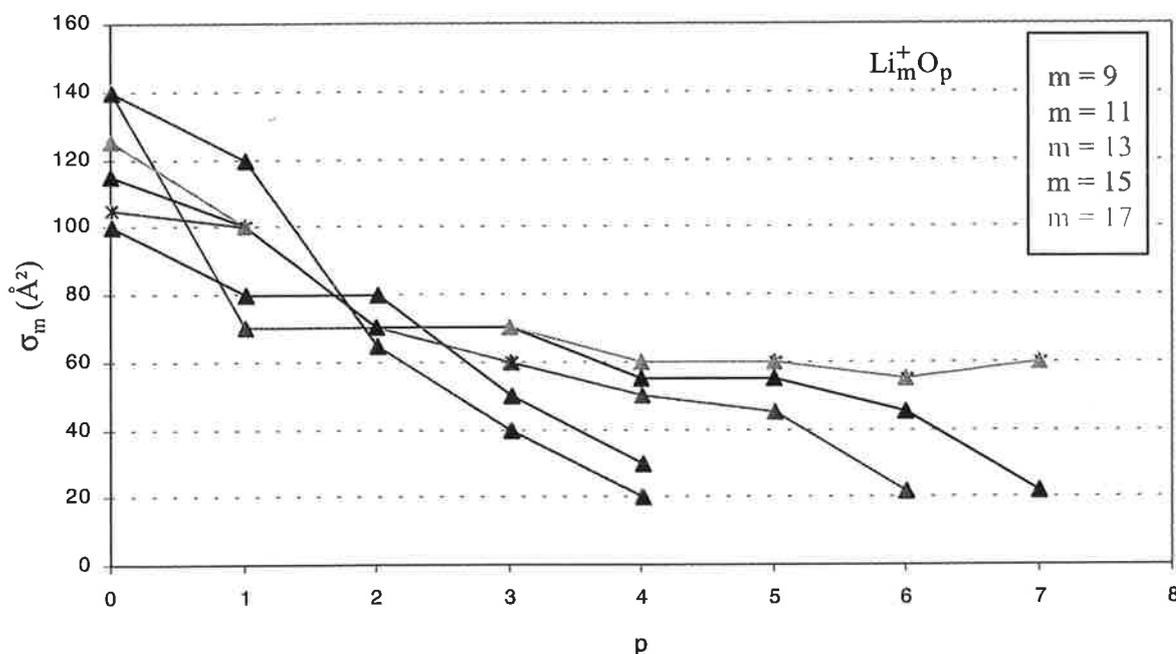


Figure III-31 : Sections efficaces réduites en fonctions du nombre d'atomes d'oxygène p pour les collisions  $Li_m^+O_p + Cs$ .

Dans les agrégats d'oxydes de la forme  $X_m^+O_p$  non stœchiométriques, les effets des atomes d'oxygène peuvent être décrits comme une barrière de potentiel au centre du puits de potentiel créée par l'agrégat  $X_m$ . Dans ce cas, les électrons de valence sont contraints de se mouvoir dans un petit volume comparé au volume de l'agrégat pur  $X_m$ . Le confinement des électrons est alors associé, d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, à une augmentation de leur moment, donc de leur énergie et par conséquent à une diminution du potentiel d'ionisation de l'agrégat. On ne dispose pas des mesures des potentiels d'ionisation des complexes  $X_nO_p$  sauf pour le cas  $p=1$  et  $X = Li$  [LTB97]. En établissant une loi d'échelle entre les cas du césium et du lithium, nous avons effectué une estimation, compatible avec les mesures de [LTB97], des potentiels d'ionisation des oxydes de lithium (figure III-32), qui diminuent lorsque le nombre d'oxygène augmente. Par ailleurs, nous avons vu que dans le cas des agrégats purs, l'évolution décroissante des sections efficaces d'échange de charge avec  $n$  est corrélée à l'évolution croissante du défaut d'énergie, la baisse des potentiels d'ionisation des agrégats diminue le couplage entre états final et initial (augmente le défaut d'énergie) réduisant l'efficacité du transfert de charge. De ce point de vue, il est donc compréhensible que les sections efficaces d'échange de charge des agrégats d'oxydes d'alcalins diminuent lorsque l'on augmente  $p$ , à nombre d'atomes alcalin  $m$  donné. Toutefois, même si l'on relie la tendance décroissante des sections efficaces à celle des potentiels d'ionisation, les variations locales de  $\sigma_m$  ne peuvent pas totalement être attribuées à celles du défaut d'énergie. Lorsque l'on compare certains résultats obtenus dans le cas des agrégats purs et oxydés, on observe des anomalies en contradiction avec l'idée qui relie section efficace réduite  $\sigma_m$  et défaut d'énergie. En effet, pour les tailles  $Li_{21}$  et  $Li_{14}(Li_2O)$  dont les potentiels d'ionisation sont différents (respectivement 3.1 eV et 2.85 eV), nous avons mesuré des sections efficaces réduites  $\sigma_m$  très proches (98 Å<sup>2</sup> et 100 Å<sup>2</sup>). De la même façon, lorsque l'on compare les  $\sigma_m$  pour des tailles d'agrégats dont les potentiels d'ionisation devraient être proches, typiquement  $Li_2(Li_2O)$  (3.47 eV) et  $Li_2(Li_2O)_2$  (3.52 eV), on remarque un désaccord franc entre les deux valeurs (respectivement 130 Å<sup>2</sup> et 70 Å<sup>2</sup>). Par conséquent, les variations locales

des sections efficaces  $\sigma_m$  même si elles contiennent une dépendance vis à vis du défaut d'énergie, reflètent aussi le caractère isolant de l'agrégat hétérogène.

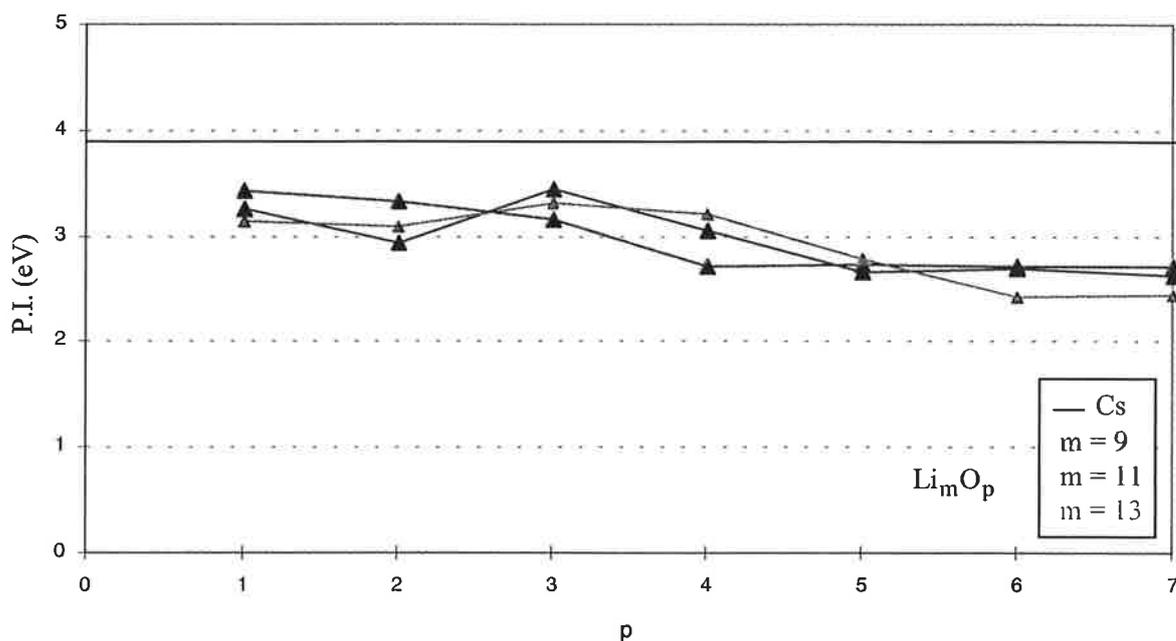


Figure III-32 : Potentiels d'ionisation des agrégats  $Li_m O_p$  déduits des potentiels d'ionisation des agrégats  $Cs_m O_p$  [LM88] par un facteur d'échelle.

Evolution avec p pour n fixé :  $X_n^+(X_2O)_p$

Le but de cette représentation est de mettre en évidence la ségrégation isolant-métal et de déterminer dans quelle mesure l'ajout d'un bloc isolant du type  $X_2O$  perturbe le caractère métallique des agrégats hétérogènes. La figure III-33 illustre l'évolution de la section efficace réduite maximum  $\sigma_m$  des agrégats  $Li_n^+(Li_2O)_p$  lorsque p varie de 0 jusqu'à 7 et pour différentes valeurs de n. On remarque que lorsque p augmente devant la taille du cœur métallique, l'efficacité du transfert de charge diminue significativement. Ce comportement de la section efficace avec p croissant a également été observé dans le cas des oxydes de sodium (figure III-34) mais de manière moins nette. En effet, le rôle du bloc isolant dans la perte d'efficacité du transfert de charge n'est pas obligatoirement franc dès que l'on ajoute un bloc  $Li_2O$  ou  $Na_2O$ . La comparaison des sections efficaces réduites  $\sigma_m$  pour les collisions  $Li_9^+(Li_2O)_p + Cs$  et  $Na_9^+(Na_2O)_p + Cs$  à

différentes valeurs de  $p$ , a permis de montrer que pour une taille de bloc isolant petit, la section efficace réduite  $\sigma_m$  diminuent moins rapidement dans le cas du sodium (figures III-33 et III-34). Cette différence peut être attribuée au fait que la partie métallique  $\text{Na}_9^+$  est moins perturbée par la présence des blocs  $\text{Na}_2\text{O}$  que dans le cas du lithium car les atomes de sodium sont plus gros.

