

**ORSAY**

N° D'ORDRE :

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

**THESE**

présentée

pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES**

**DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

**PAR**

**Nouari KEBÄÏLI**

**SUJET : REPONSE OPTIQUE, EFFETS THERMODYNAMIQUES  
DANS LES AGREGATS METALLIQUES.**

Soutenue le 11 décembre 1997 devant la commission d'examen

<b>Mme.</b>	<b>Catherine BRECHIGNAC</b>	
<b>M.</b>	<b>Michel BROYER</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M.</b>	<b>Philippe CAHUZAC</b>	
<b>M.</b>	<b>Claude GUET</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M.</b>	<b>Hellmut HABERLAND</b>	
<b>M.</b>	<b>Henri SERGOLLE</b>	<b>Président</b>



*A mon berceau en flamme :*

*"Le temps n'est plus où une culture pouvait se tuer dans l'ombre,  
par la violence ouverte et quelquefois avec l'acquiescement aliéné des victimes."*

*Mouloud Mammeri, Poèmes Kabyles anciens  
texte berbère et français, Maspéro (1980).*

*A mes parents : des vertus de l'exil ...*

فَوَائِدُ الشَّفَرِ

تَعَرَّبَ عَنِ الْأَوْطَانِ فِي طَلَبِ الْعُلَى      وَ سَافَرَ فِي الْأَسْفَارِ خَمْسَ فَوَائِدِ  
تَفَرَّجُ هَمًّا، وَ اِكْتِسَابُ مَعِيشَةٍ      وَعِلْمٌ، وَ آدَابٌ، وَ صُحْبَةٌ مَاجِدِ  
دِيوَانُ الشَّافِعِيِّ، لِأَبِي عَبْدِ اللَّهِ مُحَمَّدَ بْنِ إِدْرِيسَ الشَّافِعِيِّ (١٥٠ هـ - ٢٠٤ هـ)



*J'aimerais commencer cette page de remerciements par l'expression de ma profonde gratitude aux membres du groupe "agrégats" pour l'accueil qu'ils m'ont fait et cela bien avant mon arrivée en thèse.*

*D'abord Catherine Bréchnignac pour la confiance qu'elle m'a témoignée dès le premier jour et sa disponibilité qui n'a pas fait défaut, malgré "l'ascension fulgurante" qui nous "éloigne" d'elle. Je la remercie pour l'écoute constante et bienveillante dont elle n'a jamais été avare.*

*Une mention toute particulière pour Philippe Cahuzac, qui a su mettre en oeuvre tous ses talents de pédagogue, son enthousiasme et sa minutie pour encadrer, former et canaliser l'apprenti-chercheur que je reste. Qu'il trouve dans ce mémoire une mince contrepartie des efforts qu'il a fournis et de la patience dont il fait preuve face à mes pitreries.*

*Je n'oublie certes pas Christian Colliez, directeur du laboratoire Aimé Cotton pour la gentillesse dont il fait preuve à mon égard et pour sa complicité durant nos pérégrinations nippones. Ainsi qu'Albert Masson pour l'ensemble de son oeuvre.*

*Un grand merci également aux autres membres de l'équipe, dont beaucoup sont devenus plus que des collègues, des amis chers. J'y associe bien évidemment ceux qui l'ont quittée et je garde le regret de ne pas avoir travaillé avec celui qui m'a laissé son bureau.*

*Je tiens également ici à témoigner ma reconnaissance à tous les membres de la commission d'examen. Je remercie ainsi vivement Hellmut Haberland qui nous fait l'amitié de sa présence et de sa francophonie, et Henri Sergolle, qui nous fait l'honneur de présider ce jury. Michel Broyer et Claude Guet ont accepté outre leur présence au jury, la tâche ingrate de rapporteurs. Qu'ils soient tous deux convaincus de ma gratitude, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail ainsi que pour la promptitude et l'indulgence avec lesquelles ils ont rédigé leurs rapports.*

*Durant ces trois années, l'enrichissement au contact de l'ensemble du personnel du laboratoire Aimé Cotton, aux personnalités aussi diverses qu'attachantes, aura été permanent. Que tous reçoivent ici l'expression de ma sincère sympathie ainsi que ma reconnaissance pour les innombrables services rendus.*

*Je terminerai cette liste qui ne saurait être exhaustive, en remerciant les miens, parents et amis, dont le soutien a été sans failles, pour leurs encouragements, leur dévouement et l'affection qu'ils me conservent.*



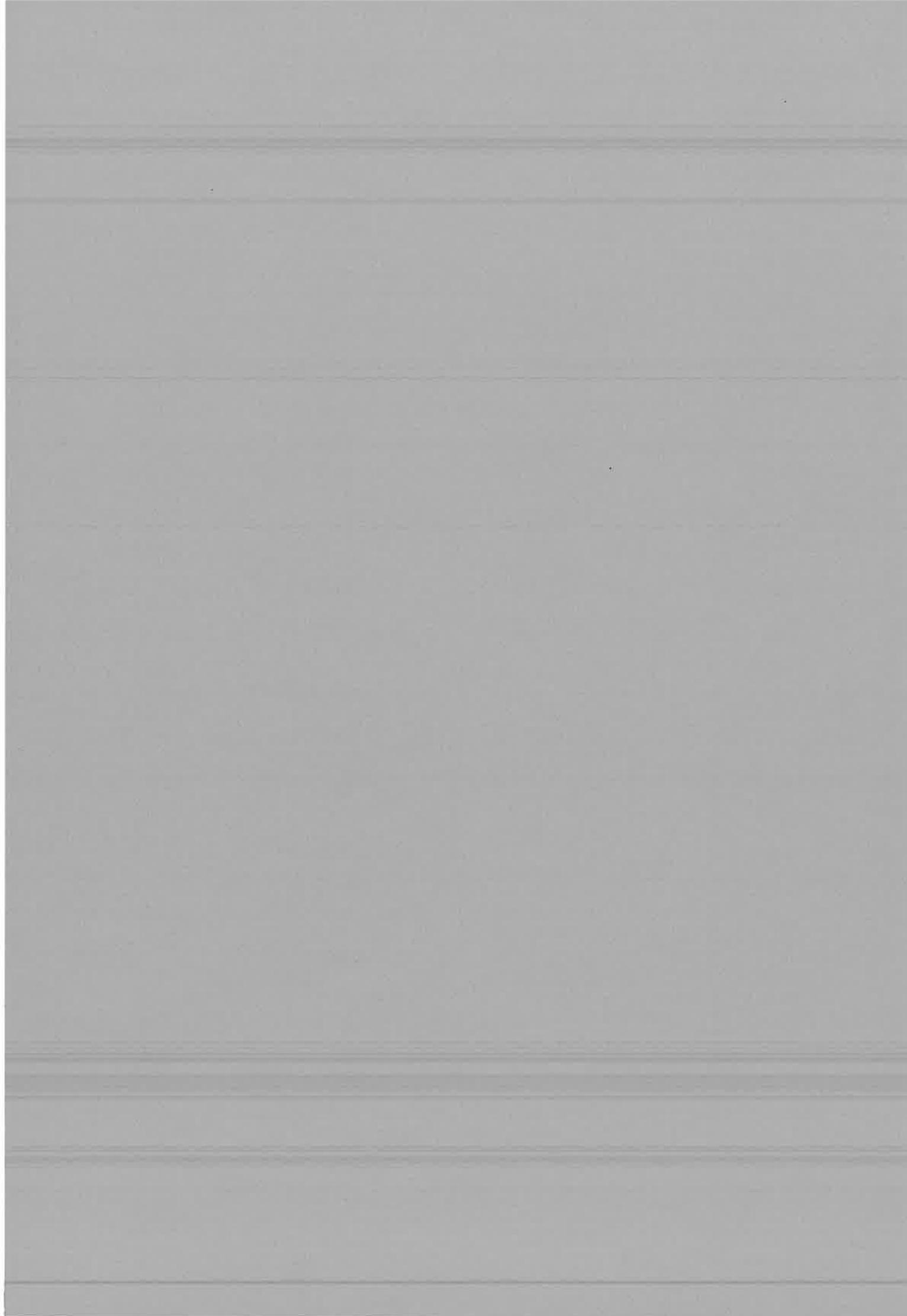
# Table des matières

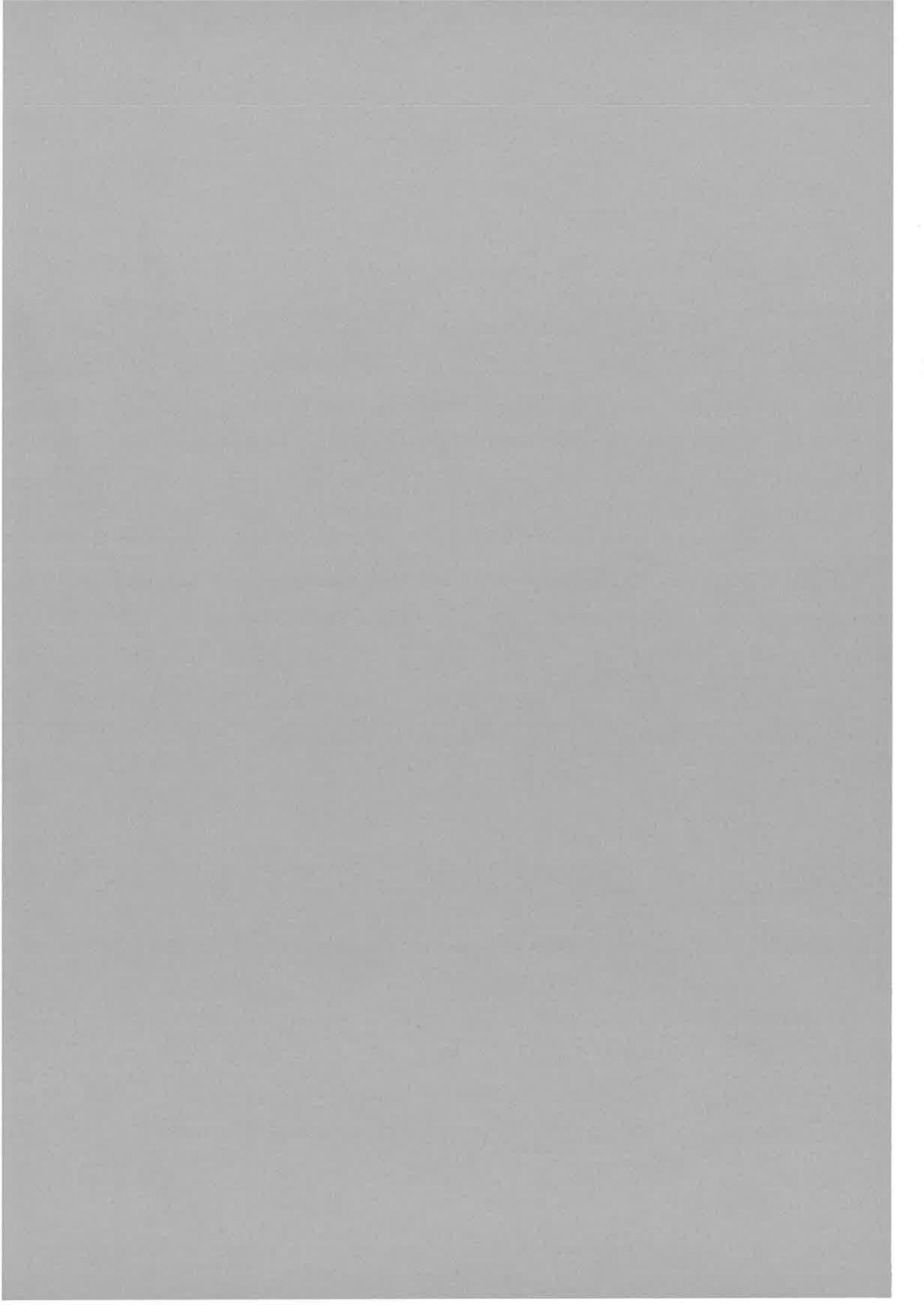
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>5</b>
2.1	Dispositif expérimental . . . . .	6
2.1.1	Production d'agrégats . . . . .	6
2.1.2	Ionisation et spectrométrie de masse . . . . .	8
2.1.3	Interaction et analyse . . . . .	10
2.2	Dissociation unimoléculaire . . . . .	15
2.2.1	Dynamique de l'évaporation . . . . .	15
2.2.2	Ensemble en évaporation . . . . .	17
2.2.3	Détermination des énergies de dissociation . . . . .	18
2.2.4	Température des agrégats . . . . .	22
2.3	Photo-dissociation induite par laser . . . . .	25
2.3.1	Interaction agrégat - laser . . . . .	25
2.3.2	Photodissociation induite et énergies de dissociation . . . . .	27
2.3.3	Absorption séquentielle de photons et chauffage d'un agrégat . . . . .	29
2.4	Spectroscopie par photo-évaporation . . . . .	31
2.4.1	Principe de mesure de la section efficace d'absorption . . . . .	31
2.4.2	Absorption séquentielle de photons et détermination des sections efficaces . . . . .	33
2.5	Cas des agrégats multiples chargés . . . . .	37
2.5.1	Détermination des seuils de multi-ionisation . . . . .	37
2.5.2	Stabilité d'agrégats multichargés . . . . .	38
2.5.3	Compétition entre fission et évaporation . . . . .	40
2.5.4	Analyse expérimentale des agrégats multi-chargés . . . . .	42
2.5.5	Spectroscopie au dessus du seuil d'ionisation . . . . .	48

<b>3</b>	<b>Réponse optique d'agrégats métalliques</b>	<b>57</b>
3.1	Photo-ionisation d'agrégats de strontium . . . . .	60
3.1.1	Modélisation du problème . . . . .	60
3.1.2	Mesure des seuils d'ionisation . . . . .	63
3.2	Spectroscopie par photo-évaporation . . . . .	66
3.2.1	Section efficace de photo-absorption de $Sr_n^+$ . . . . .	66
3.2.2	Résultats expérimentaux : profils de section efficace . . . . .	67
3.2.3	Analyse des résultats : effets collectifs . . . . .	69
3.2.4	Transitions intrabandes et transition interbandes . . . . .	71
3.3	Comparaison avec le solide massif . . . . .	75
3.3.1	Propriétés optiques des solides . . . . .	75
3.3.2	Constantes diélectriques et sections efficaces de photoabsorption . . . . .	79
3.3.3	Prise en compte des constantes diélectriques mesurées . . . . .	84
3.4	Effets de taille finie? (Spécificité des agrégats) . . . . .	86
3.4.1	Agrégats de strontium : similitudes et différences avec le solide massif . . . . .	86
3.4.2	Effet du débordement électronique . . . . .	90
3.4.3	Effets des électrons liés sur la fréquence de résonance $\omega_0$ . . . . .	92
<b>4</b>	<b>Dynamique de fragmentation d'agrégats métalliques</b>	<b>101</b>
4.1	Energetique et fragmentation d'agrégats métalliques . . . . .	102
4.1.1	Modèle de la goutte métallique . . . . .	102
4.1.2	Energies de réaction et fragmentation d'agrégats . . . . .	105
4.1.3	Prédiction des canaux de fragmentation . . . . .	107
4.2	Etude expérimentale de la fission d'agrégats multichargés . . . . .	113
4.2.1	Fission d'agrégats de potassium $K_n^{3+}$ . . . . .	114
4.2.2	Fission d'agrégats de strontium $Sr_n^{3+}$ . . . . .	117
4.2.3	Barrière de potentiel et fragmentation . . . . .	124
4.3	Thermodynamique et fragmentation d'agrégats métalliques . . . . .	130
4.3.1	Energie et entropie : potentiels thermodynamiques . . . . .	130
4.3.2	Fission d'agrégats de potassium $K_n^{3+}$ : entropie de partition . . . . .	133
4.3.3	Fission d'agrégats $Sr_{19}^{3+}$ : états accessibles dans l'espace des phases . . . . .	137

<b>5</b>	<b>Evaporation unimoléculaire d'agrégats de sélénium simplement chargés</b>	<b>151</b>
5.1	Résultats expérimentaux . . . . .	154
5.1.1	Spectres de fragmentation . . . . .	154
5.1.2	Mesure des taux de dissociation . . . . .	155
5.1.3	Ensemble en évaporation . . . . .	157
5.2	Détermination des énergies de dissociation . . . . .	159
5.2.1	Rapport des taux de dissociation . . . . .	159
5.2.2	Relations de récurrence . . . . .	160
5.2.3	Température des agrégats . . . . .	163
5.2.4	Autres données expérimentales de référence . . . . .	164
5.2.5	Taux de dissociation et potentiels d'ionisation . . . . .	165
5.3	Prise en compte de l'entropie . . . . .	167
5.3.1	Mise en évidence d'effets entropiques sur l'évaporation des agrégats de sélénium . . . . .	167
5.3.2	Entropie des agrégats de sélénium . . . . .	169
5.3.3	Méthode de détermination des énergies de dissociation . . . . .	171
5.4	Energies de dissociation des agrégats de sélénium . . . . .	172
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>181</b>
<b>7</b>	<b>Annexes</b>	<b>183</b>
	Annexe A: Techniques d'analyse des spectres expérimentaux . . . . .	185
	Annexe B: Répulsion coulombienne entre deux sphères chargées . . . . .	191
	Annexe C: Fonction de partition d'un gaz moléculaire parfait . . . . .	197







# Chapitre 1

## Introduction

*" De l'atome : ... ce corps élémentaire qui déjà lui même cesse d'être perceptible à nos sens, ce dernier élément est évidemment exempt de parties et atteint du dernier degré de petitesse.*

*Il n'a jamais existé et ne saurais jamais exister seul et séparément, puisqu'il est lui même partie intégrante d'un autre élément à titre d'unité première, à laquelle d'autres, puis d'autres parties semblables viennent s'ajouter successivement en rang serrés pour en compléter la substance; et toutes ces parties ne pouvant subsister par elles-mêmes doivent nécessairement s'agglomérer en un ensemble dont rien ne puisse les arracher.*

*Les corps premiers sont donc d'une simplicité impénétrable, et forment un ensemble homogène et étroitement cohérent de particules irréductibles; ce ne sont pas des composés hétérogènes provenant du concours de celle-ci, mais ils se prévalent au contraire d'une simplicité éternelle, dont la nature ne permet pas qu'on puisse encore rien retrancher ni soustraire, les réservant pour être les semences des choses."*

*Lucrèce, De natura rerum*

La matière à l'état solide, est apparue très tôt comme un assemblage macroscopique d'une quantité indénombrable d'entités microscopiques, condensées ensemble en rang serrés, plus ou moins ordonnés. Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau dépendent aussi bien de la nature des atomes le constituant que de la manière dont ils sont agglomérés. L'atome apparaît ainsi comme la brique élémentaire du solide et les propriétés de ce dernier révèlent le comportement collectif des atomes et de leurs cortèges électroniques. Cependant les propriétés respectives du solide massif et des atomes dont il est formé sont généralement différentes. Comment les propriétés de l'atome donnent-elles naissance à celle du solide? Pour répondre à cette question, il est tentant d'étudier des agglomérats d'atomes, de tailles intermédiaires entre le microscopique et le macroscopique. C'est ce que se propose de faire l'étude des agrégats dont l'intérêt principal est le suivi de leurs propriétés physiques et chimiques depuis l'atome jusqu'au solide, en fonction de la taille des objets.

Mais qu'est-ce qu'un agrégat?

Un anneau de huit atomes de soufre ou un tétraèdre d'atomes de phosphore ou d'antimoine, ne peuvent être réellement considérés comme des agrégats. Ces édi-

fices stables existent dans les phases vapeur ou liquide de ces éléments, et l'étude de leurs propriétés particulières est du ressort de la physique moléculaire.

En ce qui concerne la limite "hautes tailles", un micro-cristal possédant une structure cristalline figée, comparable à celle du solide n'est plus tout à fait un agrégat. Les propriétés du solide massif sont déjà présentes et l'écart au comportement macroscopique peut être uniquement le fait des relaxations de surface.

On réserve donc l'appellation agrégats à des agglomérats d'atomes, objets intermédiaires dans la construction de la matière atome par atome :

- non présents dans une phase vapeur en équilibre.
- où chaque étape successive peut s'accompagner de la restructuration de l'édifice.

Dans l'étude des agrégats, le physicien est confronté à une situation nouvelle, où les concepts hérités de la physique macroscopique et de la physique microscopique doivent être modifiés et unifiés afin d'être capables de reproduire les propriétés observées dans cette phase de la matière finement divisée. Une richesse supplémentaire du domaine est liée au fait que les propriétés des agrégats n'évoluent pas nécessairement de manière uniforme de l'atome au solide : ils ont des propriétés spécifiques d'ensembles finis.

Les propriétés des agrégats sont donc intéressantes à plus d'un titre. Dans un premier temps, la compréhension des mécanismes de la croissance du cristal au niveau microscopique est particulièrement importante. Cette étude peut être menée indirectement à partir de l'analyse de la fragmentation. Elle permet de comprendre la nature et l'énergétique des liaisons, mais également l'organisation structurale dans ces objets.

Un autre centre d'intérêt porte sur la structure et les propriétés électroniques. Il est essentiel de comprendre comment des niveaux électroniques discrets s'unissent pour former des bandes et comment une bande d'énergies interdites apparaît entre les états occupés et les états vides. La réponse optique à une interaction avec des photons est un bon moyen pour sonder cette structure électronique.

Cependant, l'avantage primordial des agrégats réside dans leur aptitude à constituer des objets modèles de taille déterminée, ajustable dans un très large domaine :

- objets modèles de la physique du solide (cohésion, effets thermodynamiques, changement de phase, réorganisation...)
- objets modèles de la physique nucléaire (couches, supercouches, excitations collectives...)
- objets modèles de la chimie (effets de surface, réactivité...)

Grâce à ce caractère pluridisciplinaire, la physique des agrégats libres connaît depuis une dizaine d'années, un essor exceptionnel. Cet essor a permis par ailleurs une identification claire des thèmes de recherche et une meilleure maîtrise des approches aussi bien expérimentales que théoriques, fournissant ainsi des moyens de diagnostic fiables.

Depuis quelques années, le thème se trouve à un nouveau tournant. L'étude des agrégats libres de tout support, après un travail pionnier de défrichage et d'identification, se veut plus exigeante et tend vers une physique plus fine où l'objet étudié est mieux contrôlé (basses températures, sélection isomères), l'analyse plus complète (effets thermodynamiques), la sonde plus précise (lasers femtosecondes) et les systèmes étudiés plus complexes.

Le travail présenté dans cette thèse affiche cette volonté et se place dans la suite logique des études menées au sein du groupe "agrégats" au laboratoire Aimé Cotton, dont le centre d'intérêt principal est l'étude des agrégats métalliques (au sens large). Ce mémoire est formé de six chapitres, le chapitre 1 est la présente introduction et le chapitre 6 en est la conclusion générale.

Le chapitre 2 est une présentation des méthodes expérimentales utilisées, décrivant aussi bien le dispositif expérimental que les protocoles permettant l'extraction de l'information à partir des spectres de masse et les concepts mis en oeuvre. Il doit être considéré à ce titre comme un outil pour le lecteur, faisant une synthèse des résultats déjà obtenus et des méthodes mises au point sur les alcalins (prototypes des agrégats métalliques) et bien maîtrisées maintenant au sein du groupe. Il rappelle les notions qui vont être utiles et servir de base à une approche plus fine pour des systèmes simples ou à l'extension de l'approche *de base* à des systèmes plus compliqués.

Les chapitres suivants (3, 4 et 5) présentent les résultats originaux obtenus.

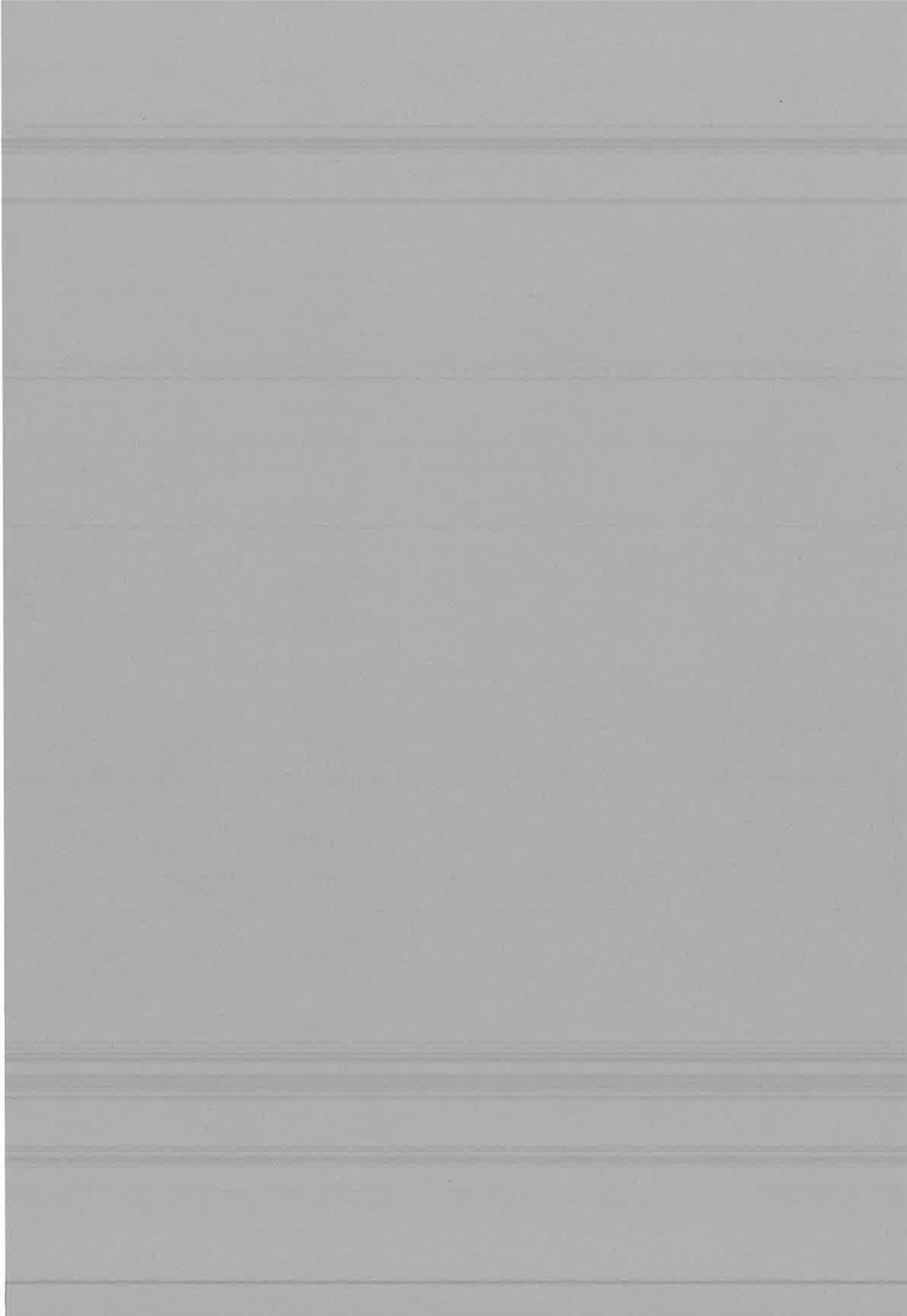
Après une étude assez complète des agrégats d'alcalins, les alcalino-terreux se présentent comme l'étape suivante vers l'étude de systèmes plus complexes. Nous avons donc étendu l'interaction avec des photons aux agrégats de strontium, afin d'étudier la réponse optique comme signature de la structure électronique.

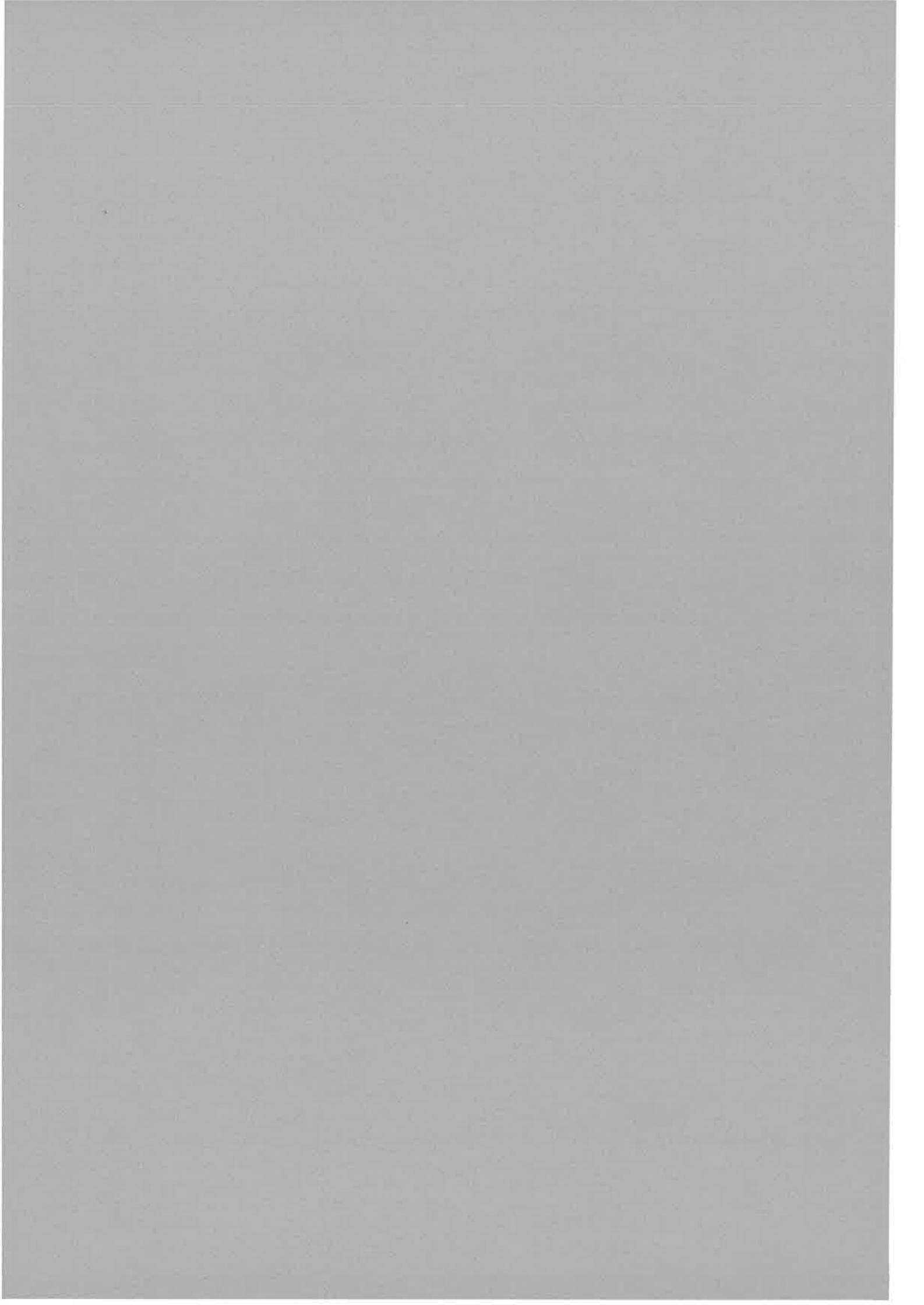
Le chapitre 3, présente les résultats obtenus par spectroscopie de photoévaporation. Ces résultats illustrent bien l'importance des effets de taille finie : le spectre de photo-absorption est dominé par la présence d'un mode collectif d'oscillations de type plasmon. Ces effets de taille finie ont une influence directe sur la position et la largeur de la résonance. L'évolution de la fonction diélectrique associée, vers celle du métal infini est discutée et ceci nous amène à examiner l'importance des effets de la structure des coeurs ioniques.

Le chapitre 4 concerne la fragmentation d'agrégats métalliques multichargés. Il présente les résultats expérimentaux de la fission d'agrégats de potassium et de strontium triplement chargés. Ces résultats mettent en évidence des effets thermodynamiques liés à l'entropie, sur la dissociation de ces agrégats lorsque leur température augmente ou lorsque leur taille croît. Ces effets sont dûs principale-

ment au caractère "granulaire" du corps ionique décrit comme un système où la nature discrète des atomes le constituant est primordiale.

Enfin au chapitre 5, on associe la complexité de l'analyse entraînée par la prise en compte de ces effets entropiques, à la complexité de l'objet étudié : les agrégats de sélénium. L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de l'étude expérimentale de l'évaporation d'agrégats de sélénium. Cette évaporation est différente de l'évaporation simple par perte de monomères qui existe dans le cas des alcalins ou du strontium. Le fait majeur est la compétition entre plusieurs canaux de dissociation impliquant des blocs de plusieurs atomes. La prise en compte de l'entropie est nécessaire pour déterminer les énergies de dissociation de ces édifices. Ces énergies présentent une évolution non monotone avec le nombre d'atomes. Ce comportement qui diffère du cas simple des alcalins est imputable à des changements structurels existant dans ces agrégats.





## Chapitre 2

# Méthodes expérimentales

*"L'observation est l'investigation d'un phénomène naturel  
et l'expérience est l'investigation d'un phénomène modifié par l'investigateur."*

Claude Bernard, Introduction à l'étude de la médecine expérimentale

L'étude expérimentale des agrégats et notamment de leurs propriétés électroniques, peut être menée au moyen de l'interaction d'un paquet d'agrégats  $X_n$ , triés en masse, avec un flux de photons d'énergie  $h\nu$  et de la détection du ou des produits de cette interaction.

La difficulté réside alors dans la séparation des agrégats  $X_n$  et des produits de la fragmentation. Ceci peut être résolu simplement, si cette expérience est menée sur des agrégats ionisés, puisqu'ils permettent une séparation en masse à l'aide de champs électrostatiques. Le principe de spectrométrie de masse d'ions par temps de vol consiste à transformer une distribution de vitesse en une distribution de temps d'arrivée, permettant la détection séparée. Une distribution de masse d'agrégats ionisés peut être convertie en une distribution de vitesse, si on fournit la même énergie cinétique à toute la distribution, par l'action d'un champ électrique accélérateur. La spectroscopie par temps de vol alliée à des sources de lumière pulsée donne alors accès aux produits de fragmentation ou d'ionisation après interaction. Cette *signature* de l'interaction avec la lumière d'agrégats sélectionnés, ou du moins séparés en masse permet de remonter à l'information sur les propriétés physiques que l'on désire mesurer, comme les sections efficaces d'interaction, ou plus indirectement les énergies de dissociation.

Le but de ce chapitre est à la fois de décrire le dispositif expérimental permettant l'étude de la fragmentation d'agrégats, mais également de présenter les protocoles permettant l'extraction de l'information à partir des spectres expérimentaux et les concepts mis en oeuvre pour exploiter ces résultats.

## 2.1 Dispositif expérimental

Pour répondre aux exigences de la spectrométrie de masse par temps de vol, le dispositif expérimental, s'articule autour du canevas suivant [1]:

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

La formation des agrégats est assurée par une source à condensation gazeuse, permettant la production par nucléation d'agrégats neutres. La distribution d'agrégats est ionisée et par un laser pulsé donnant une nouvelle distribution. Cette distribution entre dans un premier spectromètre de masse à temps de vol où les ions sont séparés en taille. Un système de plaques électrostatiques permet par déflexion de sélectionner une taille donnée d'agrégats. L'agrégat parent ainsi sélectionné entre ensuite dans une zone d'interaction où il peut être photo-excité par un laser ou interagir par collisions avec des atomes. Le parent résiduel et les fragments résultant de cette interaction sont analysés par un second spectromètre de masse à temps de vol.

### 2.1.1 Production d'agrégats

La physique des agrégats est une physique d'interface, entre la physique du solide et celle de l'atome. L'agrégat constitue un maillon essentiel entre les deux extrémités de cette chaîne, à la fois édifice d'atomes et morceau de solide; on peut donc pour "aller" à l'agrégat, partir soit de l'atome, soit du solide. C'est cette alternative qui s'offre à nous quant à la façon de produire des agrégats. La première manière est partant d'un cristal, d'en arracher des petits morceaux, éventuellement de les casser et former ainsi des agrégats, aussi bien neutres que chargés (vaporisation laser[2], bombardement ionique [3]...). La seconde manière consiste à partir d'une vapeur atomique, de bâtir l'agrégat, atome par atome. La source à condensation gazeuse permet de bâtir des agrégats par accréation successive d'atomes à partir d'une vapeur sursaturée [4]. L'excès d'énergie créé lors de cette accréation, énergie égale à l'énergie de liaison, est dissipé par collisions avec un gaz porteur refroidi, permettant ainsi de stabiliser les agrégats formés.

La vapeur métallique est obtenue dans un creuset (fig. 2.1), chauffé par effet Joule à l'aide d'un bobinage en fil de tantale et régulé en température. La nature du creuset, acier inoxydable ou molybdène principalement, est choisie de manière à prévenir toute réaction avec la vapeur métallique aux températures d'utilisation.

De plus ce creuset est fermé par un couvercle, que l'on surchauffe pour éviter toute condensation à l'intérieur du four. On chauffe ainsi un morceau de métal à des températures permettant d'obtenir une pression de vapeur suffisante. Cette vapeur s'écoule en dehors du four à travers un trou de quelques millimètres de diamètre et est alors portée par un flux d'hélium (ou d'un mélange helium-argon), introduit à la température ambiante et à une pression de 10 – 20 *mbar*, vers une zone de nucléation. C'est dans ce tube refroidi à la température de l'azote liquide que la croissance s'opère. Les agrégats quittent finalement la source par une buse puis traversent une double enceinte de pompe différentiel. On obtient alors un jet libre d'agrégats neutres.

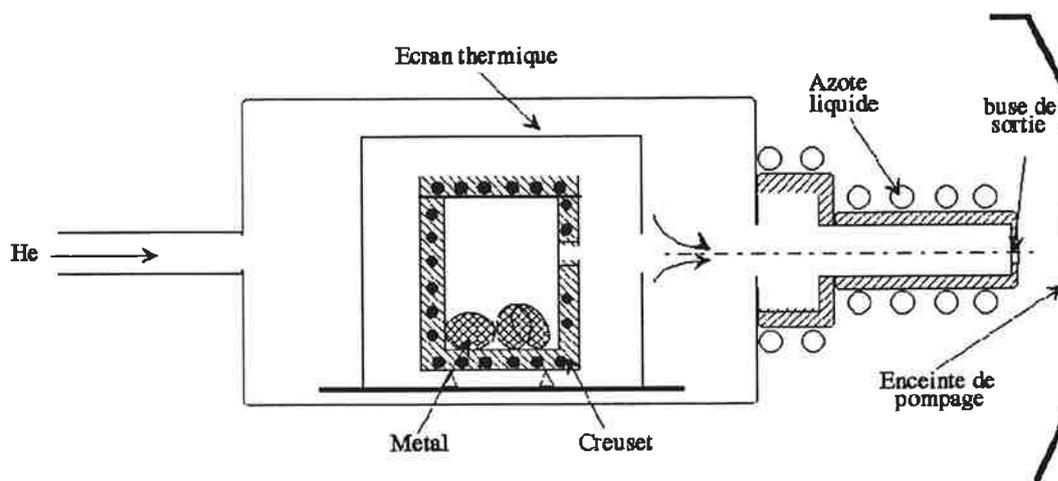


FIG. 2.1 – Source à condensation gazeuse

La distribution en taille a typiquement l'allure d'une courbe en cloche dont les caractéristiques (maximum et largeur) dépendent des conditions de condensation. Les paramètres pertinents sur lesquels on peut agir pour modifier cette distribution de neutres, sont :

- la température du four
- la pression de l'hélium
- le diamètre de la buse de sortie

Ces paramètres permettent, ou peu ou prou, un contrôle sur la distribution en taille des agrégats. Leur modification a en fait toujours pour conséquence d'agir sur le nombre et la *qualité* des collisions permettant la croissance des agrégats, au travers de la densité d'atomes dans la vapeur, de la probabilité et de l'efficacité des collisions dissipatives d'énergie (avec le gaz froid), ou encore de la durée du séjour dans la zone de nucléation. De manière empirique, les agrégats formés seront d'autant plus gros, que la température du four est élevée, et/ou

la pression de l'hélium haute et/ou le diamètre de la buse de sortie faible. On peut former avec cette source des agrégats de métaux aisés à vaporiser, c'est à dire pour les éléments dont il est possible d'obtenir une pression de vapeur de l'ordre de 0.2 mbar (valeur constatée pour ce type de source) à des températures inférieure à 900° C, par exemple : alcalins, terres rares, alcalino-terreux... On sait actuellement réaliser sur le même principe, des sources permettant d'atteindre des températures plus élevées et produire ainsi des agrégats de métaux nobles comme par exemple l'argent. Il est également possible par l'introduction d'un réactif mélangé à l'hélium de fabriquer quelques uns de leurs composés, notamment les oxydes.

### 2.1.2 Ionisation et spectrométrie de masse

L'ionisation a lieu au milieu d'une optique électrostatique formée de plaques conductrices portées à la haute tension (qq kV). Le laser d'ionisation fonctionnant en impulsion, est le plus souvent un laser Excimère (ArF: 6.42 eV ou KrF: 4.98 eV) ou un YAG-Nd (3.50 eV). Les agrégats ionisés sont accélérés par la même différence de potentiel  $V$ . Ils acquièrent tous la même énergie cinétique  $E_c$ , produit de leur charge par la tension appliquée. Ayant des masses différentes, ils ont des vitesses différentes. Si on note  $v_n$ , la vitesse d'un agrégat  $X_n$ , de charge  $q$ , constitué de  $n$  atomes de masse  $m$ , on a :

$$E_c(X_n) = \frac{1}{2}mnv_n^2 = qV \quad \text{i.e.} \quad v_n = \sqrt{\frac{2qV}{nm}} = v_1 \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (2.1)$$

Le parcours d'une zone libre de tout champ, transforme cette dispersion en vitesse, en dispersion spatiale, de sorte que l'agrégat  $X_n$ , arrive sur le détecteur au temps :

$$t_n = \frac{L}{v_n} = L\sqrt{\frac{nm}{2qV}} = t_1 \cdot \sqrt{\frac{n}{q}} \quad (2.2)$$

où  $L$  est la distance séparant le détecteur du point d'ionisation.

Les vitesses initiales des agrégats neutres à la sortie de la source, c'est à dire leurs vitesses thermiques, sont négligeables devant les vitesses acquises par les ions sous l'effet du potentiel accélérateur, on peut cependant en tenir compte si nécessaire (cf. Annexes).

Enregistrer le signal reçu sur le détecteur en fonction du temps, revient à faire un spectre de masse de la distribution d'ions. La distribution des neutres est différente de celle obtenue pour les ions, qui dépend fortement de l'intensité du laser d'ionisation. La figure (2.2) représente le spectre de masse typique d'agrégats d'atomes de strontium, ionisé par le flux d'un laser excimère. La courbe en cloche vers les grandes tailles correspond assez bien à la distribution de neutres initiale, tandis que les pics d'intensités variables et contrastées, sont le résultat de

mécanismes de fragmentation ayant suivi l'ionisation. Ces mécanismes de fragmentation mettent en valeur les tailles les plus stables; ces effets de couches sont d'origine électronique ou géométrique.

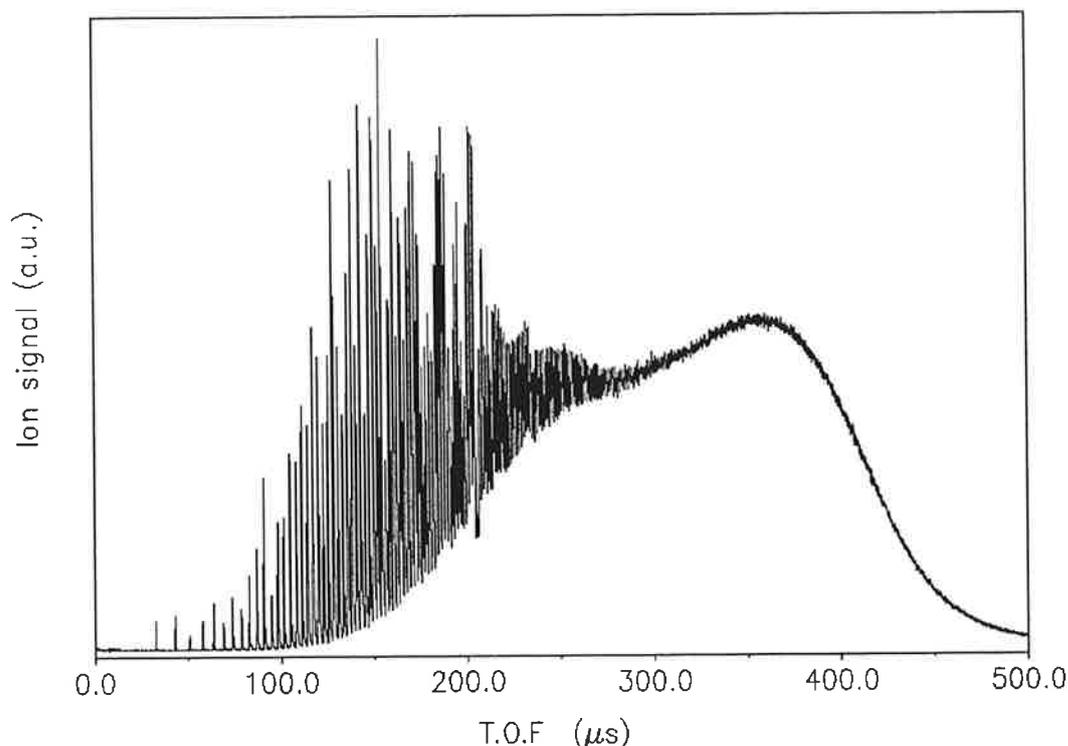


FIG. 2.2 - Spectre de masse d'agrégats de  $Sr_n^+$

Remarques: En fait, les plaques électrostatiques ne se contentent pas d'accélérer les paquets d'agrégats, mais elle agissent également comme lentilles électrostatiques.

Une combinaison bien choisie de la géométrie et des tensions permet d'optimiser les qualités temporelles du système et d'accroître la résolution (Montage Willey Mac Laren à trois plaques) [5]

La sélection d'une taille  $X_n$  particulière est assurée par un couple de plaques de déviation, soumises à une différence de potentiel  $U$ , produisant un champ électrique transverse déflecteur, sauf à l'instant auquel les agrégats  $X_n$  arrivent au point de déviation. On figure par ce dispositif, une porte électrostatique que ne franchissent que les agrégats de taille précise donnée (dans la limite de résolution). Les autres agrégats sont déviés hors de l'axe du détecteur. On dispose ainsi d'une source d'agrégats ionisés et triés en masse.

Le paquet d'agrégats sélectionné, entre ensuite dans la seconde partie du spectromètre, qui est la zone d'interaction et d'analyse.

### 2.1.3 Interaction et analyse

La zone d'interaction, comporte un autre système d'optique électrostatique, au sein duquel, on peut faire interagir les agrégats avec un second laser fonctionnant également en impulsion et retardé par rapport au laser d'ionisation. Cette optique électrostatique permet dans un premier temps de freiner les agrégats puis après interaction avec le laser, de les réaccélérer, avant le parcours d'une seconde région libre de champ. Ce système permet à nouveau de séparer dans le temps, les agrégats *fragments*, résultat de l'interaction avec les lasers, des agrégats *parents*, pour peu que cette interaction ait induit un changement de taille ou un changement de charge (modification du rapport  $n/q$ ). Il nous permet l'étude de l'évolution temporelle libre (dissociation unimoléculaire) ou induite (photodissociation induite) d'agrégats de taille initiale contrôlée.

Notre dispositif expérimental comporte deux variantes, l'une adaptée à la dissociation unimoléculaire (montages *Frein ou "Ion stopping"* (fig. 2.3.a), et l'autre à la photodissociation (montage *Tobogan* (fig. 2.3.b).

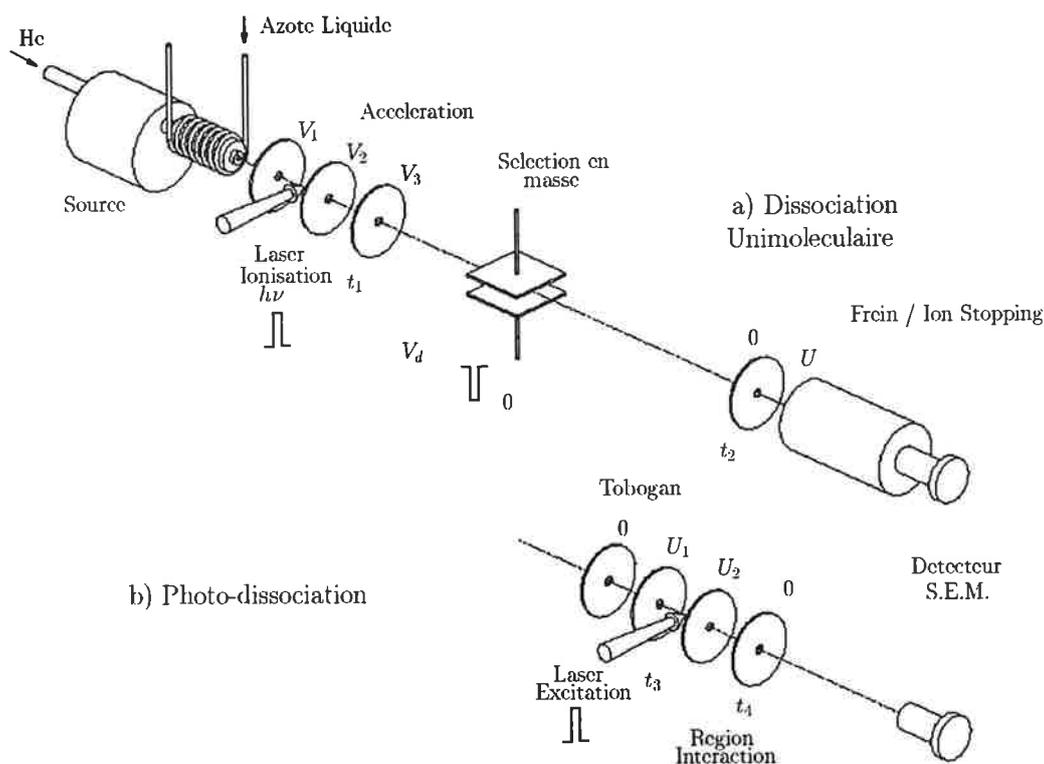


FIG. 2.3 – *Dispositif expérimental*

La différence fondamentale entre ces deux montages réside, outre le second laser d'interaction, dans les fenêtres de temps d'observation, c'est à dire dans la chronologie des événements. Il est donc important de décrire les différentes étapes du

dispositif expérimental, du point de vue de la cinématique de l'agrégat.

(a) Montage Frein-"Ion stopping" :

Ce montage (fig 2.3.a) est dédié à l'étude de la dissociation unimoléculaire d'agrégats, c'est à dire à leur évolution temporelle libre après interaction avec le laser d'ionisation, et après cette interaction seule. Le vide dans l'enceinte est tel que le libre parcours moyen des agrégats est nettement supérieur à la longueur totale du spectromètre; il n'y a pas de collisions avec le gaz résiduel.

Les agrégats sont produits par la source à condensation gazeuse, à des températures non nulles. De plus, lors de l'interaction avec un fort flux de photons, provenant du laser d'ionisation, une partie de l'énergie peut être absorbée et transformée en énergie interne. On considère donc la désexcitation et le retour à l'équilibre d'un système isolé d'agrégats ionisés, métastables, d'énergie interne  $E^*$ , sur une fenêtre de temps d'observation dont l'origine est le tir du laser d'ionisation (moment du dernier apport d'énergie à l'agrégat par l'extérieur).

Ce système est alors accéléré vers une zone libre de champ, le premier tube de vol. Le temps de séjour entre les plaques accélératrices est négligeable devant le temps de parcours de la zone libre. On note  $t_1$ , le temps auquel un paquet d'agrégats de vitesse  $v_n$ , quitte la région d'ionisation-accelération et entre dans la région du premier temps de vol de séparation en masse, et  $t_2$ , le temps auquel ce même paquet sort de cette zone et entre dans la zone d'analyse. Le temps de séjour dans cette région est de plusieurs dizaine de microsecondes. Pendant ce temps  $t$ , *voyagent* ensemble tous les agrégats (et leurs fragments) qui à l'instant  $t_1$  ont une vitesse  $v_n$ , donc une taille  $n$ .

Dans la zone d'analyse, on applique une tension de freinage, de manière à obtenir après le parcours d'une seconde région de temps de vol, une seconde séparation en masse. On sépare ainsi dans le temps, les agrégats parents  $X_n^+$ , d'agrégats fragments qui à l'instant  $t_1$  sont des agrégats  $X_n^+$ , et qui entre  $t_2$  et  $t_1$ , ont connu une variation de taille. Cette méthode bien connue du potentiel retardateur, donne accès à l'évolution temporelle libre (dissociation unimoléculaire) des agrégats  $X_n^+$ , d'énergie interne  $E^*$ , pendant la fenêtre de temps d'observation ( $t_2 - t_1$ ). On peut ainsi enregistrer des spectres de dissociation des agrégats de taille donnée. La figure (2.4), présente en exemple, un spectre de dissociation d'agrégats de  $Sr_7^+$  [6].

Remarques :

- (i) On applique dans la zone d'analyse, une tension de freinage. Le freinage est d'autant plus important que l'agrégat est léger. Dans les spectres de dissociation unimoléculaire, les agrégats les plus lourds ont le retard le plus petit par rapport au parent.
- (ii) Les tailles des fragments, donc les canaux de dissociation, peuvent être déterminés en connaissant les tensions appliquées et la configuration géométrique du dispositif expérimental par une étude cinématique (cf Annexes).

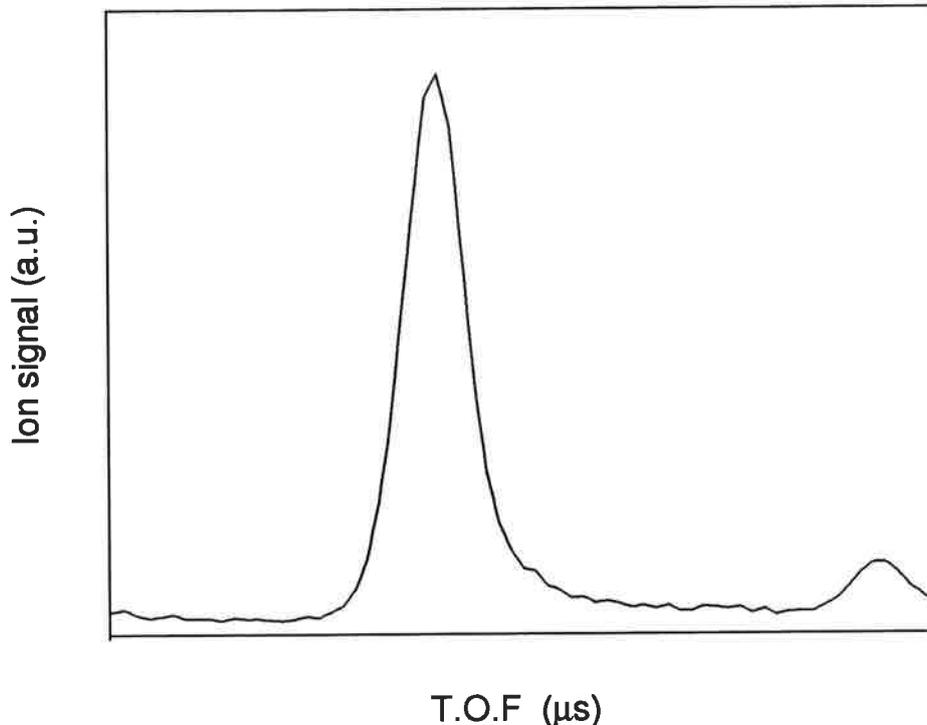


FIG. 2.4 – Dissociation unimoléculaire d'agrégats de strontium  $Sr_7^+$ , permettant de déterminer les canaux de dissociation (ici monomère)

- (iii) La différence entre le montage Frein et le montage "Ion-Stopping", réside dans le fait qu'au lieu de maintenir constamment une tension de freinage, on n'applique une tension, dite d'*Ion-Stopping*, que pendant un intervalle de temps  $\delta\tau$ , de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes, induisant une variation d'impulsion  $\delta p$ . On gagne ainsi en résolution dans les spectres de dissociation unimoléculaire (cf Annexes). On parle de montage "Ion-Stopping", en référence à [7], bien que les ions ne soient pas arrêtés, mais seulement ralentis.
- (iv) En réalité, les vitesses  $v_n$  des agrégats ne dépendent pas uniquement de leur taille, mais est fonction du rapport  $n/q$ , où  $q$  est la charge de l'agrégat. On ne peut donc séparer, sélectionner ou disperser, des agrégats ayant le même rapport  $n/q$ .
- (b) Montage "Tobogan" :

Ce montage (fig 2.3.b) est dédié à l'observation de la photodissociation induite par laser. Il ne diffère du montage précédent que par l'ajout avant le second temps

de vol, d'une zone d'interaction avec un laser, permettant ainsi l'étude de l'évolution temporelle stimulée du paquet d'agrégats sélectionné et d'un changement des tensions appliquées.

Le tir du laser d'interaction s'effectue avec un retard ajustable par rapport au laser d'ionisation afin de synchroniser le tir laser et le passage au point d'interaction du paquet d'agrégats sélectionné; ceci dans l'optique d'un recouvrement spatial optimal entre le faisceau laser et le paquet d'agrégats.

L'absorption d'un ou plusieurs photons, selon l'intensité du laser, augmente la température de l'agrégat. Il acquiert un excès d'énergie interne  $E^* = n \cdot h\nu$  où  $n$  est le nombre de photons d'énergie  $h\nu$  absorbés. Cela induit sur l'agrégat une cascade de dissociation lui permettant d'évacuer cet excès d'énergie.

L'interaction avec le laser a lieu au milieu d'un système de plaques électrostatiques, qui permettent tout d'abord de freiner les agrégats avant le croisement avec le faisceau laser, puis de les réaccélérer afin de séparer les fragments du parent résiduel, par le parcours du second temps de vol. On obtient ainsi un spectre de photodissociation induite par laser. Ce spectre dépend du flux laser et est la signature de la séquence de dissociation ayant eu lieu entre les instants  $t_3$  d'interaction avec le laser et  $t_4$  instant de début de la séparation en masse par le système de plaques. La fenêtre de temps d'observation est dans ce cas,  $(t_4 - t_3)$ , de l'ordre de la microseconde.

La figure (2.5) présente des exemples de spectres de photodissociation induite par laser, obtenus à différents flux laser.

Remarques :

- (i) Cette fois, on applique une accélération aux agrégats dans la zone d'analyse. L'effet est d'autant plus important que l'agrégat est léger. Dans les spectres de photodissociation induite, les agrégats les plus légers arrivent donc le plus tôt.
- (ii) De la même manière, que dans le montage Frein-Ion Stopping, les fragments produits sont identifiés par une étude cinématique, à partir de leur temps de vol (cf Annexes).

Dans les deux montages, les paramètres pertinents restent l'énergie interne de l'agrégat, excès d'énergie emmagasinée responsable de son instabilité et les fenêtres de temps d'observation, qui donnent accès à la dynamique des mécanismes de dissociation de l'agrégat.

On voit donc que notre dispositif expérimental, grâce à ces deux montages, nous permet de sonder les agrégats au travers de deux fenêtres de temps d'observations très différentes, couvrant des gammes de temps d'ordres de grandeur bien distincts ( $\sim 50\mu s$  et  $\sim 1\mu s$ ).

Après avoir décrit le dispositif expérimental permettant l'étude de la fragmentation d'agrégats, il faut maintenant présenter les concepts mis en oeuvre pour

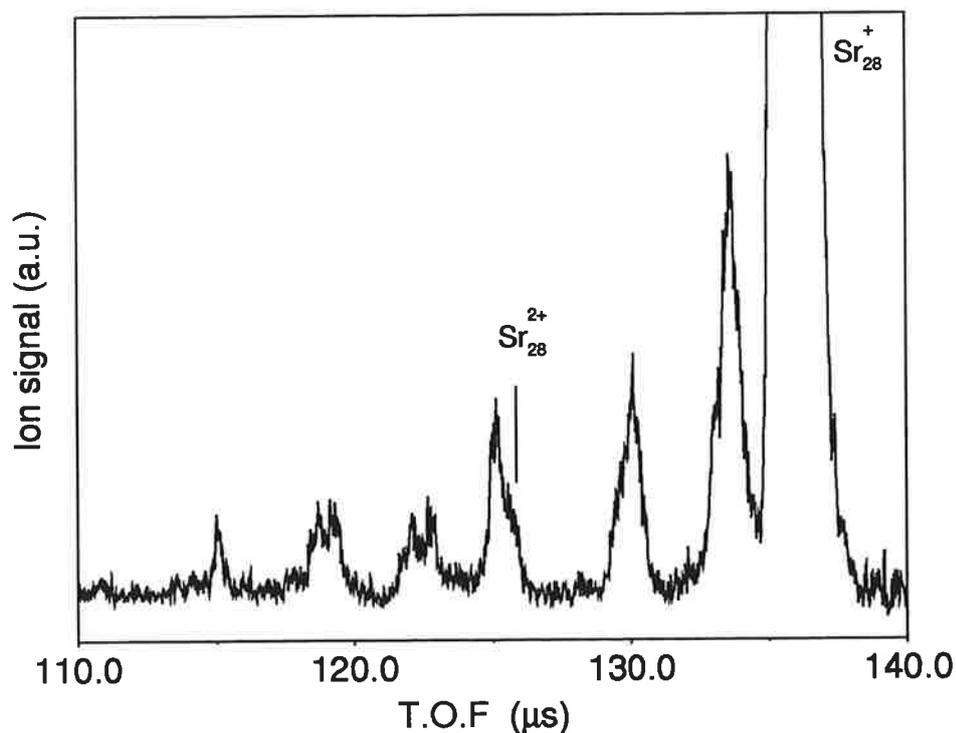


FIG. 2.5 – *Photodissociation induite par laser d'agrégats de  $Sr_{28}^+$ . Les structures doubles dans certains pics sont dues à la superposition des fragments de l'évaporation du simplement et du doublement chargés.*

l'exploitation des spectres obtenus. Pour cela, nous allons décrire rapidement les mécanismes de la dissociation unimoléculaire, notamment au travers de la notion d'ensemble en évaporation. Nous expliciterons également ce que l'on entend par température d'un agrégat. Enfin nous montrerons comment l'étude de la dissociation unimoléculaire et de la photodissociation induite nous permettent de remonter à des grandeurs physiques, comme les énergies de dissociation ou les sections efficaces de photo-absorption des agrégats.

## 2.2 Dissociation unimoléculaire

L'étude de la dissociation unimoléculaire des agrégats permet de remonter à leur stabilité intrinsèque et donc à la cohésion de ces édifices. En effet, l'observation des canaux préférentiels de dissociation, ainsi que la mesure des taux de fragmentation, donne une bonne idée de la manière dont les atomes sont liés dans l'agrégat et permettent même souvent l'évaluation des énergies de liaison.

La stabilité d'un agrégat est sa capacité intrinsèque d'absorber un excès d'énergie, sans se fragmenter. Pour permettre l'étude de cette aptitude à *stocker de l'énergie*, on peut utiliser un modèle simple, reprenant l'approche du modèle d'Einstein [8] pour les phonons dans un cristal et qui considère un agrégat comme un système de *boules reliées par des ressorts*. De manière moins naïve, un agrégat de  $n$  atomes, est un système isolé possédant  $s = 3n - 6$  degrés de liberté, pouvant être décrit comme un ensemble de  $s$  oscillateurs harmoniques quantiques couplés de même fréquence de vibration  $\nu_0$ . Du fait de ce nombre croissant de degrés de liberté de vibration, un agrégat de taille  $n$  peut emmagasiner une énergie interne bien supérieure à l'énergie de dissociation  $D_{n,p}$ , énergie qu'il faudrait lui fournir pour lui permettre d'évaporer une molécule, ou un bloc de  $p$  atomes selon :



La problématique consiste à savoir, notamment, combien de temps une telle énergie interne  $E^*$  peut être contenue et selon quelle dynamique et au travers de quels canaux de dissociation l'agrégat va dissiper cet excès d'énergie.

### 2.2.1 Dynamique de l'évaporation

La dynamique d'évaporation d'agrégats a été étudiée en détail dans le groupe, notamment sur les agrégats d'alcalins [10]; nous nous contenterons ici de rappeler les résultats importants, qui seront utiles par la suite.

L'énergie interne d'un solide est due aux vibrations des atomes constituant ce cristal autour des positions d'équilibre qu'ils occupent de manière fixes à température nulle. De même l'énergie interne  $E^*$  d'un agrégat, dans son état électronique fondamental, se distribue aléatoirement parmi les différents modes de vibration, sous forme de quanta d'énergie  $h\nu_0$ . Cette distribution se renouvelle à la fréquence  $\nu_0$ . Cette répartition de l'énergie fluctue au cours du temps et peut entraîner l'accumulation sur l'un des modes de vibration d'une quantité d'énergie supérieure à l'énergie de dissociation. Cette localisation d'énergie sur une liaison particulière va *casser* cette liaison et l'agrégat éjecte alors un fragment qui emporte une partie de l'excès d'énergie. Cette fraction d'énergie est emportée sous forme d'énergie cinétique, mais aussi sous forme d'énergie interne dans les fragments.

Etudier la dynamique de ce mécanisme de fragmentation revient à étudier la dynamique d'une distribution statistique de  $q = E^*/h\nu_0$  quanta de vibration, sur  $s$  modes possibles. Ainsi la probabilité pour qu'un agrégat contenant une

énergie interne  $E^*$  évapore un fragment de taille  $p$ , c'est à dire la probabilité  $\kappa$  de localiser une énergie supérieure à l'énergie de dissociation  $D_{n,p}$  sur un mode de dissociation pour permettre la fragmentation de l'agrégat, est donnée par le nombre de manières de répartir le reste de l'énergie, i.e.  $E^* - D_{n,p}$  sur les  $s - 1$  modes restants. On obtient :

$$\kappa = \left( \frac{E^* - D_{n,p}}{E^*} \right)^{s-1} = \left( 1 - \frac{D_{n,p}}{E^*} \right)^{3n-7} \quad (2.3)$$

L'expression (2.3) donne la probabilité de dissocier pour chacun des modes dissociatifs et à chaque répartition d'énergie. Pour obtenir la probabilité totale de dissociation par unité de temps pour une énergie interne  $E^*$  donnée,  $k(E^*)$ , il faut multiplier l'expression précédente, par le nombre de modes dissociatifs potentiels  $g$  et par le nombre de redistribution de l'énergie sur les modes par unité de temps, i.e. par la fréquence  $\nu_0$ . Il vient :

$$k(E^*) = g\nu_0 \left( \frac{E^* - D_{n,p}}{E^*} \right)^{3n-7} \quad (2.4)$$

qui donne un temps caractéristique de dissociation de :

$$\tau(E^*) = \frac{1}{k(E^*)} = \frac{1}{g\nu_0} \left( 1 - \frac{D_{n,p}}{E^*} \right)^{-(3n-7)} \quad (2.5)$$

Cette expression connue sous le nom de formule de Kassel [9], est une statistique particulière parmi beaucoup d'autres et des plus raffinées (quantiques,  $s$  variable, ...), qui déterminent le temps moyen mis par un agrégat de taille  $n$  et d'énergie interne  $E^*$  pour se dissocier. Ce temps caractéristique peut varier, en fonction des différents paramètres, sur plusieurs ordres de grandeur.

L'expression (2.5) du temps caractéristique de dissociation en fonction de l'énergie interne, permet de retrouver un certain nombre de propriétés, *intuitives*.

- Pour une énergie interne donnée, un agrégat se dissocie d'autant plus rapidement que sa taille est faible. En effet, on comprend assez facilement que plus un agrégat est gros, plus il possède de degrés de liberté, plus il peut emmagasiner d'énergie.
- Pour une taille donnée, plus l'agrégat est chaud, c'est à dire, plus il contient d'énergie interne, plus vite il se fragmente.
- Pour une énergie interne et une taille données, plus l'énergie de dissociation est faible, plus la probabilité d'accumuler une énergie supérieure à cette énergie de dissociation est grande et plus le temps d'évaporation moyen est court.

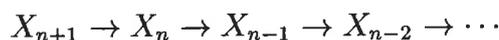
Cette dernière propriété permet entre autres de définir ce qu'on appelle le canal de dissociation préférentiel. En effet, si plusieurs canaux de dissociation sont en compétition, la fragmentation est statistiquement plus favorable par le canal le plus rapide. En l'absence de barrière, le canal le plus rapide correspond à l'état final de plus basse énergie, sauf si on tient compte du facteur de dégénérescence  $g$ ; cela mène alors à des situations plus complexes (cf. chapitre 5).

Si les énergies de dissociation sont très proches, on a une statistique de fragmentation sur plusieurs canaux de dissociation.

### 2.2.2 Ensemble en évaporation

On a vu dans ce qui précède que le paramètre qui gouverne la dynamique de fragmentation des agrégats est l'énergie interne qu'ils contiennent. Il est donc très important, dans l'étude de la dissociation unimoléculaire, de connaître sa valeur. C. Klots [11, 12] a introduit le concept d'*ensemble en évaporation*, permettant de borner cette distribution. Il définit une distribution d'agrégats comme un ensemble en évaporation si ces agrégats constituent un système de particules énergétiquement isolées, dont les variables d'états sont  $n$ , le nombre de constituants de chaque agrégat et  $E^*$ , son énergie interne.

Il suppose que la seule manière de dissiper l'excès d'énergie dans ce système est l'évaporation d'un atome ou d'une molécule. L'équation d'état régissant la dynamique de cette évaporation n'est fonction que du nombre d'atomes et du rapport  $E^*/D_{n,p}$ . L'hypothèse forte de ce concept est que tous les agrégats doivent avoir subi au moins une évaporation depuis leur dernier échange d'énergie avec l'extérieur. Toutes les particules sont donc issues d'une évaporation et le siège de processus d'évaporation. Les agrégats constituent donc un ensemble en évaporation, s'ils forment les différents maillons d'une chaîne de dissociation donnant, si l'on suppose que le canal de dissociation est la perte de monomères :



Cela implique des conditions d'existence de chaque agrégat de taille  $n$  à un instant d'observation  $t$ , d'énergie interne  $E^*$ . Un agrégat  $X_n$ , existe à un instant  $t$ , s'il a eu le temps d'être formé par évaporation à partir d'un agrégat parent  $X_{n+1}$ , sans avoir eu le temps d'évaporer lui-même, pour donner l'agrégat enfant  $X_{n-1}$ .

Il a eu le temps d'être formé si l'agrégat  $X_{n+1}$ , contenait suffisamment d'énergie interne pour évaporer avant l'instant  $t$ , c'est à dire si :

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

Cela impose une valeur minimale de  $E^*$  correspondant à l'énergie interne des agrégats venant juste d'être formés à l'instant  $t$ . La valeur de  $E^*$ , est majorée par le fait que l'agrégat  $X_n$ , ne doit pas avoir le temps d'évaporer, c'est à dire par la relation :

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

Donc l'énergie interne de l'agrégat  $X_n$  doit avoir une valeur maximale  $E_{max}^*$  telle que :

$$t = \frac{1}{g\nu_0} \left( 1 - \frac{D_{n,1}}{E_{max}^*} \right)^{-(3n-7)} \quad (2.6)$$

soit

$$\frac{E_{max}^*}{D_{n,1}} = \frac{1}{1 - (g\nu_0 t)^{-\frac{1}{3n-7}}} \quad (2.7)$$

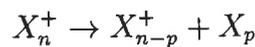
et

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

si l'on ne tient compte ni de l'énergie cinétique emportée par les fragments lors de la dissociation, ni de l'énergie interne du fragment  $p$  évaporé. Ces énergies sont également prélevées dans l'énergie interne initiale  $E^*$  du parent, le système étant isolé. A chaque instant  $t$ , les agrégats  $X_n$  ont une énergie interne comprise dans l'intervalle  $[E_{min}^*, E_{max}^*]$ . On relie ainsi les deux notions phare de ce chapitre que sont : fenêtres de temps d'observation et ensemble en évaporation.

### 2.2.3 Détermination des énergies de dissociation

Il reste cependant à définir et à mesurer un paramètre important, l'énergie de dissociation  $D_{n,p}^+$ . On appelle énergie de dissociation selon le canal  $p$ , et on note  $D_{n,p}^+$ , l'énergie qu'il faut fournir à l'agrégat de taille  $n$ , pour qu'il évapore (à  $t$  infini) un fragment neutre de  $p$  atomes, selon :



L'objectif de ce paragraphe est de montrer comment l'on peut remonter aux énergies de dissociation, à partir des spectres de fragmentation, par la mesure des canaux (position des pics) et des taux de dissociation (intensités des pics). Le taux de dissociation  $F_{n,p}$  associé à la réaction ci-dessus est donné par :

$$F_{n,p} = \frac{I_p}{I_n + \sum_{i=1}^{n-1} I_i}$$

où  $I_p$  est l'intensité du pic correspondant dans le spectre.  $F_{n,p}$  est une mesure directe de la probabilité qu'a un agrégat de taille  $n$  de se dissocier selon le canal  $p$ , pendant la fenêtre de temps d'observation  $[t_1, t_2]$ .

