



**HAL**  
open science

# Ions métalliques monochargés, solvatés par des molécules d'eau : Collision et Photofragmentation

L. Poisson

► **To cite this version:**

L. Poisson. Ions métalliques monochargés, solvatés par des molécules d'eau : Collision et Photofragmentation. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2001. Français. NNT : . tel-00007079

**HAL Id: tel-00007079**

**<https://theses.hal.science/tel-00007079>**

Submitted on 11 Oct 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY

N° D'ORDRE : 6533

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

**THÈSE**

présentée

pour obtenir

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

Par

**Lionel POISSON**

Sujet : IONS MÉTALLIQUES MONOCHARGÉS,  
SOLVATÉS PAR DES MOLÉCULES D'EAU :  
COLLISION ET PHOTOFRAGMENTATION

SOUTENUE LE 14 JUIN 2001 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	Michel BARAT	Président
	Pierre LABASTIE	Rapporteur
	Jean-Pierre SCHERMANN	Rapporteur
	Dolorès GAUYACQ	
	Jean-Michel MESTDAGH	Directeur de Thèse



ORSAY

N° D'ORDRE : 6533

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

**THÈSE**

présentée

pour obtenir

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

Par

**Lionel POISSON**

Sujet : IONS MÉTALLIQUES MONOCHARGÉS,  
SOLVATÉS PAR DES MOLÉCULES D'EAU :  
COLLISION ET PHOTOFRAGMENTATION

SOUTENUE LE 14 JUIN 2001 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	Michel BARAT	Président
	Pierre LABASTIE	Rapporteur
	Jean-Pierre SCHERMANN	Rapporteur
	Dolorès GAUYACQ	
	Jean-Michel MESTDAGH	Directeur de Thèse



À ma mère et mon père  
À ma femme et mon frère  
À tous ceux qui ont fait de moi un scientifique



*Le travail présenté ici a été réalisé au sein du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), Centre d'Étude de Saclay, et plus précisément dans le Service des Photons, Atomes et Molécules (SPAM) du Département de Recherche sur l'État Condensé, les Atomes et les Molécules (DRECAM). Je remercie Louis LAURENT, Irène NENNER et François GOUNAND Directeur, et ex-Directeurs du DRECAM, ainsi que Didier NORMAND et Irène NENNER Directeur, et ex-Directrice du SPAM, de l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé. Je suis reconnaissant à Dimitra MARKOVITSI, Directrice du tout nouveau Laboratoire Francis PERRIN (LFP). Ma gratitude va également au Haut-commissaire du C.E.A. qui a assumé la charge financière de cette étude dans le cadre du contrat « Interaction ion métallique-molécule ».*

*Ce mémoire synthétise les résultats de trois années de recherches et n'est certes pas le fruit de mon unique contribution.*

*Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Jean-Michel MESTDAGH, mon Directeur de thèse, pour le dévouement, la disponibilité sans mesure et l'amitié infaillible qu'il m'a témoignée au cours de ces trois années, jalonnées, il est vrai, de périodes difficiles. Jean-Michel Mestdagh a su guider mes pas dans l'inconnu de la Science, tout en respectant ma liberté intellectuelle, il a pris le temps de m'écouter rêver d'interprétations a priori fantaisistes et m'a encouragé dans des voies qui se sont révélées fructueuses.*

*Que Jean-Paul VISTICOT, Directeur du Groupe des Agrégats Moléculaires, sous-Directeur du SPAM et du LFP, soit également remercié pour sa contribution scientifique, son soutien permanent et la confiance qu'il m'accorde.*

*Toute ma gratitude à Patrick de PUJO pour son encadrement lors de mon séjour dans le Groupe de Chimie Théorique, en vue de la réalisation des calculs de dynamique moléculaire, ainsi qu'à toute l'équipe des théoriciens et en particulier à Valérie BRENNER, Anne-Laure THOMAS et à Philippe MILLIÉ.*

*Pierre PRADEL a conçu le dispositif expérimental sur lequel repose l'ensemble de ce travail. Il m'a accueilli et formé aux techniques expérimentales dans son laboratoire. Je lui en suis très reconnaissant et lui souhaite une bonne et longue retraite.*

*La qualité du travail expérimental présenté ici doit beaucoup à Fabien LEPETIT qui nous a donné une véritable leçon de volonté au regard des déboires personnels qu'il a subis pendant ces trois ans. Outre la gestion du dispositif expérimental, Fabien Lepetit a réalisé les dessins du dispositif expérimental qui illustrent le chapitre 1. Je l'en remercie.*

*Marc-André GAVEAU, grâce aux longues discussions et aux conseils qu'il m'a accordés, m'a permis d'affiner ma compréhension de la détente supersonique et, de fait, d'améliorer la qualité de ce travail.*

*Philippe MAÎTRE a également participé au travail sur les agrégats de cobalt. Je l'en remercie.*

*Ma reconnaissance à James T. HYNES pour le temps qu'il m'a consacré et*



*pour ses éclaircissements sur quelques points de la théorie RRKM, ainsi qu'à Anne BOUTIN pour l'aide qu'elle m'a apportée dans la compréhension du refroidissement « numérique » des agrégats et à Guillaume PETITE pour ses précisions sur le phénomène de l'irradiation laser.*

*Hélène MESTDAGH et Jean-Louis MARIGNIER m'ont communiqué de précieuses informations sur la chimie en phase liquide des ions que j'ai étudiés. Je les en remercie.*

*Merci également à François TOYER et Aldo VITTIGLIO pour la conception et la réalisation de l'électronique du dispositif de WILEY - MCLAREN à double impulsion et de l'électronique de la porte électrostatique bipolaire.*

*Mes remerciements à Sylvain FOUQUARD pour la réalisation des pièces mécaniques dont nous avons eu besoin dans l'étude de nos agrégats.*

*Je remercie Olivier SUBLEMONTIER pour le travail qu'il a réalisé avec moi pendant mon stage de DEA.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Fabrice RÉAU et à Pierre-Richard FOURNIER pour leur aide dans les moments difficiles.*

*Je remercie vivement Michel BARAT, Pierre LABASTIE, Jean-Pierre SCHERMANN et Dolorès GAUYACQ d'avoir honoré ce travail en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.*

*Merci à maman et à Virginie pour leurs relectures.*

*Que tous ceux de mon entourage qui m'ont accompagné dans l'accomplissement de cette thèse soient remerciés de leur soutien.*

# INTRODUCTION

La présente thèse puise son origine dans un travail réalisé au sein du Service des Photons, Atomes et molécules du Centre d'Étude de Saclay.

Dans un premier temps, nous proposons une présentation de notre sujet d'étude, ce qui nous conduira à dresser un rapide bilan des travaux qu'il a suscités. Nous présenterons alors nos propres choix expérimentaux que nous confronterons aux différents types de dispositifs existants. Le caractère quelque peu atypique de notre dispositif justifie une argumentation.

## Thème de recherche

Le laboratoire s'intéresse à la dynamique réactionnelle au contact d'un milieu réactionnel condensé. Une première thématique utilise les microréacteurs chimiques que sont des agrégats de grande taille (plusieurs milliers d'atomes d'argon, par exemple). Ils permettent d'étudier des réactions chimiques dans un milieu isolé et thermostaté, par l'évaporation possible d'atomes ou de molécules de l'agrégat porteur. L'énergie fournie au système afin qu'il réagisse est connue : elle est directement liée à la température de l'agrégat. L'objet d'étude est, par exemple, l'énergie interne des produits de réaction, leur devenir en tant que produit solvaté ou éjecté dans la phase gazeuse entourant l'agrégat, siège de la réaction [1].

La deuxième thématique, dans laquelle s'inscrit cette thèse, consiste en l'étude des agrégats formés d'un ion solvaté par un nombre connu de molécules de solvant. L'un des récents travaux de cette équipe fut de déterminer les énergies de liaison [2] des différentes molécules d'eau dans des agrégats de type  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  où  $n$  varie de 1 à 10, par photofragmentation. Ce qui est envisagé ici, est l'étude de la réactivité d'ions tels que  $\text{Fe}^+$  [3],  $\text{Co}^+$  et  $\text{Au}^+$  solvatés par un grand nombre de molécules d'eau. Notons qu'une information qualitative sur les propriétés collisionnelles de ce type d'ions a déjà été obtenue, mais dans une version préliminaire du dispositif expérimental qui ne permettait pas de sélectionner en masse les ions parents [4].

Plusieurs considérations ont guidé notre choix d'étude. Les ions métalliques solvatés sont des réactifs importants en chimie inorganique et organométallique en

solution. Parmi les solvants, l'eau nous a semblé intéressante, notamment par son rôle d'agent solvatant en chimie de l'atmosphère. D'une part, des ions  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ont été observés dans les couches supérieures de l'atmosphère terrestre [5]. D'autre part, les systèmes à couche  $d$  ouverte tels que  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ou  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  sont très difficiles à modéliser, du point de vue des chimistes théoriciens et, par conséquent, nécessitent l'obtention de données expérimentales. En revanche, l'ion  $\text{Au}^+$  de l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  a pour structure électronique  $(\text{Xe})4f^{14}5d^{10}6s^0$ . Il est donc à couche complète, mais son nombre d'électrons élevé (79) le classe parmi les ions lourds. L'un des effets de cette quantité d'électrons est son potentiel d'ionisation exceptionnellement haut (9,22 eV) pour un métal de transition (pour Fe et Co les potentiels d'ionisation sont respectivement 7,90 eV et 7,88 eV). Ce fort potentiel d'ionisation est proche de celui de l'eau (12,62 eV) et peut conduire à un transfert de charge partiel entre l'ion et l'eau solvant. Ce type d'interaction agit dans la chimie du procédé SANEX (séparation lanthanides/actinides) et des données expérimentales permettant de le modéliser intéressent les chimistes théoriciens. L'étude de l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  a fait l'objet d'un financement par le Haut commissaire du C.E.A. dans le cadre du projet conjoint théorie-expérience « Interaction ion métallique - molécule ». L'étude théorique des agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  est conduite dans le groupe de chimie théorique par Anne-Laure DEREPAIS [6].

## Études réalisées sur le thème

Les premières études expérimentales sur les agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 2}^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 2}^+$  ont été réalisées par MARINELLI *et col.* [7] et MAGNERA *et col.* [8]. Ces expériences ont été reproduites par la suite et portées jusqu'à  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 4}^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 4}^+$ , dans le groupe de ARMENTROUT [9, 10]. L'étude théorique de ces agrégats a été prise en charge par les groupes de SCHWARZ [11] et de BAUSCHLICHER [12–14], pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 4}^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 4}^+$ . Récemment, des travaux ont été réalisés, d'une part sur de nouveaux calculs de structure pour ces agrégats [15], d'autre part sur la réactivité de l'ion métallique avec l'eau [16, 17].

Les résultats expérimentaux sur l'or dont la littérature rend compte, demeurent partiels et incomplets. SCHRÖDER *et col.* [18] ont déterminé l'énergie de liaison approximative de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$  en réalisant des expériences d'échange de ligand. Mais il s'agit là d'un encadrement plus que d'une mesure. Une étude théorique plus complète a été conduite par FELLER *et col.* [19] sur  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 4}^+$  qui ciblait plus particulièrement les puits de potentiels élevés pour les structures  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ .

Par ailleurs, l'exploitation des résultats expérimentaux de collision a fait l'objet de recherches globales sur le comportement au seuil de la section efficace [20–23].

Conséquemment, nous nous sommes focalisé sur les agrégats de fer et de cobalt comportant de 1 à 10 molécules d'eau. Nous avons réalisé des études en

collision sur de l'hélium et en photofragmentation (stage post-doctoral de Laure DUKAN [2]). Les agrégats d'or ont été étudiés en collision de 1 à 10 molécules d'eau, sur de l'hélium et du néon. Cette procédure constitue la première étude expérimentale complète des agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ .

De plus, afin d'interpréter dans sa globalité le comportement de la section efficace lors des collisions de nos agrégats sur de l'hélium, nous avons effectué des calculs de dynamique moléculaire sur des agrégats  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  et  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . L'accent a été mis sur l'étude du transfert d'une partie de l'énergie de collision vers l'agrégat ainsi que sur le mécanisme de dissociation. Nous avons déterminé des énergies de liaison expérimentales concernant ces agrégats [24–27]. Certes la littérature nous fournit des calculs de dynamique moléculaire sur des agrégats d'eau en collision sur de l'hélium, mais à partir de potentiels beaucoup plus simples que ceux utilisés dans notre étude [28], et dans le but de comprendre l'excitation vibrationnelle d'agrégats d'eau.

## Notre choix par rapport à divers dispositifs expérimentaux

Le principe général des dispositifs expérimentaux utilisés repose sur la spectrométrie « Tandem » [22]. Ils se composent de deux parties :

- la synthèse des agrégats par une source suivie par une sélection en masse (premier spectromètre de masse) ;
- la zone de réaction suivie d'une analyse en masse pour l'étude des produits de réaction.

Jusqu'à ce jour, les études concernant le domaine des réactions entre des ions métalliques solvatés et des molécules se sont généralement effectuées à partir des sources FAB (*Fast Atom Bombardment*), à impact électronique ou échange de ligand, ce qui limite le nombre de molécules solvantant l'ion métallique à 3 ou 4 [9, 10, 20, 29, 30]. En effet, ces sources ne permettent pas de créer des agrégats plus gros que les complexes initialement introduits dans la source d'ions. De plus, dans la mesure où les métaux doivent être introduits en source sous forme de complexes volatiles avec des ligands facilement substituables (tel que le Fer Carbonyle, par exemple), leur choix ne peut être arbitraire.

Nous avons contourné cette difficulté en associant une source à évaporation laser, afin de produire des ions métalliques, à une détente supersonique du mélange ion métallique - eau - hélium. La source d'ion opère en mode pulsé, ce qui implique que le dispositif expérimental est construit autour d'un spectromètre de masse à temps de vol. Ainsi, les agrégats issus de la source d'ions sont sélectionnés par un spectromètre de masse à temps de vol [31, 32]. Les produits de réaction sont détectés par un spectromètre de masse de type réflectron [33, 34]. La réaction a lieu dans une cellule de collisions située entre les deux spectromètres de masse.

Elle s'effectue à basse énergie de collision. Son ajout au dispositif expérimental ainsi que la mise au point du dispositif ainsi réalisé, a été pratiqué au début de cette thèse [35, 36]. Il nous est également possible d'irradier les ions avec un laser situé entre les deux spectromètres de masse [2, 37–39].

La présence d'une chambre de collisions à basse énergie dans un spectromètre à temps de vol transforme ce dispositif en un appareil original dont le principe n'avait jamais été envisagé auparavant. Les solutions proposées pour pallier les problèmes apparus lors de son installation s'avèrent, elles aussi, originales et, à notre connaissance, ne figurent pas dans la littérature [22, 40–44]. Ce qui a été fait jusque là, consiste en l'introduction d'une chambre de collisions à haute énergie dans un spectromètre à temps de vol simple [45] (quasi identique à notre dispositif), dans un simple réflectron [42, 46], placée entre un spectromètre à temps de vol et un réflectron [47], entre deux réflectrons [48], entre deux secteurs magnétiques [46], avec un octopôle comme sélecteur de masse et un ICR [49], ou encore entre un secteur magnétique et un réflectron [50]. Les chambres de collisions à basse énergie ont été utilisées entre des tandems constitués d'un secteur magnétique et d'un quadripôle [51–54], d'un filtre de WIEN et d'un quadripôle [55], ou entre deux quadripôles [56, 57]. Toutes ces techniques font appel à des sources continues. Une des originalités de notre procédure, est de travailler avec une source pulsée.

Lors de la présentation du dispositif expérimental que nous proposons dans cette thèse, nous détaillerons les divers aspects de la physique mis en jeu dans son fonctionnement. Nous nous livrerons également à une description du dispositif de WILEY - MCLAREN à double impulsion que nous avons mis au point et qui permet d'atteindre une bonne résolution en masse malgré l'introduction d'une chambre de collisions à énergie variable.

# NOTATIONS

Liste des symboles utilisés dans cette thèse :

- $\alpha$  : polarisabilité
- $\mathcal{A}$  : constante d'AVOGADRO
- $A, B, C$ , ou  $D$  : molécules ou atomes
- $\mathfrak{B}$  : référentiel barycentrique
- $b$  : paramètre d'impact
- $\odot$  : critère de section efficace
- $C$  : vitesse de la lumière
- $E$  : énergie
- $\epsilon_0$  : permittivité diélectrique du vide
- $e$  : charge élémentaire
- $h$  : constante de PLANCK
- $H(x)$  : fonction de HEAVISIDE
- $\mathcal{H}(x)$  : fonction de HEAVISIDE multipliée par  $x$
- $I$  : intensité d'ion
- $i$  : un entier
- $\mathfrak{k}$  : vitesse de réaction
- $k$  : raideur d'un ressort
- $k_B$  : constante de BOLZMANN
- $\kappa$  : coefficient d'étalonnage de jauge
- $\lambda$  : longueur d'onde
- $m$  : masse
- $\mu$  : masse réduite
- $M_X$  : masse molaire de la structure  $X$
- $n$  : un entier
- $N$  : un nombre
- $\nu$  : fréquence de vibration dans un puits de potentiel
- $\nu^\ddagger$  : fréquence de vibration dans un état de transition
- $\vec{\omega}$  : vecteur rotation
- $\Omega$  : angle solide
- $P$  : pression
- $p$  : paramètre quelconque
- $\mathfrak{P}_i$  : population d'une espèce  $P_0$  qui a subi  $i$  fragmentations

- $P_k$  : probabilité d'être dans un état  $k$
- $\Psi$  : fonction d'onde
- $\vec{p}$  : quantité de mouvement
- $q$  : charge quelconque
- $\mathfrak{R}$  : référentiel quelconque
- $\rho$  : densité
- $\sigma_x$  : section efficace de collision
- $\sigma_x^\nu$  : section efficace de photofragmentation
- $\vec{\sigma}$  : moment cinétique
- $\Sigma$  : conductivité électrique
- $T$  : température
- $\Theta$  : angle
- $\tau$  : durée d'une impulsion
- $t$  : temps
- $U$  : potentiel
- $V$  : potentiel
- $v$  : vitesse de particule
- $\vec{v}$  : vecteur vitesse dans le référentiel du centre de masse
- $\vec{V}$  : vecteur vitesse dans le référentiel du laboratoire
- $\overline{X}$  : valeur moyenne de la grandeur  $X$

# **PARTIE I**

## **Dispositif expérimental**





---

## Préliminaire

Comme nous l'avons vu en introduction, cette thèse comporte l'étude d'agrégats du type  $M(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . Afin de mener à bien une telle étude, il convient de respecter plusieurs étapes, de même que pour l'étude de tout composé chimique. Le respect de ces étapes impose les différents éléments que nous retrouvons dans le dispositif expérimental.

Ainsi, le dispositif expérimental se décompose en quatre éléments fondamentaux :

- La source permettant la synthèse d'un mélange des divers composés sur lesquels porte l'étude ;
- Le sélecteur de masse qui rend possible la purification du mélange afin de conserver seuls les agrégats qui nous intéressent ;
- La zone de collision ou d'irradiation laser dans laquelle se produisent les réactions chimiques ou physiques
- Le spectromètre à temps de vol qui nous permet d'analyser les produits obtenus.

En respectant ces différents éléments fondamentaux constitutifs du dispositif expérimental, nous nous proposons de décrire en détail le dispositif expérimental dans le chapitre 1, puis de nous pencher sur son fonctionnement dans le chapitre 2.

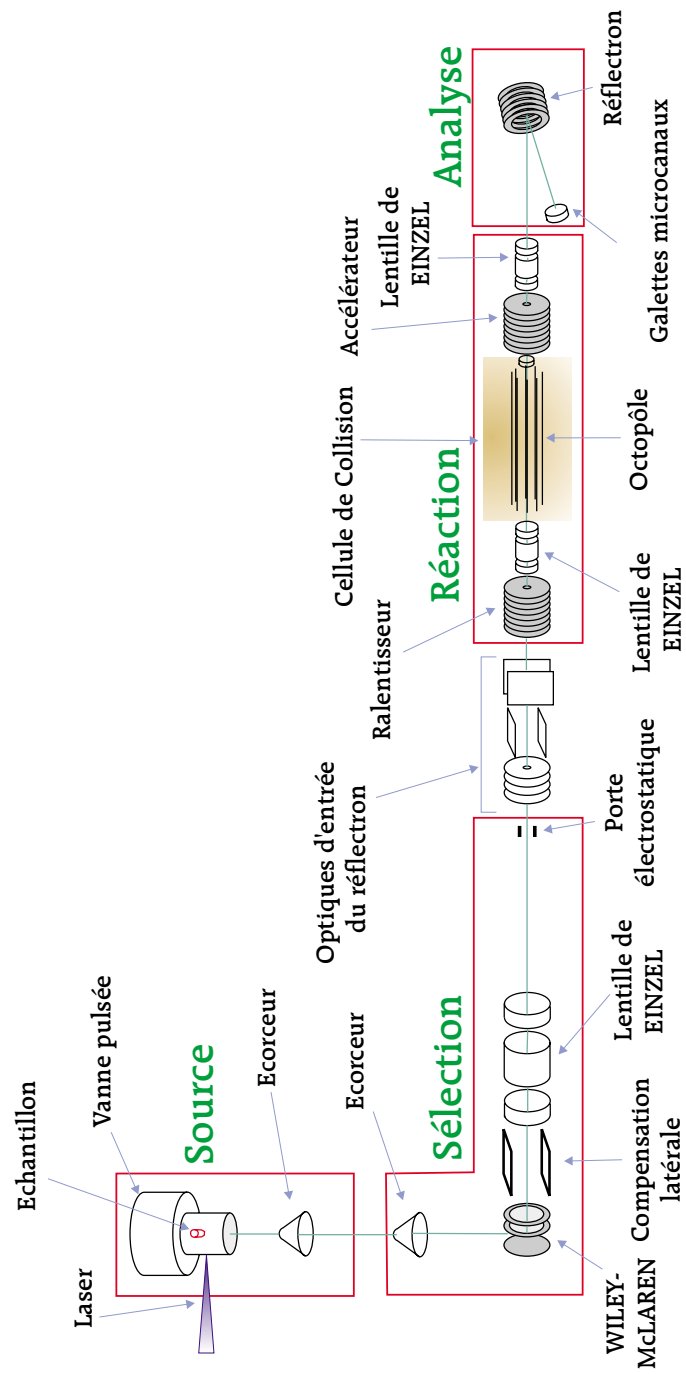


FIGURE 1: Schéma complet du dispositif expérimental.