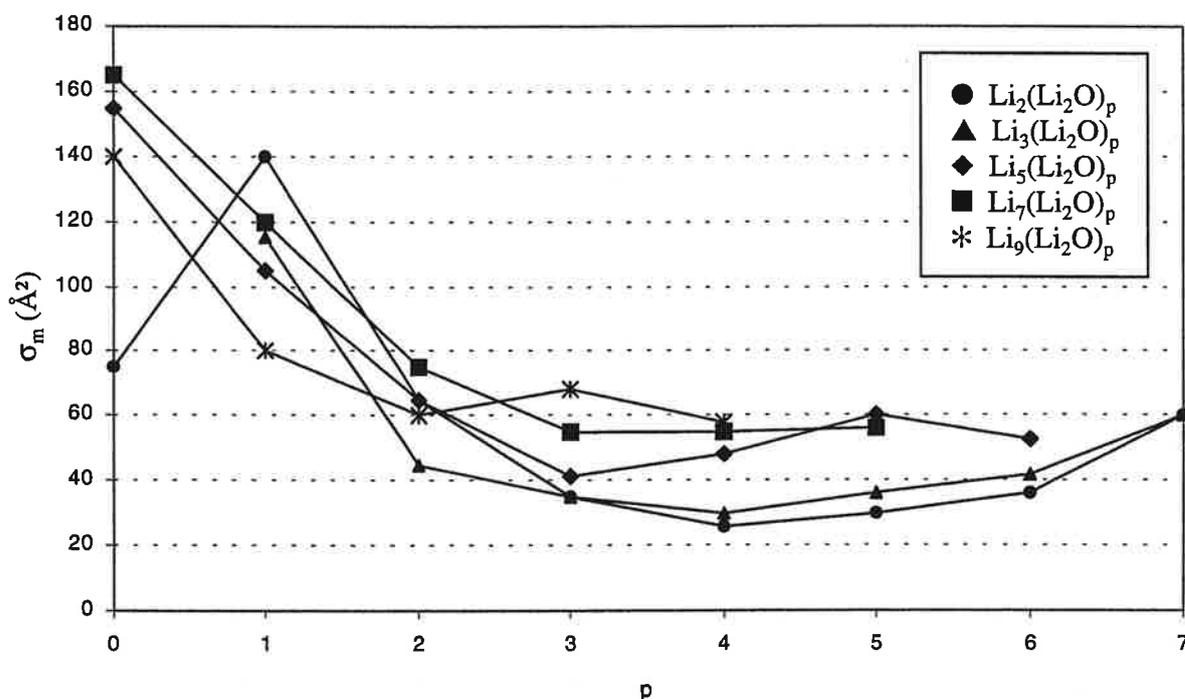


Figure III-33 : Evolution de la section efficace réduite avec la taille du bloc isolant pour les systèmes collisionnels :  $\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p + \text{Cs}$ .

En ce qui concerne la ségrégation isolant-métal, il a déjà été remarqué dans le chapitre III-3-1 que pour les collisions  $\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p + \text{Cs}$  avec un  $p$  assez petit ( $p = 1$  et  $2$ ), les effets de couche électroniques observés sont les mêmes que dans le cas des collisions  $\text{Li}_n^+ + \text{Cs}$ , suggérant l'existence d'un cœur métallique non perturbé par la présence des blocs isolants. Cette ségrégation est confirmée lorsque l'on étudie l'évolution de la section efficace réduite avec  $p$  pour la collision  $\text{Na}_9^+(\text{Na}_2\text{O})_p$  (figure III-34) et où l'on retrouve pour  $p = 1$  et  $2$  les mêmes propriétés que pour la collision  $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$ . Par conséquent, on peut penser que les électrons "voient" le même puit de potentiel avec le même type de symétrie que dans l'agrégats pur  $\text{Na}_9^+$ .

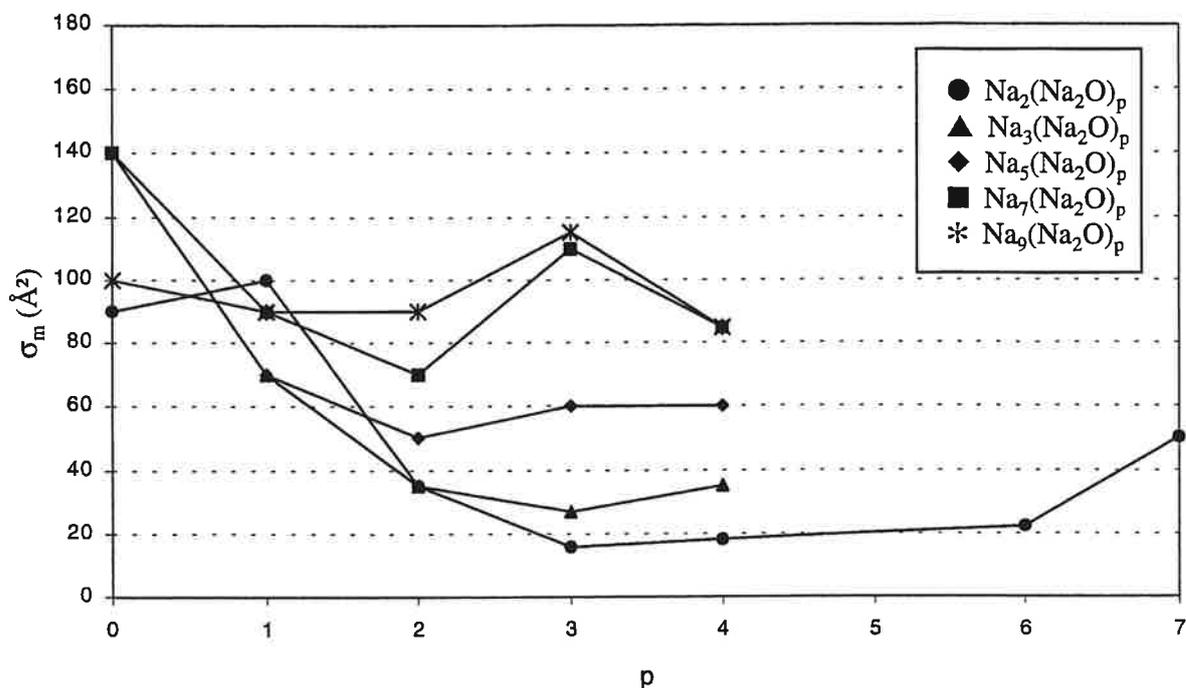


Figure III-34 : Evolution de la section efficace réduite avec la taille du bloc isolant pour les systèmes collisionnels :  $Na_n^+(Na_2O)_p + Cs$ .

Le cas  $n = 1$  correspond aux agrégats stœchiométriques obtenus dans le régime saturé c'est à dire en présence de quantité d'oxygène abondante dans le gaz de nucléation. Ces agrégats se caractérisent par une perte totale du cœur métallique puisqu'ils ne possèdent plus qu'un seul atome portant la charge de l'édifice. Cette perte de leur caractère métallique est mis en évidence par la mesure des sections efficaces d'échange de charge entre un agrégat stœchiométrique et un atome de césium. La figure III-35 représente l'évolution de  $\sigma_m$  lorsque  $p$  augmente pour les collisions  $Li^+(Li_2O)_p + Cs$  et  $Na^+(Na_2O)_p + Cs$ . Dans les deux cas, l'efficacité de transfert de l'électron diminue significativement atteignant une valeur constante et faible dès  $n = 2$ . On peut dire que le caractère isolant est total dès que deux blocs  $X_2O$  sont ajoutés à l'atome.