Le taux total de dissociation, c'est à dire la probabilité totale de fragmentation, est donné par la somme sur tous les canaux possibles des taux particuliers. Si on

note  $N(n, t)$ , le nombre d'agrégats de taille  $n$  présent dans le jet, à un instant  $t$ , le taux de dissociation total est alors donné par le rapport entre le nombre d'agrégats de taille  $n$  ayant évaporé entre  $t_1$  et  $t_2$  et le nombre d'agrégats de taille  $n$ , initial, c'est à dire à  $t_1$ , instant d'entrée dans la fenêtre de temps d'observation, soit :

$$F_n = \frac{N(n, t_1) - N(n, t_2)}{N(n, t_1)} \quad (2.8)$$

Ces taux de dissociation s'interprètent dans le cadre de l'ensemble en évaporation. On a montré que cette notion permet, pour une énergie de dissociation donnée, de borner l'énergie interne d'un agrégat de taille  $n$ , à un instant  $t$ . On peut schématiser la distribution d'agrégat de taille  $n$ , en fonction de l'énergie interne  $E^*$ , comme sur la figure (2.6) :

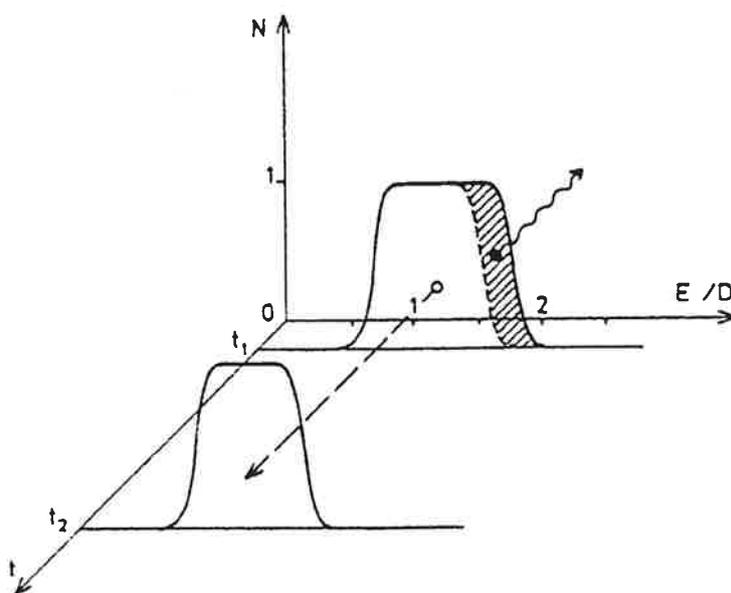


FIG. 2.6 – Distribution d'énergie interne pour les agrégats de taille  $n$

On peut donc relier, dans le cadre de ce modèle, le taux de dissociation aux bornes de l'intervalle d'énergie interne. En effet, si on suppose des distributions d'énergie de formes rectangulaire, le rapport (2.8), entre le nombre d'agrégats ayant évaporé et le nombre initial d'agrégats, se ramène à :

$$F_n = \frac{E_{max}^*(t_1) - E_{max}^*(t_2)}{E_{max}^*(t_1) - E_{min}^*(t_1)} \quad (2.9)$$

Dans le cadre de l'ensemble en évaporation, le taux de dissociation  $F_n$  associé à

l'évaporation de l'agrégat  $X_n^+$  pendant l'intervalle de temps  $(t_2 - t_1)$  s'exprime :

$$F_n = \frac{E^*(t_1) - E^*(t_2)}{D_{n,p}^+} \quad (2.10)$$

qui, si l'on exprime l'énergie avec la loi d'Arrhénius devient :

$$F_n = (3n - 7) \left[ \frac{1}{\ln(t_1 \nu_0 n_d)} - \frac{1}{\ln(t_2 \nu_0 n_d)} \right] \quad (2.11)$$

Le taux d'évaporation croît linéairement avec la taille et suit un comportement universel quelque soit la nature des agrégats. Ceci peut servir de critère, pour savoir si l'on se trouve dans les conditions de l'ensemble en évaporation.

Un calcul plus complexe des taux de dissociation, prenant en compte de manière plus précise la distribution d'agrégat de taille  $n$ , en fonction de l'énergie interne  $E^*$ , donne [13] :

$$F_n = \int_0^\infty f_n(E^*, t_1) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_2 - t_1}{\tau(E^*)}\right) \right] dE^* \quad (2.12)$$

où

$$f_n(E^*, t_1) = C \cdot \exp\left[-\frac{t_1}{\tau(E^*)}\right] \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t_1}{\tau(E^* + D_{n+p,p})}\right] \right\} \quad (2.13)$$

est la probabilité pour qu'un agrégat de taille  $n$  et d'énergie interne  $E^*$  existe à  $t_1$  et  $C$  une constante de normalisation.

On obtient ainsi par ajustement des valeurs obtenues par l'expression (2.12), aux valeurs expérimentales, les énergies de dissociation.

En fait, cet ajustement ne permet de remonter qu'à des valeurs relatives des énergies de dissociation, chacun des taux de dissociation  $F_n$ , dépendant de  $D_{n,p}^+$  et de  $D_{n+p,p}^+$ . On reste ainsi tributaire d'une calibration de ces énergies, que l'on peut par exemple, mesurer par photodissociation induite (cf paragraphe 2.3). On a ainsi, une bonne connaissance des valeurs relatives des énergies de dissociation, mais en général uniquement une estimation des valeurs absolues. En effet l'expérience montre que la calibration par PID ne suffit pas. Une dérive progressive et le manque de précision sur deux masses discrètes successives entraîne un effet de moyenne, qui nuit à la détermination des valeurs absolues.

La seule calibration absolue utilisable est obtenue lorsque il existe plusieurs canaux de dissociation en compétition. Les cas les plus compliqués de canaux multiples doivent être traités autrement [14]. La figure (2.7) montre le spectre de dissociation d'agrégats de tellure, présentant plusieurs canaux de dissociation.

Dans ce cas, une méthode originale [15] basée sur :

- le rapport des taux de fragmentation

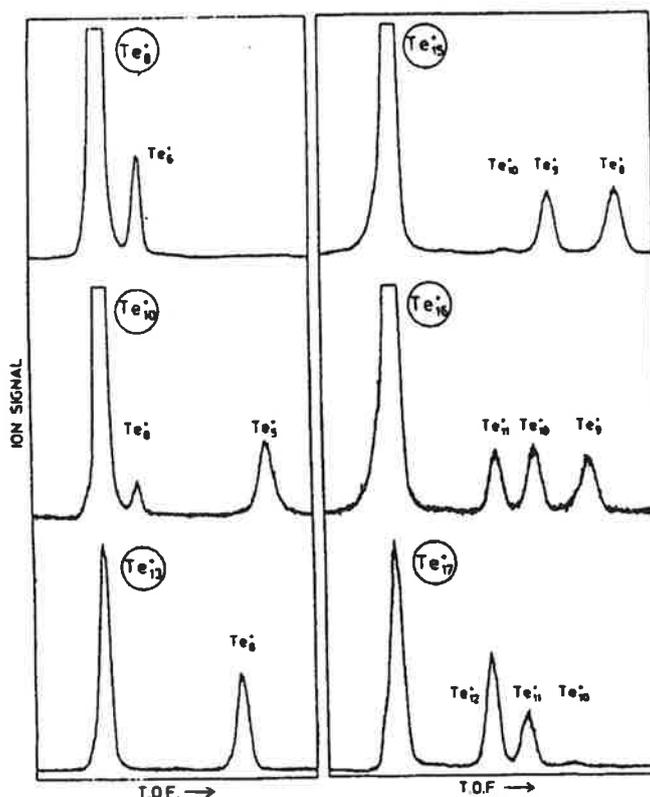
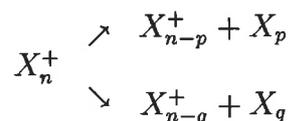


FIG. 2.7 - Spectres de dissociation d'agrégats de tellure, présentant plusieurs canaux de dissociation en compétition

- l'écriture de cycle énergétique de Born-Haber

permet d'accéder aux valeurs absolues des énergies de dissociation.

En effet, si nous faisons l'hypothèse que les agrégats sont à l'équilibre thermodynamique, le rapport entre les taux de dissociation de deux canaux quelconques en compétition :



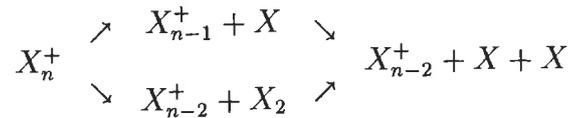
est donné par la loi de Kassel que l'on peut approcher, pour simplifier, par une loi d'équilibre de Boltzmann :

$$\frac{F_{n,p}}{F_{n,q}} = \exp\left(-\frac{D_{n,p}^+ - D_{n,q}^+}{kT}\right) \quad (2.14)$$

soit

$$D_{n,p}^+ - D_{n,q}^+ = kT \cdot \ln \frac{F_{n,p}}{F_{n,q}} \quad (2.15)$$

On peut également, puisque l'on fait l'hypothèse que ces dissociations s'effectuent sans barrières d'activation, écrire des cycles de Born-Haber, comme par exemple dans le cas d'une compétition entre l'évaporation d'un monomère ou d'un dimère neutre :



Un bilan énergétique permet alors d'écrire une contrainte sur les énergies, donnant :

$$D_{n,1}^+ + D_{n-1,1}^+ = D_{n,2}^+ + D_{2,1}$$

soit finalement :

$$D_{n-1,1}^+ = D_{n,2}^+ - D_{n,1}^+ + D_{2,1} = D_{2,1} + kT \cdot \ln \frac{F_{n,1}}{F_{n,2}}$$

On voit donc que l'on peut exprimer ainsi les énergies de dissociation, directement en fonction du rapport des taux de fragmentation et d'une référence absolue, généralement bien connue. Il faut encore faire attention à la dégénérescence des états qui influe sur les taux de dissociation. On remarque de plus que l'on utilise dans ces expressions, de manière explicite, la température d'un agrégat. Il faut donc introduire cette notion et montrer comment on peut mesurer ce paramètre ou du moins, en avoir une bonne estimation.

## 2.2.4 Température des agrégats

La température d'un corps est une mesure de l'énergie cinétique moyenne par degré de liberté des constituants moléculaires de ce corps. Rapportée à la moyenne des agitations de ces derniers dans l'espace et dans le temps, la notion de température n'a réellement de sens que lorsqu'elle s'applique à des corps comprenant un grand nombre de molécules.

Il est donc assez difficile de définir la température d'un système fini. Cependant, on associe le plus souvent l'idée de température d'un système fini à sa dynamique, généralement par souci d'analogie, le plus souvent par abus de langage. On parle ainsi d'atomes froids, en référence à leurs énergies cinétiques individuelles très faibles.

En ce qui concerne la fragmentation des agrégats, on rappelle que le modèle repose sur un comportement statistique des vibrations sur un nombre fini de modes. Les variables d'états, c'est à dire les paramètres régissant la dynamique de ce mécanisme, sont l'énergie interne  $E^*$  et  $n$  le nombre de constituants (en fait, plutôt  $s = 3n - 6$ , le nombre de modes dissociatifs). On peut introduire ici, la température par sa définition micro-canonique,

$$T = \frac{\partial E^*}{\partial S} \quad (2.16)$$

si on considère, l'agrégat comme un système isolé d'énergie interne  $E^*$ , et d'entropie  $S$ .

On peut alors établir une relation entre la température et l'énergie interne, soit :

$$\frac{\partial E^*}{\partial T} = \frac{\partial E^*}{\partial S} \cdot \frac{\partial S}{\partial T} = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T} = C_v \quad (2.17)$$

où  $C_v$  est la capacité calorifique à volume constant de l'agrégat.

Cette relation reste toujours valable, le choix du modèle repose sur la détermination de  $C_v$ , qui est une mesure de l'efficacité de chauffage. Dans un système en équilibre thermostatique sans contrainte qui s'opposerait à la libre circulation de la chaleur, la température locale est uniforme sur l'ensemble du système, le théorème d'équipartition de l'énergie est applicable. La limite haute température dans le modèle d'Einstein, mène alors à la loi de Dulong et Petit qui donne pour la capacité calorifique  $C_v = k_B$ , par degré de liberté. On a donc :

$$\partial E^* = s \cdot k_B \cdot \partial T \quad (2.18)$$

soit

$$k_B T = \frac{E^*}{3n - 6} \quad (2.19)$$

En ce qui concerne la mesure, la température des agrégats formant un ensemble en évaporation est uniquement déterminée par la fenêtre de temps d'observation. L'énergie interne  $E_{max}^*$ , est liée à la température maximale  $T_{max}$  par la relation :

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

La condition sur le temps d'évaporation (2.5) se réécrit :

$$\tau(E_{max}^*) = \frac{1}{g\nu_0} \left( 1 - \frac{D_{n,p}^+}{(3n - 6)k_B T_{max}} \right)^{-(3n-7)} = t \quad (2.20)$$

Le rapport  $kT/D = 1/G$  où  $G = (3n - 6) [1 - (g\nu_0 t)^{-1/3n-7}]$  appelé facteur de Gspann [16], évolue peu avec la taille de l'agrégat. Il ne dépend que de la largeur de la fenêtre de temps d'observation, donc du dispositif expérimental (longueur du temps de vol, tension d'accélération). Pour la gamme de taille considérée, on fera généralement l'approximation suivante, applicable à notre montage :

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

Le dispositif expérimental, en montage *Frein-Ion stopping*, nous permet l'étude de l'évaporation unimoléculaire d'agrégats. Mais, on ne peut observer que des dissociations ayant lieu pendant un intervalle de temps compris entre  $t_1$  et  $t_2$ ,

formant la fenêtre de temps d'observation. Ceci impose des contraintes sur les énergies internes initialement contenues dans les agrégats s'évaporant et donc sur leur température.

On peut modifier cette fenêtre de temps d'observation, par un montage spécifique (le montage *Tobogan*) et étudier la photodissociation induite par l'interaction avec un second laser.

## 2.3 Photo-dissociation induite par laser

L'étude de la photo-dissociation induite par laser nécessite un second laser et le montage *Tobogan* auquel est associée une fenêtre de temps d'observation égale au temps de séjour dans la zone d'interaction-analyse, de l'ordre de la microseconde. L'utilisation d'un second laser est très utile pour une meilleure compréhension de l'interaction qu'il peut y avoir entre des agrégats et la lumière. Certes, les agrégats sont ionisés, à l'aide d'un laser pulsé, donc par interaction avec des photons, mais cette interaction se fait en général, en *boite noire*. En effet le manque de caractérisation de la distribution d'agrégats neutres produits par la source, l'absence de tri en masse à ce niveau, ainsi que les contraintes imposées sur le laser d'ionisation (énergies au dessus du seuil d'ionisation, flux imposé par le signal d'ions...), rendent l'analyse de l'interaction agrégat-laser assez indirecte. On utilise l'ensemble en évaporation pour compenser le manque d'information. Nous n'avons alors accès qu'à la fragmentation d'agrégats dont l'énergie interne, et par conséquent la température, sont fortement contraintes par la configuration du dispositif expérimental.

Avec l'étude de la photodissociation induite par laser, l'interaction agrégat-lumière est mieux contrôlée, notamment du fait de la sélection en amont. Nous avons une meilleure connaissance aussi bien de l'agrégat (taille, énergie interne) que du laser (énergie, flux, géométrie). Nous pouvons détecter les produits de l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  par un agrégat  $X_n^+$ , de taille  $n$  et d'énergie interne  $E^*$ .

### 2.3.1 Interaction agrégat - laser

L'étude de l'interaction agrégat-photon s'effectue à l'aide d'un laser fonctionnant en impulsions. Afin de pouvoir explorer un grand domaine spectral, depuis le proche infra-rouge jusqu'à l'ultraviolet à  $193\text{ nm}$ , les agrégats sont éclairés par des sources laser de natures variées :

- laser Yag dopé Neodyme : fréquences fondamentale et harmoniques
- fréquences déplacées par effet Raman stimulé par l'une de ces harmoniques (la cellule à effet Raman pouvant être remplie par  $H_2$ ,  $D_2$  ou  $CH_4$ )
- laser excimere ArF ou KrF
- laser à colorant excité par la troisième ou la quatrième harmonique du Yag ou par l'excimère

Le laser est défini par l'énergie de ses photons  $h\nu$ , sa section  $\Sigma$  au point d'intersection avec le jet d'agrégats, par sa puissance moyenne  $\mathcal{P}$ , reliée à la fréquence  $f$  de tir, et à la durée  $\delta$  des pulses (typiquement  $15\text{ ns}$ ) et par le flux moyen de photons par unité de temps et de surface.

L'agrégat est caractérisé par le nombre  $n$  de ses constituants, son énergie interne

initiale  $E_0^*$  ou sa température  $T_0$ .

Un photon interagissant avec un agrégat génère dans tous les cas une excitation électronique qui peut mener aussi bien à une excitation monoélectronique exciton [17] ou photoionisation, qu'à une excitation collective des électrons de valence [18], .

Cependant, compte tenu du couplage entre le mouvement des électrons et celui des ions (couplage électrons-phonons), l'excitation électronique relaxe très rapidement en excitation vibrationnelle. En effet, la dégradation de l'excitation électronique en énergie vibrationnelle dans les agrégats métalliques a lieu pendant un temps de l'ordre de  $10^{-14}$  à  $10^{-13}$  s [19], menant à un échauffement très rapide de l'agrégat. Donc si ce mécanisme se produit préférentiellement à tout autre processus électronique (seconde excitation ou ionisation), cela fournit très rapidement une énergie vibrationnelle effective égale à l'énergie du photon absorbé, se redistribuant sur tous les modes de vibration de l'agrégat. Nous n'allons pas ici discuter du processus d'acquisition et de stockage de l'énergie, mais principalement de la dissipation de cet excès d'énergie, des voies et des mécanismes de retour à l'équilibre.

Lorsqu'un photon est absorbé par un agrégat comprenant un grand nombre de degrés de liberté, l'excès d'énergie apportée peut relaxer selon différentes voies. De manière générale, un agrégat peut dissiper de l'énergie par émission :

- d'un photon : émission radiative
- d'un électron : ionisation
- d'un atome ou d'un bloc d'atomes : fragmentation

L'importance relative de chacun de ces canaux dépend essentiellement de la nature de l'agrégat considéré et de l'énergie du photon d'excitation.

En ce qui concerne l'émission de photons, peu de mesures sont disponibles pour les agrégats. Mais, on peut supposer que ce mécanisme de dissipation de l'énergie est peu probable (les bilans d'énergie sans prise en compte de ce mécanisme sont correctes), ou du moins, n'influence que peu les autres mécanismes (le couplage électrons-phonons est fort). A faible flux laser, pour des énergies de photon inférieures au seuil d'ionisation, l'éjection d'un électron n'est pas possible. Donc dans ces conditions d'interaction agrégat-laser, l'absorption de photon conduit à l'évaporation de fragments. La fragmentation peut donc être considérée, comme la signature de l'absorption d'un photon par l'agrégat.

Donc, dans l'hypothèse où l'absorption de photons ne conduit qu'à l'évaporation, il est possible de relier photo-absorption et photo-fragmentation. Cela permet par exemple de déterminer de manière assez directe l'énergie de dissociation moyenne pour une gamme de taille donnée.

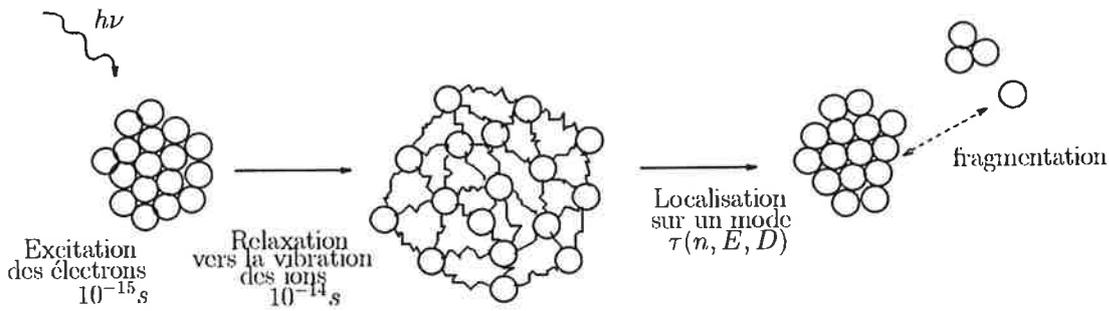


FIG. 2.8 – Fragmentation accompagnant une photo-excitation des électrons sous le seuil d'ionisation : Le photon porte l'agrégat dans un état électronique excité, puis cette énergie relaxe en énergie vibrationnelle des ions, l'agrégat chauffe, ce qui conduit à l'évaporation d'atomes

### 2.3.2 Photodissociation induite et énergies de dissociation

Des spectres de photo-dissociation d'agrégats  $X_n^+$ , sélectionnés en taille, sont obtenus de manière systématique pour des excitations avec des lasers à différentes longueurs d'onde et à différents flux. Le nombre d'atomes perdus  $k$  est proportionnel à l'énergie du photon absorbé  $h\nu$  et satisfait la relation :

$$\frac{k}{p} = \frac{h\nu}{\langle D_{n,p}^+ \rangle} \quad (2.21)$$

où  $\langle D_{n,p}^+ \rangle$  est l'énergie de liaison moyenne dans la gamme de taille considérée  $[n, n']$ , et  $p$  la taille du bloc d'atomes, canal principal de dissociation.

Dans le cas où l'évaporation s'effectue par perte de monomères (cas des alcalins), il vient :

$$k = \frac{h\nu}{\langle D_{n,1}^+ \rangle} \quad (2.22)$$

Les expressions précédentes sont valables en première approximation, si l'on ne tient pas compte de termes correctifs, liés à la différence de température entre agrégat parent et agrégats fragments [10] et des termes d'énergies cinétiques.

La figure (2.9), présente les cascades d'évaporation obtenues après interaction d'un agrégat de strontium avec le flux de deux lasers d'énergies différentes. L'étude de l'ensemble de ces cascades, à différentes énergies de photon, permet de remonter directement à la valeur absolue de l'énergie moyenne de dissociation pour la gamme de taille considérée.

Si la puissance laser est suffisante, le fragment ionique  $X_{n-p}^+$  peut lui même absorber un photon pour donner un autre fragment de taille inférieure donnant lieu par des processus en cascade à une multitude de fragments ioniques éventuellement jusqu'au monomère ionisé  $X^+$ . La photo-dissociation induite d'agrégats procède

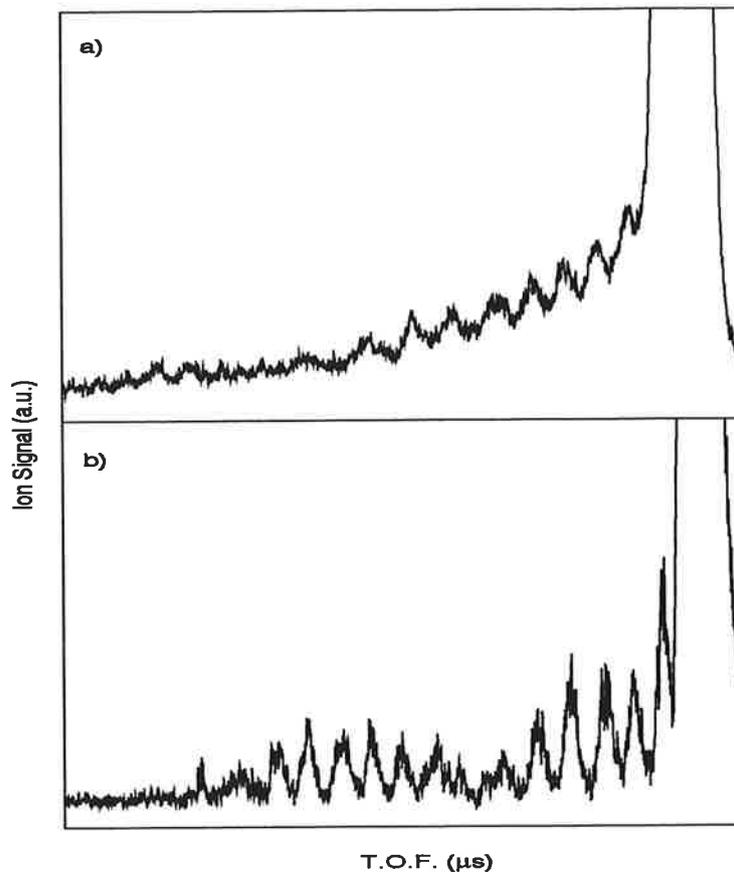


FIG. 2.9 – Spectre de photofragmentation d'agrégats de strontium  $Sr_{61}^+$ , induite par l'absorption de photons d'énergie a) 4.67 eV et b) 5.00 eV

par perte séquentielle d'atomes ou de bloc d'atomes.

En fait, l'agrégat parent relativement chaud et métastable, d'énergie interne  $E^*$ , avec un temps caractéristique de dissociation de quelques dizaines de microsecondes, est soudainement chauffé par un second pulse laser. La nouvelle énergie interne  $E^* + h\nu$  induit un changement brutal dans l'échelle de temps du processus d'évaporation. L'énergie du photon absorbé est alors complètement dissipée pendant la fenêtre de temps d'observation. Ainsi à chaque étape de la cascade de fragmentation, la totalité de l'énergie apportée par le photon est consommée par évaporation, chaque évaporation dissipant une énergie égale à  $\langle D_{n,p}^+ \rangle$ , par la perte de  $p$  atomes. On retrouve bien l'équation (2.21).

Ceci est vrai pour des agrégats de petites tailles, dont la fragmentation induite par l'absorption d'un seul photon est observée. Cependant, on rappelle qu'à énergie

interne donnée, la probabilité de dissociation décroît, lorsque la taille de l'agrégat augmente, de manière à ce que pour des tailles plus élevées, le temps de dissociation excède la fenêtre de temps d'observation. Dans le domaine spectral du visible, l'absorption d'un seul photon ne permet pas d'induire en quelques micro-secondes d'évaporation pour des agrégats  $X_n^+$  de taille supérieure à la centaine. La fragmentation de gros agrégats n'est observable qu'après l'absorption séquentielle de plusieurs photons.

### 2.3.3 Absorption séquentielle de photons et chauffage d'un agrégat

Cette absorption séquentielle de photons, indispensable à l'étude de la fragmentation de gros agrégats, est également très utile, si l'on veut augmenter de manière importante l'énergie interne d'un agrégat de taille moindre.

L'absorption séquentielle de photons est basée sur le principe que :

- le flux laser est suffisamment fort pour que l'agrégat puisse absorber plusieurs photons pendant la durée du pulse
- mais sans que le temps moyen entre deux absorptions successives soit inférieur au temps de relaxation en vibration ionique.

Et ceci afin que l'excès d'énergie apporté par chacun des photons ait le temps de se répartir statistiquement sur tous les modes de vibration avant l'absorption du photon suivant. De façon générale, pour une énergie de photons donnée, le flux laser est choisi de manière à ce que la première évaporation induite n'ait lieu qu'après l'absorption du dernier photon, mais dans la fenêtre de temps d'observation. Cela est vérifié, tant que le temps caractéristique moyen d'évaporation, calculé à partir de la formule de Kassel (2.5) par exemple est supérieur à la durée  $\delta$  de l'impulsion laser. Ce qui correspond à une énergie interne maximale pouvant être stockée dans l'agrégat, donnée par :

$$E_{max}^* = \frac{\langle D_{n,1}^+ \rangle}{1 - (g\nu_0\delta)^{-1/(3n-7)}} \quad (2.23)$$

De plus, si on suppose que l'intégralité de l'énergie du photon est transformée en énergie de vibration, alors on a également :

$$E_{max}^* = E_0^* + N_{max} \cdot h\nu \quad (2.24)$$

où  $N_{max}$ , est le nombre maximum de photons d'énergie  $h\nu$ , pouvant être absorbé et  $E_0^*$ , l'énergie interne initialement contenue dans l'agrégat.

On associera à un agrégat de  $n$  atomes, ayant absorbé  $N$  photons, une énergie interne  $E^* = E_0^* + N.h\nu$  et une température :

$$T = \frac{E^*}{(3n-6).k_B} = T_0 + \frac{N.h\nu}{(3n-6).k_B} \quad (2.25)$$

En modifiant l'énergie et le nombre des photons absorbés, il est possible de porter un agrégat à différentes valeurs d'énergie interne, donc à différentes températures. On parlera dans la suite de chauffage sélectif des agrégats. Cela permet ainsi une étude en fonction de la température des mécanismes de fragmentation. La difficulté principale réside dans la détermination du nombre  $N$  de photons absorbés. On établira, au paragraphe (2.5), le protocole permettant de déterminer ce nombre, ainsi que les sections efficaces de photo-absorption à l'aide d'une spectroscopie par photo-évaporation.

L'interaction agrégat-laser permet donc l'étude de la photo-fragmentation d'agrégats sélectionnés en taille, d'énergie interne  $E_0^*$  connue, induite par l'absorption de photons d'énergie variable, au dessous du seuil d'ionisation. Cette étude peut se faire en fonction de la température de l'agrégat et dans une certaine fenêtre de temps d'observation, différente de celle associée à l'évaporation unimoléculaire.

## 2.4 Spectroscopie par photo-évaporation

Les techniques de spectroscopie de photo-excitation ou de photo-ionisation sont de bons outils pour l'étude des structures électroniques des agrégats. En ce qui concerne l'interaction entre agrégats et photons, nous n'avons évoqué jusqu'à maintenant que l'effet sur le coeur ionique. Or l'absorption du photon par l'agrégat conduit d'abord à une excitation électronique, l'excès d'énergie est ensuite transféré aux ions sous forme d'énergie vibrationnelle par couplage électrons-phonons. Cette excitation peut être soit mono-électronique, soit collective et concerner uniquement les électrons de valence ou l'ensemble du cortège électronique.

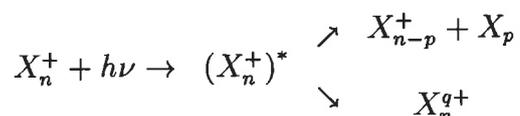
Elle est caractérisée par la section efficace de photo-absorption  $\sigma_a$  donnée par le rapport entre le nombre de photons absorbés par seconde et le flux du laser d'interaction.

L'objectif de ce paragraphe est de décrire la méthode expérimentale permettant de déterminer cette section efficace d'absorption grâce à une spectroscopie par photo-évaporation.

### 2.4.1 Principe de mesure de la section efficace d'absorption

Une mesure directe du nombre de photons absorbés est difficile, car l'atténuation résultante du faisceau laser est très faible.

Cependant nous avons montré précédemment que l'absorption d'un photon induit sur l'agrégat des mécanismes de désexcitation menant principalement à :



Considérons tout d'abord des conditions expérimentales de flux et d'énergie telles que l'on ait affaire à une spectroscopie par photo-évaporation à un photon dont l'énergie est inférieure au potentiel d'ionisation. Dans ce cas, l'évaporation d'un atome ou d'un bloc d'atomes est la signature certaine de l'absorption d'un photon par l'agrégat considéré; les autres canaux de désexcitation, ionisation et émission radiative étant négligés. Si on suppose que l'énergie du photon absorbé est toute entière convertie en énergie de vibration alors la section efficace de photo-absorption est égale à la section efficace de photo-fragmentation que l'on peut définir comme le rapport entre le nombre d'agrégats de taille  $n$ , fragmentant par unité de temps et le flux d'agrégats irradiés. On exprime directement  $\sigma_a$  à partir des taux de fragmentation, seules quantités expérimentalement accessibles, en considérant la variation instantanée du nombre d'agrégats parents.

Si on note  $X_n(t)$ , le nombre d'agrégats contenant  $n$  atomes à l'instant  $t$ , la varia-

tion sous irradiation laser s'écrit :

$$dX_n(t) = -\sigma_a X_n(t) \phi_L dt \quad (2.26)$$

où  $\phi_L$  est le flux de photons incident par pulse laser. Ce qui donne par intégration le nombre d'agrégats parents n'ayant pas évaporé après le pulse laser, de durée  $\delta$  :

$$X_n(\delta) = X_n(0) \exp(-\sigma_a \phi_L \delta) \quad (2.27)$$

Le taux de fragmentation total est :

$$F_n = \frac{X_n(0) - X_n(\delta)}{X_n(0)} = 1 - \exp(-\sigma_a \phi_L \delta) \quad (2.28)$$

De plus le flux de photons par pulse laser est donné par :

$$\phi_L = \frac{\mathcal{N}}{\Sigma \cdot \delta} \quad (2.29)$$

avec  $\mathcal{N}$  le nombre total moyen de photons par pulse et  $\Sigma$  la section du faisceau laser et la puissance moyenne mesurée  $P_L$  s'écrit :

$$P_L = \mathcal{N} \cdot h\nu \cdot f \quad (2.30)$$

$f$  étant la fréquence de tir du laser. D'où

$$F_n = 1 - \exp\left(-\sigma_a \frac{P_L}{\Sigma \cdot h\nu \cdot f}\right) \quad (2.31)$$

Il reste à considérer le recouvrement spatial entre le jet d'agrégat et le faisceau laser. En effet dans nos expérience, le laser est généralement focalisé et moins étendu que le jet d'ions. Tous les agrégats du paquet sélectionné ne participent donc pas à l'interaction avec les photons. Pour tenir compte de ce recouvrement spatial partiel, on introduit un facteur géométrique  $\alpha$  permettant de déterminer le nombre d'agrégats effectivement illuminés par rapport au nombre total d'agrégats contenus dans le paquet d'ions sélectionné. Ce facteur géométrique peut être approché par le rapport entre la section du faisceau laser et celle du paquet d'ions  $\alpha = \Sigma/S$ .

On obtient finalement :

$$F_n = \alpha \cdot \left[1 - \exp\left(-\sigma_a \frac{P_L}{\Sigma \cdot h\nu \cdot f}\right)\right] \quad (2.32)$$

Pour déterminer expérimentalement la section efficace  $\sigma_a$ , on utilise la partie linéaire de la courbe. En effet, à faible flux laser le taux de fragmentation devient :

$$F_n = \alpha \cdot \sigma_a \frac{P_L}{\Sigma \cdot h\nu \cdot f} \quad (2.33)$$

Les paramètres  $\Sigma$ ,  $h\nu$  et  $f$  étant fixes et connus,  $\sigma_a$  est directement donné par la pente à l'origine de  $F_n$ .

Le facteur géométrique  $\alpha$  est donné par la mesure de la section du faisceau d'ions. Celle-ci peut être obtenue à partir de la largeur temporelle du pic parent détecté, connaissant la vitesse de propagation dans la région d'interaction.

Répétées pour différentes valeurs de  $h\nu$  ces mesures conduisent au profil de section efficace de photo-absorption des petits agrégats [20, 21]. Cette méthode a pu être étendue à des agrégats de sodium contenant jusqu'à une cinquantaine d'atomes [22], mais la spectroscopie par évaporation à un photon ne peut pas s'appliquer aux gros agrégats pour lesquels l'évaporation induite ne peut être observée qu'après absorption séquentielle de plusieurs photons. Dans cette gamme de taille, les sections efficaces de photo-absorption sont mesurées à l'aide d'une spectroscopie par photo-évaporation à plusieurs photons.

### 2.4.2 Absorption séquentielle de photons et détermination des sections efficaces

Les conditions de l'absorption séquentielle sont obtenues en choisissant un flux laser tel que l'agrégat puisse absorber plusieurs photons pendant la durée du pulse, avec comme contrainte, que la première évaporation induite n'ait lieu qu'après l'absorption du dernier photon mais dans la fenêtre de temps d'observation. Tous les agrégats contenus dans le paquet sélectionné n'absorbent pas le même nombre de photons. Pour déterminer la section efficace de photo-absorption, le raisonnement est analogue au cas de la spectroscopie par photo-évaporation à un photon, mais il s'applique maintenant à une statistique d'agrégats ayant absorbé un nombre variable de photons pendant la durée du pulse laser.

Les équations d'évolution de population pour l'absorption séquentielle de  $\mathcal{N}$  photons selon :

$$\begin{aligned}
 X_n^{q+}(E_0^*) + h\nu &\rightarrow X_n^{q+}(E_1^*) \\
 X_n^{q+}(E_k^*) + h\nu &\rightarrow X_n^{q+}(E_{k+1}^*) \\
 &\vdots \\
 X_n^{q+}(E_{\mathcal{N}-1}^*) + h\nu &\rightarrow X_n^{q+}(E_{\mathcal{N}}^*)
 \end{aligned}
 \tag{2.34}$$

s'écrivent :

$$\begin{cases}
 dX_n(E_0^*, t) &= -\sigma_a \phi_L X_n(E_0^*, t) dt \\
 &\vdots \\
 dX_n(E_k^*, t) &= -\sigma_a \phi_L X_n(E_k^*, t) dt + \sigma_a \phi_L X_n(E_{k-1}^*, t) dt \\
 &\vdots \\
 dX_n(E_{\mathcal{N}}^*, t) &= \sigma_a \phi_L X_n(E_{\mathcal{N}-1}^*, t) dt
 \end{cases}
 \tag{2.35}$$

où  $X_n(E_k^*, t)$  est le nombre d'agrégats parents  $X_n^{q+}$  de taille  $n$  ayant absorbé  $k$  photons à l'instant  $t$ ,  $\phi_L$  le flux de photons incident et  $\sigma_a$  la section efficace de photo-absorption pour l'énergie  $h\nu$ .

Le système d'équations ci-dessus suppose en outre que  $\sigma_a$  ne dépend pas du nombre de photons déjà absorbés, c'est à dire que la section efficace d'absorption n'est pas fonction de la température de l'agrégat.

La solution à ces équations, obtenue par récurrence, est une distribution poissonnienne. Le nombre  $X_n$  d'agrégats ayant une énergie interne  $E_k^*$  après l'absorption de  $k$  photons pendant le pulse laser de durée  $\delta$  est donnée par :

$$X_n(E_k^*, \delta) = X_n(E_0^*, 0) \frac{(\sigma_a \phi_L \delta)^k}{k!} \exp(-\sigma_a \phi_L \delta) \quad (2.36)$$

Pendant la fenêtre de temps d'observation de quelques microsecondes, l'agrégat parent photo-excité  $X_n^{q+}$ , d'énergie interne  $E_k^*$  évapore  $j$  fois selon le canal de dissociation préférentiel  $X_p$ , tel que :

$$k \cdot h\nu = j \cdot \langle D_{n,p}^{q+} \rangle + E_f^* - E_o^* \quad (2.37)$$

Dans le bilan d'énergie (2.37),  $E_o^*$  et  $E_f^*$  sont respectivement l'énergie interne du parent  $X_n^{q+}$  à l'entrée de la région d'observation et celle du fragment résiduel  $X_{n-j-p}^{q+}$  à la sortie de cette même région.  $\langle D_{n,p}^{q+} \rangle$  est l'énergie de dissociation moyenne pour le canal  $p$ , dans la gamme de taille considérée, mesurée par photodissociation induite (cf 2.3.2). On la notera dorénavant,  $\langle D \rangle$ , lorsqu'il n'y aura pas ambiguïté.

L'équation (2.37) indique que le nombre d'atomes évaporés est directement proportionnel au nombre de photons absorbés. Dans ces conditions, la distribution de fragments est le reflet de la distribution de photons absorbés.

La figure (2.10) montre les spectres de fragmentation d'agrégats obtenus après absorption séquentielle de photons pour différentes valeurs du flux laser.

L'allure de la distribution de fragments obtenue est effectivement poissonnienne, mais sa largeur est bien plus grande que la largeur attendue. A la largeur homogène due à la statistique de photons absorbés, s'ajoute une largeur inhomogène dont une partie s'explique par la qualité du laser (fluctuation pulse à pulse, inhomogénéité du faisceau) et une autre partie par la distribution en température des agrégats. Cependant, la mesure du nombre d'évaporations correspondant à la perte d'atomes la plus fréquente détermine la section efficace de photo-absorption. En effet la distribution (2.36) est maximale pour un nombre de photons absorbé  $k_{max}$  donné par :

$$k_{max} = \sigma_a \cdot \phi_L \cdot \delta \quad (2.38)$$

menant à un nombre d'évaporations :

$$j_{max} = \frac{(E_o^* - E_f^*)}{\langle D \rangle} + \sigma_a \phi_L \delta \frac{h\nu}{D} \quad (2.39)$$

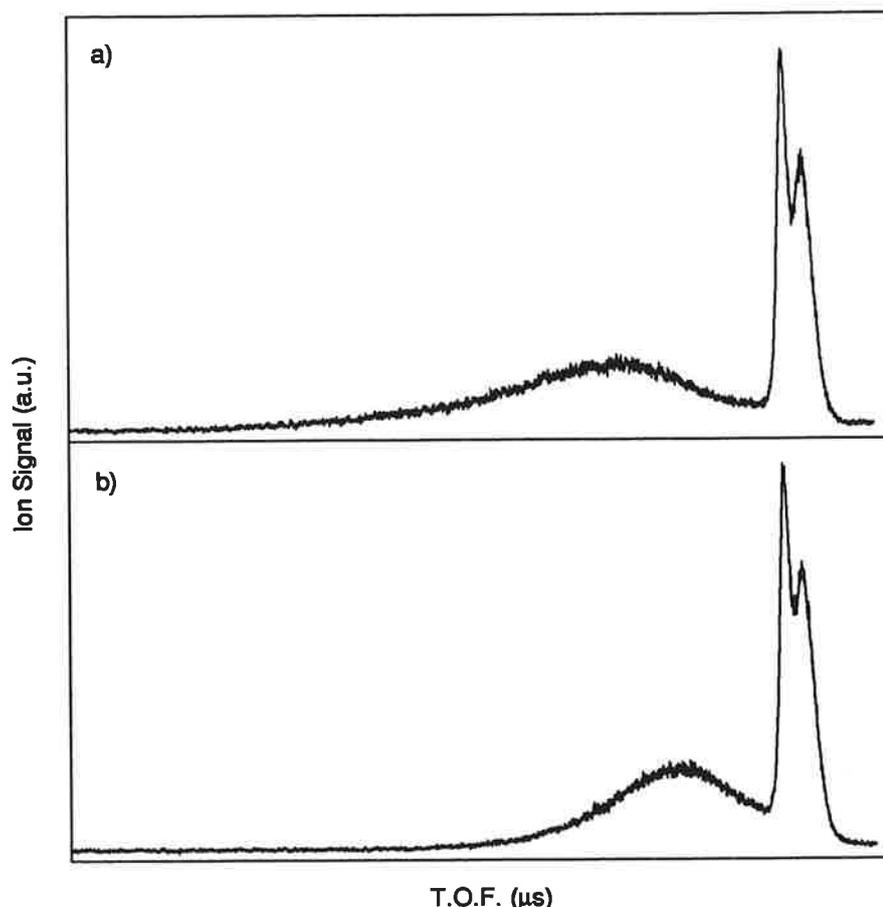


FIG. 2.10 – Spectre de fragmentation d'agrégats  $Sr_{127}^+$  à différentes valeurs de puissance laser (3.50 eV) : a) 11 mW et b) 6 mW. Le "trou" dans le pic du parent est dû au laser.

Si on prend la puissance moyenne mesurée comme variable, il vient :

$$j_{max} = \frac{(E_o^* - E_f^*)}{\langle D \rangle} + \sigma_a \frac{P_L}{\Sigma \cdot f \cdot \langle D \rangle} \quad (2.40)$$

Pour une énergie de photon donnée, le nombre d'évaporations au maximum de la distribution de fragments varie linéairement avec la puissance du laser.

La pente de la droite obtenue est une mesure directe de la section efficace d'absorption. Quant à l'abscisse à l'origine, elle donne accès à la puissance moyenne minimale nécessaire pour induire une évaporation observable, c'est à dire le nombre de photons que l'agrégat parent doit absorber pour évaporer au moins une fois pendant la fenêtre de temps d'observation.

Cette procédure expérimentale dont les limites sont exposées dans la référence [23], est particulièrement adaptée à l'étude d'agrégats contenant quelques centaines d'atomes [24]. La limite "tailles basses" provient principalement des effets

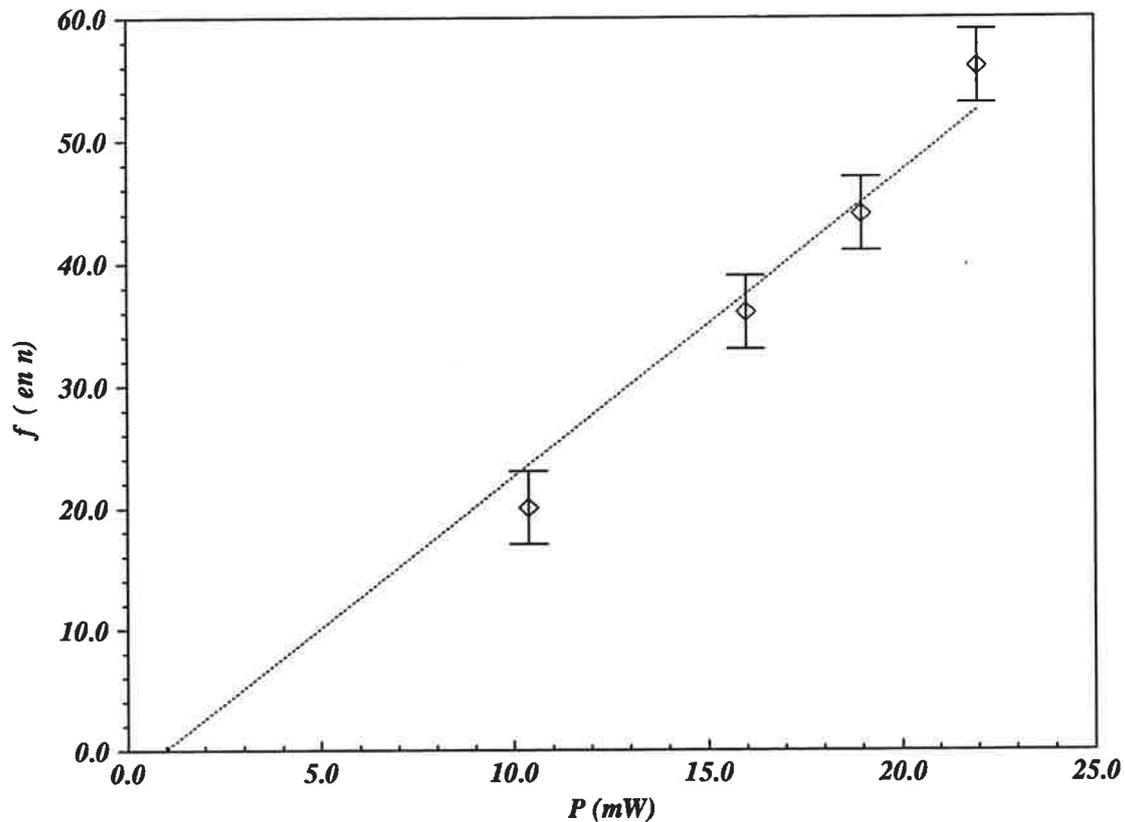


FIG. 2.11 – Nombre d'évaporations au maximum de la distribution de fragment en fonction de la puissance laser, pour des agrégats  $Sr_{127}^+$  à une énergie de photons de 1.88 eV.

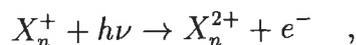
Le canal de dissociation étant dans ce cas le monomère, le nombre d'évaporations correspond au nombre d'atomes évaporés

de couches qui perturbent l'analyse de la fragmentation, tandis que la limite "tailles hautes" est imposée par la chute du signal d'ions et le problème de la multi-ionisation.

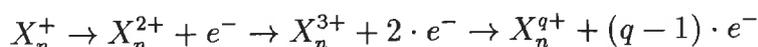
En résumé, la spectroscopie par photo-évaporation, qu'elle soit à un ou plusieurs photons permet d'étudier l'interaction agrégat-laser en fonction de l'énergie de photon, par analyse de la fragmentation induite. La section efficace de photo-absorption est égale à la section efficace de photo-fragmentation pourvu que la fragmentation soit la seule voie de desexcitation. En dessous du seuil d'ionisation et pour nos agrégats, cette hypothèse est vérifiée. Mais au-dessus de ce seuil, un second canal, l'éjection d'électrons, devient possible. Il faut donc considérer également les produits de l'ionisation.

## 2.5 Cas des agrégats multiplement chargés

Lorsque l'énergie du photon d'excitation  $h\nu$  est supérieure au seuil d'ionisation, l'agrégat peut dissiper tout ou partie de l'excès d'énergie absorbée par éjection d'un électron :



ou de manière plus générale, si le flux de photons est suffisant, par photo-ionisation séquentielle :



menant à la production d'agrégats multiplement chargés.

L'étude des agrégats multichargés porte non seulement sur l'efficacité des mécanismes de leur production :

- détermination des seuils de multi-ionisation d'agrégats ionisés
- détermination des profils spectraux des sections efficaces de photo-ionisation,

mais également sur l'analyse de leur stabilité qui diffère de manière intrinsèque du cas des agrégats simplement chargés.

En effet, les agrégats chargés au moins deux fois présentent une particularité lors de leur fragmentation : les charges initialement portées par le parent, peuvent être réparties sur chacun des fragments, ou bien rester sur l'un d'eux.

La compétition entre l'évaporation par perte d'un atome (ou d'un bloc d'atomes) neutre et la fission en deux blocs emportant chacun une partie de la charge par répulsion coulombienne, est très intéressante notamment pour comprendre la nature des liaisons au sein de l'agrégat.

### 2.5.1 Détermination des seuils de multi-ionisation

On définit le seuil de  $q^{ieme}$ -ionisation, que l'on note  $W_n^q$ , comme le seuil en énergie de photon au-dessous duquel l'ionisation de l'agrégat  $X_n^{(q-1)+}$ , de taille  $n$  et de charge  $(q-1)$  est possible. C'est également le potentiel d'apparition de l'ion de charge  $q$  et de taille  $n$ .

Les mesures des seuils de photo-ionisation sont obtenues à l'aide du montage *Tobogan*, utilisé pour la photodissociation. L'énergie de photon du second laser étant fixée, on observe les spectres obtenus après l'interaction de ce laser avec un paquet d'agrégats sélectionnés en masse, de taille  $n$ . On détecte ainsi la présence éventuelle d'agrégats de même masse mais de charge supérieure, c'est à dire des pics de rapport  $n/q$  inférieur à celui du parent, donc de temps de vol inférieur à celui-ci. Cette présence est la signature de la multi-ionisation des agrégats de taille  $n$ , à l'énergie  $h\nu$ .

On diminue alors la taille de l'agrégat parent sélectionné, jusqu'à disparition dans les spectres des ions multichargés. L'énergie du photon  $h\nu$  fixé, correspond au seuil d'ionisation de la plus petite masse  $n_0$  ayant permis l'observation de la photo-ionisation, i.e.  $W_{n_0}^q = h\nu$ . Si on reprend cette procédure pour différentes énergies de photons, on obtient ainsi, les seuils de multi-ionisation, point par point, et ceci pour une large gamme de taille.

Il faut cependant rester prudent. L'absence dans les spectres de l'ion  $X_n^{q+}$ , peut être due au fait que l'énergie du photon est inférieure au seuil de  $q^{ième}$ -ionisation, mais peut être également révélatrice d'une instabilité intrinsèque de cet agrégat [25].

En effet, dans l'étude de la stabilité d'agrégats multichargés, il faut tenir compte en plus de l'excès d'énergie vibrationnelle, responsable de la dissociation des agrégats simplement chargés, de l'excès de charge, qui peut induire une fragmentation due à la répulsion coulombienne.

Une meilleure mesure consiste à déterminer les profils de section efficace près du seuil et à extrapoler [26].

## 2.5.2 Stabilité d'agrégats multichargés

Dans le cas des agrégats multichargés, l'excès d'énergie absorbée peut être dissipé non seulement par évaporation d'entités neutres, comme dans le cas des agrégats simplement chargés, mais également par fission coulombienne menant à des fragments se partageant la charge initiale.

La fission est un mécanisme qui permet une analogie entre noyaux et agrégats métalliques. Certes, il existe de nombreuses différences entre la fission coulombienne d'agrégats métalliques et la fission nucléaire :

- répartition des charges en volume pour les noyaux, en surface pour les agrégats,
- forces d'interaction très différentes, notamment dans leur portées,
- contrainte forte sur le rapport charge sur masse pour les noyaux ( $Z/A$ ), mais pas pour les agrégats ( $q/m$ )

Cependant dans les deux cas, l'objet d'étude est un amas de matière de charge élevée, devenant instable et fragmentant en deux ou plusieurs morceaux. On peut décrire cela dans le cadre du modèle de Rayleigh, en considérant le noyaux ou l'agrégat comme une goutte liquide sphérique chargée [27]. Tout en conservant son volume, cette goutte peut se déformer vers des structures plus complexes menant à la séparation éventuelle en plusieurs gouttelettes. La tension de surface maintient la cohésion de l'édifice, en combattant ces déformations induites par l'agitation thermique, jusqu'à ce que la force électrostatique domine et dissocie le système. Ainsi la co-existence entre des forces attractives de courte portée et

la répulsion coulombienne de longue portée, implique la présence d'une barrière de potentiel, séparant l'état initial lié, des différentes configurations de fission. Le poids relatif des forces de cohésion et de répulsion peut être caractérisé par le paramètre de fissibilité :

$$\xi = \frac{E_{coulomb}}{2 \cdot E_{surface}} \quad (2.41)$$

Ce paramètre donne un critère de stabilité absolue. Lorsque l'énergie électrostatique de répulsion vaut deux fois l'énergie de cohésion de surface, c'est à dire lorsque le paramètre de fissibilité vaut 1, la barrière de potentiel est évanescence. L'agrégat est alors intrinsèquement instable du point de vue énergétique, quelque soit son énergie interne; il fragmente même à température nulle. En effet, la condition de stabilité  $\xi = 1$ , mène à :

$$\frac{q^2}{n} = 4 \cdot r_s \cdot a_s \quad \text{en unités atomiques} \quad (2.42)$$

où  $r_s$  est le rayon de Wigner-Seitz de l'élément, et  $a_s$  l'énergie de liaison d'un atome sur la surface.

Cette condition n'est autre que la limite de charge de Rayleigh [28] :

$$q_{max} = \frac{4}{e} \sqrt{\pi \sigma r_s^3} n^{1/2} \quad (2.43)$$

où  $\sigma$  est la tension de surface du solide massif.

Cette limite fixe la charge maximale que peut supporter un agrégat de taille  $n$ . Pour un état de charge donnée, on notera  $n_b$ , la taille en dessous de laquelle un agrégat  $X_n^{q+}$  ( $n \leq n_b$ ) est instable par rapport à l'excès de charge  $q$ , nonobstant l'absence d'excès d'énergie vibrationnelle.

Pour des valeurs de  $\xi$  plus faible, la présence d'une barrière de potentiel, rend les agrégats multichargés métastables, assurant pour certains une durée de vie supérieure à la fenêtre de temps d'observation, ce qui permet leur détection.

Remarques: En réalité, le processus de fission coulombienne est plus complexe. A la répulsion coulombienne s'ajoutent d'autres interactions induites par la présence de charges, comme les forces de polarisation, ou les effets d'écrantage, par exemple. L'ensemble de ces forces, modifie l'énergie de cohésion de la particule et augmente sa capacité à supporter l'excès de charge sans se fragmenter. La barrière de potentiel est le reflet de l'ensemble de ces interactions.

La fission, comme mécanisme de retour à l'équilibre, d'agrégats excités par l'absorption d'un photon par exemple, pourra être observée, tant que la hauteur de la barrière reste comparable ou plus petite que l'énergie d'activation des autres modes de dissociation, comme l'évaporation de particules neutres [29]. La compréhension des mécanismes de fission nécessite une bonne caractérisation de cette barrière, notamment pour l'étude de la compétition entre fission et évaporation.

### 2.5.3 Compétition entre fission et évaporation

On ne s'intéresse ici, qu'à la fragmentation binaire des agrégats  $X_n^{q+}$ , c'est à dire aux dissociations menant à deux fragments distincts seulement. On raisonne sur le cas particulier d'agrégats doublement chargés; les notations de la figure (2.12) se généralisant pour tous les états de charge.

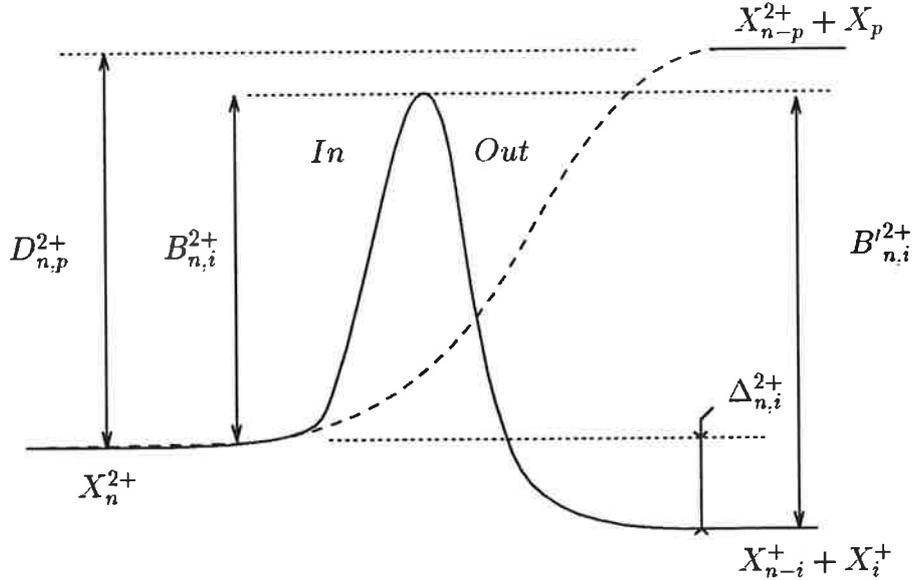


FIG. 2.12 – Schéma de la barrière de potentiel

Chacun des canaux de fission, tel que :



est caractérisé par la variation d'énergie  $\Delta_{n,i}^{2+}$  associée à la réaction (2.44) et par les maxima *interieur* et *exterieur* de la barrière d'énergie potentielle.

- la barrière de fission  $B_{n,i}^{2+}$ , est la hauteur de la barrière pour l'état initial lié
- la barrière de fusion  $B'_{n,i}^{2+}$ , est la barrière "vue" depuis les fragments infiniment séparés.

On doit également tenir compte de la variation d'énergie  $D_{n,p}^{2+}$  associée au processus d'évaporation :



où  $p$  est le canal de préférentiel d'évaporation.

Chacun de ces paramètres peut être estimé dans le cadre du modèle classique de la goutte métallique [30]. La variation d'énergie  $D_{n,p}^{2+}$  et le maximum de la barrière

de fusion donné par le calcul de l'interaction coulombienne entre deux sphères chargées, varie doucement avec la taille, alors que  $\Delta_{n,i}^{2+}$  croît rapidement avec  $n$ . Ainsi, la barrière de fission doit augmenter lorsque la taille augmente [31]. Pour un état de charge donnée, l'évaporation d'entités neutres est le mécanisme de désexcitation principal pour les tailles élevées, alors que la fission coulombienne est le mode de fragmentation qui prévaut pour les agrégats de petites tailles [32]. La limite entre ces deux domaines est donnée par la taille critique de stabilité  $n_c$ . Cette taille critique dépend de la nature de l'agrégat, est fonction de sa charge et équivaut à la taille pour laquelle  $B_{n_c,i}^{2+} \sim D_{n_c,p}^{2+}$ . Cette taille est différente de la taille  $n_b$ , définie plus haut pour laquelle la barrière de fission n'existe pas :  $B_{n_b,i}^{2+} \rightarrow 0$ . L'évolution de la fragmentation des agrégats doublement chargés, avec la taille, est résumée par la figure (2.13).

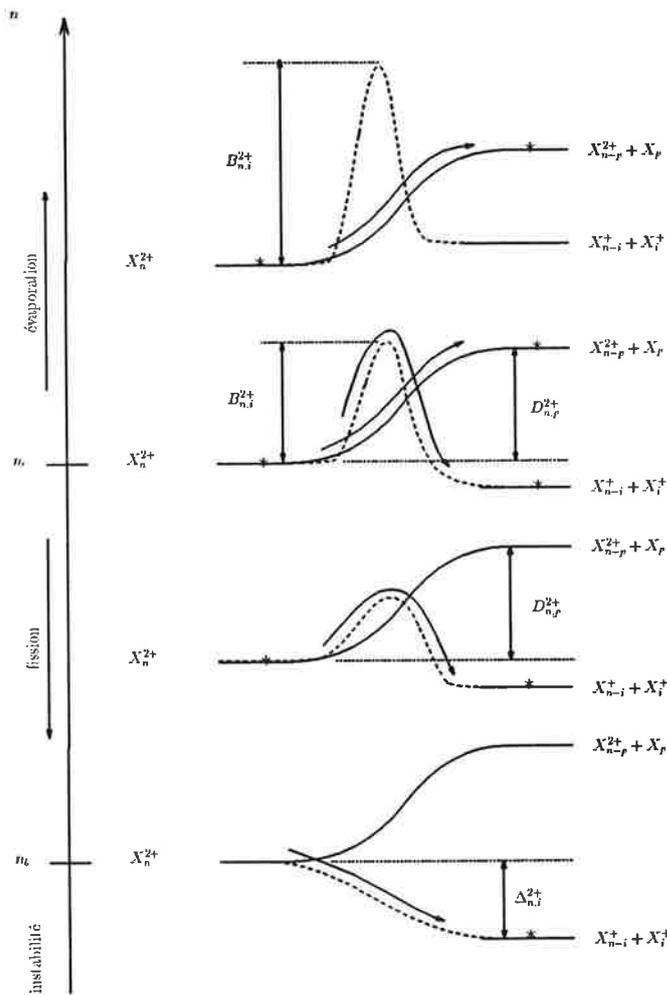


FIG. 2.13 – Evolution avec la taille des mécanismes de dissociation d'agrégats multichargés. L'astérisque indique les voies préférentielles

En dessous de  $n_c$ , les forces de répulsion coulombienne surpassent les forces de cohésion, à cause de l'énergie interne contenue dans l'agrégat, qui fragmente en deux blocs se répartissant la charge et l'excès d'énergie vibrationnelle. Au dessus de  $n_c$ , l'évaporation est le mode de dissociation préférentiel. Autour de la taille critique, les spectres de dissociation montrent des produits de fragmentation provenant aussi bien de l'évaporation que de la fission. C'est dans ce domaine de taille que l'étude de la compétition entre ces deux mécanismes de désexcitation, est possible.

#### 2.5.4 Analyse expérimentale des agrégats multi-chargés

L'analyse expérimentale des agrégats multichargés commence à la lecture des spectres de masse. Si l'énergie du photon d'ionisation est choisie convenablement ( $h\nu > PI$ ), on peut multi-ioniser directement de gros agrégats qui par fragmentation vers les petites tailles permettent l'obtention d'une distribution d'agrégats multichargés.

La spectrométrie de masse permettant une discrimination en fonction du rapport  $n/q$ , on peut observer de manière explicite les agrégats multichargés, ayant un rapport  $n/q$  non entier. La taille d'apparition dans les spectres de masse des agrégats multichargés, est une mesure de leur taille critique  $n_c$ .

La figure (2.14) montre le spectre de masse d'agrégats de strontium, ionisés par le fort flux d'un laser excimer à 6.42 eV. Ce spectre contient des agrégats  $Sr_n^+$ ,  $Sr_n^{2+}$  et  $Sr_n^{3+}$ , permettant la détermination des tailles critiques de stabilité.

Il est alors possible de sélectionner un agrégat multichargé de taille donnée autour de  $n_c$  et d'observer les produits de la fragmentation, qui proviennent dans ce cas aussi bien de l'évaporation que de la fission de l'agrégat parent. Un exemple caractéristique est donnée par la figure (2.15).

En ce qui concerne l'analyse expérimentale de l'évaporation, il n'y a pas de différence entre les agrégats multichargés et les agrégats simplement chargés. En effet les paramètres reliés à ce processus, comme l'énergie interne, la température et le temps caractéristique de dissociation dépendent peu de la charge initiale du parent. La problématique, les mécanismes et les modèles développés plus haut pour les agrégats simplement chargés restent valable dans le cas d'agrégats multiplement chargés. Certes les fenêtres de temps d'observation varient un peu, car les temps de séjour dans chacune des zones sont fonction des vitesses donc de la charge de l'agrégat, mais nous disposons toujours de deux fenêtres d'ordres de grandeur distincts. On étudie de la même manière la dissociation unimoléculaire ou la photodissociation induite d'agrégats de charge multiple. Enfin les énergies de dissociation que l'on note de manière généralisée  $D_{n,p}^{q+}$ , pour l'énergie nécessaire à la réaction :



sont déterminées à l'aide des mêmes protocoles.

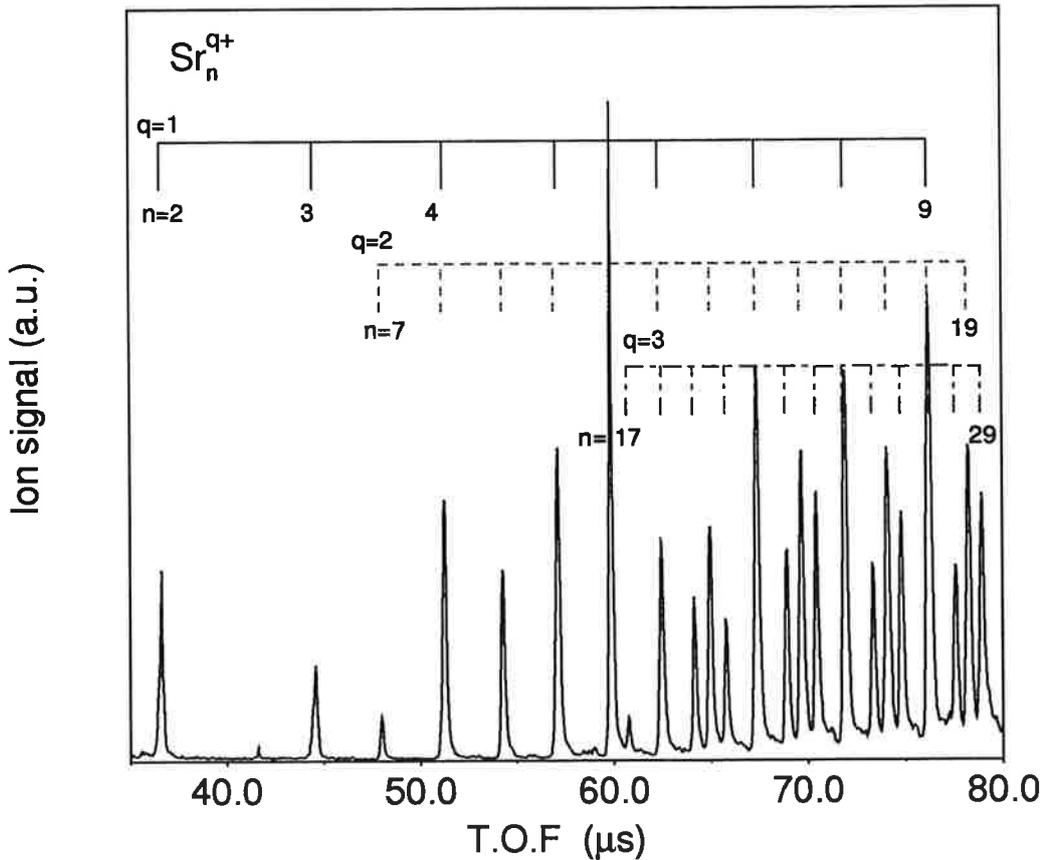


FIG. 2.14 – Le spectre de masse d'agrégats de strontium, ionisés par le fort flux d'un laser excimer à 6.42 eV.

Nous reviendrons plus en détail, au chapitre 4, sur les mécanismes et l'analyse expérimentale de la fission coulombienne. Nous nous limitons ici à la description des analogies existant entre la fission et l'évaporation et à la liste des grandeurs physiques pouvant être mesurées.

Dans nos expériences, les agrégats ionisés contiennent un excès d'énergie interne  $E^*$ . En supposant une distribution statistique de cette énergie sur les  $s = 3n - 6$  degrés de liberté, on s'attend par analogie avec l'évaporation, à ce que l'agrégat de  $n$  atomes puisse franchir la barrière d'énergie  $B_{n,i}^{q+}$  avec un temps caractéristique  $\tau$  donné par :

$$\tau^{-1} \sim \nu_0 \left[ 1 - \frac{B_{n,i}^{q+}}{E_n^*} \right]^{3n-7} \quad (2.47)$$

où  $\nu_0$  est la fréquence de redistribution de cette énergie.

Autour de la taille critique  $n_c$ , la hauteur de la barrière est de l'ordre de grandeur de l'énergie de dissociation. Les temps caractéristiques de ces deux mécanismes

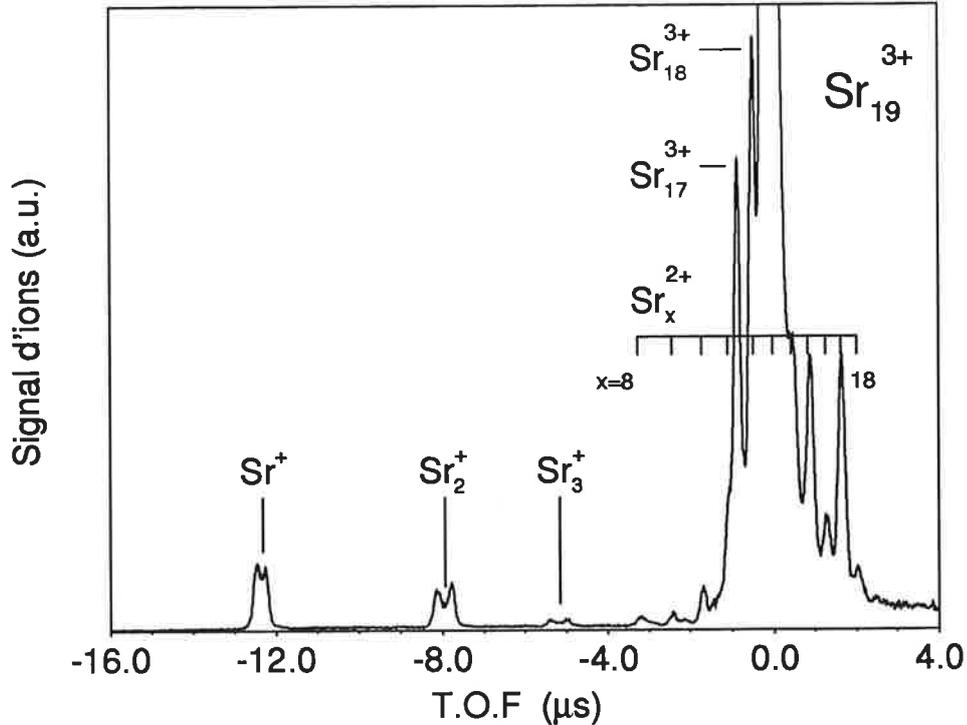


FIG. 2.15 – Spectre de fragmentation d'agrégats de strontium multichargés, présentant des fragments de fission et des fragments d'évaporation.

de fragmentation sont très proches.

L'analyse des spectres de fragmentation permet l'accès à une double information : les canaux de fission et les taux de fission. A énergie interne fixée, le rapport de branchement entre les deux modes de dissociation permet de remonter aux énergies caractéristiques de fragmentation. En effet, si on note  $\Gamma_e$  et  $\Gamma_f$ , respectivement les taux d'évaporation et de fission, il vient :

$$\rho_n = \frac{\Gamma_e}{\Gamma_f} = \frac{g_p \nu_0 \left(1 - \frac{D_{n,p}^{q+}}{E_n^*}\right)^{3n-7}}{g_i \nu_0 \left(1 - \frac{B_{n,i}^{q+}}{E_n^*}\right)^{3n-7}} \quad (2.48)$$

A partir des spectres expérimentaux, une estimation de la hauteur de la barrière  $B_{n,i}^{q+}$  peut être obtenue en considérant ce rapport  $\rho_n$  entre le nombre d'ions détectés pour un canal de fission donné et le nombre d'ions correspondant au canal d'évaporation préférentiel pour le même parent.

L'équation (2.48) peut être approchée par la loi d'Arrhenius :

$$\rho_n = \exp\left(\frac{-B_{n,i}^{q+}}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{D_{n,p}^{q+}}{kT}\right) \quad (2.49)$$

soit,

$$B_{n,i}^{q+} = D_{n,p}^{q+} - kT \cdot \ln \rho_n \quad (2.50)$$

On a montré précédemment comment on détermine l'énergie interne, les énergies de dissociation et la température d'un agrégat. Le rapport entre le taux d'évaporation et le taux de fission mène alors à une détermination directe de la barrière de fission  $B_{n,i}^{q+}$ .

Bien que ce soit un seul et même mécanisme, on distingue dans les échelles de temps, la fission coulombienne lente (analogue de la dissociation unimoléculaire, illustrant l'évolution temporelle libre d'un agrégat multichargé contenant un excès d'énergie interne  $E^*$  au moment de sa production) de la fission coulombienne stimulée (où cet excès d'énergie interne est augmenté par l'absorption d'un ou plusieurs photons provenant d'un second laser). On étudie donc de la même manière que pour l'évaporation, la fission coulombienne d'agrégats à l'aide de deux fenêtres de temps d'observation d'ordres de grandeur distincts. Ceci en utilisant soit le montage *Tobogan*, soit le montage *Frein-Ion Stopping*.