# CHAPITRE 1

## Description du dispositif expérimental

### Historique

Le dispositif expérimental utilisé dans cette thèse est une adaptation de celui initialement conçu et réalisé en 1988 par une équipe du laboratoire dirigée par M. Pierre PRADEL dans le but d'étudier les agrégats ioniques de carbone par photofragmentation [58]. Cette période est marquée, dans l'histoire de la chimie, par la découverte du fullerène ( $C_{60}$ ) en 1985 [59] et, dans l'histoire de la spectrométrie de masse, par l'essor de la spectrométrie « tandem » [22].

A l'époque, l'originalité du dispositif était double. D'une part l'étude portait sur la structure d'agrégats de carbone situés dans la zone de transition géométrique (entre les structures bi et tri-dimensionnelles), à savoir les agrégats dont le nombre d'atomes est compris entre 20 et 32. D'autre part, ce dispositif était l'un des premiers à associer un dispositif à temps de vol avec un réflectron.

Eu égard à l'intérêt de la chimie des ions métalliques solvatés que nous avons évoqué en introduction, il a été décidé de recentrer l'intérêt du laboratoire sur la structure et la réactivité d'espèces touchant à ce domaine.

### Description

Le dispositif expérimental est schématisé en Figure 1. Il peut être dissocié en quatre éléments principaux, comme nous l'avons vu au préliminaire de cette partie :

1. La source d'agrégats ioniques,
2. Le spectromètre de masse à temps de vol,
3. La cellule de collisions à potentiel variable,
4. Le détecteur d'ions incluant un spectromètre de type réflectron.

Il faut ajouter à cela les dispositifs habituels inhérents au travail des faisceaux pulsés de particules :

1. Le pompage,
2. La synchronisation,
3. Le contrôle des potentiels.

## 1.1 La source d'agrégats ioniques

La source, représentée sur les figures 1.1 et 1.2, est constituée des éléments suivants :

- Un laser d'évaporation de type impulsionnel (non schématisé),
- Un barreau de métal,
- Une vanne pulsée servant à l'introduction du mélange gaz porteur He-eau,
- Une zone de détente du mélange formé,
- Deux écorceurs (un seul schématisé).

### 1.1.1 Le laser

Il s'agit d'un laser YAG Nd (QUANTEL 585-10) pulsé à 10 Hz, ce qui fixe la fréquence à laquelle fonctionne l'ensemble du dispositif expérimental. On utilise sa deuxième harmonique, dont la longueur d'onde est de 532 nm. La durée d'une impulsion est d'environ 8 ns, et son énergie typiquement de 2 mJ par tir, soit une puissance de moyenne d'impulsion de 0,25 MW.

L'énergie du faisceau est contrôlée par un calorimètre placé en aval d'une lame semi-réfléchissante.

L'alignement du laser, par rapport à la source d'agrégats, se fait à l'aide de platines micrométriques de translation (Micro-Contrôle/Newport) sur lesquelles sont fixés les miroirs. Le réglage fin s'effectue au niveau de la lentille de focalisation ( focale 0,5 m), placée avant l'entrée du faisceau dans le dispositif expérimental ; ce réglage est réalisé par la translation de la lentille, selon les deux axes transversaux, au moyen de platines micrométriques.

La distance lentille-zone d'évaporation est par ailleurs ajustable, afin d'adapter la densité d'énergie laser.

Le faisceau laser pénètre au travers d'un hublot de verre de type BK7, d'une épaisseur de 10 mm, et dont la normale est inclinée de  $3^\circ$  par rapport à l'axe de propagation du laser.

Le faisceau atteint le barreau métallique par un trou, d'un diamètre de 1 mm et d'une longueur de 25 mm, percé dans le support.

### 1.1.2 Le barreau de métal

Le barreau est d'une grande pureté. Nous avons travaillé principalement sur trois métaux : le cobalt, acheté chez Johnson-Matthey, d'une pureté de 99,9985% ;

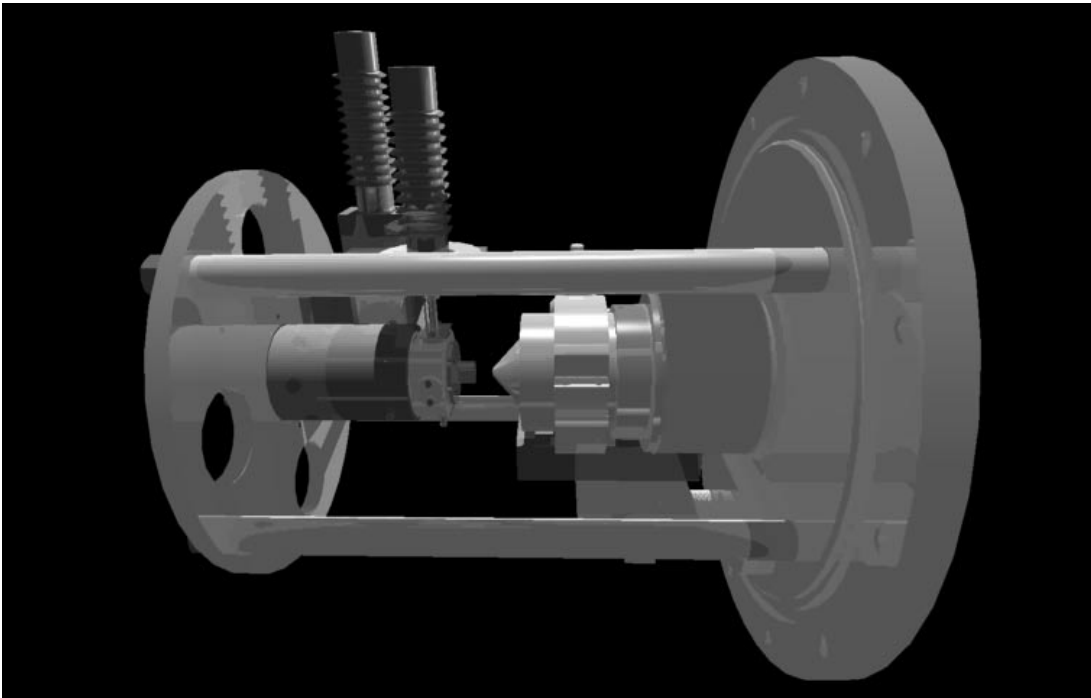


FIGURE 1.1: Vue globale de la source à évaporation laser.

le fer d'une pureté similaire. Pour l'étude de l'or, le barreau utilisé est un barreau d'incox sur lequel un dépôt électrochimique d'or de  $200 \mu\text{m}$  a été réalisé. Ce dépôt a été effectué par la société ACM. La pureté en or est de 99,98%.

Le barreau est maintenu par un dispositif qui lui permet d'être animé d'un mouvement, pas à pas, de rotation ( $10^{-2}$  Hz) et de translation ( $10^{-4}$  Hz).

Ce dispositif de rotation-translation a été réalisé à partir de platines de translation et de moteurs pas à pas UE30PP, fournis par l'entreprise Microcontrôle/Newport. Le support du barreau, constitutif du corps de la source, est en aluminium pur afin de ne voir apparaître qu'un seul pic parasite en cas d'ablation du support ( $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

### 1.1.3 L'entrée de la bouffée du mélange gaz porteur/eau

Le gaz que l'on fait pénétrer dans le dispositif expérimental est de l'hélium chargé d'eau à la température ambiante, en surpression de 1 bar (2 bars en pression absolue). L'eau est ajoutée au gaz porteur par communication directe d'un récipient rempli d'eau à température ambiante avec le tube d'arrivée de l'hélium.

Le mélange hélium/eau est pulsé dans la source au moyen d'une vanne piézo-électrique commerciale VECCO (PV-10) modifiée [60, 61] pour stabiliser la pression amont par rapport à la durée de l'impulsion de gaz.

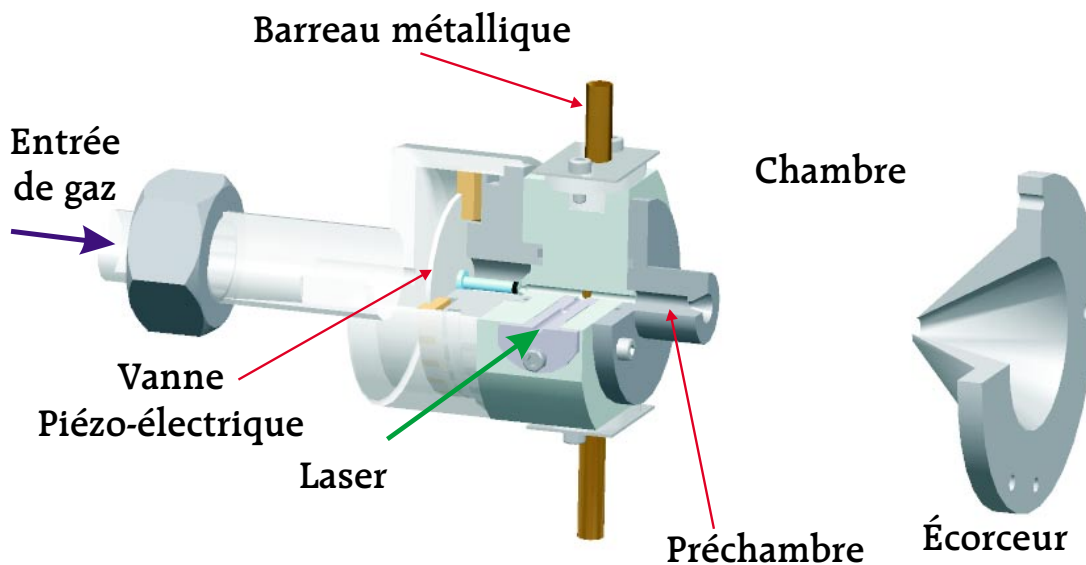


FIGURE 1.2: Source à évaporation laser vue coupe.

### 1.1.4 La détente du gaz

La détente se déroule en deux étapes (voir figure 1.2) : la première au niveau de la préchambre de faible volume qui se trouve à 15 mm du barreau de métal ; la deuxième dans le dispositif proprement dit. Cette détente supersonique se produit par passage d'une buse de forme conique de 2 mm de diamètre.

Cette chambre de détente est maintenue sous vide par une pompe turbomoléculaire chimique LEYBOLD de  $1500 \text{ l.s}^{-1}$ , et se trouve isolée du reste du dispositif par deux écorceurs.

### 1.1.5 Les écorceurs

Ils sont au nombre de deux, d'un diamètre de 5 mm, à une distance de 30 mm de la buse puis, d'un diamètre de 3 mm, à une distance de 286 mm. Ils permettent d'établir un pompage différentiel entre la chambre de détente, à une pression moyenne de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar, et le reste du dispositif à plus basse pression ( $10^{-7}$  mbar). Les écorceurs assurent également la collimation du faisceau de particules en lui donnant un angle d'ouverture de  $2,0^\circ$ .

## 1.2 Le spectromètre de masse à temps de vol

Le spectromètre de masse à temps de vol tient, dans cet appareil, le rôle de sélecteur afin de n'étudier qu'un type d'agrégat à la fois. L'introduction d'une cellule de collisions à énergie variable nous a obligé à modifier le protocole d'utili-

sation du dispositif classique de temps de vol utilisé pour la photofragmentation. Nous verrons cela en détail dans le paragraphe 2.2.2.

Dans un premier temps nous nous attacherons à décrire successivement :

- Un dispositif de WILEY - MCLAREN classique pour l'étude en photofragmentation,
- Le dispositif de WILEY - MCLAREN à double impulsion que nous avons introduit pour l'étude en collision,
- Le dispositif de focalisation,
- Le tube de vol,
- Le sélecteur.

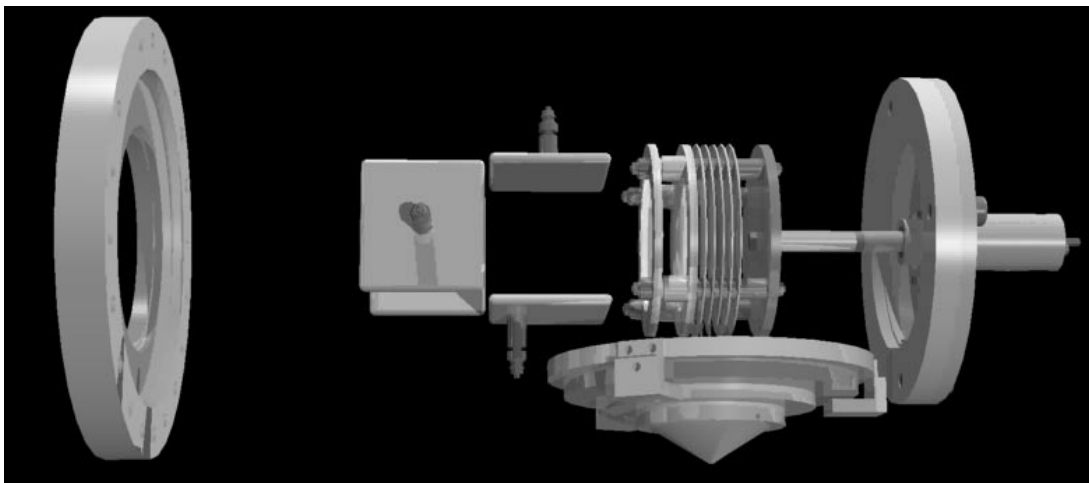


FIGURE 1.3: Vue globale du Dispositif de WILEY - MCLAREN.

### 1.2.1 Le dispositif de WILEY - MCLAREN classique

Le dispositif de WILEY - MCLAREN (Figure 1.3) permet d'extraire les complexes ioniques contenus dans le jet moléculaire issu de la source. Il est conçu, dans ce dispositif expérimental, en vue d'une extraction orthogonale au faisceau incident. Passons à la description de sa mécanique et de son électronique.

#### Mécanique

Le dispositif de WILEY - MCLAREN est constitué d'une plaque et de deux grilles d'un diamètre utile de 60 mm, alignées sur un même axe et espacées respectivement de 20 mm et 6 mm. La grille extérieure est reliée électriquement au reste du dispositif (potentiel de la masse) alors que la plaque et la grille intérieures peuvent être portées à des potentiels différents. Le support des grilles



est formé d'un isolant blindé au potentiel d'une des électrodes afin d'éviter les accumulations de charge.

### Électronique

Une impulsion de tension est appliquée simultanément à la plaque (typiquement 1000 V) et à la grille intérieure (typiquement 800 V). La commutation se fait en 10 ns et les potentiels sont maintenus pendant 6  $\mu$ s, au-delà desquelles l'intégralité du dispositif est portée à la masse en 100 ns.

Le dispositif électronique est constitué d'un pont de résistances de 1 k $\Omega$  (pour des raisons d'adaptation d'impédance) dont une extrémité est maintenue au potentiel de la masse ; l'autre extrémité, solidaire de la plaque, est portée à haute tension par l'intermédiaire d'un commutateur ultra-rapide BEHLKE (HTS 31). Le potentiel haute tension est fourni par une alimentation stabilisée, couplée à une batterie de capacités chimiques. La tension intermédiaire à laquelle est portée la grille est prélevée sur ce pont et peut être ajustée.

### 1.2.2 Le dispositif de WILEY - MCLAREN à double impulsion

#### Mécanique

La mécanique de ce dispositif est identique à celle du dispositif de WILEY - MCLAREN classique. Nous avons cependant ajouté quatre plaques de potentiel intermédiaire, en forme de couronne, afin d'éviter les fuites de masse dans le dispositif. Ces plaques sont schématisées sur la figure 1.3. Une fente radiale dans les deux plaques centrales permet de laisser entrer les ions dans le dispositif. La forme de ces fentes est optimisée pour éviter les problèmes d'accumulation de charge qui dégradent le faisceau.

#### Électronique

L'électronique du dispositif est sensiblement plus complexe que la précédente. Une impulsion de tension est également appliquée, simultanément à la plaque (typiquement  $V_{Pmax}=520$  V) et à la grille intérieure (typiquement  $V_{G1}=460$  V). La commutation se fait en 10 ns mais les potentiels sont maintenus pendant un temps  $\tau$  variable, de l'ordre de 2  $\mu$ s, au-delà duquel la tension de la plaque est abaissée à une valeur typique de  $V_{Pmin}=470$  V. L'intégralité du dispositif est portée à la masse au bout de 10  $\mu$ s.

Le dispositif électronique est constitué de trois commutateurs ultra-rapides BEHLKE (HTS 31) de numéros de série voisins afin de limiter les écarts de résistance interne. Seul l'interrupteur qui relie la grille centrale dispose d'une batterie de condensateurs. Les autres tensions sont créées par des alimentations flottantes sur cette batterie. Chaque commutateur dispose de sa résistance d'adaptation de

1 k $\Omega$ . Ces résistances sont vérifiées individuellement car elles ont une incidence directe sur les valeurs des tensions<sup>1</sup>.

### 1.2.3 Le dispositif de focalisation

La focalisation est assurée par l'association de deux plaques larges de 60 mm formant un champ électrique transverse et d'une lentille permettant de focaliser le faisceau.

La lentille utilisée est une lentille de EINZEL, constituée de trois cylindres coaxiaux consécutifs d'un diamètre de 54 mm et d'une longueur de 90, 60 et 90 mm. Les deux cylindres extrêmes sont reliés à la masse et le potentiel du cylindre central est variable.

### 1.2.4 Le tube de vol

Il mesure 1,13 m au total. Le tube de vol est à la masse. C'est une zone sans champ électrique que les ions parcourent à vitesse constante.

### 1.2.5 Le sélecteur d'ions

#### Mécanique

Le sélecteur est une porte électrostatique. Il est composé de deux éléments. D'une part, un diaphragme de 10 mm, d'autre part, et à une distance de 6 mm, un système de deux électrodes cylindriques parallèles, de 30 mm de longueur et de 2 mm de diamètre, distantes de 14 mm. Les électrodes sont blindées par deux plaques de 1 mm d'épaisseur, ouvertes par une fente de 10 mm de hauteur sur 20 mm de largeur pour laisser passer les ions (voir figure 1.4). Le plan des électrodes est placé orthogonalement à l'axe de cheminement des ions. Le potentiel des deux électrodes est variable.

#### Électronique

Une tension de +150 V et -150 V est appliquée en permanence sur les deux électrodes. A un instant donné, il est possible de commuter à la masse ces tensions en 100 ns pour une durée de 2 à 5  $\mu$ s. Le potentiel est alors rétabli en 100 ns.

Le pulseur utilisé a été réalisé avec le groupe électronique du Service de Physique et de Chimie des Surfaces et Interfaces. La combinaison astucieuse de trois transistors est à l'origine de la commutation.

---

<sup>1</sup>La tension appliquée s'obtient par la relation :  $U = U_{alim} \frac{R_{adap}}{R_{adap} + r_{HTS31}}$  ; elle met en jeu la résistance d'adaptation  $R_{adap}$  et la résistance interne du commutateur. On cherche à obtenir un rapport identique, à 0,1 % près, et reproductible.

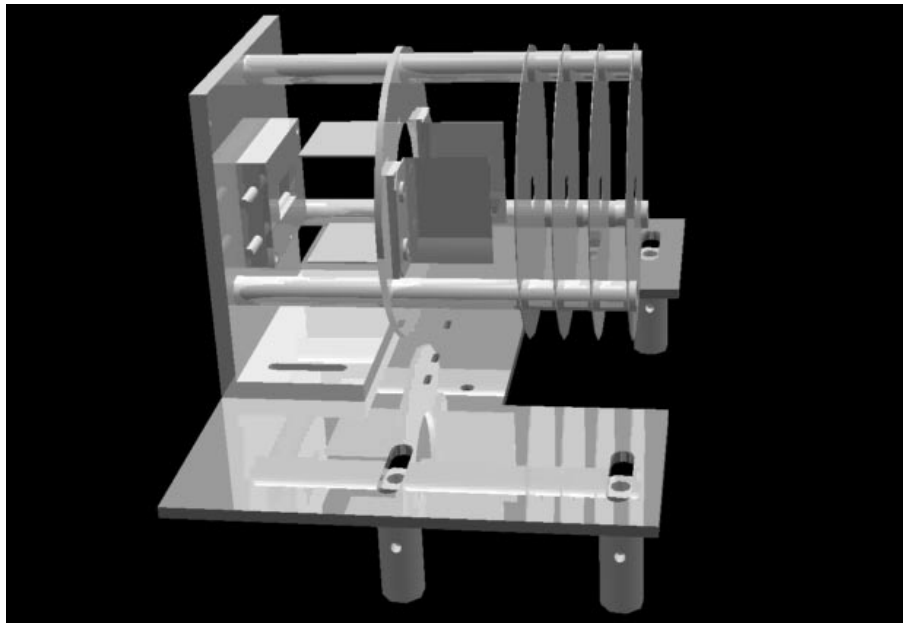


FIGURE 1.4: Vue de la porte électrostatique.

## 1.3 La cellule de collisions

La cellule de collisions est l'apport mécanique le plus conséquent résultant de la modification de l'utilisation du dispositif expérimental. C'est la raison pour laquelle la totalité de ce dispositif est montée sur un châssis amovible afin de pouvoir retrouver la configuration de photofragmentation.

La cellule de collisions est représentée en Figure 1.5.

Cette cellule a été conçue pour réaliser des collisions entre le faisceau issu du spectromètre de masse et un gaz tampon choisi, à énergie de collision déterminée [35]. La densité du gaz tampon doit être uniforme et mesurable, de même que l'énergie de collision. Ceci implique que la cellule est constituée de :

- Un ralentisseur,
- La cellule de collisions proprement dite,
- Un accélérateur.

Étudions en détail la mécanique de tous ces éléments.

### 1.3.1 Le ralentisseur

Il se décompose en un dispositif de ralentissement proprement dit et en une lentille de focalisation.