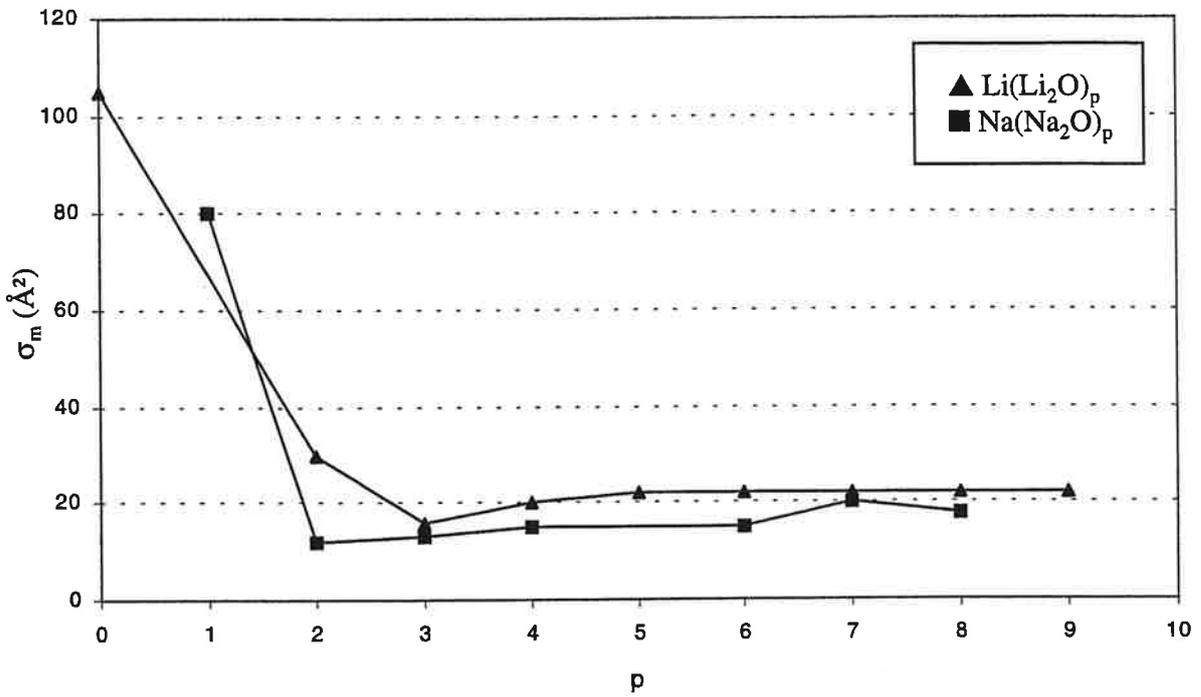


Figure III-35 : Sections efficaces réduites en fonction de  $p$  pour les systèmes collisionnels :  $\text{Li}^+(\text{Li}_2\text{O})_p + \text{Cs}$  et  $\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{O})_p + \text{Cs}$ .

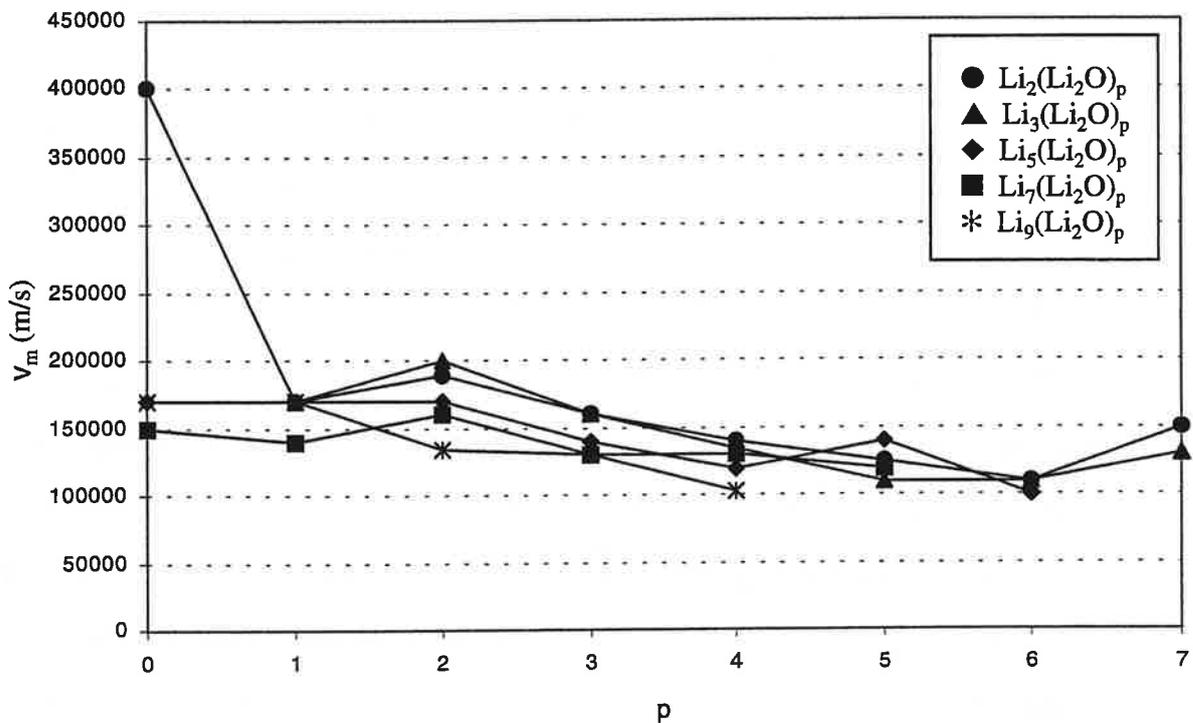


Figure III-36 : Vitesses au maximum en fonction de  $p$  pour les systèmes collisionnels :  $\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p + \text{Cs}$ .

En ce qui concerne les vitesses lorsque le transfert de charge est maximum  $v_m$ , la figure III-36 montre que ce paramètre tend à décroître au fur et à mesure que l'on augmente l'importance de la partie isolante de la même manière que dans le cas des agrégats alcalins purs.

Evolution avec  $n$  :  $X_n^+(X_2O)_p$

Une autre manière de suivre le comportement des sections efficaces dans le cas des agrégats hétérogènes est de la représenter en fonction de  $n$ , taille du cœur métallique, pour un nombre  $p$  fixé de bloc isolants. Ceci permet une bonne représentation du comportement métallique résiduel. Les résultats recueillis pour les collisions  $Li_n^+ + Cs$  dans le paragraphe précédent ont montré que pour des agrégats hétérogènes dont le bloc isolant est de faible importance par rapport au bloc métallique, les sections efficaces montrent des effets quantiques analogues à ceux des agrégats de lithium purs. On distingue en particulier un effet de couche électronique pour les  $Li_n^+(Li_2O)_p$  à  $n = 10$  jusqu'à  $p = 3$  avec un contraste décroissant lorsque  $p$  croît (figure III-37). Pour ces édifices, l'atome de césium semble ne pas "voir" la partie isolante présente dans l'agrégat. Ce qui nous intéresse ici, c'est d'étudier le comportement des sections efficaces d'agrégats hétérogènes dont le cœur isolant n'est pas trop petit, lorsque l'on augmente la taille du cœur métallique  $n$ . La figure III-37 représente aussi l'évolution des sections efficaces réduites maximum avec  $n$  pour les collisions  $Na_n^+(Na_2O)_p$  lorsque  $p$  est fixé. On y retrouve la décroissance des sections efficaces  $\sigma_m$  lorsque  $p$  augmente. On observe une croissance des sections efficaces lorsque  $n$  augmente par rapport à la partie isolante suggérant que l'agrégat retrouve son caractère métallique et donc sa propension à échanger un électron avec la cible. En outre pour une taille de la partie isolante faible, dans notre cas  $p = 1$ , on remarque que lorsque la taille du cœur métallique augmente, l'agrégat hétérogène se comporte comme un agrégat métallique. En effet pour les tailles  $Na_{21}(Na_2O)$ ,  $Li_{20}(Li_2O)$  et  $Li_{21}(Li_2O)$ , on retrouve les mêmes sections efficaces d'échange de charge que pour les agrégats métalliques purs à  $n$

= 20 et 21 atomes (figure III-37), la partie métallique occultant complètement la présence d'un bloc isolant.