En ce qui concerne la barrière de fusion  $B_{n,i}^{q+}$ , une détermination est possible par la mesure de l'énergie cinétique totale  $\epsilon$  libérée par la réaction de fission. En effet, une fois la barrière franchie, les fragments acquièrent de l'énergie cinétique du fait de la répulsion coulombienne, telle que si on note  $\epsilon(i)$ , l'énergie cinétique du fragment  $X_i^{q+}$  de taille  $i$  et de masse  $m_i$  :

$$\frac{\epsilon(i)}{\epsilon(j)} = \frac{m_j}{m_i} \quad (2.51)$$

L'énergie cinétique totale  $\epsilon$ , libérée par la fission coulombienne induit une vitesse de recul sur les fragments pouvant être mesurée grâce à la dispersion en temps ayant lieu dans le second tube de vol [33]. Par un choix approprié des tensions des plaques accélératrices, le montage *Tobogan* du dispositif expérimental permet une bonne sensibilité dans les spectres à cette vitesse de recul.

A titre d'exemple, la figure (2.16) montre le signal d'ion obtenu pour le trimère, fragment léger de la fission d'agrégats de lithium :



Une valeur faible de la tension d'accélération-décélération permet de distinguer une structure dans le pic du fragment léger.

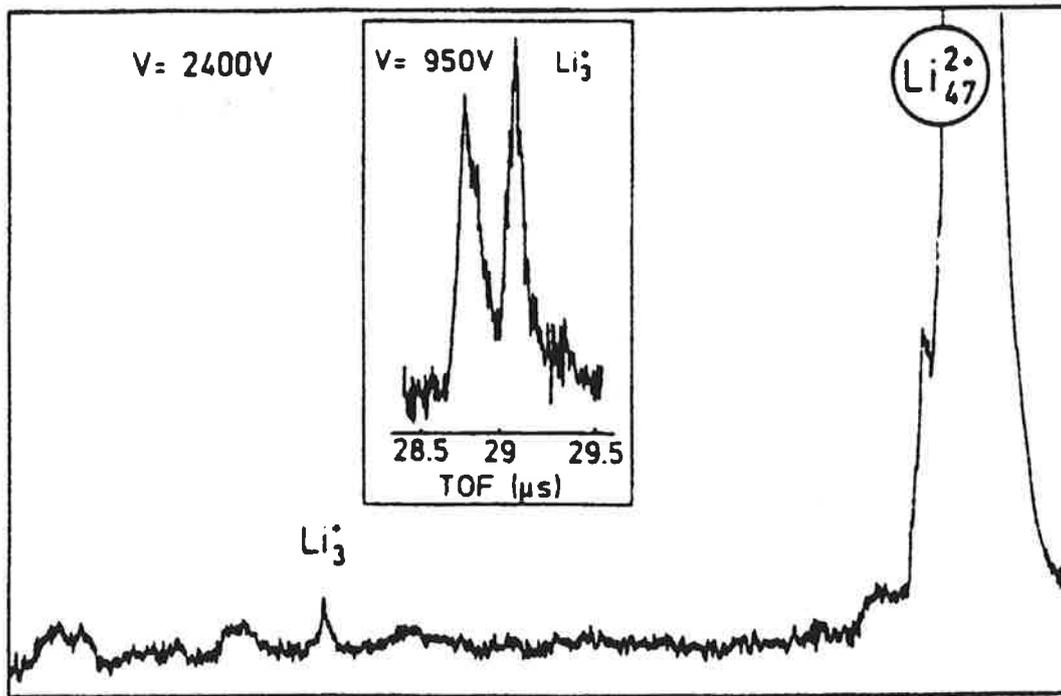


FIG. 2.16 – Spectre de fission d'agrégats de lithium, mettant en évidence l'effet de recul induit par la fission coulombienne. On distingue à faible tobogan, le bi-pics caractéristique de cet effet de recul.

La séparation du signal en deux pics distincts est caractéristique de cet effet de recul. L'éjection de fragment lors du processus de fission est isotrope, mais l'angle d'acceptance du dispositif expérimental ne permet la détection que des fragments se propageant relativement près de l'axe du détecteur. L'écart de temps entre les maxima des deux pics correspond donc, en première approximation, à la différence d'arrivée entre les fragments éjectés dans la direction du détecteur et les fragments éjectés dans le sens contraire. Une étude de la cinématique de ce processus permet de relier cet écart de temps à l'énergie cinétique du fragment considéré.

L'énergie cinétique acquise par le fragment de masse  $m_p$  lors de la réaction de fission :



est donnée par :

$$\epsilon(p) = \left( \frac{\Delta t}{1.444 \cdot L} \right)^2 \frac{m_n m_p}{U_0 - V} \left( \frac{V}{m_p} + \frac{U_0 - V}{m_n} \right)^3 \quad (2.54)$$

où  $\Delta t$  est l'écart de temps entre les deux pics,  $L$  la longueur du second temps de vol,  $U_0$  l'accélération initiale du parent de masse  $m_n$  et  $V$  la tension "Tobogan"

appliquée. (unités:  $\epsilon$  en  $eV$ ,  $U_0$  et  $V$  en *Volts*,  $\Delta t$  en  $\mu s$ ,  $L$  en *cm* et  $m_n$  et  $m_p$  en *u.m.a.*).

L'énergie cinétique totale libérée par la réaction (2.53) est :

$$\epsilon = \epsilon(p) + \epsilon(n - p) = \epsilon(p) \left( 1 + \frac{m_p}{m_{n-p}} \right) \quad (2.55)$$

S'il n'y'a aucun transfert entre l'énergie potentiel et l'énergie interne vibrationnelle des fragments, l'énergie cinétique totale libérée  $\epsilon$  est égale à la hauteur de la barrière de fission vue par les fragments séparés à l'infini. On montre effectivement [34] que  $\epsilon$  est une mesure directe de la barrière de fusion  $B_{n,i}^{q+}$ .

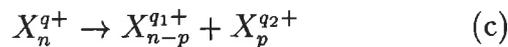
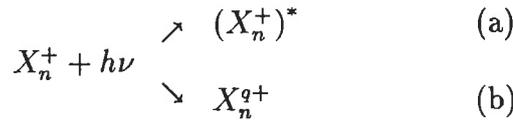
La connaissance des hauteurs de part et d'autre de la barrière permet alors d'obtenir la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final, lors du processus de fission

$$\Delta_{n,i}^{q+} = B_{n,i}^{q+} - B_{n,i}^{q+} \quad (2.56)$$

On détermine ainsi le bilan énergétique complet des mécanismes de fragmentation.

Autour de la taille critique de stabilité, les agrégats multichargés sont métastables. Ceci permet leur étude expérimentale, par dissociation unimoléculaire pour la détermination de  $B^{in}$  et par photodissociation induite pour la mesure de  $\epsilon$  soit  $B^{out}$ .

En dessous de  $n_b$ , la barrière d'énergie s'estompe rendant l'agrégat intrinsèquement instable, même à basse température. Les agrégats de taille inférieure à  $n_b$  ne peuvent pas être analysés par la méthode du potentiel retardateur, puisqu'ils se dissocient avant d'entrer dans le tube du premier temps de vol. On peut cependant observer leur fragmentation à l'aide de la photo-excitation et remonter ainsi à  $B^{out}$  pour  $n < n_c$ . Des agrégats parents simplement chargés sélectionnés en taille sont photoexcités par le second laser, en montage *Tobogan*. L'énergie du photon est choisie au dessus du seuil de  $q^{ieme}$ -ionisation du parent simplement chargé. L'interaction agrégat-laser mène alors aux réactions :



Le canal (b) permet de produire des agrégats multichargés en dessous de la taille critique qui se décomposent très rapidement sous l'effet combiné de l'excès de charge et d'énergie vibrationnelle. Cette fission suivant quasi-instantanément la multi-ionisation est appelée fission rapide par comparaison à la fission dite lente

étudiée par dissociation unimoléculaire, bien que ce processus reste un processus de nature statistique, différent d'une explosion par exemple. L'étude expérimentale de la fission rapide permet de remonter aux canaux de fission, ainsi qu'aux énergies cinétiques libérées. Par contre, cela ne donne que peu d'information quant aux énergies caractéristiques  $B^{in}$  et  $\Delta_{n,p}$ .

Bien que la fragmentation des agrégats multichargés soit plus complexe notamment du fait de la compétition entre l'évaporation et la fission coulombienne, son analyse expérimentale reste très analogue au cas des agrégats simplement chargés. De plus, l'étude dynamique de la fission permet d'autre part la caractérisation expérimentale de la barrière de potentiel.

Voyons pour terminer comment les mécanismes de multi-ionisation peuvent perturber les mesures de section efficaces de photo-absorption menées sur les simplement chargés.

### 2.5.5 Spectroscopie au dessus du seuil d'ionisation

La réponse optique d'un agrégat à une excitation laser peut s'étendre sur une large gamme spectrale. Il est donc indispensable de pouvoir mener sa spectroscopie au-delà des seuils de multi-ionisation.

Considérons tout d'abord le cas d'un processus à un photon et raisonnons sur des agrégats parents simplement chargés. On rappelle que la section efficace d'absorption est définie comme le rapport entre le nombre de particules absorbées et le flux incident de particules. Au dessus du seuil d'ionisation, l'absorption d'un photon mène principalement à la compétition entre évaporation et ionisation. La section efficace de photo-absorption  $\sigma_a$  est donnée par la prise en compte de tous les mécanismes induits par l'absorption de ce photon, soit :

$$\sigma_a = \sigma_f + \sigma_i \quad (2.57)$$

où  $\sigma_f$  et  $\sigma_i$  sont respectivement les sections efficaces de photo-fragmentation et de photo-ionisation.

Les équations d'évolution régissant le système s'écrivent :

$$\begin{cases} dX_n^+(t) &= -\sigma_a X_n^+(t) \phi_L dt \\ dX_n^{+*}(t) &= \sigma_f X_n^+(t) \phi_L dt \\ dX_n^{2+}(t) &= \sigma_i X_n^+(t) \phi_L dt \end{cases} \quad (2.58)$$

Elles admettent pour solutions :

$$\begin{cases} X_n^+(t) &= X_n^+(0) \exp(-\sigma_a \phi_L t) \\ X_n^{+*}(t) &= \frac{\sigma_f}{\sigma_a} X_n^+(0) [1 - \exp(-\sigma_a \phi_L t)] = X_{n-p}^+(t) \\ X_n^{2+}(t) &= \frac{\sigma_i}{\sigma_a} X_n^+(0) [1 - \exp(-\sigma_a \phi_L t)] \end{cases} \quad (2.59)$$

En plus du taux de fragmentation  $F_n$ , on définit également dans ce cas, un taux d'ionisation  $I_n$  comme le rapport entre le nombre d'agrégats ionisés et le nombre de ceux ayant interagi avec le laser. Soit dans le cas qui nous concerne :

$$I_n = \frac{X_n^{2+}(\delta)}{X_n^+(0)} = \frac{X_n^{2+}(\delta)}{X_n^{2+}(\delta) + X_n^+(\delta) + X_{n-p}^+(\delta)} \quad (2.60)$$

ce qui donne compte tenu du facteur géométrique de recouvrement spatial partiel entre le faisceau laser et le jet d'agrégats :

$$I_n = \alpha \cdot \frac{\sigma_i}{\sigma_f + \sigma_i} \exp(-\sigma_a \phi_L \delta) \quad (2.61)$$

De la même manière on obtient pour le taux de fragmentation :

$$F_n = \frac{X_{n-p}^+(\delta)}{X_n^{2+}(\delta) + X_n^+(\delta) + X_{n-p}^+(\delta)} = \alpha \cdot \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_i} \exp(-\sigma_a \phi_L \delta) \quad (2.62)$$

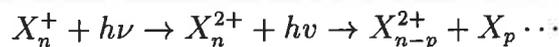
ce qui donne finalement en fonction de la puissance moyenne mesurée :

$$I_n + F_n = \alpha \cdot \exp\left(-\sigma_a \frac{P_L}{\Sigma \cdot h\nu \cdot f}\right) \quad (2.63)$$

La section efficace de photo-absorption au dessus du seuil s'obtient donc de manière identique pourvu que l'on considère tous les processus induits par l'absorption du photon.

Dans le cas de l'absorption séquentielle, la situation est plus délicate. Pour chacun des photons absorbés, il y a compétition entre évaporation et ionisation (cf. fig (2.17) et fig (2.18)); le rapport de branchement entre les deux voies dépendant de la taille de l'agrégat. Si bien qu'il devient difficile de savoir si les fragments doublement ionisés observés sont :

- les fragments de l'agrégat parent doublement ionisé



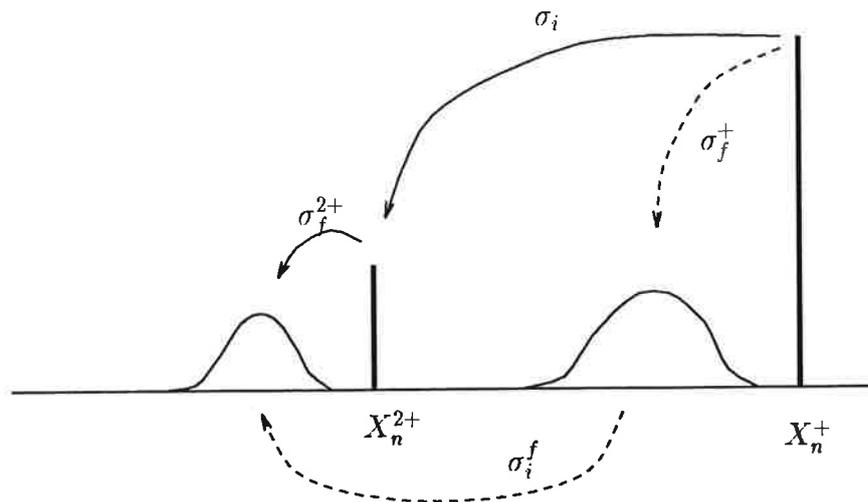
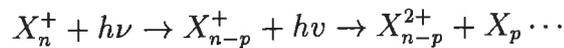


FIG. 2.17 – *Competition fragmentation - ionisation. Deux scénari sont possibles, en ce qui concerne les fragments doublement chargés :*

- 1) *le parent  $X_n^+$  est ionisé, puis le produit  $X_n^{2+}$  fragmente (fleches en traits pleins)*
- 2) *le parent fragmente, puis les fragments sont ionisés (fleches en traits discontinus)*

- ou les produits de l'ionisation des fragments de l'agrégat parent simplement chargé



On montre que le potentiel d'ionisation croit lorsque la taille décroît [25]. Pour une énergie de photons donnée, l'ionisation est moins probable pour les fragments que pour l'agrégat parent. On suppose donc que le premier scénario est très rapidement le plus probable. On détermine alors la section efficace de photoabsorption, par l'analyse de la fragmentation de l'agrégat parent doublement chargé de la même manière que pour un agrégat simplement chargé dans le cas de l'absorption séquentielle de photons sous le seuil d'ionisation. Il reste à savoir si la perte d'un électron modifie la réponse du cortège électronique de l'agrégat considéré. Ce qui reste à vérifier au cas par cas (cf. chapitre 3).

Ce chapitre a exposé les méthodes expérimentales mises en oeuvre pour déterminer les paramètres et les grandeurs physiques régissant l'interaction entre agrégats et photons, à partir des seules données expérimentales que sont les canaux et taux de dissociation. Nous y avons également décrit les mécanismes mis en jeu, mais uniquement dans l'optique de la compréhension des raisonnements et

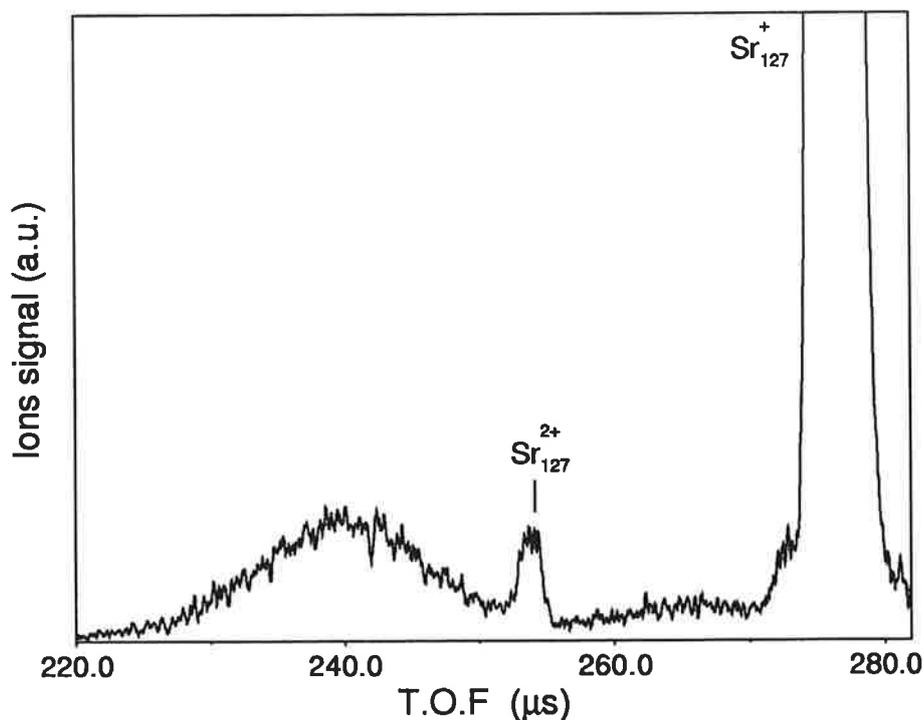


FIG. 2.18 – *Compétition fragmentation - ionisation (Spectre expérimental) : Sr<sub>127</sub><sup>+</sup>, laser 4.98 eV*

des protocoles menant à ces grandeurs physiques. Les chapitres suivant vont nous permettre de mieux illustrer ces mécanismes dans un certain nombre de cas de figures et de tenter d'en dresser une interprétation physique. Nous discuterons donc dans la suite des processus induits par l'interaction d'un jet d'agrégats avec un laser :

- d'abord sur les électrons, par l'étude de la réponse optique d'agrégats de strontium à une excitation électromagnétique,
- puis sur le coeur ionique, par la mise en évidence d'effets thermodynamiques dans la fragmentation d'agrégats métalliques.



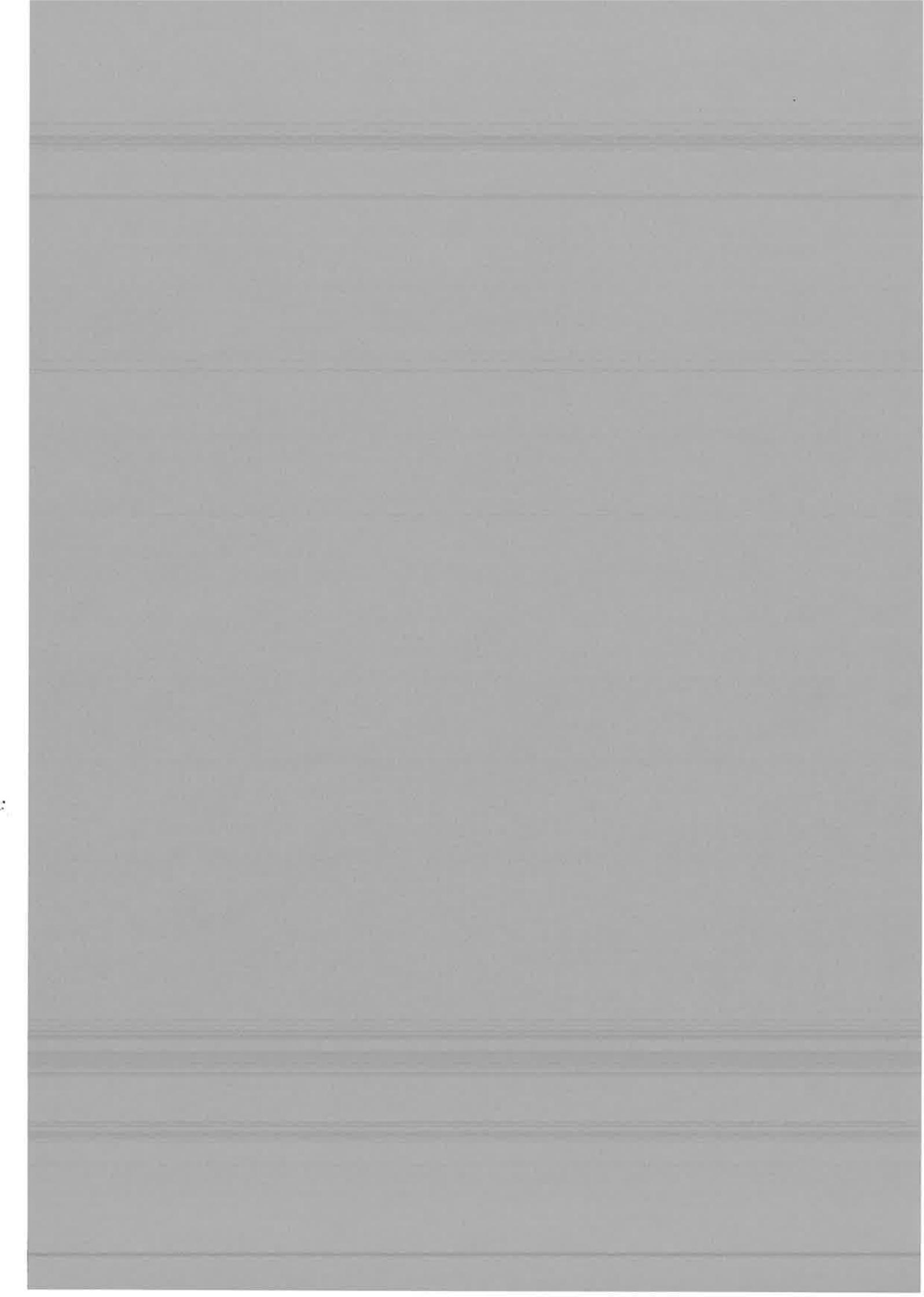
## Références du chapitre 2

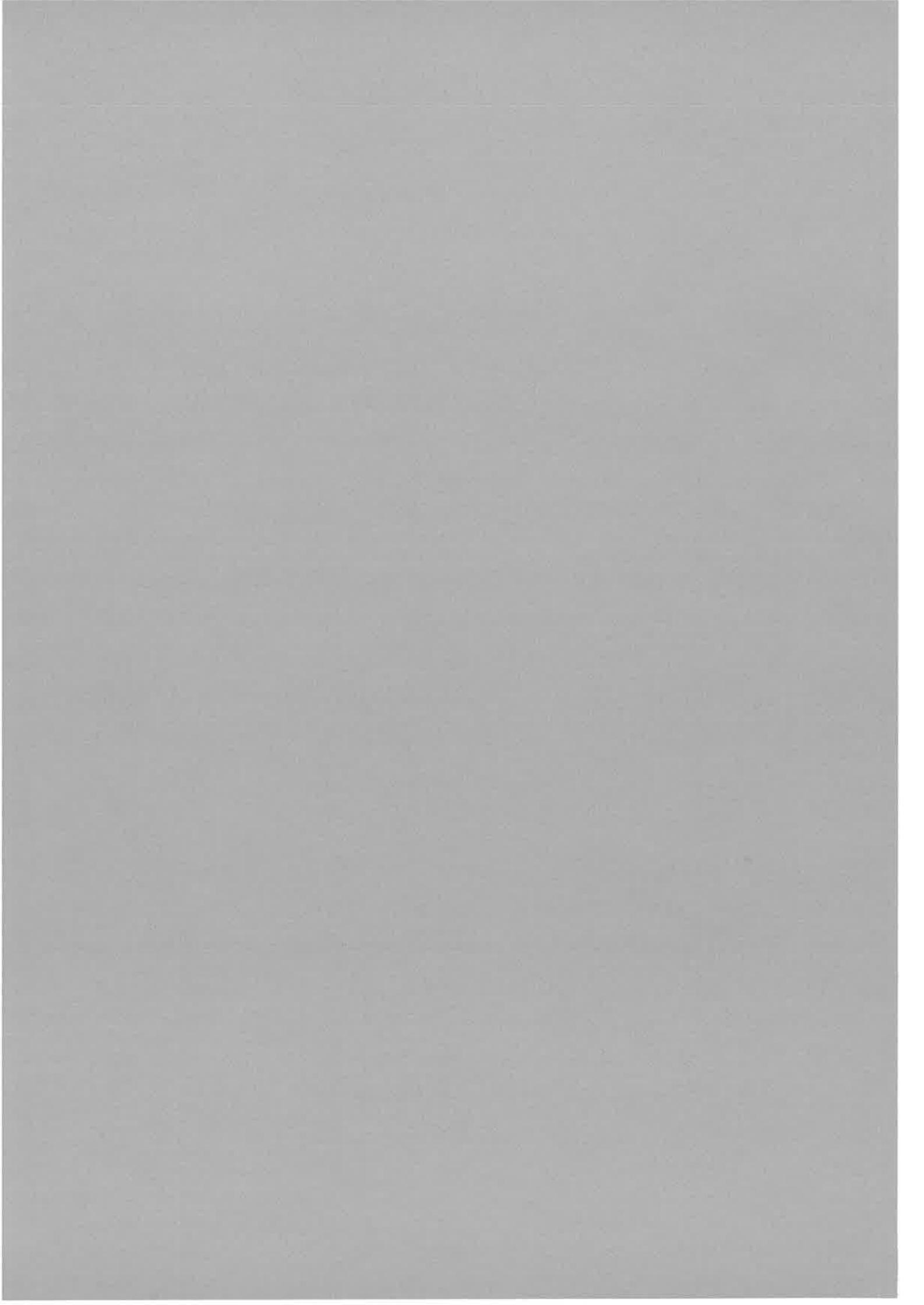
- [1] Photo-ionisation et photo-fragmentation d'agrégats d'alcalins,  
J. Ph. Roux, Thèse, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay (1988)
- [2] Supersonic copper clusters,  
D.E. Powers, S.G. Hansen, M.E. Gensic, D.L. Michalopoulos and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **78** 2866 (1983)
- [3] Latent-Image generation by deposition of mono-disperse silver clusters,  
P. Fayet, F. Granzer, G. Hegenbart, B. Pischel and L. Wöste  
*Phys. Rev. Lett.* **55**, 3002 (1985)
- [4] Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms,  
K. Sattler, J. Muhlbach and E. Recknagel  
*Phys. Rev. Lett.* **45**, 821 (1980)
- [5] Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution,  
W.C. Willey and J.M. Mac Laren  
*Rev. Sci. Instrument* **26** 1150 (1955)
- [6] Dynamics of unimolecular dissociation of sodium cluster ions  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and J. Weiner  
*J. Chem. Phys.* **90**, 1492 (1989)
- [7] Study of the metastable decay of single size benzene clusters by an Ion  
Stopping technique  
S. Sengteller, H.L. Selzle and E.W. Schlag  
*Z. Naturforsch.* **45 a** 169-172 (1990)
- [8] Physique de l'état solide,  
C. Kittel, Dunod, Paris (1970)
- [9] L.S. Kassel, *J. Phys. Chem.*, **32** 225 (1928)
- [10] Stabilité des petits agrégats d'alcalins,  
dissipation de leur énergie par évaporation,  
J. Leygnier, Thèse, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay (1989)

- [11] The evaporative ensemble,  
C.E. Klots, *Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters*, **5** 83 (1987)
- [12] C.E. Klots, *J.Phys.Chem*, **92** 5864 (1988)
- [13] Effets collectifs dans les agrégats,  
M. de Frutos, Thèse, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay (1992)
- [14] Dissociation energies of tellurium cluster ions  
from thermoevaporation experiments,  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, M. de Frutos, P. Garnier and N. Kébaïli  
*J. Chem. Phys.*, **103** 15 (1995)
- [15] Réponse des agrégats de tellure à une excitation  
en couche externe ou interne,  
P. Garnier, Thèse, Université Paris VI (1996)
- [16] On the phase of metal cluster, J.Gspann  
*Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters*, **3** no.2-3, 143-145 (1986)
- [17] Probing the transition from Van Der Waals to metallic Mercury clusters,  
C. Bréchnignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, J.P.  
Wolf and L. Wöste, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 275 (1988)
- [18] Collective dipole oscillations in small sodium clusters,  
W. de Heer, K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Châtelain and  
W. Knight  
*Phys. Rev. Lett.* **59**, 1805 (1987)
- [19] *Solid State Physics*, N.W. Ashcroft and N.D. Mermin  
Holt, Rinehart, and Winston, New-York (1976)
- [20] Collective excitation in closed-shell potassium cluster ions  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and J. Leygnier  
*Chem. Phys. Lett*, **164** 433 (1989)
- [21] Optical excitation in small ionized sodium clusters :  
closed-shell and open-shell systems  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos and J. Leygnier  
*Chem. Phys. Lett*, **189** 28 (1992)
- [22] Plasma excitations in charged sodium clusters  
J. Borggreen, P. Chowdhury, N. Kébaïli, L. Lundsberg-Nielsen, K. Lützen-  
kirchen, M.B. Nielsen, J.Pedersen and H.D. Rasmussen  
*Phys. Rev. B* **42** 17507 (1993)

- [23] Effets collectifs dans les agrégats d'alcalins. Evolution avec la taille,  
A. Sarfati, Thèse, Université Paris VII, UFR de Physique (1993)
- [24] Collective resonance in large free potassium cluster ions.  
C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, N. Kébaïli, J. Leygnier and A. Sarfati  
Phys. Rev. Lett, **68** 3916 (1992)
- [25] Photoionization of mass-selected  $K_n^+$  ions : A test for the ionization scaling law  
C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and J. Leygnier  
Phys. Rev. Lett, **63** 1368 (1989)
- [26] Evolution of photoionization spectra of metal clusters as a function of size  
C. Bréchignac and Ph. Cahuzac  
Metal Clusters, proceedings of an International Symposium, Heidelberg  
Editors : F. Träger and G. zu Putlitz, Springer Verlag Heidelberg (1986)
- [27] Fission of metal clusters,  
U. Näher, S. Bjornholm, S. Frauendorf, F. Garcias, C. Guet  
Physics Reports, **285** (6) 245-322 (1997)
- [28] Lord Rayleigh, Phil. Mag. **14**, 185 (1882)
- [29] The mechanism of nuclear fission,  
N. Bohr and J.A. Wheeler,  
Phys. Rev. **56**, 426 (1939)
- [30] Excitations électroniques dans les agrégats d'alcalins,  
Stabilité vis à vis de cette interaction.  
F. Carlier, Thèse, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay (1991)
- [31] Photofragmentation of hot clusters :  
evaporation, fission, and photofragmentation spectroscopy  
C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, N. Kébaïli, J. Leygnier, A. Sarfati and V.M. Akulin  
Kluwer Academic Publishers, 315-353 (1995) "Large clusters of atoms and molecules" edited by T.P. Martin NATO ASI Series.
- [32] Stability of charged metal clusters,  
C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and M. de Frutos  
Nucl. Instr. and Meth. B, **88** 91-96 (1994)
- [33] Dynamics and energy release in fission of small doubly charged clusters,  
C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and M. de Frutos  
Phys. Rev. Lett, **72** 1636 (1994)

- [34] Experimental determination of the energy barrier for the  $Li_{26}^+$  cluster, C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, M. de Frutos, P. Garnier and N. Kébaïli  
Phys. Rev. B, **53** 1091 (1996)





## Chapitre 3

# Réponse optique d'agrégats métalliques

*"Il y a assez de lumière pour ceux qui ne désirent que de voir,  
et assez d'obscurité pour ceux qui ont une disposition contraire"*  
Blaise Pascal, *Pensées*, 233.

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 de la liaison métallique, il faut comprendre comment les liaisons dans les dimères de métaux passent de van der Waals pour le mercure [1], ou covalentes dans le cas des alcalins, à une liaison métallique lorsque la taille croît, conséquence de la délocalisation des électrons de valence, délocalisation assurant également la conduction électrique dans le solide (cette transition a lieu dès le trimère pour les alcalins).

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. Ce type d'excitation offre le double avantage de fournir à l'agrégat une quantité d'énergie bien déterminée et d'induire un champ électromagnétique dipolaire permettant d'influer sur la dynamique du mouvement des électrons dans l'agrégat. La réaction à cette excitation dépend de la longueur d'onde du photon d'interaction et constitue la réponse optique des agrégats à une excitation électromagnétique.

La mesure par spectrométrie de masse par temps de vol des produits de l'évaporation qui fait suite à l'absorption de photons (séquentielle ou non) permet d'appréhender cette réponse par la détermination de la section efficace de photoabsorption pour des agrégats libres, de toute taille, contenant jusqu'à plusieurs milliers d'atomes. Cette étude a été menée au sein du groupe sur les agrégats d'alcalins (Na, K, Li) [2, 3, 4].

Les profils spectraux de section efficace obtenus se présentent comme une résonance large et intense. Elle s'interprète d'un point de vue classique, en invoquant l'existence d'oscillations collectives du nuage électronique de part et d'autre de l'agrégat.

Ces effets collectifs, conséquence des interactions entre particules dans un système à  $N$  corps, ont été observés dans de nombreux systèmes physiques :

- résonances géantes en physique nucléaire [5] où le gaz de protons oscille par rapport au gaz de neutrons,
- résonances de forme en physique atomique [6], associées au mouvement collectif d'une sous-couche atomique complète,
- plasmons en physique du solide [7], ondes de densité électronique qui mettent en jeu tous les électrons de conduction.

Ces effets collectifs se manifestent sous la forme d'intenses résonances dans les spectres d'excitations, car de nombreuses particules contribuent à la force d'oscillateur. Cet effet n'est pas le produit d'une somme simple d'effets individuels de  $N$  particules, mais le résultat d'effets collectifs dont l'origine est dans la corrélation entre ces particules. Cette somme cohérente n'est possible que si l'interaction entre les particules est importante de sorte qu'on ne puisse exciter une seule particule individuellement. L'excitation affecte immédiatement l'ensemble du système; l'intensité de la résonance est alors proportionnelle au nombre de particules prenant part à cette excitation commune.

La construction de la liaison métallique dans les petits agrégats d'alcalins s'accompagne d'une délocalisation importante des électrons de valence sur l'ensemble du système. L'excitation collective du nuage électronique nous renseigne alors sur les propriétés globales de l'édifice. Ainsi une information directe disponible sur les propriétés géométriques des agrégats de sodium (écart à la sphéricité, formes ellipsoïdales prolates ou oblates) est obtenue à partir de leur réponse optique [8]. Cela est rendu possible dans le cas des agrégats d'alcalins, prototypes des métaux à électrons libres, pour lesquels les sections efficaces en fonction de la longueur d'onde s'analysent simplement en terme de courbe de résonance de type lorentzienne caractérisée complètement par trois paramètres (amplitude, énergie à la résonance, largeur), ce qui se justifie qualitativement par l'image simple d'un gaz d'électrons libres confinés dans une sphère conductrice.

On parle de métaux à électrons libres, si la plupart des propriétés électroniques et optiques sont dues aux électrons de conduction seuls. A cet égard, les alcalins et jusqu'à un certain point les métaux nobles sont des exemples de métaux à électrons libres, ce qui semble être caractéristique des solides composés d'atomes à couche électronique  $s$ , partiellement occupée ( $ns^1$ ).

Ce n'est pas le cas des alcalino-terreux, dont les atomes ont une couche électronique  $s$  complète et qui ne sont métalliques que du fait de la présence *perturbatrice*

des électrons de coeur. En effet c'est par hybridation que ces éléments deviennent conducteurs en phase solide. C'est dans l'optique de la compréhension de ces mécanismes que l'étude des agrégats d'alcalino-terreux est menée.

En ce qui nous concerne, nous avons choisi de considérer la réponse optique des agrégats de strontium. Après une étude assez complète des agrégats d'alcalins, les alcalino-terreux se présentent comme l'étape suivante vers l'étude de systèmes plus complexes. L'objectif principal est dans ce cas la mise en évidence des effets des électrons de coeur dans les agrégats et l'évolution de ces effets avec la taille. Le strontium est alors apparu rapidement comme le meilleur candidat. En effet, d'une part il est possible de produire assez facilement des agrégats de strontium avec une source à condensation gazeuse, à des températures de creuset assez fonctionnelles (de l'ordre de  $640^{\circ}$  C). D'autre part, compte-tenu des données sur le solide massif, sa réponse optique est accessible par la gamme d'énergie de photons dont nous disposons (du proche infra-rouge à l'ultra-violet à 193 nm). La première question qui se pose alors concerne la délocalisation des électrons dans l'agrégat. Le test le plus élémentaire pour jauger cette délocalisation, réside outre les intensités relatives dans les spectres de masse (nombre magiques dans les alcalins, relié à la fermeture de couches du modèle du jellium, signature de la délocalisation des électrons), dans la détermination des seuils d'ionisation. Une fois la délocalisation d'une partie des électrons (nécessaire à la métallicité) établie, la mesure des sections efficaces de photo-absorption permet de préciser le comportement de ces électrons et l'éventuelle interaction avec le reste du cortège électronique.

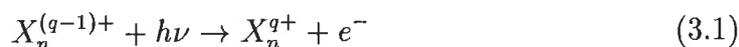
Après la détermination des seuils de seconde ionisation et de leur interprétation par une approche électrostatique classique, nous présenterons les résultats expérimentaux de la photo-absorption d'agrégats de strontium, contenant plusieurs dizaines d'atomes, où nous mettrons en évidence les effets des électrons de la *bande de valence*, sur la réponse optique au travers des transitions interbandes induites par l'interaction avec les photons.

Nous discuterons ensuite de l'évolution de ces propriétés avec les dimensions de l'agrégat. En effet, l'étude systématique de l'évolution avec la taille, dans le cas des alcalins, montre que la fréquence de résonance augmente lorsque le nombre d'atomes constituant l'agrégat croît et tend vers la réponse dipolaire de type Mie, d'une sphère macroscopique ayant la constante diélectrique mesurée dans le solide.

Nous réexaminerons cette évolution avec la taille, à la lumière des nouveaux résultats obtenus sur le strontium, en identifiant les similitudes et les différences entre la réponse optique des agrégats et celle du solide massif. Nous concluons enfin sur les effets de taille finie induits sur cette réponse et l'éventuelle extension du concept de constante diélectrique, à des objets de dimension nanométrique.

### 3.1 Photo-ionisation d'agrégats de strontium

Un agrégat soumis à une excitation électromagnétique adopte un comportement qui dépend de l'énergie des photons incidents. Lorsque l'énergie des photons est assez élevée, au dessus du potentiel d'ionisation, c'est à dire supérieure à l'énergie nécessaire pour arracher un électron dans l'agrégat, celui-ci peut dissiper cet excès d'énergie par ionisation selon la réaction :



Le seuil en énergie de photons au dessus duquel l'ionisation de l'agrégat  $X_n^{(q-1)+}$  est possible est noté  $W_n^q$ . Il est donné par le potentiel d'apparition de l'agrégat  $X_n^{q+}$ . On parle de potentiel de q-ième ionisation.

Le but de ce paragraphe est de présenter les résultats expérimentaux concernant les seuils de seconde ionisation des agrégats de strontium. Grâce à un modèle d'électrostatique classique, décrivant l'évolution moyenne des potentiels d'ionisation avec la taille, il est possible de déterminer à partir des données expérimentales, les grandeurs physiques caractérisant la densité moyenne d'électrons ainsi que la limite du potentiel d'ionisation lorsque la taille de l'agrégat tend vers l'infini. Cela permet déjà d'entrevoir les propriétés électroniques des agrégats de strontium en comparaison avec celles des alcalins.

#### 3.1.1 Modélisation du problème

Soit à déterminer l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un agrégat de strontium contenant  $n$  atomes.

Les potentiels d'ionisation des agrégats de  $K_n^+$  ont été mesurés par le groupe de Knight [10]. Les résultats montrent une décroissance monotone avec  $n$  de ces potentiels, à laquelle se superposent les effets de couche très marqués pour les petites tailles. Une étude analogue à celle que nous envisageons pour le strontium a été menée au sein du groupe sur les alcalins. Le résultat principal en est que les aspects quantiques (effets de couches, appariement ...) s'estompent très rapidement avec la taille, laissant place à un comportement moyen décrit par l'électrostatique classique. L'agrégat métallique peut être représenté par une sphère métallique homogène et uniformément chargée. On identifie alors le potentiel de q-ième ionisation à l'énergie qu'il faut fournir à cette sphère chargée  $(q-1)$  fois, pour en extraire une charge  $-e$  et la porter à l'infini. Dans le cas de la réaction (3.1), le potentiel d'ionisation  $W_n^q$  d'un agrégat de charge  $(q-1)e$ , de rayon  $R$ , est donné par le calcul de l'énergie potentielle  $U(r)$  d'un électron situé à une distance  $r$ , d'une sphère conductrice de même rayon  $R$  et de charge  $qe$ . Ce potentiel à une distance  $r > R$  (à l'extérieur de la sphère) s'écrit [11, 12]:

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{R}{2(r^2 - R^2)} + \frac{q}{2r} + \frac{R}{2r^2} + \frac{q}{2r} \right] \quad (3.2)$$

en prenant l'origine des énergies potentielles à l'infini.  
Le potentiel de q-ième ionisation est alors donné par :

$$W_n^q = \lim_{r \rightarrow R} -U(r) \quad (3.3)$$

Pour contourner les points de singularité ( $r = \pm R$ ), on décompose le premier terme de l'équation (3.2) en éléments premiers sur ses pôles, soit :

$$\frac{R}{r^2 - R^2} = \frac{1}{2(r - R)} - \frac{1}{2(r + R)} \quad (3.4)$$

Le changement de variable  $r = R(1 + \varepsilon)$  mène alors à :

$$-U(r) = V(\varepsilon) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left[ \frac{1}{4R\varepsilon} - \frac{1}{4(2 + \varepsilon)R} + \frac{q}{(1 + \varepsilon)R} + \frac{1}{2R(1 + \varepsilon)^2} \right] \quad (3.5)$$

Le potentiel d'ionisation est alors donné par :

$$W_n^q = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} V(\varepsilon) \quad (3.6)$$

Seul le premier terme de l'expression pose problème. La divergence de ce terme, qui contient une partie de la contribution charge/dipole, lorsque  $\varepsilon \rightarrow 0$ , vient du fait que lorsque l'électron est trop proche de la sphère, son caractère ponctuel (hypothèse sous-jacente au calcul charge/dipole) n'est plus vérifié [14]. On ne peut plus par exemple négliger les interactions avec les autres électrons, ainsi que la polarisation induite sur la sphère. Pour s'affranchir de cette divergence, on remarque que ce terme représente l'énergie potentielle d'un électron à une distance  $R\varepsilon$  d'un plan conducteur infini. Lorsque  $\varepsilon \rightarrow 0$ , cette énergie potentielle tend vers le travail de sortie du solide massif noté  $W_\infty$ . On obtient donc :

$$W_n^q = W_\infty - \frac{1}{8} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \left( q - \frac{1}{2} \right) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \quad (3.7)$$

soit

$$W_n^q = W_\infty + \left( q - \frac{5}{8} \right) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \quad (3.8)$$

où  $q$  est la charge de l'agrégat ionisé et  $R$  son rayon.

Il nous reste à déterminer le rayon  $R$  d'un agrégat constitué de  $n$  atomes. Ce qui peut être obtenu en supposant que la densité moyenne des atomes dans l'agrégat est identique à celle dans le solide massif. Puisque l'on a considéré l'agrégat sphérique, son volume est alors donné par

$$\mathcal{V} = \frac{4}{3} \pi R^3 = n \cdot \left( \frac{4}{3} \pi r_s^3 \right) \quad (3.9)$$

où  $r_s$  est le rayon de Wigner-Seitz, tel que  $(\frac{4}{3}\pi r_s^3)$  soit le volume moyen occupé par un atome dans le cristal. On a donc

$$R = r_s \cdot n^{1/3} \quad (3.10)$$

On tient souvent compte dans le cas des agrégats métalliques du débordement éventuel des électrons à la surface. En effet pour une sphère de taille finie, les électrons proches de la surface sont généralement moins contraints que ceux en volume. Cet effet de bord se traduit souvent par une épaisseur de débordement que l'on appelle *spill-out* et que l'on note  $\eta$ . Ce *spill-out* sur lequel nous reviendrons dans la suite du chapitre, est considéré en première approximation, indépendant de la taille de l'agrégat, soit

$$R = r_s \cdot n^{1/3} + \eta \quad (3.11)$$

ce qui donne finalement

$$W_n^q = W_\infty + \left(q - \frac{5}{8}\right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_s n^{1/3} + \eta} \quad (3.12)$$

Lorsque la taille tend vers l'infini, on retrouve bien la tendance vers le solide massif. Remarque : Il existe une controverse quant à l'expression de l'énergie d'ionisation d'un agrégat métallique. Si on note  $W_n^1(R)$  l'énergie de première ionisation d'un agrégat métallique de rayon  $R$ , il vient :

$$W_n^1(R) = W_\infty + \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad (3.13)$$

Deux valeurs différentes sont proposées pour  $\alpha$ ,  $\frac{1}{2}$  à partir d'un calcul de capacité sphérique [13] et  $\frac{3}{8}$  à partir d'une approche "potentiel image". Les données expérimentales se situent entre ces deux valeurs.

On peut également calculer l'énergie à fournir pour multi-ioniser  $q$  fois un agrégat neutre. Cette énergie notée  $PI_n^q$  est donné par

$$PI_n^q = \sum_{i=1}^q W_n^i = \sum_{i=1}^q \left( W_\infty + \left(i - \frac{5}{8}\right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad (3.14)$$

Si l'on ne prend pas en compte la correction due au *spill-out*, il vient

$$PI_n^q = q \left( W_\infty - \frac{5}{8} a_c n^{-1/3} \right) + \frac{q(q+1)}{2} a_c n^{-1/3} \quad (3.15)$$

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

Les potentiels de première, seconde et troisième ionisation d'alcalins obtenus expérimentalement dans le groupe [14, 15] s'interprètent très bien par le modèle décrit ci-dessus. Ce qui permet de conclure que seul les électrons de conduction jouent un rôle dans la détermination des potentiels d'ionisation. L'ionisation est l'éjection d'un électron externe et ne concerne à ce titre que les électrons proches du niveau du Fermi.

Qu'en est-il dans le cas des agrégats de strontium? C'est à cette question que se propose de répondre le paragraphe suivant.

### 3.1.2 Mesure des seuils d'ionisation

La manière la plus directe de mesurer ces potentiels d'ionisation serait pour une taille sélectionnée donnée de faire varier la longueur d'onde du laser d'interaction de manière quasi-continue, jusqu'à déterminer l'énergie de seuil qui permet l'ionisation de l'agrégat considéré. Il est cependant plus simple d'utiliser pour la mesure des seuils d'ionisation la méthode décrite au chapitre 2 et qui consiste à considérer le problème inverse.

Pour une longueur d'onde donnée  $h\nu$ , on fait varier la taille de l'agrégat sélectionné jusqu'à déterminer la taille seuil  $n_s$  pouvant être ionisée par l'énergie de photon considérée. Le potentiel d'ionisation de la taille  $n_s$ , est alors identifié à l'énergie  $h\nu$  de "sonde". On rappelle que les mesures de seuils de photo-ionisation sont obtenus à l'aide du montage expérimental utilisé pour la photo-absorption, c'est à dire le montage *Tobogan* et que comme dans les autres procédures, la sensibilité de détermination de ce seuil est très dépendante du rapport signal sur bruit. Elle nécessite de plus l'emploi de deux temps de vol distincts et de deux lasers. On a ainsi déterminé les seuils de seconde ionisation des agrégats de strontium simplement chargés.

$h\nu(eV)$	4.03	4.14	4.67	5.17
$n_s$	141	108	52	41

La figure (3.1) présente les potentiels de seconde ionisation ainsi déterminés en fonction de  $n^{-1/3}$ , qui est le comportement prévu par le modèle électrostatique développé au paragraphe précédent.

Bien que nous ne disposions que de peu de données expérimentales, nous pouvons cependant conclure à une variation des potentiels d'ionisation en  $n^{-1/3}$ . En effet, la droite représentée sur la figure (3.1) est un ajustement des points expérimentaux par régression linéaire, compte tenu de l'équation

$$W_n^q = W_\infty + \left(q - \frac{5}{8}\right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_s} \cdot n^{-1/3} \quad (3.16)$$

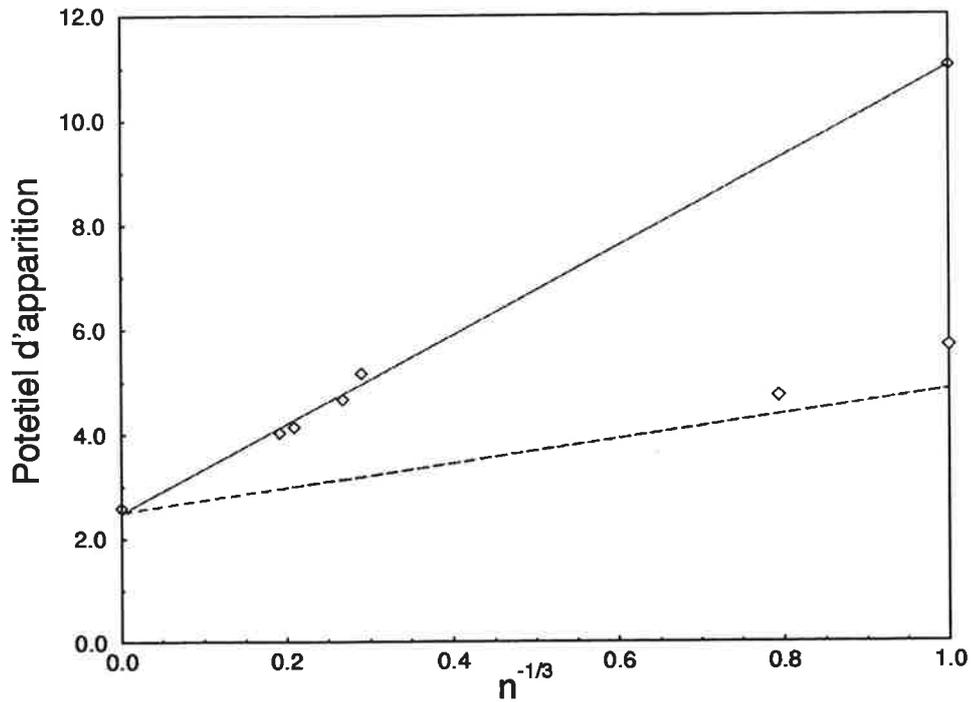


FIG. 3.1 – Potentiels de 2<sup>nd</sup> ionisation des agrégats de strontium simplement chargés :  $Sr_n^+ \rightarrow Sr_n^{2+} + e^-$

A partir de valeurs de l'ajustement sur les potentiels de 2<sup>nd</sup> ionisation, on trace la droite (pointillés) attendue pour la 1<sup>re</sup> ionisation. On note que dans ce cas également, le peu de données dont on dispose (monomère et dimère [17]) se placent correctement par rapport à cette droite.

où les deux paramètres d'ajustement laissés libres sont  $W_\infty$  et  $r_s$ . Les valeurs déduites données par l'ajustement sont :

$$\begin{cases} W_\infty = 2.50 \pm 0.2 \text{ eV} \\ r_s = 2.30 \pm 0.1 \text{ \AA} \end{cases}$$

à comparer aux valeurs pour le solide massif

$$\begin{cases} W_\infty = 2.59 \text{ eV} \\ r_s = 2.38 \text{ \AA} \end{cases}$$

L'accord entre les points expérimentaux et l'ajustement est satisfaisant. Nous ne disposons que de peu d'informations, notamment pour les petites tailles pour pouvoir déduire des valeurs expérimentales une estimation du spill-out. Pour la gamme de taille concernée par nos mesures, l'effet de  $\eta$  est trop faible pour pouvoir être extrait du comportement moyen.

En résumé, on peut conclure des mesures de seuils de seconde ionisation des agrégats de strontium, qui pourraient être affinées, que ceux-ci sont bien prévus par le modèle électrostatique de la sphère conductrice. Dès les petites tailles, la délocalisation des électrons de conduction semble assurée.

Pour mieux juger du rôle des électrons de coeur, dont l'influence *perturbative* sur les électrons de conduction est à l'origine de la liaison métallique pour les alcalino-terreux, nous effectuons l'étude de la spectroscopie de photo-excitation des agrégats de strontium.

## 3.2 Spectroscopie par photo-évaporation

### 3.2.1 Section efficace de photo-absorption de $Sr_n^+$

La technique décrite au chapitre 2, nous a permis de déterminer les sections efficaces de photo-absorption des agrégats de strontium contenant 61, 127 et 200 atomes, sur un large domaine spectral de 200 à 617 nm.

Le choix de ces tailles d'agrégats est le résultat d'un compromis :

- Lorsque la taille croît, le signal d'agrégats parents décroît de manière importante. Cette perte de signal n'est que très faiblement compensée par l'accroissement des sections efficaces. De plus les phénomènes de multi-ionisation présents pour les grandes tailles, compliquent l'analyse.
- Pour des tailles d'agrégats trop petites, la présence d'effets de couches très prononcés brouille la distribution des fragments, rendant très difficile la spectroscopie par évaporation.

Si on analyse les spectres de masse obtenus pour les agrégats de strontium simplement ionisés, on remarque une taille particulière  $Sr_{61}^+$ , dont la stabilité paraît très grande et qui répond bien à nos exigences.

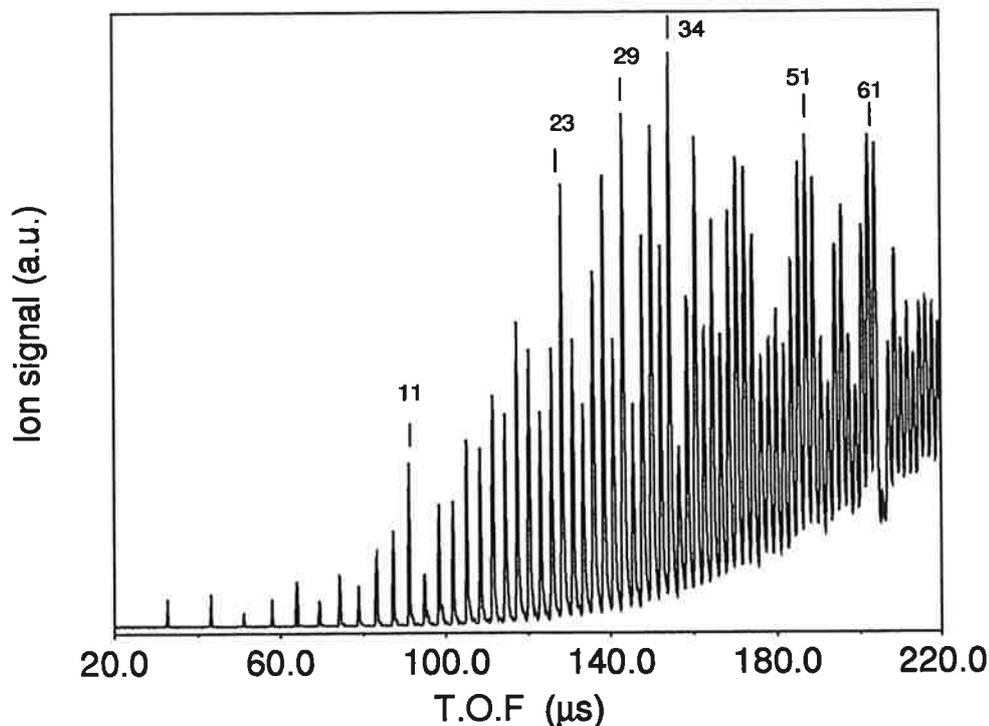


FIG. 3.2 – Spectre de masse d'agrégats de strontium

Dans l'optique de dégager une évolution avec la taille des propriétés optiques, nous avons également considéré les agrégats  $Sr_{127}^+$  et  $Sr_{200}^+$ , correspondant gros-

sièremement à deux et trois fois la taille initiale.

Remarque: L'agrégat de taille  $Sr_{61}^+$  dans le spectre de masse, semble également marquer un changement structural important pour ces édifices. Mais une étude rapide de la fragmentation induite par l'absorption de photons d'agrégats de part et d'autre de cette taille particulière n'a pas montré de différences notables. La réponse optique des agrégats de  $Sr_{61}^+$  ne semble pas singulière.

### 3.2.2 Résultats expérimentaux : profils de section efficace

Les figures suivantes (3.3) représentent les profils de sections efficaces de photo-excitation obtenus pour les agrégats de strontium contenant respectivement 61, 127 et 200 atomes [18].

Le modèle électrostatique décrit au paragraphe précédent donne pour les potentiels de q-ième ionisation d'agrégats métalliques l'expression (3.16) qui se ramène dans le cas qui nous intéresse, à :

$$W_n^2 = 2.5 + 8.6 \cdot n^{-1/3} \quad (\text{en eV}) \quad (3.17)$$

ce qui donne pour les tailles concernées par les profils de section efficace :  $W_{61}^2 = 4.68$  eV,  $W_{127}^2 = 4.20$  eV,  $W_{200}^2 = 3.97$  eV et  $W_{200}^3 = 5.05$  eV.

Ainsi pour des énergies de photons supérieures à ces valeurs, le canal de seconde voire de troisième ionisation est possible. Il faut donc tenir compte de l'ionisation. On rappelle que la méthode utilisée dans le cas des grandes tailles, la spectroscopie par photo-évaporation à plusieurs photons, est basée sur la détermination du nombre moyen d'atomes ou de bloc d'atomes perdus, selon le canal d'évaporation. Nous avons vérifié sur les petites tailles que l'évaporation des agrégats de strontium procède par perte d'atomes. Dans l'hypothèse d'une évolution homogène et monotone avec  $n$ , la section efficace de photo-absorption est reliée directement au nombre moyen d'atomes évaporés. Pour tenir compte de l'ionisation, nous avons vérifié sur les spectres où l'on observait simultanément la distribution de fragments provenant des simplement et des doublement chargés (cas de compétition entre évaporation et ionisation), que les nombres moyens d'atomes perdus par  $Sr_n^+$  et par  $Sr_n^{2+}$ , en fonction de la puissance laser sont identiques. Ainsi dans les situations où  $\sigma_i > \sigma_f$  (cf chapitre 2), c'est à dire pour les énergies de photons au dessus des seuils de multi-ionisation, où la distribution de fragments n'apparaît plus que pour les doublement chargés, nous avons supposé que la mesure de  $\sigma_a(X_n^{2+})$  était équivalente à la mesure de  $\sigma_a(X_n^+)$ .

Cette hypothèse est vérifiée pour les tailles d'agrégats en question. En effet, à un agrégat de  $n$  atomes ionisé correspondent  $(2n - 1)$  électrons de valence, et  $(2n - 2)$  électrons de valence pour un agrégat de même taille doublement chargé. Lorsque  $n$  est suffisamment grand, il est légitime de considérer que le comportement des électrons est comparable dans les deux cas. Un cas de figure où la perte

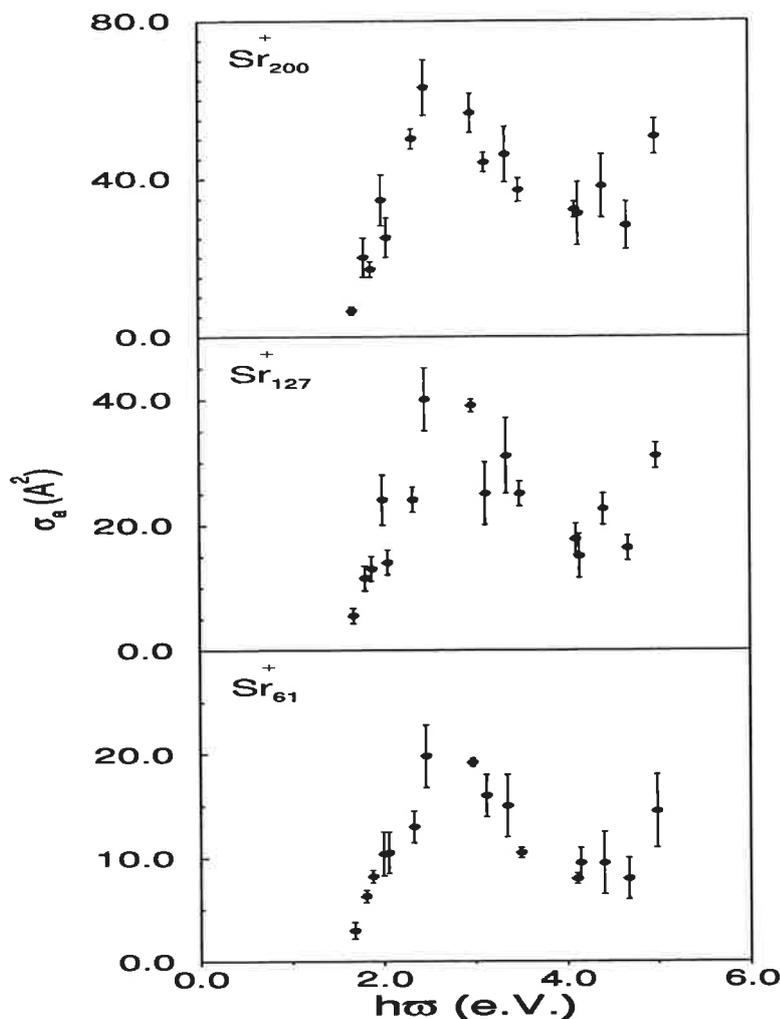


FIG. 3.3 – Profils de section efficace de photo-absorption des agrégats de strontium simplement chargés  $Sr_n^+$  ( $n=61, 127, 200$ )

d'un électron influe de manière non-négligeable sur la réponse optique est par exemple, un changement de forme, induit par la variation du nombre d'électrons. Ce cas de figure se présente dans les alcalins, autour des *nombres magiques*. En effet le modèle du jellium qui décrit correctement ces agrégats par une approche de champ moyen, prévoit une forme sphérique pour des nombres d'électrons correspondant aux fermetures de couches électroniques, et des formes ellipsoïdales s'écartant de la sphère si l'on ajoute ou retire un électron. On montre dans ce cas l'existence d'un lien étroit entre la forme des agrégats, leur nombre d'électrons de valence et la réponse optique [8]. L'influence de la perte d'un électron n'est pas négligeable dans ce cas.

En ce qui concerne les agrégats de strontium, l'étude des spectres de masse in-  
diqué des séries de nombres magiques pour les simplement, doublement et triple-

ment chargés très similaires. Contrairement aux alcalins, la stabilité des agrégats de strontium n'est donc pas directement reliée à la structure électronique. Cependant, on ne retrouve pas non plus, les séquences de nombres associées aux structures géométriques de type icosaèdres. On est sans doute dans un cas où la stabilité est gouvernée conjointement par les structures ionique et électronique. Possédant des couches électroniques fermées de type [gaz rare]  $ns^2 np^0$ , les alcalino-terreux ont tendance à former comme les gaz rares, par *empilement compact*, des icosaèdres. Mais ces structures géométriques sont fortement influencées par l'hybridation  $s - d$ . En effet des calculs récents [19] montrent l'effet des électrons internes sur ces structures géométriques, avec notamment pour  $Sr_{19}$ , une structure en double icosaèdre, forme de minimum d'énergie du fait des électrons  $d$ .

Enfin puisque l'on a montré que l'ionisation concernait les électrons de conduction proche du niveau de Fermi, la perte d'un électron pour la gamme de taille considérée ne change pas la réponse de l'agrégat. Ce que nous avons vérifié expérimentalement.

### 3.2.3 Analyse des résultats : effets collectifs

Les spectres d'excitation obtenus présentent une résonance large et intense, caractéristique d'effets collectifs. Ces courbes de résonances sont interprétées en considérant les électrons de valence de l'agrégat comme un gaz d'électrons libres confinés dans une sphère conductrice. Lorsque cette sphère est soumise au champ électrique dipolaire du laser, on construit une résonance de type Mie [20], correspondant à une oscillation collective du gaz d'électrons de part et d'autre du coeur ionique. Ce phénomène est comparable aux plasmons en physique du solide, excitation collective des électrons de la bande de conduction.

Puisque l'image de la sphère conductrice convient pour l'interprétation des potentiels de seconde ionisation des agrégats de strontium, utilisons la également pour l'analyse des résultats concernant les profils de section efficace. Dans ce modèle, ces sections efficaces sont données en fonction de la fréquence  $\omega$  des photons d'excitation, par une courbe de résonance d'expression.

$$\sigma(\hbar\omega) = \sigma_m \frac{(\hbar\omega \cdot \Gamma)^2}{[(\hbar\omega)^2 - (\hbar\omega_0)^2]^2 + (\hbar\omega \cdot \Gamma)^2} \quad (3.18)$$

où les paramètres caractéristiques sont :

- la section efficace maximale  $\sigma_m$
- la fréquence de résonance  $\omega_0$
- la largeur de résonance  $\Gamma$

Les figures suivantes montrent l'ajustement des profils de section efficace de photo-absorption des agrégats de strontium  $Sr_{61}^+$ ,  $Sr_{127}^+$  et  $Sr_{200}^+$ , par l'expression (3.18)

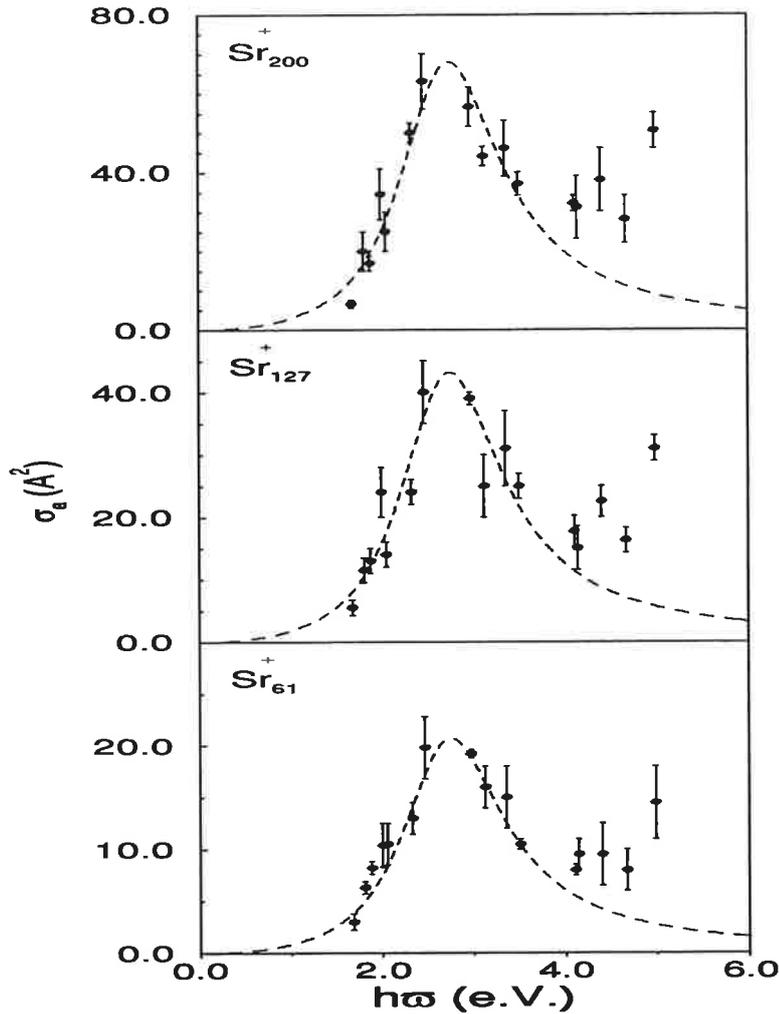


FIG. 3.4 – Composante due aux électrons libres de la réponse optique de  $Sr_n^+$  ( $n=61,127,200$ ) : Ajustement par la courbe d'expression (3.18)

Les valeurs d'ajustement obtenues pour les paramètres caractéristiques sont :

	$\hbar\omega_0$ (eV)	$\Gamma$ (eV)	$\sigma_m$ ( $\text{Å}^2$ )
$Sr_{61}^+$	2.75	1.35	22
$Sr_{127}^+$	2.75	1.35	47
$Sr_{200}^+$	2.75	1.35	74

On note que ces courbes de résonance ajustent assez bien les points expérimentaux, jusqu'à un peu au delà de la fréquence de résonance, mais "décrochent"

pour les points de plus haute énergie. A la réponse optique caractéristique des électrons libres, résonance lorentzienne, s'ajoute une aile bleue importante (dissymétrie vers les énergies élevées), non observée dans les alcalins.

Intéressons nous d'abord, à la composante *électrons libres*. Cette composante est caractérisée par les paramètres  $\hbar\omega_0$ ,  $\Gamma$  et  $\sigma_m$  donnés ci-dessus. On constate que la fréquence de résonance et la largeur du plasmon, varient très peu avec la taille. En ce qui concerne la section efficace  $\sigma_m$ , elle est proportionnelle aux nombres d'électrons de valence. Ceci est caractéristique d'un effet collectif, où les  $(2n - 1)$  électrons participent à l'excitation. De plus, nous savons que les paramètres  $\sigma_m$  et  $\Gamma$  sont reliés par une relation donnée par la règle de somme. En effet, l'intégrale de la section efficace correspond à la force d'oscillateur totale du système qui doit être proportionnelle au nombre d'électrons participant au mécanisme [22]. L'expression (3.18) mène à la relation :

$$\int \sigma(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \sigma_m \Gamma = \alpha \cdot n \quad (3.19)$$

de sorte que le rapport  $\frac{\sigma_m \Gamma}{n}$  doit être constant et égal, compte tenu des unités, à  $0.7 \overset{\circ 2}{\text{Å}} \text{ eV}$  [23]. Ce calcul appliqué à la composante *électrons libres* des courbes de résonance donne  $\frac{\sigma_m \Gamma}{n} = 0.85 \cdot \overset{\circ 2}{\text{Å}} \text{ eV}$ . Le calcul de la règle de somme ne tient compte en quelque sorte que de l'aire de la courbe en pointillés. Ce qui nous mène à penser que la majeure partie de la force d'oscillateur provenant des électrons de conduction est concentrée dans cette résonance. En d'autres termes, l'aile bleue de la section efficace de photo-absorption est le fait d'électrons autres que ceux de la bande de conduction. Elle met en évidence le rôle des électrons de la bande de valence.

### 3.2.4 Transitions intrabandes et transition interbandes

En effet, jusqu'à maintenant nous n'avons considéré pour la réponse optique des agrégats de strontium que les électrons de conduction. Mais les électrons des niveaux plus profonds peuvent également contribuer à cette réponse. En addition aux excitations des électrons libres, il faut inclure les excitations interbandes.

Emprunté à la terminologie de la physique du solide, l'appellation *transitions interbandes*, fait essentiellement référence à des transitions impliquant des électrons appartenant à des niveaux d'énergie plus bas que le dernier niveau occupé. Dans la théorie des structures de bande, des bandes électroniques d'énergies différentes se construisent à partir d'états électroniques de nombres quantiques principaux et angulaires différents.

La répartition des électrons dans les différentes couches atomiques du strontium est donnée par :

$$[Sr] = [Ar] \cdot 3d^{10}4s^24p^65s^2$$

Cela mène à une structure de bande assez complexe. La figure (3.5) montre la structure de bande du *Sr* massif dans sa phase cubique face centrée, telle qu'elle a été calculée par Y. Kubo [24].

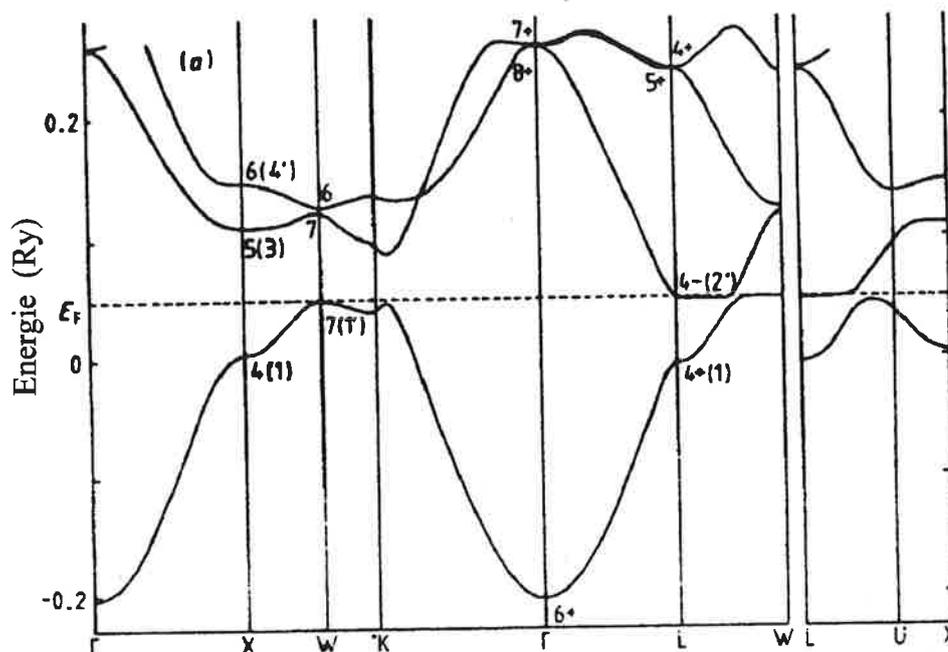


FIG. 3.5 – Structure de bande du *Sr* massif dans sa phase cubique face centrée, calculée par Y. Kubo

La caractéristique des alcalino-terreux est d'avoir deux électrons *s* par maille cristalline élémentaire, ce qui mène à une première bande de conduction complètement remplie. Ils sont métalliques du fait du recouvrement avec la seconde bande de conduction : le minimum de cette bande est légèrement en dessous de l'énergie de Fermi au voisinage des points *L* – *W* et *L* – *X*. Il existe également, ce que ne représente pas la figure (3.5) qui ne s'intéresse qu'aux bandes de conduction, des bandes de valence contenant les électrons de coeur.