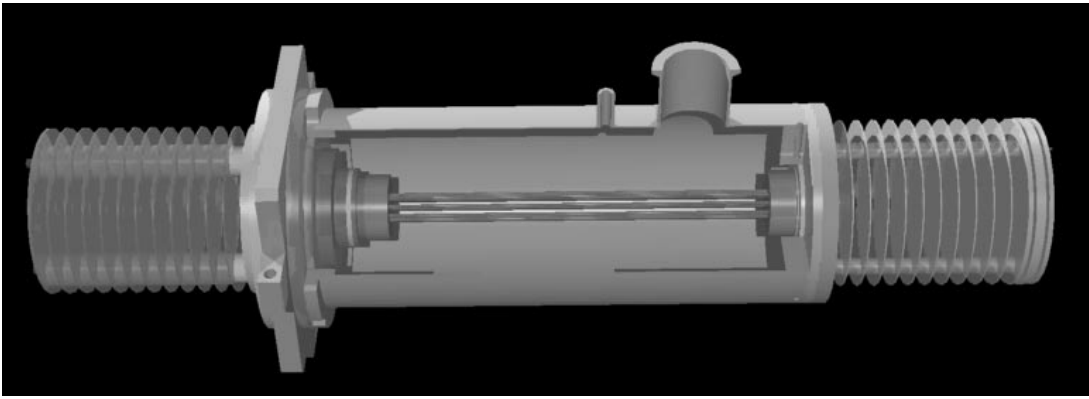


FIGURE 1.5: Vue de la chambre de collisions avec le ralentisseur et l'accélérateur. La cavité est coupée au quart pour plus de visibilité.

### La décélération

Le dispositif de ralentissement est constitué de onze plaques circulaires, d'un diamètre de 100 mm, d'une épaisseur de 1 mm, percées en leur centre d'un trou de 10 mm de diamètre. Elles sont centrées sur le même axe et distantes de 10 mm les unes des autres.

La tension appliquée à chacune des électrodes suit une loi parabolique à tangente horizontale. Celle-ci est obtenue en plaçant entre les plaques des résistances de valeur adaptée et en faisant circuler, dans le circuit ainsi formé, un courant continu. La première plaque est portée à la masse et la dernière au potentiel voulu.

### La lentille de focalisation

C'est une lentille de EINZEL. Elle est constituée de trois cylindres d'un diamètre de 10 mm et d'une longueur respective de 3 mm, 6 mm et 38 mm. Le dernier est fixé physiquement au tube d'entrée. Une distance de 1 mm sépare les différents tubes.

En pratique, les trois potentiels sont identiques et égaux au potentiel du ralentisseur. Cette lentille permet cependant, de par sa longueur, de focaliser le faisceau de sorte que les vitesses radiales ne soient pas trop importantes.

## 1.3.2 La cellule de collisions

### Le châssis et l'introduction de gaz

Il s'agit d'un cylindre de 120 mm de diamètre et de 300 mm de longueur. Il est fermé aux extrémités par deux disques percés par deux tubes. Le tube d'entrée

est d'un diamètre de 8 mm et d'une longueur de 20 mm. Le tube de sortie est de même longueur mais d'un diamètre de 9,5 mm.

La pression dans cette cavité est mesurée par une jauge PFEIFFER-VACUUM (IMR 310<sup>2</sup>) capable d'accéder à des vides intermédiaires de  $10^{-6}$  mbar à  $10^{-2}$  mbar. Cette jauge a été étalonnée pour différents gaz par comparaison à une jauge de pression absolue VISCOVAC.

Gaz	Coefficient $\kappa$
H <sub>2</sub>	1,91 <sup>†</sup> / 2,2 <sup>*</sup>
He	5,53 <sup>†</sup> / 6,0 <sup>*</sup>
Ne	4,0 <sup>*</sup>
H <sub>2</sub> O	1,1 <sup>*</sup>
CH <sub>4</sub>	0,7 <sup>*</sup>

TABLEAU 1.1: Coefficient d'étalonnage en pression de la jauge IMR 310. La pression réelle est alors :  $P_{réelle} = \kappa P_{lue}$ . \*Valeur constructeur.†Valeur expérimentale.

L'introduction de gaz se fait soit par l'intermédiaire d'une micro-fuite réglable (No. 283 41) (LEYBOLD VACUUM) de type « Dosierventile »<sup>3</sup> qui rend possible la modification du débit du gaz introduit, soit par une micro-fuite pilotée EVR 116 PFEIFFER VACUUM associée à une électronique d'asservissement RVC 300 (v 2.01) PFEIFFER VACUUM. La pression est donc régulée électroniquement et peut être imposée par un ordinateur à l'aide d'une interface RS 232. La pression absolue en amont des micro-fuites est fixée à 2 bar pour l'introduction d'un gaz dans les conditions normales de température et de pression. Pour l'introduction d'un liquide dans ces mêmes conditions, nous injectons la vapeur saturante dont la pression est contrôlée par un manomètre de BOURDON.

## L'octopôle

Nous allons détailler la mécanique de l'octopôle avant de nous consacrer à l'électronique.

**La mécanique** L'octopôle est constitué de 8 barres métalliques d'Acier Inox 316L, amagnétiques, d'un diamètre de 2 mm et d'une longueur de 28 cm. Ces cylindres sont centrés sur un cercle d'un diamètre de 15 mm. La position géométrique des barres est assurée par les supports isolants (Macor), placés aux extrémités dans lesquelles elles pénètrent. L'extrémité de ces barres est filetée, et leur tension mécanique est assurée par vissage de petits écrous.

<sup>2</sup>Jauge de type BAYARD-ALPERT

<sup>3</sup>Cette vanne permet un flux gazeux de  $10^{-11}$  à  $2.10^{-3}$  m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

**L'électronique** La tension appliquée aux électrodes est la superposition d'une tension continue et d'une tension alternative d'une fréquence d'environ 2 MHz et d'une amplitude, crête à crête, de l'ordre de 300 V. Le déphasage électrique entre deux électrodes côte à côte doit être de  $\pi$ .

Aucune source commerciale n'est capable de générer un tel signal. C'est pourquoi cette alimentation a été mise au point par le service d'électronique à partir d'un appareil réalisé à l'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

La tension haute fréquence est issue d'une résonance de type RLC en régime forcé, où C est la capacité des barres de l'octopôle. Cette capacité n'est donc pas modifiable. Cependant, la pulsation et l'amplitude d'oscillation sont réglables respectivement à partir de l'inductance que l'on peut modifier grossièrement à l'aide de barreaux de ferrite et de la tension que l'on impose en entrée d'amplificateur. L'accord entre le circuit RLC et l'excitation doit être rigoureux afin d'éviter le rayonnement de la haute fréquence, par les barres de l'octopôle, dans tout le dispositif expérimental. L'excitation est produite par un générateur haute fréquence asservi (TG550, de THURLBY THANDAR INSTRUMENT).

### 1.3.3 L'accélérateur

Il peut se décomposer en deux parties : un dispositif d'accélération et un dispositif de focalisation.

#### L'accélération

C'est la réplique inverse du ralentisseur. Son potentiel est aussi parabolique à tangente horizontale.

#### La focalisation

Il s'agit d'une lentille de EINZEL. Elle se situe à la suite du dispositif d'accélération. Ses électrodes ont la même géométrie, à l'épaisseur des plaques près (respectivement 3 mm, 6 mm et 3 mm). La première électrode constitue la dernière du dispositif d'accélération. Elle est portée à la masse, tout comme la dernière plaque. L'électrode centrale est pilotée par une alimentation pouvant délivrer un potentiel positif ou négatif.

## 1.4 L'irradiation laser

Il ne faut pas plus d'une journée pour passer du dispositif expérimental dans sa configuration d'étude en collision à sa configuration en photofragmentation. Cette opération consiste simplement au retrait de la chambre de collisions et de son groupe.

Fréquence (nm)	Fluence max. ( $\text{mJ.cm}^{-2}$ )	Photons par tir après diaphragme
532	350	$5,63.10^{17}$
355	130	$1,39.10^{17}$
266	70	$0,56.10^{17}$

TABLEAU 1.2: Fluence maximale et nombre de photons par tir pour les différentes longueurs d'onde du laser de photofragmentation.

La zone d'interaction entre les ions et le laser se trouve alors en bout de tube de vol, ce qui correspond au point de focalisation temporel du faisceau d'ion issu du dispositif de WILEY - MCLAREN classique (voir paragraphe 1.2.1).

### 1.4.1 Le laser

Le laser utilisé pour la photofragmentation est un YAG Nd (QUANTEL 581C-10) cadencé à 5 Hz. Il peut être couplé à un doubleur, un tripleur ou un quadrupleur de fréquence, afin de travailler avec le deuxième (532 nm), le troisième (355 nm) ou le quatrième (266 nm) harmonique. Les fluences maximales atteintes à ces fréquences sont indiquées dans le tableau 1.2. La durée d'une impulsion laser est d'environ 11 ns.

### 1.4.2 Variation de l'énergie

Nous travaillons à énergie variable. Pour cela, nous utilisons des filtres de densité optique variable afin de ne pas détériorer la qualité du faisceau et d'obtenir une bonne stabilité en énergie. L'énergie est mesurée par un calorimètre en aval de l'irradiation.

### 1.4.3 Qualité de faisceau

Le laser doit irradier intégralement et exactement le paquet d'ions étudié, environ  $6 \text{ mm} \times 1 \text{ cm}$ . La connaissance de la fluence ( $\text{mJ.cm}^{-2}$ ) passe par la connaissance de la surface du faisceau laser. Pour cela, nous utilisons un diaphragme dont la dimension est celle du paquet d'ions. Dans le but d'obtenir la plus grande gamme de fluences possible, la section du laser est travaillée de sorte qu'elle recouvre le diaphragme avec un minimum de pertes.

Le profil spatial du laser doit être homogène, afin d'irradier les ions avec une fluence homogène. Pour cela, la tache laser est surveillée par une caméra CCD COHU couplée avec un analyseur de profil spatial SPIRICON (modèle LBA-100A).

## 1.5 Le détecteur d'ions

Il s'agit du dispositif nous permettant d'acquérir les résultats de l'expérience. Il est représenté en figure 1.6.

Il est constitué de :

- Un réflectron.
- Le détecteur d'ions proprement dit.
- L'électronique de détection.

Nous proposons ici une étude détaillée de ces éléments.

### 1.5.1 Le réflectron

#### Description générale

Ce spectromètre à temps de vol est constitué d'un tube de vol, d'un miroir électrostatique, et d'un deuxième tube de vol.

Le réflectron utilisé est un réflectron à deux étages, sans grille.

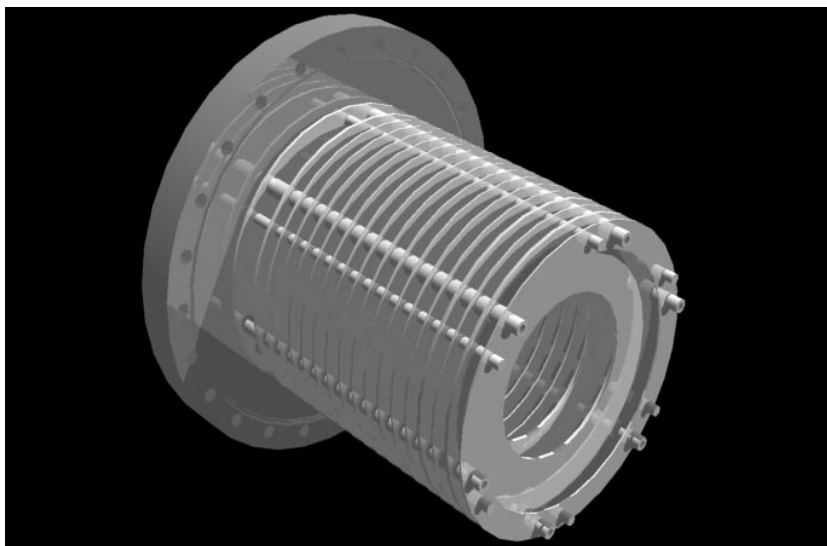


FIGURE 1.6: Vue du réflectron.

#### La mécanique

Le réflectron utilisé dans le dispositif expérimental est un élément commercial acheté à la société BRUKER. Il est constitué de 17 anneaux métalliques concentriques, d'un diamètre intérieur de 100 mm, régulièrement espacés sur une distance de 180 mm.



## L'électronique

Le schéma électrique est simple. Des résistances sont soudées entre deux plaques consécutives. Leurs valeurs sont adaptées de manière à faire varier le potentiel des plaques dans deux domaines de linéarité. Le premier s'étend sur une distance de 20 mm à partir de l'entrée du réflectron, le deuxième constitue le reste du dispositif.

En fonctionnement classique, une seule tension est donc nécessaire au dispositif. Typiquement, la valeur appliquée entre la première électrode (choisie à la masse) et la grille finale est de 560 V. Cette valeur fixe la hauteur de la transition entre les deux domaines de linéarité à 315 V. Il est cependant possible d'appliquer un potentiel choisi à ce point de transition.

### 1.5.2 L'acquisition

Les agrégats sont détectés par deux galettes microcanaux montées en chevron et connectées à une anode conique afin d'être adaptées à 50  $\Omega$ . Elles sont portées à un potentiel de -2 kV et émettent une bouffée d'électrons à chaque impact d'ion. Le gain de ce type de détecteur est de l'ordre de quelques  $10^6$ . Les signaux sont traités par un amplificateur intégrateur (2111) de CAMBERRA ELECTRONICS) choisi pour ses bonnes qualités (pas de rebonds, retours à la ligne de base après une impulsion), puis sont détectés en dynamique temporelle. Un analyseur multicanal (TEKTRONIX RTD 710) se charge de l'acquisition. Il permet d'échantillonner sur 10 bits (de 0 à 1023) avec un incrément temporel typiquement de 10 ns.

Les spectres obtenus sont moyennés sur 512 tirs du laser d'ablation. Le temps nécessaire à l'établissement d'un spectre est donc d'environ 51,2 s.

## 1.6 Informatique de pilotage et d'acquisition

La gestion informatique de l'ensemble du dispositif expérimental a été réalisée dans le cadre de cette thèse, *ex nihilo*.

Une interface réalisée avec LABVIEW 5.1 (logiciel de programmation de NATIONAL INSTRUMENT) est la base du pilotage, de l'acquisition et du traitement automatique du dispositif expérimental (voir figure 1.7).

Environ 300 modules ont été réalisés, représentant environ 10 Mo de programme. Nous nous livrerons à une évaluation rapide des possibilités matérielles et logicielles de cette interface.

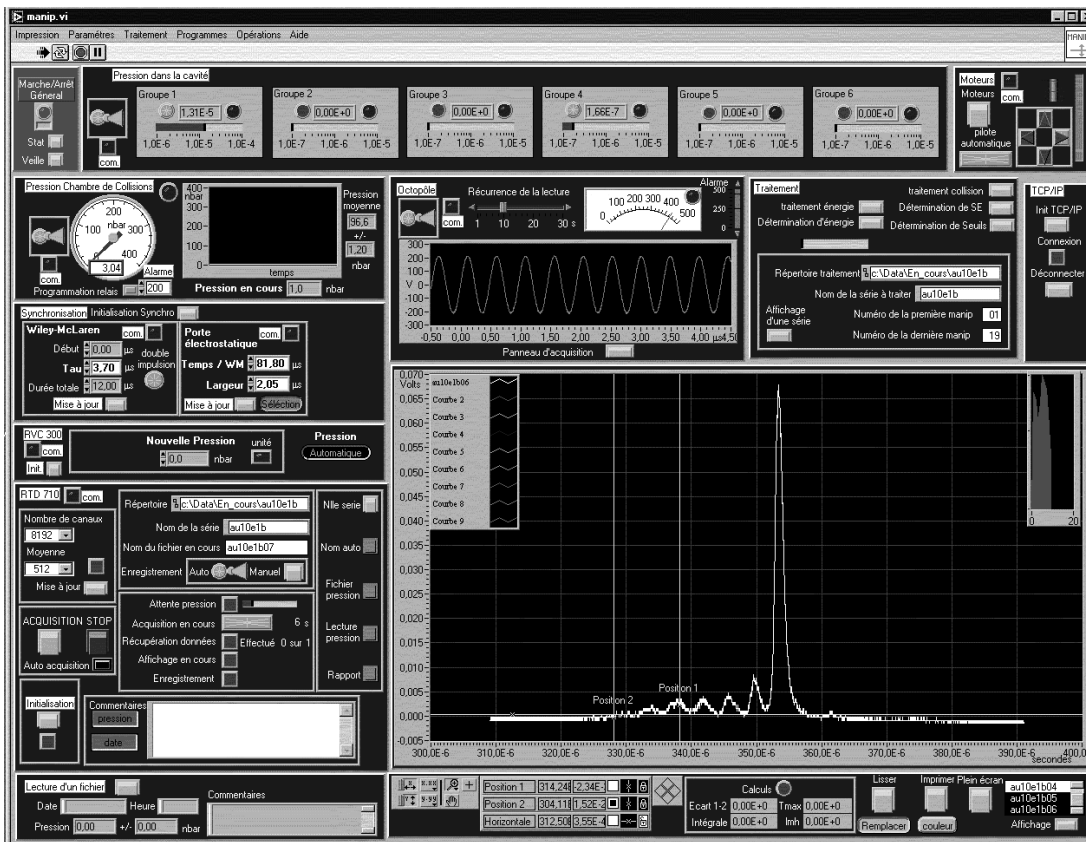


FIGURE 1.7: Interface informatique du dispositif expérimental.

### 1.6.1 Possibilités matérielles

L'interface réalisée programme et récupère les informations obtenues par les différents appareils évoqués dans ce chapitre. Chaque appareil est doté d'un module de programme indépendant. Ainsi les pilotes des appareils suivants sont disponibles sur demande :

- MaxiGauge PFEIFFER VACCUM (RS232)
- IMG300 PFEIFFER VACCUM (RS232)
- Vanne pilotée RVC 300 PFEIFFER VACCUM (RS232)
- Retardateur d'impulsion DG535 de STANFORD RECHACH SYSTEM (GPIB)
- Oscilloscope numérique LE CROY 9450 (GPIB)
- Echantillonneur multicanal RTD 710 TEKTRONIX (GPIB)
- Alimentation de moteurs pas à pas MM2500 (MICROCONTRÔLE-NEWPORT)
- Communication TCP/IP avec un ordinateur de contrôle distant

Les informations recueillies sont traitées, analysées et certaines sauvegardées.

## 1.6.2 Possibilités logicielles

Grâce à l'informatisation et l'automatisation du dispositif expérimental et de la chaîne de traitement, nous avons pu gagner un temps d'environ 15 % sur la durée d'une série de mesures. Les mesures ont gagné en précision grâce à la connaissance exacte de la pression et au contrôle permanent de paramètres susceptibles d'évoluer au cours d'une journée. La fiabilité du traitement a également été de beaucoup accélérée et améliorée.

### Contrôle du dispositif expérimental

Le logiciel est utilisé pour le contrôle permanent de différents points du dispositif expérimental afin d'assurer la sécurité de celui-ci et le bon déroulement des acquisitions. Pour cela, l'interface informatique :

- signale les surpressions dans la cavité ;
- gère les sécurités en pression de la chambre de collisions : envoie l'ordre de pression nulle au RVC300 en cas de surpression ; gère les relais de l'IMG300 qui ferment, de façon électrique, la vanne EVR116 pilotée par le RVC300 ;
- vérifie le bon fonctionnement du RVC300 ;
- signale les écarts en pression dans la chambre de collisions ; trace un historique de pression ;
- gère complètement le comportement des moteurs pas à pas du barreau en source ; signale des problèmes de communication avec les moteurs ; propose un choix pour les mouvements programmés des moteurs ; permet de télécommander manuellement les moteurs ;
- contrôle régulièrement la tension HF appliquée à l'octopôle ; affiche la courbe présente sur l'oscilloscope LECROY et vérifie la tension crête à crête ;
- crée un historique journalier des opérations effectuées sur la manip ainsi que des alarmes ayant eu lieu ; imprime un rapport à la fin de chaque acquisition automatique ;
- permet d'acquérir, de lire et de sauvegarder des spectres obtenus à partir de l'oscilloscope LECROY (utile pour la mise au point et le contrôle de matériel électronique) ;
- gère des alarmes sonores et annonce les opérations en cours afin d'effectuer d'autres tâches tout en étant instantanément tenu informé des éventuels problèmes.

### Acquisition et traitement

L'interface informatique permet également de gérer l'acquisition et le traitement des données. Ainsi, le logiciel :

- calcule la pression moyenne dans la chambre de collisions durant une acquisition ainsi que l'incertitude sur celle-ci ;
- envoie les ordres de pression au RVC300 ;

- permet de créer, de sauvegarder et d'utiliser des protocoles en pression qui sont ensuite gérés par le programme d'acquisition pour effectuer des expériences entièrement pilotées ;
- stocke en mémoire les 20 derniers spectres affichés, permet de les superposer, de les lisser, de les intégrer, de les zoomer, de calculer les largeurs à mi-hauteur des pics et le temps d'arrivée de chacun et de les imprimer pour la mise au point du dispositif expérimental avant une série d'acquisitions ;
- permet de déterminer l'énergie d'un ion à partir d'une série de fichiers ;
- permet de déterminer les sections efficaces de fragmentation, de formation et de disparition d'agrégats à partir d'une série de fichiers enregistrés après une série d'acquisitions ;
- permet de déterminer les énergies de seuil ;
- permet de proposer une liste modifiable de réactifs et d'agrégats ; calcule les énergies dans le centre de masse ;
- lit les derniers paramètres utilisés au démarrage du programme et initialise tous les appareils (Moteurs, numériseur, retardateur d'impulsions, communication générale, paramètres réseau, paramètres de réaction, protocole expérimental).
- permet de modifier tous les paramètres par défaut et de les enregistrer.



## CHAPITRE 2

# Principe du fonctionnement

Nous allons maintenant exposer les principes physiques de fonctionnement du dispositif précédemment décrit.

### 2.1 La source d'agrégats ioniques

De par son histoire, la source est une source à évaporation laser proposée par le Pr. SMALLEY [62] en 1981, améliorée les années suivantes dans différents groupes [63–65] pour atteindre en 1986 [66] la forme que nous connaissons de nos jours. Cette source est idéale pour la formation d'agrégats de carbone ionique.

Cette source s'est avérée très efficace, avec un nombre mineur de modifications<sup>1</sup>, pour la formation d'ions métalliques. Elle peut donc créer des espèces extrêmement diverses<sup>2</sup> selon la structure du composé cible et l'énergie transférée au barreau.

Nous voulons travailler sur des agrégats formés d'un ou deux atomes métalliques, cobalt ou or par exemple, monochargés, nus ou entourés d'une à une dizaine de molécules d'eau. Pour cela, nous couplons l'évaporation laser à une détente supersonique dans un gaz chargé en eau.

Nous allons nous attarder sur divers points de physique qui entrent en jeu dans la conception de la source, avant de détailler le choix des principaux paramètres mécaniques, optiques et temporels :

- L'ablation laser,
  - Le laser,
  - Le barreau de métal,
- La détente supersonique.
  - La vanne pulsée servant à l'introduction du mélange gaz porteur He-eau,
  - La zone de détente du mélange formé,

---

<sup>1</sup>Diminution de l'énergie du laser d'ablation, et changement du barreau.