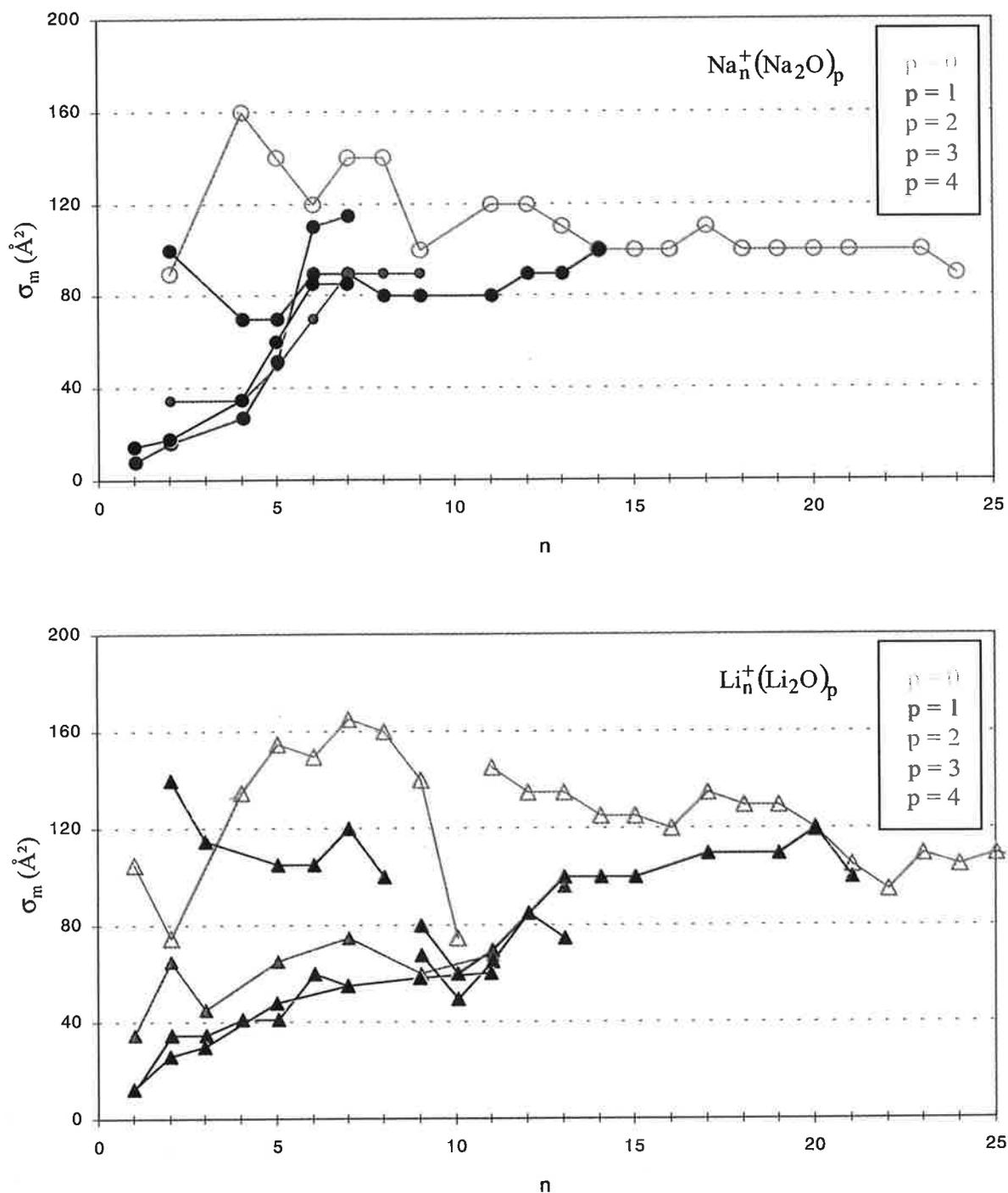


Figure III-37 : Sections efficaces réduites en fonction de la taille du cœur métallique  $n$  pour les collisions :  $\text{Na}_n^+(\text{Na}_2\text{O})_p + \text{Cs}$  et  $\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p + \text{Cs}$ .

Ce résultat peut être interprété en terme des structures géométriques. En effet, des calculs de structures menées sur les oxydes de lithium à nombre de blocs isolants différents par Noguera et al. [FN97], [FN98] ont montré que pour des oxydes de lithium avec deux blocs  $\text{Li}_2\text{O}$ , une ségrégation métal/isolant apparaît. Les calculs de géométries ont révélé que les atomes d'oxygène se trouvent enfermés dans une cage constituée d'atomes de lithium, où certains des atomes de lithium ne sont impliqués que dans des liaisons Li-Li. On peut donc supposer que lorsque le nombre d'atomes de lithium est important, ils forment une cage où les atomes "extérieurs" ne sont pris que dans des liaisons Li-Li formant ainsi le cœur ionique et annihilant tout effet de la part des atomes d'oxygène. Des calculs similaires ont été menés sur les petits oxydes d'alcalins  $\text{Li}_n\text{O}$  et  $\text{Na}_n\text{O}$  par Koutecký et al. [BKP97]. Pour toutes ces structures, l'atome d'oxygène est situé au centre. Il est alors facile d'imaginer que lorsque l'agrégat croît en nombre d'atome de lithium, les limites spatiales exigent que les atomes de lithium ou de sodium forment uniquement des liaisons Li-Li ou Na-Na constituant ainsi une "coquille" autour de l'atome d'oxygène.

### 3.2.2 Cas des hydroxydes de sodium

Ce comportement des sections efficaces pour le cas des agrégats d'oxydes d'alcalins stœchiométriques n'a pu être retrouvé lors de l'étude des hydroxydes de sodium de la forme  $\text{Na}^+(\text{NaOD})_p$ . La figure III- 38 illustre l'évolution de la section efficace réduite pour les collisions  $\text{Na}^+(\text{NaOD})_p + \text{Cs}$ . Contrairement aux oxydes de sodium, la section efficace d'échange de charge augmente lorsque la taille du cœur isolant croît.

Tout comme pour les oxydes, on ne dispose pas des potentiels d'ionisation. Une comparaison est possible avec les agrégats d'alcalins hétérogènes à liaison ionique, les  $\text{Na}_q\text{F}_{q-1}$  soit  $\text{Na}(\text{NaF})_{q-1}$ , étudiés en particulier par le groupe de P. Labastie à Toulouse [PLL96]. La spectroscopie d'absorption leur a permis d'en mesurer les potentiels d'ionisation. Les valeurs trouvées à  $q$  donné sont inférieures à celles des agrégats purs de sodium à même valeur de  $q$ . L'abaissement est de l'ordre de 0.6 à 0.7

eV. Si la variation va dans le même sens pour les agrégats  $\text{Na}(\text{NaOD})_p$ , ceci augmente d'autant  $\Delta E$ , en contradiction avec les observations. L'autre contradiction, confirmant que la variation de  $\sigma_m$  ne peut être attribuée à une variation de  $\Delta E$  se trouve dans l'observation des alternances pair-impair. Une influence de  $\Delta E$  suppose un maximum du potentiel d'ionisation correspondant (à un minimum de  $\Delta E$ ), c'est à dire un maximum des potentiels d'ionisation pour  $q$  pair dans l'écriture  $\text{Na}(\text{NaF})_{q-1}$ . Labastie et al. ont trouvé un comportement inverse dans la plupart des cas pour la région de taille qui nous intéresse. On peut alors se poser la question du rôle de la géométrie du système dans la contribution à la section efficace. Un accroissement moyen et régulier de  $\sigma_m$  avec  $n$ , pourrait suggérer de le relier à un accroissement de la section efficace géométrique. Une croissance cubique linéaire génèrerait effectivement une section efficace géométrique croissant linéairement avec  $p$ . Bien que Labastie et al. suggèrent plutôt une croissance avec un arrangement plus compact de la structure cubique des fluorure de sodium, on peut raisonnablement penser que la présence des atomes de deutérium présents dans les hydroxydes de sodium, imposent des limites spatiales et empêche un empilement compact des blocs NaOD.

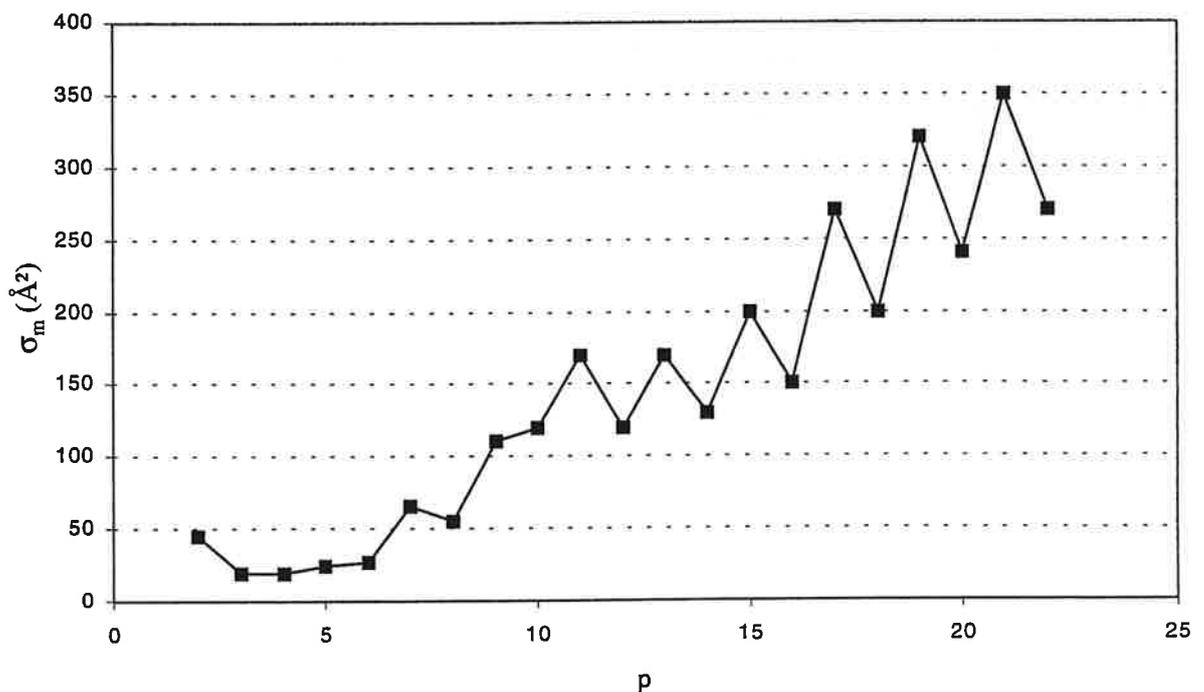


Figure III-38 : Evolution de la section efficace réduite avec  $p$  pour les collisions  $\text{Na}^+(\text{NaOD})_p$ .

### 3.3 Conclusion

L'ensemble des mesures de sections efficaces absolues d'échange de charge tendent à montrer qu'il s'agit d'une bonne méthode pour sonder la métallicité des agrégats. En effet, les études menées sur les collisions impliquant des agrégats d'alcalins oxydés ont permis de mettre en évidence la perte du caractère métallique lorsque la taille du cœur isolant devient importante par rapport au cœur homogène. Cependant les résultats seraient plus quantitatifs si l'on avait une meilleure connaissance de ces édifices hétérogènes du point de vue de la structure géométrique et électronique (en particulier les potentiels d'ionisation et les polarisabilités).