Les transitions électroniques entre les différents états de la bande de conduction, dites transitions intrabandes, sont possibles si la bande de conduction n'est pas complètement pleine. Elles sont ainsi à l'origine des propriétés métalliques (conductibilité électrique...). Des transitions électroniques directes entre états appartenant à deux bandes différentes peuvent également être excitées optiquement. On parle dans ce cas de transitions interbandes. Les transitions intrabandes correspondent aux électrons de conduction, alors que les transitions interbandes correspondent aux électrons de valence (cf fig 3.6).

On note que les transitions interbandes ne sont possibles que si les électrons des

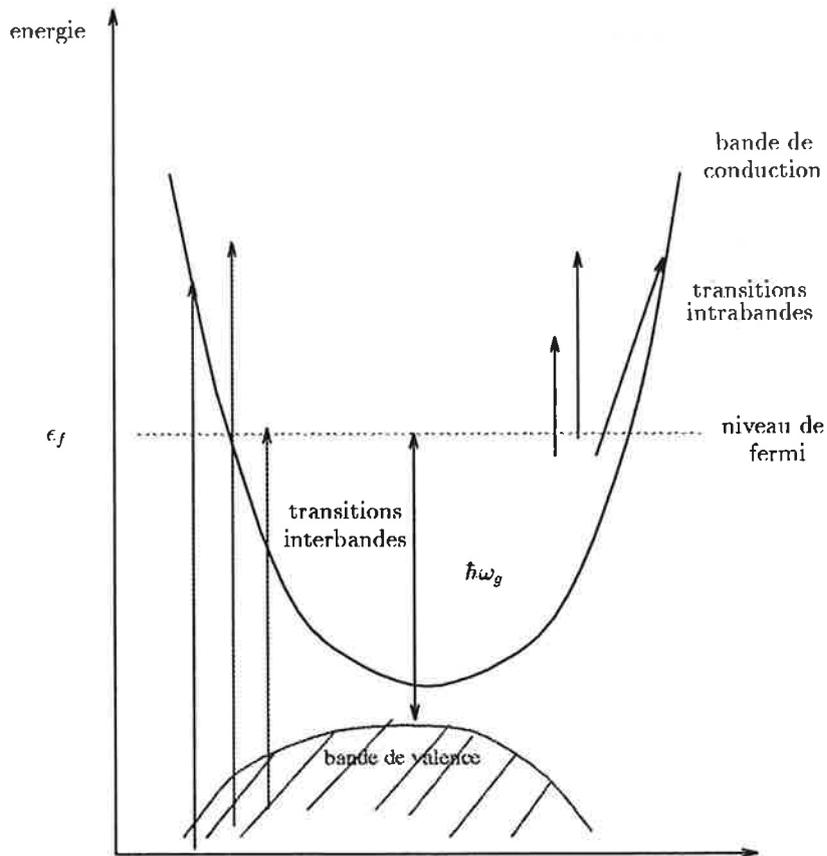


FIG. 3.6 – Schéma simplifié des bandes d'énergie. Pour un métal les transitions interbandes sont associées aux transitions depuis la surface de Fermi vers la première bande supérieure vide ou depuis une bande d'énergie inférieure vers la surface de Fermi [25].

niveaux *profonds* ont une énergie supérieure ou très voisine de l'énergie minimale de la bande de conduction. On voit également qu'elles ne peuvent avoir lieu qu'à partir d'une certaine énergie de seuil notée ici  $\hbar\omega_g$ . Elles font alors intervenir un grand nombre d'états de la bande de valence. La contribution interbande augmente alors très rapidement au dessus du seuil, car elle concerne un nombre d'électrons croissant et très important. De telles transitions peuvent alors contribuer massivement aux propriétés des métaux, notamment à leurs propriétés optiques. On montre ainsi dans les métaux nobles que ce sont elles qui sont à l'origine des couleurs jaune et rouge de l'or et du cuivre massif respectivement [26] (cf. figure 3.7).

Certes, le concept de structures en bande perd de son sens pour les agrégats de part l'absence de symétrie de translation infinie de la structure atomique (inhérente au concept). Cependant, les états électroniques se regroupent en paquets,

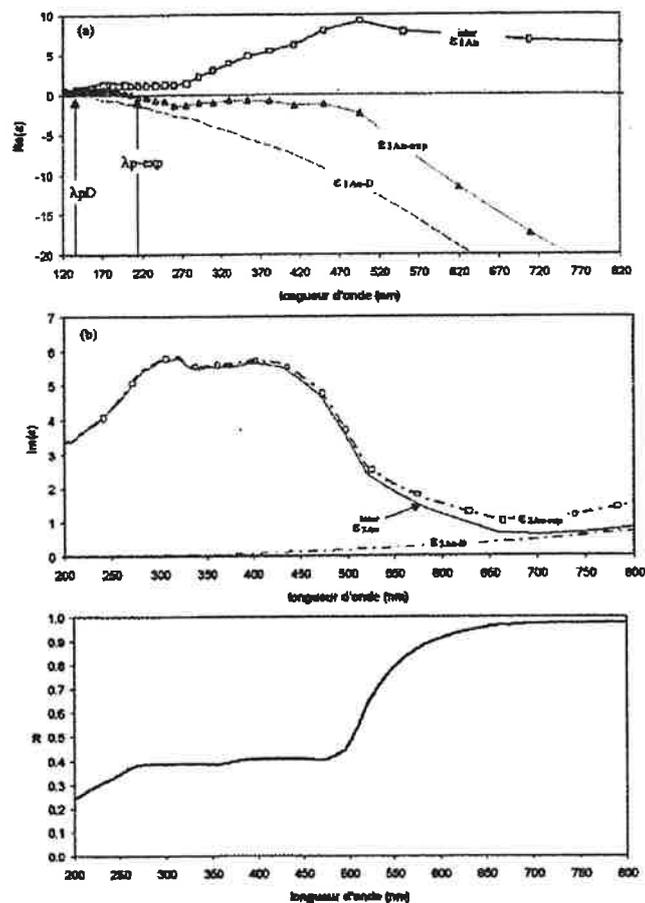


FIG. 3.7 – Permittivité diélectrique (a) partie réelle, (b) partie imaginaire et réflectance de l'or (obtenue à partir de la permittivité diélectrique) : la contribution "transitions interbandes" de  $\epsilon$ , en modifiant la réflectance, est à l'origine de la couleur jaune de l'or (courbes tirées de la référence [27])

embryons des bandes de niveau. Les excitations électroniques peuvent alors se décomposer en deux groupes :

- les excitations intrabandes, entre états appartenant au même paquet,
- les excitations interbandes, concernant des états de paquets différents.

Ce comportement permet de mieux comprendre les profils de section efficace obtenus pour les agrégats de strontium. Pour les énergies de photons peu élevées (en dessous du seuil  $\hbar\omega_g$ ), seules les transitions intrabandes sont possibles. On observe alors une résonance caractéristique, comparable à celle observée dans les alcalins. C'est la région dominée par les électrons libres de conduction. Au dessus du seuil  $\hbar\omega_g$ , loin dans l'aile de la résonance précédente (dans le cas qui nous concerne), la réponse optique de l'agrégat est alors principalement le fait des

électrons de coeur.

Les profils de section efficace mesurés mettent ainsi en évidence l'effet perturbateur des électrons internes sur le gaz d'électrons libres. Pour mieux comprendre cet effet, il est utile de comparer cette réponse optique des agrégats à celle du solide massif, où les transitions interbandes sont également présentes et ceci afin de dégager l'évolution avec la taille de ces propriétés.

### 3.3 Comparaison avec le solide massif

Une approche simple des propriétés optiques des métaux à *électrons libres* consiste à considérer l'ensemble des coeurs ioniques et du gaz d'électrons du métal comme un plasma. Il est alors possible d'exciter ce plasma à une fréquence bien précise qui est sa fréquence propre de résonance. Il apparaît alors en volume, une onde de densité de charges se propageant selon une direction particulière, dont l'équation de propagation s'écrit :

$$\rho(x, y, z, t) = \rho_0 \exp [i (k \cdot z - \omega_p t)] \quad \text{avec} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{\mathcal{N}e^2}{m\varepsilon_0}} \quad (3.20)$$

où  $\rho$  est la densité de charge,  $m$  et  $e$  les masse et charge de l'électron et  $\mathcal{N}$  le nombre moyen d'électrons par unité de volume.  $\omega_p$  est la fréquence plasma.

L'expression précédente suppose que ces ondes ont pour vecteur d'onde  $\vec{k}$  et se dirigent selon  $(Oz)$ . Un plasmon est une excitation élémentaire de ces ondes.

Les objectifs de ce paragraphe sont de relier les effets collectifs observés dans les agrégats aux plasmons dans le solide massif, d'établir les similitudes et les différences et de comprendre le lien qui existe entre la fréquence propre d'oscillation des électrons dans l'agrégat  $\omega_0$  et la fréquence plasma  $\omega_p$ . Pour cela, nous allons rappeler les propriétés optiques des métaux et montrer qu'elles dépendent principalement d'un paramètre important qui caractérise chaque matériau : la permittivité diélectrique complexe  $\varepsilon$ . Nous détaillerons un modèle simple qui permet de calculer cette permittivité dans le cas de métaux à électrons libres : le modèle de Drude. Ce modèle ne rendant pas parfaitement compte des propriétés optiques du strontium, nous réexaminerons plus en détail les permittivités de ce genre de métal, les différentes contributions à ces permittivités et l'effet de ces contributions sur les fréquences de résonance.

#### 3.3.1 Propriétés optiques des solides

Soit à calculer la réponse induite sur un matériau par l'action d'un champ électromagnétique externe. On note  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  les champs électrique et magnétique et  $\vec{D}$  et  $\vec{B}$  les inductions électrique et magnétique. On suppose que la densité de charge macroscopique totale est nulle. Un champ électrique  $\vec{E}$  appliqué à un matériau polarise celui-ci. En pénétrant dans le milieu,  $\vec{E}$  modifie la distribution de

charges à l'intérieur de cet échantillon. Cela engendre un champ électrique interne qui induit un moment dipolaire  $p$ . Le champ et l'induction électrique sont reliés au travers de la relation :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.21)$$

où  $\vec{P}$  est le vecteur polarisation électrique.

Si l'on suppose le matériau homogène et isotrope, dans le cadre d'une réponse linéaire, le dipole induit est proportionnel au champ électrique :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (3.22)$$

Le facteur de proportionnalité  $\chi$  est la susceptibilité diélectrique du milieu.

Si le champ électrique extérieur appliqué est un champ oscillant de pulsation  $\omega$ , toutes les grandeurs sont fonction de cette pulsation et les relations (3.21) et (3.22) permettent d'écrire :

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 (1 + \chi(\omega)) \vec{E}(\omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (3.23)$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité diélectrique du milieu. Le champ électrique induit également un courant et le champ magnétique engendre quant à lui une magnétisation du milieu. Cependant pour les échelles de temps et d'espace auxquelles on considère ces phénomènes, on peut supposer que le champ oscillant est perçu de manière statique. Dans cette approximation dite de *régime quasi-statique*, les excitations dues au champ magnétique sont négligeables. On conserve alors les dépendances en fréquence de  $\vec{E}$  et  $\varepsilon$ , mais la perméabilité du milieu est prise égale à celle du vide et les effets d'un éventuel courant induit négligés. La relation de dispersion relie les grandeurs scalaires du matériau au vecteur d'onde  $\vec{q}$  du champ induit; elle est donnée par :

$$q^2 = \omega^2 \varepsilon \mu - i \omega \mu \sigma \quad (3.24)$$

Cette relation permet d'obtenir l'indice complexe du matériau relié au vecteur d'onde par :

$$N^2 = \frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_r \mu_r - i \frac{\mu_r \sigma}{\omega \varepsilon_0} = (n - ik)^2 \quad (3.25)$$

On utilise généralement la permittivité diélectrique complexe du matériau, au lieu de son indice complexe

$$\varepsilon = N^2 = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (3.26)$$

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon$  décrivent respectivement la polarisation et la dissipation d'énergie dans le matériau. Elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Krönig, appelées également intégrales de

dispersion. Ces relations sont très utilisées (beaucoup des données expérimentales publiées traitant des propriétés optiques des matériaux sont obtenues par une analyse de Kramers-Krönig) et concernent de manière générale toute fonction de la fréquence reliant l'action sur un système et sa réponse dans des phénomènes linéaires.

En ce qui nous concerne, on peut comprendre plus simplement le rôle de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ , si l'on considère une onde plane monochromatique de pulsation  $\omega$  dans un milieu d'indice  $N$ . L'expression du champ électromagnétique de cet onde est :

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{\omega}{c}kz\right) \exp\left(i\omega t - \frac{\omega n}{c}z\right) \quad (3.27)$$

Cette expression montre clairement que la partie réelle de l'indice complexe  $n$  dit indice de réfraction est relié au terme de propagation de l'onde, tandis que la partie imaginaire  $k$ , appelée indice d'extinction intervient dans le terme d'atténuation de l'onde.

La fonction diélectrique  $\varepsilon$ , apparait comme le paramètre caractéristique principal d'un matériau, en ce qui concerne sa réponse à une excitation électromagnétique. Ainsi la densité de charges en volume induite est proportionnelle à la densité de charges externe; le coefficient de proportionnalité étant directement relié à  $\varepsilon$

$$\rho = \frac{1 - \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)} \cdot \rho_{ext} \quad (3.28)$$

On déduit de l'expression précédente l'existence d'un comportement singulier du matériau pour la pulsation  $\omega_0$  telle que  $\varepsilon(\omega_0) = 0$ . En effet dans ce cas, la densité induite est infinie, même pour des valeurs faibles du champ extérieur. A la pulsation  $\omega_0$ , une perturbation extérieure infinitésimale induit une réponse importante du matériau. Des modes propres d'oscillation à cette pulsation peuvent naître spontanément dans le milieu. C'est le phénomène de plasmon de volume : à  $\omega_0$ , il vient  $\varepsilon_1 = 0$  soit  $n = k$ ; c'est un mode de résonance. Dans le cas des plasmons de volume, la fréquence de résonance est donc donnée par les zéros de la fonction diélectrique.

Puisque la fonction diélectrique est la fonction pertinente pour la description des propriétés optiques des solides, il est important de la calculer. Le modèle de Drude est un modèle d'électromagnétisme classique qui permet le calcul de l'indice d'un gaz d'électrons libres, sans interaction. Il donne une forme simple de la constante diélectrique qui reproduit correctement un grand nombre des propriétés optiques des métaux simples comme les alcalins et l'aluminium, sur une large gamme de longueurs d'onde. Ce modèle décrit la réponse d'une particule métallique comme la réaction aux forces externes d'un électron de conduction libre multipliée par le nombre total d'électrons. Ainsi, le modèle de Drude peut être considéré comme prenant en compte le couplage le plus fort possible entre les électrons, puisqu'il considère de manière intrinsèque que tous les électrons agissent en phase, de façon cohérente et collective à une perturbation extérieure.

Les forces externes agissantes se limitent à la partie électrique du champ électromagnétique appliquée sans correction de champ local induit. La réponse d'un électron libre de masse  $m_e$  et de charge  $e$  à un champ externe  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$  est décrite par l'équation du mouvement :

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (3.29)$$

où  $\vec{r}$  est le déplacement de l'électron et  $\Gamma$  représente une constante phénoménologique d'amortissement. Ce terme d'amortissement visqueux est dû à des mécanismes de perte d'énergie par collisions :  $\Gamma$  est l'inverse du temps caractéristique moyen entre deux chocs consécutifs. Cette constante de *relaxation* est reliée au libre parcours moyen  $\lambda$  de l'électron dans le métal  $\Gamma = v_f / \lambda$  où  $v_f$  est la vitesse de Fermi.

L'équation différentielle (3.29) décrit un comportement de relaxation sans modes propres pour  $\omega > 0$ . Elle admet une solution  $\vec{r}(\omega, t) = \vec{r}_0 e^{i\omega t}$  qui permet de remonter au moment dipolaire induit  $\vec{p} = e \vec{r}$  puis à la polarisation  $\vec{P} = \mathcal{N} \vec{p}$ , où  $\mathcal{N}$  représente le nombre d'électrons par unité de volume. pour des raisons de simplification, nous ne considérons que des matériaux isotropes où  $\vec{P} // \vec{E}$ .

On rappelle que l'on relie la polarisation  $\vec{P}$  à la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  par :

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} \quad (3.30)$$

On introduit également la polarisabilité  $\alpha$  d'un matériau à l'aide de la relation

$$\vec{P} = \mathcal{N} \alpha \vec{E} \varepsilon_0 \quad (3.31)$$

de sorte que :

$$\varepsilon - 1 = \mathcal{N} \alpha \quad (3.32)$$

Le calcul de la permittivité diélectrique complexe d'un système de  $\mathcal{N}$  électrons libres par unité de volume donne :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (3.33)$$

où  $\omega_p$  est la fréquence plasma de Drude :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{\mathcal{N} e^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad (3.34)$$

Pour  $\omega \gg \Gamma$ , les parties réelle et imaginaire de  $\varepsilon(\omega)$  s'écrivent plus simplement :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma \quad (3.35)$$

Si les électrons sont perturbés par un champ électrique sinusoïdal de fréquence  $\omega$ , ils se mettent à osciller collectivement. On peut montrer, en écrivant l'équation hydrodynamique qui décrit la fluctuation de densité de charge, que le gaz d'électrons libres a pour fréquence plasmon la pulsation plasma  $\omega_p$ ; la partie réelle de la permittivité est alors nulle.

Aux grandes fréquences, lorsque la pulsation  $\omega$  tend vers  $+\infty$ , la constante diélectrique  $\epsilon_1$  tend vers 1, le matériau devient transparent pour l'onde incidente.

### 3.3.2 Constantes diélectriques et sections efficaces de photoabsorption

Voyons maintenant comment relier la fonction diélectrique aux sections efficaces de photo-absorption. Pour cela et en vue d'une comparaison avec les agrégats étudiés, nous considérons la réponse d'une sphère métallique macroscopique de rayon  $R$ , taillée dans un matériau de permittivité diélectrique  $\epsilon(\omega)$ .

Nous faisons également l'hypothèse du régime quasi-statique, qui suppose pour éviter tout problème de propagation, que les échelles de temps et d'espace caractéristiques permettent de considérer le champ comme statique. Cette hypothèse peut s'écrire ici :

$$T \gg \frac{R}{c} \quad (3.36)$$

où  $T$  est la période du champ et  $c$  la vitesse de la lumière.

Cela se ramène, puisque  $cT = \lambda$ , à :

$$\lambda \gg R \quad (3.37)$$

Le régime quasi-statique est celui de la limite des grandes longueurs d'onde devant  $R$ .

Considérons donc une sphère de constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , de rayon  $R \ll \lambda$ , dans le champ électrique d'expression  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ . Nous adoptons les notations de la figure (3.8).

La symétrie sphérique du problème et l'invariance par rotation selon l'angle  $\phi$  conduisent à un potentiel  $V(\vec{r})$  solution des équations de Maxwell, de la forme [11] :

$$V(r, \theta) = \begin{cases} -\frac{3}{\epsilon+2} E_0 r \cos \theta & r < R, \\ -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} E_0 \frac{R^3}{r^2} \cos \theta & r > R. \end{cases} \quad (3.38)$$

Le champ électrique  $\vec{E}$  est donné par  $\vec{E} = -\vec{\nabla} \cdot V(\vec{r})$ , soit en coordonnées sphériques :

$$\vec{E} = E_r \vec{e}_r + E_\theta \vec{e}_\theta = -\frac{\partial V(r, \theta)}{\partial r} \cdot \vec{e}_r - \frac{1}{r} \frac{\partial V(r, \theta)}{\partial \theta} \cdot \vec{e}_\theta \quad (3.39)$$

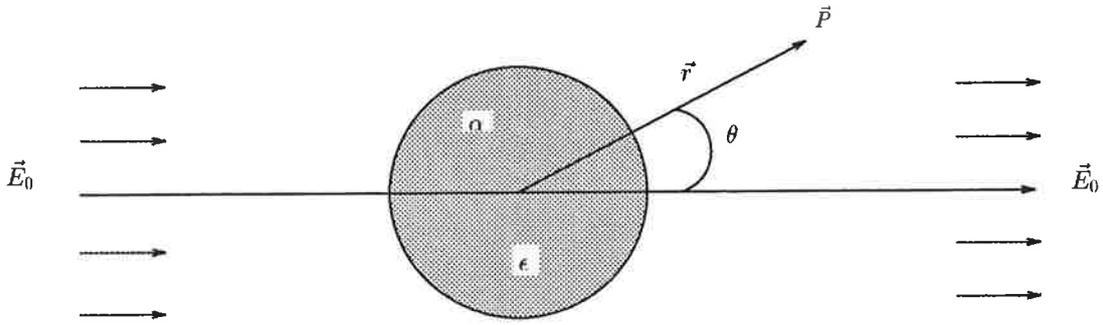


FIG. 3.8 – Réponse optique d'une sphère métallique dans un champ électromagnétique dipolaire

il vient :

$$\text{A l'intérieur de la sphère} \begin{cases} E_r = \frac{3}{\epsilon+2} E_0 \cos \theta \\ E_\theta = -\frac{3}{\epsilon+2} E_0 \sin \theta \end{cases} \quad (3.40)$$

$$\text{A l'extérieur de la sphère} \begin{cases} E_r = E_0 \cos \theta + 2 \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{R^3}{r^3} E_0 \cos \theta \\ E_\theta = -E_0 \sin \theta - \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{R^3}{r^3} E_0 \sin \theta \end{cases} \quad (3.41)$$

A l'intérieur de la sphère, le champ électrique est constant, parallèle au champ électrique et d'amplitude :

$$E_{in} = \frac{3}{\epsilon+2} \cdot E_0 \quad (3.42)$$

A l'extérieur de la sphère, le champ électrique est équivalent à la superposition du champ appliqué et d'un champ induit par un dipole électrique situé au centre de la sphère de moment dipolaire :

$$p = \left( \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) R^3 E_0 \epsilon_0 \quad (3.43)$$

orienté dans la direction du champ appliqué. Ce moment dipolaire peut s'interpréter comme l'intégrale de volume de la polarisation  $\vec{P}$ . Ce qui mène à :

$$P = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) E_0 \epsilon_0 \quad (3.44)$$

Or la polarisation et le champ électrique sont liés via la polarisabilité  $\alpha$ , on a donc :

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon(\omega)-1}{\epsilon(\omega)+2} \cdot R^3 \quad (3.45)$$

Remarque: L'expression précédente (ainsi que celle du champ électrique à l'intérieur de la sphère et celle du moment dipolaire) indique que le comportement singulier est observé dans ce cas lorsque  $\varepsilon(\omega) = -2$ . La fréquence de résonance d'une sphère métallique ne correspond donc pas à la fréquence dans le solide massif. Cet écart, dû uniquement à un effet de géométrie, sera considéré plus en détail à la fin de ce paragraphe.

En ce qui concerne la section efficace de photo-absorption, on rappelle qu'elle est donnée par le rapport entre le nombre de photons absorbés et le nombre de photons incidents par unité de surface. De manière équivalente, on peut écrire :

$$\sigma = \frac{\text{Puissance dissipée}}{\text{Flux incident}} = \frac{\mathcal{P}}{\Phi} \quad (3.46)$$

Dans la limite des grandes longueurs d'onde, on peut considérer pour le flux incident celui d'une onde plane :

$$\Phi = \frac{1}{2}c|E_0|^2 \quad (3.47)$$

Quant à la puissance dissipée dans une sphère par un champ oscillant, elle s'écrit :

$$\mathcal{P} = \iiint \frac{1}{2} \Re(\vec{j} \cdot \vec{E}^*) \cdot d\tau \quad (3.48)$$

où  $\vec{j}$  est le vecteur densité de courant,  $\vec{E}^*$  le conjugué du champ appliqué  $\vec{E}$  et  $d\tau$  un élément de volume infinitésimal.

Or  $\vec{j}$ ,  $\vec{E}$  et le vecteur polarisation  $\vec{P}$  sont liés par :

$$\vec{j} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad \text{et} \quad \vec{P} = \chi \vec{E} \quad \text{soit} \quad \vec{j} = \chi \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.49)$$

il vient, puisque  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$

$$\vec{j} = i\omega\chi\vec{E} \quad (3.50)$$

et par conséquent

$$\mathcal{P} = - \iiint \frac{1}{2} \Re(i\omega\chi |E_0|^2) d\tau \quad (3.51)$$

soit

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= - \iiint \frac{1}{2} \omega \cdot \Im(\chi) |E_0|^2 d\tau \\ &= \frac{1}{2} \omega \cdot \Im(\chi) |E_0|^2 \frac{4}{3} \pi R^3 \end{aligned} \quad (3.52)$$

Finalement

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{c} \frac{4\pi}{3} R^3 \Im m(\chi) = \frac{\omega}{c} \Im m(\alpha) \quad (3.53)$$

L'équation (3.45) donne

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \cdot R^3$$

soit, si l'on pose  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{c} \frac{3 \cdot \varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2)^2 + \varepsilon_2^2} R^3 \quad (3.54)$$

Le profil spectral de la section efficace de photo-absorption d'une sphère métallique n'est fonction que de sa constante diélectrique.

Si la constante diélectrique est donnée par le modèle de Drude, à savoir dans l'approximation des grandes longueurs d'onde ( $\omega \gg \Gamma$ )

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega^3} \quad (3.55)$$

on retrouve l'expression de la résonance utilisée au paragraphe (2.3.2) pour ajuster les points expérimentaux des sections efficaces de photo-absorption dans les agrégats métalliques :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{max} \frac{\omega^2 \Gamma^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (3.56)$$

La pulsation de résonance ne correspond pas à la fréquence plasma  $\omega_p$  mais  $\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ , le facteur de correction est dû à la géométrie du système. En effet, pour la fonction diélectrique donnée par le modèle de Drude dans l'approximation ( $\omega \gg \Gamma$ ), la condition de résonance  $\varepsilon_1 = -2$  mène directement à  $\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ . Cet effet de géométrie sur la fréquence de résonance a été montré en premier lieu dans le cas des plasmons de surface. En effet les plasmons dont nous avons discuté jusqu'à maintenant dans le cas du solide massif concernent les oscillations de densité de charges de volume. Or tout échantillon physique est fini; la présence d'une rupture de plasma permet l'apparition de nouvelles excitations localisées au voisinage de cette rupture appelées plasmons de surface. Cette rupture de plasma peut également exister à l'interface entre un diélectrique et un métal. Il s'agit, cette fois d'une fluctuation locale de la densité des électrons qui peut se propager dans le plan de l'interface et qui décroît exponentiellement perpendiculairement à celui-ci. Cette onde de surface est une onde transverse. Si l'on écrit les équations de continuité des champs à l'interface entre les deux milieux, on aboutit à une relation de dispersion de la forme :

$$q = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_a \varepsilon_b}{\varepsilon_a + \varepsilon_b}} \quad (3.57)$$

dans laquelle  $\varepsilon_a$  et  $\varepsilon_b$  sont les permittivités des milieux (a) et (b).

Pour les grandes valeurs de  $q$ , la fréquence de ces ondes tend vers une pulsation limite  $\omega_s$ , la pulsation de plasmon de surface. Si le métal est bien décrit par le modèle de Drude, alors on lie  $\omega_s$  à  $\omega_p$

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_a}} \quad (3.58)$$

Si le milieu (a) est le vide (cas d'une surface) on a immédiatement

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (3.59)$$

La fréquence de ces ondes stationnaires d'oscillations de charges au voisinage de la surface est différente de celle des plasmons de volume et s'obtient par un simple raisonnement géométrique. La condition de résonance s'écrit dans ce cas,  $\varepsilon_1 = -1$ .

On peut étendre plus ou moins simplement cette analyse de l'effet de géométrie à d'autres formes et d'autres symétries. Ainsi, des systèmes ellipsoïdaux possédant trois axes différents admettent trois axes principaux pour le tenseur de polarisabilité (anisotropie) et donc trois fréquences de résonance différentes. Une particularité des échantillons confinés dans les trois directions, tels les sphères et les ellipsoïdes, est de posséder un nombre infini de modes plasmons de différentes symétries (monopolaire, dipolaire, quadripolaire, ..., n-polaire). Cependant dans la limite quasi-statique, seul le mode dipolaire peut être excité.

En résumé, on a montré dans ce paragraphe, qu'il est possible de déterminer les profils de section efficace de photo-absorption à partir uniquement d'un paramètre caractéristique du matériau, sa constante diélectrique  $\varepsilon$ . Dans le cas où le métal est décrit par le modèle de Drude, il vient une expression analytique simple de type courbe de résonance. On détermine également, à l'aide des conditions de résonance sur la fonction diélectrique, les fréquences propres d'oscillations plasmons qu'il est possible de relier à la fréquence plasma pourvu que l'on tienne compte de la géométrie du système.

Cependant, des travaux antérieurs [14] ont montré que même la réponse optique des agrégats d'alcalins ne tend pas vers la valeur escomptée par le modèle de Drude. La fréquence de résonance augmente lorsque la taille de l'agrégat croît et tend vers la réponse dipolaire, de type Mie, d'une sphère métallique ayant la constante diélectrique mesurée dans le solide. Même dans le cas des alcalins, cette fonction diélectrique n'est décrite que partiellement par le modèle de Drude.

Dans l'optique d'une interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur les agrégats de strontium, nous allons confronter leur réponse optique à celle du solide massif de strontium. Pour cela, il faut prendre en compte la fonction diélectrique mesurée, le modèle de Drude d'électrons libre étant insuffisant.

### 3.3.3 Prise en compte des constantes diélectriques mesurées

Nous avons montré au paragraphe précédent qu'il est possible de calculer la section efficace de photo-absorption d'un matériau à partir uniquement de la fonction diélectrique complexe  $\epsilon$ . Dans le cas de la géométrie sphérique, la réponse optique dite de Mie [20] mène à l'expression :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{c} \frac{3\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2)^2 + \epsilon_2^2} R^3 \quad (3.60)$$

Pour obtenir cette expression, nous avons fait l'hypothèse du régime quasi-statique, mais cette hypothèse porte sur le champ d'interaction et non pas sur les caractéristiques du matériau. En effet, l'expression (3.60), si elle suppose une certaine symétrie (sphérique) et des conditions de champs (limite des grandes longueurs d'onde) ne pose aucune condition quant à la permittivité diélectrique. Et puisque le modèle de Drude ne suffit pas, nous allons appliquer l'expression (3.60) en prenant en compte la constante diélectrique mesurée dans le solide massif de strontium.

Des mesures par réflectométrie in situ ont été réalisées sur des films de métaux d'alcalino-terreux (strontium et barium) et de terres rares (europium et ytterbium) sur une large gamme d'énergie incidente depuis 1.0 à 11.6 eV [28]. Toutes les précautions expérimentales ont été prises de manière à ce qu'une analyse Kramers-Krönig permette depuis des données de réflectométrie d'obtenir les constantes optiques  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\sigma$  et  $\alpha$  avec une précision meilleur que  $\pm 20\%$ .

La figure (3.9) présente les résultats obtenus pour les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe.

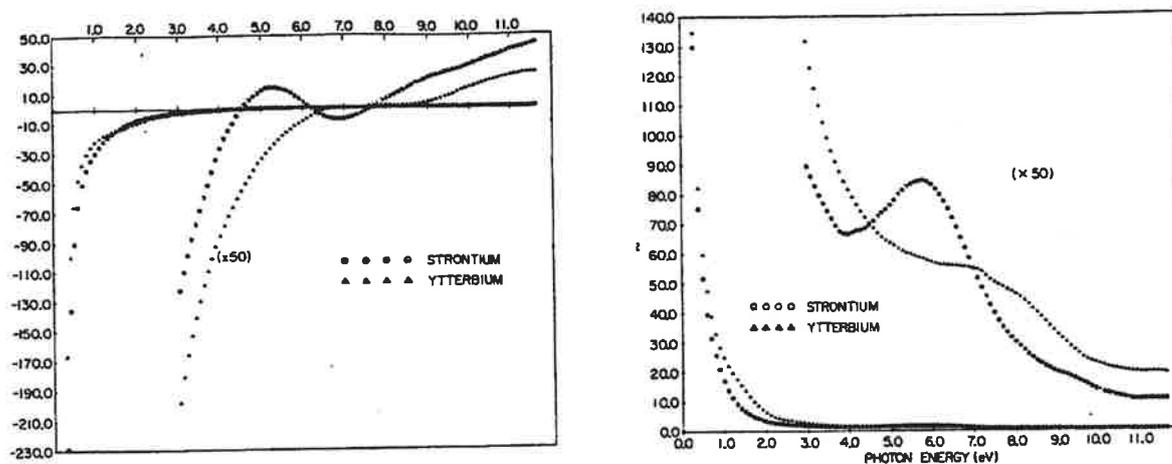


FIG. 3.9 – *Permittivité diélectrique du strontium : Partie réelle  $\epsilon_1$  et Partie imaginaire  $\epsilon_2$*

Ces fonctions diélectriques présentent deux contributions :

- une contribution interbande qui varie lentement

- une contribution électrons libres ou Drude, qui varie beaucoup plus rapidement, couvrant la première contribution.

L'objectif de l'étude menée par J.G. Endriz et W.E. Spicer porte sur la comparaison des mesures de réflectométrie des éléments suivants :

	fcc	bcc
alcalino-terreux	Sr	Ba
terres rares (électrons $f$ )	Yb	Eu

et vise à découpler les effets de la structure cristalline (cubique faces centrées ou cubique centré) des effets dûs aux électrons  $f$  sur la réponse optique de ces matériaux. Ces mesures ne permettent pas de conclure quant à un effet des électrons  $f$ , cependant le rôle de la structure cristalline semble clair. La structure  $fcc$  plus compacte, induit une densité électronique plus importante pour ces matériaux. Ainsi la structure observée dans la conductivité interbande est corrélée à la structure du cristal et est en meilleur accord avec les prédictions basées sur les effets forts des électrons  $d$  qu'avec les prédictions de la théorie de l'électron presque libre. En effet une caractéristique importante ressortant des calculs de structure de bande dans le Sr, est la présence d'un mélange important de la bande  $d$  et d'une hybridation  $s - d$ , près ou juste au dessus du niveau de Fermi. Ceci influence considérablement la réponse optique de ces matériaux.

Afin de mettre en évidence la présence de force d'oscillateur additionnelle dans les transitions optiques, Endriz et Spicer calculent la règle de somme sur le coefficient d'extinction. La figure (3.10) présente ce calcul en fonction de  $\omega/\omega_p$ .

Ils notent que la règle de somme sature vers un nombre plus grand que le nombre d'électrons de valence par atome du matériau (ici ce nombre est égal à 2). Ce comportement est caractéristique de matériaux possédant des états de coeur à des énergies raisonnablement proche des énergies des états de valence, fait marquant pour le problème qui nous concerne. En résumé, la réflexion depuis une interface métal-vide étant une réponse causale, les intégrales de Kramers-Krönig permettent de déduire les constantes optiques. Ces constantes mettent en évidence dans le cas du strontium, une contribution interbande importante qu'il faut imputer aux électrons  $d$  et à la structure cristalline.

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe  $\epsilon$ , permettent de remonter directement au profil de section efficace d'absorption d'une sphère macroscopique possédant cette fonction diélectrique, sous l'action d'un champ électromagnétique, dans l'approximation du régime quasi-statique. La relation (3.60) permet de tracer sur la figure (3.11), le profil de section efficace normalisé par atome.

Ce profil peut être considéré comme la réponse optique du solide où l'on s'est affranchi du rôle de la géométrie. Il peut donc servir de point de comparaison avec les profils obtenus pour les agrégats, présentés au paragraphe 2, et ceci afin d'extraire l'évolution avec la taille de ces propriétés optiques et de conclure quant à un éventuel effet de taille finie.

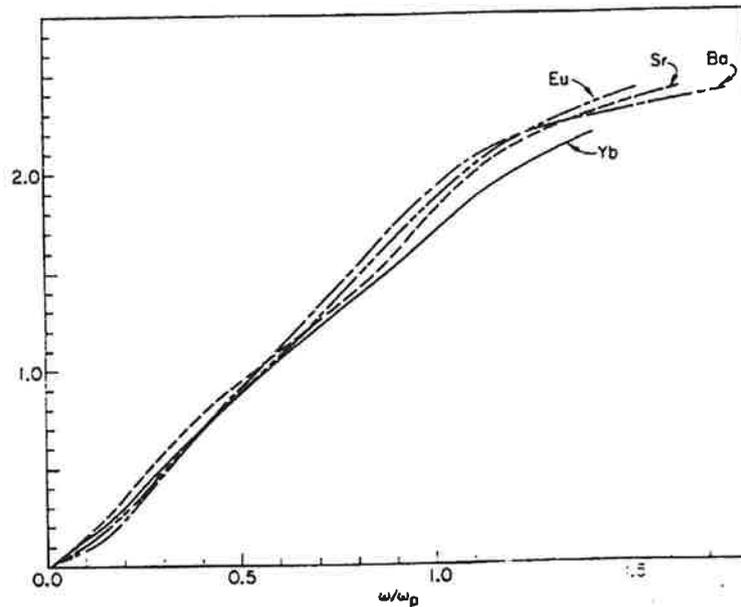


FIG. 3.10 – Règle de somme sur le coefficient d'extinction. On trace le nombre  $N$  d'électrons de valence effectifs par atome en fonction du rapport  $\omega/\omega_p$

### 3.4 Effets de taille finie? (Spécificité des agrégats)

#### 3.4.1 Agrégats de strontium: similitudes et différences avec le solide massif

Si l'on compare les profils de section efficace obtenus sur les agrégats de strontium et celui simulé au paragraphe précédent pour le solide massif, il apparaît clairement une similitude dans l'allure des courbes. On retrouve dans les deux cas une résonance comparable à celle observée dans les alcalins, signature d'un effet collectif des électrons libres de conduction et une aile bleue importante, que l'on a imputée aux transitions interbandes dues aux électrons  $d$  localisés.

La figure (3.12) reprend les résultats expérimentaux obtenus sur les agrégats.

La courbe en trait plein, représentée pour les trois tailles, est la réponse du solide massif. La seule transformation subie par la courbe du solide est une contraction selon l'axe des fréquences, de manière à faire correspondre les sommets des résonances. Le facteur d'homothétie  $\gamma$  étant directement égal au rapport des pulsations  $\omega_0$  correspondant au sommet, à savoir  $\gamma = 2.7/3.4 = 0.8$ . Les amplitudes et les échelles verticales, normalisées pour chaque profil au nombre d'électrons ont été conservées (c'est du reste une validation des valeurs absolues mesurées). La courbe du solide massif ainsi *contractée* ajuste remarquablement bien les points expérimentaux concernant les agrégats. Cette similitude d'allure n'est d'ailleurs

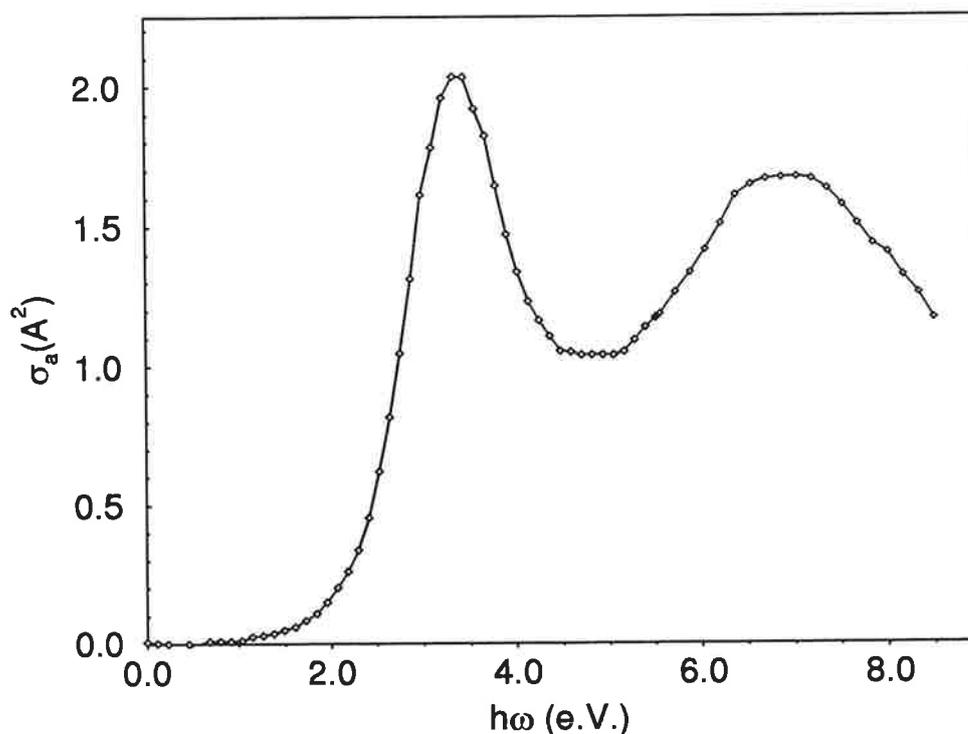


FIG. 3.11 – Section efficace de photo-absorption du solide massif (sphère)

pas une spécificité des agrégats de strontium. Les résultats obtenus sur le potassium et le lithium [23], montrent que dans le cas des alcalins également, la réponse du solide massif correspond bien à celle des agrégats, du moins dans l'allure. Cette forte ressemblance de comportement électronique des agrégats avec celui induit à partir de la constante diélectrique mesurée dans le solide massif, nous amène à poser la question :

une grandeur physique macroscopique telle que la constante diélectrique définie dans le solide a-t-elle déjà un sens dans un système fini comme l'agrégat nanoscopique et si oui, y a-t-il une dépendance en taille de cette grandeur?

Revenons tout d'abord sur l'aspect *macroscopique* de la constante diélectrique. Les équations de l'électrodynamique incluent la fonction diélectrique d'un matériau comme paramètre non spécifié. Son interprétation, ainsi que la détermination de ses valeurs sont laissées à une théorie microscopique qui se charge de décrire  $\epsilon(\omega)$  comme une quantité locale ou non. Cette constante  $\epsilon$  représente d'ailleurs d'avantage un système qu'un matériau. C'est en quelque sorte la réponse d'une charge (un électron) à un champ appliqué, compte tenu de l'environnement de celle-ci (interaction avec les autres charges : ions ou électrons, entraves à son mou-

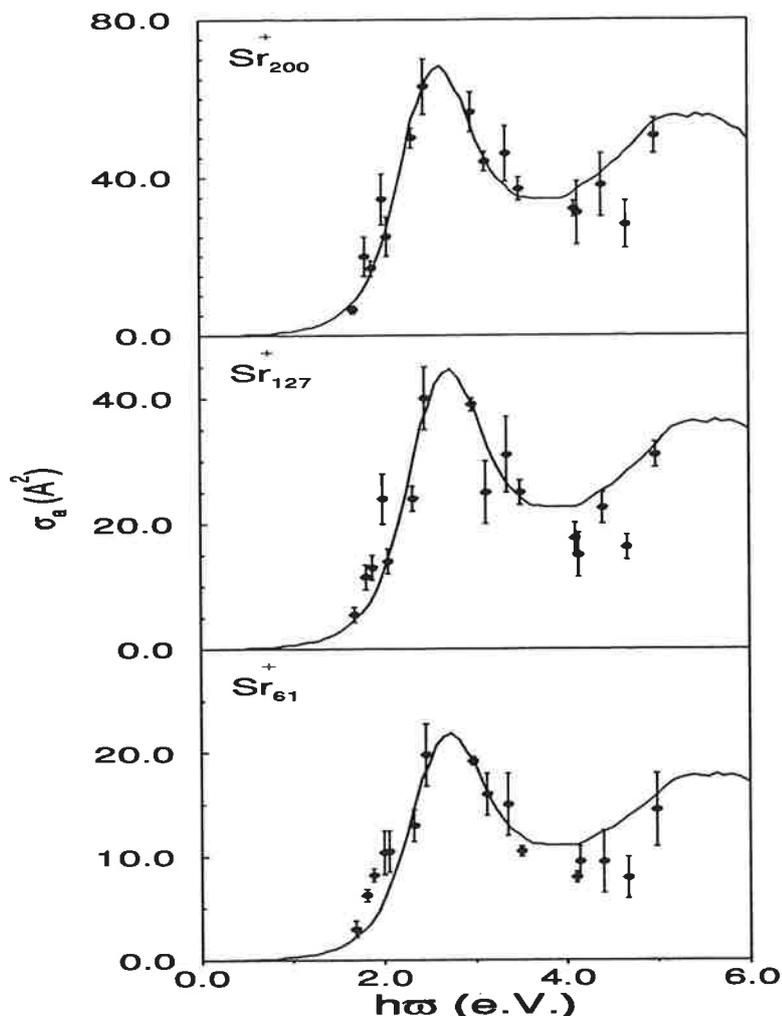


FIG. 3.12 – Section efficace de photo-absorption des agrégats de Sr. En trait plein la réponse optique du solide massif, contractée selon l'axe des fréquences et normalisée au nombre d'électrons.

vement). Des matériaux ayant des structures électroniques et cristallographiques analogues (Sr et Yb), montrent des constantes diélectriques semblables. Il apparaît donc peu de problème au niveau du concept lui même.

En ce qui concerne les mesures de constantes diélectriques, elles sont le plus souvent obtenues par l'analyse de la réflectométrie d'ondes électromagnétiques. Il est très instructif d'estimer la profondeur de pénétration d'une telle onde dans un métal. En effet une onde électromagnétique heurtant une surface métallique n'a qu'une certaine profondeur de pénétration et ceci du fait de la dissipation d'énergie de cette onde dans le métal. Il est possible de calculer cette *épaisseur de peau* à partir des fonctions optiques. Pour simplifier, supposons que nous ayons affaire à une onde plane (hypothèse justifiée dans la limites des grandes longueurs

d'onde)

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp [i (\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (3.61)$$

Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  peut s'écrire de sorte que

$$|\vec{k}| = \frac{\omega}{c}(n + ik) \quad (3.62)$$

Si en plus, on suppose  $\vec{k} \cdot \vec{r} = |k|z$ , on trouve que le champ électrique à l'intérieur du métal est donné par :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}, t) e^{i\omega(2n/c-t)} e^{-z/\delta} \quad (3.63)$$

où  $\delta$  est l'épaisseur de peau déterminant l'atténuation du champ

$$\delta = \frac{c}{\omega k} = \frac{\lambda}{2\pi k} \quad (3.64)$$

L'indice d'extinction  $k$  est directement relié à la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  puisque

$$n + ik = \sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2} \quad (3.65)$$

soit

$$k = \sqrt{-\frac{\epsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}} \quad (3.66)$$

Cette épaisseur de peau  $\delta$  concerne le champ électrique. Pour l'intensité lumineuse, la profondeur de pénétration, que l'on exprime généralement à l'aide de la relation :

$$I = I_0 e^{-\gamma z} \quad (3.67)$$

est donnée par  $\gamma = 2/\delta$  qui est la constante d'extinction.

Le tableau suivant donne les valeurs des profondeurs de pénétration à différentes énergies pour quelques éléments, tirées de la référence [26]. On y trouve également les valeurs des libres parcours moyens des électrons de conduction dans le solide massif ( $\lambda_\infty$ ) donnés par la référence [19] (à 273 K, sauf Hg à 77 K). Les valeurs sont données en  $nm$ .

	Na	Al	Cu	Ag	Au	Hg
$\delta(2 \text{ eV})$	38	13	30	24	31	255
$\delta(3 \text{ eV})$	42	13	30	29	37	141
$\delta(4 \text{ eV})$	48	13	29	82	27	115
$\lambda_\infty$	34	16	42	52	42	11

On constate que ces valeurs sont de l'ordre de quelques dizaines de  $nm$ . L'extension du concept de constante diélectrique à des particules nanométriques ne pose donc intrinsèquement pas de problème.

Il apparaît cependant une exception claire pour des tailles inférieures au libre parcours moyen de l'électron. Dans ce cas, ce libre parcours moyen est dominé principalement par les collisions avec les bords de la particule. Cet effet de confinement des électrons de conduction, peut être à l'origine de modifications importantes dans les fonctions diélectriques des agrégats.

Une autre spécificité des agrégats, pouvant influencer sur l'évolution des propriétés optiques, est l'effet du débordement du nuage électronique.

### 3.4.2 Effet du débordement électronique

Dans les calculs d'électrodynamique menant à la détermination des fonctions optiques on utilise un certain nombre de conditions aux limites. Ces conditions aux limites décrivent généralement des contraintes sur les composantes du champ électrique ou de leur gradient à une position fixe ( $r = R$ ), rayon de la sphère. La limite de l'agrégat est fixée à l'endroit où la densité de charge électronique passe de la valeur à l'intérieur de l'agrégat métallique à zéro. Cette limite est supposée généralement nette et tranchée à l'échelle atomique et correspondant au rayon du coeur ionique positif.

Cependant des calculs quantiques de structure électronique à la surface des métaux montrent un changement dans la densité électronique qui n'est pas abrupte, mais s'étendant sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde de Fermi de l'électron. Ce débordement du nuage électronique ou *spill-out*, peut aller jusqu'à quelques dixièmes de nanomètre et peut être considéré comme la conséquence directe de la nature ondulatoire des électrons. Le *spill-out* associé aux électrons de conduction est plus important que dans le cas d'électrons de niveaux plus profonds du fait de la forte localisation de ces derniers et de leur énergie cinétique faible. A. Liebsch [29] a étudié les propriétés de débordement des électrons  $s$  et des électrons  $d$  dans des métaux comme l'argent. La prise en compte du *spill-out* permet de reproduire correctement le décalage vers le bleu des fréquences de résonance des agrégats  $Ag_n$  par exemple, lorsque la taille décroît.

En conservant à l'esprit ce débordement électronique, deux définitions différentes peuvent être données pour la taille d'un agrégat. Tout d'abord le coeur ionique est délimité par des bords nets et en première approximation son rayon peut s'écrire en fonction du nombre d'atomes  $n$  :

$$R_{ion} = r_s n^{1/3} \quad (3.68)$$

où  $r_s$  est le rayon de Wigner-Seitz.

Le nuage électronique est légèrement plus étendu du fait du débordement mentionné ci-dessus des électrons de conduction au delà du coeur ionique

$$R_{elect} = r_s n^{1/3} + \eta \quad (3.69)$$

où  $\eta$  est le paramètre de spill-out défini à partir d'une décroissance en  $e^{-r/\eta}$  de la densité de charges électroniques.

Le spill-out des électrons a une influence sur la position des resonances plasma pour les agrégats de petites tailles, mais devient sans importance lorsque la taille de l'agrégat croît de sorte que  $\eta \ll r_s n^{1/3}$ . Cet effet s'explique assez facilement qualitativement; en effet, une augmentation du rayon de l'agrégat donc du volume électronique a pour conséquence de diminuer la densité volumique moyenne d'électrons et donc de diminuer la fréquence plasma.

La fréquence plasma  $\omega_0$  est généralement déterminée en considérant la force de rappel exercée sur les électrons par le champ électrique régnant dans le plasma. On écrit généralement :

$$F = -e \cdot E(r) = -m\omega_0^2 r \quad (3.70)$$

Or dans le cas de la sphère, le théorème de Gauss donne :

$$4\pi r^2 \cdot E(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3.71)$$

avec

$$\rho = \frac{ne}{\mathcal{V}} = \frac{3ne}{4\pi R^3} \quad (3.72)$$

soit

$$E(r) = \frac{ne \cdot r}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{ne \cdot r}{4\pi\epsilon_0 \cdot (r_s n^{1/3} + \eta)^3} \quad (3.73)$$

et d'après (3.70)

$$\omega_0^2 = \frac{ne^2}{4\pi\epsilon_0 m r_s^3} \frac{1}{\left(1 + \frac{\eta}{r_s} n^{-1/3}\right)^3} \quad (3.74)$$

que l'on peut écrire après développement limité

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{\eta}{r_s} n^{-1/3}\right) \quad (3.75)$$

Remarque: On peut également raisonner sur la constante diélectrique des électrons de conduction donnée par le modèle de Drude. Si l'on suppose une densité électronique  $\rho(r)$  qui décroît linéairement, on peut modifier l'expression de la fonction diélectrique et écrire :

$$\epsilon_1(\omega, r) = 1 - \frac{\rho(r) \omega_p^2}{\rho_0 \omega^2} \quad (3.76)$$

La condition de résonance associée à la géométrie sphérique  $\varepsilon_1 = -2$  se ramène à

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \left( \frac{\rho(r)}{\rho_0} \right)^{1/2} \quad (3.77)$$

La variation de densité n'étant reliée qu'à la variation de rayon du fait du spill-out, il vient

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \left( \frac{r_s n^{1/3} + \eta}{r_s n^{1/3}} \right)^{-3/2} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \left( 1 - \frac{3}{2} \frac{\eta}{r_s} n^{-1/3} \right) \quad (3.78)$$

En ce qui concerne l'évolution en taille de la position de la fréquence de résonance des électrons libres de conduction, le modèle de Drude prévoit donc d'une part une limite à l'infini égale à  $\frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ , i.e. la fréquence plasma du solide divisé par le facteur géométrique associé à la symétrie sphérique de l'agrégat, et d'autre part un décalage vers le bleu de la fréquence de résonance lorsque la taille augmente. Ce décalage, linéaire en  $n^{-1/3}$  est dû à un premier effet de taille finie, à savoir le débordement du nuage électronique.

La figure (3.13) reprend une synthèse de résultats expérimentaux en fonction de la taille des agrégats

Certes les pentes des droites traduisant l'évolution en fonction de la taille sont en bon accord, mais il ressort de cette synthèse que les valeurs absolues sont systématiquement inférieures au calcul de Drude. L'écart est plus ou moins significatif selon l'élément. Cet effet a été également étudié, pour le sodium, en comparaison avec les effets de dispersion des vecteurs d'onde des plasmons de surface, en particulier [35]. La limite à l'infini est donnée par la réponse dipolaire de type Mie, d'une sphère métallique ayant la constante diélectrique mesurée dans le solide. Dans le cas du strontium, la gamme de taille étudiée (67, 127 et 200) ne permet pas de conclure quant à l'évolution de la résonance lorsque la taille augmente. On dispose cependant de la limite vers la sphère macroscopique. Le décalage dû au spill-out n'est pas mis en cause, mais le modèle de Drude ne décrit qu'imparfaitement le comportement électronique de ces éléments y compris les alcalins. Même dans le cas du potassium, la réponse optique dont l'allure ne semble résulter que des électrons de conduction libres, est influencée par l'effet des électrons liés.

### 3.4.3 Effets des électrons liés sur la fréquence de résonance $\omega_0$

Le modèle de Drude ne traite que les électrons de conduction. On étend parfois ce modèle aux électrons liés par l'ajout à l'équation du mouvement d'une force de rappel linéaire comprenant la fréquence propre d'oscillation de l'électron lié. Le couplage des électrons libres au coeur ionique peut également être décrit par

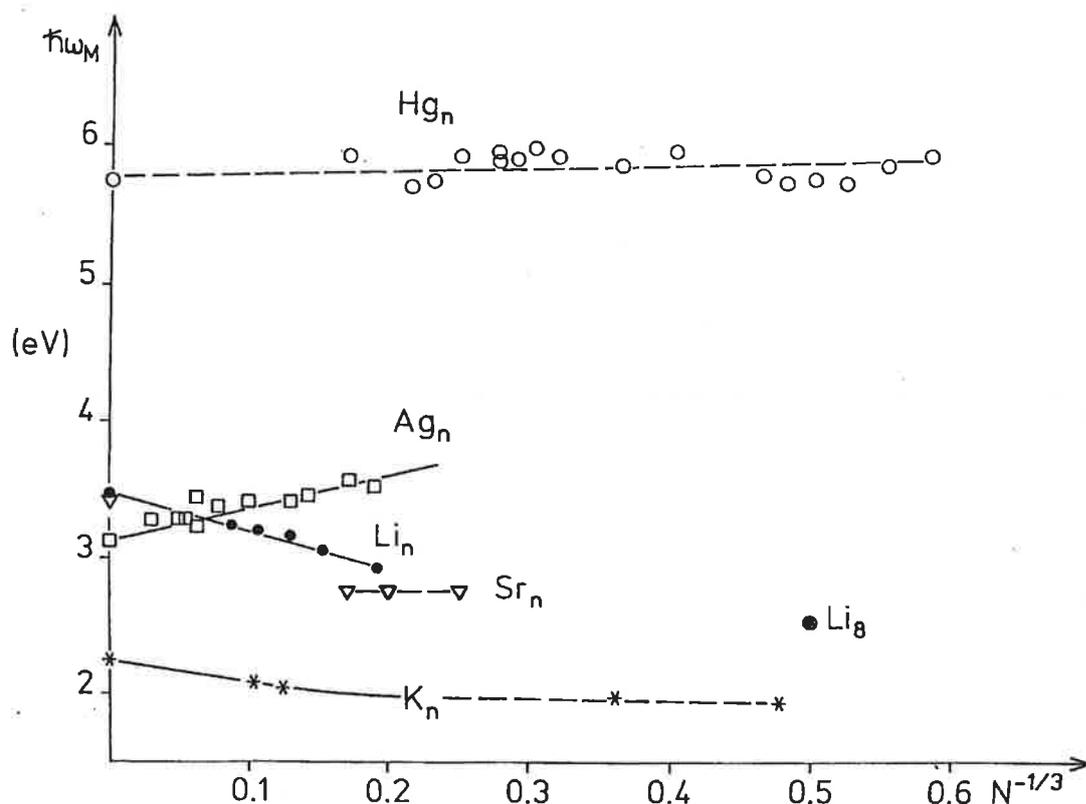


FIG. 3.13 - Energies de résonance expérimentales pour différents éléments : K [21], Li [4, 30], Ag [31, 32], Hg [33, 34] en fonction de  $n^{-1/3}$ , où  $n$  est le nombre d'atomes constituant l'agrégat.

l'introduction d'une masse effective  $m_{eff}$ , qu'on appelle également masse optique, en lieu et place de la masse de l'électron, valable pour les électrons de conduction. Ceci a pour effet de modifier la valeur de  $\omega_p$ .

En fait, tous les autres électrons des niveaux profonds contribuent peu ou prou à la fonction diélectrique. Ainsi donc l'influence des électrons subissant des transitions interbandes donne une contribution supplémentaire à la susceptibilité  $\chi$ . On note  $\chi^{IB}(\omega) = \chi_1^{IB}(\omega) + i\chi_2^{IB}(\omega)$  cette contribution.

Alors que la partie imaginaire  $\chi_2^{IB}(\omega)$ , décrivant la dissipation directe d'énergie, ne prend réellement de l'importance qu'à partir du seuil en énergie permettant les transitions interbandes, la partie réelle  $\chi_1^{IB}(\omega)$  agit dès les basses énergies. On remplace quelquefois cette partie réelle, fonction de  $\omega$  par une susceptibilité moyenne indépendante de  $\omega$ , liée à la susceptibilité du coeur ionique que l'on note  $\chi^{core}$ . Les calculs développés jusqu'à présent dépendent d'un paramètre important, la permittivité complexe du matériau. Les propriétés d'additivité des

champs électromagnétiques permettent d'écrire pour la fonction diélectrique incorporant toutes les propriétés optiques du matériau (dans le domaine spectral qui nous intéresse)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{Drude}(\omega) + \chi^{IB}(\omega) \quad (3.79)$$

Le point le plus remarquable de l'effet des électrons liés concerne la partie réelle de la permittivité. En effet en dessous du seuil des transitions interbandes, la contribution due aux électrons liés tend vers zéro : la partie imaginaire de la permittivité expérimentale croit alors comme le prévoit le modèle de Drude. C'est la région dominée par les électrons libres. Cependant le zéro de  $\varepsilon_{1D}$  donné par  $\omega_D$  (cas où seul les électrons libres sont pris en compte) est déplacé à la valeur expérimentale observée  $\omega_{Mie}$ . L'oscillation des électrons libres est écrantée par les électrons de la bande de valence. On écrit

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1D} + \chi^{IB} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \chi^{IB} \quad (3.80)$$

en ayant pris pour Drude l'écriture simplifiée.  
La condition de résonance donne

$$\omega_{Mie} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3 + \chi^{IB}(\omega_{Mie})}} \quad (3.81)$$

L'effet des électrons liés, c'est à dire le couplage avec le coeur ionique diminue la pulsation plasma, et ceci d'autant plus que la contribution  $\chi^{IB}$  est importante. L'écart à la limite de Drude  $\omega_p/\sqrt{3}$  est imputable à la non prise en compte de ces effets d'interaction avec les électrons de coeur.

D'un point de vue quantique, si l'évolution avec la taille est assez bien décrite par un calcul de type jellium, les fréquences de résonance calculées pour les alcalins sont systématiquement décalées vers le bleu par rapport aux valeurs expérimentales. L'approximation du jellium est très proche du modèle de Drude, elle ne tient pas compte de l'interaction avec le coeur ionique [14]. Dans l'optique de mieux rendre compte de ces interactions, C. Guet et S.A. Blundell ont réalisé des calculs de type jellium-RPA, mais en utilisant un potentiel d'Ashcroft pour modéliser le coeur ionique plutôt qu'un champ moyen [36]. Une autre méthode a été développée par E. Lipparini *et al* [37], utilisant un pseudopotentiel dépendant de la vitesse et du moment angulaire des électrons. Dans les deux cas, les résultats obtenus sont alors en bien meilleur accord avec l'expérience notamment pour la position de la résonance.

Un autre effet des interactions avec les électrons de coeur concerne l'élargissement de la courbe de résonance *électrons libres*. En effet, la partie imaginaire de la permittivité diélectrique est reliée à la dissipation d'énergie de l'onde dans le

système. La contribution des transitions interbandes augmente cette dissipation. L'effet des électrons de coeur augmente le terme d'amortissement dans les équations du mouvement des électrons libres, et par conséquent accroît la constante phénoménologique  $\Gamma$  gouvernant la durée de vie du plasmon, et donc la largeur de la courbe de résonance.

Si l'on utilise ce critère d'élargissement de la courbe de résonance pour juger de l'importance relative des transitions interbandes, une étude comparative entre les réponses optiques des solides massifs des alcalins et des alcalino-terreux montre que cet effet est nettement plus important pour les éléments possédant des électrons *d*. Ainsi les profils de photo-absorption du Rb et du Cs sont plus larges que ceux du Na et du K. Cet effet est encore plus spectaculaire pour le Sr, comparé au Mg. Il semble donc que les transitions interbandes sont particulièrement efficaces pour les électrons *d*, vers des bandes de conduction *s*.



## Références du chapitre 3

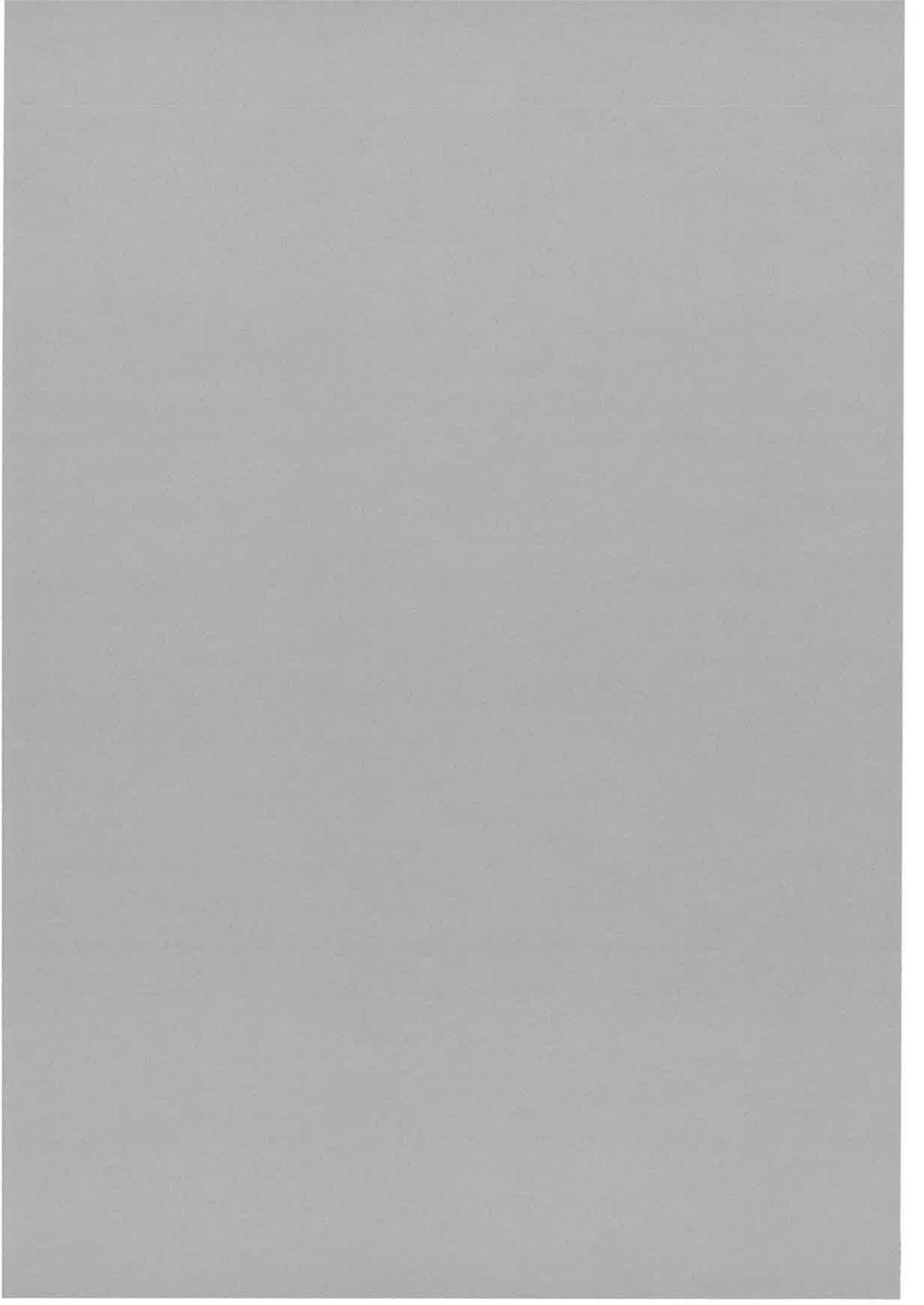
- [1] Probing the transition from Van Der Waals to metallic Mercury clusters,  
C. Bréchnignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, J.P.  
Wolf and L. Wöste  
Phys. Rev. Lett. **60**, 275 (1988)
- [2] Collective excitation in closed-shell potassium cluster ions  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and J. Leygnier  
Chem. Phys. Lett, **164** 433 (1989)
- [3] Optical excitation in small ionized sodium clusters :  
closed-shell and open-shell systems  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos and J. Leygnier  
Chem. Phys. Lett, **189** 28 (1992)
- [4] Optical response of large lithium clusters : evolution toward the bulk  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and A. Sarfati  
Phys. Rev. Lett, **70** 2036 (1993)
- [5] F. Berman and F. Fultz,  
Rev. of. Mod. Phys. **47** 713 (1975)
- [6] R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber, C. Kunz,  
Phys. Rev. **188** 1375 (1969)
- [7] E. Rudberg, Phys Rev. **50** 138 (1936)
- [8] Plasma excitations in charged sodium clusters  
J. Borggreen, P. Chowdhury, N. Kébaïli, L. Lundsberg-Nielsen, K. Lützen-  
kirchen, M.B. Nielsen, J.Pedersen and H.D. Rasmussen  
Phys. Rev, B **42** 17507 (1993)
- [9] Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements  
J.A. Creighton and D.G. Eadon,  
J. Chem. Soc. Faraday. Trans. **87** (24) 3881-3891 (1991)

- [10] Photo-ionisation and shell structure of potassium clusters  
W.A. Saunders, K. Clemenger, W.A. de Heer and W.D. Knight, *Phys. Rev. B*, **32**, 1366 (1985)
- [11] Classical Electrodynamics,  
J.D. Jackson, J.Wiley and Sons Inc, (1962)
- [12] Champs et ondes électromagnétiques,  
P. Lorrain et D.R. Corson, Armand Colin, (1979)
- [13] Size-dependent ionization energy of a metallic cluster :  
Resolution of the classical image-potential paradox,  
M. Seidl and J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **50**, 5744-5747 (1994)
- [14] Effets collectifs dans les agrégats d'alcalins. Evolution avec la taille,  
A. Sarfati, Thèse, Université Paris VII, UFR de Physique (1993)
- [15] Excitations électroniques dans les agrégats d'alcalins,  
Stabilité vis à vis de cette interaction.  
F. Carlier, Thèse, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay (1991)
- [16] Physique de l'état solide,  
C. Kittel, Dunod, Paris (1970)
- [17] Strontium clusters and ionization of the  $Sr_2$  dimer  
Ph. Dugourd, J. Chevalere, C. Bordas and M. Broyer,  
*Chem. Phys. Lett*, **193**, 539 (1992)
- [18] Optical excitation in strontium clusters  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kébaïli, J. Leygnier and H. Yoshida  
à paraître
- [19] V. Kumar, communication privée
- [20] G. Mie, *Ann. Phys. (Leipzig)* **25**, 377 (1908)
- [21] Collective resonance in large free potassium cluster ions.  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kébaïli, J. Leygnier and A. Sarfati  
*Phys. Rev. Lett*, **68** 3916 (1992)
- [22] Sum rules for nuclear collective excitations  
O. Bohigas, A.M. Lane and J. Martorell,  
*Physics Reports (Review Section of Physics Letters)* **51**, 5 267-316 (1979)
- [23] U. Fano and J.W. Cooper,  
*Rev. of. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968)

- [24] Self-consistent relativistic band structure of *Sr* and *Yb* under normal and high pressure  
Y. Kubo, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17**, 383-396 (1987)
- [25] Optical properties of Ag and Cu  
H. Ehrenreich and H. R. Philipp  
*Phys. Rev.* **128** 1622-1629 (1962)
- [26] Optical properties of metal clusters,  
U. Kreibig, M. Vollmer  
Springer Series in Materials science 25, Springer (1995)
- [27] Propriétés optiques de films granulaires métalliques. Utilisation de ces films en tant que photocathodes fonctionnant en régime multiphotonique.  
H. Monard, Thèse, Université de Paris VII (1996)
- [28] Reflectance studies of Ba, Sr, Eu and Yb,  
J.G. Endriz and W.E. Spicer  
*Phys. Rev. B* **2** (6) 1466-1492 (1970)
- [29] Surface plasmon dispersion of *Ag*  
A. Liebsch, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 145 (1993)
- [30] Transition from molecular to collective excitations in metal clusters  
M. Broyer and Ph. Dugourd, *Comments At. Mol. Phys.*, vol 31, 183-214 (1995)  
Evolution of the electronic structure of lithium clusters between four and eight atoms  
J. Blanc, V. Bonacic-Koutecky, M. Broyer, J. Chevaleyre, Ph. Dugourd, J. Koutecky, C. Scheuch, J.P Wolf and L. Wöste  
*J. Chem. Phys.* **96**, 1793 (1992)
- [31] L. Genzel, T.P. Martin and V. Kreibig, *Z. Phys. D*, **21**, 339 (1975)
- [32] K. P. Charlé, W. Schulze and B. Winter, *Z. Phys. D*, **12** 471 (1989)
- [33] K. Rademann, O. Dimopoulou-Rademann, M. Schlauf, U. Even and F. Hensel  
*Phys. Rev. Lett.* **69**, 3208 (1992)
- [34] H. Haberland, B. Issendorf, J. Yufeng and T. Kolar,  
*Phys. Rev. Lett.* **69**, 3212 (1992)
- [35] Size dependance of the optical response of spherical sodium clusters  
Th. Reiners, C. Ellert, M. Schmidt and H. Haberland,  
*Phys. Rev. Lett.* **74**, 1558 (1995)

- [36] Ionic structure effects on the optical response of lithium clusters  
S.A. Blundell and C. Guet,  
Z. Phys. D, **28**, 81-85 (1993)  
Nonlocal ion potential effects on the optical response of lithium clusters  
S.A. Blundell and C. Guet,  
Z. Phys. D, **33**, 153-161 (1995)
- [37] Pseudojellium model with an application to lithium clusters  
Ll. Serra, G.B. Bachelet, N. Van Giai and E. Lipparini  
Phys. Rev. B, **48** (19) 14708-14711 (1993)





## Chapitre 4

# Dynamique de fragmentation d'agrégats métalliques

*"Le désordre est bien puissant quand il s'organise"  
André Suarès, Idées et visions.*

La fragmentation des agrégats libres est un moyen de diagnostic fiable pour appréhender la stabilité de ces objets. Nous avons montré au chapitre 2 qu'à partir de l'information sur les canaux et les taux de dissociation, il est possible par exemple de mesurer les énergies de liaisons. Mais peut-on prévoir comment un agrégat se fragmente et déterminer les voies préférentielles et/ou la dynamique de cette fragmentation ? Cela nécessite une bonne connaissance de l'énergétique du système. Le modèle de la goutte métallique classique permet de calculer l'énergie d'un agrégat. Ainsi de nombreux résultats obtenus sur la fragmentation d'agrégats métalliques résultant aussi bien d'un excès d'énergie interne que d'un excès de charge, ont pu être interprétés par des considérations purement énergétiques, dans le cadre de ce modèle. Cependant les travaux récents dont fait état ce mémoire, montrent que l'image simple de la goutte de métal est mise en échec lorsque la taille de l'agrégat croît ou lorsque sa température augmente. Ces résultats diffèrent des prédictions traditionnellement basées sur un équilibre entre forces de répulsion et de cohésion et ne peuvent se comprendre que si l'on considère également les paramètres thermodynamiques de ces objets. En effet l'étude de la fragmentation des agrégats se heurte à un triple problème du fait que ce mécanisme est à la fois :

- fortement hors-équilibre,
- irréversible,
- et met en action des systèmes finis où la nature discrète de leurs constituants est en exergue.