<sup>2</sup>d'un côté des agrégats ioniques possédant jusqu'à 120 atomes de carbone, de l'autre des ions métalliques monochargés.

– Les deux écorceurs.

Les données caractéristiques des métaux peuvent être trouvées en Annexe A.

### 2.1.1 Principe de l'ablation laser

La compréhension du phénomène de l'ablation laser fait appel à des notions de physique des surfaces et de physique des plasmas a priori fort complexes. En émettant plusieurs hypothèses, nous pouvons tout de même arriver à un modèle simple. Nous allons définir les grandeurs qui sont importantes pour créer l'évaporation lors de l'interaction laser-métal. Le but de ce paragraphe est d'obtenir des ordres de grandeur. Ce chapitre est largement inspiré du cours de l'école thématique du CNRS [67].

L'ablation est le résultat d'une compétition entre l'échauffement par le laser et le refroidissement par conduction thermique dans le barreau métallique. Nous devons donc nous intéresser successivement à ces deux phénomènes et aux grandeurs qui le caractérisent.

**Deux grandeurs caractéristiques du métal :** La fréquence à partir de laquelle les métaux sont transparents au rayonnement, les électrons n'ayant plus le « temps » de réagir devant la fréquence d'oscillation de l'onde électromagnétique incidente, est appelée fréquence plasma et s'exprime par la relation :

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \quad (2.1)$$

où  $N$  est le nombre d'électrons libres dans le métal par unité de volume,  $e$  est la charge élémentaire,  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide et  $m$  est la masse de l'électron.

En adoptant l'approche classique qui veut que les électrons de conduction jouent un rôle dominant pour l'absorption du rayonnement, et que la redistribution de l'énergie se fasse par collision entre les électrons et le réseau (modèle des électrons libres), nous pouvons utiliser la relation de DRUDE qui relie la fréquence de relaxation collective à la fréquence plasma et à la conductivité du métal  $\Sigma$  :

$$\omega_e = \frac{\epsilon_0\omega_p^2}{\Sigma} \quad (2.2)$$

Au-delà de cette fréquence, l'amplitude d'oscillation des électrons devient trop faible pour que ceux-ci puissent interagir avec la matrice. Le rayonnement n'est pas absorbé, mais réfléchi. Nous pouvons par ailleurs noter, que l'on a toujours  $\omega_e < \omega_p$  car la conductivité des métaux est toujours inférieure à  $10^8 \text{ S.m}^{-1}$ .

Il convient de comparer la propagation thermique à la pénétration de l'énergie, car l'évaporation ne peut se faire que si l'énergie reste concentrée.

**Localisation spatiale de l'énergie :** La profondeur de pénétration du rayonnement dans le métal  $\delta a_{em}$ , aussi appelée épaisseur de peau, est liée au mode physique de réaction des électrons<sup>3</sup>. Ainsi dans le cas où  $\omega \ll \omega_e$ , c'est-à-dire dans le cadre d'une absorption, nous avons :

$$\delta a_{em} \approx \sqrt{\frac{\epsilon_0 C^2}{2\omega \Sigma}} \quad (2.3)$$

$$\approx \frac{C}{2\omega_p} \sqrt{2\frac{\omega_e}{\omega}} \quad (2.4)$$

où  $C$  est la vitesse de la lumière, tandis que lorsque l'onde est réfléchie, soit  $\omega_e \ll \omega < \omega_p$  nous avons :

$$\delta a_{em} \approx \frac{C}{2\omega_p} \quad (2.5)$$

Par ailleurs, la résolution de l'équation de propagation de la chaleur donne pour l'évolution des isothermes au bout d'un temps  $\tau$ , largeur de l'impulsion laser, la formule suivante :

$$\delta a_{th} = 2\sqrt{\frac{V_{mol}\lambda}{C_p}}\tau \quad (2.6)$$

avec  $V_{mol}$  le volume molaire,  $\lambda$  le coefficient de diffusion thermique et  $C_p$  la capacité calorifique molaire à pression constante.

Ainsi, si à la fin de l'arrivée du train d'onde,  $\delta a_{th} \ll \delta a_{em}$ , alors l'énergie électromagnétique reste « stockée » à la surface du métal, et l'évaporation peut avoir le temps de se produire ; en d'autres termes, la zone d'impact sur le barreau métallique se comporte pendant quelques nanosecondes comme un microcreuset dans lequel peut avoir lieu la vaporisation. En revanche, si  $\delta a_{th} \gg \delta a_{em}$ , alors l'énergie déposée sur le métal est immédiatement répandue sur tout le volume du barreau et l'évaporation est impossible.

**Mécanisme de l'évaporation :** Si la diffusion de l'énergie dans le volume est plus faible que l'apport d'énergie laser, la température de la surface augmente avec la pénétration de l'impulsion. La surface va tout d'abord se liquéfier localement avant de se vaporiser, si l'énergie apportée est localement suffisante. En supposant le profil temporel du laser proche d'un créneau de largeur  $\tau$  et d'intensité  $I_0$ , il faut que :

$$I_0 > I_{min} = \sqrt{\frac{\pi\lambda C_p}{4AV_{mol}\tau}}(T_{vap} - T_0 + \frac{\Delta H_{fus}}{C_p}) \quad (2.7)$$

---

<sup>3</sup>Nous supposons ici que le régime stationnaire est immédiatement établi lors de l'impact du laser, le temps de réaction des électrons étant très inférieur à la durée de l'impulsion.



avec  $T_{vap}$  température de vaporisation du métal,  $T_0$  température ambiante,  $\Delta H_{fus}$  chaleur latente de fusion et  $\mathcal{A}$  le coefficient d'absorption du faisceau laser.

L'application numérique pour le cobalt et l'or donne environ  $I_{min} \approx 10^{-4} \text{ W.cm}^{-2}$ .

**L'ionisation :** Les premières ionisations se produisent soit par collision à haute énergie entre les particules éjectées et le gaz tampon présent au moment de la vaporisation, soit par absorption multiphotonique du faisceau laser<sup>4</sup>. L'atmosphère environnant le barreau ne peut être à l'origine des premiers électrons libérés car l'énergie d'ionisation de l'hélium est de 24,59 eV et celle de l'eau 12,66 eV, valeurs plus élevées que les énergies d'ionisation des métaux (voir Annexe A).

Par la suite, ces électrons absorbent le rayonnement laser par effet Bremsstrahlung inverse (accélération par interaction avec un photon), ce qui accroît leur énergie et par conséquent leur énergie de collision avec les espèces présentes. Ces collisions à haute énergie entraînent une avalanche d'ionisation [68] par un effet du type photoélectrique (ionisation par collision d'électron). Dans les conditions de l'évaporation effectuée, le temps de « chauffage » des électrons est de l'ordre de 2 ns. Au delà de ce temps, l'intensité du laser qui atteint le barreau est plus faible car absorbée en partie par les électrons, et la vaporisation est donc plus réduite. Après les 2 ns de vaporisation, succède une période d'ionisation.

La proportion de particules ionisées par rapport aux atomes ablatés est estimée à environ  $10^{-4}$ , à cause de toutes les recombinaisons possibles à la fin de l'irradiation.

Pour le premier (resp. quatrième) harmonique du YAG (1064 nm, resp. 213 nm), ce temps de transition est environ de 0,2 ns (resp.  $> 10$  ns). De façon plus générale l'ionisation se produit d'autant plus tard que la longueur d'onde est petite. A énergie donnée et temps d'impulsion imposé, il existe donc un optimum dans la longueur d'onde du laser utilisé afin d'avoir suffisamment vaporisé tout en ayant suffisamment ionisé. Les ordres de grandeur évoqués précédemment justifient l'utilisation du deuxième harmonique du YAG pour l'application à laquelle nous le destinons.

**Nombre d'atomes et d'ions formés :** Considérant, comme vu plus haut, que le laser vaporise pendant les 2 premières ns de l'impulsion, nous pouvons donc estimer le nombre d'atomes et d'ions formés (voir données sur les métaux en annexe A). Le nombre d'atomes est donné par :

$$n = \frac{(I_0 - I_{min})S\tau\mathcal{A}}{\Delta H_{fus}} \quad (2.8)$$

---

<sup>4</sup>L'énergie d'un photon du YAG à 532 nm est de 2,33 eV pour des énergies d'ionisation de l'ordre de 8 à 10 eV.

ou  $S$  est la surface recouverte par le laser sur le barreau, et  $H_{fus}$  est l'enthalpie de vaporisation. L'application numérique donne pour le cobalt et l'or environ  $5.10^{14}$  atomes.

Le nombre d'ions est donc d'environ  $5.10^{10}$ . Beaucoup d'entre eux se retrouveront sur les écorceurs et sur les parois des tubes conduisant à la détente supersonique. Vu les angles solides en sortie de buse, nous estimons à 1 % le nombre d'ions qui parviennent au niveau du dispositif de WILEY - MCLAREN, soit environ  $5.10^8$  ions par impulsion.

**L'éjection des ions :** Durant l'évaporation se forme un panache. Son évolution passe par deux étapes. Dans un premier temps (300 à 500 ns) [67] il subit une détente unidimensionnelle, perpendiculaire à la surface du métal cible d'où les ions sont éjectés. Au-delà de ce temps, la détente adiabatique tri-dimensionnelle prend le relais, à cause des collisions qui couplent les trois directions de l'espace.

L'équilibre translationnel des particules émises est atteint assez rapidement, vu le nombre d'atomes vaporisés, et vu les conditions de pression dans lesquelles a lieu le tir laser.

## 2.1.2 Pratique de l'évaporation laser

Nous allons nous attarder un peu sur des considérations plus pratiques liées à l'évaporation laser.

### Le Laser

L'emploi du second harmonique facilite l'utilisation du laser car le rayon est visible.

L'énergie utilisée (quelques 2 mJ) est volontairement très inférieure aux spécifications du laser ( $E_{532} = 170$  mJ et  $E_{1064} = 440$  mJ par tir) pour les raisons que nous avons vues au paragraphe 2.1.1. L'énergie est ajustée par rotation d'un prisme de GLAN. L'ouverture de la pockels se fait dans la zone de chute du gain, afin de disposer d'un réglage plus fin de l'énergie.

La tache laser n'est pas homogène car nous travaillons avec un laser commercial, multimode, sans qualité de faisceau particulière. La répartition énergétique de la tache ainsi que le profil temporel de cette énergie varie tir à tir à cause de l'inhomogénéité fluctuante du milieu amplificateur.

Cependant le canal d'entrée du laser dans la source (voir 1.1.1) fait office de filtre spatial, ce qui nous laisse penser que la tache laser admet un profil temporel amélioré au point de focalisation.

## Le barreau métallique

Le dispositif de rotation - translation permet de répartir sur toute sa surface les impacts créés par le laser d'évaporation. Ainsi, la surface présentée au laser est toujours de la même nature à chaque impulsion, ce qui assure une meilleure reproductibilité de l'ablation laser.

Aux causes d'instabilité de l'ablation laser évoquées dans le paragraphe précédent, il faut ici mentionner les problèmes de stabilité mécanique de la position du barreau qui dispose d'un jeu dans sa gorge de coulissage (5 G7/g6), ainsi que les problèmes de surfaces qui peuvent avoir des irrégularités très locales.

Les atomes de surface étant moins liés que les atomes de volume, les énergies de liaison sont en réalité plus faibles.

### 2.1.3 L'entrée de la bouffée du mélange gaz porteur/eau

Une fois la vanne ouverte, il faut 15  $\mu\text{s}$  au gaz pour atteindre la position du barreau métallique. La bouffée de gaz qui dure typiquement 100  $\mu\text{s}$ , est donc amorcée de 15  $\mu\text{s}$  à 115  $\mu\text{s}$  avant l'impact laser.

Le gaz majoritaire étant l'hélium, la totalité des molécules, atomes et ions présents est entraînée à sa vitesse ( $\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \approx 0,038 \text{ eV}$  soit  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 1350 \text{ m.s}^{-1}$ )

### 2.1.4 La détente du gaz

La pression dans la pré-chambre est relativement élevée ce qui permet un grand nombre de collisions entre les différentes entités : l'eau, l'hélium et les différentes espèces provenant du barreau sous l'effet de l'impulsion laser (voir le sous-chapitre d'annexe G.3). La deuxième détente, qui se produit au passage sous vide par franchissement d'une buse de 2 mm de diamètre de forme conique, entraîne le refroidissement des espèces formées, par transfert de l'enthalpie du gaz vers l'énergie cinétique des agrégats (la température cinétique est estimée à 100-150 K, pour une masse donnée [69, 70]). L'énergie cinétique des particules dans le référentiel du laboratoire varie entre 0,8 eV et 3,5 eV selon leur masse.

### 2.1.5 Les écorceurs

Outre la focalisation, ils permettent d'extraire les agrégats centraux, donc non perturbés de la bouteille de choc. La distance entre la buse et le premier écorceur doit être assez grande pour permettre une détente supersonique suffisante, mais pas trop pour extraire les agrégats avant le disque de MACH.

Au-delà du premier écorceur, la pression est 10 à 100 fois plus faible. Le disque de MACH est rejeté beaucoup plus loin (et en particulier bien plus loin que ne mesure le dispositif expérimental). Il s'ensuit que la perte de faisceau par

*scattering*, ainsi que l'échauffement des agrégats par collision avec le gaz tampon est évité.

En-deçà de cet écorceur, l'évolution physique du paquet d'atomes créés obéit aux lois de la détente supersonique, au-delà, nous avons un faisceau ionique à basse énergie.

Le deuxième écorceur isole le dispositif de WILEY - MCLAREN et le temps de vol de la source. Le passage d'un faisceau ionique à proximité<sup>5</sup> d'un biseau cylindrique telle que celui de l'écorceur induit la formation de charges sur les parois métalliques, au plus près des ions. Celle-ci provoque une défocalisation du faisceau ionique lorsque la charge d'espace est suffisamment grande<sup>6</sup>. L'effet devient flagrant en ralentissant le faisceau d'ions dans la chambre de collisions car la dispersion énergétique du faisceau passe de 2 eV à environ 6 eV, et le pic de masse devient bicéphale à cause de l'explosion du faisceau de symétrie cylindrique au niveau du dispositif de WILEY - MCLAREN. Le diamètre du faisceau ionique à l'intérieur du dispositif de WILEY - MCLAREN peut donc être plus grand que ne l'indique la géométrie.

### 2.1.6 Stabilité de la source

Nous avons pu voir que le nombre d'ions formés (voir application numérique 2.1.1) était assez faible. De plus, l'ion majoritaire est l'ion métallique seul. Les agrégats correspondent donc à une faible partie du signal ionique. De plus, les agrégats étant résolus en masse, passent par des diaphragmes et au travers de grilles. Cela diminue encore le nombre d'ions sur lesquels portent les études. Typiquement, nous pouvons estimer que nous avons  $10$  à  $10^3$  agrégats par masse et par tir laser.

Ce nombre est donc petit pour l'obtention d'une grandeur statistique qui est la section efficace. Nous devons donc faire l'acquisition sur un grand nombre de tirs et moyenner les résultats pour obtenir une meilleure statistique. Typiquement, les moyennes sont faites sur 512 tirs, ce qui correspond à un nombre d'agrégats de  $5 \cdot 10^3$  à  $5 \cdot 10^5$ .

De plus, l'ablation laser dépend de beaucoup de paramètres non contrôlables, comme la propreté locale du barreau métallique ou le profil temporel d'une impulsion laser. Ces paramètres peuvent fluctuer d'un tir à l'autre de façon erratique ou selon une modification continue. La stabilité du faisceau, après moyenne de 512 tirs est estimée à environ 15 %. C'est-à-dire que le nombre d'ions total obtenu à l'acquisition varie dans cette proportion. Ceci devra être considéré lors du traitement des données (voir paragraphe 6.2.2).

---

<sup>5</sup>Le diamètre du second écorceur est de 3 mm.

<sup>6</sup>En pratique ce phénomène ne se produit que pour les temps correspondant à l'arrivée massive des ions métalliques nus et ne concerne donc pas toujours les agrégats.

### 2.1.7 Les conditions expérimentales de la source

Expérimentalement, nous observons des modifications dans la distribution des agrégats selon l'énergie du laser et le délai entre l'ouverture de la vanne piézo-électrique et le tir du laser.

Ainsi, pour obtenir un maximum d'agrégats formés d'un seul atome métallique, il faut régler le temps d'ouverture de la vanne d'entrée du gaz de telle sorte que le tir ait lieu après le cœur de la bouffée, et l'énergie des impulsions laser doit être comprise entre 3 et 4 mJ.

Le retard que doit prendre le laser sur la bouffée de gaz peut se comprendre en considérant la détente supersonique. Les premiers atomes sortis subissent des collisions sur le gaz résidant dans la cavité et, vu leur faible énergie, sont diffusés. Notons qu'il existe un optimum dans la longueur temporelle de la bouffée, car la fréquence d'entrée de gaz est 10 Hz et que le gaz de la détente perdu dans la cavité n'a pas le temps d'être entièrement pompé entre deux injections. Ainsi, la pression résidente dans laquelle a lieu la détente est d'autant plus importante que la bouffée de gaz est longue. Ainsi, la bouffée doit être assez longue pour entraîner les cations et pouvoir les solvater, mais pas trop pour que la détente supersonique puisse se faire.

La bouffée de gaz a été trouvée optimale pour une longueur de 100  $\mu$ s (typiquement la pression résidente est alors de l'ordre de  $2.10^{-5}$  mbar).

En ce qui concerne l'énergie, en-deçà d'une certaine énergie, la formation de dimère est favorisée, et au-delà d'une autre, il y a apparition de proton solvaté (agrégats du type  $H_3O^+(H_2O)_n$ ).

Ceci s'explique par le temps d'apparition du plasma. Si l'énergie est trop faible, les atomes émis ont le temps de se refroidir avant l'ionisation qui est moins importante, d'où la possibilité de former plus de dimères. En revanche, à plus forte énergie, le plasma se forme rapidement et prend plus d'importance : il ionise aussi les molécules d'eau qui se fragmentent et s'agrègent. L'optimisation des paramètres de la source pour la formation des agrégats  $M(H_2O)_n^+$  résulte d'un compromis entre ces deux extrêmes.

## 2.2 Le spectromètre de masse à temps de vol

Le dispositif de WILEY - MCLAREN à double impulsion est le cœur du dispositif expérimental tel que nous l'avons mis au point. Le faisceau d'ions qui est issu de la source est accéléré orthogonalement à l'axe de la source. Les agrégats sont propulsés dans la direction du tube de vol avec une énergie bien supérieure à leur énergie incidente. De plus l'étalement spatial dans la direction de l'accélération introduit un étalement énergétique, car nous travaillons avec des potentiels pulsés. Il s'ensuit une focalisation temporelle du paquet d'agrégat. Nous allons détailler cela dans ce chapitre.

Nous allons donc décrire :

- Le fonctionnement d'un dispositif de WILEY - MCLAREN classique,
- Le fonctionnement du dispositif de WILEY - MCLAREN à double impulsion.

### 2.2.1 Le dispositif de WILEY - MCLAREN classique

Reprenons plus en détail le fonctionnement du dispositif de WILEY - MCLAREN (voir figure 2.1).

#### Approche qualitative

Une impulsion de tension permet aux ions positifs présents dans la région de traverser la grille orthogonalement à leur direction d'arrivée. Une légère disparité énergétique apparaît, due à la répartition spatiale des ions dans le faisceau incident : pour une même masse, les plus en retard sont les plus rapides, et les plus en avance sont les plus lents. Nous pouvons donc attendre une focalisation temporelle du faisceau. Les neutres traversent le dispositif sans modification de trajectoire.

Les ions pénètrent alors dans une deuxième zone délimitée par deux grilles, la grille de sortie étant portée à la masse. La différence de potentiel appliquée entre ces électrodes est élevée (environ 500 V) et va rajouter une énergie identique à tous les cations.

Estimons la position de focalisation des ions de masse  $m$  et de charge  $q$  qui pénètrent dans un dispositif de WILEY - MCLAREN classique.

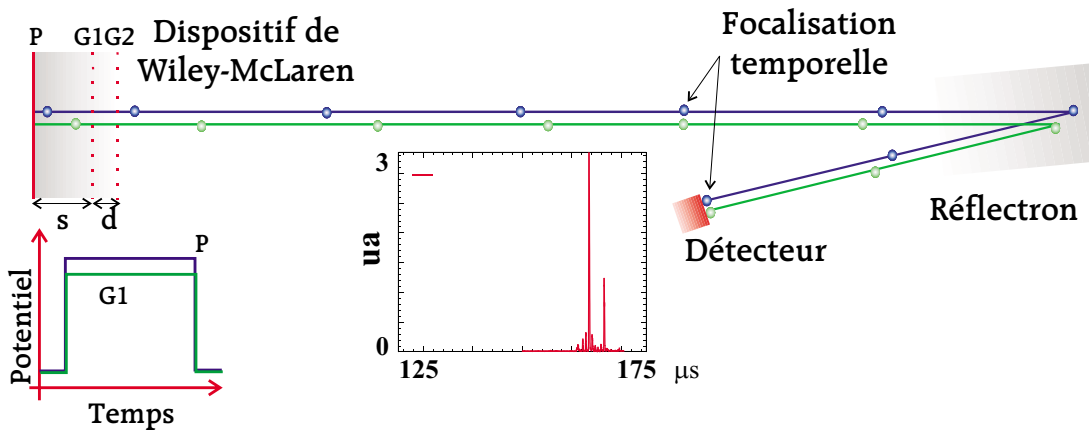


FIGURE 2.1: Description du mode de fonctionnement classique du dispositif de WILEY - MCLAREN. Le potentiel appliqué aux plaques est schématisé. Un exemple de spectre issu d'un tel dispositif est représenté.

### Approche quantitative

Si  $\delta x$  est l'écart spatial par rapport à la position moyenne d'un ion à l'instant d'établissement des tensions, alors l'énergie de cet ion en sortie du dispositif de WILEY - MCLAREN est :

$$E = \underbrace{q\left(\frac{V_{max}}{2} + U\right)}_{\text{énergie } E} - \underbrace{q\frac{\delta x}{s}V_{max}}_{\text{dispersion } \delta E} \quad (2.9)$$

Où  $s$  est la distance entre la plaque et la grille,  $V_{max}$  est la tension appliquée entre deux derniers et  $U$  est la tension appliquée entre les deux grilles.