En outre, l'observation d'effets quantiques (effets de couche) dans les agrégats d'oxydes de lithium du type  $\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p$  analogues à ceux des agrégats purs, nous a permis de mieux distinguer la ségrégation isolant-métal présente dans les édifices hétérogènes. La comparaison entre le cas des agrégats purs et le cas des oxydes et des hydroxydes nous a permis d'observer une sensibilité non négligeable au type de liaison.

Enfin, le comportement pathologique des hydroxydes de sodium nous a montré que l'on peut éventuellement atteindre des effets géométriques mais que cela reste difficile et nécessite une plus importante investigation.

$$\sigma_m(\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p + \text{Cs}) (\text{\AA}^2)$$

n	p=0	p=1	p=2	p=3	p=4	p=5	p=6	p=7
1	97		30	16	20	22	22	22
2	69	139	69	46	30	42	42	60
3		116	51	42	30	46	46	60
4	125			51	51	56	56	
5	144	106	65	51	51	56	56	
6	139	106		69	65	60		
7	153	120	79	60	56	60		
8	148	102				79		
9	130	79	69	69	60	69		
10	69	60		60				
11	134	69	69	69	60			
12	125			83				
13	125	102						
14	116	102						
15	116	102						

$$v_m(\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p + \text{Cs}) (\text{m/s})$$

n	p=0	p=1	p=2	p=3	p=4	p=5	p=6	p=7
1	300000		200000	200000	170000	170000	170000	170000
2	400000	170000	200000	200000	150000	170000	130000	130000
3		170000	200000	170000	130000	140000	120000	120000
4	220000			150000	130000	130000	110000	110000
5	170000	170000	170000	150000	130000	130000	110000	110000
6	160000	170000		150000	130000	120000		
7	150000	140000	150000	130000	130000	120000		
8	165000	150000				110000		
9	190000	170000	150000	130000	110000	110000		
10	170000	170000		130000				
11	150000	150000	140000	120000	110000			
12	100000			130000				
13	100000	120000						
14	110000	120000						
15	100000	100000						

Tableau III-6 : Sections efficaces réduites maximum  $s_m$  et vitesses maximum mesurées pour les collisions  $\text{Li}_n^+(\text{Li}_2\text{O})_p + \text{Cs}$  pour différentes valeurs de  $n$  et  $p$ .

$$\sigma_m \left( \text{Na}_n^+ (\text{Na}_2\text{O})_p + \text{Cs} \right) (\text{\AA}^2)$$

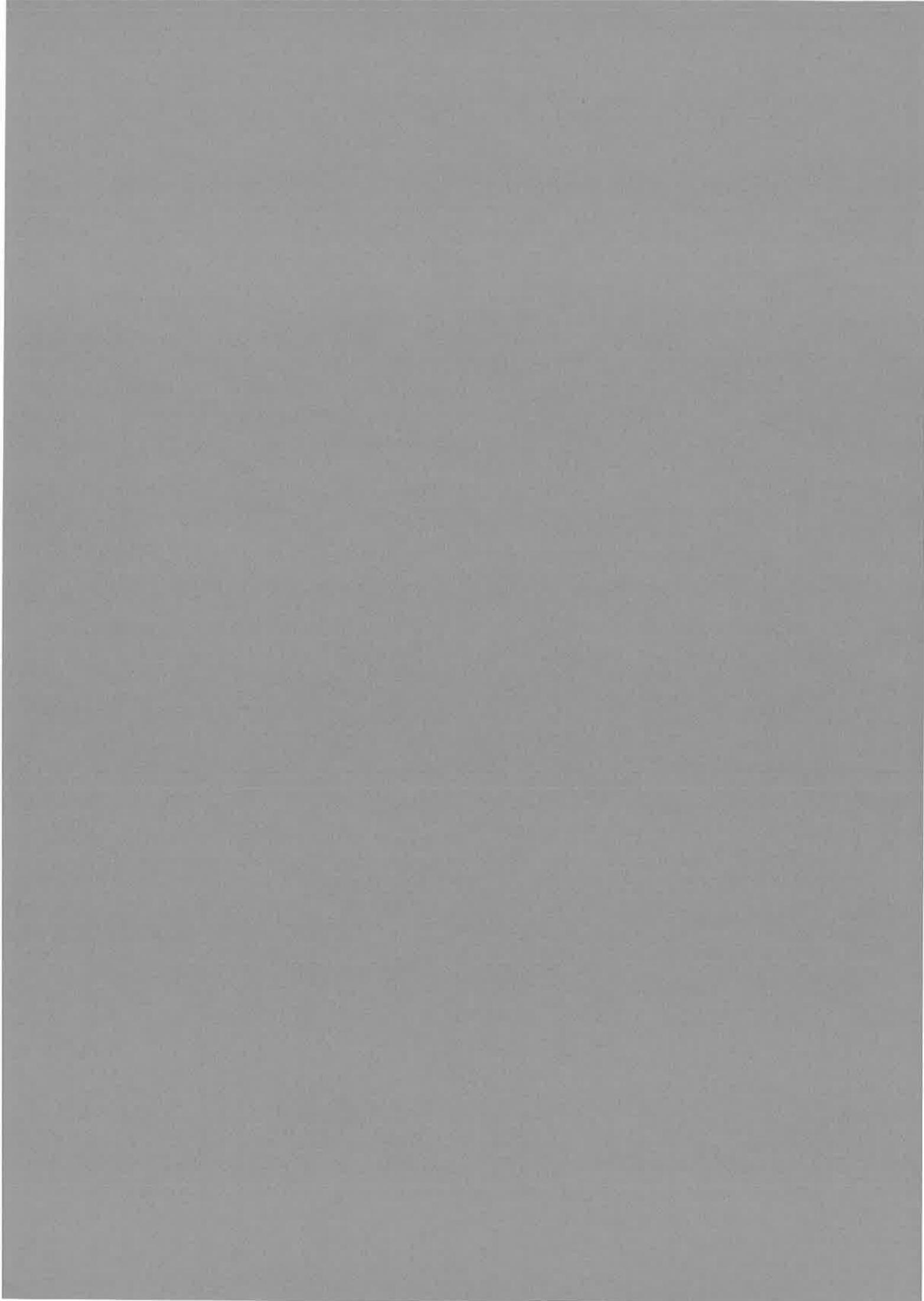
n	p=0	p=1	p=2	p=3	p=4	p=5	p=6	p=7	p=8
1		79	12	12	15		15	20	19
2	93	93	30		15		22	50	
3		65	35	25	23				
4	157								
5	139	83	60	23	35		30		
6	120								
7	139	102	83						
8	139								
9	102	93	102						
10									
11	120	79	83						
12	120								
13	111								
14	102								
15	102								

$$v_m \left( \text{Na}_n^+ (\text{Na}_2\text{O})_p + \text{Cs} \right) (\text{m/s})$$

n	p=0	p=1	p=2	p=3	p=4	p=5	p=6	p=7	p=8
1		160000	140000	140000	140000		130000	100000	120000
2	200000	110000	110000		120000		90000	100000	
3		120000	110000	110000	120000				
4	150000								
5	150000	110000	100000	110000	120000		100000		
6	140000								
7	100000	90000	100000						
8	100000								
9	100000	90000	80000						
10									
11	80000	90000							
12	80000								
13	80000								
14	75000								
15	75000								

Tableau III-7 : Sections efficaces réduites maximum  $s_m$  et vitesses maximum mesurées pour les collisions  $\text{Na}_n^+(\text{Na}_2\text{O})_p + \text{Cs}$  pour différentes valeurs de  $n$  et  $p$ .

# Conclusion



# Conclusion

Les thèmes développés dans ce mémoire recouvrent deux aspects très différents du transfert d'électron impliquant des agrégats.

La nucléation réactive met en jeu le transfert électronique au sein même de l'édifice, lorsque deux phases de nature différente coexistent. Vis à vis de ce processus, la comparaison du comportement de la vapeur d'argent à celui de la vapeur de sodium, a permis de mettre en évidence un effet de la structure électronique et d'une façon générale reflète le rôle de la liaison électronique pour la réactivité, tout comme dans les atomes. Ce processus de nucléation réactive a de plus permis de construire des espèces hydroxydées contenant des atomes d'hydrogènes en excès. La compréhension de la stabilité de ces édifices a suscité des développements théoriques suggérant les géométries les plus stables. La comparaison avec le comportement d'une surface d'argent vis à vis des mêmes interactions a mis en lumière la spécificité des agrégats en terme d'effet de taille, de site d'adsorption et de pureté.

Cette richesse de la physique des agrégats hétérogènes, notamment dans le domaine de la réactivité, justifie des développements théoriques et expérimentaux conjoints. En effet, malgré les difficultés pour mettre au point des méthodes de calculs précises et fiables pour des systèmes aussi complexes (nombre d'électrons impliqués, isomères, effets de température, effets dynamiques, etc...), des développements théoriques apparaissent indispensables pour interpréter les expériences sans risque d'erreur. De ce point de vue également les exigences sont grandes : des spectres de masse à très haute résolution apparaissent plus qu'utiles, de même qu'une photoionisation non destructive ou pour le moins bien contrôlée et plus encore, la manipulation d'espèces sélectionnées en taille avant toute interaction. L'utilisation d'un piège électrostatique adapté aux caractéristiques des paquets d'ions (ionisation pulsée et accélération) et contenant le gaz réactif serait un outil de choix.