L'objectif de chapitre est de présenter les résultats expérimentaux de la fragmentation d'agrégats métalliques, où la compétition entre plusieurs canaux, du fait de cette nature discrète des constituants, est le point majeur. Après une présentation du modèle de la goutte métallique et de ses limites, nous essayerons d'appréhender ce caractère *granulaire* des agrégats par la mise en évidence d'effets thermodynamiques, principalement liés à l'entropie, régissant leur fragmentation, puis par la prise en compte de ces effets dans la détermination des canaux de fragmentation.

## 4.1 Energetique et fragmentation d'agrégats métalliques

### 4.1.1 Modèle de la goutte métallique

A l'intérieur d'un agrégat, les atomes le constituant s'organisent dans l'espace et occupent un volume qui se caractérise globalement par une forme et une densité d'équilibre. La forme de l'agrégat est en général proche de la sphéricité et sa densité est constante jusqu'au voisinage de la surface. Ceci implique que le volume d'un agrégat est proportionnel au nombre  $n$  de ses atomes et par suite que son rayon  $R$  varie comme :

$$R = r_s \cdot n^{1/3} \quad (4.1)$$

où  $r_s$  est le rayon de Wigner-Seitz, rayon moyen d'un atome.

L'énergie d'atomisation d'un agrégat de taille  $n$ , que l'on note  $E_n^o$ , par définition, l'énergie qu'il faut fournir pour séparer les  $n$  atomes le formant. C'est également l'énergie libérée lors de la constitution de l'agrégat à partir de ses constituants. Si l'agrégat était de dimensions infinies,  $E_n^o$  serait proportionnelle au nombre d'atomes, mais du fait de sa taille finie, les atomes situés sur la surface sont moins fortement liés que ceux qui sont au centre. Cela se traduit par une perte de liaison proportionnelle à la valeur de la surface, soit à  $R^2$ , il vient :

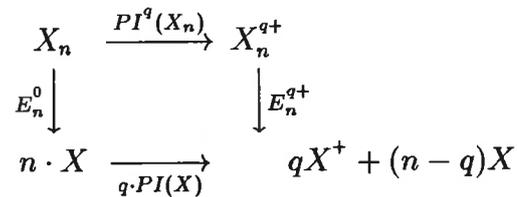
$$E_n^o = a_v \cdot n - a_s \cdot n^{2/3} \quad (4.2)$$

On peut tenir compte, du signe (négatif) de l'énergie de liaison relié bien évidemment au fait que l'agrégat considéré est un système lié et stable. La description précédente de l'énergie de liaison d'un agrégat est tout à fait similaire à celle d'une goutte liquide de densité interne constante, ayant une certaine tension superficielle, d'où l'appellation de modèle de la goutte liquide. Ce modèle macroscopique donne l'énergie d'un agrégat neutre en fonction de sa taille et de deux paramètres :

- $a_v$  qui est l'énergie de liaison d'un atome à l'intérieur d'un agrégat
- $a_s$  celle d'un atome sur la surface, relié à la tension superficielle.

Le rapport  $a_s/a_v$  dépend fortement de la nature des liaisons (covalentes, métalliques, ioniques, de Van der Waals ...). On peut s'attendre, cependant à ce que le paramètre  $a_v$  pour les agrégats soit proche de celui du solide massif alors que  $a_s$  devrait être plus faible pour les agrégats du fait de la différence de symétrie de la surface : plane pour le solide massif et sphérique pour l'agrégat (l'effet de courbure entraîne une diminution du nombre de voisins *effectifs* donc de la liaison).

Considérons maintenant le cas d'agrégats multichargés. Les énergies d'atomisation des ions et des neutres sont reliées par les potentiels d'ionisation. On a le cycle suivant :

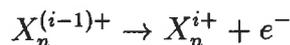


où  $PI(X)$  est le potentiel d'ionisation de l'atome et  $PI^q(X_n)$  est le potentiel de q-ième ionisation de l'agrégat. On a montré, dans l'étude de la photo-ionisation d'agrégats au chapitre 3 que

$$PI^q(X_n) = \sum_{i=0}^{q-1} W_n^i = qW_\infty - \frac{q}{8} a_c n^{-1/3} + \frac{q^2}{2} a_c n^{-1/3} \quad (4.3)$$

avec  $a_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_s}$  l'énergie coulombienne d'un atome simplement chargé

$W_n^i$  est le potentiel de la i-ème ionisation :



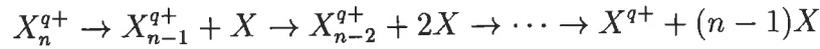
et  $W_\infty$  le travail de sortie du solide.

En plus des termes de surface et de volume, apparaissent donc des termes coulombiens d'énergie électrostatique de répartition uniforme de la charge sur la sphère et de solvation de cette charge [1].

L'énergie d'un agrégat de taille  $n$  et de charge  $q$  s'écrit donc :

$$E_n^{q+} = a_v n - a_s n^{2/3} + \left( \frac{q}{8} - \frac{q^2}{2} \right) a_c n^{-1/3} + q(PI(X) - W_\infty) \quad (4.4)$$

Du point de vue expérimental, l'énergie d'atomisation d'un agrégat de taille  $n$  est directement relié aux énergies de dissociation  $D_{i,1}^{q+}$ . En effet la cascade d'évaporation :



permet d'écrire :

$$E_n^{q+} = \sum_{i=2}^n D_{i,1}^{q+} \quad \text{ou de la même manière} \quad E_n^o = \sum_{i=2}^n D_{i,1}^o \quad (4.5)$$

On a donc les relations de récurrence :

$$E_n^{q+} = E_{n-1}^{q+} + D_{n,1}^{q+} \quad \text{et} \quad E_n^o = E_{n-1}^o + D_{n,1}^o \quad (4.6)$$

On pose  $E_1^{q+} = 0$ . Donc à partir des mesures d'énergies de dissociation, et de potentiel d'ionisation, il est possible d'obtenir expérimentalement les énergies d'atomisation. La figure (4.1) représente l'énergie d'atomisation par atome en fonction de  $n^{-1/3}$  (inverse du rayon) pour les agrégats de potassium étudiés précédemment dans le groupe, calculées à partir des mesures d'énergies de dissociation [3] et de potentiel d'ionisation [6].

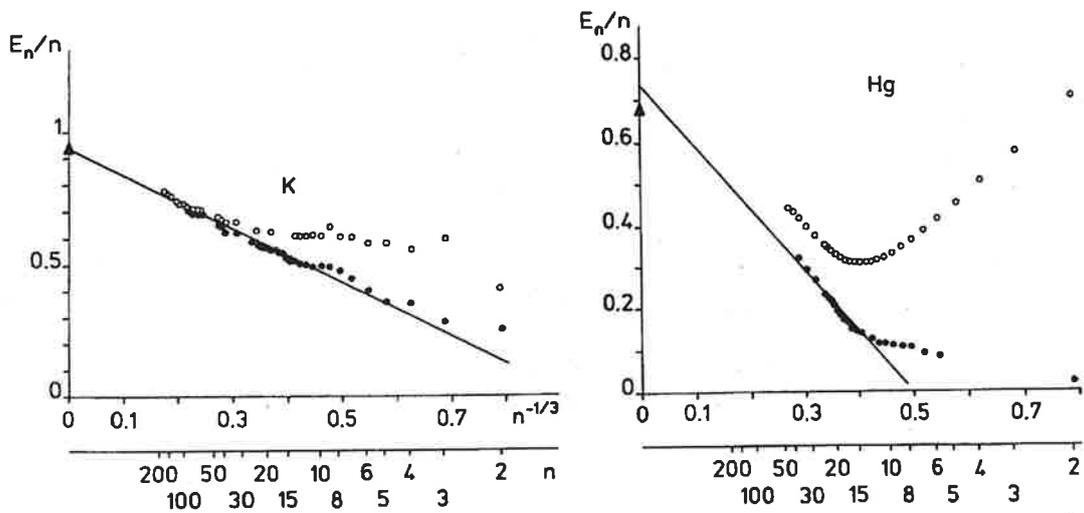


FIG. 4.1 – Energies d'atomisation expérimentales d'agrégats de potassium et de mercure neutres (rond noirs) et simplement ionisés (ronds blancs) (en eV).

Les énergies d'atomisation des agrégats neutres s'alignent sur une droite, soit :

$$\frac{E_n^o}{n} = a - bn^{-1/3} = a_v - a_s n^{-1/3} \quad (4.7)$$

En ce qui concerne les agrégats simplement chargés, l'écart à la droite pour les petites tailles est dû aux termes coulombiens. On rappelle que dans ce cas, l'énergie d'atomisation par atome est :

$$\frac{E_n^+}{n} = a_v - a_s n^{-1/3} - \frac{3}{8} a_c n^{-4/3} + (PI(X) - W_\infty) n^{-1} \quad (4.8)$$

Le très bon accord obtenu valide le modèle de la goutte métallique d'autant plus que les paramètres  $a_v$ ,  $a_s$  et  $a_c$  extrapolés correspondent bien aux valeurs attendues ( $a_v$  et  $a_c$  très proches des valeurs du solide massif, et  $a_s$  plus petit).

	$a_v$	$a_s$	$a_c$	solide	$a_v$	$a_s$	$a_c$	$r_s$
K	0.94	0.98	5.20	K	0.94	0.75	5.60	2.57

Les différentes énergies sont données en  $eV$ . Le paramètre  $a_c$  pour le solide massif est calculé à partir de la relation :

$$a_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_s} = \frac{14.4}{r_s} \text{ eV et } r_s \text{ en } \text{\AA}$$

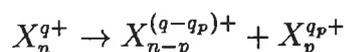
La figure (4.1) représente également les énergies d'atomisation par atome en fonction de  $n^{-1/3}$  (inverse du rayon) pour les agrégats de mercure données par la référence [7]. Ces résultats illustrent bien le passage qui existe dans ces agrégats d'une liaison Van der Waals (points écartés de la droite) à une liaison métallique (points sur la droite) [8].

La figure (4.2) donne ces énergies d'atomisation dans le cas du strontium. Elles sont calculées à partir des mesures d'énergies de dissociation effectuées par photodissociation induite (cf. chapitre 2). sur les agrégats simplement ionisés. Les valeurs pour les neutres sont ensuite extrapolées, les potentiels d'ionisation étant donnés par le modèle de la goutte liquide (cf. chapitre 3). Les points obtenus s'alignent correctement sur la droite d'ajustement.

On peut donc retenir ce modèle pour le calcul de l'énergie d'un agrégat et l'utiliser pour l'étude théorique de la fragmentation des agrégats.

#### 4.1.2 Energies de réaction et fragmentation d'agrégats

Soit la réaction de fragmentation



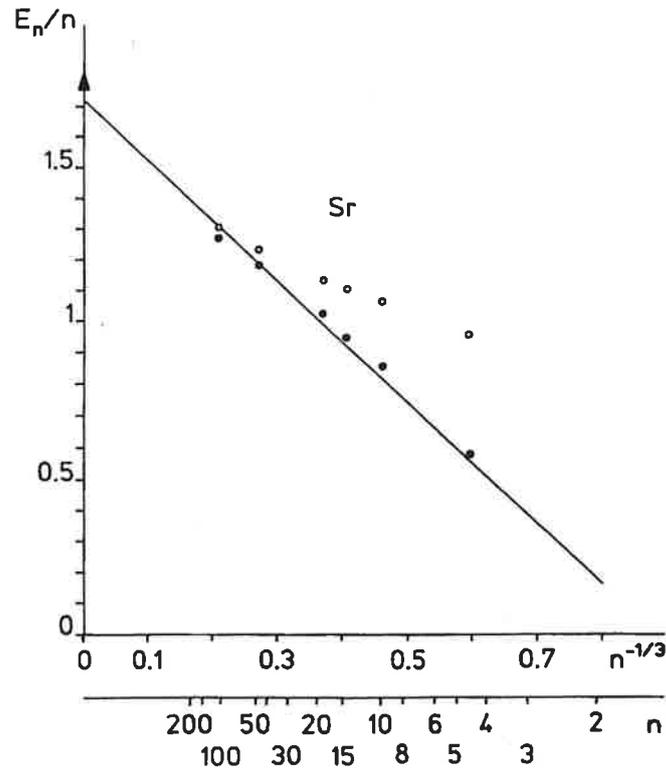


FIG. 4.2 – Energies d'atomisation expérimentales d'agrégats de strontium neutres (rond noirs) et simplement ionisés (ronds blancs) (en eV).

On note  $\Delta_{n,p}^{q+}$ , la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final associés au processus de fragmentation ci-dessous. On a :

$$\Delta_{n,p}^{q+} = E_n^{q+} - E_{n-p}^{(q-q_p)^+} - E_p^{q_p^+} \quad (4.9)$$

soit compte tenu de l'équation (4.4) une énergie de réaction qui s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta_{n,p}^{q+} = & a_s \left( p^{2/3} + (n-p)^{2/3} - n^{2/3} \right) + a_c \left[ \left( \frac{q}{8} - \frac{q^2}{2} \right) n^{-1/3} \right] \\ & - a_c \left[ \left( \frac{q_p}{8} - \frac{q_p^2}{2} \right) p^{-1/3} + \left( \frac{(q-q_p)}{8} - \frac{(q-q_p)^2}{2} \right) (n-p)^{-1/3} \right] \end{aligned} \quad (4.10)$$

Compte tenu de la conservation de la taille  $n$  et de la charge  $q$ , les termes de volume et une partie des termes de solvation s'annulent. Si bien que la variation d'énergie entre l'état initial et l'état final lors de la fragmentation est donnée uniquement à partir des variations d'un terme de surface et d'un terme coulombien :

$$\Delta_{n,p}^{q+} = \Delta\Sigma + \Delta E_c \quad (4.11)$$

Considérons cette variation d'énergie du point de vue expérimental. Prenons pour exemple le cas de la fission binaire d'agrégats doublement chargés



On note  $\Delta_{n,p}^{2+}$  la variation d'énergie entre l'état initial et l'état final associés au processus de fission ci-dessus. On a

$$\Delta_{n,p}^{2+} = E_n^{2+} - E_{n-p}^+ - E_p^+ \quad (4.13)$$

D'un point de vue expérimental, on ne peut pas obtenir de manière absolue cette énergie, ne pouvant pas remonter de manière directe aux valeurs des énergies d'atomisation  $E_n^{2+}$ ,  $E_{n-p}^+$ , et  $E_p^+$ . Cependant, on peut évaluer son évolution avec la taille par le calcul de la différence :

$$\Delta_{n,p}^{2+} - \Delta_{n,p-1}^{2+} = -E_{n-p}^+ - E_p^+ + E_{n-p+1}^+ + E_{p-1}^+ \quad (4.14)$$

soit à l'aide de la relation (4.6)

$$\Delta_{n,p}^{2+} - \Delta_{n,p-1}^{2+} = D_{n-p+1,1}^+ - D_{p,1}^+ \quad (4.15)$$

Donc, pourvu que l'on fixe le premier terme  $\Delta_{n,1}^{2+}$  à une valeur arbitraire, il est possible de tracer l'évolution avec la taille  $p$  du fragment de l'énergie de la réaction de fragmentation, à partir des énergies de dissociation mesurées.

La figure (4.3) montre le résultat obtenu dans le cas de la fission binaire d'agrégats  $K_{25}^{2+}$ .

La courbe en pointillés représente cette même différence d'énergie calculée à partir de l'expression (4.4). Une fois de plus, le modèle de la goutte métallique rend très bien compte du comportement moyen. L'écart à la courbe, notamment pour les fissions très dissymétriques, n'est dû qu'aux effets quantiques non traités par le modèle. Ces effets dits de couches, sont le reflet de stabilités particulières de certaines tailles de fragments ( $p = 3$  et  $9$  par exemple) dues à leurs structures électroniques.

### 4.1.3 Prédiction des canaux de fragmentation

Le modèle de la goutte métallique adapté aux agrégats neutres fournit une expression analytique simple pour les énergies d'atomisation  $E_n^o$  en bon accord avec les données expérimentales. Il interprète également correctement l'évolution des potentiels de première, deuxième et troisième ionisation. Ce modèle fournit donc une approche permettant de calculer l'énergie d'un agrégat de taille  $n$  et de charge

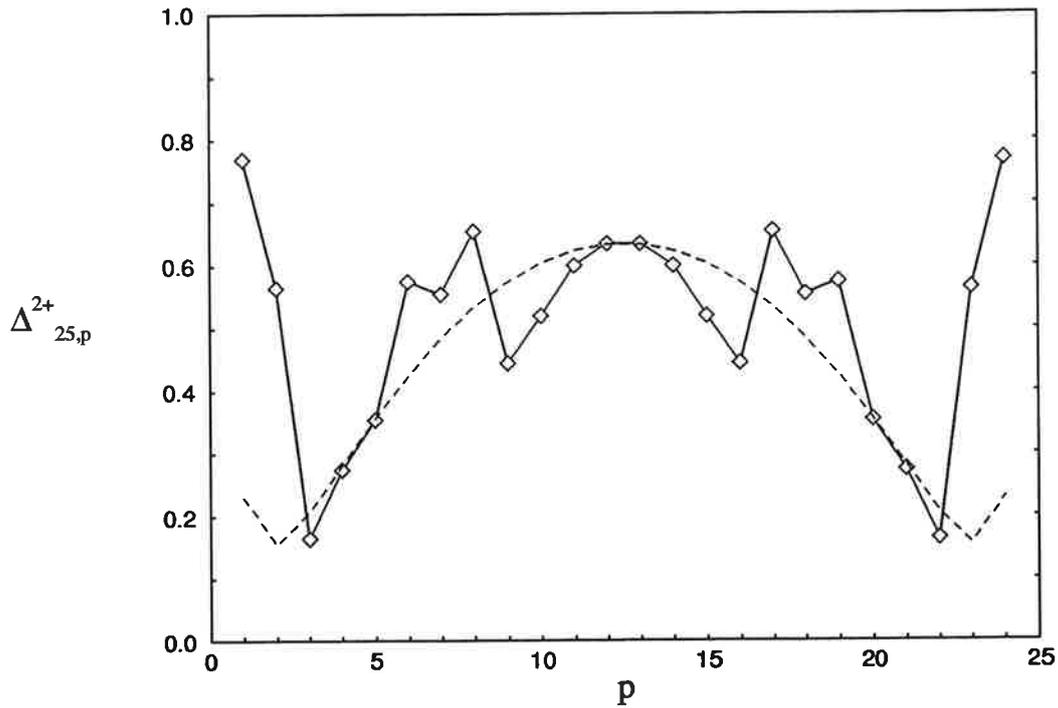


FIG. 4.3 – Energies de réaction associées à la fission :  $K_{25}^{2+} \rightarrow K_{25-p}^{+} + K_p^{+}$ , La valeur arbitraire  $\Delta_{n,1}^{2+}$  est fixée de manière à ce que les valeurs absolues pour  $p \sim n/2$  correspondent avec le modèle.

$q$ . De sorte qu'il est alors possible d'accéder à l'énergie de réaction associée à la fragmentation :



par des différences entre énergies absolues.

Pour un agrégat donné, le minimum de  $\Delta_{n,p}^{q+}(p, q_p)$  est associé au canal de dissociation le plus bas en énergie, donc le plus probable dans une approche purement énergétique, sans prise en compte d'éventuelle barrière de potentiel, ou de dégénérescences différentes des états finaux. Cette variation d'énergie se décompose alors en deux contributions principales : un terme de surface  $\Sigma$  et un terme coulombien  $E_c$ . La figure (4.4) montre ces différentes contributions dans le cas de la fission du  $K_{25}^{2+}$ .

Nous allons maintenant discuter l'effet de chacun de ces termes sur le choix du canal de fragmentation préférentiel.

Tout d'abord, considérons le terme de surface  $\Sigma$ , donné par :

$$\Sigma = a_s \cdot (p^{2/3} + (n-p)^{2/3} - n^{2/3}) \quad (4.17)$$

Ce terme est indépendant de l'état de charge du parent et des fragments et n'est fonction que de  $p$ , pour une taille fixée. Et puisque le paramètre  $a_s$  ne dépend pas

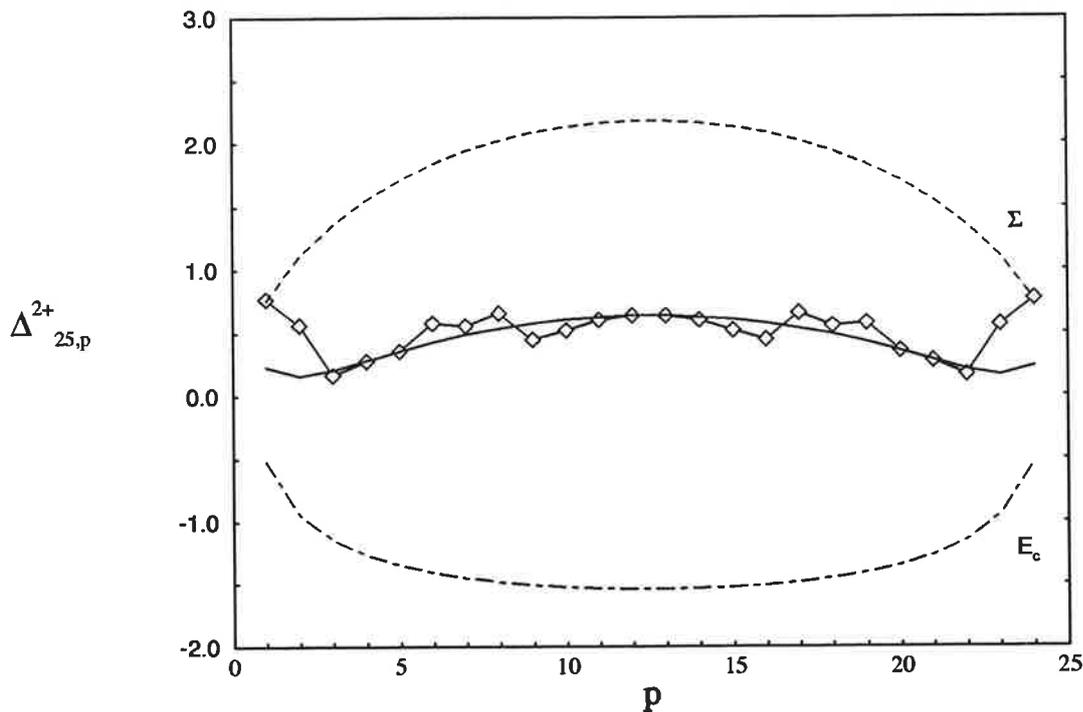


FIG. 4.4 – Différentes contributions à l'enthalpie de réaction de fission  $\Delta_{25,p}^{2+}$  : terme de surface  $\Sigma$  et terme de Coulomb  $E_c$  (en eV)

de la taille de l'agrégat,  $\Sigma$  traduit simplement la variation de surface du système lors de la fragmentation. A volume constant, la surface minimisant cette énergie est une surface unique, le plus proche possible de la sphéricité (la sphère étant la forme de surface minimale pour un volume donné). Donc le terme de surface est un terme de cohésion,  $\Sigma$  est toujours positif, symétrique ( $\Sigma(p) = \Sigma(n-p)$ ) et minimal pour  $p = 1$  (ou  $p = (n-1)$ ). L'effet de ce terme, est toujours en faveur d'une fragmentation fortement dissymétrique. Le cas de la dissociation d'agrégats neutres en est une parfaite illustration. En effet, dans ce cas :



seul le terme de surface intervient dans la détermination des chaleurs de réaction, menant à une variation d'énergie minimale pour l'évaporation d'un monomère. Ce qu'on observe effectivement, sauf dans le cas de petits agrégats où l'évaporation d'un dimère est également possible du fait d'effets quantiques non pris en compte par le modèle et déjà évoqués précédemment.

On peut retenir que le terme de surface favorise la dissociation par perte de monomères quel que soit l'état de charge du parent.

L'effet du terme coulombien est plus difficile à appréhender, car il est non seulement fonction de la taille des fragments mais également de chacune des charges. On peut cependant extraire un certain nombre de caractéristiques.

Considérons tout d'abord, dans l'optique de l'étude de la compétition entre évaporation et fission d'agrégats multichargés, la réaction d'évaporation :



Un seul des deux fragments est chargé, l'expression de  $\Delta_{n,p}^{q+}$  s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \Delta_{n,p}^{q+} &= \Sigma(p) + E_c(q,p) \\ &= \Sigma(p) + a_c \cdot \left( \frac{q^2}{2} - \frac{q}{8} \right) \left[ (n-p)^{-1/3} - n^{-1/3} \right] \end{aligned} \quad (4.20)$$

Dans ce cas, le terme coulombien est une traduction de la variation du rayon de la sphère portant la charge. L'allure des courbes  $\Sigma$  et  $E_c(q,p)$  est représentée, dans le cas du  $K_{25}^{q+}$  pour différents états de charge ( $q = 1, 2, 3$ ), sur la figure (4.5)

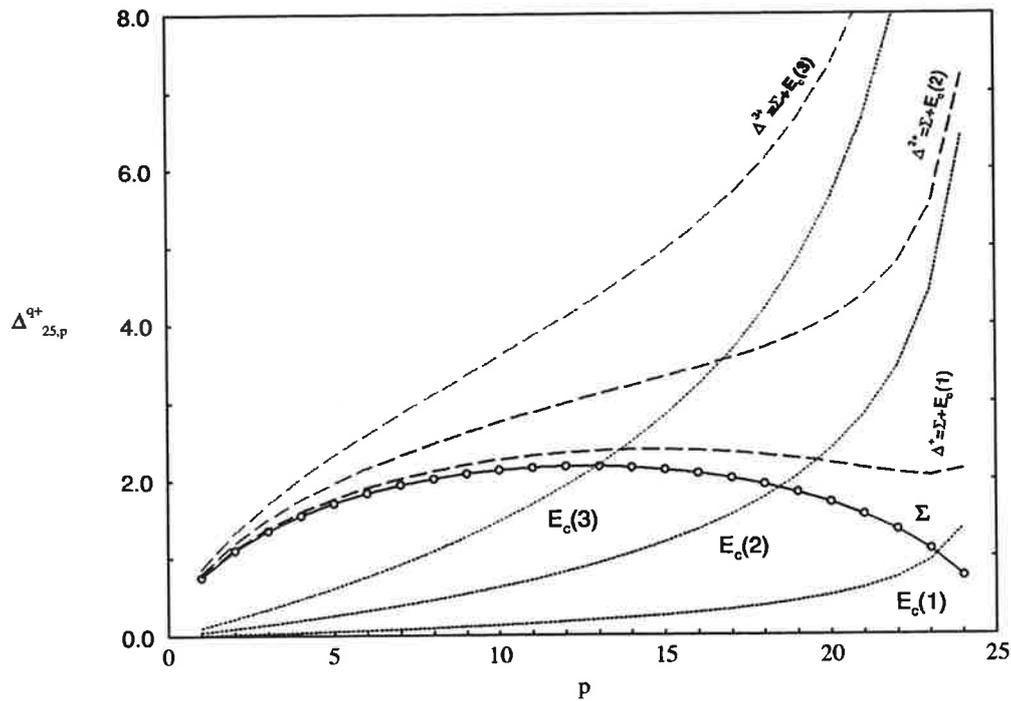


FIG. 4.5 – Effet du terme coulombien dans le cas de l'évaporation à l'enthalpie de fission  $\Delta_{25,p}^{q+}$  en fonction de la charge du parent (en eV)

Le minimum de  $\Delta_{n,p}^{q+}$  est toujours obtenu pour  $p = 1$ . La perte de monomères est le canal énergétiquement le plus favorable pour l'évaporation d'agrégats multichargés et ceci de manière d'autant plus prononcée que la charge du parent est élevée.

Le cas de la fission coulombienne d'agrégats multichargés est nettement plus délicat. En plus de la variable  $p$ , taille du fragment le plus léger, s'ajoute un autre

"degré de liberté", sa charge  $q_p$ . Les enthalpies de réaction pour chaque taille de parent sont alors fonction de deux variables  $p$  et  $q_p$ ; de sorte que les courbes de variation  $\Delta_{n,p}^{q+}(p, q_p)$  se tracent sur un schéma 3D, sous forme de nappe surfacique. Certes une analyse de ces courbes par des plans de coupe à  $q_p$  constant est possible, permettant de déterminer par exemple le canal permettant d'évacuer un excès de charge donné. Mais une étude exhaustive de ces schémas, notamment pour le suivi de l'évolution des mécanismes de fission avec la taille  $n$  du parent est illusoire. On peut cependant en faire une étude plus que qualitative, en s'intéressant au caractère symétrique ou dissymétrique de la fission. Pour ce faire, on définit un paramètre dit d'asymétrie, que l'on note  $\eta$  donné par :

$$\eta = \frac{n - 2p}{n} = 1 - \frac{2p}{n} \quad (4.21)$$

Ce paramètre permet d'évaluer de manière quantitative la symétrie d'une fragmentation. Sa valeur sera toujours comprise entre 0 et 1 avec comme cas limites :

- $\eta \sim 1$ , si  $p$  est petit devant  $n$ , c'est à dire pour une fission fortement dissymétrique
- $\eta = 0$ , si  $p = n/2$ , c'est à dire pour une fission parfaitement symétrique.

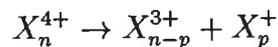
L'utilisation de ce paramètre va nous permettre de suivre l'évolution des canaux de fragmentation lorsque la taille du parent croit.

Dans le cadre du modèle, pour chaque taille de l'agrégat parent, on détermine le canal le plus favorable  $p$  pour une charge initiale  $q$  et une charge du fragment  $q_p$ ; on calcule ensuite  $\eta(p)$ . Ceci nous permet de tracer un réseau de courbes  $\eta(p)$  pour différents couples  $(q, q_p)$ .

On fait l'hypothèse, vérifiée par l'étude menée sur la photo-ionisation d'agrégats métalliques, que c'est le fragment le "plus lourd"  $X_{n-p}^{(q-q_p)+}$  qui conserve la charge la plus élevée. Cela permet de réduire le nombre des couples  $(q, q_p)$  possibles, par la contrainte ( $q_p \leq q/2$ ).

La figure (4.6) montre le résultat de cette étude dans le cas de la fission d'agrégats de potassium. On a déterminé dans le cadre du modèle de la goutte métallique, le paramètre d'asymétrie pour différents  $(q, q_p)$ ,  $q_p$  étant la charge portée par le fragment léger.

On peut extraire de ces courbes un certain nombre de comportements typiques : Pour la fission d'agrégats multichargés en fragments de charges très différentes, comme par exemple :



c'est à dire pour des couples  $(q, q_p)$  où  $q_p \ll q$ , la fission est très rapidement dissymétrique. Dans ce cas, les termes coulombiens ressemblent beaucoup au cas de la figure (4.5). Le canal dominant est la perte du monomère, de sorte que

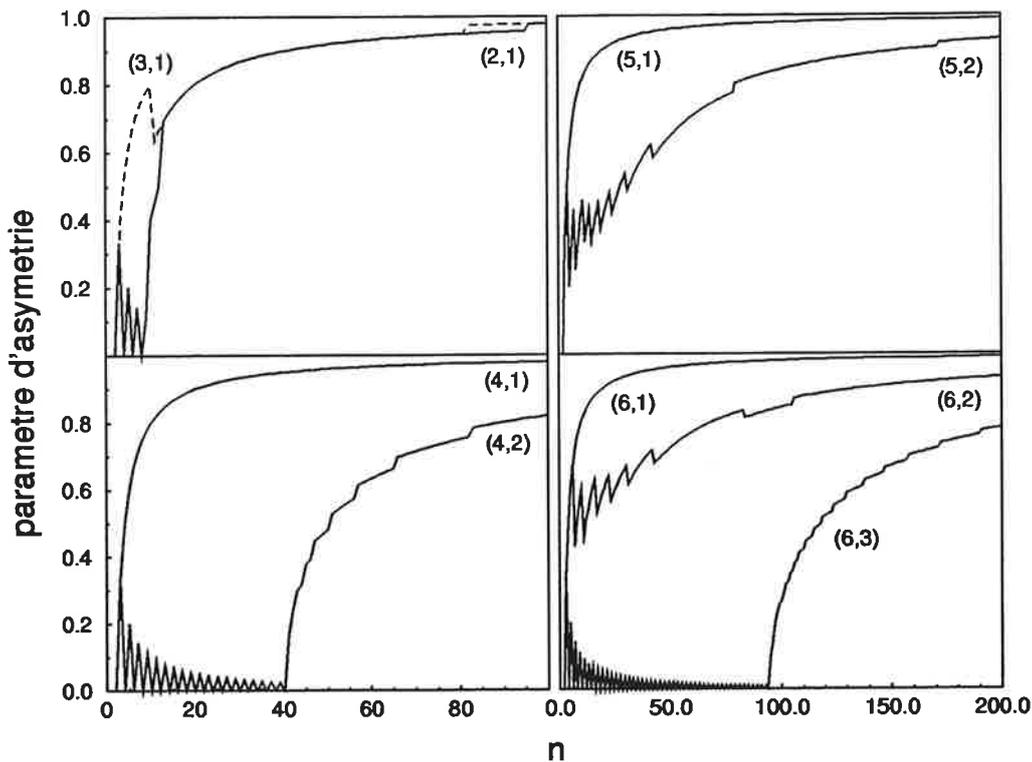


FIG. 4.6 – Paramètres d'asymétrie  $\eta(p) = \frac{n-2p}{n}$  en fonction des états de charge  $(q, q_p)$  où  $q$  est la charge du parent et  $q_p$  celle du fragment léger. Les oscillations pair-impair dans les courbes sont d'origine "numérique". De part la nature discrète du nombre d'atomes dans l'agrégat, il est impossible à un agrégat contenant un nombre impair  $n = 2k + 1$  d'atomes de fragmenter de manière parfaitement symétrique, nonobstant l'énergétique. Cet écart numérique à la symétrie donné par  $\frac{k+1}{k}$  décroît lorsque la taille augmente.

$\eta(n) = 1 - 2/n$  (limite asymptotique).

Pour la fission d'agrégats multichargés en fragments de charges identiques (cas possible uniquement si la charge initiale du parent est paire), la fission est d'abord symétrique, puis se dissymétrise ensuite. En effet dans ce cas,  $q_p = q/2$ , si bien que l'enthalpie de réaction s'écrit :

$$\Delta_{n,p}^{q+} = \Sigma(p) + a_c \cdot \left( \frac{q}{16} - \frac{q^2}{8} \right) \left[ n^{-1/3} - p^{-1/3} - (n-p)^{-1/3} \right] + a_c \cdot \left( \frac{q}{16} - \frac{3q^2}{8} \right) n^{-1/3} \quad (4.22)$$

Le dernier terme de cette expression indépendant du canal de fission, n'est fonction que de la taille et de la charge du parent initial. Ce terme négatif augmente (en valeur absolue) lorsque la charge croît et/ou lorsque la taille décroît. Cette

contribution est l'expression de l'instabilité intrinsèque d'un agrégat à un excès de charge important. Pour les petites tailles, le terme coulombien domine le terme de surface et favorise, dans ce cas, une fission symétrique. Pour les grandes tailles, c'est le terme de surface qui est dominant : la fission est dissymétrique.

En résumé, on peut retenir des prédictions du modèle que :

- L'évaporation d'agrégats métalliques neutres, simplement ou multi-chargés procède par perte de monomères; des déviations mineures à ce comportement peuvent avoir lieu pour les petites tailles du fait d'effets quantiques.
- La fission est la voie de dissociation la plus probable pour les agrégats de petites tailles alors que lorsque la taille augmente, c'est l'évaporation qui prévaut. La compétition entre fission et évaporation est également décrite, d'un point de vue énergétique, par la prise en compte de la barrière de potentiel.
- La fission coulombienne d'agrégats multichargés peut être symétrique notamment pour des agrégats parents de charges paires et pour des tailles en-dessous de la taille critique de stabilité intrinsèque.  
Elle tend cependant vers une fission de plus en plus dissymétrique lorsque la taille de l'agrégat parent croît.

## 4.2 Etude expérimentale de la fission d'agrégats multichargés

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les résultats expérimentaux obtenus sur la fission coulombienne d'agrégats multiples chargés. Cette étude menée principalement sur les agrégats triplement chargés de potassium  $K_n^{3+}$  et de strontium  $Sr_n^{3+}$ , sur différentes gammes de tailles, permet de confronter les prédictions du modèle de la goutte métallique à l'observation, notamment lorsque la taille de l'agrégat croît ou que sa température augmente. En effet la nature discrète des ions doit être mise en exergue dans ces conditions. A haute température, la mobilité de chacun des atomes formant l'agrégat devient importante, affectant sensiblement le nombre de canaux de fission potentiels. Ce nombre de canaux possibles est également amené à croître lorsque le nombre d'atomes dans l'agrégat devient grand. Nous avons étudié expérimentalement la dissociation unimoléculaire d'agrégats de potassium triplement chargés de manière à observer la fission coulombienne d'agrégats de tailles supérieures à celle atteinte avec les doublement chargés [9]. Cette étude a été complétée par l'analyse de la fission coulombienne d'agrégats de strontium trois fois chargés, en fonction de la température du parent.

### 4.2.1 Fission d'agrégats de potassium $K_n^{3+}$

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude a été décrit et discuté au chapitre 2. Des agrégats de potassium métalliques produits par la source à condensation gazeuse décrite au paragraphe (II.1.1), sont ionisés et chauffés par les photons d'un laser excimère KrF pulsé, à une énergie  $h\nu = 4.98$  eV. Cette énergie de photons permet de produire dès l'ionisation des neutres, des agrégats chargés une, deux ou trois fois. Les agrégats multichargés sont observés dans les spectres de masse à partir des tailles critiques  $n_c^{2+} = 21 \pm 1$  et  $n_c^{3+} = 53 \pm 1$ , respectivement pour les doublement et triplement chargés, en accord avec les tailles observées en référence [10]. La figure (4.7) présente le spectre de masse typique obtenu.

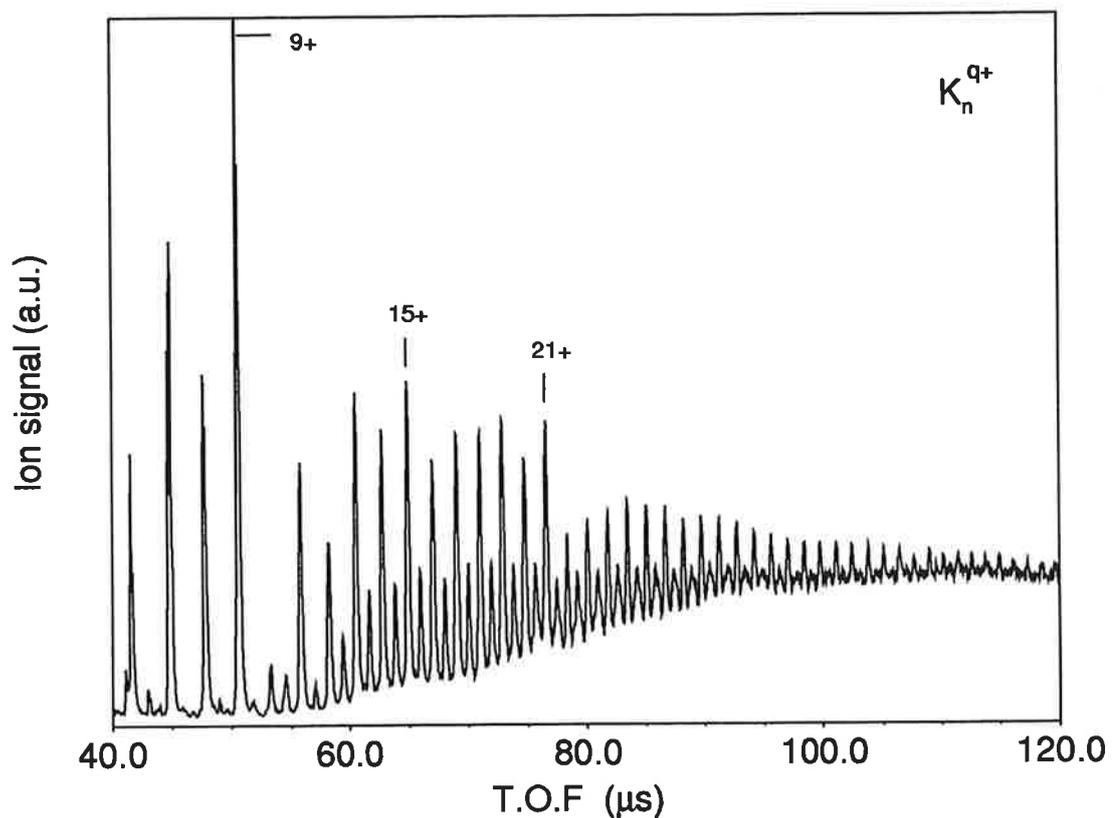


FIG. 4.7 – Spectre de masse d'agrégats multichargés de potassium  $K_n^{q+}$  après ionisation avec le flux moyen d'un laser excimère KrF à 4.98 eV.

Le système de spectrométrie de masse par temps de vol en tandem permet de sélectionner un agrégat chargé  $K_n^{q+}$  pour un rapport masse sur charge  $n/q$  donné et d'analyser les produits de sa dissociation unimoléculaire survenue pendant le parcours de la première région de temps de vol. Les différents fragments sont séparés à l'aide d'un potentiel retardateur adéquat pendant le vol dans la seconde

région. On a ainsi étudié de manière exhaustive la fragmentation unimoléculaire d'agrégats pour des rapports  $n/q$  compris entre 16 et 33.

La figure (4.8) montre les spectres de dissociation unimoléculaire obtenus pour des paquets d'ions  $K_n^{q+}$  sélectionnés pour deux valeurs différentes du rapport  $n/q$ .

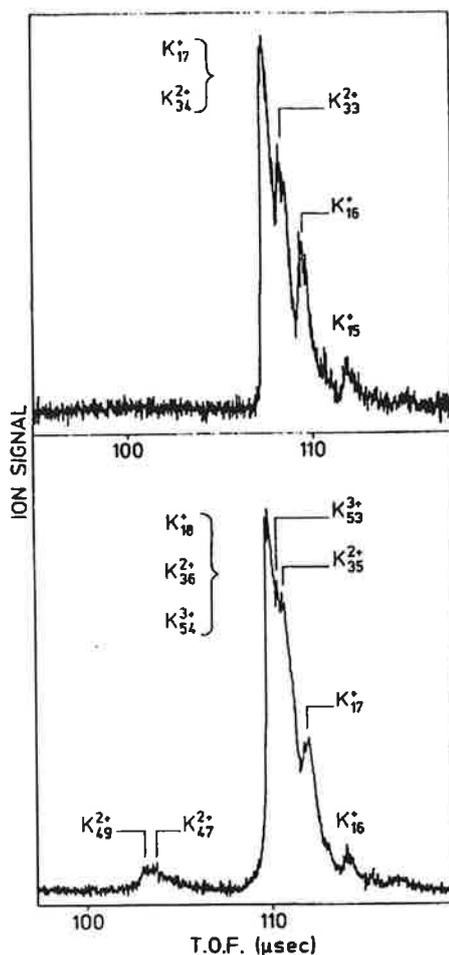


FIG. 4.8 – Spectre de dissociation unimoléculaire d'agrégats multichargés de potassium  $K_n^{q+}$  pour deux valeurs différentes du rapport  $n/q$  :  $n/q=17$  (pas de triples) tracé du haut,  $n/q=18$  (triples) tracé du bas

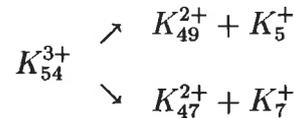
Dans le cas  $n/q = 17$ , (tracé du haut) seuls les agrégats  $K_{17}^+$  et  $K_{34}^{2+}$  sont présents dans le paquet sélectionné,  $K_{51}^{3+}$  étant en dessous de la taille d'apparition des agrégats triplement chargés de potassium. Les spectres de dissociation montrent alors que l'évaporation d'atomes neutres est le canal dominant, en accord avec le fait que  $K_{34}^{2+}$  étant au dessus de la taille critique des doublement chargés, la compétition fission-évaporation est en faveur de l'évaporation.

Pour  $n/q = 18$ , (trace du bas) le paquet sélectionné comportant les agrégats  $K_{18}^+$ ,

$K_{36}^{2+}$ ,  $K_{54}^{3+}$  présente deux types de fragments :

- des ions produits par évaporation de neutres à partir de  $K_{18}^+$ ,  $K_{36}^{2+}$ ,  $K_{54}^{3+}$ , détectés plus tard que le parent, car possédant un rapport  $n/q$  inférieur.
- des ions détectés plus tôt que le parent et identifiés comme fragments "lourds" doublement chargés provenant de la fission de  $K_{54}^{3+}$ .

A partir de l'analyse en masse des spectres de dissociation unimoléculaire, on montre que la fission coulombienne des agrégats de  $K_{54}^{3+}$  est dissymétrique et mène à deux canaux de fission en compétition :



le fragment le plus lourd conservant la double charge.

La fission coulombienne d'agrégats triplement chargés a été observée pour toutes les tailles depuis  $K_{54}^{3+}$  jusqu'à  $K_{105}^{3+}$ . Nous n'avons observé sur toute la gamme de taille que des processus de fission binaire; aucune multifragmentation n'a été détectée. Pour les tailles élevées, la résolution du spectromètre de masse ne permet plus de séparer les différents canaux en compétition, mais permet cependant de déterminer le centre de masse et la largeur de la distribution des fragments obtenus. On peut ainsi suivre l'évolution avec la taille du parent, du canal préférentiel de dissociation. Lorsque la taille du parent augmente, la taille du fragment léger croît également, jusqu'à atteindre  $K_{20}^+$  pour la borne supérieure de la gamme de taille considérée:  $K_{105}^{3+} \rightarrow K_{85(\pm 1)}^{2+} + K_{20(\pm 1)}^+$ .

Ce résultat principal semble donc en désaccord avec le modèle énergétique développé précédemment pour prédire les canaux de fragmentation. En effet, si on suppose que ce sont des considérations énergétiques basées sur l'équilibre entre forces de répulsion et forces de cohésion qui déterminent le canal de dissociation, alors la fission des  $K_n^{3+}$ , devrait être fortement dissymétrique et de plus en plus lorsque la taille de l'agrégat parent croît. Et ceci d'autant plus, que les effets de couches favoriseraient  $K_3^+$  comme canal préférentiel du fait de sa très grande stabilité, menant à une fission comparable à une désintégration  $\alpha$  en physique nucléaire.

Le modèle de la goutte métallique semble donc être mis en échec lorsque la taille de l'agrégat parent est grande, pour la détermination des canaux de dissociation.

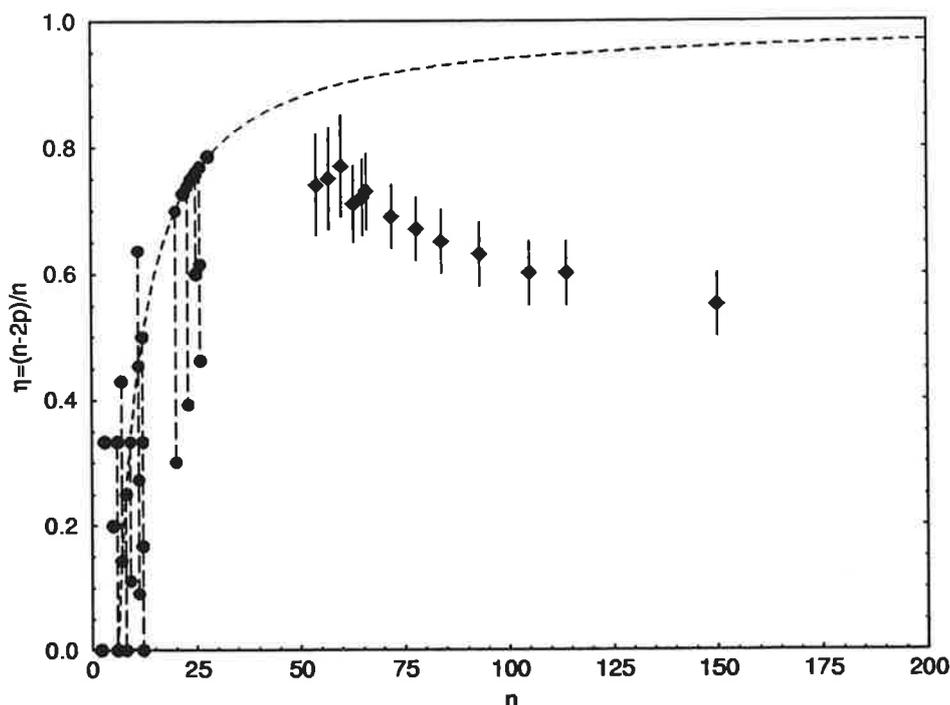


FIG. 4.9 – Paramètre d'asymétrie pour la fission d'agrégats de potassium  $K_n^{3+}$ , triplement chargés (losanges) et doublement chargés (ronds) [11, 12]. La courbe en pointillés est le comportement attendu par le modèle de la goutte liquide (perte de  $K_3^+$ ).

#### 4.2.2 Fission d'agrégats de strontium $Sr_n^{3+}$

L'autre série de résultats expérimentaux présentée ici concerne la fission d'agrégats de strontium triplement chargés. L'objectif étant cette fois-ci d'étudier un éventuel effet de la température du parent sur le choix des canaux de fragmentation.

Les agrégats de strontium sont également produits par la source à condensation gazeuse, mais la photo-ionisation de la distribution de neutres est dans ce cas assurée par les photons d'énergie  $h\nu = 6.42$  eV d'un laser excimère ArF pulsé, permettant d'obtenir dès le spectre de masse des agrégats de strontium multichargés ( $Sr_n^+$ ,  $Sr_n^{2+}$  et  $Sr_n^{3+}$ ).

La sélection en taille et l'analyse des produits de la fragmentation sont toujours assurées par un spectromètre de masse en tandem par temps de vol. Cependant, ici, pour pouvoir suivre l'évolution de la fragmentation avec la température, nous avons utilisé deux types de montages expérimentaux. Dans une première variante, un montage "Ion-stopping", tel que décrit au paragraphe (II.1.2), permet de discriminer en masse les différents fragments provenant de la dissociation unimolé-

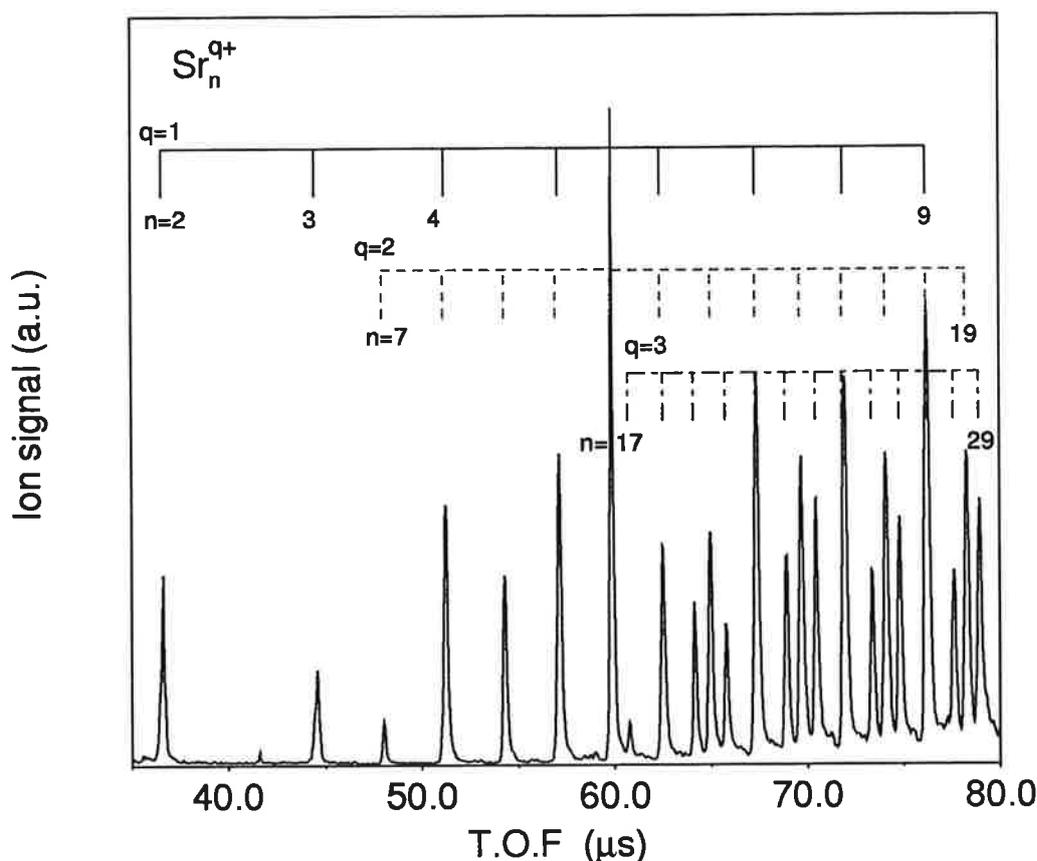


FIG. 4.10 – Spectre de masse d'agrégats multichargés de strontium  $Sr_n^{q+}$

culaire du parent. La figure (4.11) présente les taux de dissociation obtenus pour les agrégats de strontium simplement chargés. La droite également représentée est un ajustement de ces points par régression linéaire. Les taux de dissociation varient de manière linéaire, selon la loi universelle décrite au chapitre 2.

Dans nos conditions expérimentales, la distribution d'agrégats chargés constitue donc un *ensemble en évaporation*. Le rapport entre la température et l'énergie de dissociation est alors complètement déterminé par la fenêtre de temps d'observation. L'analyse de la dissociation unimoléculaire permet donc l'étude de la fission d'agrégats à une température  $T_0$  (température de "production" des agrégats). Une seconde variante, un montage "Tobogan" (cf. II.1.2) permet d'augmenter la température des agrégats. Entre la sélection en taille et la dispersion en masse dans la seconde région de temps de vol, le paquet d'agrégats entre en interaction avec le faisceau d'un second laser au sein d'un système de plaques accélératrices. On analyse alors la photodissociation induite d'agrégats parents chauffés. Le second laser utilisé est un laser Yag dopé Nd, associé à une cuve Raman. Par cette méthode, la température de l'agrégat est déterminée par le nombre de photons absorbés par le système pendant la durée du pulse et avant la première disso-

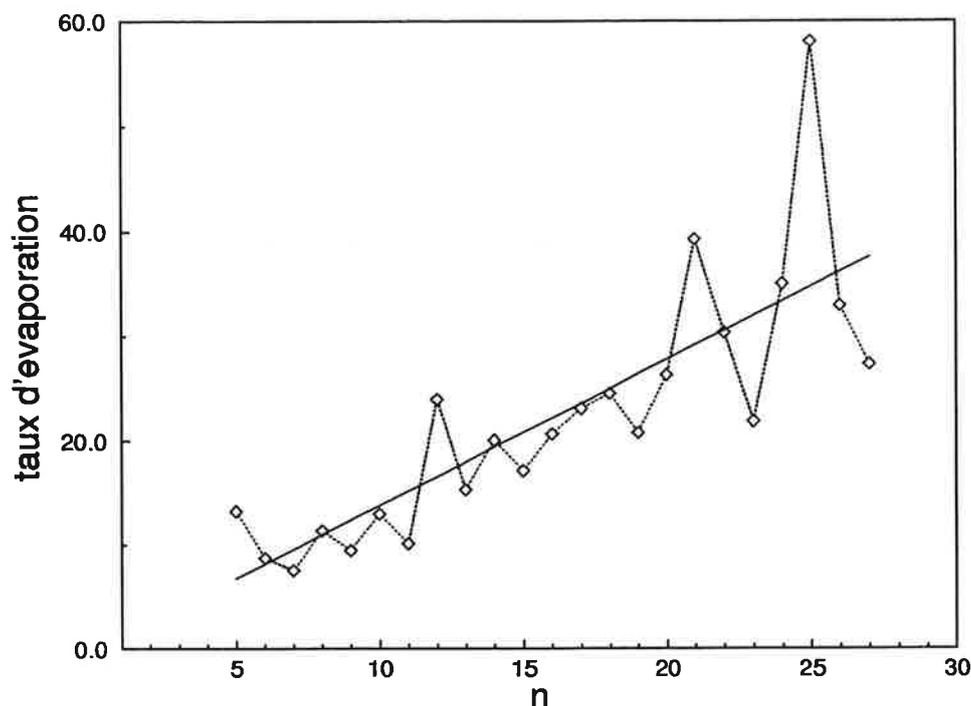


FIG. 4.11 – Taux d'évaporation des agrégats de strontium  $Sr_n^+$ . La droite est l'ajustement obtenu par régression linéaire.

ciation. Et la fragmentation est observée dans la seconde fenêtre de temps (cf chapitre 2)

Dans les deux variantes, une spectrométrie de masse des fragments obtenus est accomplie à l'aide du second temps de vol. Les tailles d'apparition des séries de doublement et triplement chargés a lieu respectivement pour  $n_c^{2+} = 7$  et  $n_c^{3+} = 17$ , en accord avec les observations de T.P. Martin [13]. Nous avons donc étudié la fragmentation d'agrégats triplement chargés sélectionné en taille pour  $n = 17$  à  $n = 22$ .

La figure (4.12) présente les spectres de dissociation unimoléculaire d'agrégats  $Sr_n^{3+}$  avec  $n = 17 - 20$ , obtenus à l'aide du dispositif "Ion-stopping".

Ces spectres montre deux types de fragments : produits de l'évaporation pour les pics détectés après le parent, produits de la fission pour les pics détectés avant le parent. On remarque que le processus d'évaporation implique la perte de monomères neutres comme le prévoit le modèle de la goutte métallique. C'est également le canal d'évaporation des simplement chargés. En ce qui concerne la fission coulombienne, dans la limite du rapport signal sur bruit, seule la perte d'ions  $Sr^+$

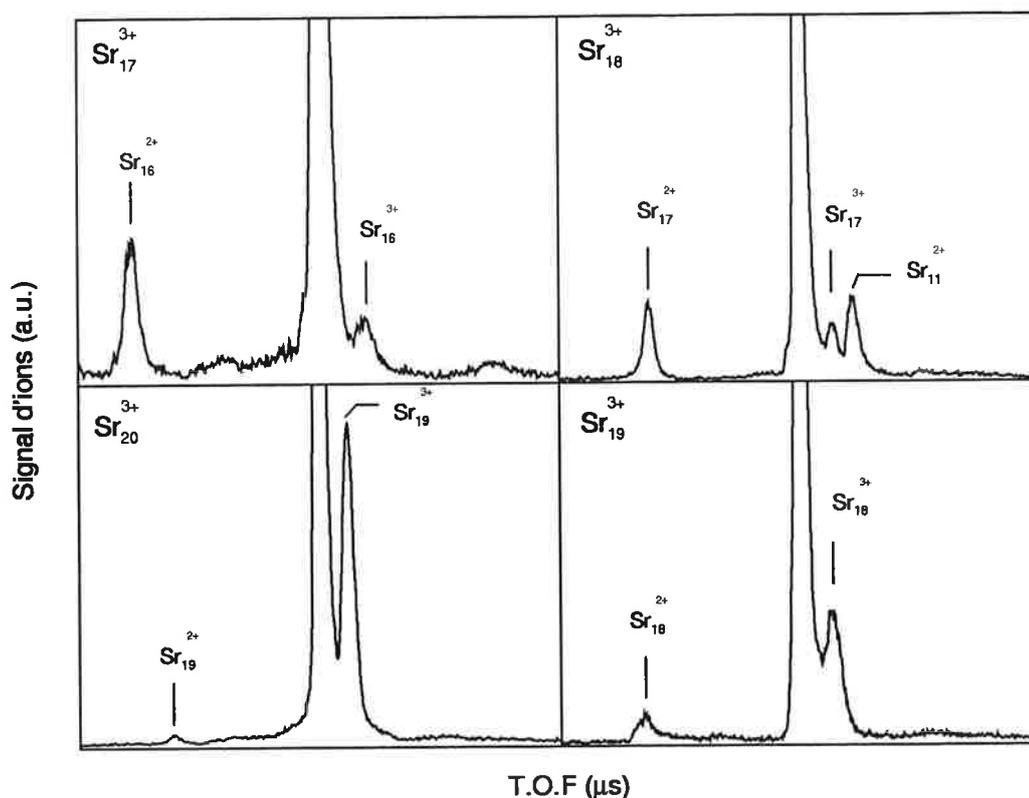


FIG. 4.12 – Spectre de dissociation unimoléculaire d'agrégats multichargés de strontium  $Sr_n^{2+}$  pour  $n = 17$  à  $n = 20$ .

On remarque l'évolution de la compétition entre fission et évaporation au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la taille critique.

Le pic de  $Sr_{18}^{3+}$  contient également des agrégats doublement chargés  $Sr_{12}^{2+}$  évaporant un monomère :  $Sr_{12}^{2+} \rightarrow Sr_{11}^{2+} + Sr$

est observée. De plus, on note l'évolution de la compétition entre évaporation et fission avec la taille du parent entre  $n = 17$  et  $n = 20$ . Ce comportement est caractéristique dans ce domaine de taille autour de la taille critique. Ces spectres sont obtenus par dissociation unimoléculaire pour des températures d'agrégats parents évaluée à  $T_o = 900 \pm 50$  K [14].

La figure (4.13) montre les spectres de fragmentation obtenus par photodissociation induite lorsque l'agrégat parent  $Sr_{19}^{3+}$  est photo-excité par des photons d'énergie  $h\nu = 1.81$  eV. Avec cette méthode, pour un choix approprié des champs électriques dans la région intermédiaire d'interaction, il est possible de détecter simultanément les fragments ionisés légers et lourds produits par la fragmentation des agrégats parents.

Les pics détectés sont nettement plus nombreux, mais il est cependant possible de dresser une généalogie complète des fragments. On peut classer ces pics en

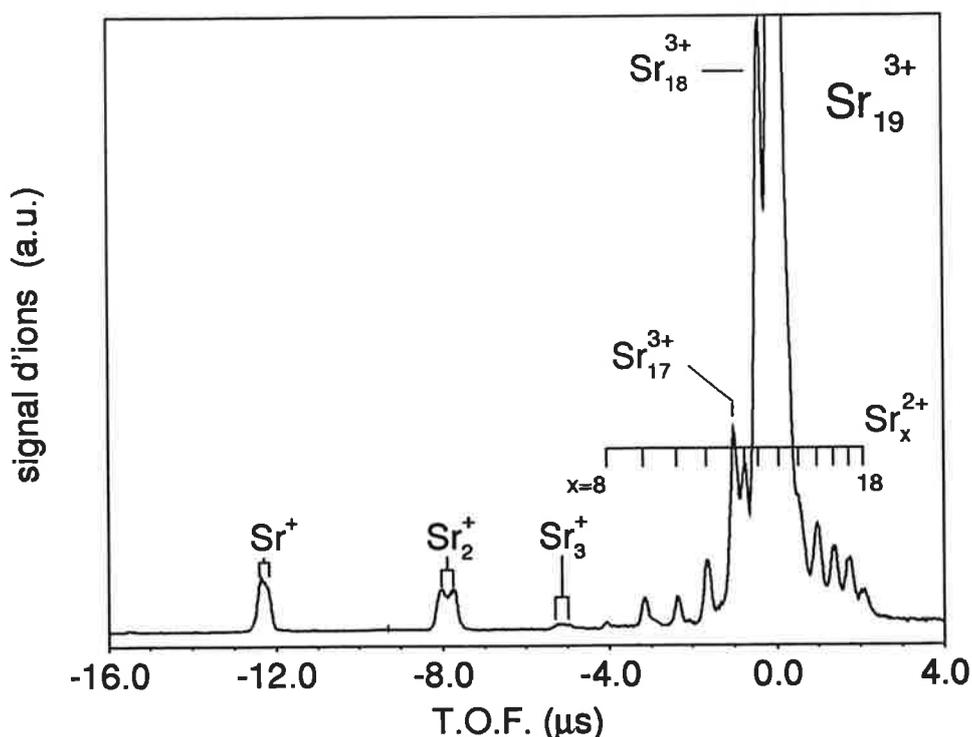
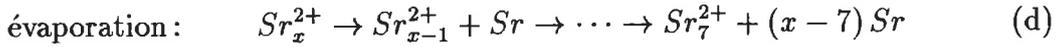
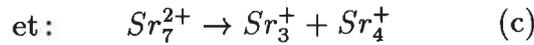
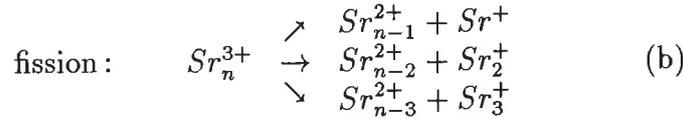
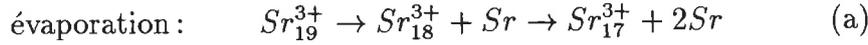


FIG. 4.13 – Spectre de photodissociation d'agrégats de strontium  $Sr_{19}^{3+}$  photo-excités à  $h\nu = 1,81 \text{ eV}$ , flux fort.

trois groupes :

- Les pics intenses présents à des temps plus faibles que le pic parent, identifiés comme produits triplement chargés imputables à une évaporation séquentielle suivant la photo-excitation. Cette série s'arrête au  $Sr_{17}^{3+}$ , taille d'apparition des triples dans le spectre de masse. En dessous de cette taille, la fission coulombienne prévaut, dominant complètement l'évaporation.
- Une série de pics plus nombreux contient des agrégats  $Sr_x^{2+}$ , doublement chargés; les plus intenses correspondant aux fragments "lourds" issus de la fission des triples. Cette série commence avec  $Sr_{18}^{2+}$  permettant d'affirmer que c'est bien  $Sr_{19}^{3+}$  qui fissionne. Les pics de cette série moins intense sont dus à la cascade d'évaporations suivant l'absorption séquentielle des photons provenant d'un flux laser important. Cette série d'évaporation s'arrête également à la taille critique d'apparition, à savoir pour les doubles,  $Sr_7^{2+}$ .
- Enfin le troisième groupe est constitué par des fragments légers simplement chargés provenant de la fission des triplement chargés. En effet l'élargissement de ces pics suggère une libération d'énergie cinétique importante, typique des processus de fission.

On peut résumer tous ces mécanismes, comme suit :



Plusieurs expériences accomplies à différentes énergies de photon depuis  $h\nu = 1.16$  eV jusqu'à  $h\nu = 3.50$  eV et pour différentes tailles de parent de  $n = 22$  jusqu'à  $n = 17$ , ont confirmé cette description, ce qui assure du reste que  $h\nu$  n'intervient bien qu'au niveau du chauffage du parent par le nombre de photons d'énergie  $h\nu$  absorbés (pas d'effets de type moléculaire reliés à la longueur d'onde).

Le résultat principal est l'apparition de plusieurs canaux de fission en compétition lorsque la température de l'agrégat augmente. Pour confirmer et quantifier cet effet, nous nous sommes intéressés à la fission d'agrégats de  $Sr_{19}^{3+}$  pour différentes températures du parent. Dans la gamme de températures accessible, nous avons suivi l'évolution du rapport de branchement entre les deux principaux canaux de fission en compétition  $Sr^+$  et  $Sr_2^+$ .

La figure (4.14) montre les spectres de photofragmentation d'agrégats de  $Sr_{19}^{3+}$  pour différentes températures, où l'on s'est focalisé sur les fragments légers de fission. On remarque la structure à deux pics (cf chapitre 2), caractéristique d'une énergie cinétique d'éjection importante, et qui sert à la mesure de  $B^{out}$ .

Alors que le pic du  $Sr_2^+$  est absent des spectres de dissociation unimoléculaire c'est à dire à 900 K (du moins compte tenu du rapport signal sur bruit), celui-ci prend progressivement de l'importance de sorte que pour des températures de l'ordre de 2000 K, la surface contenue sous le pic du dimère est égale à deux fois la surface contenue sous le pic du monomère. Ces spectres indiquent clairement un effet de la température sur le choix du canal de fission, la température du parent étant le seul paramètre variable dans cette série d'expériences (les efficacités de détection du monomère et du dimère même si elles diffèrent, ainsi que les angles d'acceptance des différentes tailles, ne sont pas modifiés). Ces résultats ne peuvent pas se comprendre d'un point de vue purement énergétique et mettent en échec à nouveau le modèle de la goutte métallique.

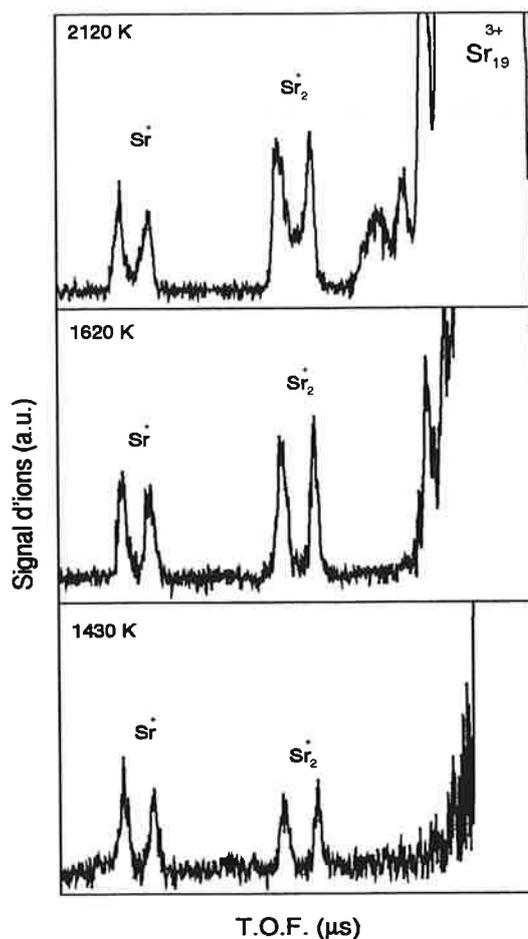


FIG. 4.14 – Spectres de photodissociation d'agrégats de strontium  $Sr_{19}^{3+}$  à différentes températures. On note la variation du rapport de branchement entre les deux canaux de fission  $Sr^+$  et  $Sr_2^+$ , avec la température  $T$  du parent.  $T$  est directement reliée au nombre de photons absorbés.

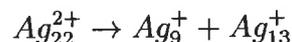
En résumé, alors que pour la description de l'énergie d'atomisation d'un agrégat ou le calcul de la chaleur de réaction lors de sa fragmentation, le modèle de la goutte liquide réussit parfaitement, il échoue quant à la prédiction des canaux de fission notamment lorsque le nombre de constituants est important et/ou que la température du système est élevée.

Cependant, le fait que ces effets soient particulièrement évidents dans le cas de la fission, processus de fragmentation dont la caractéristique principale est l'existence d'une barrière de potentiel, nous amène à poser la question du rôle de cette barrière sur la fragmentation.

### 4.2.3 Barrière de potentiel et fragmentation

La barrière de fission est un cas particulier du concept de barrière de potentiel, essentiel pour la compréhension d'un grand nombre de mécanismes. Par exemple, c'est la barrière coulombienne entre deux noyaux, chargés positivement par la présence de protons, qui traduit leur répulsion électrostatique mutuelle et s'oppose à leur rapprochement. Dans une approche classique, un système ne peut franchir une barrière de potentiel que si son énergie totale est supérieure à la hauteur de cette barrière.

Un agrégat qui fissionne rencontre aussi une barrière mais sa représentation est plus difficile à saisir, car elle apparaît en fonction de la forme du système fissionnant. En effet, au cours de son évolution, le système passe par une grande variété de formes intermédiaires entre celle de l'état initial, voisine d'une sphère, et celle de la scission, composée de deux fragments distincts mais en contact. Donc la description du processus de fission impose que l'on puisse connaître à la fois la forme et l'énergie de chacune de ces étapes intermédiaires. La forme peut être définie à partir de paramètres de déformation  $\{s\}$  judicieusement choisis. Par exemple, si l'agrégat a la forme simple d'un ellipsoïde de révolution, il suffit d'un seul paramètre, l'excentricité (rapport du rayon maximum au rayon minimum). L'énergie potentielle  $U(\{s\})$  d'un agrégat qui fissionne varie en fonction de sa forme  $\{s\}$  de même que l'énergie coulombienne de deux sphères chargées électriquement varie en fonction de leur distance. Ainsi apparaît le concept de "surface de potentiel" d'un agrégat dans l'espace multidimensionnel des paramètres de déformation. La figure (4.15) est une représentation 3D de la surface de potentiel associée la réaction de fission suivante :



Elle présente le calcul de l'énergie totale du système en fonction de deux paramètres de déformation  $B$  et  $C$  respectivement associés à l'élongation et à la formation d'un col de scission [15].

L'évolution du système fissionnant entre l'état initial et la scission peut alors être représentée par une ligne de cette surface appelée "chemin de fission".