L'écart temporel pris par les ions en sortie de la première paire de plaque est :

$$\delta t \approx \delta x / \sqrt{\frac{2}{m} \frac{q}{2} V_{max}} \quad (2.10)$$

Le temps nécessaire pour que les particules ayant une dispersion d'énergie cohérente  $\delta E$ , compensent ce retard de  $\delta t$  est tel que :

$$t = 2 \frac{\delta t}{\delta E} E \quad (2.11)$$

La distance à laquelle le paquet d'ions est temporellement refocalisé est donc :

$$D = vt = s \left( \frac{E}{\frac{qV_{max}}{2}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.12)$$

C'est le dispositif de WILEY - MCLAREN classique décrit à la référence [31].

### Application numérique

Le tableau 2.1 présente l'application numérique de ces formules. Nous notons que la distance de focalisation temporelle est d'environ 1,32 m et que la dispersion énergétique des agrégats dans une bouffée d'ion est d'environ 10,2 eV.

### Le problème du ralentissement

Comme nous l'avons vu en introduction de cette thèse, nous travaillons en collision à énergie variable. Ceci implique un ralentissement du faisceau d'ion après sélection par le spectromètre de masse à temps de vol. Il s'ensuit d'une part que le temps de séjour dans le dispositif expérimental est prolongé, d'autre part que la dispersion en énergie après ralentissement reste inchangée.

Ainsi, s'il a fallu 52,4  $\mu s$  aux agrégats pour se focaliser, après 104,8  $\mu s$ , le paquet d'agrégats est aussi étalé qu'au début, mais avec les ions les plus rapides

Grandeur	Notation	Valeur	Unité
Etalement spatial	$\delta x$	3,4	mm
Tension d'accélération	$U$	460	V
Tension d'extraction	$V_{max}$	60	V
Masse de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5^{+*}$	$m$	149	$\text{g.mol}^{-1}$
Largeur de l'extracteur	$s$	20	mm
Ecart temporel en sortie*	$\delta t$	0,55	$\mu\text{s}$
Energie moyenne	$E$	490	eV
Dispersion d'énergie	$\delta E$	10,2	eV
Distance de focalisation	$D$	1,32	m
Temps de focalisation*	$t$	52,4	$\mu\text{s}$

TABLEAU 2.1: Efficacité de focalisation du dispositif de WILEY - MCLAREN classique, appliqué à l'agrégat  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ . \* Grandeur dépendant de la masse de l'agrégat.

maintenant en avance sur les plus lents, et si l'on attend encore, la présence du dispositif de WILEY - MCLAREN entraîne une détérioration de la résolution par rapport à la résolution initiale (voir figure 2.2). De plus, si nous travaillons avec des agrégats possédant une énergie dans le laboratoire de 10 eV, l'écart initial d'énergie subsiste. Nous aurons donc une énergie de  $10 \pm 10,2$  eV. Il n'est donc pas possible de faire des mesures correctes dans ces conditions.

Ces deux considérations nous ont amené à mettre au point le dispositif de WILEY - MCLAREN à double impulsion.

### 2.2.2 Le dispositif de WILEY - MCLAREN à double impulsion

La mise au point de ce dispositif a fait l'objet d'un article [35].

#### Approche qualitative

Le problème du dispositif de WILEY - MCLAREN classique est d'une part d'introduire une dispersion d'énergie dans un paquet d'agrégats de même masse qui est de l'ordre de 10 eV, et d'autre part, de focaliser temporellement « trop tôt ».

Au vue de l'équation 2.9 et 2.12, il semblerait que diminuer  $V_{max}$  suffirait à résoudre le problème évoqué. Cela est malheureusement impossible, car la tension  $V_{max}$  a dans ses attributions le rôle d'extraire orthogonalement les ions du faisceau moléculaire qui provient de la source. Or, une tension  $V_{max}$  qui conviendrait pour régler les problèmes de focalisation (10 eV) est trop faible pour extraire les ions.

Ce sont les raisons pour lesquelles, nous avons dû mettre au point un nouveau



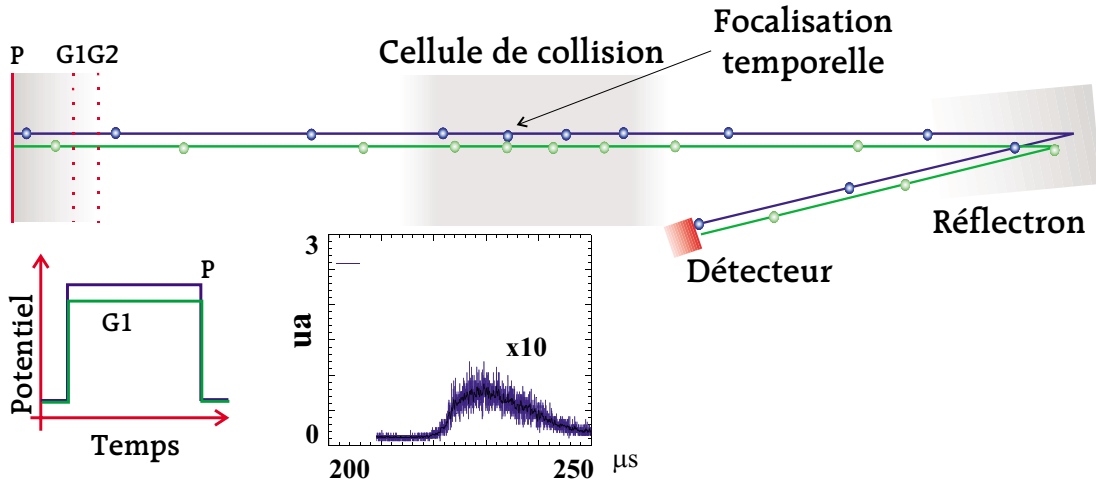


FIGURE 2.2: Description du mode de fonctionnement classique du dispositif de WILEY - MCLAREN en ralentissant. Le potentiel appliqué aux plaques est schématisé. Un exemple de spectre issu d'un tel dispositif est représenté.

dispositif d'extraction, en gardant un  $V_{max}$  suffisant pour l'extraction mais de le réduire au moment opportun : Le principe général de la double impulsion repose sur le basculement de la tension  $V_{max}$  à une tension plus faible  $V_{min}$  juste avant la sortie des ions de l'extracteur. Ainsi, l'extraction aura eu lieu avec une forte tension  $V_{max}$  alors que la dispersion d'énergie électrique sera induite par le champ électrique subi par les agrégats alors qu'ils sont encore dans l'extracteur, c'est-à-dire le champ créé par  $V_{min}$  (voir figure 2.3). C'est  $V_{min}$  qui assure la focalisation temporelle.

### Approche quantitative

Avec une double impulsion, le premier terme de l'équation 2.9 demeure inchangé, alors que  $V_{min}$  remplace  $V_{max}$  dans le second. L'expression devient donc :

$$E \approx \underbrace{q\left(\frac{V_{max}}{2} + U\right)}_{\text{énergie } E} - \underbrace{q\frac{\delta x}{s}V_{min}}_{\text{dispersion } \delta E} \quad (2.13)$$

Évidemment  $V_{min}$  remplace  $V_{max}$  dans l'équation 2.12, qui devient donc :

$$D = vt \approx s \left( \frac{E}{\frac{qV_{min}}{2}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.14)$$

Les expressions 2.13 et 2.14 montrent quantitativement le double effet du basculement à la tension  $V_{min}$ , plus faible que  $V_{max}$  : limiter la dispersion énergétique

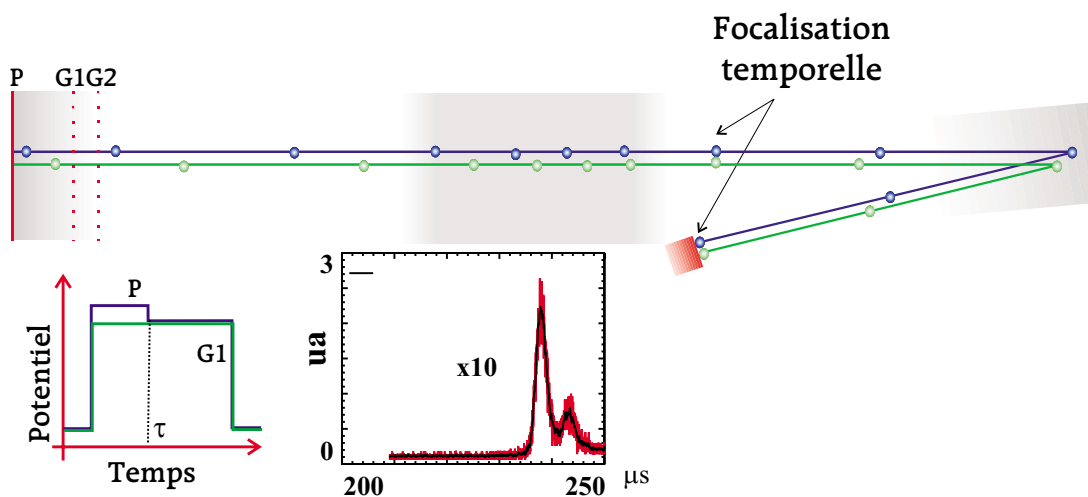


FIGURE 2.3: Description du mode de fonctionnement à double impulsion du dispositif de WILEY - MCLAREN en ralentissant. Le potentiel appliqué aux plaques est schématisé. Un exemple de spectre issu d'un tel dispositif est représenté.

d'un paquet d'agrégats de même masse, et d'autre part, focaliser temporellement à une distance plus grande.

### Application numérique

Le tableau 2.2 présente les applications numériques typiques pour le dispositif de WILEY - MCLAREN à double impulsion. Nous pouvons noter, en comparant les valeurs à celle du tableau 2.1, que la dispersion énergétique du paquet d'agrégat passe de 10,2 eV à 2,2 eV. Ainsi, l'énergie des agrégats, une fois ralentis, est plus précise. Notons aussi que la distance de focalisation passe de 1,32 m à 19,4 m ajustable en faisant varier  $V_{min}$ . Ceci nous permet donc de travailler sur des résolutions bien meilleures.

La figure 2.4 présente le même paquet d'ions observé par le dispositif de WILEY - MCLAREN à simple impulsion et le dispositif à double impulsion, pour un ralentissement de 461 V, soit une énergie cinétique, dans le laboratoire de 13 eV pour les ions. La simple impulsion ne permet de résoudre en masse l'agrégat  $\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})^+$  et l'agrégat  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , alors que nous voyons clairement apparaître les deux pics lorsque nous utilisons la double impulsion.

### 2.2.3 Le dispositif de focalisation

Les plaques verticales de focalisation permettent de compenser l'énergie translationnelle initiale des ions dans l'axe de la source. Les potentiels typiques appliqués à ces plaques sont de  $\pm 15$  V à  $\pm 40$  V selon la masse de l'agrégat étudié.

Grandeur	Notation	Valeur	Unité
Étalement spatial	$\delta x$	3,4	mm
Tension d'accélération	$U$	460	V
Tension d'extraction 1	$V_{max}$	60	V
Tension d'extraction 2	$V_{min}$	13	V
Masse de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5^{+*}$	$m$	149	$\text{g.mol}^{-1}$
Largeur de l'extracteur	$s$	20	mm
Écart temporel en sortie*	$\delta t$	0,55	$\mu\text{s}$
Énergie moyenne	$E$	490 <sup>†</sup>	eV
Dispersion d'énergie	$\delta E$	2,2	eV
Distance de focalisation	$D$	13,1 <sup>†</sup>	m
Temps de focalisation	$t$	243	$\mu\text{s}$

TABLEAU 2.2: Efficacité de focalisation du dispositif de WILEY - MCLAREN classique à double impulsion, appliqué à l'agrégat  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ . \* Grandeur dépendant de la masse de l'agrégat. † Dans un calcul plus rigoureux, l'énergie moyenne est légèrement plus faible, donc la distance de focalisation l'est aussi.

Les potentiels sont choisis de telle sorte que le cœur du dispositif soit toujours à la masse afin de ne pas modifier de façon trop importante la vitesse du faisceau ionique.

La lentille électrostatique a pour fonction de regrouper les agrégats dans l'axe de temps de vol. Ceci est rendu nécessaire par le fait que les agrégats sont extraits d'un jet moléculaire ionique, et donc abordent le temps de vol sous la forme d'un cylindre dont l'axe est celui de la source.

### 2.2.4 Le tube de vol

La vitesse s'exprime en fonction de l'énergie par la relation  $v = \sqrt{\frac{2qE}{m}}$ . Par conséquent, à énergie égale, deux ions de masses différentes ont des vitesses différentes ; les ions lourds vont plus lentement que les ions plus légers, ce qui est la base de la sélection par un spectromètre de masse à temps de vol linéaire.

Avec le dispositif de WILEY - MCLAREN classique, tous les ions légers ou lourds sont portés à la même énergie, ainsi, le temps de vol est proportionnel à  $\sqrt{m}$ . Avec la double impulsion, il faut tenir compte d'une petite subtilité : la distance que parcourt un ion dans le dispositif entre l'instant de déclenchement de la première impulsion et le temps  $\tau$  ou la deuxième impulsion est instaurée, varie en fonction de la masse de l'ion considéré. Il s'ensuit que le travail de la force électrostatique est différent, et par conséquent que l'énergie des ions varie avec la masse. Ainsi, à  $\tau$  fixé, l'énergie est d'autant plus faible que la masse est grande, c'est-à-dire que l'ion est en retard par rapport aux autres. Le spectre de

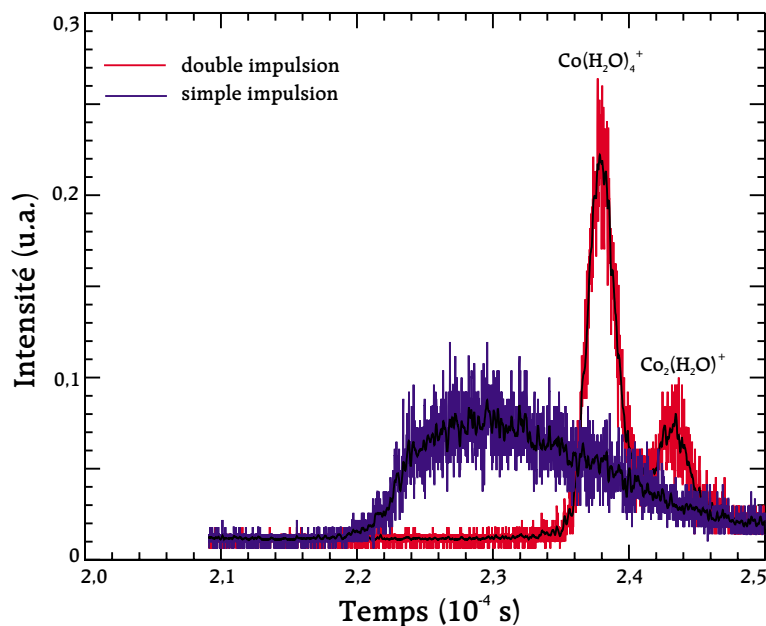


FIGURE 2.4: Comparaison d'un pic de masse de basse énergie (13 eV dans le laboratoire), subissant une simple impulsion ou une double impulsion dans le dispositif de WILEY - MCLAREN.

masse est donc ainsi mieux résolu.

### 2.2.5 Sélection en masse des ions parents

Connaissant la masse d'un ion et son énergie, il est facile de déterminer à quel instant  $t$  il va arriver au niveau de la porte électrostatique. Il suffit donc d'ouvrir la porte électrostatique à l'instant où passe le paquet d'ions que l'on veut étudier.

Cependant, nous avons vu dans le paragraphe 2.2.2 que le paquet d'ions est temporellement focalisé à une grande distance. Au niveau de la porte électrostatique, les paquets d'ions sont encore assez étalés, de sorte qu'ils ne sont pas résolus en temps de façon totalement suffisante. En pratique, nous ne disposons donc pas de la résolution unité au niveau de la sélection en masse.

L'influence spatiale de la porte est limitée (environ 1 cm) par la présence de deux plaques de blindage qui entourent les électrodes. Pour ne pas perturber l'énergie du paquet d'ions, il convient donc de ne refermer la porte qu'une fois tous les ions hors de portée de la porte. Si cela n'est pas respecté, les ions affectés par les lignes de champ de la porte se trouvent propulsés à une énergie plus grande et le paquet concerné s'étale vers les temps courts. C'est évidemment un problème pour les mesures de seuil. Nous avons eu soin de l'éviter en veillant à ce que le temps d'arrivée des ions et la forme des pics, à fort ralentissement, soit inchangé avec et sans application de la porte électrostatique.

## 2.3 La cellule de collisions

La cellule de collisions à été introduite dans le dispositif expérimental en 1998 à l'occasion de la thèse CNAM d'Olivier SUBLEMONTIER [35, 36].

### 2.3.1 Le ralentisseur

L'utilisation d'un ralentisseur parabolique, et plus généralement, progressif, se justifie par les effets de lentille. En effet, la mise en place de potentiels trop élevés entre des plaques induit la formation de bulbes de potentiel qui ont pour conséquence de faire diverger le faisceau ionique car les contributions radiales deviennent dominantes sur la contribution axiale de la vitesse. Le ralentissement par potentiel progressif permet de limiter cet effet. Le fait que le ralentissement parabolique repousse ces effets au plus près de l'entrée du guide d'ions, est une sécurité supplémentaire.

### 2.3.2 La cellule

Il existe deux types de cellule de collisions avec guide d'ions.

Le premier consiste en la mise en place d'une cellule fermée autour d'un octopôle [51, 53]. Ce type de cellule ne permet pas de déterminer des sections efficaces avec beaucoup de précision car le diamètre d'entrée et de sortie de la cavité est plus grand que le diamètre de l'octopôle, ce qui entraîne une déperdition trop grande de gaz et une mauvaise connaissance de la pression dans et hors de la zone de collision. L'avantage c'est un bon guidage des ions dans toute la cellule de collisions. C'est la géométrie adoptée par l'équipe d'ARMENTROUT [23].

Le deuxième type de cellule de collisions, celui que nous avons adopté, est constitué d'une chambre de collisions dans laquelle se trouve l'octopôle. Les orifices de la chambre peuvent donc être plus petits et par conséquent, la pression dans la chambre est bien homogène. Les fuites étant plus faibles la pression à l'extérieur est, elle aussi, bien définie, et donc la distance sur laquelle ont lieu les collisions est elle aussi bien connue. Les sections efficaces peuvent donc être mesurées de manière plus précise. Le problème majeur de ce type de cellule vient du fait que les ions ne peuvent pas être guidés en entrée comme en sortie de la cellule. Nous discuterons ce point au paragraphe 2.3.3.

### 2.3.3 L'octopôle

Nous allons décrire maintenant le rôle de l'octopôle dans la chambre de collisions avant de nous assurer de son efficacité par des calculs de trajectoires.

Une étude complète des guides d'ions peut être trouvée dans la référence [71].

## Son rôle

Le rôle de l'octopôle est d'éviter la perte des agrégats dans la chambre de collisions. Dans un premier temps, il permet de limiter les pertes issues du ralentissement des ions. Ceci se justifie par le fait que la vitesse axiale étant plus faible, la contribution radiale issue du jet thermique initial, des lentilles de focalisation, des plaques défectrices, ou du ralentisseur se trouvent relativement importantes.

Dans un deuxième temps, l'octopôle permet de limiter les pertes par collision. En effet, après collision les agrégats sont déviés. Pour pouvoir calculer une section efficace absolue, il faut être sûr de récupérer tous les ions ayant subi une collision.

Afin de vérifier que notre cellule de collisions répond bien aux deux exigences énoncées, nous avons réalisé des simulations numériques des trajectoires dans l'octopôle.

## Stabilité des trajectoires dans l'octopôle

Nous avons réalisé des calculs de trajectoire dans l'octopôle en utilisant le programme réalisé pendant cette présente thèse qui est décrit en annexe F. Nous avons travaillé sur les collisions  $(\text{Co,Au})(\text{H}_2\text{O})^+ + (\text{He,Ne})$  à une énergie de collision dans le laboratoire d'environ 70 eV. La fréquence de l'octopôle choisie est 2 MHz et l'amplitude crête-à-crête de 400 V, valeurs que nous utilisons dans notre dispositif expérimental. Nous avons simulé 10 000 trajectoires avec et sans collisions, en considérant ou sans considérer les trajectoires qui aboutissent sur le tube de sortie. Les conditions initiales sont choisies en position et en direction aléatoirement selon une distribution pessimiste (pires angles d'approche possible, vue la géométrie de l'entrée dans l'octopôle).

Les calculs en collision ont été réalisés dans le cadre de collisions élastiques, car ce sont celles qui conduisent à la situation la plus défavorable du point de vue du diagramme de NEWTON (voir paragraphe 3.2.4).

**Sans collision :** Nous avons estimé le nombre de trajectoires qui traversent l'octopôle sans collision, afin de pouvoir le comparer aux pertes issues de collisions. Nous avons travaillé avec et sans le tube de sortie. Le résultats se trouvent portés dans le tableau 2.3. Nous notons que seulement 6 % des ions parviendraient à traverser la chambre de collisions sans dommage, avec les conditions initiales choisies, s'il n'y avait pas d'octopôle.

Avec l'octopôle, pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$ , nous avons environ 79 % des trajectoires qui traversent l'octopôle et qui sortent de la chambre de collisions. Pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$ , 74 % trajectoires passent sans problèmes. Pour les deux exemples, les trajectoires perdues le sont sur le tube de sortie. La figure 2.5 montre la répartition des ions à la fin de l'octopôle. Sans collision, cette répartition est à symétrie cylindrique.