Le transfert de charge collisionnel, met en jeu l'interaction de deux espèces pendant un temps très bref (domaine des femtosecondes). Nous avons étudié des systèmes *a priori* simples, impliquant dans un premier temps des agrégats d'atomes alcalins et des cibles atomiques alcalines, puis dans un deuxième temps des agrégats hétérogènes, oxydes et hydroxydes d'alcalins, générés par nucléation réactive. Avec les agrégats homogènes, les caractéristiques générales des sections efficaces réduites d'échange de charge montrent le comportement spécifique des agrégats, intermédiaire entre les systèmes atomiques et la capture électronique lors de collisions atome-surface. L'incapacité des modèles à deux niveaux, développés pour les collisions atomiques, à reproduire complètement les résultats expérimentaux en est aussi une illustration.

La comparaison homogène-hétérogène montre que l'évolution de  $\sigma_m$  est sensible à la "métallicité" de l'édifice. L'échange de charge constitue une sonde de la structure électronique et bien qu'indirecte, elle est suffisamment sensible pour discriminer les effets d'une liaison covalente ou ionique. A l'extrême elle devrait être susceptible de donner quelques informations sur la structure géométrique et la ségrégation isolant-métal. Enfin d'une façon générale l'étude de ces systèmes présente aussi un intérêt certain sur le plan collisionnel, domaine encore relativement peu exploré lorsqu'il met en jeu des agrégats.

A partir de ce premier travail, de nombreuses extensions sont possibles. Certaines sont déjà en cours dans le groupe 'agrégats' du LAC, d'autres rejoignent les préoccupations d'autres équipes :

- L'étude d'agrégats à deux électrons de valence, comme les alcalino-terreux qui sont isolants à petites tailles et métalliques à tailles élevées comme l'ont montré les expériences menées au LAC sur les oscillations "plasmons" des agrégats de strontium [K97].
- L'étude de systèmes impliquant des espèces multichargées pour lesquelles la répulsion de Coulomb joue un rôle important. Des sections efficaces très élevées ont été mesurées et reflètent cet effet.

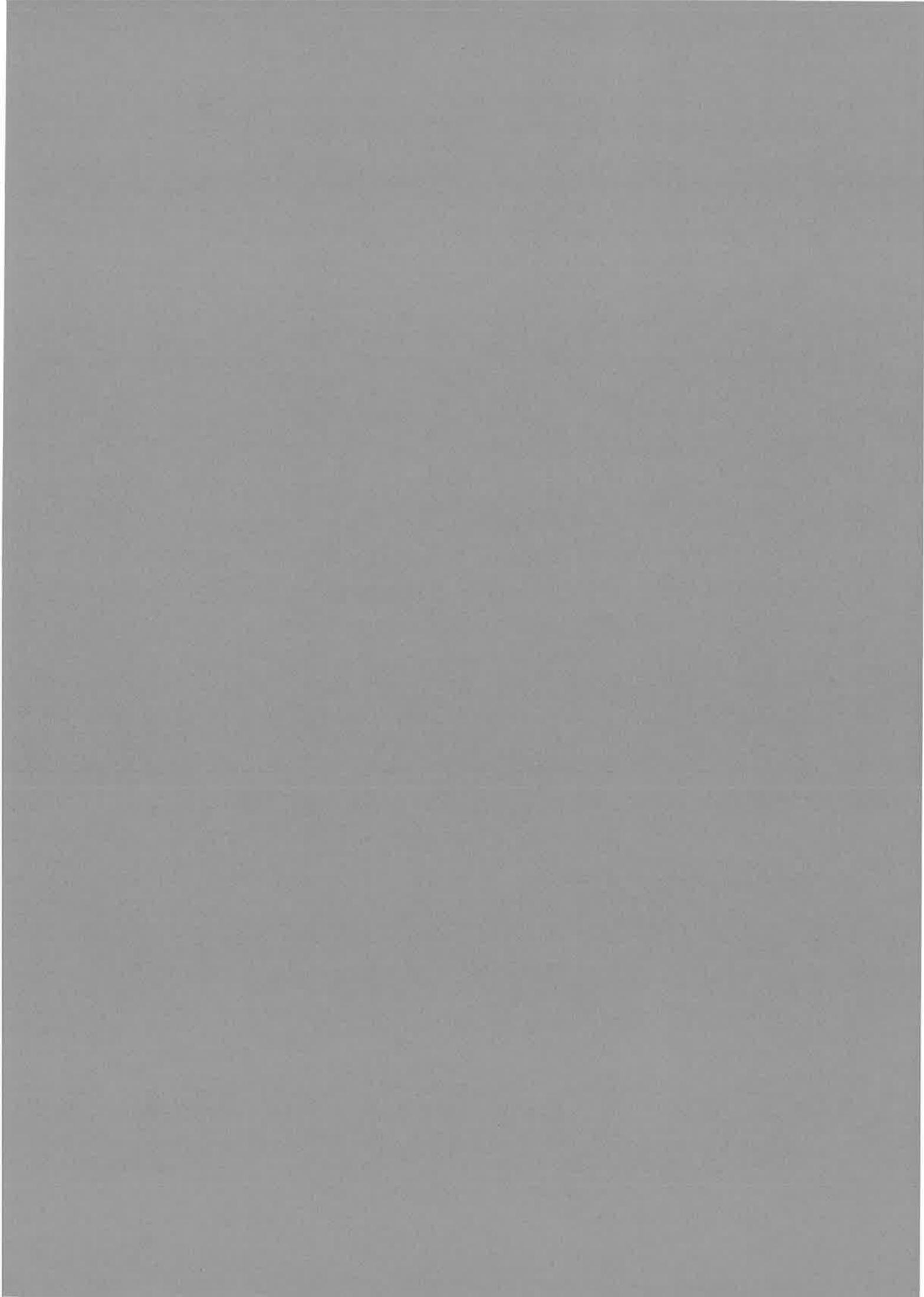
- L'analyse des transferts d'énergie durant l'interaction, visible par le biais d'une fragmentation de l'agrégat.

Du point de vue théorique, presque tout reste à faire. L'échec des modèles atomiques, indique la nécessité de tenir compte de la densité de niveaux élevée des agrégats et d'adopter un point de vue plus proche de celui de l'interaction avec une surface.

Tous ces travaux ont fait l'objet de diverses publications parues et à paraître : [BCL99], [BCL99b] et [BCC00]



# Références



- [A63] C.W. Allen : *Astrophysical Quantities*, University of London, The Athlone Press (1963)
- [A81] A.B. Anderson : *Surf. Sci.* **105**, 159 (1981)
- [AHC92] G. Alamedin, J. Hunter, D. Cameron, M. Kappes : *Chem. Phys. Lett.* **192**, 122 (1992)
- [AKM88] M. Abshagen, J. Kowalski, M. Meyberg, G. zu Putlitz, F. Träger, J. Well : *Europhys. Lett.* **5**, 13 (1988)
- [AKM90] M. Abshagen, J. Kowalski, M. Meyberg, G. zu Putlitz, J. Slaby, F. Träger : *Chem. Phys. Lett.* **174**, 455 (1990)
- [AKP85] M. Arnold, J. Kowalski, G. zu Putlitz, T. Stchlin, F. Träger : *Z. Phys. A* **322**, 179 (1985)
- [ALC96] J.L.A. Alves, H.W. Leite Alves, C.M.C. de Castillo : *Mat. Sci. Eng. B* **37**, 139 (1996)
- [B60] D.R. Bates : *Proc. Roy. Soc. A* **257**, 22 (1960)
- [B93] M. Brack : *Rev. of Mod. Phys.* **65**, 677 (1993)
- [B98] M. Bertolus, Thèse, C.E.A. (1998)
- [B99] E. Benichou : Thèse, Lyon (1999)
- [BAG99] E. Benichou, R. Antoine, C. Guet : *Phys. Rev. A* **59**, R1 (1999)
- [BBD99] M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, J.A. Fayeton, Y.J. Picard : *J. Chem. Phys.* **110**, 10758 (1999)
- [BBM00] M. Bertolus, V. Brenner, Ph. Millié : *Eur. Phys. J. D, à paraître*
- [BBM80] M. Bowker, M.A. Barteau, R.J. Madix : *Surf. Sci.* **92**, 528 (1980)
- [BCC00] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, B. Concina, J. Leygnier, I. Tignères : *Eur. Phys. J. D, à soumettre*
- [BCC90] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier : *Z. Phys. D* **17**, 61 (1990)
- [BCC92] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier, J. Ph. Roux, A. Sarfati : *J. Phys. II France* **2**, 971 (1992)
- [BCC93] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier : *Z. Phys. D* **28**, 67 (1993)
- [BCC94] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J. Leygnier : *J. Chem. Phys.* **101**, 6992 (1994)
- [BCF93] V. Bonačić-Koutecký, L. Cespiva, P. Fantucci, J. Koutecký : *J. Chem. Phys.* **98**, 7981 (1993)
- [BCF97] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, M. de Frutos, P. Garnier : *Z. Phys. D* **42**, 303 (1997)
- [BCL89] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, J. Weiner : *J. Chem. Phys.* **90**, 1492 (1989)
- [BCL99] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, I. Tignères : *Chem. Phys. Lett.* **303**, 304 (1999)
- [BCL99b] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, I. Tignères : *Eur. Phys. J. D* **9**, 421 (1999)
- [BJS64] D.R. Bates, H.C. Johnston, I. Stewart : *Proc. Roy. Soc* **84**, 517 (1964)