La figure (4.16) représente ce chemin de fission dans le cas de la fission des agrégats d'argent :  $Ag_{22}^{2+} \rightarrow Ag_{11}^{2+} + Ag_{11}^{2+}$ . Les contours représentent les lignes d'iso-énergie (en eV) pour l'énergie totale en fonction des paramètres de déformation. La ligne en gras est le chemin de fission considéré [15].

La variation de l'énergie potentielle le long du chemin de fission s'apparente à celle d'une barrière, la barrière de fission. Cette barrière présente un maximum dont la valeur par rapport à l'état fondamental est la hauteur de la barrière  $B_{n,p}^{q+}$ . Au voisinage de ce maximum, la surface d'énergie ressemble à un col, car c'est un minimum en fonction des autres paramètres de déformation. On lui donne donc souvent le nom de point-selle. Après la scission, les deux fragments se repoussent par effet électrostatique, car les forces de cohésion de courte portée

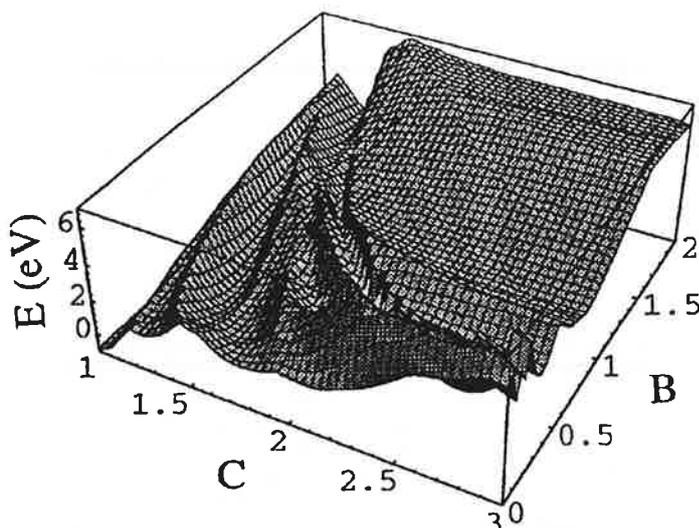


FIG. 4.15 – Evolution de l'énergie totale en fonction des paramètres de déformation dans le cas de la fission d'agrégats  $Ag_{22}^{2+}$

ne jouent plus aucun rôle. L'énergie du système décroît alors simplement comme le potentiel coulombien entre ces deux fragments. La scission marque donc la transition entre deux systèmes de représentation de l'énergie potentielle : avant, celui des paramètres de déformation et après, celui de l'espace ordinaire.

Des calculs plus raffinés, prenant en compte les effets quantiques, prévoient des formes de barrière de potentiel, le long du chemin de fission, à deux ou plusieurs "bosses". Ces formes de barrière ont été discutées aussi bien dans le contexte de la physique nucléaire [16] que plus récemment pour les agrégats métalliques [17]. D'un point de vue expérimental, il est très difficile de mesurer directement la barrière de potentiel. On peut cependant, dans certaines conditions, remonter à un certain nombre d'informations (cf II.4.4) dont notamment la hauteur de la barrière de fusion, à partir de la mesure de l'énergie cinétique libérée. Dans tous les cas de figure, le comportement asymptotique est bien décrit par la répulsion coulombienne pure entre deux sphères simplement chargées :

$$E_{cb}(eV) = \frac{14.4}{d \cdot \left(\overset{\circ}{A}\right)} \quad (4.23)$$

Si l'on suppose que le point-selle de la barrière de fission est donné par l'expression (4.23) pour une distance égale soit à la distance de contact entre les deux corps ioniques supposés sphériques  $d_i$ , soit à la distance de contact entre les deux nuages électroniques  $d_e$  (la différence entre ces deux distances est directement reliée au spill-out  $\delta$ , débordement électronique), il est alors possible d'estimer la hauteur

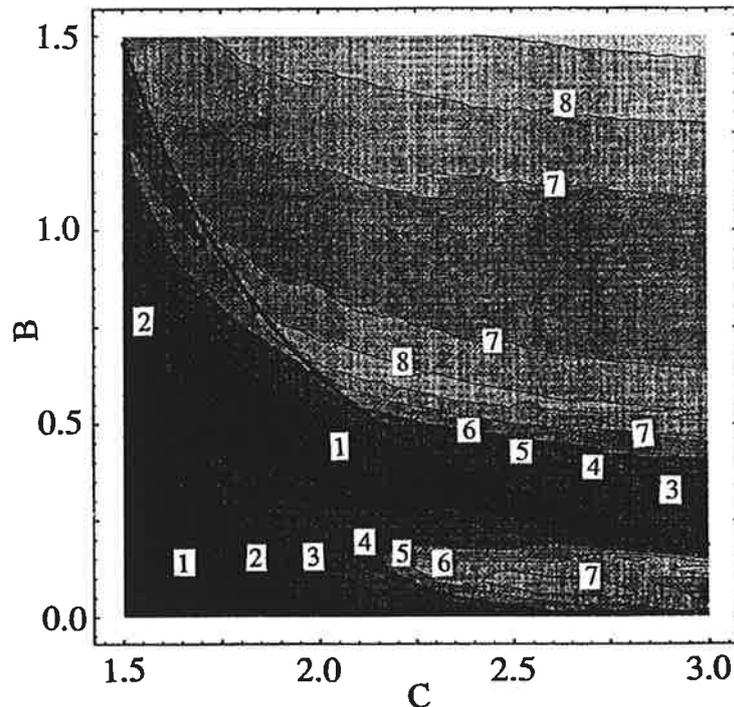


FIG. 4.16 – Chemin de fission de la réaction :  $Ag_{22}^{2+} \rightarrow Ag_{11}^{2+} + Ag_{11}^{2+}$ .

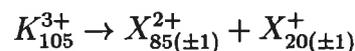
de la barrière en fonction du canal de fission. En effet  $d_i$  est donné par :

$$d_i = R(X_{n-p}) + R(X_p) = r_s \cdot (n-p)^{1/3} + r_s \cdot p^{1/3} \quad (4.24)$$

soit pour la hauteur de barrière :

$$E_{cb}(n, p) = \frac{14.4}{r_s \cdot [(n-p)^{1/3} + p^{1/3}]} \quad (4.25)$$

Certes, la hauteur de la barrière est dans ces conditions, minimale pour  $p = n/2$  et donc la contribution de ce terme sera en faveur d'une fragmentation plus symétrique. Mais comme le montre la figure (4.17), cette contribution est faible et ne permet pas de comprendre la fragmentation de  $K_{105}^{3+}$  en :



La prise en compte de la variation de la hauteur de la barrière pour la détermination du choix du canal, ne suffit pas à expliquer les résultats expérimentaux concernant la fission des agrégats de potassium triplement chargés, lorsque la taille du parent est importante.

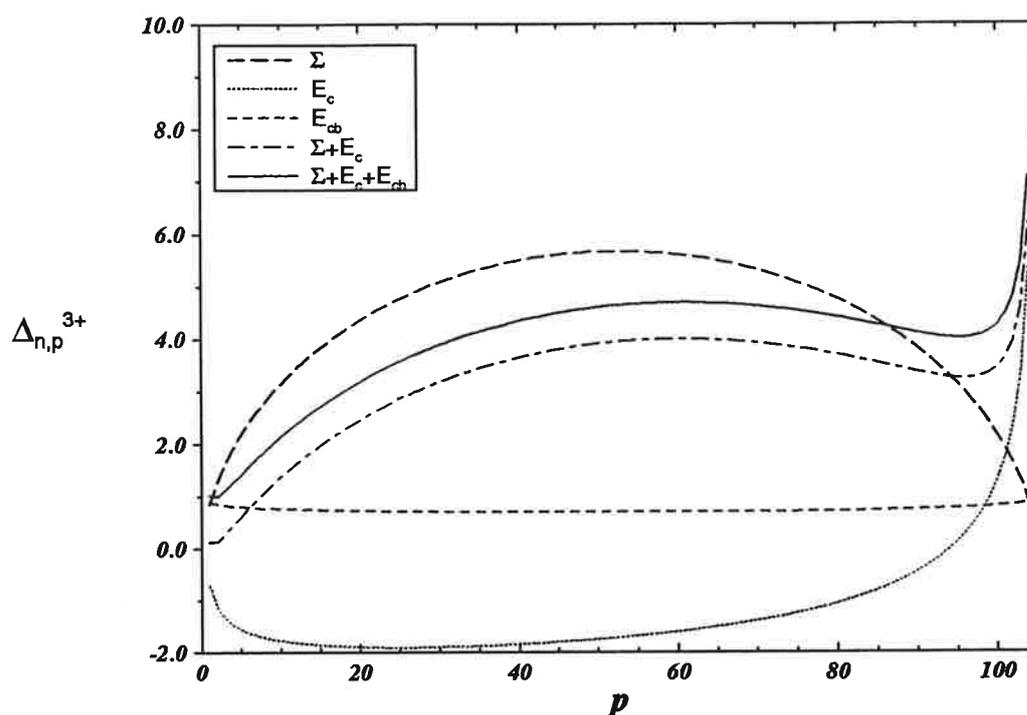


FIG. 4.17 – Contribution de la hauteur de la barrière à l'enthalpie de la réaction de fission des agrégats de  $K_{105}^{3+}$

Remarque: L'expression (4.23) décrit en fait l'interaction coulombienne entre deux points chargés. Pour tenir réellement compte de l'interaction entre deux sphères chargées, on doit également considérer les effets de polarisation [18]. Ces effets ont tendance à baisser la valeur de la barrière de potentiel (cf Annexes) (pour tous les fragments), mais en aucun cas, ils ne permettent de symétriser autant la fission.

En ce qui concerne les résultats expérimentaux sur la fission des agrégats de strontium triplement chargés, lorsque la température augmente, la situation est plus délicate. En effet, le modèle de la goutte métallique ne contient pas, du moins de manière explicite, de dépendance en température.

Par ailleurs, du point de vue énergétique, nous nous sommes placés dans la situation  $T = 0 \text{ K}$ , alors que la fragmentation résulte de fluctuations statistiques dans un système à température finie, non nulle, correspondant à une énergie interne  $E^*$  non négligeable. Préciser comment cette température influe sur le chemin de fission, par le choix des différents états intermédiaires déformés menant à la scission, est une entreprise particulièrement difficile, sortant du cadre des travaux dont fait état ce mémoire. Il fallait cependant vérifier que les effets de température observés ne provenaient pas par exemple d'une modification des barrières de potentiel. Afin de mieux comprendre l'influence de  $T$  sur les phénomènes obser-

vés, nous avons dans un premier temps étudié la variation de la hauteur de la barrière de fusion. On rappelle que cette grandeur est accessible par la mesure de l'énergie cinétique libérée, donnée par l'écart en temps entre les deux composantes du double pic des fragments légers (cf II.4.4).

La figure (4.18) montre l'évolution de cette énergie cinétique en fonction de la température pour les deux canaux :

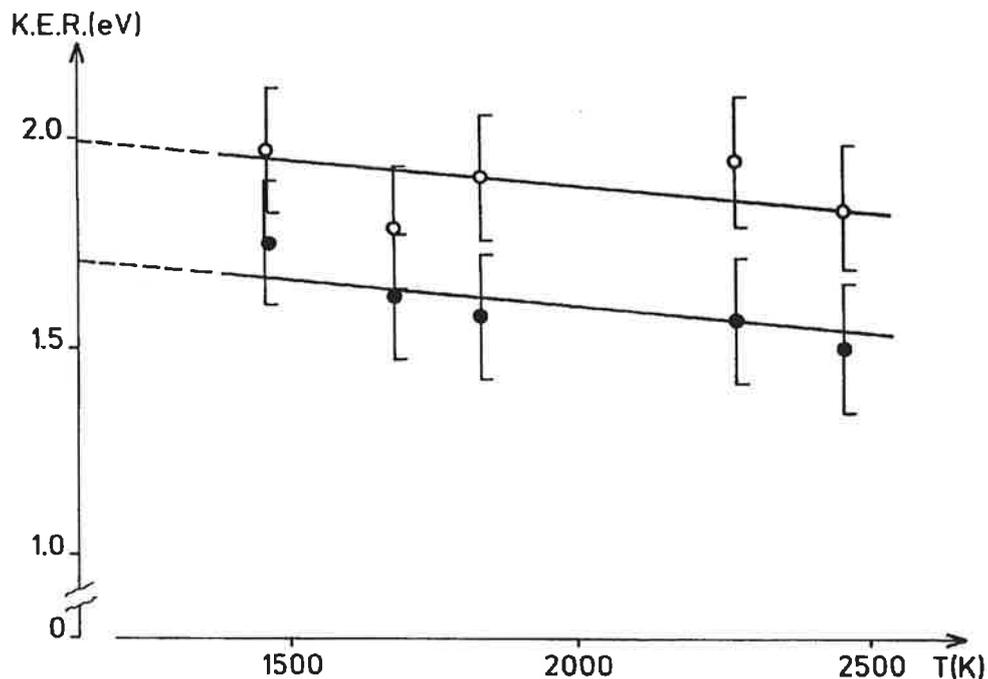
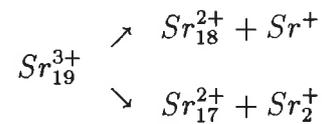


FIG. 4.18 – Evolution de l'énergie cinétique libérée en fonction de la température du parent  $Sr_{19}^{3+}$ . Ronds blancs pour la perte de  $Sr^+$  et ronds noirs pour  $Sr_2^+$

Il est difficile de conclure, compte tenu de l'importance des barres d'erreur. On peut cependant noter une légère diminution lorsque la température augmente. Ceci peut s'expliquer par une diminution de l'enthalpie de réaction de fragmentation. Cette diminution de  $\Delta_{n,p}^{q+}$  s'interprète par un affaiblissement de l'énergie de cohésion  $a_s$  avec la température. Ce résultat est connu en physique nucléaire [19] et somme toute assez intuitif. Dans l'image de la goutte métallique, un agrégat est caractérisé principalement par une forme et une densité d'équilibre. On peut

comprendre que la température en augmentant la mobilité moyenne des atomes le constituant, diminue globalement la densité de l'agrégat et par conséquent l'énergie de liaison d'un atome notamment en surface. Cela se traduit par une diminution de  $a_s$ , qui permet de comprendre cette légère variation des énergies cinétiques lorsque la température croît.

En tout état de cause, cette hypothèse ne suffit pas à expliquer l'évolution des rapports de branchement des deux canaux en compétition avec la température du parent. En effet, cette variation des hauteurs de barrière de fusion est faible, et surtout identique pour les deux canaux. Elle ne peut donc favoriser une voie de dissociation au détriment de l'autre.

Les résultats expérimentaux décrits dans ce paragraphe, ne peuvent définitivement pas se comprendre dans un cadre purement énergétique. Il faut admettre que la fragmentation de ces édifices de taille finie n'est pas exclusivement régie par l'énergie du système. On doit considérer la fragmentation du point de vue thermodynamique, notamment par la prise en compte de son entropie.

### 4.3 Thermodynamique et fragmentation d'agrégats métalliques

L'objectif principal de la physique des agrégats est de comprendre les systèmes macroscopiques à partir des propriétés individuelles et des interactions entre leurs constituants, atomes ou molécules. En particulier, il est important de comprendre comment les changements les plus spectaculaires dans le comportement thermodynamique de macro-systèmes, comme les transitions de phase, évoluent avec la taille depuis l'atome jusqu'au solide massif.

De toutes les propriétés physiques, les grandeurs thermodynamiques sont sans doute celles pour lesquelles le suivi de l'évolution avec la taille est le plus délicat. C'est dans ce domaine, que les caractéristiques spécifiques des agrégats sont les plus nombreuses, que la particularité des agrégats les distingue le plus du solide :

- les agrégats peuvent être chargés,
- leurs formes jouent un rôle (importance de la surface),
- ils peuvent fragmenter, coalescer, croître,
- ils peuvent tourner...

Etudier la fragmentation des agrégats du point de vue de la thermodynamique, c'est être confronté à un processus irréversible, fortement hors équilibre, où l'aspect *granulaire* (nombre de constituants entiers dénombrables) prend énormément d'importance. Se pose également la question plus générale de la thermodynamique des systèmes finis. Dans ce contexte, on entend par systèmes finis, des systèmes pour lesquels la taille est du même ordre de grandeur que la portée des interactions : les agrégats d'atomes, les noyaux tout comme les systèmes gravitationnels sont à ce titre des exemples de systèmes finis.

Le but de ce paragraphe n'est certainement pas de résoudre ce problème. Nous nous contenterons de présenter une mise en évidence d'effets thermodynamiques sur la fragmentation d'agrégats métalliques et un moyen de prendre en compte ces effets dans la détermination de grandeurs physiques comme les énergies de dissociation. Le résultat principal est la démonstration que la fragmentation dans les agrégats est régie conjointement par l'énergie et l'entropie du système.

#### 4.3.1 Energie et entropie : potentiels thermodynamiques

La thermodynamique repose sur deux principes : le premier principe implique la notion d'énergie, le second celle d'entropie. La théorie statistique relie les grandeurs macroscopiques aux grandeurs moléculaires. Certaines des relations utilisées sont évidentes. Par exemple, l'énergie interne est définie comme la somme des énergies des particules du système. En revanche, l'entropie ne présente pas de correspondance évidente avec les propriétés moléculaires. La relation de Boltzmann

permet cependant d'interpréter à l'échelle moléculaire l'origine de l'irréversibilité et de comprendre la signification du second principe. Lorsqu'un système est hors équilibre, il a une probabilité thermodynamique  $\Omega$  inférieure à  $\Omega_{max}$ . Il se produit alors une évolution du système vers des états de plus grande probabilité jusqu'à ce que la valeur maximale  $\Omega = \Omega_{max}$  correspondant à l'état d'équilibre soit atteinte. Par ailleurs, en thermodynamique classique, le second principe dont un énoncé peut s'écrire: *l'entropie d'un système isolé reste constante ou croît*, constate le fait qu'un système hors équilibre évolue au cours du temps de façon telle que son entropie augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale à l'équilibre.

La relation de Boltzmann relie l'entropie à la probabilité thermodynamique d'un système. On écrit :

$$S = k \ln \Omega \quad (4.26)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $\Omega$  représente la probabilité du système, c'est à dire le nombre de complexions microscopiques représentant le même état macroscopique.

L'entropie est donc une mesure quantitative du désordre des systèmes. Elle s'interprète comme la mesure du manque d'information concernant l'état microscopique d'un système macroscopique à l'équilibre.

En ce qui concerne la fragmentation d'agrégats, nous avons affaire à un processus irréversible qui, bien que restant hors-équilibre (dans la fenêtre de temps d'observation), tend vers un équilibre. On rappelle qu'à une opération irréversible correspond un accroissement d'entropie et que la relation de Boltzmann donne une définition de l'entropie d'un système, même si ce dernier est hors d'équilibre. La fragmentation d'agrégats est donc à considérer comme un processus diathermique (non adiabatique) dans un système qui à l'équilibre serait isotherme, isochore et fermé. La fonction "potentiel thermodynamique" caractéristique de l'évolution de ce type de système est l'énergie libre donnée par :

$$F = E - T \cdot S \quad (4.27)$$

Le premier de ces deux termes, l'énergie interne a tendance à décroître pour minimiser  $F$ , le second terme qui contient  $S$  en facteur, cherche au contraire à accroître l'entropie pour faire décroître  $F$ . Ces deux efforts sont en général antagonistes et l'équilibre est réalisé lorsque le minimum en  $F$  est atteint.

Si on considère la réaction de fragmentation :



la variation d'énergie libre associée est donnée par :

$$\Delta F(n, p) = F(n) - F(n-p) - F(p) = \Delta E(n, p) - T \cdot \Delta S(n, p, T)$$

Compte tenu des différentes fonctionnelles, à basse température et/ou pour  $n$  petit, le terme  $(TS)$  est peu important et c'est la tendance énergétique qui est dominante. A haute température et/ou pour  $n$  grand, le terme  $(TS)$  devient dominant et la tendance énergétique s'estompe. La température et la taille jouent le rôle de bras de levier pour l'entropie. Ceci permet de comprendre qu'à mesure que ces paramètres s'accroissent, on s'éloigne du mode purement énergétique décrit par le modèle de la goutte métallique. Ceci est visible par exemple dans l'effacement des effets de couches lorsque  $n$  ou  $T$  augmentent. Ces effets de stabilité particulière, conséquence de l'énergétique des systèmes, s'estompent sous l'action du terme d'entropie qui lorsque la taille des agrégats ou leur température croissent prend de l'importance, et lisse les *variations énergétiques*.

Remarque: Bien que, jusque là, notre propos se soit exclusivement focalisé sur l'énergétique de la fragmentation, le terme d'entropie était contenu dès le début en filigrane. En effet, on rappelle que l'expression donnant la probabilité pour un agrégat de taille  $n$  d'évaporer un bloc de  $p$  atomes est communément écrite :

$$F_{n,p} = g_{n,p} \cdot \exp\left(-\frac{D_{n,p}^{q+}}{kT}\right) \quad (4.28)$$

où  $g_{n,p}$  est la dégénérescence de ce canal. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} F_{n,p} &= \exp\left(\frac{-D_{n,p}^{q+} + kT \cdot \ln g_{n,p}}{kT}\right) \\ &= \exp\left[-\frac{(D_{n,p}^{q+} - T \cdot S(n, p, T))}{kT}\right] \end{aligned} \quad (4.29)$$

La probabilité maximale est obtenue pour le canal minimisant la variation d'énergie libre  $\Delta F = \Delta E - T \cdot \Delta S$  où l'expression de l'entropie  $S = k \cdot \ln g_{n,p}$  est bien donnée par la relation de Boltzmann.

En résumé, le canal préférentiel de dissociation est déterminé par la variation de l'énergie libre. Un agrégat de taille  $n$ , à la température  $T$  a une énergie libre :

$$F(n, T) = E(n) - T \cdot S(n, T) \quad (4.30)$$

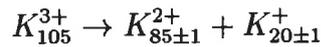
Pour déterminer  $F(n, T)$ , il faut pouvoir calculer l'entropie  $S$  d'un agrégat qui est fonction de sa taille et de sa température.

L'étude expérimentale de la fission d'agrégats triplement chargés de strontium et de potassium permet d'estimer cette entropie en découplant (autant que faire se peut) la variable  $n$  et la variable  $T$ . En effet, nous avons étudié la fission d'agrégats de potassium triplement chargés  $K_n^{3+}$ , au dessus de la taille critique  $n_c = 54$ , en

dissociation unimoléculaire c'est à dire à  $T$  pas trop élevée et la même pour tous. Cette série de résultats va nous permettre de montrer le rôle de  $n$  (grand) sur l'entropie d'un agrégat sans être trop gêné par le rôle de la température. Par contre, l'étude de la fission d'agrégats de strontium triplement chargés  $Sr_n^{3+}$ , a été effectuée pour une taille, la plus proche de la taille critique  $n_c = 17$ , mais pour des températures élevées jusqu'à  $2200\text{ K}$ , pour mettre en évidence le rôle de  $T$  à  $n$  donné.

### 4.3.2 Fission d'agrégats de potassium $K_n^{3+}$ : entropie de partition

On rappelle que le résultat principal de l'étude de la fission d'agrégats de potassium triplement chargés est l'obtention d'une fission bien moins asymétrique que prévue par le modèle de la goutte métallique, avec par exemple, la fragmentation suivante :



Reconsidérons la détermination du canal préférentiel de dissociation à la lumière du paragraphe précédent. Si on suppose maintenant que l'entropie  $S$  joue un rôle dans le choix du canal principal de fission, les produits les plus probables seront déterminés par le minimum de l'énergie libre:  $F = \Sigma + E_c - T \cdot S$  où  $T$  est la température de l'agrégat. Pour un agrégat de  $n$  atomes se scindant en deux fragments de taille  $p$  et  $(n - p)$ , le nombre de complexions microscopiques correspondant au même état macroscopique est donné par le nombre de blocs de  $p$  atomes susceptibles d'être éjectés. Le nombre total de manières de former un bloc de  $p$  atomes à partir d'un agrégat de taille  $n$  est égal au coefficient binomial

$$C_n^p = \frac{n!}{(n-p)!p!} \quad (4.31)$$

Par conséquent, la variation d'entropie associée à ce choix de partition est [20] :

$$S_p = k \cdot \ln C_n^p = k \cdot \ln \frac{n!}{p!(n-p)!} \quad (4.32)$$

La formule de Stirling :

$$\ln n! \sim n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) + \frac{1}{12n} \quad (4.33)$$

permet de donner une expression analytique pour l'entropie de partition. Si on retient ( $\ln n! = n \ln n - n$ ), il vient :

$$S_p = -n \left[ \frac{p}{n} \ln \left( \frac{p}{n} \right) + \left( 1 - \frac{p}{n} \right) \ln \left( 1 - \frac{p}{n} \right) \right] \quad (4.34)$$

pour la fission considérée.

On rappelle que dans ce cas, fission d'agrégats triplement chargés, les termes de surface et de coulomb s'écrivent :

$$\Sigma = a_s [p^{2/3} + (n-p)^{2/3} - n^{2/3}] \quad (4.35)$$

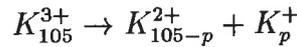
et

$$E_c = -\frac{e^2}{r_s} \left[ \frac{33}{8}n^{-1/3} - \frac{7}{4}(n-p)^{-1/3} - \frac{3}{8}p^{-1/3} \right] \quad (4.36)$$

le rayon de Wigner-Seitz  $r_s$  pour le potassium est  $r_s = 2.57 \text{ \AA}$  [21] et  $a_s = 0.98 \text{ eV/atom}$  [4].

Si on compare les expressions des différents termes, on note que la contribution coulombienne varie en  $n^{-1/3}$  et la contribution de surface en  $n^{2/3}$ , donc le rôle de l'entropie qui varie en  $n$  devient de plus en plus important lorsque la taille de l'agrégat augmente.

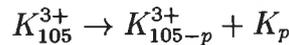
La figure (4.19) montre les trois contributions  $\Sigma$ ,  $E_c$ , et  $-T \cdot S$  en fonction de  $p$ , pour  $T = 700 \text{ K}$  relié au processus de fission :



La température  $T = 700 \text{ K}$  est suggérée par les paramètres de l'ensemble en évaporation (cf. chapitre 2).

On note sur la figure (4.19) qu'alors que la variation d'enthalpie est minimale pour  $p = 2$ , le minimum de variation d'énergie libre est obtenu pour  $p = 20$ , en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Le résultat d'une étude analogue, menée sur l'évaporation de neutres est tracée sur la figure (4.20).



On montre que, dans le cas de l'évaporation, les variations d'enthalpie et d'énergie libre, prédisent toute deux une évaporation par perte de monomères, ce qui est effectivement observé.

Puisque la prise en compte du terme d'entropie de partition semble suffire à l'explication des canaux observés dans la fragmentation de  $K_{105}^{3+}$ , généralisons cela pour toute la gamme de taille et reconsidérons l'asymétrie de la fission des agrégats triplement chargés de potassium. L'évolution du caractère dissymétrique ou symétrique de la fission coulombienne peut être caractérisée par le paramètre d'asymétrie  $\eta$ .

Sur la figure (4.21), nous avons reporté la valeur de  $\eta$  calculée par la détermination du canal préférentiel de dissociation donné par la relation :

$$\frac{\partial F(n, p)}{\partial p} = 0 \quad (4.37)$$

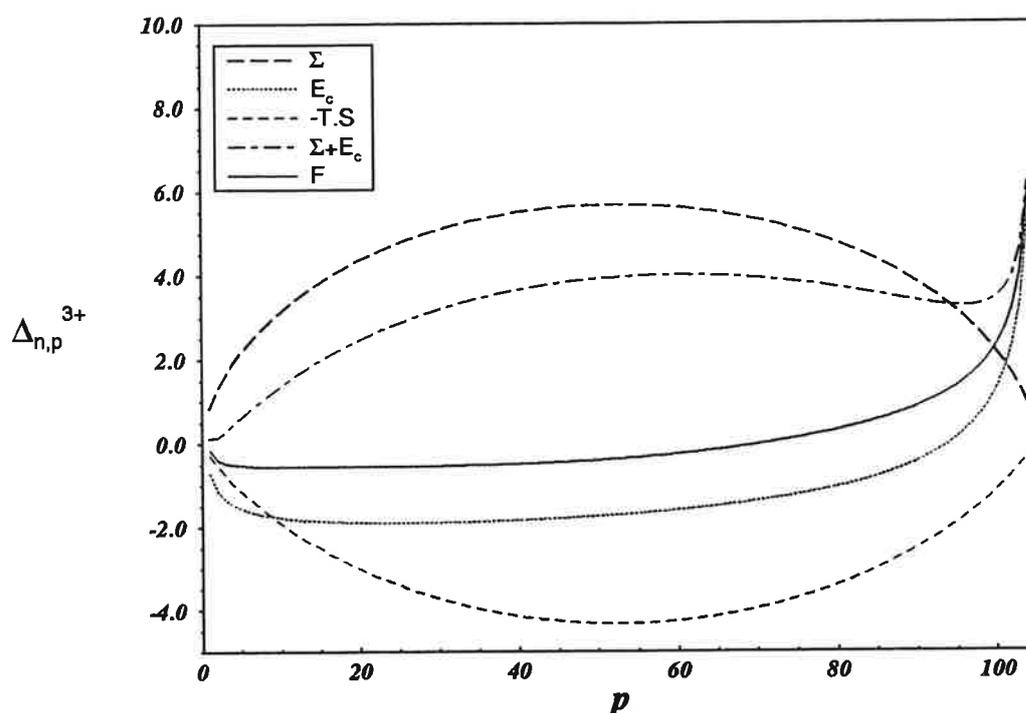


FIG. 4.19 – Calcul de l'énergie de réaction avec prise en compte de l'entropie dans le cas de la fission d'agrégats de  $K_{105}^{3+}$  : différentes contributions  $\Sigma$ ,  $E_c$ ,  $-T \cdot S$

en fonction de la taille du parent  $n$ , à différentes températures ainsi que les points obtenus expérimentalement.

Pour ( $kT = 0$ ), le caractère asymétrique de la fission augmente avec la taille dû à l'effet dominant du terme de surface. Le paramètre d'asymétrie tend alors vers  $\eta = 1 - 2/n$  correspondant à l'éjection d'un monomère chargé.

Pour ( $kT \neq 0$ ), le caractère asymétrique croît pour les petites tailles, puis décroît pour les tailles plus élevées, du fait du terme entropique.

Ce modèle prévoit un rôle croissant de la contribution de l'entropie qui est le terme de fonction la plus rapidement croissante avec la taille. L'accord est raisonnable, compte tenu de la simplicité du calcul et correspond de plus à la bonne gamme de température. On ne peut cependant pas extrapoler ces résultats à l'échelle macroscopique; la tendance des résultats expérimentaux et des courbes *théoriques* suggère une insuffisance du modèle pour des agrégats de plus de 150 atomes. Les raisons de cette insuffisance sont multiples.

- La première et principale limite de ce modèle est intrinsèque et réside dans la trop grande simplicité de traitement. En effet, l'expression

$$S = k \cdot \ln C_n^p \quad (4.38)$$

suppose toutes les *combinaisons* de  $p$  atomes équivalentes, ce qui est loin d'être vrai. Il est clair, par exemple que l'éjection d'un dimère se fera en par-

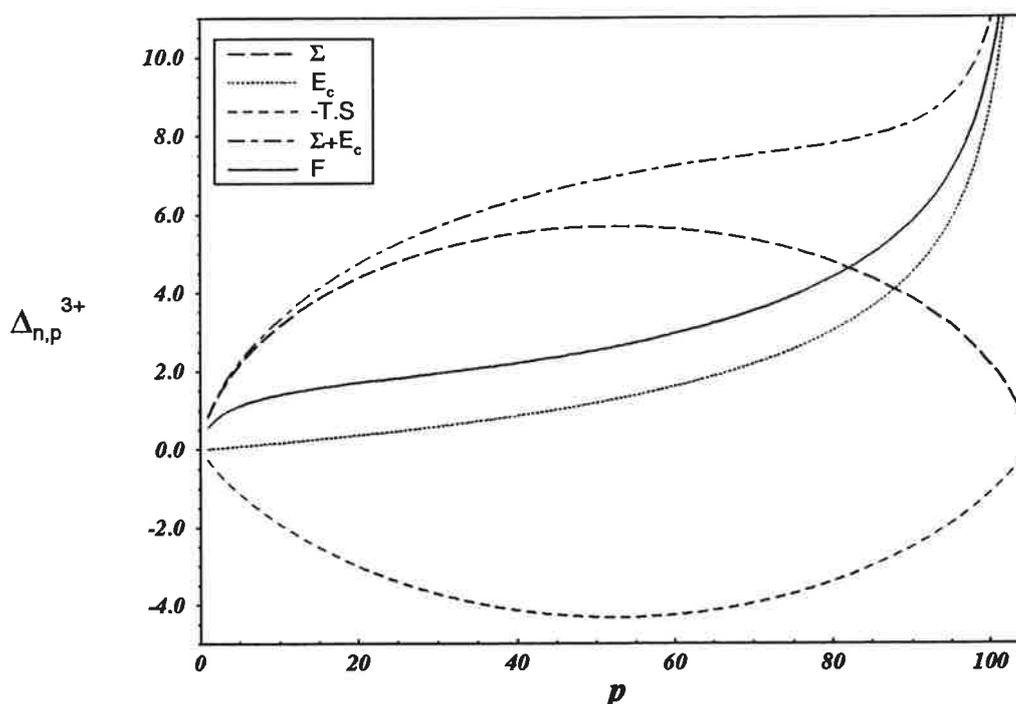


FIG. 4.20 – Calcul de l'énergie de réaction avec prise en compte de l'entropie dans le cas de l'évaporation d'agrégats de  $K_{105}^{3+}$  : différentes contributions  $\Sigma$ ,  $E_c$ ,  $E = -T \cdot S$

tant de deux atomes voisins plutôt que d'atomes *diamétralement* opposés. Cette manière de compter, surestime l'entropie de partition et ceci d'autant plus que la taille du parent est élevée. C'est cette dérive vers des fissions plus symétriques qu'indique la figure (4.21). Il faudrait pour mieux calculer l'entropie de partition, tenir compte du *voisinage* d'un atome ou d'un bloc d'atomes en fonction de leur mobilité. Ce type de calcul, de dynamique moléculaire, nécessite en outre la connaissance a priori de la structure de l'agrégat.

- Une autre raison possible du désaccord vient sans doute de l'extrême sensibilité du paramètre d'asymétrie calculé avec la température, alors qu'expérimentalement elle n'est estimée que grossièrement et peut varier un peu avec la taille de l'agrégat.
- Enfin, ce modèle ignore complètement les canaux de multifragmentation; la multifragmentation étant une dissociation en trois, quatre ou plus de fragments, associée à une variation plus importante de l'électrostatique, des surfaces et de l'entropie et particulièrement importante pour les tailles élevées. Ce mécanisme reste cependant peu probable dans le cas qui nous intéresse et n'est pas observé.

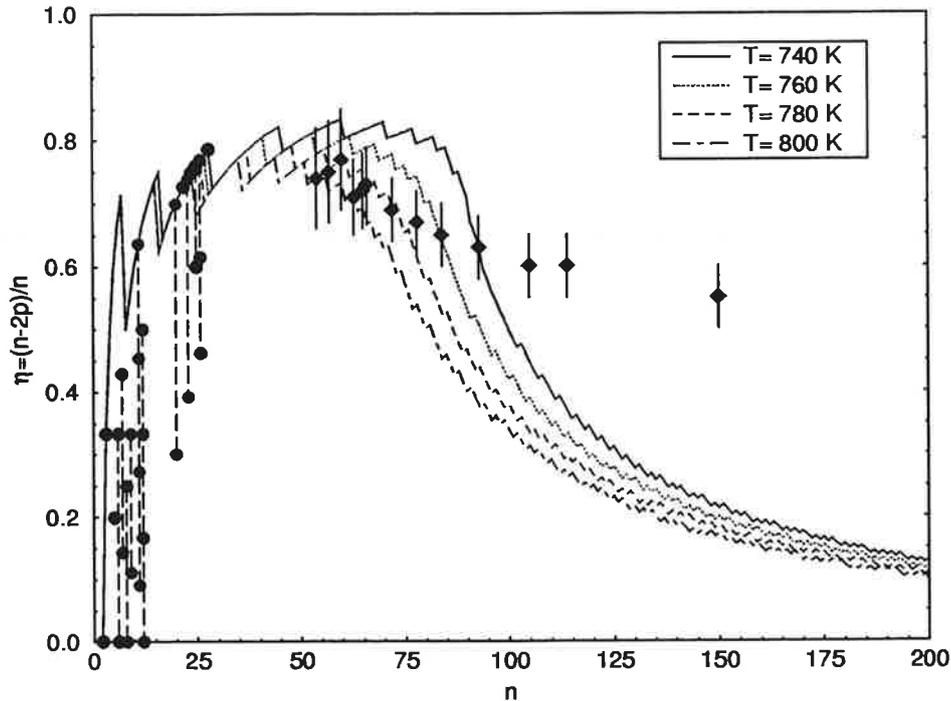


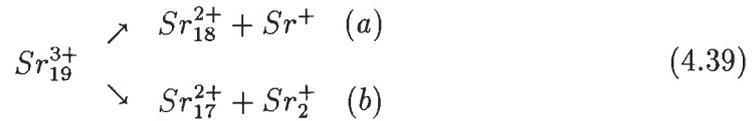
FIG. 4.21 – Paramètre d'asymétrie en fonction de la taille : prise en compte de l'entropie de partition (combinatoire)

Dans la gamme de taille considérée, on peut cependant être satisfait du modèle simple de l'entropie de partition qui tient compte de la nature discrète des atomes. La dégénérescence due aux différentes combinaisons possibles d'atomes, menant à la formation d'un fragment  $X_p$  est indépendante de charge et donne une contribution entropique  $S(n, p)$  à l'énergie libre d'un agrégat. Cette contribution est le terme principal d'entropie pour les gros agrégats et joue un rôle crucial dans leur fragmentation.

### 4.3.3 Fission d'agrégats $Sr_{19}^{3+}$ : états accessibles dans l'espace des phases

Dans le cas de l'étude expérimentale de la fission d'agrégats de strontium triplement chargés  $Sr_{19}^{3+}$ , nous avons clairement mis en évidence un effet de la température sur les rapports de branchement de canaux en compétition. En effet, alors que la dissociation unimoléculaire, c'est à dire pour une température de l'agrégat parent de l'ordre de 900 K, ne permet d'observer qu'un seul canal de fission,

la perte de monomères simplement chargés, la photodissociation induite montre l'apparition d'un second canal dominant, menant à la compétition :



D'abord en faveur du monomère, cette compétition tourne rapidement à l'avantage du dimère, lorsque la température du parent augmente. On rappelle que la température d'un agrégat en dissociation unimoléculaire,  $T_0$  correspondant à une énergie interne  $E_0^* = (3n - 6) \cdot k \cdot T_0$ , est donnée par la notion d'*ensemble en évaporation*. On a montré, au chapitre 2, que le rapport température (ou énergie interne) - énergie de dissociation ne dépendait que de la fenêtre de temps d'observation, c'est à dire indirectement, que de la configuration du dispositif expérimental. Pour nos conditions expérimentales, ce rapport calculé par le modèle statistique de Weisskopf (cf chapitre 2) mène à la relation :

$$0.036 \leq \frac{kT_0}{D_{n,1}^{3+}} \leq 0.055$$

où  $D_{n,1}^{3+}$  est l'énergie de dissociation relié à la relation (a) ci-dessus.

Ces énergies de dissociation ont été obtenues grâce à une autre série de mesures. Dans la gamme de taille considérée, nous avons trouvé :  $D_{n,1}^{3+} \sim 1.5 \cdot eV$  [22]. On peut donc considérer que la température du parent à son entrée dans la zone d'interaction est donnée par :

$$0.073 \leq kT_0 \cdot (eV) \leq 0.082$$

On pose pour la suite :  $T_0 = 900 K$ . La largeur de la distribution de température initiale est estimée à  $\pm 50 K$ .

A partir de cette température initiale, il est possible de *chauffer* les agrégats par absorption séquentielle de photons. La température atteinte dépend alors directement du nombre  $\mathcal{N}$  de photons absorbés et de leur énergie  $h\nu$  :

$$T = T_0 + \frac{\mathcal{N} \cdot h\nu}{(3n - 6) \cdot k} \quad (4.40)$$

L'observation des cascades d'évaporation, comme la série des  $Sr_x^{3+}$  de la figure (4.13), permet de déterminer pour un flux laser donné, le nombre effectif de photons absorbés pendant la durée du pulse laser.

Cependant le nombre de photons maximum absorbés pour le chauffage est limité par le temps de dissociation du parent qui doit être plus long que le temps d'absorption. En effet, la 1<sup>ère</sup> évaporation ne doit avoir lieu qu'après l'absorption du dernier photon. Une analyse quantitative montre que l'excès d'énergie pouvant être ainsi transmis au parent ne doit pas excéder 6,7 eV typiquement. Si on

prend en compte la température initiale du parent, cela correspond à une température  $T_{max} \leq 2500 \cdot K$ . La température minimale en photo-dissociation induite est contrainte par le fait que le temps de dissociation doit être plus court que le temps de séjour dans la zone d'analyse, pour que la fragmentation puisse être observée. On estime cette température à  $T_{min} \geq 1200 \cdot K$ . Il est donc possible d'étudier l'évolution avec la température des propriétés des agrégats de  $Sr_{19}^{3+}$ , pour des températures comprises entre 1200 K et 2500 K. Ce que nous avons fait pour l'évolution du rapport de branchement entre les deux canaux de fission en compétition, en faisant varier la puissance laser, pour chaque énergie de photons  $h\nu$ . On obtient :

$h\nu = 2.85 \text{ eV}$	T	1430 K	1620 K	1740 K	2120 K	2240 K
	$I_2/I_1$	0.64	1.25	1.66	2.22	2.36
$h\nu = 1.81 \text{ eV}$	T	1600 K	1760 K	1840 K	1875 K	2020 K
	$I_2/I_1$	0.97	1.13	1.18	1.42	1.70
$h\nu = 1.16 \text{ eV}$	T	1430 K	1695 K	1885 K	2050 K	
	$I_2/I_1$	0.66	1.09	1.60	1.77	

Pour la dissociation unimoléculaire, compte tenu du rapport signal sur bruit, on suppose :  $T = 900 \text{ K}$  et  $I_2/I_1 \leq 0.05$

Ces rapports de branchements tiennent compte des différences de collecte des fragments pour les deux canaux. L'évolution du rapport de branchement n'est due qu'à la variation de la température et ne peut pas se comprendre en termes énergétiques seulement. En effet si on suppose que les probabilités de dissociation peuvent se décrire à partir de lois statistiques de Boltzmann, il vient :

$$\ln \frac{I_2}{I_1} = -\frac{\Delta B}{kT} \quad (4.41)$$

où  $\Delta B$  est la différence entre les barrières de fission des deux canaux concernés :

$$\Delta B = B_{n,2}^{3+} - B_{n,1}^{3+} \quad (4.42)$$

L'absence du second canal de fission des spectres de dissociation unimoléculaire (dans la limite du rapport signal sur bruit) permet de majorer le rapport  $I_2/I_1$  et par conséquent de donner une limite inférieure à la différence d'énergie  $\Delta B$ , on obtient :

$$\Delta B \geq 0.16 \cdot eV \quad (4.43)$$

Pour les températures les plus hautes atteintes en photo-dissociation, ceci mènerait à un rapport de branchement :

$$\frac{I_2}{I_1} \leq 0.42 \quad (4.44)$$

Même pour  $kT \rightarrow \infty$ , les effets de températures dans un cadre purement énergétique ne pourraient guère qu'égaliser les deux canaux. Or nos résultats expérimentaux montrent clairement un renversement net des intensités.

Si on considère maintenant également les différences d'entropie du système le rapport des intensités s'écrit alors :

$$\ln \frac{I_2}{I_1} = -\frac{\Delta B}{kT} + \frac{\Delta S}{k} \tag{4.45}$$

La figure (4.22) reprend les résultats précédents, et trace les rapports de branchement entre les deux canaux en fonction de l'inverse de la température (en eV), dans une représentation semi-logarithmique.

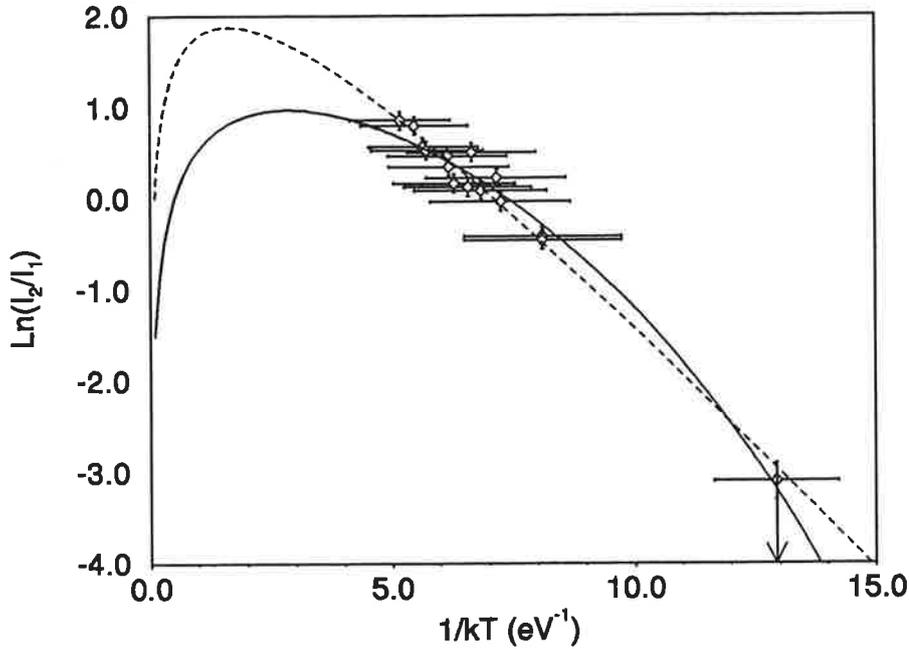


FIG. 4.22 - Evolution du rapport de branchement des canaux en compétition en fonction de la température

Un ajustement des points par regression linéaire permet d'estimer  $\Delta B$  et  $\Delta S$ . Il vient :

$$\Delta B = 0.50 \pm 0.05 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \Delta S = 3.54 \pm \pm 0.16 k \tag{4.46}$$

La différence d'entropie  $\Delta S$  entre les deux canaux :

$$\begin{aligned}
 & \nearrow S_{r_{18}^{2+}} + S_{r^+} \quad (a) \\
 S_{r_{19}^{3+}} & \\
 & \searrow S_{r_{17}^{2+}} + S_{r_2^+} \quad (b)
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

peut être estimée. On peut retenir deux contributions principales :

- (a) l'entropie de partition ou de configuration

(b) l'entropie de rotation et de vibration

En ce qui concerne, la première contribution, déjà évoquée au paragraphe précédent dans le cas de l'étude de la fission d'agrégats de potassium triplement chargés, on rappelle qu'elle est liée au fait qu'il n'y a pas potentiellement dans un agrégat de taille  $n$ , le même nombre de configurations  $(Sr_{18}^{2+}, Sr^+)$  que de configurations  $(Sr_{17}^{2+}, Sr_2^+)$ . Cette contribution à la différence d'entropie peut être estimée par une loi binomiale :

$$\Delta S^c = k \cdot \ln \frac{n!}{p_2! (n - p_2)!} - k \cdot \ln \frac{n!}{p_1! (n - p_1)!} = k \cdot \ln \frac{p_1! (n - p_1)!}{p_2! (n - p_2)!} \quad (4.48)$$

où  $p_i$  est la taille du fragment léger du  $i$ -ème canal.

Dans le cas de la compétition entre le monomère et le dimère dans la fission de  $Sr_{19}^{3+}$ , on a simplement :

$$\Delta S^c = k \cdot \ln \frac{18!}{2! \cdot 17!} = k \ln \frac{17}{2} = 2.14 \cdot k \quad (4.49)$$

On a également montré au paragraphe précédent que l'on surestime de cette manière l'entropie de partition et ce d'autant plus que la taille de l'agrégat parent est importante. On comprend donc que l'entropie de partition n'est pas la seule contribution à la variation d'entropie.

En effet puisque l'entropie est liée au nombre de complexions microscopiques représentant le même état macroscopique, il faut prendre en considération les différents états accessibles aux fragments dans l'espace des phases. A l'état macroscopique d'éjection d'un monomère, correspondent tous les états microscopiques de translations dans lesquels peut se trouver ce monomère, ainsi que tous les états d'excitations électroniques accessibles. Dans le cas de  $Sr_2^+$ , en plus des états de translations et d'excitations électroniques, analogues à ceux du monomère, on doit également compter tous les états de rotation et de vibration spécifiques au dimère. On tient un décompte analogue pour les fragments complémentaires  $Sr_{18}^{2+}$  et  $Sr_{17}^{2+}$ .

L'annexe C présente une méthode pour estimer le nombre d'états accessibles dans l'espace des phases par un agrégat de taille  $n$ , à la température  $T$ , et par conséquent calculer cette contribution à l'entropie. En résumé, dans l'approximation des hautes températures, la variation d'entropie de translation-vibration-rotation entre un fragment de taille  $i$  et un fragment de taille  $j$ , s'écrit :

$$\begin{aligned} S(i) - S(j) &= \Delta S^{trans.} + \Delta S^{vib.} + \Delta S^{rot.} \\ &= k \left[ \frac{3}{2} \ln \frac{i}{j} + 3(i - j) \ln \frac{T}{\theta_D} + \frac{5}{2} \ln \frac{i}{j} \right] \end{aligned} \quad (4.50)$$

soit

$$S(i) - S(j) = 4k \ln \frac{i}{j} + 3(i - j) k \ln \frac{T}{\theta_D} \quad (4.51)$$

où  $\theta_D$  est la température associée à la fréquence de vibration moyenne des atomes dans l'agrégat.

Le cas particulier de la différence entre le dimère et le monomère conduit à :

$$S(2) - S(1) = k \cdot \left[ \frac{3}{2} \ln 2 + \ln \frac{T}{\theta_v} + \ln \frac{T}{2\theta_r} \right] \quad (4.52)$$

où  $\theta_v$  et  $\theta_r$  sont les températures caractéristiques respectivement de vibration et de rotation du dimère ionisé, dans son état fondamental. On note :

$$k\theta_v = \hbar\omega_0 \quad \text{et} \quad k\theta_r = hc \cdot \mathcal{B} \quad (4.53)$$

avec  $\mathcal{B}$  constante de rotation et  $\omega_0$  fréquence de vibration.

Donc la différence d'entropie entre les deux canaux de fission du  $Sr_{19}^{3+}$  est donné par :  $\Delta S = S(2) - S(1) + S(17) - S(18)$ , soit :

$$\Delta S = \Delta S^c + k \cdot \left[ \frac{3}{2} \ln 2 + 4 \ln \frac{17}{18} - \ln 2 \right] + k \ln \frac{\theta_D^3}{\theta_v \theta_r T} \quad (4.54)$$

Ce qui permet d'avoir finalement la dépendance en température du rapport de branchement :

$$\ln \frac{I_2}{I_1} = -\frac{\Delta B}{kT} + \ln \frac{k\theta_D}{kT} + A \quad (4.55)$$

où  $A$  est une constante sans dimension, fonction des grandeurs spectroscopiques et contenant également l'entropie de partition :

$$A = \frac{\Delta S^c}{k} + \left[ \frac{\ln 2}{2} + 4 \ln \frac{17}{18} \right] + \ln \frac{\theta_D^2}{\theta_v \theta_r} \quad (4.56)$$

La relation (4.55) a été obtenue, en utilisant pour le calcul des probabilités d'évaporation une loi statistique boltzmannienne. Une analyse plus raffinée doit prendre en compte les effets de taille finie. A partir du modèle statistique de Kassel [23] (cf. chapitre 2), prenons en compte ces effets, les calculs de taux de dissociation de monomère et de dimère mènent à une expression légèrement différente :

$$\ln \frac{I_2}{I_1} = A + \ln \frac{k\theta_D}{kT} + \ln \left[ \frac{\left( 1 - \frac{B_{n,1}^{3+} + \Delta B}{(3n-6)kT} \right)^{3n-7}}{\left( 1 - \frac{B_{n,1}^{3+}}{(3n-6)kT} \right)^{3n-7}} \right] \quad (4.57)$$

Dans les équations (4.55) et (4.57), la température  $\theta_D$  peut être approchée par la température de Debye du solide massif :  $\theta_D = 143 \text{ K}$  [21] De plus, dans la gamme de température considérée, c'est à dire près de la taille critique, nous savons que la hauteur *intérieure* de la barrière de potentiel, i.e. la barrière de fission a une valeur très proche de celle de l'énergie de dissociation. Dans l'expression (4.57),

on prendra donc  $B_{n,1}^{3+} = D_{n,1}^{3+} \sim 1.5 \cdot eV$ .

L'ajustement des données expérimentales avec les relations (4.55) et (4.57), où les paramètres d'ajustement laissés libres sont  $A$  et  $\Delta B$ , donne les meilleurs résultats pour

$$\begin{cases} A = 6.8 \pm 0.2 \\ \Delta B = 0.60 \pm 0.05 \cdot eV \end{cases} \text{ avec l'expression (4.55)}$$

$$\begin{cases} A = 5.3 \pm 0.2 \\ \Delta B = 0.30 \pm 0.05 \cdot eV \end{cases} \text{ avec l'expression (4.57)}$$

La figure (4.22) montre ces deux ajustements. Un meilleur accord est obtenu lorsque les effets de taille finie sont pris en compte (courbe en trait plein). De plus, dans ce cas la valeur obtenue  $\Delta B$ , semble beaucoup plus raisonnable compte tenu de la valeur absolue des hauteurs.

Quant à la constante  $A$ , il n'y a pas de valeurs expérimentales disponibles dans la littérature pour les constantes  $\theta_v$  et  $\theta_r$  pour  $Sr_2^+$  dans son état fondamental; on peut cependant en faire une estimation soit à partir des constantes moléculaires de l'état excité  $A\Sigma_u^+$  du dimère neutre de strontium [24], soit à partir de calculs récents d'interaction-configuration [25]. On obtient:  $A = 9.6$ , si on tient compte également de la dégénérescence des états électroniques pour  $Sr^+$  et  $Sr_2^+$ , et de la contribution de l'entropie de partition. On note que la constante  $A$  ainsi calculée est supérieure à ce que donne l'ajustement des points expérimentaux. Cet écart peut très bien s'expliquer par une surestimation de l'entropie de partition (problème déjà évoqué au paragraphe précédent) et par une mauvaise détermination des grandeurs spectroscopiques du dimère. On ne tient pas non plus compte de la dégénérescence des états électroniques des gros fragments.

On note de plus que cet écart est du même ordre de grandeur que ce que l'on obtient lorsque l'on compare les pressions de vapeur du solide massif avec les valeurs calculées dans le cadre des modèles de thermodynamique classique et semble donc inhérent à ce type de méthode.

Cependant on peut émettre des réserves pour les températures les plus élevées, au delà des températures de fusion et d'ébullition du solide massif. Bien que cependant, on ne remarque aucun changement net et discontinu de comportement, caractéristique de ce que pourrait être pour ces objets, une transition de phase [26].

Si l'on suppose que l'on a affaire à des agrégats en phase liquide, la détermination des températures des agrégats est modifiée. On rappelle (cf. chapitre 2), que la température d'un agrégat est reliée à son énergie interne par la relation :

$$\frac{\partial E^*}{\partial T} = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T} = C_v \quad (4.58)$$

Cette relation est indépendante du modèle utilisé pour la détermination des capacités calorifiques. On a considéré jusqu'à maintenant que  $C_v$  était donnée par la loi de Dulong et Petit, c'est à dire que  $C_v = k_B$  par degré de liberté. Dans le cas de liquides, la capacité calorifique molaire à volume constant s'écrit [27]:

$$C_v = \frac{3}{2}R + 2\pi \frac{N^2}{V} \int r^2 \frac{dg(r)}{dT} \epsilon(r) dr \quad (4.59)$$

Le second terme est lié à la distribution radiale des atomes dans le liquide et à l'interaction entre atomes. Les données expérimentales concernant le strontium massif [28] montrent que ce terme est négligeable devant le premier. On peut donc considérer que pour les agrégats liquides, la capacité calorifique est  $C_v = \frac{3}{2}k_B$  par mode. De sorte que les températures déterminées sont à diviser par un facteur 3/2 (la détermination des énergies internes n'est en rien modifiée). La figure (4.23) représente les points obtenus.

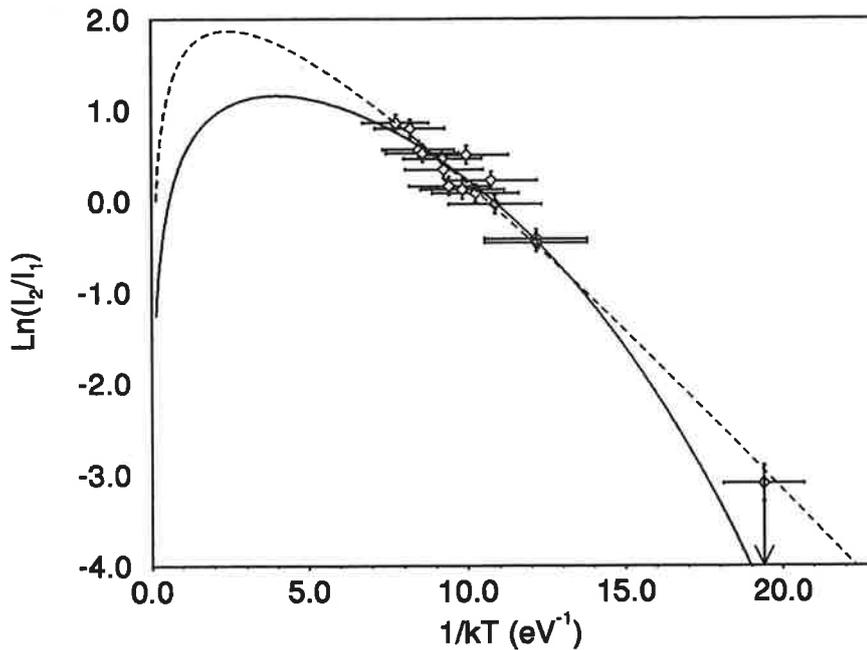


FIG. 4.23 – Evolution du rapport de branchement des canaux en compétition en fonction de la température (on suppose les agrégats liquides)

L'ajustement des données expérimentales avec les relations (4.55) et (4.57), où les paramètres d'ajustement laissés libres sont  $A$  et  $\Delta B$ , donne les meilleurs résultats pour

$$\begin{cases} A = 6.5 \pm 0.2 \\ \Delta B = 0.41 \pm 0.05 \cdot eV \end{cases} \text{ avec l'expression (4.55)}$$

$$\begin{cases} A = 4,3 \pm 0,2 \\ \Delta B = 0,15 \pm 0,05 \cdot eV \end{cases} \text{ avec l'expression (4.57)}$$

L'ajustement des données ne permet pas de conclure. Cependant, la gamme de températures obtenues [600 K, 1500 K] permet de *rester* dans la même phase thermodynamiques (agrégats liquides).

La prise en compte des effets thermodynamiques permet d'obtenir une différence des hauteurs de barrière affranchie des termes liés à l'entropie (valeur obtenue par l'ajustement des rapports de branchement). De plus, on a montré que l'énergie cinétique libérée, c'est à dire la hauteur de la barrière de fusion, est peu dépendante de la température. De même la hauteur de la barrière de fission, qui est reliée à l'énergie de dissociation pour les tailles autour de la taille critique, varie peu avec la température. Cela permet de tracer sur la figure (4.24), l'énergétique des mécanismes de fragmentation des agrégats de  $Sr_{17}^{3+}$ , à 0 K (cf. chapitre 2).

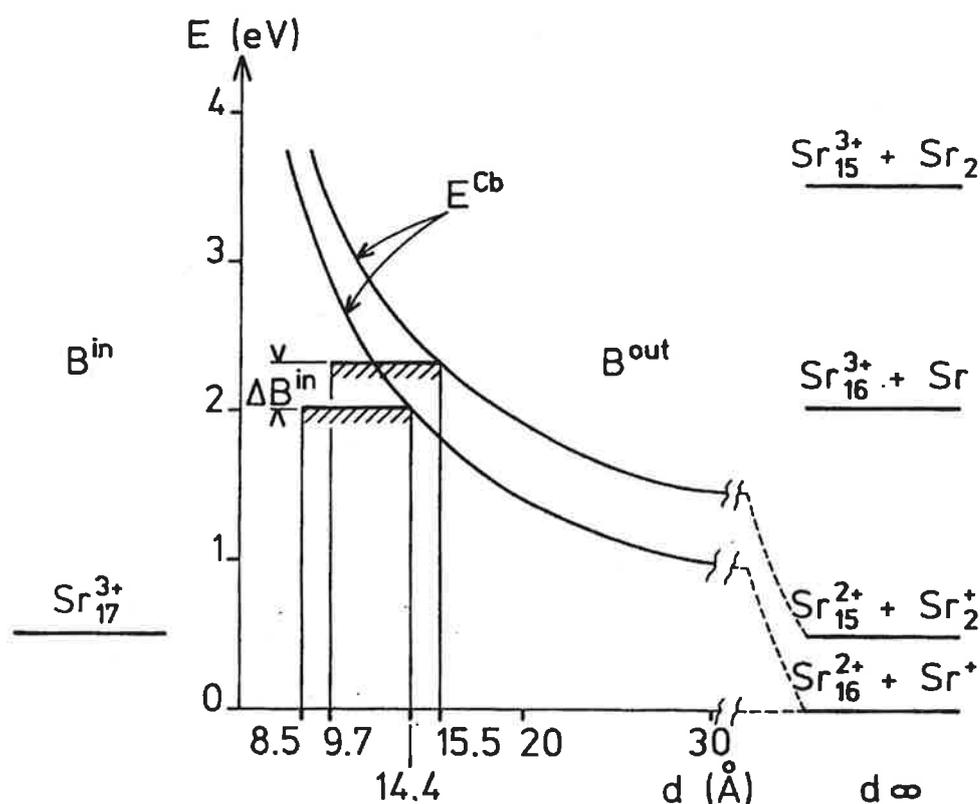
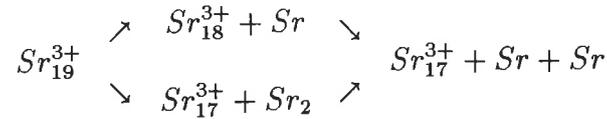


FIG. 4.24 – Energétique de fragmentation des agrégats de  $Sr_{17}^{3+}$  à 0 K

En ce qui concerne l'évaporation, nous n'avons pas observé d'apparition de second canal lorsque la température du parent augmente. L'énergie de dissociation  $D_{19,2}^{3+}$  associée à l'évaporation du dimère :



est donnée par le bilan d'énergie :



$$D_{19,2}^{3+} + D_{2,1} = D_{19,1}^{3+} + D_{18,1}^{3+}$$

soit

$$\Delta E = D_{19,2}^{3+} - D_{19,1}^{3+} = D_{18,1}^{3+} - D_{2,1} \quad (4.61)$$

Or l'énergie de dissociation du dimère neutre est très faible,  $D_{2,1} = 0.16 \cdot eV$  [29], de sorte que la différence d'énergie  $\Delta E$ , entre les deux canaux d'évaporation est bien plus grande que la différence de barrière de fission entre les deux canaux de fission. Bien que le terme d'entropie favorise le dimère dans les deux cas, le *handicap* imposé par l'énergétique, dans le cas de l'évaporation est trop important. Ceci explique l'absence du canal (4.60) dans nos expériences, même aux plus hautes températures atteintes.

On a montré, notamment dans le cas des agrégats de strontium, le rôle primordial joué par la thermodynamique dans la fragmentation des agrégats qui est donc gouvernée de manière conjointe par l'énergie et l'entropie. La fragmentation ne peut pas être considérée comme la signature directe de l'énergétique du système, il faut également prendre en compte le terme entropique, et *faire la part des choses*.

C'est ce que l'on se propose d'illustrer dans le chapitre suivant, au travers de la détermination des énergies de dissociation des petits agrégats de sélénium.

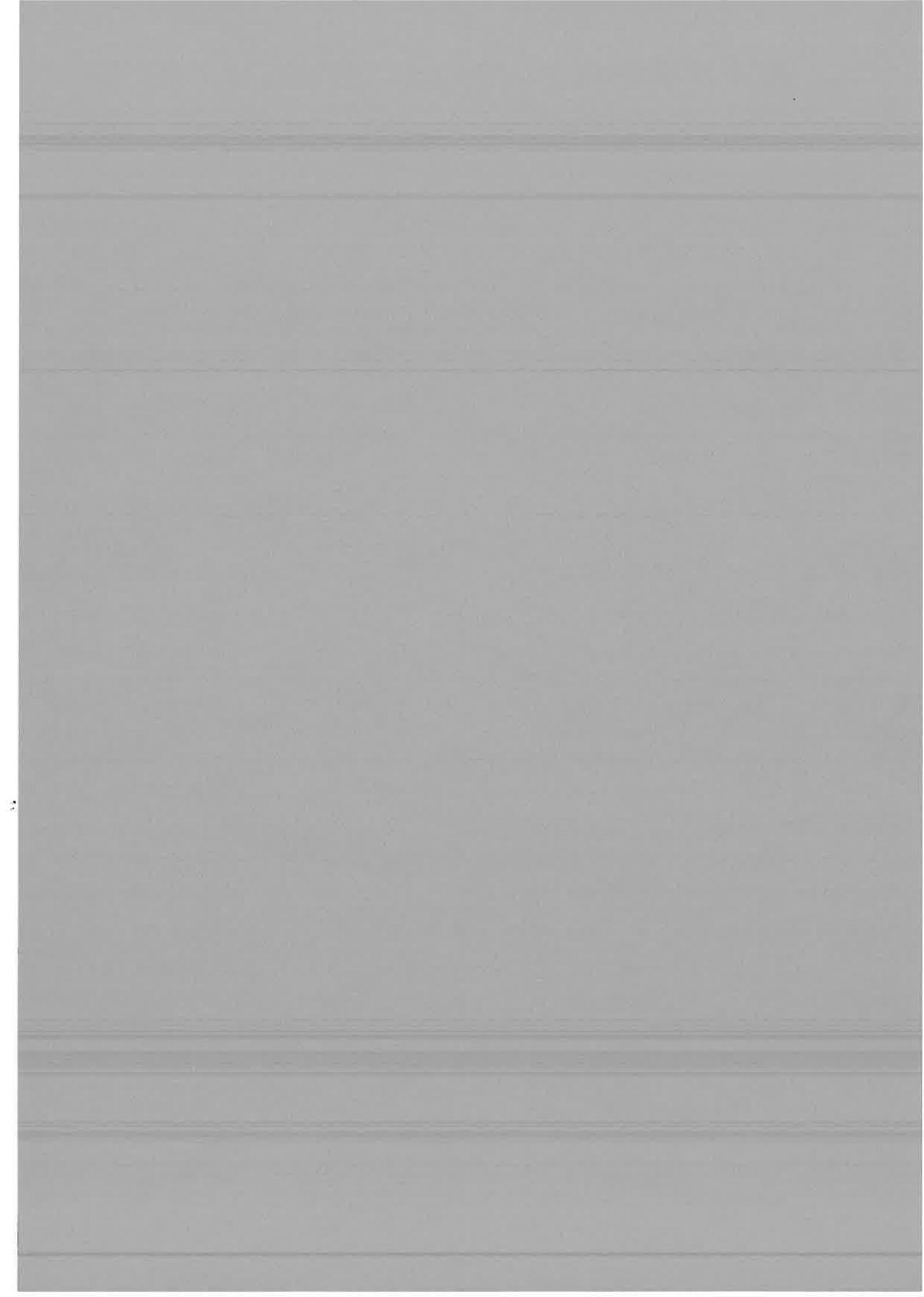
## Références du chapitre 4

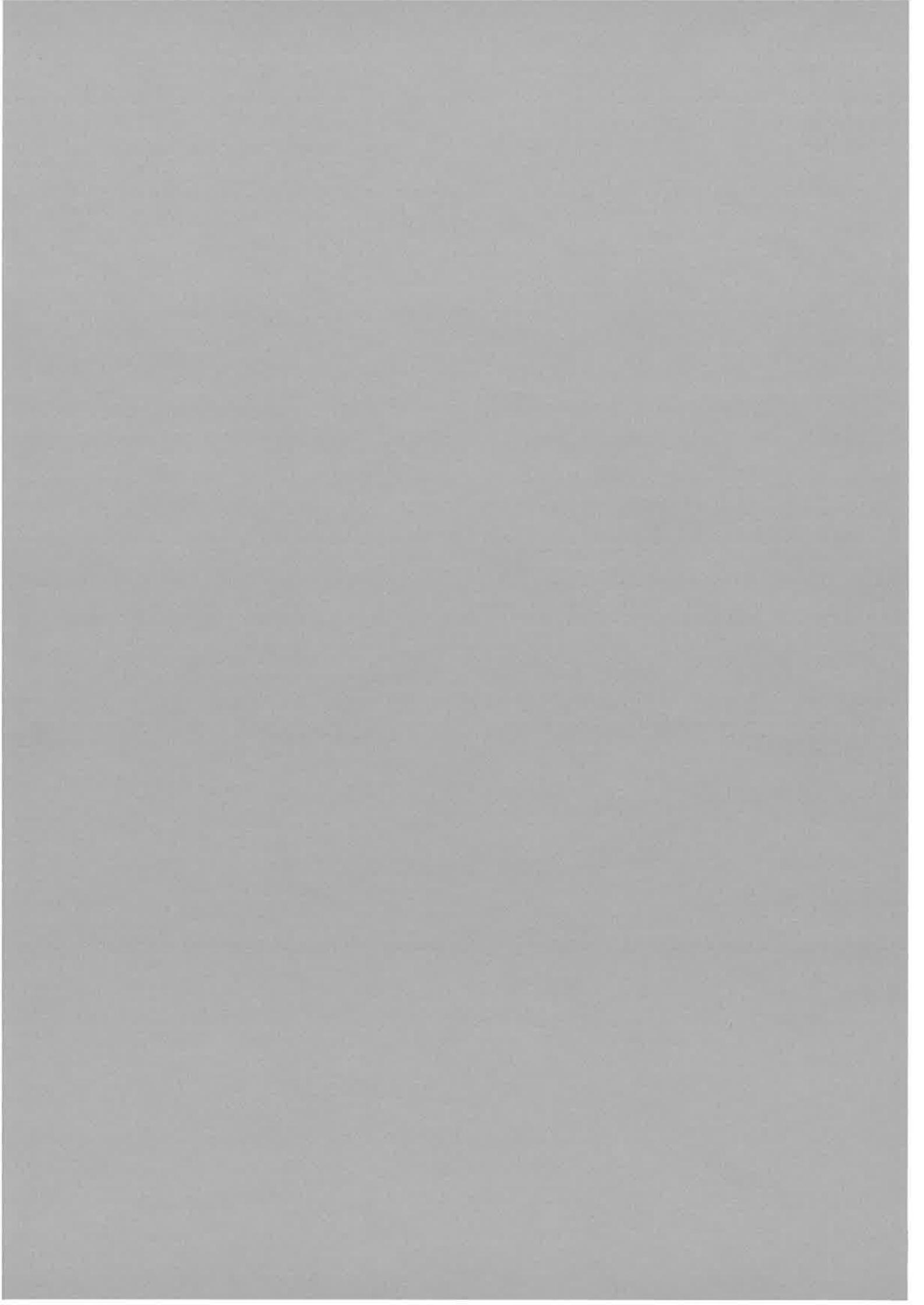
- [1] Excitations électroniques dans les agrégats d'alcalins, Stabilité vis à vis de cette interaction.  
F. Carlier, Thèse, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay (1991)
- [2] Dynamics of unimolecular dissociation of sodium cluster ions  
C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and J. Weiner  
J. Chem. Phys. **90**, 1492 (1989)
- [3] Cohesive energies of  $K_n^+$   $5 < n < 200$  from photoevaporation experiments  
C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos and J. Leygnier  
J. Chem. Phys. **93**, 7449 (1990)
- [4] Dissociation pathways and binding energies of lithium clusters from evaporation experiments  
C. Bréchignac, H. Bush, Ph. Cahuzac and J. Leygnier  
J. Chem. Phys. **101**, 6992 (1994)
- [5] On the manifestation of electronic structure effects in metal clusters  
M. Kappes, M. Schär, P. Radi and E. Schumacher  
J. Chem. Phys. **84**, 1863 (1986)
- [6] Photo-ionisation and shell structure of potassium clusters  
W.A. Saunders, K. Clemenger, W.A. de Heer and W.D. Knight, Phys. Rev. B, **32**, 1366 (1985)
- [7] H. Haberland, H. Kornmeier, H. Langosch, M. Oschwald and G. Tarner,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86**, 2525 (1990)
- [8] Probing the transition from Van Der Waals to metallic Mercury clusters,  
C. Bréchignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, J.P. Wolf and L. Wöste, Phys. Rev. Lett. **60**, 275 (1988)
- [9] Asymmetric fission of  $Na_n^{++}$  around the critical size of stability  
C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and M. de Frutos  
Phys. Rev. Lett. **64**, 2893 (1990)

- [10] Fission of highly charged alkali metal clusters  
N. Näher, S. Frank, N. Malinowski, V. Zimmermann and T.P. Martin  
Z. Phys. D. **31**, 191 (1994)
- [11] Dynamics and energy release in fission of small doubly charged clusters  
C. Bréchignac, Ph. Cahuzac F. Carlier, M. de Frutos, R.N. Barnett and U. Landman  
Phys. Rev. Lett. **72**, 1636 (1994)
- [12] Unimolecular coulombic fission in doubly charged alkali-metal clusters  
C. Bréchignac, Ph. Cahuzac F. Carlier, J. Leygnier and A. Sarfati  
Phys. Rev. B. **44** (20), 11386 (1991)
- [13] Fission of multiply charged alkaline earth metal clusters  
M. Heinebrodt, S. Frank, N. Malinowski, F. Tast, I.M.L. Billas and T.P. Martin  
Z. Phys. D. **40**, 334 (1997)
- [14] Thermodynamic effects on the fission of triply charged strontium clusters  
C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, N. Kébaïli and J. Leygnier  
submitted for publication
- [15] Shell correction study of fission of doubly charged silver clusters  
H. Koizumi, S. Sugano and Yasushi Ishii  
Z. Phys. D. **28**, 223-234 (1993)
- [16] Structure of the nucleus  
M.A. Preston and R. Bhaduri  
Addison-Wesley, Reading, MA (1975)
- [17] Patterns and barriers for fission of charged small metal clusters  
R.N. Barnett, U. Landman and G. Rajagopal  
Phys. Rev. Lett. **67**, 3058 (1991)  
*voir également commentaires : P. Jena, S.N. Khanna and C. Yannouleas  
et réponse : R.N. Barnett and U. Landman  
ibid* **69**, 1471-1472 (1992)
- [18] Fragmentation Phase Transitions in Atomic Clusters (III) : Coulomb explosion of metal clusters  
O. Shapiro, P.J. Kuntz, K. Möhring, P.A. Hervieux, D.H.E. Gross and M.E. Madjet  
Z. Phys. D., **41** 219-227 (1997)
- [19] Selfconsistent semiclassical description of average nuclear properties  
A link between microscopic and macroscopic models,

- M. Brack, C. Guet and H.B. Hakansson,  
Physics Reports, **123** (5) 276-364 (1985)
- [20] Experimental evidence for the entropy effect in coulombic cluster fission,  
V. Akulin, C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, M. de Frutos, N. Kébaïli and A.  
Sarfati  
Phys. Rev. Lett. **77** 251-254 (1996)
- [21] Solid State Physics  
N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, (Holt, Rinehart, and Winston) Interna-  
tional Editions Hong Kong, (1988)
- [22] Dissociation pathways and binding energies of strontium clusters from eva-  
poration experiments  
C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, N. Kébaïli and J. Leygnier  
à paraître
- [23] L.S. Kassel, J. Phys. Chem, **32** 225 (1928)
- [24] Laser induced bound-bound and bound-continuum emission of the  $Sr_2$   
 $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  system  
G. Gerber, R. Möller and H. Schneider  
J. Chem. Phys. **81** 1538 (1984)
- [25] Theoretical study of the electronic structure of the  $Sr_2$  molecule  
N. Boutasseta, A.R. Allouche and M. Aubert-Frécon  
Phys. Rev. A **53** 3845 (1996)
- [26] Experimental Determination of the melting point and heat capacity for a  
free cluster of 139 sodium atoms  
M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorff and H. Haberland  
Phys. Rev. Lett., **79** 99-102 (1997)
- [27] Physique Statistique  
L. Couture et R. Zitoun, Ellipse, Paris (1992)
- [28] Thermochemical properties of inorganic substances  
O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann. Springer-Verlag (1991)
- [29] Strontium clusters and ionization of the  $Sr_2$  dimer  
Ph. Dugourd, J. Chevalyere, C. Bordas and M. Broyer,  
Chem. Phys. Lett, **193**, 539 (1992)







## Chapitre 5

# Evaporation unimoléculaire d'agrégats de sélénium simplement chargés

*"L'amour pour la terre donne de plus mauvais résultats que l'amour pour la lune"  
Jyrki Pellinen, Il vaut mieux comme ça*

Les propriétés physiques du sélénium sont d'un grand intérêt, de par sa position unique au sein de la colonne (VIB) de la table périodique des éléments, entre les solides moléculaires ( $O_2$ ,  $S_8$ ) et les solides covalents (Te) ou métalliques (Po). Cette particularité se manifeste d'ailleurs par la grande variété de formes allotropiques sous lesquelles il se présente. Dans sa phase solide, le sélénium possède six formes allotropiques différentes: "amorphe rouge", "amorphe gris", vitreux,  $\alpha$ -monoclinique,  $\beta$ -monoclinique et trigonale. La forme trigonale est cependant la plus courante et correspond à la phase la plus stable.