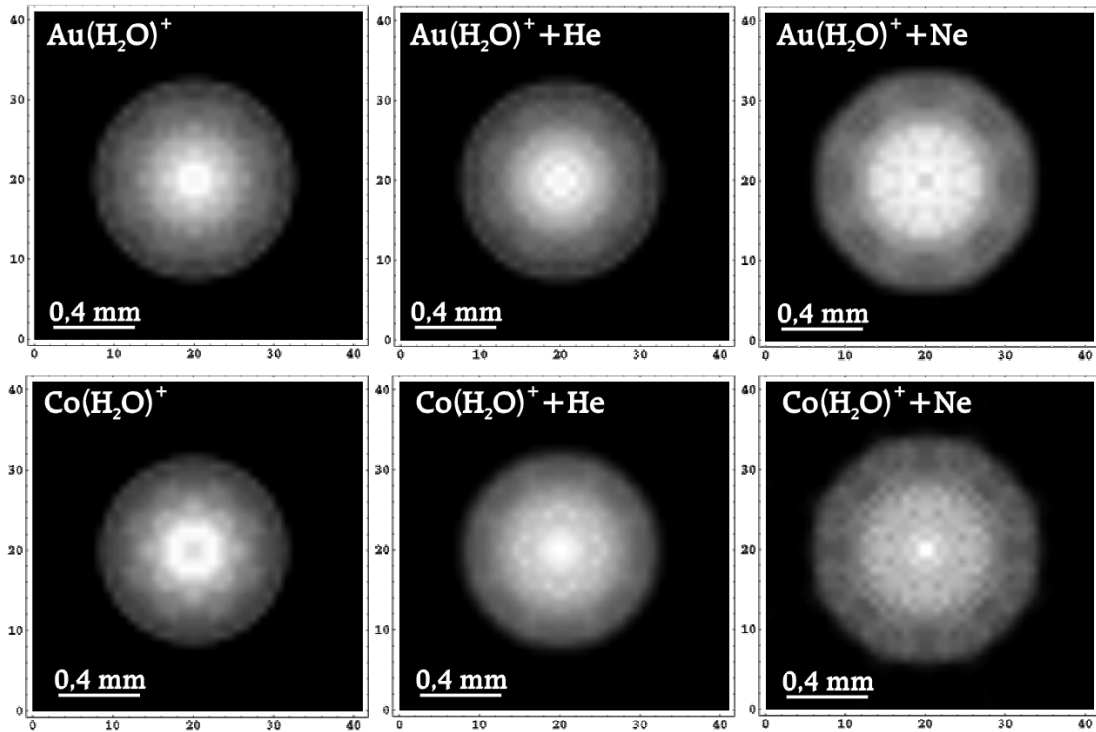


FIGURE 2.5: Répartition des ions en fin d'octopôle pour les agrégats  $(\text{Co,Au})(\text{H}_2\text{O})^+$  sans collision et en collision sur He et Ne. L'efficacité du guidage peut être observé par la taille et l'intensité de la tache blanche centrale.

La trajectoire des ions n'a pas été couplée au groupe de symétrie de l'octopôle. Cela signifie que les trajectoires sont restées centrales.

**En collision :** Nous nous sommes placés dans un cas pessimiste pour le calcul des trajectoires en collision. En effet, nous avons considéré que toutes les trajectoires subissaient une collision sur les conditions initiales, en utilisant un diagramme de NEWTON (voir paragraphe 3.2.4), avec une section efficace différentielle isotrope (voir paragraphe 3.3.5). Notons que dans le cas d'une fragmentation ou d'échauffement, la sphère de NEWTON pour l'éloignement des produits est plus petite, car l'énergie mise en jeu dans la répulsion est défalquée de l'énergie transférée en interne.

La figure 2.5 présente la répartition des ions au niveau de l'entrée dans le tube de sortie. Le système  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$  en collision avec He laisse observer environ 70 % des trajectoires. Nous avons donc un écart de 9 points par rapport au calcul précédent. Expérimentalement, cela doit se traduire par une perte de 12 % du signal ionique. Le même calcul sur le système  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+ + \text{He}$  conduit à des pertes négligeables (4 % de perte du signal ionique), qui sont proches de la limite

Système	Nombre d'ions		
	fin octopôle	entrée tube	sortie tube
$M(H_2O)^+$ sans HF	3 456	734	633
$Co(H_2O)^+$	10 000	8 549	7 896
$Co(H_2O)^+ + He$	10 000	7 885	6 958
$Co(H_2O)^+ + Ne$	6 267	3 912	2 069
$Au(H_2O)^+$	10 000	7 879	7 473
$Au(H_2O)^+ + He$	10 000	7 901	7 190
$Au(H_2O)^+ + Ne$	10 000	6 692	5 443

TABLEAU 2.3: Nombre d'ions parvenant au bout de l'octopôle, pénétrant dans le tube de sortie et sortant du tube de sortie, pour 10 000 ions simulés.

statistique du modèle. Ces écarts restent faibles car de l'ordre de grandeur des fluctuations de faisceau. De plus, il s'agit d'une approche pessimiste. Les résultats expérimentaux que nous obtiendrons seront estimés avec une barre d'erreur de l'ordre de 20 % (voir paragraphe 6.2.2).

Les résultats des simulations de  $Co(H_2O)^+$  en collision sur du néon mettent en évidence la perte de 74 % des ions par diffusion élastique. Nous observons clairement la symétrie de l'octopôle dans la tache de sortie. Nous ne pouvons donc pas faire de mesures sur ce système sans faire de corrections. En revanche, pour  $Au(H_2O)^+ + Ne$  la perte n'est plus que de 28 %. Nous nous autoriserons donc à travailler sur ce système en vérifiant l'évolution du signal ionique total en fonction de la pression.

**Conclusion :** Nous pouvons donc déduire de ces calculs que l'octopôle remplit bien son rôle, et nous ne corrigerons pas les résultats expérimentaux de pourcentages de transmission.

### 2.3.4 L'accélérateur

Il a pour but de rendre la composante radiale de la vitesse négligeable afin de ne pas perdre trop de signal au niveau de la détection. Il est composé de dix plaques portées à des tensions suivant une loi parabolique. L'accélérateur est suivi d'une lentille de EINZEL afin de maintenir un faisceau bien collimaté jusqu'à l'entrée du rélectron.

## 2.4 Le détecteur d'ions

Il s'agit du dispositif nous permettant de recueillir le signal ionique (voir figure 2.3).



Il est constitué de :

- Un réflectron.
- Le détecteur d'ions proprement dit.
- Électronique de détection.

Nous allons étudier tous ces éléments en détail. La chaîne de l'acquisition est décrite par la figure 2.6.

### 2.4.1 Le réflectron

#### Description

Ce spectromètre à temps de vol est constitué d'un tube de vol, d'un miroir électrostatique, puis d'un deuxième tube de vol.

Le réflectron utilisé ne comporte pas de grilles pour éviter les pertes d'ions [34].

#### Principe

Le principe du réflectron est celui du miroir électrostatique. Le faisceau d'ions pénètre dans un champ homogène qui lui fait face, tel un mur de potentiel. Les ions sont réfléchis après avoir remonté le potentiel électrique sur une distance d'autant plus importante qu'ils ont une énergie élevée. Ainsi, les plus rapides, donc plus énergétiques, parcourent une distance plus grande que les lents. Pour une masse donnée, les ions qui présentent un étalement énergétique  $\Delta E$  inférieur à 20 V et qui sont temporellement focalisés à l'entrée du tube de vol précédant le réflectron se retrouvent focalisés temporellement au niveau du détecteur.

#### Principe de la séparation en masse Parents/Fragments

Un réflectron est généralement utilisé comme un miroir temporel [33] : Le paquet d'ions est focalisé par un dispositif de WILEY - MCLAREN classique (voir figure 2.1), sur le point objet du réflectron. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.1, il y a défocalisation temporelle du paquet d'ions. Le rôle du réflectron est de refocaliser temporellement le faisceau, par le principe évoqué précédemment. L'intérêt d'un tel système est d'augmenter le temps de vol total, et donc d'améliorer la résolution, sans perdre sur la largeur des pics.

Avec la cellule de collisions le réflectron est utilisé différemment.

Dans notre dispositif expérimental, les fragments créés dans la cellule de collisions sont accélérés en sortie de l'octopôle de la même façon que les agrégats qui n'ont pas réagi. Ainsi, ils ont à peu près tous la même énergie cinétique, mais des masses différentes. L'effet de miroir temporel du réflectron intervient donc peu ici. Nous retrouvons simplement le principe du temps de vol. Ici le rôle du réflectron est de laisser séjourner les ions un bon moment à des basses énergies, ce qui augmente fortement le temps de vol en sortie de cellule de collisions. Le réflectron permet tout de même d'améliorer la résolution par effet de miroir temporel,

notamment lorsque nous travaillons à haute énergie de collision avec une cible légère. Les distances de focalisation du réflectron, et la géométrie du réflectron ont été choisies afin que l'écart temporel entre un parent et un fragment soit toujours identique quelle que soit l'énergie de collision. Ceci permet une attribution sans erreur possible de la masse des fragments.

## 2.4.2 L'acquisition

### Principe général

Il existe deux modes d'acquisition possibles : le comptage et l'échantillonnage numérique. Le premier cas ne s'intéresse qu'à des processus très peu probables, qui ne donnent jamais deux événements simultanés, dont le temps d'arrivée d'un signal n'est pas reproductible, mais l'enveloppe de l'ensemble des signaux récupérés sur un grand nombre d'acquisition porte une information physique. Une telle méthode supposerait donc un faible signal ionique d'entrée et une forte cadence d'acquisition (de l'ordre de 10 kHz). En fait, notre système fonctionne à 10 Hz. Par conséquent, c'est le deuxième cas qui nous intéresse. L'échantillonnage numérique est utilisé pour des signaux de forte intensité et hautement reproductibles. Il ne doit nécessiter que peu d'acquisition, car si l'on cherche à mesurer un signal faible et avec peu de reproductibilité tir-à-tir, la hauteur des signaux recueillis après moyennage, seront de l'ordre de grandeur de l'échantillon vertical, même pour l'appareil le plus sensible. L'incertitude sur l'intensité moyenne de ce signal faible est donc de 100 %.

Notre dispositif expérimental est en réalité intermédiaire entre l'idéal du dispositif qui fonctionne en comptage et celui qui fonctionne en échantillonnage numérique. En effet, le signal du parent est toujours très fort alors que si nous nous situons près d'un seuil de fragmentation, le signal du fragment peut être très faible et peu reproductible. Ainsi, nous devons faire des acquisitions sur un grand nombre de spectres (expérimentalement 512 acquisition donne un résultat correct), pour obtenir la bonne enveloppe pour les pics, tout en sachant que nous ne sommes pas précis pour les faibles signaux.

### Les galettes de microcanaux

Un ion qui vient percuter ce type de détecteur peut être à l'origine d'un signal électrique d'amplitude très variable. La largeur d'une impulsion ne dépasse pas 5 ns. Il est donc nécessaire d'accumuler les résultats de sorte à disposer d'un nombre statistique d'impacts dans des intervalles de 5 ns.

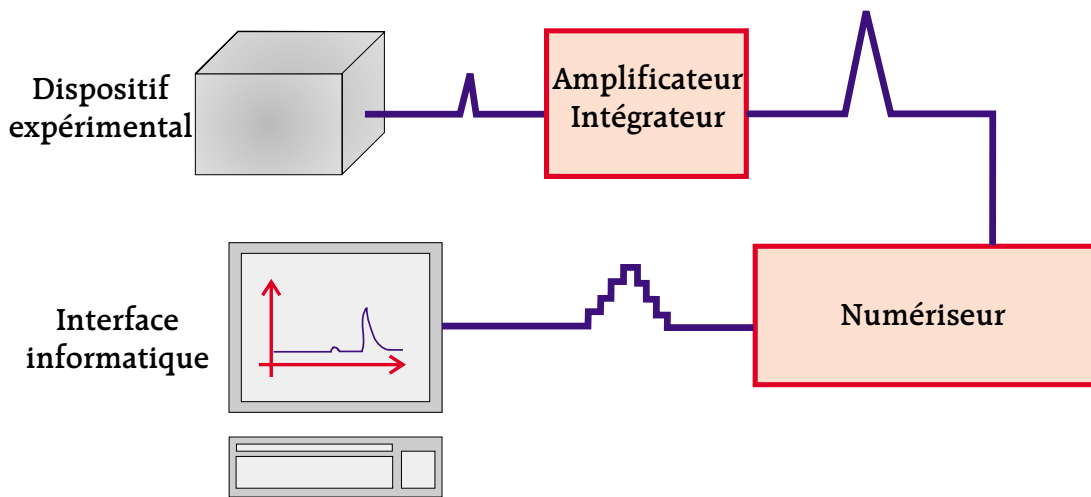


FIGURE 2.6: Chaîne de l'acquisition dans notre dispositif expérimental.

### L'amplificateur intégrateur

Les signaux sont amplifiés typiquement d'un facteur 30. Le coefficient d'intégration est choisi entre 20 ns et 100 ns. Les signaux sont donc plus étalés, ce qui, d'une part permet d'effectuer moins d'acquisition pour disposer d'un nombre statistique d'impacts, d'autre part permet d'observer l'intégralité du signal, et enfin permet d'amplifier plus sans sortir de la gamme d'échantillonnage du numériseur (voir plus loin).

Une grande attention est portée sur le fait que l'amplificateur ne sature pas car la saturation de tout amplificateur, tout comme l'utilisation d'un amplificateur non adapté à de l'électronique ultra-rapide, entraîne un décalage non linéaire de la ligne de base de part et d'autre d'une impulsion. Dans ces conditions la ligne de base de part et d'autre d'un pic n'apparaît pas à la même hauteur. Il s'ensuit que l'intégrale d'un pic ne peut être précisément connue, surtout lorsque le pic est petit, or la base de nos mesures repose sur l'intensité relative de différents pics de masse. Un soin particulier est donc à donner au choix de cet amplificateur (voir plus haut).

### Le numériseur

Le RTD 710 est un analyseur multicanal qui peut échantillonner typiquement à une fréquence de 100 MHz donc toutes les 10 ns. L'acquisition à une fréquence plus grande induirait une taille de fichier démesurée à l'archivage, vue le nombre de spectres que comporte une campagne de manipulation. La mesure de la tension se fait en un temps de l'ordre de la picoseconde pour des impulsions larges d'environ 50 ns, en sortie de l'amplificateur intégrateur.

L'échantillonnage vertical se fait sur 10 bits. Ceci est exceptionnel pour un

numériseur rapide. En effet actuellement ne sont commercialisés que des numériseurs sur 8 bits. Le doute est donc permis quant à la réalité de l'échantillonnage sur 10 bits, doute par ailleurs corroboré par les spécialistes du fournisseur (TEKTRONIX). Nous pensons cependant, que si une acquisition sur un tir aurait plutôt tendance à être numérisé sur 6 bits avec les 4 derniers bits de bruit, une fois moyenné sur 512 tirs, le signal est effectivement échantillonné sur 10 bits, le bruit étant lissé.

Le signal provenant de l'amplificateur intégrateur permet, par son étalement, d'être moins gêné par la limite apportée par l'échantillonnage vertical.



## **PARTIE II**

# **Collision et produit de collision en phase gazeuse**



## Préliminaire

Cette partie est un rappel théorique sur les collisions et le transfert d'énergie associé permettant de :

- Situer notre travail dans un contexte scientifique,
- Fournir le principe de mesure des sections efficaces,
- Fournir les bases théoriques à l'interprétation de nos travaux.

Nous allons donc nous intéresser à la collision proprement dite ainsi qu'aux conséquences de celle-ci. Le but est de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'approche entre le projectile et la cible. Cette partie est divisée en trois chapitres.

Nous allons donc, dans un premier temps, nous intéresser à la dynamique collisionnelle. Nous y évoquerons les équations de la mécanique qui régissent la collision et nous discuterons des différentes théories établies pour rendre compte de la collision.

Nous aborderons alors le problème du transfert d'énergie issu de la collision en évoquant les divers modèles et mécanismes établis.

Enfin, nous parlerons de l'énergétique des agrégats. Nous nous intéresserons alors au devenir de l'énergie transféré par la collision en évoquant la relaxation vibrationnelle et la cinétique réactionnelle des agrégats.





## CHAPITRE 3

# Dynamique collisionnelle

Nous nous proposons, dans ce chapitre, d'étudier le déroulement d'une collision du point de vue microscopique. Dans un premier temps nous allons examiner la nature du processus de collision. Nous en déduirons les paramètres importants qui décrivent les collisions. Pour finir nous établirons les équations du refroidissement multicollisionnel.

Nous ne prétendons nullement couvrir le sujet de façon exhaustive, mais simplement fournir et expliquer l'origine d'un certain nombre d'éléments qui serviront par la suite pour interpréter les résultats. De façon plus complète, la dynamique collisionnelle est décrite dans plusieurs traités généraux comme [72–75].

### 3.1 Introduction

#### 3.1.1 Qu'appelle-t-on « collision » ?

Dans le vie de tous les jours, il est assez facile de définir une collision. En effet, une collision est assimilée à un choc, à un transfert de quantité de mouvement et d'énergie cinétique entre deux ou plusieurs éléments (cas de boules de billards), ou à un simple transfert de quantité de mouvement sans conservation de l'énergie cinétique (cas de deux voitures de vitesse relative suffisante).

D'un point de vue microscopique, il est plus difficile d'imaginer une collision, car la notion de choc n'existe plus. En effet, les atomes et molécules ne disposent pas de forme et de volume stricts. Ils sont constitués de noyaux et d'électrons. Or les électrons ont une probabilité de présence non nulle quelle que soit la distance au noyau. Le volume est donc un concept abstrait pour les molécules et dépend d'une limite théorique de probabilité que l'on peut imposer pour la présence des électrons. Restent les transferts de quantité de mouvement et d'énergie cinétique qui véhiculent la vraie notion de collision à l'échelle microscopique.

Une collision, du point de vue microscopique, peut donc être décrite comme une interaction entre deux objets (atomes, molécules, agrégats ...) qui entraîne

une modification « mesurable » de leur comportement cinématique. La notion de critère de collision s'impose donc pour évaluer la modification « mesurable » dans la dynamique du système considéré.

### 3.1.2 Collision élastique / inélastique

La notion de collision élastique ou inélastique vue à l'échelle microscopique est la même que celle définie en mécanique du point. La collision élastique se caractérise par la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique du système constitué des deux éléments. La collision inélastique admet une modification permanente dans le bilan d'énergie cinétique.

### 3.1.3 Collision réactives / non réactives

Une collision peut se produire avec et sans perte d'énergie cinétique. Une collision avec conservation de l'énergie cinétique est une collision élastique. Elle n'entraîne qu'une modification dans la trajectoire des éléments mis en jeu.

En revanche, une collision avec modification d'énergie cinétique, se traduit par un échauffement de la molécule (de la même façon, les pertes thermiques en mécanique du solide sont dû à des frottements). Du point de vue thermodynamique, cet échauffement se traduit par le peuplement de niveaux vibrationnels et/ou rotationnels d'un des éléments de la collision (voir chapitre 5).

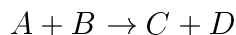
Si le transfert d'énergie est suffisant, cette excitation peut conduire à la fragmentation d'un ou des deux éléments entrant en jeu dans la collision. Il y a alors perte d'énergie cinétique dans le cas d'espèces thermodynamiquement stables et gain d'énergie cinétique si l'élément qui fragmente n'était pas stable, mais piégé dans un puits de potentiel métastable.

Une fragmentation peut être aussi assistée par la récupération du fragment par l'autre entité collisionnelle, auquel cas, a lieu une réaction chimique. Selon l'endo- ou l'exothermicité de la réaction, il y a perte ou gain d'énergie cinétique.

## 3.2 Cinématique collisionnelle

### 3.2.1 Système étudié

Nous allons considérer la collision la plus générale qui soit :



où les masses et les vitesses des produits et réactifs sont respectivement  $m_A$ ,  $m_B$ ,  $m_C$ ,  $m_D$ ,  $\vec{V}_A$ ,  $\vec{V}_B$ ,  $\vec{V}_C$  et  $\vec{V}_D$ .

Les espèces  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , et  $D$  ne sont pas forcément dans leur état fondamental. Nous appellerons  $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$  et  $E_D$  leur écart énergétique respectif à l'état fondamental.

Le référentiel considéré est celui du laboratoire, supposé Galiléen.

### 3.2.2 Référentiel du centre de masse

#### Présentation

Le référentiel le plus adapté à l'étude d'une collision est celui du centre de masse. Ce référentiel est supposé galiléen, isolé du reste du monde, car nous considérons qu'il n'existe aucune autre interaction que celle présente entre  $A$  et  $B$ , puis  $C$  et  $D$ . En particulier, la force gravitationnelle est négligée devant ces forces.

#### Notations

Nous appellerons, avec  $(X, Y) = (A, B)$  ou  $(C, D)$  :

- La vitesse relative :  $\vec{V}_{XY} = \vec{V}_X - \vec{V}_Y$ .
- Le centre de gravité :  $G$  tel que  $\vec{V}_G = \frac{m_X}{m_X+m_Y}\vec{V}_X + \frac{m_Y}{m_X+m_Y}\vec{V}_Y$ .
- La vitesse dans le référentiel du centre de masse :  $\vec{v}_X = \vec{V}_X - \vec{V}_G$ .
- La masse réduite :  $\mu_{XY} = \frac{m_X m_Y}{m_X + m_Y}$
- La quantité de mouvement dans le référentiel du centre de masse :  $\vec{p}_X = m_X \vec{v}_X$

### 3.2.3 Grandeurs physiques dans le référentiel du centre de masse

#### Quantité de mouvement

La quantité de mouvement est une grandeur fondamentale dans les collisions. Son expression dans le référentiel du centre de masse s'obtient en utilisant directement les définitions précédentes. Nous trouvons :

$$\vec{p}_A = \mu_{AB} \vec{V}_{AB} \quad (3.1)$$

$$\vec{p}_B = -\mu_{AB} \vec{V}_{AB} \quad (3.2)$$

$$\vec{p}_C = \mu_{CD} \vec{V}_{CD} \quad (3.3)$$

$$\vec{p}_D = -\mu_{CD} \vec{V}_{CD} \quad (3.4)$$

Nous retrouvons, dans ces expressions, la conservation de la quantité de mouvement.

## Énergie cinétique

L'énergie totale est la deuxième grandeur fondamentale à considérer lors des collisions. Sa valeur initiale<sup>1</sup> peut s'écrire :

$$E_{TOT} = \underbrace{\frac{1}{2}m_A\vec{V}_A^2 + E_A}_{\text{Énergie de A}} + \underbrace{\frac{1}{2}m_B\vec{V}_B^2 + E_B}_{\text{Énergie de B}} \quad (3.5)$$

$$= \underbrace{\frac{1}{2}(m_A + m_B)\vec{V}_G^2}_{\text{Énergie cinétique de G}} + \underbrace{E_A + E_B}_{\text{Énergie interne}} + \underbrace{\frac{1}{2}\mu_{AB}\vec{V}_{AB}^2}_{\text{Énergie de collision}} \quad (3.6)$$

Nous voyons donc apparaître l'expression de l'énergie de collision, comme le produit de la masse réduite et du carré de la vitesse relative des deux éléments :

$$E_{col} = \frac{1}{2}\mu_{AB}\vec{V}_{AB}^2 (-\infty) \quad (3.7)$$

Notons, à ce niveau, que l'énergie de collision est définie à l'infini. Ceci signifie qu'elle est purement mathématique. Elle ne rend pas forcément compte de la violence du choc entre le projectile et la cible.