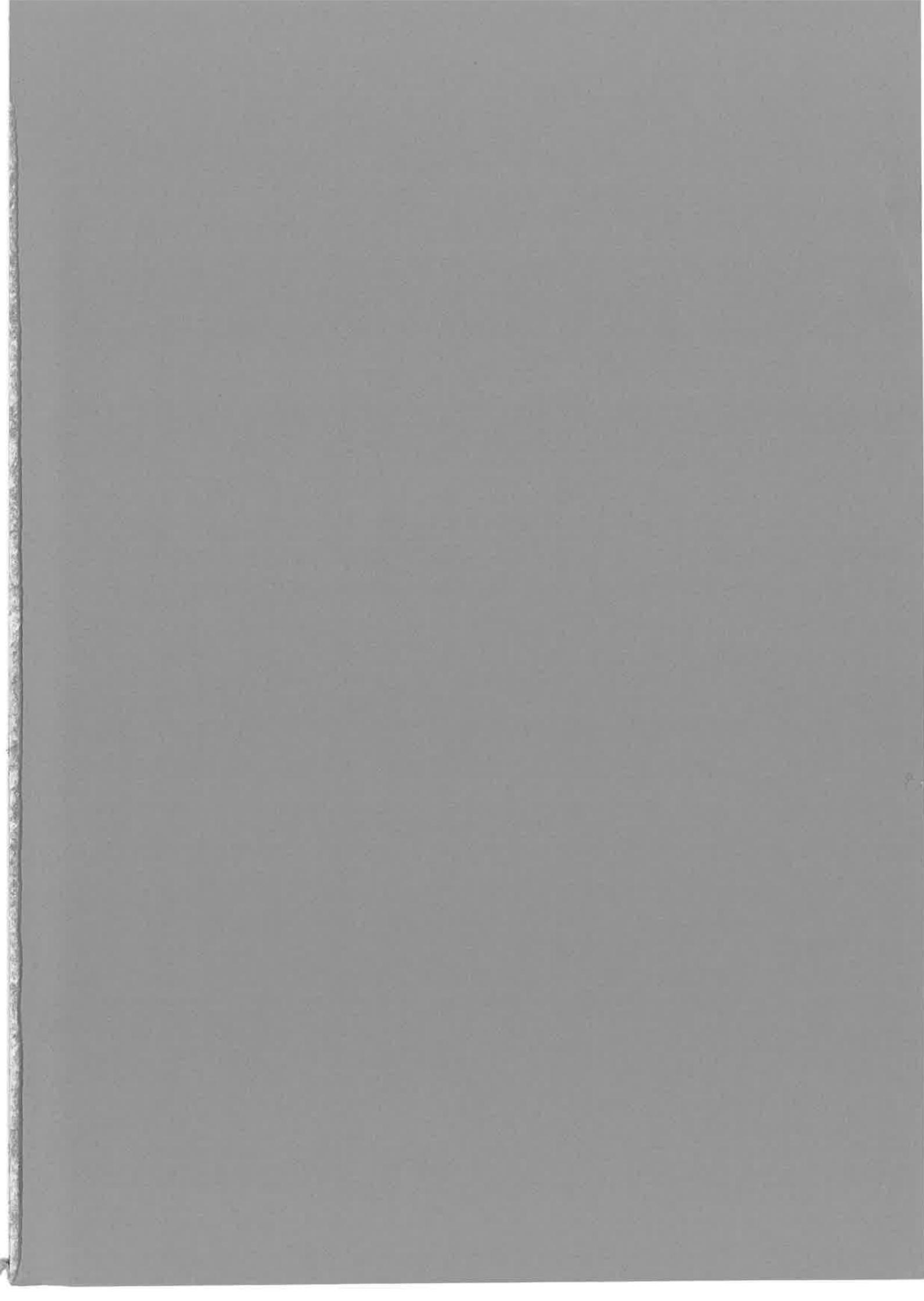
- [BKP97] V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, R. Pou-Américo, M. Hartmann : Z. Phys. D **40**, 445 (1997)
- [BLA98] V. Boutou, M.A. Lebeault, A.R. Allouche, C. Bordas, F. Pauling, J. Viallon, J. Chevalerey : Phys. Rev. Lett. **80**, 2817 (1998)
- [BLM88] T. Bergmann, H. Limberger, T.P. Martin : Rev. Lett. **60**, 1767 (1988)
- [BMC95] J.-Y. Bigot, J.-C. Merle, O. Cregut, A. Daunois : Phys. Rev. Lett. **75**, 4702 (1995)
- [BMS87] K. Bange, T.E. Madey, J.K. Sass, E.M. Stuve : Surf. Sci. **183**, 334 (1987)
- [C91] F. Carlier : Thèse, Orsay (1991)
- [CP85] R. Car, M. Parrinello : *Simple Molecular systems at Very High Density*, éditeurs A. Polian, P. Loubeyre, N. Boccara, Plenum Press, New York (1988)
- [CRC74] D.R. Lide (Ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th edn., CRC Press
- [CZ62] C.A. Coulson, K. Zalewski : Proc. Roy. Soc. **A268**, 437 (1962)
- [D64] Yu N. Demkov : Soviet Phys. JETP **18**, 138 (1964)
- [D71] E.L. Duman : *Seventh International Conference on the Physics of Electronic and Atomic collisions*, Amsterdam, 471 (1971)
- [DD77] T.R. Dinterman, J.B. Delos : Phys. Rev. A **15**, 463 (1977)
- [DH93] W.A. de Herr : Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993)
- [DRL92] P. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, B. Vezin, J. Chevalerey, M. Broyer : Chem. Phys. Lett. **197**, 433 (1992)
- [E84] W.E. Ekardt : Phys. Rev. B **29**, 1558 (1984)
- [FAN97] F. Finocchi, T. Albaret, C. Noguera : Faraday Discuss. **106**, 233 (1997)
- [FCD69] R.J. Fortner, B.P. Curry, R.C. Der, T.M. Kavanagh, J.M. Khan : Phys. Rev. **185**, 164 (1969)
- [FN98] F. Finocchi, C. Noguera : Phys. Rev. B **57**, 14646 (1998)
- [FTS95] M.J. Frish et al. : Gaussian 94, révisions C.2 et E.2, Gaussian, Inc. Pittsburgh, Pennsylvania (1995)
- [G86] J. Gspann : Z. Phys. D **3**, 143 (1986)
- [G96] M. Guissani : Thèse, Orsay (1996)
- [GBB97] C. Guet, X. Biquard, P. Blaise, S.A. Blundell, M. Gross, B.A. Huber, D. Jalabert, M. Maurel, L. Plagne, J.C. Rocco : Z. Phys. D **40**, 317 (1997)
- [GR96] H. Grönbeck, A. Rosèn : Z. Phys. D **36**, 153 (1996)
- [GRC92] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold : NBO version 3.1 (1992)
- [GS96] M. Guissani : Thèse, Orsay (1996)

- [H66] G. Herzberg : *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Ed. Van Nostrand Reinhold company, (c) Litton Educational Publishing Inc. (1966)
- [H93] W. A. de Heer : *Rev. of Mod. Phys.* **65**, 611 (1993)
- [HHL89] E. Honea, M. Homer, P. Labastie, R. Whetten : *Phys. Rev. Lett.* **63**, 394 (1989)
- [HP72] J.B. Hasted, D. Phil : *Physics of atomic collisions*, second edition, London Butterwoths, p. 623 (1992)
- [HRS86] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople : *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York (1986)
- [JRS92] C. Jackschath, I. Rabin, W. Schulze : *Z. Phys. D* **22**, 517 (1992)
- [K28] L.S. Kassel : *J. Chem. Phys.* **32**, 225 (1928)
- [K87] C.E. Klots, *The evaporative ensemble* : *Z. Phys. D* **5**, 83 (1987)
- [K88a] C.E. Klots : *J. Phys. Chem.* **92**, 5864 (1988)
- [K88b] V. Kresin : *Phys. Rev. B* **38**, 3741 (1988)
- [K97] N. Kebaïli : Thèse, Orsay (1997)
- [KCF74] E.W. Kaiser, A. Crowe, W.E. Falconer : *J. Chem. Phys.* **61**, 2720 (1974)
- [KCH84] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, M. Cohen : *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984)
- [KCH85] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders : *American Phys. Soc.* **31**, 2539 (1985)
- [KJS98] O. Knospe, J. Jellinek, U. Saalman, R. Schmidt : *Eur. Phys. J. D* **5**, 1 (1999)
- [KKH91] O. Knache, O. Kubaschewski, K. Hesselmann : *Thermochemical properties of inorganic substances*, Editors Springer Verlag 2nd Ed. (1991)
- [KPF96] V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, C. Fuchs, P. Fantucci, M.F. Guest, J. Koutecký : *J. Chem. Phys.* **104**, 1427 (1996)
- [KSD91] N. Kizhakevariam, E.M. Stuve, R. Döhl-Oelze : *J. Chem. Phys.* **94**, 670 (1991)
- [KSJ99] O. Knospe, J. Jellinek, U. Saalman, R. Schmidt : *Eur. Phys. J. D* **5**, 1 (1999)
- [KSK99] L. Köller, M. Schumacher, J. Köhn, S. Teuber, J. Tiggesbäumker, K.H. Meiwes-Broer : *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3783, (1999)
- [KSR88] M. Kappes, M. Schär, U. Röthlisberger, C. Yeretian, E. Schumacher : *Chem. Phys. Lett.* **143**, 251 (1988)
- [L89] J. Leygnier : Thèse, Orsay (1989)
- [LCR87] L.A. Lajohn, P.A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo, W.C. Ermler : *J. Chem. Phys.* **87**, 2812 (1987)
- [LD32] L.D. Landau : *J. Phys.* **2**, 46 (1932); C. Zener, *Proc. Roy. Soc. A* **137**, 696 (1932)