Le sélénium trigonal est connu comme étant un semi-conducteur à fort gap (1.80 eV) [1]. Cependant, on ne peut pas accroître sa conductivité par ajout d'impuretés, comme c'est souvent le cas pour les semi-conducteurs, mais uniquement par création de défauts dans la structure cristalline [2]. Ses propriétés électroniques semblent donc dépendre fortement de sa structure géométrique. En raison de l'importance des effets géométriques dans les agrégats et des évolutions attendues avec la taille, l'étude des agrégats de sélénium est particulièrement intéressante [3, 4].

Malgré la grande diversité des propriétés des éléments le long de la colonne (VIB), il est possible de comparer le soufre, le sélénium et le tellure qui est également sous sa forme la plus courante semi-conducteur. Ces éléments à couche  $p$  partiellement occupée ( $np^4$ ), ont la particularité commune de former des molécules complexes se présentant sous forme de chaînes ou d'anneaux de tailles et de formes différentes.

La figure (5.1) présentent les formes de ces molécules complexes stables, calculées par Oligschleger et al [5] dans le cas du sélénium.

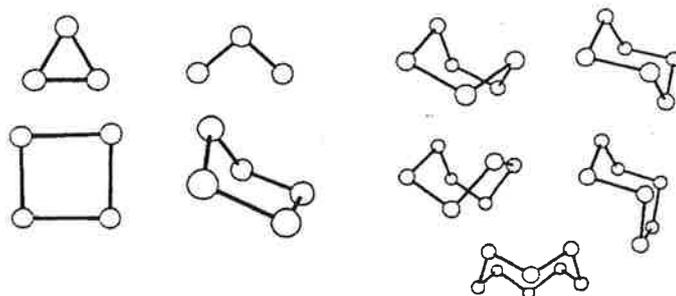


FIG. 5.1 – Molécules complexes stables de  $Se_p$  ( $p = 3..8$ )

T.P. Martin a montré [6] l'existence dans les agrégats de soufre de chaînes  $S_8$ , tout comme dans le solide massif. En phase solide, le sélénium et le tellure ont une structure trigonale consistant en chaînes spiralées. Dans le cas du sélénium, les chaînes spiralées n'ont que peu d'interaction entre elles. L'énergie de liaison entre deux atomes d'une même chaîne est de 0.94 eV, alors que la liaison entre deux chaînes voisine a une énergie inférieure à 0.08 eV. Pour le tellure, les chaînes sont plus liées entre elles [7, 8, 9]. Cette différence structurale est sans doute à l'origine des différences notables dans les propriétés des liquides et des phases vapeurs de ces deux éléments :

- le sélénium liquide (consistant en chaînes de 8 atomes) reste semi-conducteur alors que le tellure liquide est métallique.
- le sélénium sous sa phase vapeur comporte un mélange de molécules  $Se_5$ ,  $Se_6$  et  $Se_7$ , tandis que le tellure évapore principalement du  $Te_2$  et un peu de  $Te_5$ .

Une étude systématique de la dissociation unimoléculaire d'agrégats de tellure produits par une source à condensation gazeuse et ionisés par un laser excimere a été récemment menée au sein du groupe [10]. Elle révèle pour ces systèmes contenant jusqu'à 40 atomes, une évaporation spécifique qui diffère du comportement du tellure massif, notamment par l'existence de différents canaux de dissociation en compétition. En effet les agrégats de tellure se fragmentent par perte de molécules de  $Te_5$ ,  $Te_6$  et  $Te_7$  à l'image du sélénium solide (dans des proportions comparables du reste). Une méthode originale [11] basée sur la mesure des rapports de branchement entre les différentes voies de dissociation ainsi que sur l'analyse des différents cycles énergétiques, permet de remonter aux énergies de dissociation, sur une large gamme de taille et pour la perte de différents fragments (même pour les canaux non observés).

Cette étude a été prolongée dans le cadre de cette thèse aux petits agrégats de sélénium ionisés  $Se_n^+$  ( $n \leq 30$ ), et ceci avec un double objectif :

- compléter l'étude sur les éléments de la colonne (VIB), afin de comprendre les différences de propriétés structurales et électroniques, notamment entre le tellure et le sélénium.
- prendre en compte les termes entropiques mis en évidence dans l'étude de la fission d'agrégats métalliques au chapitre précédent, dans la détermination des énergies de dissociation.

Pour ce dernier point, le sélénium est un excellent candidat. En effet de part leur présence dans la phase vapeur, les molécules  $Se_p$  ( $p = 1 \dots 8$ ) ont été beaucoup étudiées. On dispose à leur sujet de nombreuses informations et notamment leurs enthalpies de formation, leurs entropies standards ainsi que leurs capacités calorifiques sont connues et bien référencées. Autant de données thermodynamiques qui vont nous permettre de confronter nos calculs et nos prédictions en ce qui concerne les effets entropiques aux valeurs expérimentales. De nombreux auteurs [12, 13] ont également mesuré les potentiels d'ionisation, ce qui nous sera fort utile pour prolonger la détermination des énergies de dissociation à une plus large gamme.

Le but de ce chapitre est de présenter les résultats provenant de l'étude expérimentale de l'évaporation unimoléculaire effectuée sur les agrégats de sélénium simplement chargés. Après une présentation des canaux et des taux de dissociation obtenus, nous décrirons la méthode utilisée pour en extraire les énergies de dissociation. Nous discuterons de ses critères de cohérence ainsi que de ses limites. Nous mettrons ensuite en évidence les effets de l'entropie sur l'évaporation et montrerons comment la méthode décrite précédemment peut être étendue par la prise en compte des termes entropiques.

## 5.1 Résultats expérimentaux

Ce paragraphe présente les résultats expérimentaux provenant des expériences de dissociation unimoléculaire effectuées sur des agrégats de sélénium simplement chargés.

### 5.1.1 Spectres de fragmentation

Le dispositif expérimental utilisé est le montage *Frein ou Ion-Stopping* décrit au chapitre 2. Ce dispositif permet l'étude de la dissociation unimoléculaire induite par l'excès d'énergie fournie lors de l'ionisation des agrégats.

Le laser d'ionisation utilisé est un laser à excimère ArF ( $h\nu = 6.42 \text{ eV}$ ) permettant à partir de la distribution initiale de neutres d'obtenir le spectre de masse de la figure (5.2)

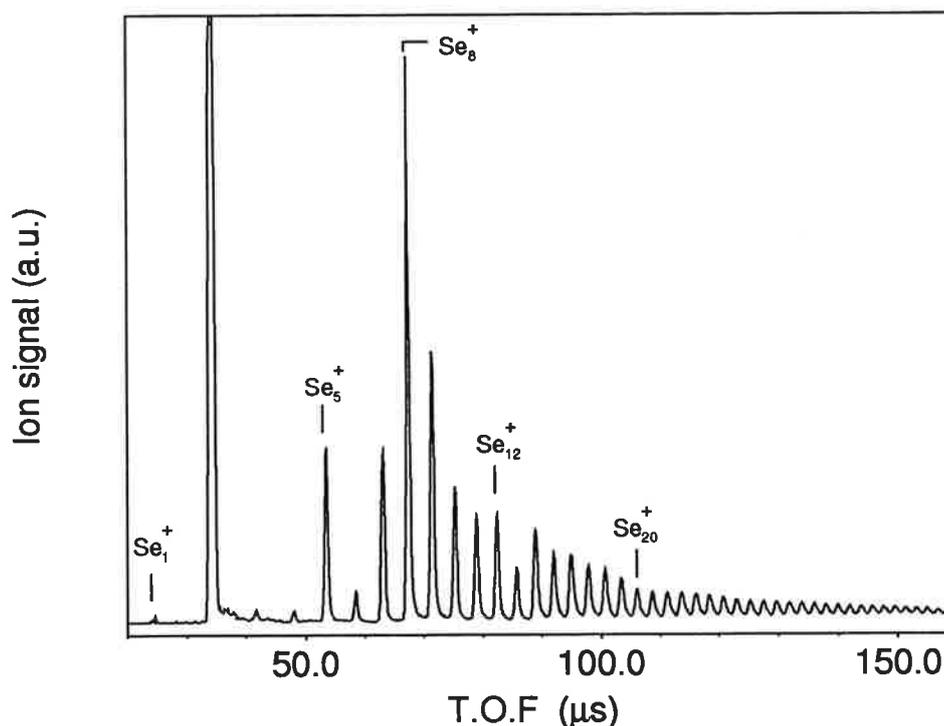
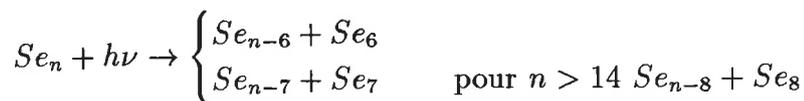
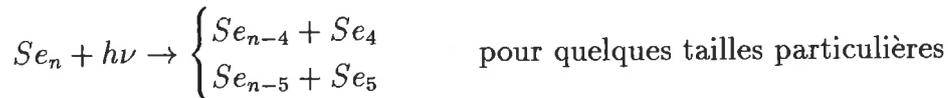
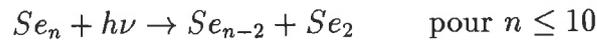


FIG. 5.2 – Spectre de masse d'agrégats de sélénium ionisés avec un laser excimère ArF (6.42eV). Le pic du dimère est très intense : car 6.42eV correspond à une énergie d'ionisation à deux étapes des dimères, particulièrement efficace.

On rappelle que le paquet d'agrégats parents sélectionné est freiné juste avant de pénétrer à l'intérieur d'un temps de vol. On sépare ainsi en masse des agrégats parents n'ayant subi aucune évaporation, des agrégats fragments plus légers ayant évaporé un groupe d'atomes neutre, depuis l'ionisation sur une fenêtre de temps de quelques micro-secondes. On détermine ainsi les canaux et les taux

d'évaporation.

Les expériences effectuées sur des agrégats  $Se_n^+$  dont la taille est comprise entre 7 et 30 atomes mettent en évidence la compétition entre plusieurs canaux de fragmentation associée à des pertes de 2, 4, 5, 6, 7 et 8 atomes correspondant à l'évaporation de molécules complexes stables ( $Se_2$ ,  $Se_4$ ,  $Se_5$ ,  $Se_6$ ,  $Se_7$  et  $Se_8$ ).



La figure (5.3) présente les spectres d'évaporation unimoléculaire des agrégats de sélénium  $Se_n^+$  pour différentes tailles.

Pour les agrégats de petites tailles contenant jusqu'à une dizaine d'atomes, le canal dominant est l'évaporation par perte de dimère. Les agrégats de tailles plus élevées présentent plusieurs canaux en compétition et évaporent principalement des molécules complexes  $Se_6$ ,  $Se_7$  et  $Se_8$ . Il existe quelques tailles intermédiaires possédant des évaporations singulières du fait de stabilité particulière des fragments.

La composition de la vapeur de sélénium (6% de  $Se_2$ , 33 % de  $Se_5$ , 40 %  $Se_6$  et 21 %  $Se_7$ ) laisse supposer que l'évaporation du solide massif procède principalement par perte de  $Se_5$ ,  $Se_6$  et  $Se_7$  dans des proportions voisines. On peut déjà remarquer la différence entre le solide massif et les agrégats de taille compris entre 7 et 30, avec notamment l'apparition du canal  $Se_8$ .

### 5.1.2 Mesure des taux de dissociation

Afin d'extraire des informations plus quantitatives de ces expériences, on mesure les taux de dissociation des agrégats, à partir des intensités des pics dans les spectres de fragmentation, pour les différents canaux en compétition d'un agrégat parent  $Se_n^+$ . On appelle taux partiel de dissociation unimoléculaire associé à la perte de  $Se_i$  et on note  $F_{n,i}$ , le rapport

$$F_{n,i} = \frac{I_{n-i}}{\sum_k I_{n-k}} \quad (5.1)$$

où  $I_{n-k}$  représente l'intensité du pic associé au fragment  $Se_{n-k}^+$ .



Ces taux relatifs permettent de comparer deux canaux en compétition. Il est intéressant également de remonter au taux global qui est une mesure de la probabilité d'évaporation pour un parent donné, tous canaux confondus. On note dans ce cas

$$F_n = \frac{\sum I_{n-k}}{I_n + \sum I_{n-k}} \quad (5.2)$$

Cette mesure permet principalement de savoir si nous sommes bien dans les conditions de l'hypothèse de l'ensemble en évaporation.

### 5.1.3 Ensemble en évaporation

On rappelle que la notion d'ensemble en évaporation impose que les agrégats considérés soient tous issus d'agrégats parents ayant subi au moins une séquence d'évaporation.

La figure (5.4) représente des spectres de masses obtenus à différents flux laser, à une énergie de photons  $h\nu = 6.42\text{eV}$

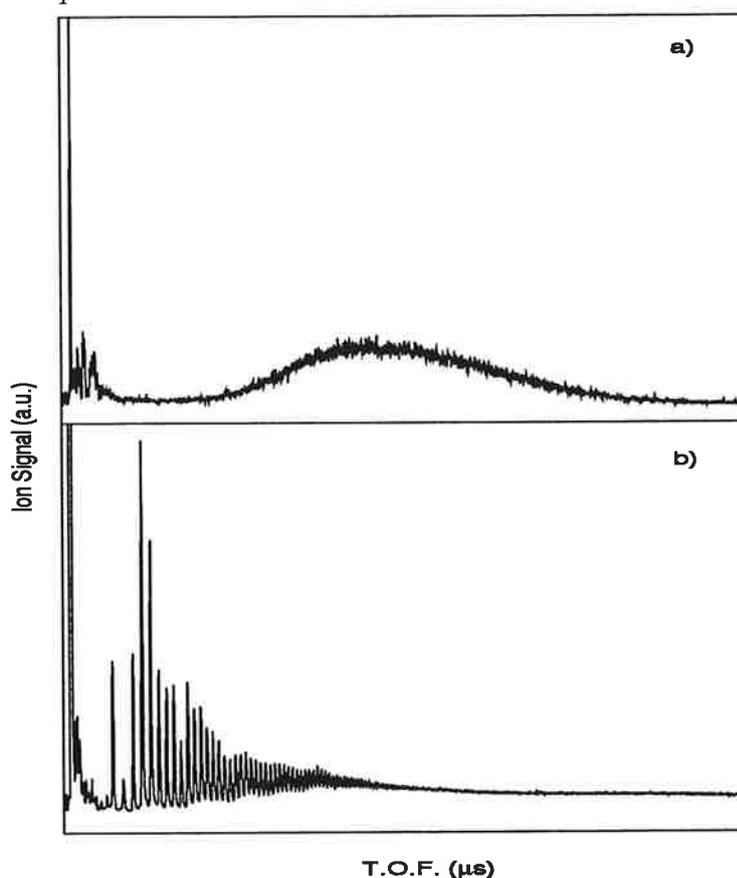


FIG. 5.4 – Spectre de masse de sélénium à différents flux laser : a) à faible flux laser, b) à fort flux laser.

A faible flux, la distribution a une allure de courbe en cloche centrée vers des tailles élevées. A fort flux, cette distribution initiale laisse place à une distribution d'agrégats de tailles inférieures, dans un spectre de masse composé de pics d'intensité bien contrastée. C'est la signature qu'une séquence d'évaporation a eu lieu, donnant naissance à un ensemble en évaporation.

De plus au chapitre (2), nous avons montré qu'une des conséquences de l'ensemble en évaporation est l'augmentation de manière linéaire des taux de fragmentation absolue avec la taille. La pente de cet accroissement linéaire est donnée par une loi universelle qui ne dépend que des paramètres du dispositif expérimental.

La figure (5.5) représente les taux globaux de fragmentation mesurés ainsi que la droite d'ajustement par régression linéaire.

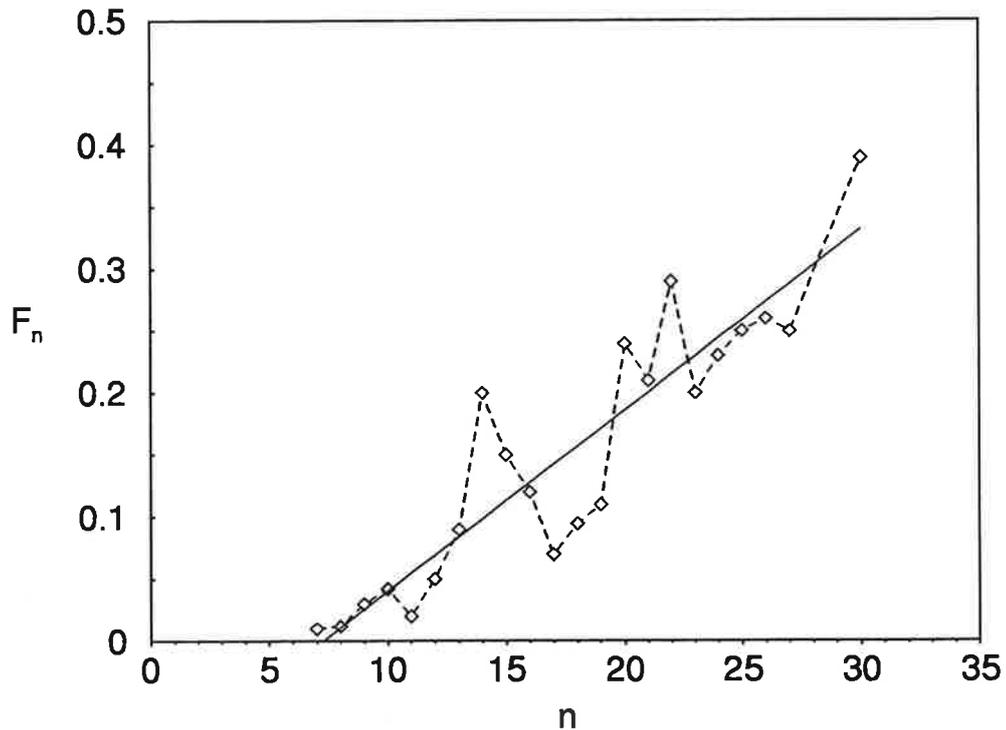


FIG. 5.5 – *taux globaux de fragmentation des agrégats de sélénium.*

On supposera par la suite que les agrégats de sélénium étudiés forment un ensemble en évaporation.

## 5.2 Détermination des énergies de dissociation

On suppose que l'évaporation unimoléculaire est un mécanisme sans barrière de potentiel et que l'énergie interne se répartit de manière statistique sur les différents modes de vibration de l'agrégat. Nous sommes en présence d'un processus d'évaporation mettant en compétition plusieurs canaux de dissociation pour la grande majorité des agrégats observés (cf. fig 5.3).

### 5.2.1 Rapport des taux de dissociation

Si l'on fait l'hypothèse que les agrégats sont à l'équilibre thermodynamique, le rapport entre les taux de dissociation de deux canaux en compétition :

$$Se_n^+ \begin{cases} \nearrow Se_{n-p}^+ + Se_p \\ \searrow Se_{n-q}^+ + Se_q \end{cases}$$

peut être alors approché par la loi de Boltzmann donnant :

$$\frac{F_{n,p}}{F_{n,q}} = \exp \left[ \frac{(D_{n,q}^+ - D_{n,p}^+)}{\langle kT \rangle} \right] \quad (5.3)$$

où  $D_{n,p}^+$  et  $D_{n,q}^+$  sont les énergies de dissociation associées à chacun des canaux et  $\langle kT \rangle$  est relié à la température moyenne des agrégats.

La relation (5.3) donne une contrainte sur les différences entre ces énergies de dissociation

$$D_{n,q}^+ - D_{n,p}^+ = kT \ln \frac{F_{n,p}}{F_{n,q}} \quad (5.4)$$

Ces égalités obtenues pour des canaux observés, laissent place dans le cas où l'un des canaux est absent à des inégalités. En effet, lorsqu'un canal n'est pas présent, on estime que l'intensité de son pic est inférieure à une intensité  $I_0$ , intensité minimale pouvant être discernée du bruit expérimental. Il vient  $F_{n,p} < F_0$  et donc

$$D_{n,q}^+ - D_{n,p}^+ > kT \ln \frac{F_0}{F_{n,q}} \quad (5.5)$$

L'inégalité (5.5) permet de minimiser certaines énergies de dissociation pour les réactions où un canal d'évaporation n'est pas observé.

Dans le cas du sélénium, pour les spectres où l'on observe la compétition entre la perte de  $Se_6$ ,  $Se_7$  et  $Se_8$ , la relation (5.3) nous permet d'écrire :

$$D_{n,7}^+ = D_{n,6}^+ + kT \ln \frac{F_{n,6}}{F_{n,7}} \quad (5.6)$$

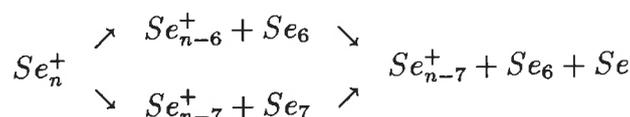
$$D_{n,8}^+ = D_{n,7}^+ + kT \ln \frac{F_{n,7}}{F_{n,8}} \tag{5.7}$$

$$D_{n,8}^+ = D_{n,6}^+ + kT \ln \frac{F_{n,6}}{F_{n,8}} \tag{5.8}$$

Ces trois équations ne sont pas indépendantes. On retrouve n'importe laquelle de ces équations à partir des deux autres.

### 5.2.2 Relations de récurrence

L'hypothèse d'un mécanisme sans barrière permet également d'écrire le cycle de dissociation suivant :



conduisant au bilan d'énergie :

$$D_{n,6}^+ + D_{n-6,1}^+ = D_{n,7}^+ + D_{7,1} \tag{5.9}$$

puisque l'énergie totale à fournir pour passer de l'état initial à l'état final ne dépend pas du chemin par lequel on obtient les produits de la réaction, soit

$$D_{n-6,1}^+ = D_{n,7}^+ - D_{n,6}^+ + D_{7,1} \tag{5.10}$$

En tenant compte de la relation (5.3), il vient

$$D_{n,1}^+ = D_{7,1} + kT \ln \frac{F_{n+6,6}}{F_{n+6,7}} \tag{5.11}$$

On obtient de manière analogue les relations :

$$D_{n,1}^+ = D_{8,1} + kT \ln \frac{F_{n+7,7}}{F_{n+7,8}} \tag{5.12}$$

et

$$D_{n,2}^+ = D_{8,2} + kT \ln \frac{F_{n+6,6}}{F_{n+6,8}} \tag{5.13}$$

de manière générale :

$$D_{n,k}^+ = D_{i,k} + kT \ln \frac{F_{n+i-k,i-k}}{F_{n+i-k,i}} \tag{5.14}$$

La méthode utilisée pour déterminer les énergies de dissociation à partir des taux de dissociation est basée sur ces relations de récurrence. Les différentes énergies  $D_{n,p}^+$  sont déterminées par *cascades*, en plusieurs étapes successives.

· Détermination des  $D_{n,1}^+$  :

Pour déterminer les énergies de dissociation liées à la perte de monomères  $D_{n,1}^+$ , on utilise la relation (5.11) qui permet, compte tenu des canaux observés, une détermination pour  $n = 10$  à  $n = 21$ .

On peut également utiliser la relation :

$$D_{n,1}^+ = D_{8,1} + kT \ln \frac{F_{n+7,7}}{F_{n+7,8}} \quad (5.15)$$

pour  $n = 10$  à  $n = 20$  sauf pour  $n = 14$ .

De la comparaison des deux méthodes, il vient une relation entre les deux quantités :

$$D_{8,1} - D_{7,1} = kT \ln \left[ \frac{F_{n,6} F_{n+1,8}}{F_{n,7} F_{n+1,7}} \right] \quad (5.16)$$

Cette expression qui ne dépend que des mesures des taux relatifs de dissociation mesurés, nous sert de critère de cohérence, permettant de juger de la précision de nos mesures. Il vient compte tenu de l'ensemble des mesures  $F_{n,6}$ ,  $F_{n,7}$ ,  $F_{n+1,8}$  et  $F_{n+1,7}$  disponibles (de  $n = 16$  à  $30$  sauf  $n = 20$ ) :

$$\frac{D_{8,1} - D_{7,1}}{kT} = 0.07 \pm 1.1 \quad (5.17)$$

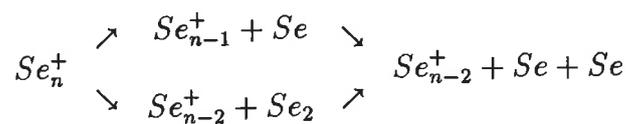
On reviendra sur ce critère de cohérence, un peu plus tard.

· Détermination des  $D_{n,2}^+$  :

De la même manière, la relation :

$$D_{n,2}^+ = D_{8,2} + kT \ln \frac{F_{n+6,6}}{F_{n+6,8}} \quad (5.18)$$

permet de déterminer les énergies de dissociation pour la perte d'un dimère, où  $D_{8,2}$  apparaît comme paramètre. Afin de limiter le nombre de paramètres, il est préférable d'utiliser le cycle de Born-Haber suivant :



qui donne le bilan d'énergie :

$$D_{n,2}^+ = D_{n,1}^+ + D_{n-1,1}^+ - D_{2,1} \quad (5.19)$$

A partir de cette relation, il est possible de déterminer par récurrence les  $D_{n,2}^+$  à partir des  $D_{n,1}^+$  et  $D_{n-1,1}^+$ .  $D_{2,1}$  est une quantité bien connue.

· Détermination des  $D_{n,i}^+$  (avec  $i=4, 5, 6, 7, 8$ ):

De manière générale le cycle de Born-Haber :

$$Se_n^+ \begin{array}{l} \nearrow Se_{n-k}^+ + Se_k \searrow \\ \searrow Se_{n-i}^+ + Se_i \nearrow \end{array} Se_{n-i-k}^+ + Se_k + Se_i$$

donne

$$D_{n,i}^+ + D_{n-i,k}^+ = D_{n,k}^+ - D_{n-k,i}^+ \quad (5.20)$$

On obtient ainsi toute une *batterie* de relations de récurrence permettant de remonter par cascades aux énergies  $D_{n,i}^+$ , même pour les canaux qui ne sont pas observés dans les spectres de fragmentation.

En résumé, on peut retenir que la détermination des  $D_{n,p}^+$  s'effectue par *cascades* :

– A partir des rapports des taux de dissociation relatifs et de la relation :

$$D_{n,1}^+ = D_{7,1}^+ + kT \ln \frac{F_{n+6,6}}{F_{n+6,7}} \quad (5.21)$$

par exemple, on détermine les énergies de dissociation reliées à la perte de monomères

– Les autres *séries* d'énergies de dissociation peuvent être déterminées par récurrence grâce, par exemple, à :

$$D_{n,i}^+ = D_{n,1}^+ + D_{n-1,i}^+ - D_{n-i,1}^+ \quad (5.22)$$

– Cependant la détermination la plus précise (qui est retenue, à chaque fois que c'est possible) reste donnée par la comparaison directe de canaux de dissociation en compétition :

$$D_{n,q}^+ - D_{n,p}^+ = kT \ln \frac{F_{n,p}}{F_{n,q}} \quad (5.23)$$

Cette méthode nécessite de manipuler un ensemble important de relations (pouvant être d'ailleurs redondantes). Il a donc fallu élaborer un programme informatique permettant l'écriture de tous les cycles de Born-Haber nécessaires, la détermination des  $D_{n,p}^+$  par cascades et la correction d'éventuelles incohérences. Toutes ces relations permettent de déterminer les énergies de dissociation de manière relative à partir d'une seule *donnée initiale*, permettant une calibration absolue. On n'a accès qu'à la mesure de différences d'énergie de dissociation. On reste tributaire d'au moins deux paramètres : la température moyenne des agrégats et cette énergie de référence généralement bien connue.

### 5.2.3 Température des agrégats

La détermination complète des énergies de dissociation  $D_{n,p}^+$  nécessite également la mesure de la température moyenne effective des agrégats. A partir du comportement *universel* de l'ensemble en évaporation, il est possible de déduire une mesure de  $\langle kT \rangle$ . Comme nous l'avons montré au chapitre 2, dans un ensemble en évaporation, le rapport  $G = D / \langle kT \rangle$  ne dépend pas de la nature de l'élément considéré, mais est seulement fonction du dispositif expérimental. Il n'est relié qu'à la fenêtre de temps pendant laquelle a lieu l'évaporation. Dans nos conditions expérimentales, on a (cf. chapitre 2) :

$$\frac{D}{\langle kT \rangle} = 20 \quad (5.24)$$

où  $D$  est l'énergie de dissociation moyenne (selon le canal préférentiel) dans la gamme de taille considérée. La température moyenne des agrégats étudiés se déduit directement de l'énergie de dissociation associée au canal dominant pour cet ensemble. Cette énergie est mesurée par photodissociation induite (cf chapitre 2).

On rappelle que l'on utilise le montage expérimental *Tobogan* afin de faire interagir des agrégats sélectionnés dans un premier temps de vol avec les photons d'un laser d'énergie variable. L'absorption d'un photon induit une séquence d'évaporations si son énergie est supérieure à l'énergie de dissociation. Pendant cette séquence d'évaporations, les agrégats fragments obtenus peuvent également à leur tour absorber un autre photon, si le flux laser est suffisant et procéder à une étape d'évaporation supplémentaire. On obtient ainsi une cascade d'évaporations où chacune des étapes correspond à la dissipation de l'énergie du photon absorbé. Les hypothèses effectuées sont :

- les énergies cinétiques d'éjection des fragments sont négligeables,
- l'énergie de dissociation associée à la voie la plus probable varie très peu sur l'ensemble des tailles d'agrégats impliqués dans les séquences d'évaporations :  $D_{n,p}^+ \sim D$

Il suffit alors d'estimer le nombre d'évaporations entre deux étapes successives, en fonction de l'énergie du photon, pour déterminer l'énergie de dissociation moyenne  $D$ .

On obtient dans le cas qui nous intéresse :  $D = 1.0 \pm 0.1$  eV, dont on déduit une température moyenne des agrégats de  $Se_n^+$  :

$$\langle T \rangle \sim 600 \pm 100 \text{ K} \quad (5.25)$$

Ce paramètre est important pour la détermination des énergies de dissociation. Mais ces énergies qui sont des grandeurs *robustes* ne sont que peu sensibles à l'erreur commise sur la mesure de la température. L'étude de l'influence de la

température comme paramètre sur la détermination de  $D_{n,p}^+$  a été menée sur les agrégats de tellure [11]. On montre qu'une variation de 100 K de T, amène un changement de moins de 0.05 eV sur les énergies de dissociation ce qui est inférieur à l'erreur expérimentale typique qui provient principalement de l'erreur de mesure sur les taux. Nous mènerons donc nos calculs en posant  $T = 600$  K, soit  $kT = 0.052$  eV.

Par contre, l'étude de l'influence des paramètres sur la détermination des énergies de dissociation indique une sensibilité importante à l'énergie initiale de référence.

### 5.2.4 Autres données expérimentales de référence

De par leur présence dans la phase vapeur, les molécules  $Se_p$  ( $p = 1..8$ ) ont été bien étudiées et l'on dispose à leur sujet d'un certain nombre de données expérimentales. On trouve par exemple dans les *handbooks* les enthalpies de formation, les entropies standards ainsi que les capacités calorifiques. Le tableau suivant présente les enthalpies de formation à 298 K, en  $KJ \cdot mol^{-1}$  et en eV par particule, tirées de la référence [14]

p	$H^\circ(p)$ (298 K) $kJ \cdot mol^{-1}$	$H^\circ(p)$ (298 K) eV/particule
1	235.4	2.44
2	140.8	1.46
3	176.1	1.82
4	183.3	1.90
5	138.1	1.43
6	135.1	1.40
7	143.9	1.49
8	154.8	1.60

Ces enthalpies de formation sont une mesure de la stabilité relative des différentes molécules.

L'énergie de dissociation associée à la réaction :



est alors donnée par l'équation :

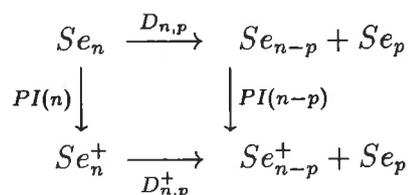
$$D_{n,p} = H^\circ(n-p) + H^\circ(p) - H^\circ(n) \tag{5.26}$$

Ainsi l'énergie de dissociation du dimère  $D_{2,1}$  calculée à l'aide de l'expression précédente mène à la valeur  $D_{2,1} = 3.42$  eV, qui est égale à celle mesurée et donnée en référence [15]. On peut déterminer à partir de (5.26) les énergies de dissociation  $D_{n,p}$  pour  $n = 2$  à 8 et  $p = 1$  à  $n - 1$ . On a évidemment par symétrie  $D_{n,p} = D_{n,n-p}$ .

Les enthalpies de formation varient certes en fonction de la température, mais elles évoluent toutes de la même manière. De sorte que les énergies de dissociation calculées par différence ne varient que très peu avec T. Le tableau suivant donne les résultats obtenus (en eV).

n / p	1	2	3	4	5	6	7
2	3.42						
3	2.07	2.07					
4	2.36	1.02	2.36				
5	2.91	1.85	1.85	2.91			
6	2.47	1.96	2.25	1.96	2.47		
7	2.35	1.40	2.23	2.23	1.40	2.35	
8	2.33	1.25	1.65	2.19	1.65	1.25	2.33

En ce qui concerne les ions, on peut écrire



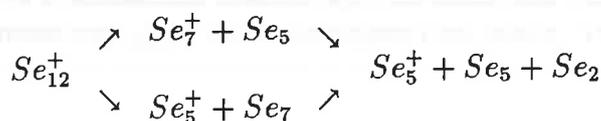
soit

$$D_{n,p}^+ = D_{n,p} + PI(n-p) - PI(n) \tag{5.27}$$

Alors que pour les enthalpies de formation, les mesures sont précises, les potentiels d'ionisation souffrent de manière intrinsèque (sensibilité des mesures de seuil) d'une erreur importante. Certes, de nombreux auteurs ont mesuré les potentiels d'ionisation des molécules  $Se_p$  ( $p = 1 \dots 8$ ) [12, 13], mais ces mesures sont généralement entachées d'une mauvaise précision, jusqu'à  $\pm 0.7$  eV. Elles sont même quelques fois contradictoires. Ces mesures et la relation (5.27) sont indispensables pour une détermination plus complète des énergies de dissociation des  $D_{n,p}^+$ . On peut cependant pour quelques valeurs, affiner la précision à partir de nos mesures de taux de dissociation.

### 5.2.5 Taux de dissociation et potentiels d'ionisation

Dans un certain nombre de cas de figure, il est possible d'extraire de l'information concernant les potentiels d'ionisation à partir de mesures de taux de dissociation. Ainsi, la compétition entre la perte de  $Se_5$  et  $Se_7$  permet d'écrire dans le cas de l'évaporation d'agrégats  $Se_{12}^+$  :



On a alors les équations :

$$D_{12,5}^+ + D_{7,2}^+ = D_{12,7}^+ + D_{7,2} \quad (5.28)$$

$$\text{et} \quad D_{12,7}^+ - D_{12,5}^+ = kT \ln \frac{F_{12,5}}{F_{12,7}} \quad (5.29)$$

$$\text{soit} \quad D_{7,2}^+ = D_{7,2} + kT \ln \frac{F_{12,5}}{F_{12,7}} \quad (5.30)$$

Or on sait que

$$D_{7,2}^+ = D_{7,2} + PI(5) - PI(7) \quad (5.31)$$

Il vient, puisque  $F_{12,7} = F_{12,5}$ ,

$$PI(7) = PI(5) \pm 0.01 \text{ eV} \quad (5.32)$$

Cette relation est très utile car :

- Elle ne dépend d'aucun paramètre (pas même la température)
- Elle permet une excellente précision. En effet même une erreur de 50% sur les taux de dissociation (cas très pessimiste) permet une précision de l'ordre du centième d'électron-Volt.

De manière analogue, l'évaporation d'agrégats  $Se_{13}^+$  conduit à :

$$Se_{13}^+ \begin{array}{l} \nearrow Se_7^+ + Se_6 \\ \searrow Se_8^+ + Se_5 \end{array}$$

permettant d'écrire les relations suivantes :

$$D_{8,1}^+ = D_{6,1} + kT \ln \frac{F_{13,5}}{F_{13,6}} \quad (5.33)$$

$$\text{et} \quad D_{8,1}^+ = D_{8,1} + PI(7) - PI(8) \quad (5.34)$$

$$\text{soit} \quad PI(7) - PI(8) = 0.22 \pm 0.02 \text{ eV} \quad (5.35)$$

On peut obtenir ainsi différentes relations entre potentiels d'ionisation. Lorsqu'un canal n'est pas observé, cela permet également d'obtenir une relation d'ordre entre des  $PI$ . Ainsi, de l'évaporation de  $Se_{14}^+$ , qui donne :

$$Se_{14}^+ \rightarrow Se_8^+ + Se_6$$

On obtient puisque par symétrie  $D_{14,8} = D_{14,6}$ ,  $PI(6) > PI(8)$ .

Ces mesures ne permettent que des déterminations relatives des  $PI$ , mais cela est souvent suffisant pour affiner les barres d'erreur et pour permettre de trancher entre les éventuelles contradictions. On retient, après cette *validation*, les valeurs des  $PI(n)$  suivantes

n	1	2	3	4	5	6	7	8
PI(n) (en eV)	9.75	8.70	9.0	9.0	7.6	7.9	7.6	7.8

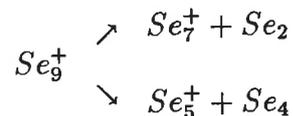
Tous les paramètres nécessaires sont donc disponibles pour permettre la détermination des  $D_{n,p}^+$  selon la méthode exposée.

### 5.3 Prise en compte de l'entropie

On a montré au chapitre 4, dans le cas de la fission coulombienne d'agrégats métalliques triplement chargés que la fragmentation est gouvernée conjointement par l'énergie et l'entropie du système. Les taux de dissociation obtenus ne sont donc pas forcément le reflet de l'énergétique seule. Nous devons vérifier si l'entropie ne modifie pas le rapport de branchement entre les canaux de dissociation en compétition.

#### 5.3.1 Mise en évidence d'effets entropiques sur l'évaporation des agrégats de sélénium

Nous disposons de nombreuses énergies de dissociation de référence, notamment toutes celles calculées à partir des enthalpies de formation au paragraphe précédent. Ces données expérimentales, nous permettent de tester certains taux de dissociation. L'évaporation d'agrégats  $Se_9^+$  procède par compétition entre :



avec un rapport entre les taux de dissociation  $\frac{F_{9,2}}{F_{9,4}} = 10$ .

Or il est possible de remonter à ce rapport à l'aide des énergies de dissociation de référence. En effet le cycle de Born-Haber précédent permet d'écrire :

$$D_{7,2}^+ = D_{4,2} + kT \ln \frac{F_{9,2}}{F_{9,4}} \quad (5.36)$$

$$\text{et} \quad D_{7,2}^+ = D_{7,2} + PI(5) - PI(7) \quad (5.37)$$

on obtient :

$$\ln \frac{F_{9,2}}{F_{9,4}} = 7.3 \pm 0.2 \quad (5.38)$$

soit puisque  $\Delta\alpha = \alpha\Delta \ln \alpha$ , un rapport  $\frac{F_{9,2}}{F_{9,4}} = 1500 \pm 300$ , en complet désaccord avec nos mesures.

Après avoir éliminé différentes causes d'erreurs possibles (paramètres expérimentaux, modèles ...), il apparaît que les taux de dissociation mesurés, ne sont manifestement pas influencés que par l'énergétique. Il faut tenir compte de l'entropie du système. Prendre en compte l'entropie, c'est écrire que les taux de dissociation sont donnés par :

$$F_{n,p} = \exp \left[ -\frac{D_{n,p}^+ - T(S(n,p))}{kT} \right] \quad (5.39)$$

Dans le cas qui nous intéresse, il vient :

$$kT \ln \frac{F_{9,2}}{F_{9,4}} = 7.3 + T \cdot \Delta S \quad (5.40)$$

où on a ajouté à la contribution énergétique, la contribution entropique, où  $\Delta S$  est la différence d'entropie entre les deux canaux en compétition, c'est à dire  $\Delta S = (S(2) + S(7)) - (S(5) + S(4))$ .

En plus des enthalpies de formation, on dispose pour les  $Se_p$  ( $p = 1 \dots 8$ ), des entropies standards. La prise en compte de ces termes d'entropie donne :

$$\frac{F_{9,2}}{F_{9,4}} = 40 \pm 10 \quad (5.41)$$

valeur plus proche de nos mesures, mais l'accord reste encore non satisfaisant.

Il faut cependant rappeler que ces entropies standards sont obtenues à partir de mesures calorimétriques de pression de vapeur au dessus du solide massif, c'est à dire sur une réaction d'équilibre thermodynamique, réversible :



Dans le cas de l'évaporation à partir d'agrégats, on doit considérer un processus hors-équilibre et surtout irréversible. Au terme d'entropie *calorimétrique*, lié aux états accessibles dans l'espace des phases, il faut ajouter le terme d'entropie de partition, lié à la multiplicité combinatoire de configuration des fragments.

Nous avons discuté de l'origine de ces deux termes au chapitre 4. On rappelle que la différence d'entropie de partition entre les deux canaux en compétition qui nous occupe s'écrit :

$$T\Delta S^c = kT \ln \frac{4!5!}{2!7!} \quad (5.43)$$

de sorte que le rapport des taux de dissociation devient :

$$\frac{F_{9,2}}{F_{9,4}} = 10 \pm 2 \quad (5.44)$$

en excellent accord avec les mesures. On retrouve bien les taux mesurés, pourvu que l'on tienne compte des termes d'entropies.

### 5.3.2 Entropie des agrégats de sélénium

Puisqu'il faut tenir compte des termes d'entropie, il faut calculer l'entropie d'un agrégat de taille  $n$  à  $T = 600\text{ K}$ . Pour  $n \leq 8$ , on dispose de données sur les entropies standards et les capacités calorifiques.

Le tableau suivant récapitule les données thermodynamiques de la référence [14].

p	$H^\circ(p)$ (298 K) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ(p)$ (298 K) $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_p$ (298K) $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
1	235.4	176.6	20.88
2	140.8	243.5	41.00
3	176.1	314.9	55.65
4	183.3	379.1	80.29
5	138.1	385.8	101.3
6	135.1	433.5	126.27
7	143.9	486.3	148.49
8	154.8	531.2	173.89

L'évolution de l'entropie avec la température  $S(T)$  est donnée par la relation (pour une particule) :

$$T \frac{\partial S}{\partial T} = C_p \quad (5.45)$$

$$\text{soit} \quad dS = C_p \frac{dT}{T} \quad (5.46)$$

$$\text{et donc} \quad S(T_2) - S(T_1) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5.47)$$

ce qui nous permet de remonter aux entropies à  $600\text{ K}$ . Dans la suite, on manipulerà les enthalpies de formation à  $298\text{ K}$ , sachant que  $H^\circ(n) - H^\circ(p)$  dépend peu de la température et les entropies à  $600\text{ K}$ . On prend donc, comme paramètres de départ, les valeurs suivantes (en eV/particule)

p	1	2	3	4	5	6	7	8
$H^\circ(p)$	2.44	1.46	1.82	1.90	1.43	1.40	1.49	1.60
$T S^\circ(p)$	1.19	1.69	2.20	2.71	2.84	3.24	3.67	4.06

Pour les tailles au delà de  $n = 8$ , l'annexe C propose une méthode de calcul permettant à partir des fonctions de partition d'un gaz parfait polyatomique de calculer  $S(n)$ . Compte tenu des données dont on dispose, il est opportun de *mettre à l'épreuve* ce calcul. Pour cela nous allons calculer les différences  $S(2) - S(1)$  et

$S(8) - S(7)$  comme valeurs de test.

On rappelle (cf Annexe C) que l'expression de  $S(2) - S(1)$  donne par particule :

$$S(2) - S(1) = k \left[ \frac{3}{2} \ln 2 + \ln \left( \frac{2s_2 + 1}{2s_1 + 1} \right) + \frac{\theta_v}{T} \left( \frac{e^{-\theta_v/T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} \right) \right] - k \left[ \ln \left( 1 - e^{-\theta_v/T} \right) + \ln \frac{T}{2\theta_r} + 1 \right] \quad (5.48)$$

où  $\theta_v$  et  $\theta_r$  sont les températures caractéristiques de vibration et de rotation du dimère  $Se_2$ , reliées aux constantes de vibration et de rotation données par [16] :

$$\omega_e = 391.77 \text{ cm}^{-1} \quad \text{i.e.} \quad k\theta_v = 0.049 \text{ eV} \quad (\text{vibration})$$

$$B_e = 0.0907 \text{ cm}^{-1} \quad \text{i.e.} \quad k\theta_r = 1.125 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad (\text{rotation})$$

A 298 K, on obtient  $T(S(2) - S(1)) = 0.210 \text{ eV}$  à comparer à la valeur 0.207 eV déduite des données thermodynamiques [14]. Le résultat obtenu est en bon accord. Pour les tailles élevées, on rappelle que la différence d'entropie entre un agrégat de taille  $n$  et un agrégat de taille  $n - 1$  s'écrit :

$$S(n) - S(n - 1) = 3k \ln \frac{T}{\theta_D} + 4k \ln \frac{n}{n - 1} \quad (5.49)$$

où  $\theta_D$  est la température de Debye.

Dans le cas du sélénium,  $\theta_D = 90 \text{ K}$  [1], de sorte qu'à 298 K, par particule, il vient :  $T \cdot (S(8) - S(7)) = 0.10 \text{ eV}$  à comparer à 0.14 eV déduite des données expérimentales.

Dans le calcul de  $S(n)$ , on remarque que très rapidement, lorsque  $n$  croît, la différence d'entropie  $S(n) - S(n - 1)$  devient égale à la seule contribution des modes de vibration. Or on sait que cette contribution donnée par le modèle d'Einstein  $3k \ln \frac{T}{\theta_D}$  n'approche qu'imparfaitement la valeur dans le solide massif. Pour ne pas dépendre de ce modèle, on considère pour cette contribution, la valeur mesurée dans le solide massif que l'on note  $s_0$ . On pose donc :

$$S(n) - S(n - 1) = s_0 + 4k \ln \frac{n}{n - 1} \quad (5.50)$$

On a, à partir des données thermodynamiques, à 600 K,  $T s_0 = 0.35 \text{ eV}$ . La relation (5.50) donne pour  $T(S(8) - S(7)) = 0.38 \text{ eV}$  alors que la valeur mesurée est 0.39 eV.

Pour les tailles d'agrégats au-dessus de  $n = 8$ , on détermine les entropies à partir de la relation de récurrence (5.50).

Il faut ajouter à cette entropie, le terme combinatoire de partition qui associe au canal de dissociation  $p$ , la variation d'entropie :

$$S^c(n, p) = k \ln C_n^p = k \ln \frac{n!}{p!(n - p)!} \quad (5.51)$$

### 5.3.3 Méthode de détermination des énergies de dissociation

La prise en compte des termes d'entropie ne modifie pas fondamentalement la méthode de détermination des énergies de dissociation. Celle-ci reste basée sur une résolution en cascades à partir des relations de récurrence. Les cycles de dissociation de Born-Haber restent inchangés, puisqu'ils ne concernent que l'énergétique des processus.

L'entropie intervient par contre dans l'utilisation de la mesure des rapports de branchements. Ainsi la relation reliant les énergies de dissociation et les taux associés à la compétition entre les deux canaux suivant :

$$Se_n^+ \begin{cases} \nearrow Se_{n-p}^+ + Se_p \\ \searrow Se_{n-q}^+ + Se_q \end{cases}$$

s'écrit désormais :

$$D_{n,p}^+ - D_{n,q}^+ = kT \ln \frac{F_{n,q}}{F_{n,p}} + T (S_{n,p} - S_{n,q}) \quad (5.52)$$

soit compte tenu des différentes contributions :

$$D_{n,p}^+ - D_{n,q}^+ = kT \ln \frac{F_{n,q}}{F_{n,p}} + kT \ln \frac{(n-q)!q!}{(n-p)!p!} + T (S(n-p) + S(p) - S(n-q) - S(q)) \quad (5.53)$$

où  $S(p)$  est la contribution *calorimétrique* à l'entropie donnée par les tables thermodynamiques jusqu'à  $n = 8$  puis par la relation :

$$S(n) = S(n-1) + s_0 + 4k \ln \frac{n}{n-1} \quad (5.54)$$

L'expression (5.53) remplace la précédente, dans toutes les relations où intervenait la différence d'énergie entre deux canaux en compétition.

## 5.4 Energies de dissociation des agrégats de sélénium

La méthode développée utilise les données expérimentales suivantes :

- les rapports de branchement entre taux de dissociation mesurés dans le cas de canaux en compétition
- les enthalpies de formation des molécules  $Se_p$   $p = 1 \dots 8$
- les entropies standards et les capacités calorifiques des  $Se_p$   $p = 1 \dots 8$
- les potentiels d'ionisation  $PI(n)$   $p = 1 \dots 8$
- la mesure de la température moyenne des agrégats

Elle permet d'obtenir les énergies de dissociation  $D_{n,p}^+$  sur une large gamme de taille, pour tous les fragments  $Se_p$   $p = 1 \dots 8$ .

Les figures (5.6) et (5.7) donnent l'évolution de ces énergies de dissociation avec la taille.

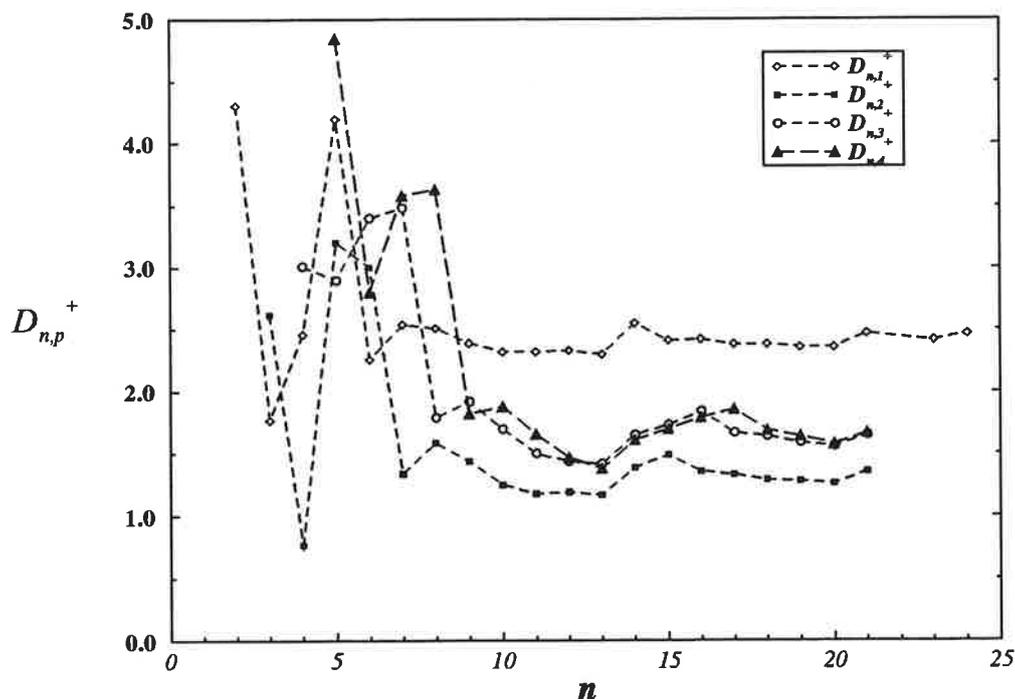


FIG. 5.6 – énergies de dissociation des agrégats de sélénium simplement chargés  $D_{n,p}^+$  pour  $p = 1 \dots 4$

Comme les énergies de dissociation sont obtenues à l'aide de relations croisées, dont certaines sont redondantes, il est indispensable de s'affranchir d'éventuelles

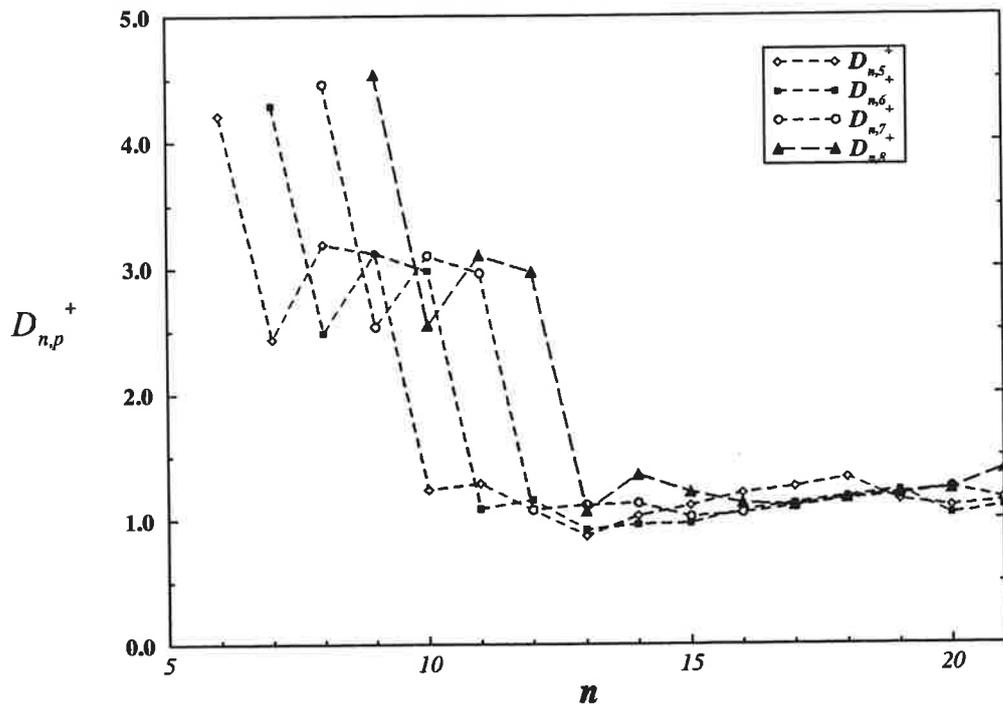


FIG. 5.7 – énergies de dissociation des agrégats de sélénium simplement chargés  $D_{n,p}^+$  pour  $p = 5 \dots 8$

contradictions que pourrait induire la méthode. On vérifie par exemple, que les énergies de dissociation obtenues sont cohérentes avec les canaux de dissociation observés expérimentalement pour chaque taille d'agrégats.

La principale source d'erreur vient de l'accumulation de l'imprécision du fait d'une détermination par cascades. L'incertitude sur une énergie de dissociation dépend du nombre d'étapes de récurrence permettant de la déterminer. Les mesures les plus précises sont obtenues à partir des différences relatives d'énergies de dissociation.

Quant à la dispersion de nos mesures de taux de dissociation, le critère de cohérence interne s'écrit avec la prise en compte de l'entropie,

$$\frac{D_{8,1} - D_{7,1}}{kT} = \ln \left[ \frac{F_{n,6} F_{n+1,8}}{F_{n,7} F_{n+1,7}} \right] + \frac{1}{k} (2S(7) - S(6) - S(8)) + \ln \left( \frac{6!8!}{7!7!} \right) \quad (5.55)$$

et donne sur l'ensemble des taux disponibles :

$$D_{8,1} - D_{7,1} = 0.1 \pm 0.06 \text{ eV} \quad (5.56)$$

valeur satisfaisante compte tenu du calcul obtenu à l'aide des enthalpies de formation qui donne:  $D_{8,1} - D_{7,1} = 0.14 \text{ eV}$ . On estime l'erreur typique commise à  $\pm 0.1 \text{ eV}$ , cependant certaines énergies et toutes les différences sont connues de

manière plus précise.

Nous avons représenté sur la figure (5.6) les énergies de dissociation de  $D_{n,1}^+$ ,  $D_{n,2}^+$ ,  $D_{n,3}^+$  et  $D_{n,4}^+$  ainsi déterminées. On remarque que la perte de  $Se$  atomique, de  $Se_3$  et  $Se_4$  sont des voies de dissociation très improbables. Ils sont d'ailleurs absents des spectres de masse et des spectres de fragmentation.

En revanche, pour des tailles inférieures à 10, l'évaporation du dimère prévaut. L'évaporation de  $Se_5$ , contrairement au cas du solide massif, reste *marginale*. On ne l'observe que pour les agrégats  $Se_{10}^+$ ,  $Se_{12}^+$  et  $Se_{13}^+$  et pour les deux derniers, il s'agit sans doute d'un effet de couche, dû à la stabilité particulière des fragments complémentaires respectivement  $Se_7^+$  et  $Se_8^+$  (la charge restant sur ces édifices à cause des potentiels d'ionisation).

L'évaporation des agrégats de sélénium, de tailles comprises entre 10 et 30 atomes, procède donc principalement par pertes de  $Se_6$ ,  $Se_7$  et  $Se_8$  en compétition. Les énergies de dissociation obtenues pour ces fragments sont très proches.

Pour étudier l'influence de la température sur cette détermination des énergies de dissociation, nous avons modifié ce paramètre de  $T = 500\text{ K}$  à  $T = 700\text{ K}$ .

On rappelle que  $T$  intervient comme préfacteur devant le rapport des intensités des pics, mais également pour la détermination des différents termes entropiques. La figure (5.8) présente l'évolution avec la température constatée pour  $D_{n,1}^+$  et  $D_{n,6}^+$ .

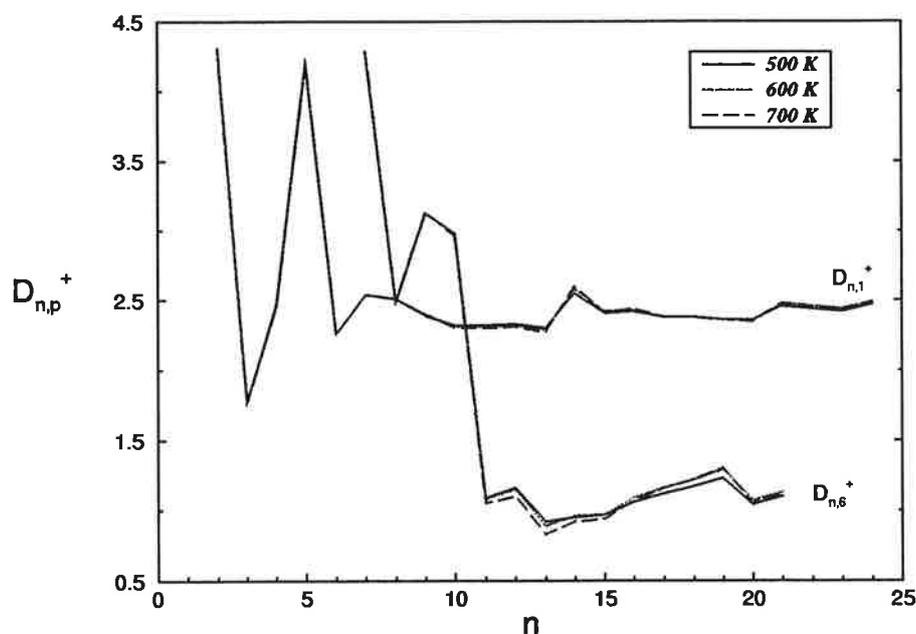


FIG. 5.8 – Evolution avec la température des énergies de dissociation des agrégats de sélénium simplement chargés  $D_{n,p}^+$  pour  $p = 1$  et  $p = 6$

L'évolution avec  $T$  des autres  $D_{n,p}^+$  est comparable, puisqu'elles sont déterminées à partir de relations de récurrence où  $T$  intervient peu. Les tableaux suivants donnent toutes les valeurs obtenues. Une fois *la part* de l'entropie prise en compte, les énergies de dissociation dépendent peu de la température. L'énergétique est liée à la description des systèmes à température nulle.

De même, l'effet de l'erreur commise dans la détermination de la température sur les énergies de dissociation est négligeable devant toutes les autres sources d'erreur. Ces énergies sont des valeurs robustes devant ce paramètre. Cependant, sa détermination reste indispensable notamment pour le calcul des termes entropiques.

En conclusion, nous avons établi une méthode nous permettant, à partir des expériences d'évaporation unimoléculaire et de photo-évaporation, d'accéder aux voies préférentielles de dissociation des agrégats de sélénium puis à leurs énergies de dissociation, par prise en compte de l'entropie.

Nous avons notamment mis en évidence la perte de  $Se_6$ ,  $Se_7$  et  $Se_8$ , comme canaux d'évaporation dominant pour les tailles comprises entre 10 et 30 atomes. Cette évaporation diffère de la sublimation du sélénium en phase solide. Comme dans le cas des agrégats de tellure dont l'évaporation se rapproche plus du comportement du sélénium massif que du tellure massif, l'évaporation des agrégats de sélénium notamment par l'apparition du canal  $Se_8$ , ressemble plus à celle du soufre massif. Les changements intervenant dans la structure de ces agrégats au fur et à mesure que leur taille augmente, semblent analogues aux changements structurels existant entre un éléments de la colonne (VIB) et son homologue de la case du dessus.

Les produits de la fragmentation dépendent fortement de l'anisotropie de liaison entre les atomes d'une même chaîne et ceux appartenant à une chaîne voisine. Cette anisotropie varie du soufre au tellure et devrait évoluer aussi en fonction de la taille des agrégats.

T = 500 K								
n	1	2	3	4	5	6	7	8
2	4.31							
3	1.77	2.62						
4	2.46	0.77	3.01					
5	4.20	3.20	2.90	4.85				
6	2.26	3.00	3.40	2.80	4.21			
7	2.54	1.34	3.48	3.58	2.44	4.29		
8	2.51	1.59	1.79	3.63	3.19	2.49	4.46	
9	2.39	1.44	1.92	1.82	3.12	3.12	2.54	4.54
10	2.32	1.25	1.70	1.88	1.24	2.98	3.10	2.55
11	2.32	1.18	1.50	1.65	1.29	1.09	2.95	3.10
12	2.33	1.18	1.44	1.47	1.08	1.16	1.08	2.97
13	2.30	1.17	1.42	1.38	0.87	0.92	1.12	1.07
14	2.55	1.39	1.65	1.61	1.02	0.95	1.12	1.35
15	2.41	1.49	1.73	1.69	1.11	0.97	1.02	1.22
16	2.42	1.36	1.84	1.78	1.21	1.06	1.04	1.12
17	2.38	1.33	1.67	1.86	1.26	1.12	1.10	1.10
18	2.38	1.29	1.64	1.69	1.33	1.17	1.16	1.16
19	2.36	1.27	1.58	1.64	1.14	1.23	1.19	1.20
20	2.36	1.25	1.56	1.58	1.09	1.04	1.24	1.23
21	2.46	1.36	1.65	1.67	1.14	1.10	1.16	1.39
23	2.42							
24	2.47							

· *Energies de dissociation des agrégats de sélénium simplement ionisés à T = 500 K*

T = 600 K								
n	1	2	3	4	5	6	7	8
2	4.31							
3	1.77	2.62						
4	2.46	0.77	3.01					
5	4.20	3.20	2.90	4.85				
6	2.26	3.00	3.40	2.80	4.21			
7	2.54	1.34	3.48	3.58	2.44	4.29		
8	2.51	1.59	1.79	3.63	3.19	2.49	4.46	
9	2.40	1.45	1.93	1.83	3.13	3.13	2.55	4.55
10	2.31	1.25	1.70	1.88	1.24	2.98	3.10	2.55
11	2.31	1.16	1.49	1.65	1.28	1.08	2.95	3.09
12	2.32	1.17	1.42	1.45	1.06	1.15	1.06	2.95
13	2.29	1.15	1.39	1.35	0.84	0.89	1.09	1.04
14	2.58	1.41	1.66	1.61	1.02	0.96	1.13	1.36
15	2.42	1.53	1.75	1.72	1.12	0.97	1.03	1.23
16	2.43	1.38	1.89	1.82	1.24	1.09	1.06	1.15
17	2.38	1.35	1.70	1.91	1.30	1.16	1.13	1.13
18	2.38	1.30	1.66	1.72	1.39	1.22	1.20	1.20
19	2.36	1.28	1.59	1.66	1.17	1.29	1.24	1.25
20	2.36	1.26	1.57	1.59	1.11	1.07	1.30	1.28
21	2.48	1.37	1.66	1.68	1.16	1.13	1.20	1.47
23	2.44							
24	2.49							

• *Energies de dissociation des agrégats de sélénium simplement ionisés à T = 600 K*

T = 700 K								
n	1	2	3	4	5	6	7	8
2	4.31							
3	1.77	2.62						
4	2.46	0.77	3.01					
5	4.20	3.20	2.90	4.85				
6	2.26	3.00	3.40	2.80	4.21			
7	2.54	1.34	3.48	3.58	2.44	4.29		
8	2.51	1.59	1.79	3.63	3.19	2.49	4.46	
9	2.40	1.45	1.93	1.83	3.13	3.13	2.55	4.55
10	2.30	1.24	1.68	1.86	1.22	2.96	3.08	2.54
11	2.30	1.13	1.46	1.62	1.25	1.05	2.92	3.06
12	2.31	1.14	1.37	1.41	1.02	1.10	1.02	2.91
13	2.27	1.12	1.35	1.28	0.78	0.83	1.03	0.98
14	2.60	1.41	1.65	1.59	0.98	0.92	1.09	1.32
15	2.42	1.55	1.76	1.71	1.10	0.94	0.99	1.19
16	2.44	1.39	1.92	1.83	1.24	1.07	1.03	1.11
17	2.38	1.35	1.70	1.94	1.31	1.16	1.11	1.09
18	2.38	1.29	1.66	1.72	1.41	1.22	1.19	1.17
19	2.36	1.27	1.58	1.65	1.17	1.30	1.23	1.23
20	2.35	1.24	1.55	1.57	1.10	1.05	1.31	1.27
21	2.48	1.37	1.65	1.67	1.14	1.12	1.19	1.48
23	2.44							
24	2.49							

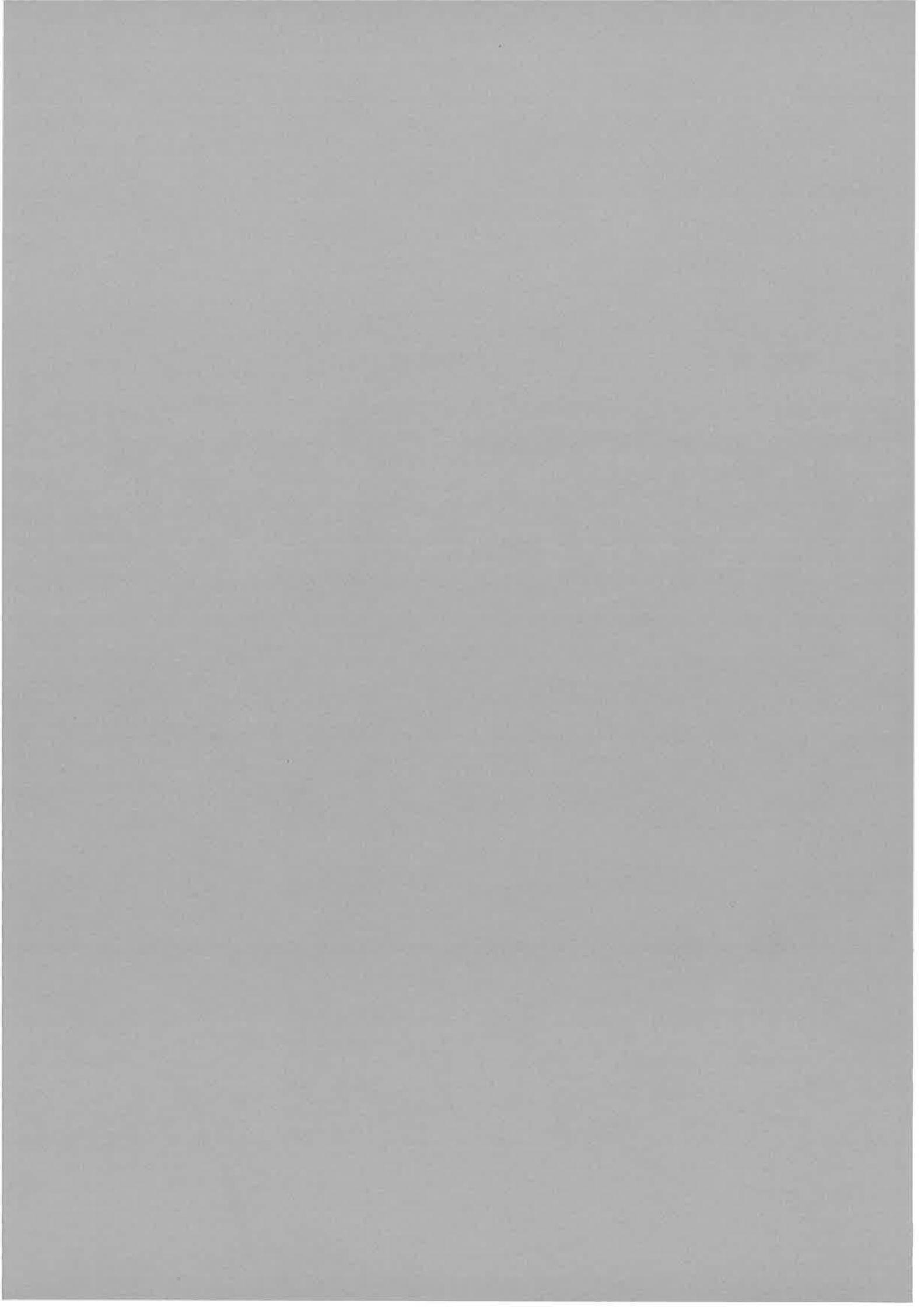
· *Energies de dissociation des agrégats de sélénium simplement ionisés à T = 700 K*

## Références du chapitre 5

- [1] Physique de l'état solide,  
C. Kittel, Dunod, Paris (1970)
- [2] J. Stuke, Phys. Stat. Sol. **6**, 441 (1964)
- [3] Properties of small aggregates of group VI elements (S, Se, Te).  
Evidence for mettalic character of tellurium aggregates  
A. Hoareau, B. Cabaud and R. Uzan  
J. Phys, (Paris) **39**, L 303 (1978)
- [4] Study of selenium clusters. Evidence of packing structure  
B. Tribollet, D. Rayane, A. Benamar and P. Mélinon  
Z. Phys. D, **24**, 87-93 (1992)
- [5] Model interatomic potential for simulations in selenium  
C. Oligschleger, R.O. Jones, S.M. Reinmann and H.R. Schoeber  
Phys. Rev. B. **53**, 6165 (1996)
- [6] Compound clusters produced by the reaction of elemental vapors  
T.P. Martin, J. Chem. Phys. **81**, 4426 (1984)
- [7] The Structure of the elements, J. Donohue, Wiley NeW-York (1974)
- [8] Selenium, edited by R.A. Zingaro and W. Cooper, Van Nostrand Reinhold  
London (1974)
- [9] Tellurium, edited by W. Cooper, Van Nostrand Reinhold London (1971)
- [10] Réponse des agrégats de tellure à une excitation  
en couche externe ou interne,  
P. Garnier, Thèse, Université Paris VI (1996)
- [11] Dissociation energies of tellurium cluster ions  
from thermoevaporation experiments,  
C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, M. de Frutos, P. Garnier and N. Kébaïli  
J. Chem. Phys., **103** 15 (1995)

- [12] Experimental studies on selenium cluster structures  
B. Tribollet, D. Rayane, A. Benamar, P. Mélinon and M. Broyer  
Z. Phys. D, **26**, 352-354 (1993)
- [13] Electronic structure of selenium and tellurium clusters  
J. Becker, K. Rademann and F. Hensel  
Z. Phys. D., **19** 233-235 (1991)
- [14] Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides  
K.C. Mills, Butterworths London (1974)
- [15] Handbooks of chemistry and Physics  
edited by D.R. Lide, 74<sup>th</sup> edition (1994) CRC Press
- [16] Molecular Spectra and molecular structure  
G. Herzberg, Krieger Publishing Company, (1989)





## Chapitre 6

### Conclusion

*"Il y aurait un moyen, et un seul, de refuter le matérialisme :  
ce serait d'établir que la matière est absolument comme elle paraît être"*  
*Henri Bergson, Matière et mémoire.*

A travers le travail présenté dans ce mémoire, nous nous sommes efforcés de comprendre les propriétés spécifiques des agrégats métalliques, du fait de leur taille finie. Ces propriétés portent aussi bien sur le comportement d'un nuage d'électrons confiné que sur la fragmentation de ces édifices où la nature discrète de leurs constituants est en exergue.