Cherchons les vitesses finales. L'équation 3.5 peut aussi s'écrire pour les produits. Nous obtenons :

$$E_{TOT} = \underbrace{\frac{1}{2}m_C\vec{V}_C^2 + E_C}_{\text{Énergie de C}} + \underbrace{\frac{1}{2}m_D\vec{V}_D^2 + E_D}_{\text{Énergie de D}} \quad (3.8)$$

$$= \underbrace{\frac{1}{2}(m_C + m_D)\vec{V}_G^2}_{\text{Énergie cinétique de G}} + \underbrace{E_C + E_D}_{\text{Énergie interne}} + \underbrace{\frac{1}{2}\mu_{CD}\vec{V}_{CD}^2}_{\text{Énergie de recul}} \quad (3.9)$$

Nous pouvons en déduire, en considérant que  $v_C = \frac{\mu_{CD}}{m_C}V_{CD}$  :

$$v_C = \frac{1}{m_C} \sqrt{2\mu_{CD}(\underbrace{E_{col} + E_A + E_B}_{\text{Energie initiale}} - \underbrace{(E_C + E_D)}_{\text{Energie finale}})}$$

Nous pouvons noter que nous disposons de deux équations (conservation de la quantité de mouvement et conservation de l'énergie) pour trois paramètres à déterminer ( $v_C$ ,  $v_D$ , direction). Le problème n'admet pas de solution complète à ce niveau de théorie. La direction de recul des éléments  $C$  et  $D$  est donc indéterminée.

---

<sup>1</sup>Pour  $A$  et  $B$  distants à l'infini

### 3.2.4 Diagramme de NEWTON

Le diagramme de NEWTON permet une représentation graphique de toutes les données évoquées précédemment. Il permet, de plus, de tenir compte rapidement de toutes les contraintes du système, et de déterminer la direction de déplacement possible des produits de la collision (voir Figure 3.1).

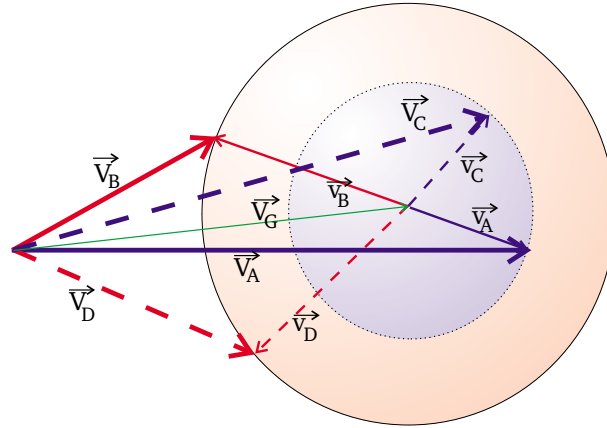


FIGURE 3.1: Diagramme de NEWTON dans le cas d'une collision élastique ( $A=C$ ), ( $B=D$ ). Les vecteurs  $\vec{v}_C$  et  $\vec{v}_D$  sont dirigés vers des points quelconques des sphères respectivement au pourtour pointillé et au pourtour continu, avec la condition que ces vecteurs soient colinéaires.

### 3.2.5 Énergie de collision

La définition de l'énergie de collision est donnée par l'équation 3.7. Nous allons maintenant voir comment passer d'une énergie cinétique dans le laboratoire à une énergie de collision dans le référentiel du centre de masse.

Le carré de la vitesse relative des deux particules A et B s'écrit :

$$V_{AB}^2 = V_A^2 + V_B^2 + 2V_A V_B \cos \theta \quad (3.10)$$

où  $\theta$  est l'angle entre les vecteurs  $\vec{V}_A$  et  $\vec{V}_B$ .

Plaçons nous maintenant, dans le cas qui nous intéresse pour l'étude des agrégats. Considérons un gaz tampon B, à la température T. Ce gaz est traversé par une bouffée d'ions A, possédant une énergie cinétique  $E_{lab}$ . Le gaz B possède une distribution de vitesses, mais nous considérerons par la suite qu'il possède une vitesse égale à la vitesse moyenne quadratique des particules d'un gaz à sa température :

$$\overline{V_B^2} = \frac{3k_B T}{m_B} \quad (3.11)$$

Cette vitesse est a priori toujours inférieure à  $V_A$ . Nous supposons donc, par la suite, que  $V_A^2 > \overline{V_B^2}$ .

La vitesse relative moyenne entre A et B est alors :

$$\overline{V_{AB}^2} = V_A^2 + \overline{V_B^2} \quad (3.12)$$

Nous pouvons noter que la valeur quadratique moyenne de  $V_{AB}$  est égale à  $V_A$ , au 2ième ordre près en  $\frac{\sqrt{\overline{V_B^2}}}{V_A}$ . L'énergie de collision moyenne est donc :

$$\overline{E_{col}} = \frac{1}{2}\mu_{AB}V_A^2 + \frac{1}{2}\mu_{AB}\overline{V_B^2} \quad (3.13)$$

$$= \frac{m_B}{m_A + m_B}E_{lab} + \frac{1}{2}\mu_{AB}\overline{V_B^2} \quad (3.14)$$

Le terme en  $\overline{V_B^2}$  est un terme correctif. Si nous reprenons l'expression de la vitesse  $\overline{V_B^2}$  donnée par l'équation 3.11, nous trouvons :

$$\overline{E_{col}} = \frac{m_B}{m_A + m_B}E_{lab} + \frac{m_A}{m_A + m_B}\frac{3}{2}k_B T \quad (3.15)$$

Le terme correctif de l'énergie de collision moyenne est donc un terme lié à la température du gaz cible (c'est l'énergie cinétique du gaz cible). Notons que le préfacteur – dans le cas qui sera toujours celui que nous trouverons dans notre étude (gaz cible léger  $M_B \leq 20 \text{ g.mol}^{-1}$  et agrégat lourd  $m_A = 73 - 377 \text{ g.mol}^{-1}$  – est quasiment toujours égal à 1. Ce terme correctif prend une valeur aux environs de 0,04 eV. Par conséquent, nous ne tiendrons pas compte de cet effet dans le calcul de l'énergie de collision. Nous prendrons donc comme énergie de collision :

$$\overline{E_{col}} = \frac{m_B}{m_A + m_B}E_A \quad (3.16)$$

Regardons maintenant l'écart type moyen de l'énergie de collision. Le calcul donne :

$$\begin{aligned} s_{E_{col}} &= \mu_{AB} \frac{V_A \sqrt{\overline{V_B^2}}}{\sqrt{3}} \\ &= \sqrt{E_{col}} \sqrt{2k_B T} \sqrt{\frac{m_A}{m_A + m_B}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Notons, là aussi, que l'écart type est quasi indépendant des masses, mais il dépend de la température du gaz cible. Si nous prenons une énergie de collision de 1 eV, avec un gaz à 300 K, l'écart type est  $s_{E_{col}} = 0,23 \text{ eV}$ . L'incertitude sur l'énergie est donc assez grande.

Il ressort de ces calculs, que pour avoir une précision maximale sur l'énergie de collision, et donc sur les seuils d'apparition de processus, le choix du gaz cible importe peu. Il faudrait pouvoir travailler avec un gaz cible refroidi.

### 3.3 Dynamique collisionnelle

Maintenant que nous avons vu les contraintes cinématique mises en jeu lors d'une collision, nous allons introduire les paramètres physico-chimiques qui caractérisent le jeu de force qui agit en cours de collision, à savoir la section efficace du processus. Mais avant nous devons introduire un certain nombre de concepts importants comme la surface de potentiel projectile-cible, le paramètre d'impact ou le potentiel centrifuge.

#### 3.3.1 Surface de potentiel Projectile - Cible

L'interaction entre un projectile et une cible, et plus généralement, entre deux corps quelconques se caractérise physiquement par une énergie potentielle. Celui-ci correspond à l'énergie minimale que peut atteindre le système considéré (c'est-à-dire sans énergie cinétique), tous les paramètres de position étant fixes, par rapport à une référence<sup>2</sup>.

La représentation graphique de ce potentiel devient très rapidement complexe si le nombre de paramètres de position dépasse 2. La surface de potentiel est, en effet une hypersurface de dimension  $N$  où  $N$  est le nombre de paramètres susceptibles de modifier le potentiel. Pour les agrégats de symétrie non sphérique, et à géométrie figée, il existe en général 3 paramètres (les coordonnées sphériques).

Sauf pour les répulsions électrostatiques d'espèces chargées de même signe, les interactions entre deux éléments sont toujours attractives à grande distance, puis deviennent répulsives à faible distance. L'énergie maximale que possède le projectile à proximité de l'impact sur la cible peut donc être supérieure à l'énergie de collision définie au paragraphe 3.2.5 par l'équation 3.7, par le biais de la formation d'un complexe intermédiaire (énergie de liaison du complexe plus l'énergie de collision).

#### 3.3.2 Paramètre d'impact, un concept utile classiquement

On appelle paramètre d'impact l'écart des centres de masse et  $A$  et  $B$  à l'infini, dans la direction de la collision. ( $b$  sur la figure 3.2)

Si  $b$  est proche de 0, la collision est frontale, l'angle de recul quasi géométrique.

Si  $b$  est grand, la collision se fait à grande distance. Seul le potentiel à grande distance intervient.

---

<sup>2</sup>Généralement, le potentiel d'interaction est considéré comme nul lorsque les deux éléments sont à une distance infinie l'un de l'autre



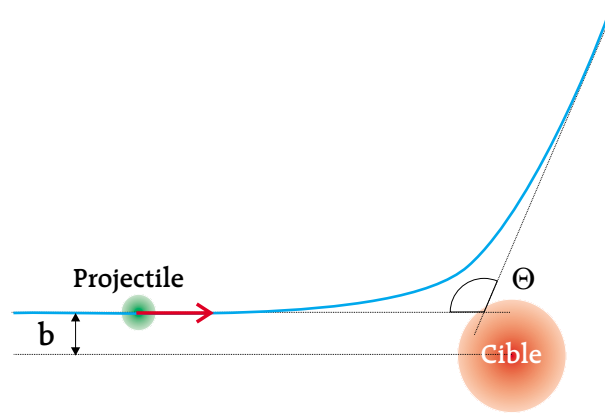


FIGURE 3.2: Définition du paramètre d'impact pour une collision.

### 3.3.3 Le potentiel centrifuge

#### Notation

Définissons tout d'abord les grandeurs dont nous allons avoir besoin dans le calcul :

- $L_{/\mathfrak{B}}(AB)$  est le moment cinétique du système AB dans le référentiel barycentrique  $\mathfrak{B}$ .
- $\overline{a}_{/\mathfrak{X}}(Y)$  est l'accélération de Y dans le référentiel barycentrique, projeté sur le repère  $\mathfrak{X}$ .
- $b$  est le paramètre d'impact.
- $r_{XY}$  est la distance X-Y.
- $U(r_{AB})$  est le potentiel d'interaction entre A et B. Il ne dépend que de la distance  $r_{AB}$ .
- $\Sigma F_{ext}$  est la force dont dérive le potentiel  $U(AB)$ . C'est la seule force qui existe entre A et B.
- $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$  est la base de projection polaire du repère  $\mathfrak{A}$ .

#### Le potentiel centrifuge

Afin de mieux représenter ce qui se passe lors d'une collision, il est intéressant de projeter la surface de potentiel sur un graphique à une dimension afin d'obtenir une courbe. Lorsque le paramètre d'impact est nul, il n'y a aucun problème, la courbe est facile à déterminer. En revanche dès que le paramètre d'impact est différent de zéro, il devient difficile de se faire une bonne idée de ce qui se passe lors de la collision. Pour aider l'esprit, il peut être intéressant de tracer le potentiel dans le référentiel barycentrique (repère  $\mathfrak{B}$ ), en utilisant un repère mobile, centré sur la cible du système, et dont l'axe supporte le centre de gravité de la cible et du projectile (repère  $\mathfrak{A}$ ).

Prenons pour système l'élément  $B$ . Le terme de changement de repère est la somme de l'accélération de CORIOLIS et de l'accélération d'entraînement :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{a}_{/\mathfrak{R}}(B) &= \overrightarrow{a}_{/\mathfrak{B}}(B) - \overrightarrow{a}_{/\mathfrak{B}}(A) - \overrightarrow{\omega}_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}} \wedge (\overrightarrow{\omega}_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}} \wedge \overrightarrow{AB}) \\ &\quad - \left( \frac{d\overrightarrow{\omega}_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}}}{dt} \right)_{\mathfrak{R}} \wedge \overrightarrow{AB} - 2\overrightarrow{\omega}_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}} \wedge \overrightarrow{v}_{AB} \end{aligned} \quad (3.18)$$

ou  $\overrightarrow{\omega}_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}}$  est le vecteur vitesse de rotation du repère tournant dans le repère barycentrique.

La conservation de la quantité de mouvement dérivée par rapport au temps nous donne :

$$m_B \overrightarrow{a}_{/\mathfrak{B}}(B) = m_A \overrightarrow{a}_{/\mathfrak{B}}(A) \quad (3.19)$$

Le principe fondamental de la dynamique dans le référentiel ( $\mathfrak{B}$ ) sur le système constitué de  $B$  nous donne :

$$\mu_{AB} \overrightarrow{a}_{/\mathfrak{B}}(B) = \Sigma \overrightarrow{F}_{ext} \quad (3.20)$$

ou  $\overrightarrow{F}_{ext}$  est la force d'interaction entre  $A$  et  $B$ . Rappelons qu'il s'agit d'une force radiale, donc portée par le vecteur unitaire  $\vec{u}_r$  dans le repère  $\mathfrak{R}$ . Considérons le moment cinétique du système  $A$ - $B$  dans le référentiel ( $B$ ) :

$$\overrightarrow{L}_{/\mathfrak{B}}(AB) = \mu_{AB} r_{AB}^2 \overrightarrow{\omega}_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}} \quad (3.21)$$

L'équation 3.18 peut alors s'écrire, en introduisant 3.19 et 3.20 :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{a}_{/\mathfrak{R}}(B) &= \frac{\Sigma \overrightarrow{F}_{ext}}{\mu_{AB}} - \overrightarrow{\omega}_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}} \wedge (\overrightarrow{\omega}_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}} \wedge \overrightarrow{AB}) \\ &\quad - \left( \frac{d\overrightarrow{\omega}_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}}}{dt} \right)_{\mathfrak{R}} \wedge \overrightarrow{AB} - 2\overrightarrow{\omega}_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}} \wedge \overrightarrow{V}_{AB} \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} a_{/\mathfrak{R}}(B) \vec{u}_r &= \left( \frac{\Sigma F_{ext}}{\mu_{AB}} + r_{AB} \omega_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}}^2 \right) \vec{u}_r \\ &\quad + \left( 2 \frac{dr_{AB}}{dt} \omega_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}} + r_{AB} \frac{d\omega_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}}}{dt} \right) \vec{u}_\theta \end{aligned} \quad (3.23)$$

Le projeté sur  $\vec{u}_\theta$  peut s'intégrer rapidement, après multiplication par  $r_{AB}$  et donne :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{L}_{/\mathfrak{B}}(r_{AB}) &= \mu_{AB} r_{AB}^2 \overrightarrow{\omega_{\mathfrak{R}/\mathfrak{B}}} \\ &= \overrightarrow{cst\acute{e}}\end{aligned}\quad (3.24)$$

Nous retrouvons la conservation du moment cinétique pour une interaction à force centrale. Nous prendrons donc sa valeur à l'infini :

$$\overrightarrow{L}_{/\mathfrak{B}}(AB) = -\mu_{AB} v_{AB} b \vec{u}_z \quad (3.25)$$

$$= -\sqrt{2 \mu_{AB} E_{col}} b \vec{u}_z \quad (3.26)$$

L'injection du moment cinétique dans le projeté  $\vec{u}_r$  de l'équation 3.23 donne alors, après multiplication par  $\mu_{AB}$  :

$$\begin{aligned}\mu_{AB} a_{/\mathfrak{B}}(B) &= \Sigma F_{ext} + \frac{1}{\mu_{AB}} \frac{L_{/\mathfrak{B}}^2(AB)}{r_{AB}^3} \\ &= -\overrightarrow{\text{grad}}(U_{eff})\end{aligned}\quad (3.27)$$

où  $U_{eff}$  est le potentiel effectif et a pour expression :

$$U_{eff} = U_{AB} + E_{col} \frac{b^2}{r_{AB}^2} \quad (3.28)$$

L'équation 3.27 nous présente le potentiel physique comme étant le potentiel effectif. Celui-ci dépend du produit  $E_{col} b^2$ .

### 3.3.4 Section efficace

Supposons que  $B$  est un gaz tampon, de faible pression  $P_B$ , dans une enceinte de longueur  $L$  que  $A$  traverse de part en part à forte vitesse (voir figure 3.3). La probabilité pour que  $A$  entre en collision, en considérant un critère de collision donné (voir paragraphe 3.1.1) que nous appellerons  $\textcircled{C}$ , avec un élément  $B$  entre  $z$  et  $z + dz$  est proportionnelle au nombre d'éléments  $A$  présents en  $z$  ( $I_A(z)$ ), au nombre de particules  $B$  par unité de volume ( $\rho = \frac{P_B}{kT}$ ) et à  $dz$ .

$$dI_A(z, z + dz) = -\sigma(A, B, C, D, E_{col}, \textcircled{C}) \times I_A(z) \times \rho \times dz \quad (3.29)$$

$\sigma(A, B, C, D, E_{col}, \textcircled{C})$  est la section efficace pour la réaction  $A + B \rightarrow C + D$  à l'énergie de collision  $E_{col}$ . Cette grandeur symbolise la probabilité que la réaction ait lieu avec le critère  $\textcircled{C}$ , et contient donc toute la physique du phénomène. Elle

s'exprime en  $\text{m}^2$ , plus couramment en  $\text{cm}^2$  ou en  $\text{\AA}^2$ , et représente, dans le cas de sphères dures, la section du cylindre de contact entre  $A$  et  $B$  (le rayon est la somme des rayons de  $A$  et  $B$ ), avec le critère  $\textcircled{C}$  de contact entre  $A$  et  $B$ . Le jeu de force est très simple dans ce cas : une force nulle tout le temps sauf à l'instant où  $A$  et  $B$  entrent en contact. La force est alors infinie.

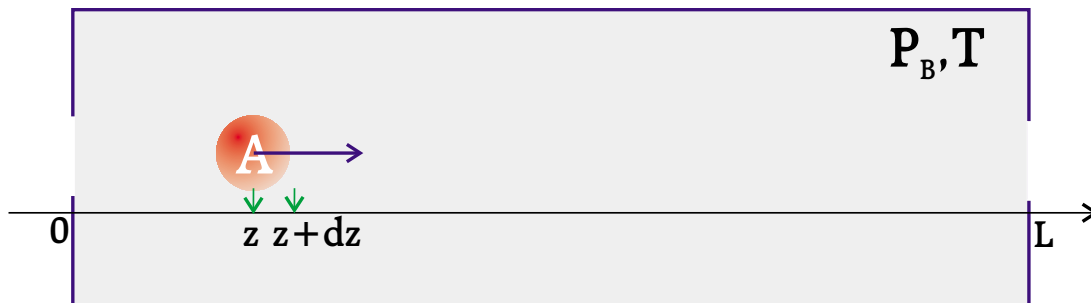


FIGURE 3.3: Chambre de collision à la Pression  $P_B$  en gaz  $B$ , à la température  $T$  traversée par une bouffée d'ions  $A$ .

En intégrant l'expression 3.29 pour  $z$  allant de 0 à  $L$ , nous obtenons :

$$I_A(L) = I_A(0) \exp \left( -\sigma(A, B, C, D, E_{col}, \textcircled{C}) \frac{P_B \times L}{k_B T} \right) \quad (3.30)$$

D'un point de vue macroscopique, nous pouvons connaître les paramètres  $P_B$ ,  $T$  et  $L$ .  $I_A(L)$  se mesure par spectrométrie de masse. Il suffit donc de faire varier un des paramètres (plus couramment  $P_B$ ) pour déterminer avec précision la section efficace. C'est la méthode que nous utilisons (voir paragraphe 6.2.2).

### 3.3.5 Section efficace différentielle

Nous avons vu au paragraphe 3.3.4 la définition de la section efficace de collision, grandeur qui nous informe sur la probabilité d'avoir une réaction. C'est la grandeur mesurée au cours de l'étude que nous présenterons par la suite. Ce qui va nous intéresser ici, est la probabilité d'avoir une réaction, et l'émission du projectile dans une direction bien particulière de l'espace.

#### Définition

La section efficace différentielle est la probabilité d'avoir un phénomène (collision élastique, inélastique. . . avec un critère  $\textcircled{C}$  donné) avec émission du projectile réactif dans l'angle solide  $d\Omega$ .

Elle se définit mathématiquement par :

$$\sigma_d = \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (3.31)$$

La notion de section efficace différentielle prend son origine physique dans l'interaction qu'il existe entre la cible et le projectile, donc dans le fait qu'en fonction de la distance minimale à laquelle le projectile s'approche de la cible, sa trajectoire sera plus ou moins déviée. Dans une vision classique de la collision, nous préférons prendre le paramètre d'impact  $b$  comme grandeur caractérisant la collision, car il est indépendant de la physique de l'interaction. Si nous supposons que le système est à symétrie cylindrique, la section efficace différentielle peut s'exprimer par :

$$\sigma_d = \left| \frac{b}{\sin \Theta} \frac{db}{d\Theta} \right| \quad (3.32)$$

Nous pouvons déduire de ces considérations l'expression de la section efficace différentielle. Ceci n'a pas d'intérêt direct pour l'étude décrite dans cette thèse. Nous n'avons pas eu le temps d'exploiter les informations provenant de la forme des pics issus des collisions élastiques ou des fragmentations, et qui contiennent des données sur la section efficace différentielle.

### Expression

Des équations 3.27 et 3.24 découlent respectivement les évolutions temporelles de  $r$  et de  $\theta$ . Il vient alors, après intégration :

$$\Theta(E, b) = \pi - 2 \int_a^\infty \frac{b dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{U_{eff}}{E_{col}}}} \quad (3.33)$$

où  $a$  est la distance d'approche minimale entre la cible et le projectile.

Il s'agit de la fonction de déflexion du projectile soumis au potentiel de la cible.

La définition 3.32 de la section efficace différentielle nous permet alors de déterminer l'expression de la section efficace différentielle dans le cas d'une interaction ion-dipole induit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{16} \frac{\Theta^{-\frac{3}{2}}}{\sin \Theta} \left( \frac{3}{2} \frac{\alpha e}{\epsilon_0 E_{col}} \right) \quad (3.34)$$

ou  $\alpha$  est la polarisabilité. En réalité, pour une direction d'éjection donnée, il existe plusieurs, généralement trois, paramètres d'impact possibles. Il faut sommer trois contributions à la section efficace différentielle.