- [LG90] J. Los, J.J.C. Geerlings : Phys. Report **190**, 133 (1990)
- [LL58] L. Landau, E. Lifchitz : *Mécanique Quantique*, Edition Mir, p. 304
- [LM89] H.G. Limberger, T.P. Martin : J. Chem. Phys. **90**, 2979 (1989)
- [LSJ85] U. Landman, D. Scharf, J. Jortner : Phys. Rev. Lett. **54**, 1860 (1985)
- [LTB97] P. Lievens, P. Thoen, S. Bouckaert, W. Bouwen, E. Vandeweert, F. Vanhoutte, H. Weidele, R.E. Silverans : Z. Phys. D **42**, 231 (1997)
- [LYP88] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr : Phys. Rev. B **37**, 785 (1988)
- [M49] H.S.W. Massey : Report Prog. Phys. **12**, 248 (1949)
- [M66] L.L. Marino : Phys. Rev. A **152**, 46 (1966)
- [M84] T.P. Martin : J. Chem. Phys. **81**, 4426 (1984)
- [MB89] T.P. Martin, T. Bergmann : J. Chem. Phys. **90**, 6664 (1989); **90**, 2848 (1989)
- [N61-65] E.E. Nikitin : Opt. Spectrosc. **11**, 246 (1961); **13**, 431 (1962); E.E. Nikitin : Discuss. Faraday Soc. **33**, 14 (1962); E.E. Nikitin, V.K. Bykhovskii : Opt. Spectrosc. **17**, 444 (1964); V.K. Bykhovskii, E.E. Nikitin, M. Ya. Ovchinnikova : Sov. Phys., JETP **20**, 500 (1965)
- [O72] R.E. Olson : Phys. Rev. A **6**, 1822 (1972)
- [OSB71] R.E. Olson, F.T. Smith, E. Bauer : Applied Opt. **10**, 1848 (1971)
- [P96] P. Poncharal : Thèse, Toulouse (1996)
- [P98] L. Plagne : Thèse, Grenoble (1998)
- [PAH97] J.L. Persson, M. Andersson, L. Holmgren, T. Åklint, A. Rosén : Chem. Phys. Lett. **271**, 61 (1997)
- [PD71] J. Perel, H.L. Daley : Phys. Rev. A **4**, 162 (1971)
- [PD73] J. Perel, H.L. Daley : *Electronic and atomic collisions*, abstract of papers VIII ICPEAC, vol. II, edited by B.C. Cobic, M.V. Kurepa, Beograd (Yougoslavia) 1973
- [PDC83] K.I. Peterson, P.D. Dao, A.W. Castleman, Jr. : J. Chem. Phys. **79**, 777 (1983)
- [PHS97] R. Poteau, J.L. Heully, F. Spiegelmann : Z. Phys. D **40**, 479 (1997)
- [PI60] I. Popescu Iovitsu, N. Ionescu-Pallas : Sov. Phys. Tech. Phys **4**, 781 (1960)
- [PLL96] P. Poncharal, J.-M. L'Hermite, P. Labastie : Chem. Phys. Lett. **253**, 463 (1996)
- [PVD65] J. Perel, R.H. Vernon, H.L. Daley : Phys. Rev. A **138**, 937 (1965)
- [PWK89] S. Pollack, C.R.C. Wang, M.M. Kappes : Z. Phys. D **12**, 241 (1989)
- [R88] J.Ph. Roux : Thèse, Orsay (1988)
- [RBL91] G. Rajagopal, R.N. Barnett, U. Landman : Phys. Rev. Lett. **67** n°6, 727 (1991)
- [RF62] D. Rapp, W.E. Francis : J. Chem. Phys. **37**, 2631 (1962)
- [RLL85] M.W. Ribarsky, W.D. Luedtke, U. Landman : Phys. Rev. B **32**, 1430 (1985)
- [S60] N.F. Mott, H.S.W. Massey : *The Theory of Atomic Collisions* , Clarendon, Oxford (1960)

- [SKI98] R. Schlipper, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland : Phys. Rev. Lett. **80**, 1194 (1998)
- [SM81] E.M. Stuve, R.J. Madix : Surf. Sci. **111**, 11 (1981)
- [SR97] L. Serra, A. Rubio : Z. Phys. D **40**, 262 (1997)
- [SW88] W. Schulze, B. Winter : Phys. Rev. B **38**, 12937 (1988)
- [TKL93] J. Tiggesbäumker, L. Köller, H.O. Lutz, K.H. Meiwes-Broer, A. Liebsch : Phys. Rev A **48**, R1749 (1993)
- [TM87] P.A. Thiel, T.E. Madey : Surf. Sci. Rep. **7**, 211 (1987)
- [URS97] C.A. Ullrich, P.G. Reinhard, E. Suraud : J. Phys. B **30**, 5043 (1997)
- [W81] D.M. Wood : Phys. Rev. Lett. **46**, 749 (1981)
- [WML55] W.C. Wiley, I.H. McLaren : Rev. Sci. Instruments **26**, 12, 1150 (1955)
- [WPR91] B.J. Winter, E.K. Parks, S.J. Riley : J. Chem. Phys. **94**, 8618 (1991)
- [YW89] H. Yang, J.L. Whitten : Surf. Sci. **223**, 131 (1989)





**Titre :** Nucléation réactive et échange de charge comme sondes de la structure électronique des agrégats "métalliques".

**Résumé :** Parmi tous les types d'agrégats que l'on sait produire et analyser, les agrégats formés d'atomes "métalliques" sont particulièrement riches d'intérêt. La cohésion de ces édifices est assurée, comme dans les métaux, par l'interaction entre les électrons de valence délocalisés sur l'ensemble de l'édifice. La compréhension de l'établissement de la liaison métallique et de son évolution lorsque la taille de l'agrégat croît est de première importance. Parmi les agrégats hétérogènes, les composés oxydés offrent un intérêt particulier pour leur importance dans le domaine de la catalyse hétérogène, dans la formation des films minces d'oxydes sur une surface métallique ou de manière plus fondamentale dans le problème de la ségrégation isolant-métal.

La nucléation réactive d'une vapeur métallique en présence de gaz réactifs est une alternative originale pour sonder la structure électronique ainsi que les liaisons dans des composés neutres. L'analyse de l'évolution des intensités relatives dans les spectres de masse a permis d'observer la formation d'agrégats d'hydroxydes d'argent à nombre d'atomes d'hydrogène supérieur au nombre d'atomes d'oxygène. Vis à vis de ce processus, la comparaison du comportement de la vapeur d'argent à celui de la vapeur de sodium, a permis de mettre en évidence un effet de la structure électronique et d'une façon générale reflète le rôle de la liaison électronique pour la réactivité, tout comme dans les atomes.

La deuxième méthode pour sonder la structure électronique d'édifices homogènes ou hétérogènes consiste à étudier de façon plus quantitative et extensive la ségrégation isolant-métal selon la stoechiométrie, c'est à dire suivant le rapport  $n/p$  et son évolution avec la taille par une méthode de neutralisation par échange de charge des agrégats ionisés. Ce processus inverse de l'ionisation, est caractérisé par une section efficace qui contient l'information recherchée : il constitue un test de la structure électronique de l'édifice et indirectement donne accès à la structure géométrique, si l'on dispose de modèles théoriques adaptés. Des mesures de sections efficaces d'échange de charge ont été effectuées de façon systématique sur les systèmes d'atomes alcalins tels que le lithium et le sodium en interaction avec un atome neutre de césium. Avec les agrégats homogènes, les caractéristiques générales des sections efficaces réduites d'échange de charge montrent le comportement spécifique des agrégats, intermédiaire entre les systèmes atomiques et la capture électronique lors de collisions atome-surface. L'incapacité des modèles à deux niveaux, développés pour les collisions atomiques, à reproduire les résultats expérimentaux en est aussi une illustration. La comparaison homogène-hétérogène montre que l'évolution de  $\sigma_m$  est sensible à la "métallicité" de l'édifice. L'échange de charge constitue une sonde de la structure électronique et bien qu'indirecte, elle est suffisamment sensible pour discriminer les effets d'une liaison covalente ou ionique. A l'extrême elle devrait être susceptible de donner quelques informations sur la structure géométrique et la ségrégation isolant-métal.

**Mots-clés :**

- Agrégats
- Métallicité
- Structure électronique
- Nucléation réactive
- Hétérogènes
- Stabilité
- Collision
- Echange de charge