Grâce à une spectroscopie de photo-évaporation, nous avons mesuré les profils de section efficace d'absorption des agrégats de strontium contenant quelques centaines d'atomes. Ces profils présentent en plus de la résonance caractéristique de la réponse de Drude d'électrons de conduction libre, une aile *bleue* importante, non observée dans les alcalins, due à des effets de corrélations fortes entre les électrons et notamment à des transitions interbandes.

La réponse des agrégats tend vers la réponse dipolaire de type Mie d'une sphère macroscopique ayant la constante diélectrique mesurée dans le solide. Ce comportement met en évidence le fait que la notion de permittivité diélectrique reste un paramètre pertinent pour ces systèmes de taille finie, lorsque leurs dimensions sont de l'ordre de grandeur des libres parcours moyens des électrons de conduction et des profondeurs de pénétration des champs électromagnétiques. Cependant les comportements aux limites restent singuliers. Lorsque la taille de l'agrégat est supérieure à la longueur d'onde de l'excitation, il faut tenir compte des moments multipolaires et des effets de propagation de l'onde dans l'agrégat. De même lorsque la taille diminue, le libre parcours moyen des électrons est dominé principalement par les collisions avec les bords de la particule. Cet effet de confinement des électrons de conduction dans un espace restreint peut être également à l'origine d'un écart à la réponse de Mie.

En ce qui concerne l'étude d'agrégats métalliques multichargés, nous avons montré que des considérations purement énergétiques ne suffisent pas à expliquer

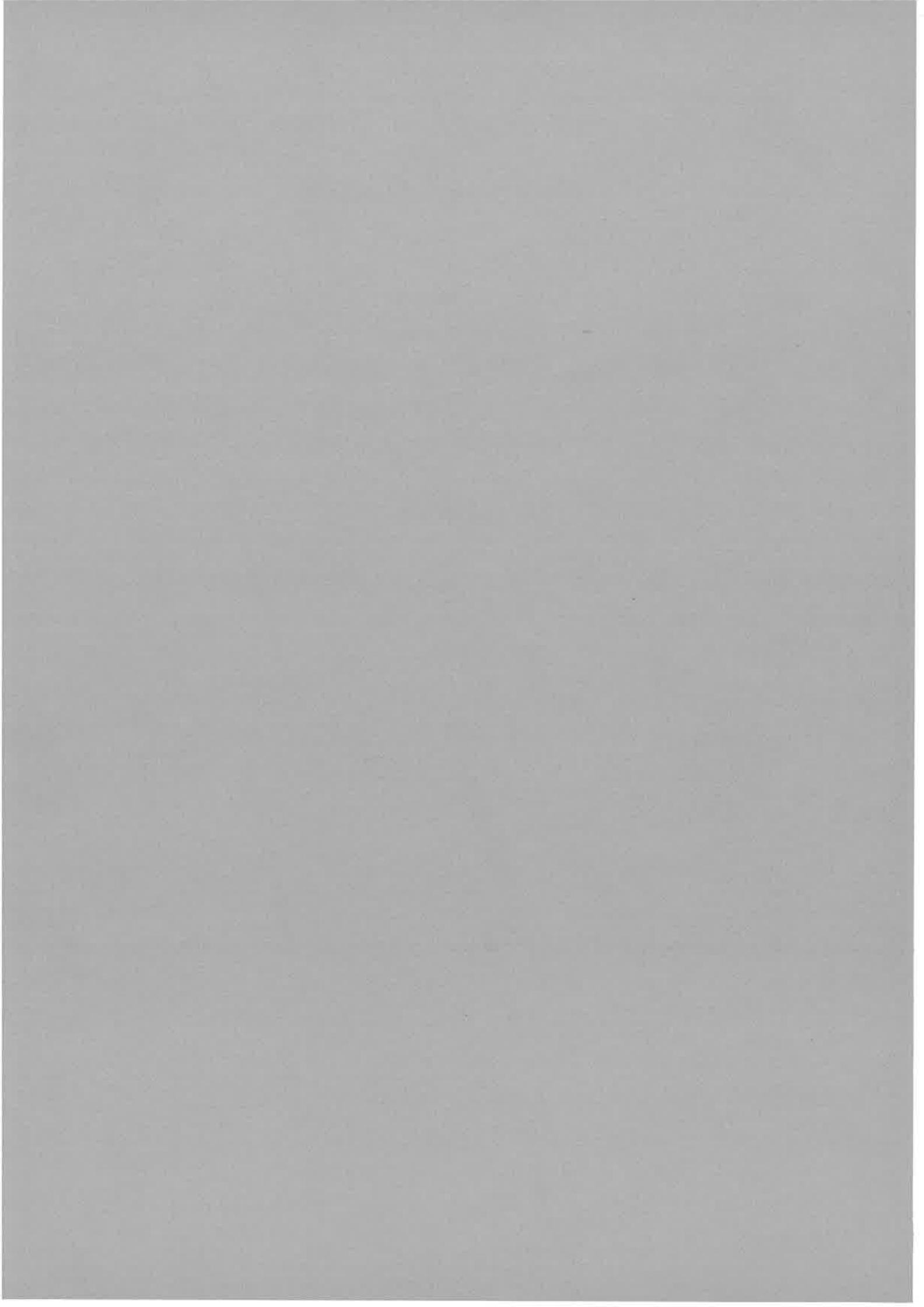
les spectres de fragmentation observés lorsque la taille de l'agrégat croît ou que sa température augmente. Ces résultats obtenus sur la fission d'agrégats de potassium et de strontium triplement chargés, diffèrent des prédictions traditionnellement basées sur un équilibre entre forces de répulsion et de cohésion et ne peuvent se comprendre que si l'on considère également les paramètres thermodynamiques de ces objets. La fragmentation est gouvernée de manière conjointe par l'énergie et l'entropie du système. En effet la fragmentation de ces objets est un processus irréversible, fortement hors équilibre, où l'aspect granulaire (nombre de constituants entiers dénombrables) prend énormément d'importance. La fonction "potentiel thermodynamique" caractéristique de l'évolution de ce type de système est l'énergie libre donnée par :  $F = E - T S$ . Les chemins de fragmentation ne peuvent pas être considérés comme le reflet de l'énergétique seule du système.

L'étude de la stabilité des petits agrégats de sélénium a pu être menée en prenant en compte la contribution des termes entropiques. Comme dans le cas des agrégats de tellure, cette étude montre une évolution non monotone des énergies de dissociation de ces édifices qui peut se comprendre comme liée à une influence forte des propriétés structurelles.

Les résultats obtenus dénotent s'il en est besoin, l'intérêt qui existe à réaliser des expériences d'agrégats libres produits en jets, à l'aide d'un spectromètre de masse par temps de vol, allié à des sources laser pulsées.

En cette période charnière, où le renouvellement d'un thème plus ancien, celui des agrégats déposés sur une surface a le vent en poupe, il ne faut pas perdre de vue que l'étude des agrégats libres reste de toute manière indispensable et en amont de toute étude d'interaction entre agrégats et surface. Le développement du thème des agrégats supportés, dont les enjeux technologiques sont évidents, ne doit pas s'effectuer au détriment des thèmes plus *traditionnels* de la physique des agrégats. Et ceci d'autant plus que la maîtrise expérimentale (agrégats produits à basses températures, bain thermique, états de charges élevées, lasers femtosecondes...) et l'expertise théorique (thermodynamique des systèmes, prise en compte de la température, matrices aléatoires...) sont maintenant réunies et permettent l'étude de systèmes plus complexes.





# Annexes



## Annexe A

### Techniques d'analyse des spectres expérimentaux

*"... devant le nombre, le dernier des Horaces fuit.  
Inégalement blessés, les Curiaces l'ont poursuivi,  
plus ou moins vite, selon la gravité de leur blessure...  
Et lui les a tués à tour de rôle sans difficultés."  
d'après Tite-Live, Histoire de Rome*

L'objectif de cet annexe est de présenter les protocoles utilisés pour le dépouillement des spectres.

Cela consiste en l'étude cinématique du mouvement des agrégats sous l'effet des différents champs électrostatiques créés par les plaques sous tension. Cette étude permet de déterminer l'écart en temps entre le pic des agrégats parents et celui des agrégats fragments :

- en montage *Frein*, en fonction de la tension de freinage appliquée,
- en montage *Ion-Stopping*, en fonction de la tension et de la durée du créneau
- en montage *Tobogan*, en fonction de l'accélération effective fournie

Dans l'étude de la fission coulombienne, elle permet également :

- à partir de l'écart en temps entre les deux composantes du pics des fragments, de remonter à l'énergie cinétique libérée.

#### (1) Montage Frein-Ion Stopping

La figure (7.1) représente de manière très schématique le dispositif expérimental en montage *Frein*.

Le parent de masse  $m$  et de charge  $q$  subit au point d'ionisation (1) une accélération effective  $A_0$  qui lui transmet une vitesse  $v_1$  donnée par le théorème de l'énergie cinétique :

$$\frac{1}{2}mv_1^2 = qA_0 \quad \text{i.e.} \quad v_1 = \sqrt{\frac{2qA_0}{m}} \quad (7.1)$$

Il arrive donc au point (2) distant de  $l_1$  au temps  $t_1 = l_1 / \sqrt{\frac{2qA_0}{m}}$ .  
Au point (2), il subit une tension de freinage  $-V$ . La nouvelle vitesse acquise  $v_2$  est donnée par :

$$\frac{1}{2}mv_2^2 - \frac{1}{2}mv_1^2 = -qV \quad \text{i.e.} \quad v_2 = \sqrt{\frac{2q(A_0 - V)}{m}} \quad (7.2)$$

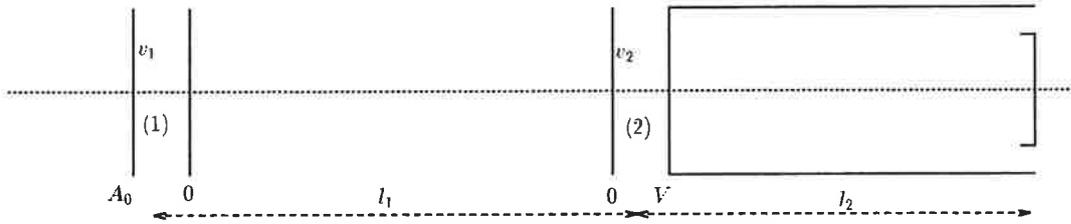


FIG. 7.1 – Schéma du dispositif expérimental en montage Frein

de sorte qu'il atteint le détecteur placé à une distance  $l_2$  au temps

$$t_2 = t_1 + \frac{l_2}{\sqrt{2(A_0 - V)}} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (7.3)$$

En ce qui concerne l'agrégat fragment, de masse  $m_f$  et de charge  $q_f$ , il a la même vitesse  $v_1$  que le parent jusqu'au point (2), il acquiert alors une vitesse  $v_2^f$  donnée par :

$$v_2^f = \sqrt{\frac{2qA_0}{m} - \frac{2q_fV}{m_f}} \quad (7.4)$$

de sorte qu'il atteint le détecteur au temps

$$t_2^f = t_1 + \frac{l_2}{\sqrt{\frac{2qA_0}{m} - \frac{2q_fV}{m_f}}} \quad (7.5)$$

L'écart de temps entre l'agrégat parent et son fragment est alors donné par  $\Delta t = t_2 - t_2^f$ , soit

$$\Delta t = l_2 \left[ \sqrt{\frac{m}{2q(A_0 - V)}} - \sqrt{\frac{1}{\frac{2qA_0}{m} - \frac{2q_fV}{m_f}}} \right] \quad (7.6)$$

Si on note  $m_a$  la masse des atomes composants les agrégats et  $e$  la charge élémentaire, il vient si on pose :

$$\alpha = \frac{V}{A_0} \quad \mu = \frac{m}{m_f} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{q_f}{q} \quad (7.7)$$

$$\Delta t = l_2 \sqrt{\frac{m_a}{e}} \sqrt{\frac{1}{A_0}} \left[ \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon\mu\alpha}} \right] \quad (7.8)$$

En montage *Pulse-stopping*, la tension de freinage est remplacée par un créneau de tension de valeur  $-V$  et de durée  $\tau$ . La seule modification au cas précédent concerne la nouvelle vitesse acquise par le parent et le fragment au point (2). En effet la relation fondamentale de la dynamique donne dans ce cas :

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad \text{i.e.} \quad \delta\vec{p} = \tau\vec{F} = \tau q \vec{E} \quad (7.9)$$

soit une variation de vitesse donnée par :

$$\delta v = -\frac{\tau q V}{m d} \quad (7.10)$$

où  $d$  est la distance séparant les plaques entre lesquelles est appliqué le créneau de freinage.

En terme de temps de vol, la vitesse initiale  $v_1$  du parent et des fragments est modifiée par le pulse stopping. La variation de vitesse dépend du rapport  $m/q$  et du produit  $\tau V$ . Par un choix approprié de ce produit, il est possible d'obtenir un gain important en résolution comparé au cas du montage *Frein*. Il vient finalement :

$$\Delta t = l_2 \left[ \frac{1}{\sqrt{\frac{2qA_0}{m} - \frac{\tau q V}{m d}}} - \frac{1}{\sqrt{\frac{2qA_0}{m} - \frac{\tau q_f V}{m_f d}}} \right] \quad (7.11)$$

## (2) Montage Tobogan

La figure (7.2) représente de manière très schématique, le dispositif expérimental en montage *Tobogan*.

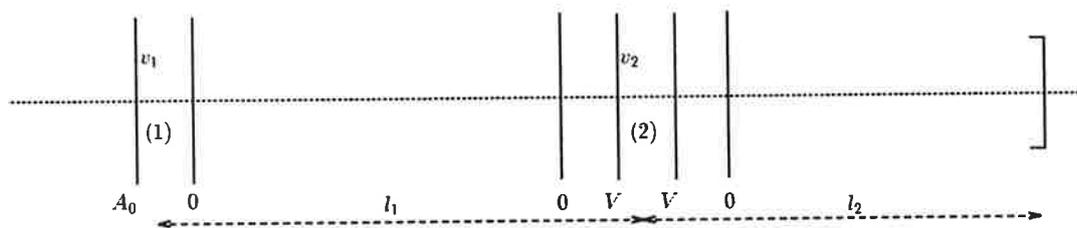


FIG. 7.2 – Schéma du dispositif expérimental en montage *Tobogan*

Un calcul tout à fait analogue au cas du montage *Frein*, conduit à un écart entre parent et fragment donné par :

$$\Delta t = l_2 \sqrt{\frac{m_a}{e}} \sqrt{\frac{1}{A_0}} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha + \alpha \mu \epsilon}} \right) \quad (7.12)$$

### (3) Calcul de l'énergie cinétique libérée

La figure (7.3) représente de manière schématique la fragmentation d'un agrégat dans le référentiel de son centre de masse.

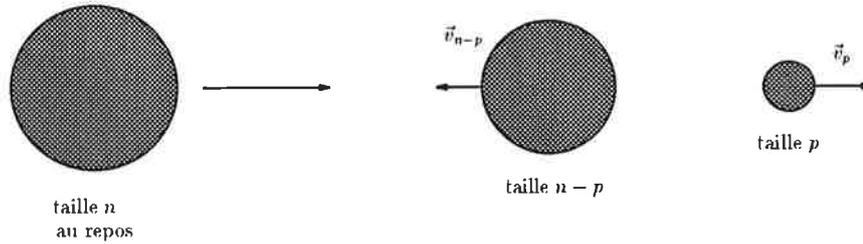


FIG. 7.3 – Schéma de la fragmentation d'un agrégat dans le référentiel du centre de masse

Les lois de conservation s'écrivent :

- conservation de la quantité de mouvement :

$$pm_a\vec{v}_p + (n-p)m_a\vec{v}_{n-p} = \vec{0} \quad \text{i.e.} \quad \vec{v}_{n-p} = -\frac{p}{n-p}\vec{v}_p \quad (7.13)$$

- conservation de l'énergie cinétique :

$$\frac{1}{2}pm_av_p^2 + \frac{1}{2}(n-p)m_av_{n-p}^2 = \epsilon \quad (7.14)$$

soit compte tenu de ce qui précède

$$v_1^2 = \frac{2}{m_a} \frac{n-p}{np} \epsilon \quad (7.15)$$

Dans le référentiel du laboratoire, la vitesse initiale du fragment de taille  $p$ , s'écrit  $v_1 = v_{CM} \pm v_p$ , où  $v_{CM}$  est la vitesse du centre de masse dans ce même référentiel :

$$v_{CM}^2 = \frac{2q(A_0 - V)}{m} \quad (7.16)$$

Sous l'action de la tension de freinage  $V$ , le fragment  $p$  acquiert la vitesse  $v_2$ . Le théorème de l'énergie cinétique mène à :

$$v_2^2 = v_{CM}^2 \pm 2v_p v_{CM} + v_p^2 + \frac{2qV}{m_ap} \quad (7.17)$$

On obtient finalement :

$$v_2^\pm = \left( v_{CM}^2 + \frac{2qV}{m_a p} \right)^{1/2} \left( 1 \pm 2 \frac{v_p v_{CM}}{v_{CM}^2 + \frac{2qV}{m_a p}} + \frac{v_p^2}{v_{CM}^2 + \frac{2qV}{m_a p}} \right)^{1/2} \quad (7.18)$$

L'écart en temps entre les deux composantes du pic des fragments correspond en première approximation à l'écart en temps d'arrivée sur le détecteur entre les fragments ayant la vitesse  $v_2^+$  et ceux ayant la vitesse  $v_2^-$ , si l'on retient d'une fission isotropique que les fragments restent dans l'axe du détecteur. il vient :

$$\delta t = \frac{l_2}{v_2^+} - \frac{l_2}{v_2^-} \quad (7.19)$$

soit :

$$\delta t = \frac{2l_2}{\sqrt{2e/m_a} \left( \frac{A_0 - V}{n/q} + \frac{V}{p} \right)^{3/2}} \frac{\sqrt{\frac{A_0 - V}{n/q}} \sqrt{\frac{n-p}{np}} \epsilon}{\sqrt{2e/m_a} \left( \frac{A_0 - V}{n/q} + \frac{V}{p} \right)^{3/2}} \quad (7.20)$$

On obtient ainsi une relation liant l'énergie cinétique libérée à l'écart de temps entre les bi-pics des fragments. L'énergie cinétique libérée est donc donnée par :

$$\epsilon = \frac{np}{n-p} \left( \frac{\delta t}{2l_2} \right)^2 \frac{2e}{m_a} \left( \frac{A_0 - V}{n/q} + \frac{V}{p} \right)^3 \frac{n/q}{A_0 - V} \quad (7.21)$$



## Annexe B

### Répulsion coulombienne entre deux sphères chargés

*"Les miroirs sont comme la conscience :  
on s'y voit comme on est et comme on n'est pas"*  
Miguel Angel Asturias, *Hommes de maïs*

La méthode des charges images permet de résoudre le problème d'une ou plusieurs charges électrostatiques en présence de surfaces frontières avec conditions aux limites comme par exemple une surface conductrice maintenue à un potentiel fixe.

Sous certaines conditions, il est possible de déduire à partir de la géométrie du système qu'un petit nombre de charges convenablement choisies et placées à l'extérieur de la région concernée permet de simuler les conditions aux limites désirées. Ces charges virtuelles ou charges images doivent être extérieures au volume considéré pour que leurs potentiels restent solutions des équations de Laplace à l'intérieur du volume.

Un exemple simple est celui d'une charge placée à une distance  $d$  d'un plan infini conducteur maintenu au potentiel nul (cf fig. 7.4). Ce problème est équivalent à celui de la charge initiale et d'une charge égale et de signe opposé placée au point image de la position de la charge initiale par symétrie plane par rapport au plan conducteur.

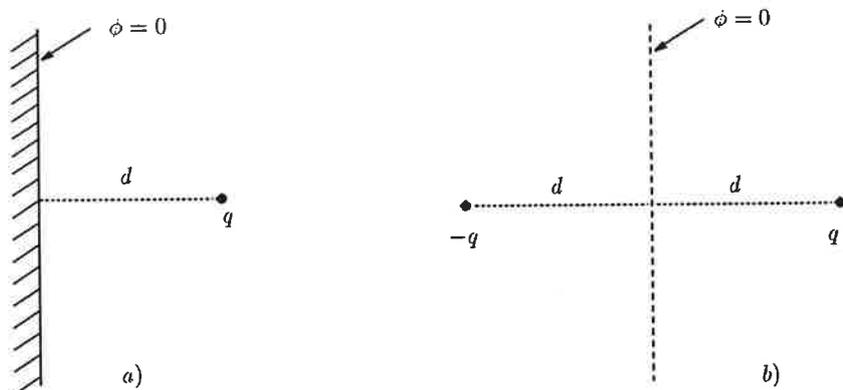


FIG. 7.4 – Solution par la méthode des charges images :  
a) problème initial, plan infini au potentiel nul,  
b) problème équivalent par les charges images.

Cette description purement classique des *charges images* permet de calculer l'énergie d'interaction entre deux sphères métalliques chargées.

Considérons tout d'abord, le cas d'une charge ponctuelle  $q$  à une distance  $z$  du centre d'une sphère conductrice de rayon  $R$ . L'interaction entre la charge ponctuelle et la sphère conductrice peut être décrite par l'introduction de deux charges images, l'une au centre de la sphère et l'autre à la position  $\frac{R^2}{z}$ , de valeur  $q\frac{R}{z}$  et  $-q\frac{R}{z}$  respectivement. On simule ainsi l'effet de polarisation provoqué par les charges induites à la surface de la sphère conductrice. Avec la charge ponctuelle, les deux charges images créent un champ électrostatique à l'extérieur de la sphère, identique au champ créé par la charge ponctuelle et les charges surfaciques induites; en particulier, le potentiel à la surface de la sphère conductrice est identique.

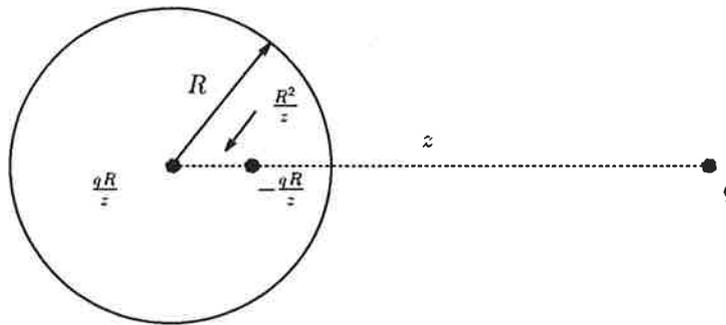


FIG. 7.5 – L'interaction entre une charge ponctuelle isolée et une sphère conductrice peut être décrite par l'introduction de deux charges images :

- a) une charge  $\frac{qR}{z}$  au centre
- b) une charge  $-\frac{qR}{z}$  à une distance  $\frac{R^2}{z}$  du centre

Si maintenant la sphère porte une charge  $Q$ , l'interaction de  $Q$  avec la charge ponctuelle n'est pas influencée par les charges images induites. Ainsi la force totale exercée sur la charge ponctuelle  $q$  à la distance  $z$  d'une sphère conductrice chargée peut s'écrire :

$$F(z) = \frac{qQ}{z^2} + \frac{q^2 R}{z} \frac{1}{z^2} - \frac{q^2 R}{z} \frac{1}{\left(z - \frac{R^2}{z}\right)^2} \quad (7.22)$$

ce qui mène à une énergie coulombienne d'interaction entre une sphère de charge  $Q$  et une charge ponctuelle  $q$  à une distance  $d$  donnée par :

$$E(d) = \int_{\infty}^d F(z) dz = \frac{Qq}{d} - \frac{q^2 R^3}{2d^2 (d^2 - R^2)} \quad (7.23)$$

L'extension de cette méthode à deux sphères conductrices est possible. La solution exacte utilise un nombre infini de charges images.

En effet, tout d'abord une charge image est induite sur chaque sphère. Chacune

des charges images crée à son tour une autre charge image sur la sphère opposée et ainsi de suite (fig. 7.6). Cela mène à un nombre infini de charges images de signes alternés et de valeurs décroissantes.

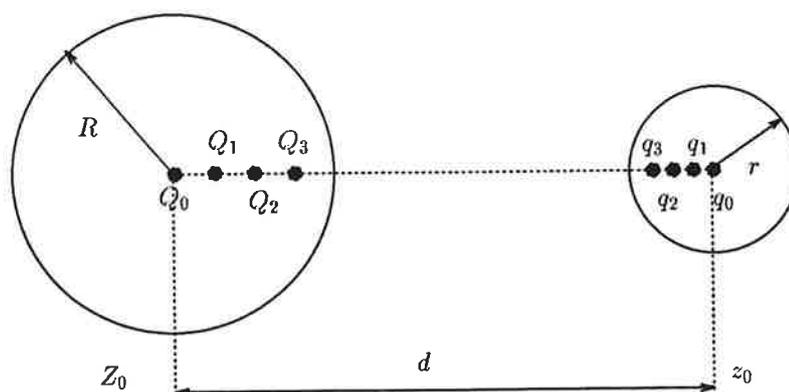


FIG. 7.6 – L'interaction entre deux sphères métalliques chargées peut être décrite par un nombre infini de charges images  $q_i$  et  $Q_i$  sur chaque sphère.

On note  $Q$  et  $q$ , les charges totales portées par les sphères de rayon  $R$  et  $r$ . Les centres de ces sphères sont aux positions  $Z_0$  et  $z_0$ . Les charges images induites  $Q_i$  et  $q_i$  sont situées aux positions  $Z_i$  et  $z_i$ . Les amplitudes et les positions des charges images s'obtiennent de manière récursive :

$$\begin{cases} q_{n+1} = -Q_n \frac{r}{z_0 - Z_n} \\ Q_{n+1} = -q_n \frac{R}{z_n - Z_0} \end{cases} \quad (7.24)$$

et

$$\begin{cases} z_{n+1} = z_0 - \frac{r^2}{z_0 - Z_n} \\ Z_{n+1} = Z_0 - \frac{R^2}{z_n - Z_0} \end{cases} \quad (7.25)$$

Une fois la position et la valeurs des charges images déterminées, l'énergie d'interaction coulombienne totale du système s'obtient par analogie avec le cas de la sphère et de la charge ponctuelle, en faisant varier la position de l'une des sphères de  $z_0 = \infty$  à  $z_0 = Z_0 + d$ , soit

$$E(d) = \int_{\infty}^{Z_0+d} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{q_i Q_j}{z_i - Z_j} dz_0 \quad (7.26)$$

Cette énergie peut être calculée de manière numérique, assez simplement. Sa valeur ne dépend que des paramètres de départ :  $Q$ ,  $q$ ,  $R$ ,  $r$  et  $d$  la distance entre les centres des deux sphères.

Les séries  $Q_n$ ,  $q_n$ ,  $Z_n$  et  $z_n$  sont rapidement convergentes et la somme sur une dizaine de termes en  $i$  et  $j$  permet d'obtenir  $E(d)$  à mieux que  $\pm 0.1\%$ .

Nous avons appliqué cette méthode pour la détermination de l'énergie d'interaction coulombienne existant entre les deux fragments de fission d'agrégats de  $Sr_{19}^{3+}$ . Un agrégat de taille  $n$  est assimilé à une sphère de rayon  $r(n) = r_s n^{-1/3}$  où  $r_s$  est le rayon de Wigner-Seitz de l'élément concerné. Les figures suivantes montrent le résultat de ce calcul pour les deux canaux en compétition de la fission des agrégats de  $Sr_{19}^{3+}$ .

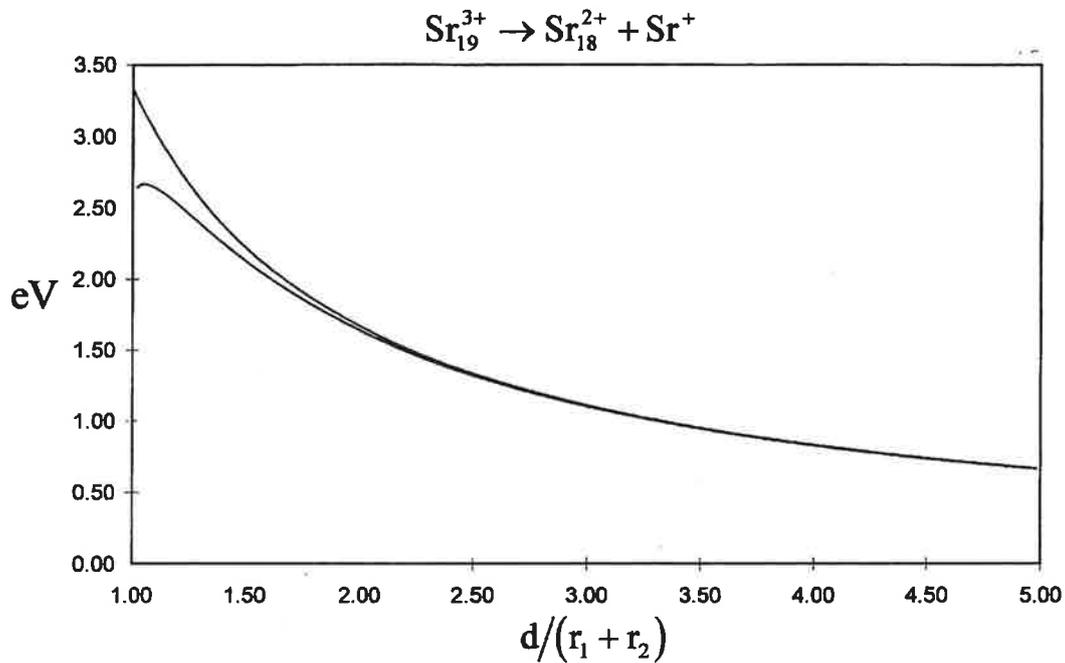


FIG. 7.7 – *Energie coulombienne des fragments de fission de  $Sr_{19}^{3+} \rightarrow Sr_{18}^{2+} + Sr^+$ , en fonction de la distance rapportée à la somme des rayons des coeurs ioniques, comparée au calcul classique  $E(d) = qQ/d^2$  (courbe du haut)*

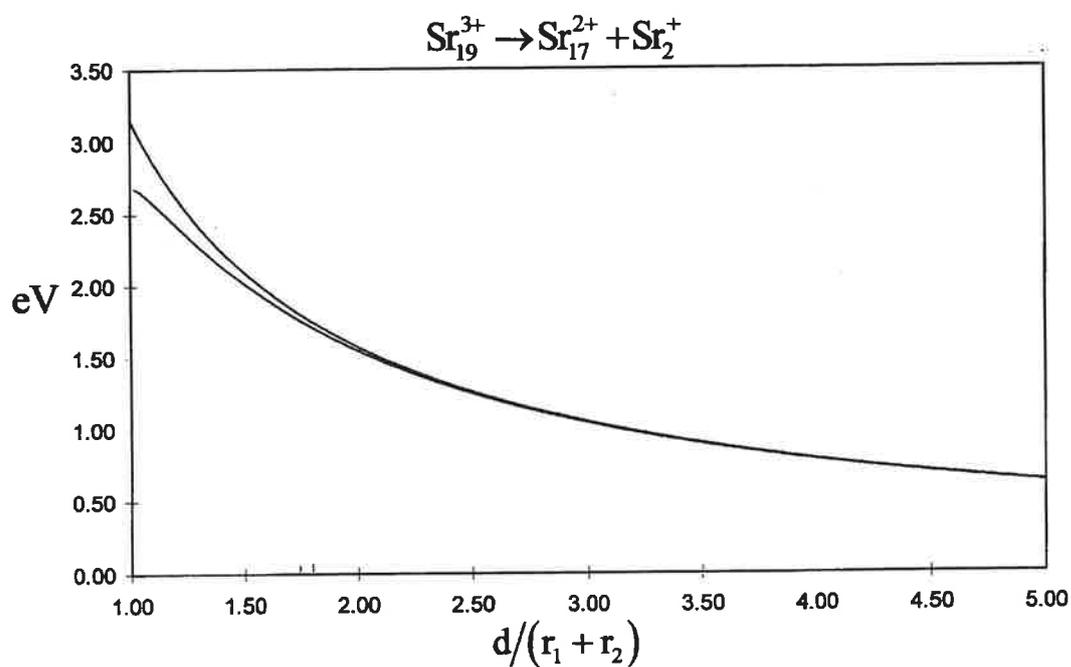


FIG. 7.8 – Energie coulombienne des fragments de fission de  $\text{Sr}_{19}^{3+} \rightarrow \text{Sr}_{17}^{2+} + \text{Sr}_2^+$ , en fonction de la distance rapportée à la somme des rayons des coeurs ioniques, comparée au calcul classique  $E(d) = qQ/d^2$  (courbe du haut)



## Annexe C

### Fonction de partition d'un gaz moléculaire parfait

*"L'ordre est le plaisir de la raison,  
mais le désordre est le délice de l'imagination"  
Paul Claudel, le soulier de satin.*

On cherche à calculer l'entropie d'un agrégat de taille  $n$ . Pour ce faire, on détermine la fonction de partition et l'énergie libre d'un gaz moléculaire parfait. On montre pour ces gaz, constitués de  $N$  molécules identiques, sans interaction, enfermées dans un volume  $V$  et en équilibre avec un thermostat de température  $T$ , que si  $N/V$  est petit, c'est à dire si la densité est suffisamment faible, l'approximation de Maxwell-Boltzmann est valide [1]. L'expression de l'énergie libre est alors donnée par :

$$F = -NkT \left( \ln \frac{\mathcal{Z}}{N} \right) \quad (7.27)$$

où  $\mathcal{Z}$  est la fonction de partition de ce gaz moléculaire, et  $N$  est le nombre de particules de ce gaz. On a

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} Z^N$$

où  $Z$  est la fonction de partition pour une particule unique

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (7.28)$$

$\varepsilon_i$  sont les niveaux d'énergies accessibles par la particule. Ces niveaux sont de dégénérescence  $g_i$ . L'expression de la différentielle de  $F$ ,  $dF = -SdT - PdV + \mu dN$  permet d'obtenir les diverses grandeurs thermodynamiques et notamment l'entropie :

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left[ \ln \frac{\mathcal{Z}}{N} + T \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_V \right] \quad (7.29)$$

on peut se ramener au cas d'une seule molécule, et l'entropie peut alors s'écrire :

$$S = k \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) = \frac{1}{T} (E - F) \quad (7.30)$$

(1) **Cas du monomère**

Dans un gaz parfait monoatomique (gaz rares, vapeurs métalliques ...), les états de l'espace des phases accessibles sont :

→ (a) Etats de translation : L'énergie cinétique d'un atome est donnée par

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \varepsilon_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{ou} \quad \varepsilon_0 = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}$$

La fonction de partition associée aux états de translation s'écrit alors:

$$\begin{aligned} Z^{(t)} &= \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_{n_x, n_y, n_z}) \quad \text{où} \quad \beta = \frac{1}{kT} \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_0 n_x^2) \cdot \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_0 n_y^2) \cdot \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_0 n_z^2) \\ &= \left( \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_0 n^2) \right)^3 \end{aligned}$$

$\varepsilon_0$  est généralement très petit devant  $kT$ , on peut donc, avec une très bonne approximation, remplacer la somme dans l'expression de la fonction de partition par une intégrale, il vient :

$$Z^{(t)} = \left( \int_0^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_0 n^2} dn \right)^3 = \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta \varepsilon_0}} \right)^3$$

on a donc finalement :

$$Z^{(t)} = \frac{1}{8} \left( \frac{\pi}{\beta \varepsilon_0} \right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} = V \left( \frac{mkT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (7.31)$$

On peut généraliser facilement ce résultat, et déterminer la fonction de partition associée aux états de translation d'un agrégat de taille  $p$  (donc de masse  $p \cdot m$ ) :

$$Z^{(t)}(p) = V \left( \frac{mkT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} p^{3/2} \quad (7.32)$$

→ (b) Etats électroniques : La fonction de partition associée aux états excités accessibles aux électrons de l'atome est donnée par :

$$Z^{(e)} = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

avec  $g_i$  la dégénérescence du niveau électronique d'énergie  $\varepsilon_i$

Les énergies des états excités sont généralement très grandes devant  $kT$ , et la somme ci-dessus se ramène presque toujours, en posant pour l'état fondamental  $\varepsilon_0 = 0$  :

$$Z^{(e)} = g_0 e^{-\beta\varepsilon_0} = 2s + 1 \quad (7.33)$$

où  $s$ , est le nombre quantique correspondant au moment cinétique électronique de l'atome dans son état électronique fondamental.

La fonction de partition totale dans le cas du monomère s'écrit :

$$Z(1) = Z^{(t)} \cdot Z^{(e)} = V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot (2s + 1) \quad (7.34)$$

L'énergie libre du gaz parfait monoatomique est alors donnée par :

$$F = -NkT \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right) + 1 + \ln(2s + 1) \right] \quad (7.35)$$

Le terme  $+1$  dans l'expression de l'énergie libre vient de l'indiscernabilité des atomes dans le gaz, et sera toujours rattaché aux états de translation [3]. Il vient pour l'entropie

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) + \frac{5}{2} + \ln(2s + 1) \right] \quad (7.36)$$

L'entropie pour chaque monomère a pour expression :

$$S(1) = k \left[ \ln \frac{\mathcal{V}}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) + \frac{5}{2} + \ln(2s + 1) \right] \quad (7.37)$$

où le rapport  $\mathcal{V}/N$  est le volume moyen occupé par un atome et est lié à la densité du gaz. On prend généralement ce rapport égal à  $\mathcal{V}_{mol}/N_a$

## (2) Cas du dimère :

Comme dans le cas d'un gaz de monomère, afin de déterminer l'entropie, on commence par faire un inventaire des états accessibles par le dimère dans l'espace des phases. On a :

→ (a) Etats de translation : Par un raisonnement analogue au cas du monomère avec la masse de la particule égale à  $2m$  on obtient :

$$Z^{(t)}(p) = V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} 2^{3/2} = 2^{3/2} Z^{(t)}(1) \quad (7.38)$$

et donc l'entropie liée aux états de translation du dimère est :

$$S^{(t)}(2) = S^{(t)}(1) + \frac{3k}{2} \ln 2 \quad (7.39)$$

→ (b) Etats électroniques: La fonction de partition associée aux états électroniques excités est également donnée par :

$$Z^{(e)}(2) = (2s' + 1) \quad (7.40)$$

où  $s'$  est le nombre quantique de moment cinétique électronique du dimère dans son état fondamental

Pour ces deux types d'états, l'analogie avec le cas du monomère est complète. Cependant, dans le cas de particules polyatomiques, l'hamiltonien comprend outre le terme d'énergie cinétique, diverses contributions provenant de la structure de la molécule.

En d'autres termes, aux *degrés de liberté de translation et d'excitation électronique* s'ajoutent des *degrés de libertés internes*. L'indépendance des deux types de contributions à l'entropie permet décrire par factorisation :

$$Z = Z^{(t)} \cdot Z^{(e)} \cdot \xi$$

où  $\xi$  la fonction de partition associée à la structure interne de la molécule L'énergie libre est alors :

$$\begin{aligned} F &= -NkT \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + 1 + \ln(2s' + 1) + \ln \xi(\beta) \right] \\ &= F^{(t)} + F^{(e)} + (-NkT \ln \xi(\beta)) \end{aligned} \quad (7.41)$$

et l'entropie

$$\begin{aligned} S &= Nk \left[ \ln \frac{V_{mol}}{\mathcal{N}_a} + \frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \frac{3}{2} \ln 2 + \frac{5}{2} + \ln \xi(\beta) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \xi(\beta) \right] \\ &= S^{(t)} + S^{(e)} + Nk \left( \ln \xi(\beta) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \xi(\beta) \right) \end{aligned} \quad (7.42)$$

Intéressons nous maintenant aux états de l'espace des phases liés à la structure interne de la molécule. On a :

→ (c) Etats de vibration: Les niveaux d'énergie de vibration sont donnés par l'approximation de l'oscillateur harmonique [2] :

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

et donc

$$\xi^{(v)} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left( -\left( n + \frac{1}{2} \right) \beta \hbar\omega \right) \quad (7.43)$$

On a à calculer la somme d'une série géométrique de raison  $\exp(-\beta\hbar\omega)$  et de premier terme  $\exp(-\beta\hbar\omega/2)$ . On peut donc écrire immédiatement :

$$\xi^{(v)} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

On définit une température caractéristique de vibration, que l'on note  $\theta_v$ , telle que :

$$k\theta_v = \hbar\omega$$

on a alors :

$$\xi^{(v)} = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} \quad (7.44)$$

On en déduit l'entropie associée :

$$S^{(v)} = Nk \left( \ln \xi^{(v)}(\beta) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \xi^{(v)}(\beta) \right)$$

soit dans le cas qui nous concerne :

$$S^{(v)} = Nk \left[ \ln \left( e^{-\theta_v/2T} \right) - \ln \left( 1 - e^{-\theta_v/T} \right) + \frac{\theta_v}{2T} - \frac{\theta_v}{T} \left( \frac{e^{-\theta_v/T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} \right) \right]$$

Finalement pour un dimère, l'entropie associée aux états de vibration est donnée par :

$$S^{(v)} = -k \left[ \frac{\theta_v}{T} \left( \frac{e^{-\theta_v/T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} \right) + \ln \left( 1 - e^{-\theta_v/T} \right) \right] \quad (7.45)$$

→ (d) Etats de rotation : Les niveaux d'énergie sont, elles, données par l'approximation du rotateur rigide [4], soit, si on note B la constante de rotation de la molécule :

$$\varepsilon_j = B_j(j+1) = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$$

où I est le moment d'inertie de la molécule.

La fonction de partition associée aux degrés de libertés de rotation s'écrit, dans le cas de dimère, molécules diatomiques symétriques

$$\xi^{(r)} = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta\varepsilon_j}$$

Or  $\varepsilon_j \ll kT$ , donc deux termes consécutifs de cette somme diffèrent assez peu l'un de l'autre, pour permettre le passage à l'intégrale, on peut donc écrire :

$$\begin{aligned}\xi^{(r)} &= \frac{1}{2} \int_0^\infty (2j+1) \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)\right) dj \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \exp(-\beta \mathcal{B}u) du = \frac{kT}{2\mathcal{B}}\end{aligned}$$

On définit également une température caractéristique de rotation que l'on note  $\theta_r$  telle que :

$$k\theta_r = hc \cdot \mathcal{B} \quad \text{avec } \mathcal{B} \text{ constante de rotation}$$

d'où l'expression

$$\xi^{(r)} = \frac{T}{2\theta_r} \quad (7.46)$$

qui permet de déterminer l'entropie associée aux états de rotation. Pour une molécule seule, on a

$$S^{(r)} = k \left[ \ln \left( \frac{T}{2\theta_r} \right) + 1 \right] \quad (7.47)$$

L'entropie totale dans le cas d'un dimère s'écrit

$$S(2) = S^{(t)}(2) + S^{(e)}(2) + S^{(v)}(2) + S^{(r)}(2)$$

soit

$$\begin{aligned}S(2) &= k \left[ \ln \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{N}} + \frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln 2 + \ln(2s' + 1) \right] + \\ & k \left[ \frac{\theta_v}{T} \left( \frac{e^{-\theta_v/T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} \right) - \ln(1 - e^{-\theta_v/T}) + \ln \frac{T}{2\theta_r} + 1 \right] \quad (7.48)\end{aligned}$$

Exemple: Déterminons la différence d'entropie entre  $Se$  et  $Se_2$  à la température ambiante i.e. à  $T=298$  K.

Pour  $Se_2$ , on a les données suivantes [4] :

L'état fondamental dans lequel se trouve le dimère  $Se_2$  est l'état  $^1\Sigma_g^+$  i.e.  $2s' + 1 = 1$ , et on a

$$\omega = 391,77 \text{ cm}^{-1} \text{ i.e. } k\theta_v = 0,049 \text{ eV (vibration)}$$

$$\mathcal{B} = 0,0907 \text{ cm}^{-1} \text{ i.e. } k\theta_r = 1,125 \cdot 10^{-5} \text{ eV (rotation)}$$

Pour le monomère, la seule information utile est  $(2s + 1) = 3$  on a donc

$$T \cdot (S(2) - S(1)) = 0.210 \text{ eV}$$

résultat que l'on peut comparer aux tables thermodynamiques des handbooks qui donnent pour la même température [5]

$$T \cdot (S(2) - S(1)) = 19.936 \text{ kJ mol}^{-1} = 0.207 \text{ eV}$$

(3) **Cas général : agrégats de taille n :**

De la même manière, on a dans le cas de gaz composé d'agrégats de taille n

→ (a) Etats de translation : Un raisonnement analogue aux cas du monomère et du dimère donne

$$Z^{(t)}(n) = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \cdot n^{3/2} \quad (7.49)$$

La contribution des états de translation à l'entropie d'un agrégat de taille n s'écrit

$$S^{(t)}(n) = k \left[ \ln \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{N}} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) + \frac{5}{2} + \ln n^{3/2} \right] \quad (7.50)$$

c'est à dire

$$S^{(t)}(n) = S^{(t)}(1) + \frac{3}{2} k \ln n$$

→ (b) Etats électroniques : La fonction de partition associée aux états d'excitation électroniques est également donnée dans ce cas, par la dégénérescence de l'état fondamental et donc

$$Z^{(e)}(n) = g_0^{(e)}(n) = 2s_n + 1 \quad (7.51)$$

$$\text{et } S^{(e)}(n) = k \ln (2s_n + 1) \quad (7.52)$$

→ (c) Etats de vibration : Il est facile de calculer le nombre  $n_v$  des degrés de liberté de vibration d'un agrégat de n atomes, c'est à dire le nombre de paramètres nécessaires pour caractériser les positions relatives des n atomes. Ce nombre est égal à  $3n$ , si on considère un espace à 3 dimensions. Mais le centre de masse de la molécule est lui même repéré par 3 coordonnées (auxquelles sont associés les 3 degrés de liberté de translation).

En outre, l'orientation de l'agrégat dans l'espace est caractérisée par 3 paramètres (3 angles d'Euler par exemple), il reste donc  $n_v = 3n - 6$  degrés de libertés. Dans le cas du dimère, ou toute molécule linéaire (n atomes alignés), il n'existe que 2 angles d'Euler et donc  $n_v = 3n - 5$

(molécule linéaire).

On peut montrer que cet agrégat, en ce qui concerne ses états de vibration, constituent un système de  $n_v$  oscillateurs harmoniques couplés, qu'on peut ramener à un système de  $n_v$  oscillateurs harmoniques fictifs indépendants, les modes normaux de vibration. On a alors

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{n_v} \varepsilon_{n_i} = \sum_{i=1}^{n_v} \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega_i$$

qui donne pour la fonction de partition

$$\xi^{(v)}(n) = \prod_{i=1}^{3n-6} \xi_i^{(v)} = \prod_{i=1}^{3n-6} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{n_i}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\beta \hbar \Omega_i / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \Omega_i}} \quad (7.53)$$

Si on suppose tous les modes normaux de vibration équivalents, c'est à dire tous les atomes identiques, la fonction de partition de vibration devient

$$\xi^{(v)}(n) = \left( \frac{e^{-\beta \hbar \Omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \Omega}} \right)^{3n-6} \quad (7.54)$$

et l'entropie associée

$$S^{(v)}(n) = (3n - 6)k \left[ -\ln \left( 1 - e^{-\theta_D / T} \right) - \frac{\theta_D}{T} \left( \frac{e^{-\theta_D / T}}{1 - e^{-\theta_D / T}} \right) \right]$$

où on note  $\theta_D$ , la température de Debye définie par

$$k\theta_D = \hbar \Omega$$

Dans l'approximation des hautes températures,  $T \gg \theta_D$ , c'est à dire  $\theta_D / T = \varepsilon \ll 1$ , puisque  $e^{(-\varepsilon)} = 1 - \varepsilon \dots$ , il vient

$$S^{(v)}(n) = (3n - 6)k \left( \ln \frac{T}{\theta_D} - 1 + \frac{\theta_D}{T} \right) \quad (7.55)$$

Pour les gros agrégats, on peut déterminer l'entropie associée aux degrés de libertés de vibration, en utilisant une autre approche.

On considère cette fois, l'agrégat de  $n$  atomes, comme un morceau de cristal. Le modèle de Debye donne pour la capacité calorifique d'un cristal contenant  $n$  atomes [6]

$$C_v = 3kn \mathcal{D} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)$$

où  $\mathcal{D}(y)$  est la distribution de Debye donnée par

$$\mathcal{D}(y) = 3y^3 \int_0^{1/y} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

L'expression de la capacité calorifique devient dans l'approximation des hautes températures,  $T \gg \theta_D$

$$C_v = 3nk$$

résultat bien connu [7], qui permet d'obtenir l'expression de la contribution vibrationnelle à l'entropie

$$\begin{aligned} T \frac{\partial S}{\partial T} &= C_v \text{ i.e. } S = \int_{\theta_D}^T \frac{C_v}{T} dT \\ S^{(v)}(n) &= C_v \ln \frac{T}{\theta_D} = 3nk \ln \frac{T}{\theta_D} \end{aligned} \quad (7.56)$$

qui approche très bien l'expression (7.55) pour  $T \gg \theta_D$  et  $n$  grand. On intègre à partir de  $\theta_D$ , qui est la température (donc indirectement l'énergie) nécessaire à l'activation du 1<sup>er</sup> mode de vibration.

→ (d) Etats de rotation: Un agrégat de taille  $n$  possède trois degrés de liberté de rotation. Dans le domaine d'existence des gaz,  $T > T_{\text{ebullition}}$ , on peut lui appliquer les résultats classiques de cinématique du solide. Pour un solide tournant en bloc de façon rigide, on sait que quelle que soit sa forme, on peut se rapporter à son système d'axes principaux d'inertie, qui constituent un trièdre tri-rectangle, lié au solide et ayant son origine au centre de masse. Son énergie est donnée par

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(r)} &= \frac{1}{2I_1 \sin^2 \theta} [(p_\phi - p_\psi \cos \theta) \cos \psi - p_\theta \sin \theta \sin \psi]^2 \\ &+ \frac{1}{2I_2 \sin^2 \theta} [(p_\phi - p_\psi \cos \theta) \sin \psi + p_\theta \sin \theta \cos \psi]^2 + \frac{1}{2I_3} p_\psi^2 \end{aligned}$$

où  $p_\theta$ ,  $p_\phi$ ,  $p_\psi$  sont les impulsions associées aux angles d'Euler  $\theta$ ,  $\phi$  et  $\psi$  et  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  les moments d'inertie principaux du solide [8].

La fonction de partition de rotation s'écrit

$$\xi^{(r)} = \int \frac{d\theta dp_\theta}{h} \frac{d\phi dp_\phi}{h} \frac{d\psi dp_\psi}{h} \exp(-\beta \varepsilon^{(r)}) \quad (7.57)$$

L'intégration sur  $p_\theta$ ,  $p_\phi$ ,  $p_\psi$  (dans cet ordre) donne

$$\begin{aligned} \xi^{(r)} &= \frac{(2\pi kT)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{h^3} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\psi \\ &= \sqrt{\pi} \left( \frac{2I_1}{\hbar^2} kT \right)^{1/2} \left( \frac{2I_2}{\hbar^2} kT \right)^{1/2} \left( \frac{2I_3}{\hbar^2} kT \right)^{1/2} \end{aligned}$$

Cette expression reste valable si on a égalité de 2 des moments d'inerties (ellipsoïdes de révolutions), ou même des 3 moments d'inerties (sphères).

Dans le cas de molécules symétriques, pour ne pas compter plusieurs fois les même états de rotation, on introduit un facteur de symétrie  $\sigma$  égal au nombre de rotations différentes qui laissent inchangée la position de la molécule ( $\sigma = 2$  pour une molécule diatomique symétrique,  $\sigma = 6$  pour la molécule de benzène par exemple), on a

$$\xi^{(r)} = \frac{\sqrt{8\pi}}{\sigma \hbar^3} \sqrt{I_1 I_2 I_3} (kT)^{3/2} \quad (7.58)$$

Reste à déterminer les moments d'inertie  $I_i$  pour un agrégat dont on ne connaît a priori pas la forme. On peut cependant écrire

$$I_i = \gamma_i M R^2 = \gamma_i n m r_s^2 n^{2/3} = \gamma_i m r_s^2 n^{5/3}$$

ce qui permet de dégager dans l'expression des moments d'inerties ce qui dépend du nombre d'atomes de l'agrégat  $n$ , de ce qui dépend de sa forme  $\gamma_i$  ou de sa nature  $m, r_s$ . Cela sera très utile pour calculer des différences d'entropie entre agrégats de même nature, de formes proches, mais ne possédant pas le même nombre d'atomes.

La fonction de partition de rotation pour un agrégat de taille  $n$  est

$$\xi^{(r)} = \frac{\sqrt{8\pi}}{\sigma \hbar^3} \sqrt{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3} m^{3/2} r_s^3 n^{5/2} (kT)^{3/2} = C(\sigma, m, r_s, \gamma_i) n^{5/2} (kT)^{3/2}$$

et son entropie

$$S^{(r)}(n) = \ln C(m, r_s, \gamma_i) + \frac{5}{2} \ln n + \frac{3}{2} \ln kT + \frac{3}{2} \quad (7.59)$$

Finalement l'entropie d'un agrégat de taille  $n$  est donnée par

$$\begin{aligned} S(n) = & k \left\{ \ln \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{N}} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{mkT}{2\pi \hbar^2} \right) + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln n + \ln(2s_n + 1) \right\} \\ & + k \left\{ \ln \left( \frac{\sqrt{8\pi}}{\sigma \hbar^3} \sqrt{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3} m^{3/2} r_s^3 \right) + \frac{5}{2} \ln n + \frac{3}{2} \ln kT + \frac{3}{2} \right\} \\ & + k \left\{ (3n - 6) \left[ -\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - \frac{\theta_D}{T} \left( \frac{e^{-\theta_D/T}}{1 - e^{-\theta_D/T}} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (7.60)$$

Il est intéressant de considérer la différence d'entropie entre un agrégat de taille  $n$ , et un agrégat de taille  $p$  avec les hypothèses suivantes :

- (i) les agrégats ont grossièrement *la même forme* c'est à dire que les moments d'inerties  $I_i$  varient peu d'un agrégat à l'autre

- (ii) les agrégats ont des spectres électroniques voisins, en fait même dégénérescence du niveau électronique fondamental

Il vient alors

$$S(n) - S(p) = k \left\{ 4 \ln \frac{n}{p} - 3(n-p) \left[ \ln(1 - e^{-\theta_d/T}) + \frac{\theta_D}{T} \left( \frac{e^{-\theta_d/T}}{1 - e^{-\theta_d/T}} \right) \right] \right\}$$

Cet expression permettra la détermination par itération de l'entropie d'un agrégat de taille  $n$ , connaissant l'entropie d'un agrégat de taille  $n-1$



## Références des Annexes

- [1] Physique statistique  
B. Diu, C. Guthmann, D.Lederer et D. Roulet, Hermann, Paris (1989)
- [2] Mécanique quantique  
C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloe, Hermann, Paris, (1973)
- [3] Physique Statistique  
L. Couture et R. Zitoun, Ellipse, Paris (1992)
- [4] Molecular Spectra and molecular structure  
G. Herzberg, Krieger Publishing Company, (1989)
- [5] Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides  
K.C. Mills, Butterworths, London, (1974)
- [6] Solid State Physics  
N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Holt, Rinehort, and Winston, New-York, (1976)
- [7] Physique de l'état solide,  
C. Kittel, Dunod, Paris (1970)
- [8] Physique théorique (Tome2)  
L.D. Landau et E.M. Lifschitz, Mécanique, Mir, Moscou, (1966)



## Table des figures

2.1	Source à condensation gazeuse . . . . .	7
2.2	Spectre de masse d'agrégats de $Sr_n^+$ . . . . .	9
2.3	Dispositif expérimental . . . . .	10
2.4	Dissociation unimoléculaire d'agrégats de strontium $Sr_7^+$ , permettant de déterminer les canaux de dissociation (ici monomère) . . .	12
2.5	Photodissociation induite par laser d'agrégats de $Sr_{28}^+$ . Les structures doubles dans certains pics sont dues à la superposition des fragments de l'évaporation du simplement et du doublement chargés.	14
2.6	Distribution d'énergie interne pour les agrégats de taille $n$ . . . . .	19
2.7	Spectres de dissociation d'agrégats de tellure . . . . .	21
2.8	Schéma des processus menant à la fragmentation . . . . .	27
2.9	Spectre de cascade de fragmentation . . . . .	28
2.10	Spectre de fragmentation à différents flux . . . . .	35
2.11	Nombre d'évaporation en fonction de la puissance laser . . . . .	36
2.12	Schéma de la barrière de potentiel . . . . .	40
2.13	Compétition fission-évaporation . . . . .	41
2.14	Spectres d'agrégats multichargés . . . . .	43
2.15	Spectre de fragmentation d'agrégats multichargés . . . . .	44
2.16	Détermination de l'énergie cinétique . . . . .	46
2.17	Compétition fragmentation - ionisation . . . . .	50
2.18	Compétition fragmentation - ionisation (Spectre expérimental): $Sr_{127}^+$ , laser 4.98 eV . . . . .	51

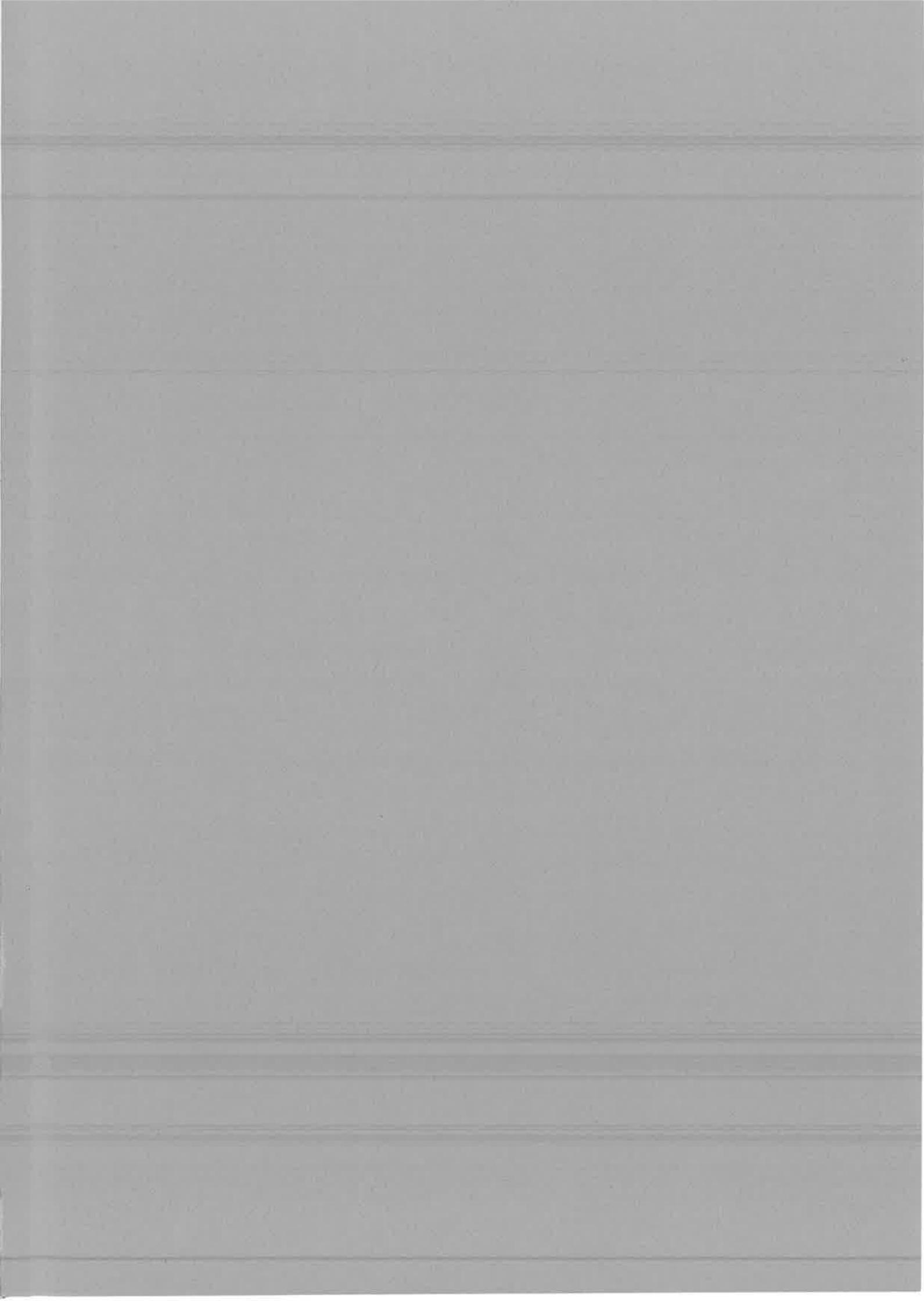
3.1	Potentiels de 2 <sup>nd</sup> ionisation des agrégats de strontium . . . . .	64
3.2	Spectre de masse d'agrégats de strontium . . . . .	66
3.3	Profils de section efficace de photo-absorption de $Sr_n^+$ . . . . .	68
3.4	Composante <i>électrons libre</i> de la réponse optique de $Sr_n^+$ . . . . .	70
3.5	Structure de bande de $Sr$ . . . . .	72
3.6	Transitions intrabandes - Transitions interbandes . . . . .	73
3.7	Permittivité diélectrique (a) partie réelle, (b) partie imaginaire et réflectance de l'or (obtenue à partir de la permittivité diélectrique): la contribution "transitions interbandes" de $\epsilon$ , en modifiant la réflectance, est à l'origine de la couleur jaune de l'or (courbes tirées de la référence [27]) . . . . .	74
3.8	Réponse optique d'une sphère métallique dans un champ électromagnétique dipolaire . . . . .	80
3.9	Permittivité diélectrique du strontium: Partie réelle $\epsilon_1$ et Partie imaginaire $\epsilon_2$ . . . . .	84
3.10	Regle de somme sur le coefficient d'extinction. On trace le nombre N d'électrons de valence effectifs par atome en fonction du rapport $\omega/\omega_p$ . . . . .	86
3.11	Section efficace de photo-absorption du solide massif (sphère) . . . . .	87
3.12	Section efficace de photo-absorption des agrégats de Sr. En trait plein la réponse optique du solide massif, contractée selon l'axe des fréquences et normalisée au nombre d'électrons. . . . .	88
3.13	Effet du spill-out sur la fréquence de résonance . . . . .	93

4.1	Energies d'atomisation expérimentales d'agrégats de potassium et de mercure neutres (rond noirs) et simplement ionisés (ronds blancs) (en eV). . . . .	104
4.2	Energies d'atomisation expérimentales d'agrégats de strontium neutres (rond noirs) et simplement ionisés (ronds blancs) (en eV). . . . .	106
4.3	Energie de réaction . . . . .	108
4.4	Différentes contributions à l'enthalpie de réaction de fission $\Delta_{n,p}^{2+}$ . . . . .	109
4.5	Terme coulombien dans le cas de l'évaporation . . . . .	110
4.6	Paramètres d'asymétrie $\eta(p)$ en fonction de la charge . . . . .	112
4.7	Spectre de masse d'agrégats multichargés de potassium $K_n^{q+}$ . . . . .	114
4.8	Spectre de dissociation unimoléculaire d'agrégats multichargés de potassium $K_n^{q+}$ . . . . .	115
4.9	Paramètre d'assymétrie pour la fission d'agrégats de potassium . . . . .	117
4.10	Spectre de masse d'agrégats multichargés de strontium $Sr_n^{q+}$ . . . . .	118
4.11	Taux d'évaporation des agrégats de strontium . . . . .	119
4.12	Spectre de dissociation unimoléculaire d'agrégats multichargés de strontium $Sr_n^{q+}$ . . . . .	120
4.13	Spectre de photodissociation d'agrégats de strontium $Sr_{19}^{3+}$ . . . . .	121
4.14	Spectre de photodissociation d'agrégats de strontium $Sr_{19}^{3+}$ à différentes températures . . . . .	123
4.15	Evolution de l'énergie totale en fonction des paramètres de déformation dans le cas de la fission d'agrégats $Ag_{22}^{2+}$ . . . . .	125
4.16	Chemin de fission de la réaction: $Ag_{22}^{2+} \rightarrow Ag_{11}^{2+} + Ag_{11}^{2+}$ . . . . .	126
4.17	Contribution de la hauteur de la barrière à l'enthalpie de la réaction de fission des agrégats de $K_{105}^{3+}$ . . . . .	127
4.18	Evolution de l'énergie cinétique libérée en fonction de la température du parent $Sr_{19}^{3+}$ . Ronds blancs pour la perte de $Sr^+$ et ronds noirs pour $Sr_2^+$ . . . . .	128
4.19	Calcul de l'énergie de réaction avec prise en compte de l'entropie dans le cas de la fission . . . . .	135
4.20	Calcul de l'énergie de réaction avec prise en compte de l'entropie dans le cas de l'évaporation . . . . .	136
4.21	Paramètre d'asymétrie en fonction de la taille: prise en compte de l'entropie . . . . .	137
4.22	Evolution du rapport de branchement en fonction de la température . . . . .	140
4.23	Evolution du rapport de branchement en fonction de la température (agrégats liquides) . . . . .	144
4.24	Energétique de fragmentation des agrégats de $Sr_{17}^{3+}$ à 0 K . . . . .	145

5.1	Molécules complexes stables de $Se_p$ ( $p = 2..8$ ) . . . . .	152
5.2	Spectre de masse de $Se_n^+$ . . . . .	154
5.3	Spectres d'évaporation unimoléculaire des agrégats de sélénium . .	156
5.4	Spectre de masse de sélénium à différents flux laser: a) à faible flux laser, b) à fort flux laser. . . . .	157
5.5	taux globaux de fragmentation des agrégats de sélénium . . . . .	158
5.6	Energies de dissociation de $Sen+$ ( $p=1..4$ ) . . . . .	172
5.7	Energies de dissociation de $Sen+$ ( $p=5..8$ ) . . . . .	173
5.8	Evolution avec la température des énergies de dissociation de $Sen+$	174
7.1	Schéma du dispositif expérimental en montage Frein . . . . .	186
7.2	Schéma du dispositif expérimental en montage Tobogan . . . . .	187
7.3	Schéma de la fragmentation d'un agrégat dans le référentiel du centre de masse . . . . .	188
7.4	Méthode charge image . . . . .	191
7.5	Interaction entre une charge ponctuelle et une sphère conductrice. .	192
7.6	Interaction entre deux sphères conductrices . . . . .	193
7.7	Energie coulombienne des fragments de fission de $Sr_{19}^{3+} : Sr_{18}^{2+} + Sr^+$	194
7.8	Energie coulombienne des fragments de fission de $Sr_{19}^{3+} : Sr_{17}^{2+} + Sr_2^+$	195







**Résumé :** La fragmentation d'agrégats après une excitation laser est un moyen de diagnostic essentiel pour appréhender leur stabilité. Un excès d'énergie interne est fourni à l'agrégat par photo-excitation laser des électrons de valence suivi d'une redistribution sur les modes de vibration du système. Cela induit une fragmentation de l'agrégat "chaud" dont l'analyse permet d'accéder aux canaux et aux taux de dissociation et de déterminer certaines grandeurs physiques caractéristiques du système. L'objet de cette thèse est l'étude expérimentale des processus de fragmentation dans des situations très spécifiques mettant en cause le cortège électronique puis le coeur ionique.

La mesure par spectrométrie de masse par temps de vol des produits de l'évaporation qui fait suite à l'absorption séquentielle de plusieurs photons, permet de déterminer la section efficace de photo-absorption pour des agrégats libres contenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. Les profils spectraux obtenus pour les agrégats de strontium présentent en plus de la résonance caractéristique de la réponse de Drude d'électrons de conduction libres observée pour les alcalins, une aile importante à haute énergie, due à des effets de corrélation fortes entre les électrons et notamment à des transitions interbandes. Ces profils tendent vers la réponse dipolaire de type Mie, d'une sphère macroscopique ayant la constante diélectrique mesurée dans le solide. La notion de permittivité diélectrique reste un paramètre pertinent pour ces systèmes de taille finie dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur des libres parcours moyens des électrons de conduction.

Nous nous sommes ensuite intéressé aux agrégats de potassium et de strontium triplement chargés dans un domaine de taille où domine la fission coulombienne, dissociation en plusieurs fragments chargés. De nombreux résultats obtenus sur la fragmentation d'agrégats métalliques résultant aussi bien d'un excès d'énergie interne que d'un excès de charge, ont pu être interprétés par des considérations purement énergétiques, dans le cadre du modèle de la goutte liquide. Cependant les travaux récents dont fait état ce mémoire, montrent que cette image simple est mise en échec lorsque la taille de l'agrégat croît ou que sa température augmente. Ces résultats diffèrent des prédictions traditionnellement basées sur un équilibre entre forces de répulsion et forces de cohésion et ne peuvent se comprendre que si l'on considère également l'entropie de ces objets. La fragmentation est ainsi gouvernée conjointement par l'énergie et l'entropie du système, la température et la taille de l'agrégat jouant le rôle de bras de levier pour cette dernière. Les chemins de fragmentation ne peuvent plus être considérés comme le reflet de l'énergétique seule du système.

Le rôle de l'entropie est essentiel dans la dissociation unimoléculaire d'agrégats de sélénium. Une étude systématique révèle en effet, pour ces systèmes contenant jusqu'à une trentaine d'atomes, une évaporation spécifique qui diffère du comportement du solide massif. Une méthode originale basée sur la mesure des rapports de branchements entre les différentes voies de dissociation, ainsi que sur l'analyse des différents cycles énergétiques, permet de remonter aux énergies de dissociation. La prise en compte des termes entropiques est nécessaire dans l'analyse de la fragmentation de ces édifices, pour lesquels la compétition entre plusieurs canaux impliquant des blocs de plusieurs atomes est le fait majeur.

**Mots-Clés :**

- Agrégats
- Photo-absorption
- Dissociation unimoléculaire
- Effets collectifs
- Stabilité
- Energie de dissociation
- Entropie