Pour de fortes énergies de collision, la satellisation n'intervient pas et le potentiel centrifuge devient rapidement très important, car les projectiles n'ont pas le temps d'être défléchis.

## Effets quantiques

Du point de vue de la mécanique quantique, la position du projectile n'est pas définie. Il faut donc associer à ce dernier un paquet d'ondes. Le fait qu'à un élément d'angle solide donné, plusieurs trajectoires peuvent être associées se traduit, du point de vue de la mécanique quantique par la présence d'interférences.

Il faut donc s'attendre à voir des oscillations se superposer aux résultats de la mécanique classique. La période de ces oscillations est liée à la vitesse de la cible, et au potentiel d'interaction. Ces oscillations se voient y compris dans les cas de collision avec des agrégats (He + Ar<sub>n</sub> [76, 77]).

## 3.4 Un calcul intéressant dans notre contexte

Nous allons maintenant considérer ce que nous dit la mécanique classique sur les collisions, dans une situation qui nous intéresse pour l'interprétation de nos résultats.

### 3.4.1 Satellisation

Le potentiel physique de la collision dépend donc des caractéristiques de la collision : l'énergie de collision et le paramètre d'impact. La figure 3.4 nous montre l'évolution du potentiel centrifuge pour diverses valeurs du moment cinétique. Ceci correspond à une évolution en  $E$  ou  $b^2$ .

Notons que le comportement des espèces au moment de la collision va dépendre du potentiel à longue portée. Si celui-ci décroît plus faiblement que le potentiel centrifuge ( $1/r^n$  avec  $n < 3$ ), il n'y aura pratiquement aucun effet de ce dernier. En revanche, si le potentiel à longue portée décroît plus vite que le potentiel centrifuge (en  $1/r^n$  avec  $n \geq 3$ ) alors les effets vont être très importants dans l'approche entre le projectile et la cible car c'est le potentiel centrifuge qui va dominer à grande distance. Dans le cadre de cette étude, les potentiels sont de type ion-dipole induit en  $1/r^4$ . Nous nous restreindrons donc au deuxième cas.

La figure 3.4 montre le potentiel centrifuge en fonction de la distance pour différents paramètres d'impact.

Nous voyons apparaître un mur de potentiel qui, au fur et à mesure de l'accroissement du moment cinétique ( $b$  de plus en plus grand), fait disparaître le puits. Nous notons sur la courbe pointillée qu'il existe un point d'inflexion. Ainsi, à moment cinétique constant, il existe une énergie pour laquelle la cible se retrouve avec une énergie radiale nulle, sans force répulsive. Physiquement, cela correspond à une rotation métastable du système cible/projectile à distance constante entre la cible et le projectile.

À énergie de collision donnée (prenons celle qui correspond au trait horizontal sur la figure 3.4), la distance d'approche minimale de l'agrégat va beaucoup varier

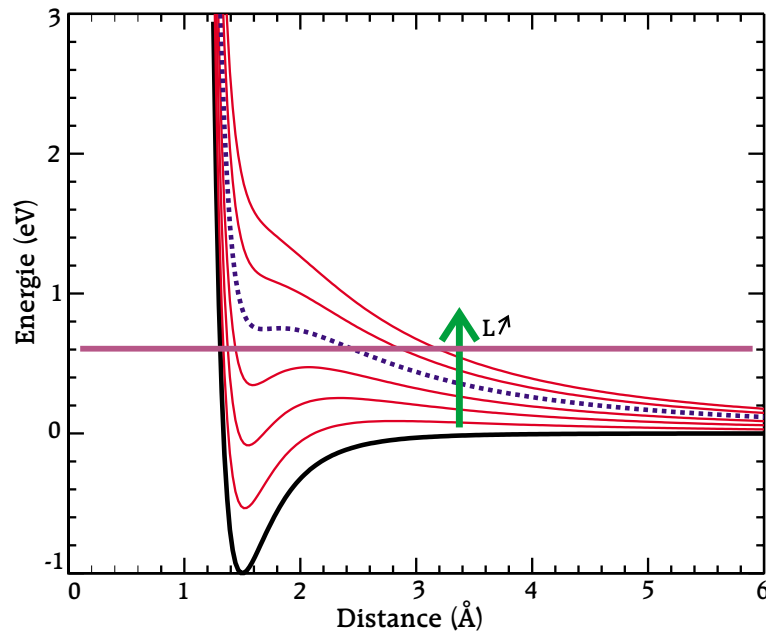


FIGURE 3.4: Potentiel effectif calculé pour diverses valeurs du moment cinétique dans le cas d'une interaction de type LJ(12-6).

avec le paramètre d'impact. En effet, plus le paramètre d'impact est grand, plus le projectile passe loin. . . Nous pouvons tout de même noter que pour les faibles paramètres d'impact, le projectile est ralenti, puis tombe dans un puits de potentiel. Il peut même exister un paramètre d'impact tel que la particule s'arrête avant de tomber dans le puits proche de la cible. Une fois dans ce puits, il peut y rester un petit moment. Physiquement, cela se traduit par une satellisation du projectile autour de l'agrégat.

Nous pouvons noter que pour une énergie supérieure à l'ordonnée du point d'inflexion de la courbe en pointillé, il n'existe aucune possibilité de satellisation. Un calcul approché impose, pour avoir la possibilité de satellisation :  $E < \frac{4}{5}\epsilon$ , où  $\epsilon$  est la profondeur du puits à paramètre d'impact nul.

### 3.4.2 Section efficace de LANGEVIN

A ce niveau, nous pouvons revenir à la définition d'une collision. Nous pouvons en effet dire qu'une collision a lieu lorsque le projectile ressent la présence du puits de potentiel par interaction avec la cible. A énergie donnée, cela n'est possible que pour des paramètres d'impact tels que le puits existe bien dans la figure 3.4, c'est-à-dire pour des paramètres d'impact entraînant un potentiel effectif en dessous de la courbe présentant un point d'inflexion.

Au paramètre d'impact limite peut alors être associée une section efficace de type sphère dure, appelée section efficace de LANGEVIN. Dans le cas d'un

potentiel attractif de type ion-dipole induit, comme dans le cas des agrégats, nous obtenons :

$$\sigma_L = 2\pi \sqrt{\frac{e \alpha}{4\pi\epsilon_0 E_{col}}} \quad (3.35)$$

Les valeurs des polarisabilités qui nous intéressent dans cette étude sont données en annexe B.1. La figure 3.5 montre comment cette section efficace varie avec l'énergie de collision.

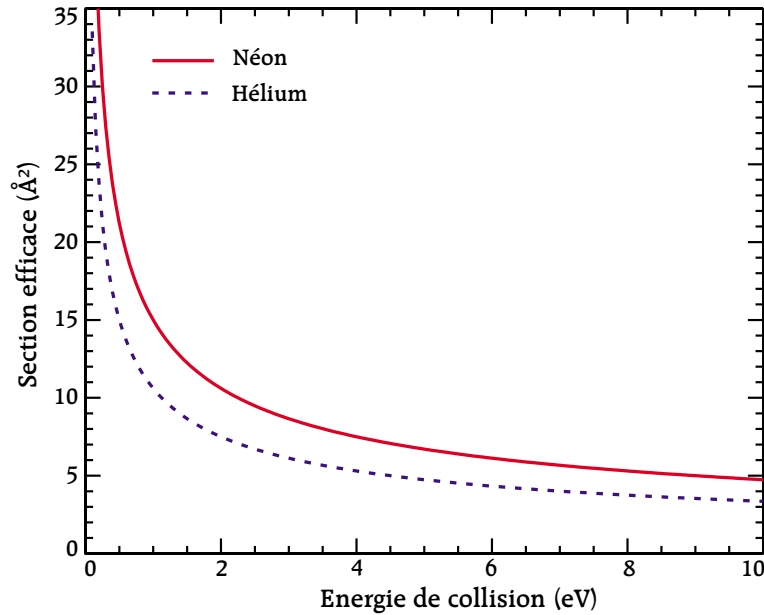


FIGURE 3.5: Section efficace de LANGEVIN en fonction de l'énergie de collision. Ces valeurs nous indiquent que si nous avons des sections efficaces de fragmentation inférieures à la section efficace de LANGEVIN, nous avons la possibilité d'avoir un échange d'énergie entre la cible et le projectile qui induit un échauffement collisionnel.

### 3.4.3 Dans le cas de nos agrégats. . .

Les agrégats que nous étudions ne sont absolument pas à symétrie sphérique. Leur géométrie est complexe. Cependant, les variations d'orientation de ces agrégats par rapport au projectile (rotation d'ensemble) entraînent la symétrisation du système du point de vue macroscopique.

Par conséquent, de simples considérations classiques peuvent suffire à interpréter les résultats expérimentaux de collision. La figure 3.5 nous indique la distance



d'interaction entre le cœur métallique et le projectile. Cette section efficace sera à comparer aux sections efficaces expérimentales que nous avons mesurées au cours de cette thèse.

## 3.5 Refroidissement collisionnel

Nous allons maintenant nous intéresser au refroidissement collisionnel d'un point de vue théorique, car nous l'avons étudié numériquement par un calcul de dynamique moléculaire (voir paragraphe d'annexe G.1.2). Ce phénomène implique, d'une part d'avoir des structures chaudes à refroidir, et d'autre part d'avoir une forte pression en gaz tampon froid pour avoir une bonne efficacité de refroidissement.

Nous allons tout d'abord discuter de ce qu'est une multicollision avant de tirer les grandeurs physiques importantes du refroidissement.

### 3.5.1 Qu'appelle-t-on « multicollision » ?

De même que nous avons défini ce qu'était une collision au paragraphe 3.1.1, nous allons maintenant essayer de décrire ce que l'on appelle une multicollision.

Comme son nom l'indique, un phénomène multicollisionnel est un processus qui est induit par plusieurs collisions. Mais nous avons vu que toutes les collisions ne se valaient pas (paragraphe 3.1.1), et nous avons dû introduire un critère © (paragraphe 3.3.4). De la même façon, nous devons introduire un critère © de multicollision. En pratique, cela se traduit par le seuil expérimental à partir duquel l'influence des multicollisions devient supérieure aux barres d'erreur des mesures.

### 3.5.2 Efficacité de refroidissement

Nous allons maintenant essayer de caractériser les paramètres de collision à basse énergie.

#### **Collision « froide »**

Nous appellerons une collision froide une collision à énergie de collision thermique (jusqu'à 300 K). Ce sont ces collisions qui se produisent dans la source de notre dispositif expérimental, avant et pendant la détente supersonique.

#### **Agrégat « chaud »**

Nous appellerons agrégat chaud un agrégat dont l'énergie interne n'est pas en équilibre thermique avec son milieu. Pour les petits agrégats où l'énergie de liaison est très forte, l'excès d'énergie interne peut être très fort. En particulier,

nous pouvons avoir dans une structure, une énergie supérieure à l'énergie de dissociation.

### Probabilité de refroidissement

Nous allons donc travailler avec une population d'agrégats chauds en collision froide sur un gaz tampon. Nous allons, dans un premier temps considérer une collision unique, puis nous généraliserons aux multicollisions. Nous avons défini l'efficacité d'un phénomène  $\textcircled{C}$  par la section efficace  $\sigma(\textcircled{C})$  d'avoir ce phénomène réalisé (voir paragraphe 3.3.4). De la même façon, nous définissons la probabilité de refroidissement de l'énergie  $E^\textcircled{C}$  (critère  $\textcircled{C}$ ) comme la section efficace  $\sigma(A, B, v, E_A, \textcircled{C})$ , où  $A$  est l'agrégat de départ,  $B$  le gaz tampon (ici l'hélium) et  $v$  est la vitesse relative du système  $A - B$ , et  $E_A$  est l'excès d'énergie interne de  $A$ .

Une valeur importante du refroidissement est donc la section efficace de transfert d'une énergie interne donnée en énergie cinétique post-collision. Il est à noter que la collision, même froide, possède une énergie qui peut se retrouver dans l'agrégat après la collision. Il faut donc aussi considérer les sections efficaces de réchauffement.

### 3.5.3 Vitesse de refroidissement

Comme nous l'avons vu précédemment avec la complexité de la notion de multicollision, la question à laquelle il faut répondre maintenant, n'est pas : « Au bout de combien de collisions l'agrégat est-il froid ? », mais plutôt « Quelle est la vitesse de refroidissement de l'agrégat ? ».

Pour introduire la notion de temps dans nos considérations, il faut déterminer l'écart temporel qui existe entre deux collisions possédant le même critère  $\textcircled{C}$  en énergie.

Un calcul rigoureux implique de travailler sur une répartition de vitesse du gaz cible à la température  $T$ . Notre but est d'obtenir un ordre de grandeur. En conséquence, nous ne considérerons que la vitesse moyenne de collision entre l'agrégat chaud et l'atome de gaz. La vitesse relative moyenne de collision du système agrégat - gaz tampon est :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (3.36)$$

où  $\mu$  est la masse réduite du système.

Dans le cadre de l'approximation sur les vitesses, l'équation 3.30 nous indique que pratiquement tous les agrégats ont collisionné pour :

$$\sigma(A, B, v, E_A, \textcircled{C}) \frac{P_B \times L}{k_B T} = 1 \quad (3.37)$$

où  $L$  est la distance parcourue par l'agrégat dans le gaz tampon, à la vitesse  $\bar{v}$ . Ainsi :

$$L = \frac{k_B T}{P_B \times \sigma(A, B, T, E_A, \textcircled{C})} \quad (3.38)$$

Le temps  $\tau_{\textcircled{C}}$  entre deux collisions répondant au critère  $\textcircled{C}$  est donc :

$$\begin{aligned} \tau_{\textcircled{C}} &= \frac{L}{\bar{v}} \\ &= \frac{k_B T}{P_B \times \sigma(A, B, v, E_A, \textcircled{C}) \times \bar{v}} \end{aligned} \quad (3.39)$$

Le transfert d'énergie par un processus répondant au critère  $\textcircled{C}$ , en fonction du temps, s'écrit donc, après avoir moyenné sur un ensemble d'agrégats, et au premier ordre :

$$E(t) = \frac{E^{\textcircled{C}}}{\tau_{\textcircled{C}}} t \quad (3.40)$$

$\frac{E^{\textcircled{C}}}{\tau_{\textcircled{C}}}$  représente alors la vitesse de refroidissement ou de réchauffement par le processus  $\textcircled{C}$ .

Si maintenant, nous sommes sur l'ensemble des énergies possibles, nous obtenons :

$$\begin{aligned} E(t) &= \left( \sum_{E^{\textcircled{C}}} \frac{E^{\textcircled{C}}}{\tau_{\textcircled{C}}} \right) t \\ &= \left( \sum_{-E_{col} \leq E^{\textcircled{C}} < +\infty} \frac{E \times \bar{v} \times \sigma(A, B, v, E_A, E^{\textcircled{C}}) \times P_B}{k_B T} \right) t \end{aligned} \quad (3.41)$$

La vitesse de refroidissement du système au premier ordre, est alors :

$$\mathfrak{k}_{refr} = \sum_{-E_{col} \leq E^{\textcircled{C}} \leq +\infty} \frac{E \times \bar{v} \times \sigma(A, B, v, E_A, E^{\textcircled{C}}) \times P_B}{k_B T} \quad (3.42)$$

Les théories classiques [78] indiquent que la vitesse est d'autant plus grande que la température est grande. Nous pouvons en déduire que  $\sigma(A, B, v, E_A, E^{\textcircled{C}})$  doit favoriser les énergies de réchauffement lorsque la température diminue.

L'estimation de cette vitesse passe par la détermination de  $\sigma(A, B, v, E_A, E^{\textcircled{C}})$ .

# CHAPITRE 4

## Transfert d'énergie

Après avoir présenté différents concepts généraux nécessaires à la compréhension des phénomènes collisionnels, nous allons nous intéresser à un processus particulier : le transfert d'énergie entre une cible (un agrégat) et un projectile (un atome d'hélium) lors d'une collision.

Dans un premier temps, nous allons discuter le principe général du transfert d'énergie. Nous évoquerons alors les différents modèles que nous pouvons envisager pour le décrire.

### 4.1 Le transfert d'énergie cinétique vers l'agrégat

Nous allons commencer par présenter les principes généraux du transfert d'énergie en général.

#### 4.1.1 Le problème...

qui nous intéresse ici concerne la détermination de la proportion de l'énergie de collision qui sera transférée en énergie interne de vibration et de rotation. Seul ce type de transfert nous intéressera dans cette partie. Nous ne considérons pas dans cette partie une éventuelle fragmentation ou réaction.

#### Conditions nécessaires au transfert d'énergie

L'énergie cinétique translationnelle et les niveaux de vibration d'une espèce ne sont pas couplés simplement. Il faut pour cela appliquer au projectile un potentiel temporellement fluctuant dans son propre référentiel, et dont l'accélération résultante sur chaque constituant varie fortement dans le volume, afin d'introduire une modification temporelle des constantes caractéristiques des différents

niveaux. Ceci correspond à l'introduction d'un terme dépendant du temps dans l'expression de l'Hamiltonien du projectile.

### Comparaison Interaction Photonique/Collision

L'interaction d'une molécule avec un faisceau laser IR ( $\lambda > 10000 \text{ \AA}$ ) obéit bien à cette loi. En effet, le potentiel créé sur la molécule oscille dans le temps, et l'accélération subie par les différents atomes dépend de leurs masses et de leur polarisabilité. Ainsi, les molécules simples et symétriques  $O_2$ ,  $N_2 \dots$  absorbent beaucoup moins que les molécules dissymétriques. Le champ créé par le photon est assez faible, mais ceci est compensé par la longueur temporelle de l'interaction. En conséquence, l'échange d'énergie est plus lié à un phénomène de résonance, donc plus sélectif au moment de l'excitation. Une impulsion brève, mais intense provoque une absorption moins sélective. C'est l'action (produit potentiel - temps) qui fait le transfert d'énergie.

De la même façon, une collision obéit à cette loi. En effet, dans le référentiel du projectile, une collision supra-thermique correspond généralement à l'application rapide d'un fort potentiel sur une partie de son volume. C'est ici aussi l'action qui permet le transfert d'énergie, mais ici le potentiel est plus fort que pour un photon et le temps plus court. Il est cependant possible d'effectuer des collisions à basse énergie avec satellisation de la cible. Dans ce cas, l'énergie à transférer est faible, mais l'interaction est longue, donc l'échange d'énergie doit obéir à un phénomène de résonance.

La notion de référentiel dans le centre de masse prend dans les deux cas toute son importance.

Dans le cas de l'absorption d'un photon, celui-ci permet de tenir compte de l'effet DOPPLER et permet de considérer le transfert d'énergie de façon interne au système par couplage d'un niveau quantique du vide avec les niveaux quantifiés du projectile.

Dans le cas de la collision, le transfert d'énergie se fait aussi de manière interne par couplage entre un niveau du continuum (cible - projectile) avec un niveau quantifié du projectile.

Des modèles optiques ont été établis pour interpréter les collisions [79]. Nous ne les détaillerons pas.

#### 4.1.2 Différentes approches

Aux énergies de collision que nous utilisons, deux types extrêmes de transfert d'énergie doivent être considérés lors de collisions inélastiques.

Le premier est de type impulsif, où le projectile percute la cible et repart, avant que cette dernière n'ait eu le temps de bouger. Le second est une résonance, qui se traduit par la formation d'un complexe intermédiaire constitué de la cible et du projectile.

## 4.2 Approche impulsionnelle

Commençons par présenter les différents modèles, puis nous parlerons du peuplement des différents niveaux de vibration et de rotation, avant de voir l'approche quantique et les limites du modèle classique.

### 4.2.1 Modélisation de la collision

Nous allons présenter le modèle d'approche colinéaire et bidimensionnel. Nous terminerons par le *Line-of-center Model*.

#### Approche colinéaire

La collision entre un projectile et une cible peut être considérée, dans un premier temps, d'un point de vue purement classique, sous la forme d'une collision colinéaire entre une cible A et un projectile B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub> (deux masses reliées par un potentiel harmonique). Ce modèle a été développé par MAHAN [80]. L'utilisation d'un potentiel répulsif exponentiel de la forme :

$$V(r) = V_0 \exp(-r/L) \quad (4.1)$$

avec  $L$  comme paramètre d'interaction, ainsi que l'hypothèse d'une collision beaucoup plus rapide que la période de vibration (interaction simple de A sur  $B_1$  sans déplacement de l'oscillateur), permet d'obtenir une solution analytique à la question du transfert d'énergie maximal dans le projectile.

Ainsi, la fraction maximale de l'énergie de collision transférée en énergie de vibration B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>, pour une collision du côté de  $B_1$ , est alors :

$$\frac{\Delta E}{E_{CM}} = 4 \cos^2 \beta \sin^2 \beta \left( \frac{\xi}{2} \operatorname{cosech} \left( \frac{\xi}{2} \right) \right)^2 \quad (4.2)$$

où

$$\cos^2 \beta = \frac{m_A m_{B_2}}{(m_A + m_{B_1})(m_{B_1} + m_{B_2})} \quad (4.3)$$

et  $\xi$  est le paramètre d'adiabaticité [72, Pages 312-324]

$$\xi = \frac{4\pi^2 \nu L}{V_{AB}} \quad (4.4)$$

avec  $\nu$  fréquence de vibration de la paire B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>.

$\xi$  correspond donc au rapport du temps caractéristique d'une collision  $2L/V_{AB}$  par la période de vibration  $1/\nu$  du système masse ressort. L'équation 4.2 n'est donc valable que pour  $\xi < 1$ , par hypothèse de calcul. Notons, tout de même, l'évolution de la part d'énergie transmise au système qui tend à s'accroître avec  $\xi$ ,

dans le domaine de validité du calcul (le maximum est atteint pour une valeur de  $\xi > 1$ ). Un temps d'interaction plus long perturbe plus la cible, et donc permet plus de transfert d'énergie.

Qualitativement, si le rapport  $\xi$  est très grand, le projectile a eu le temps de s'adapter à la présence de la cible durant la collision, ce qui limite le transfert d'énergie car le potentiel perturbateur est arrivé trop lentement.

Cibles :		He		Ne	
Agrégats	Masse (g.mol <sup>-1</sup> )	1 eV	5 eV	1 eV	5 eV
Au(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> <sup>+</sup>	341	87 fs	38 fs	188 fs	84 fs
Co(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> <sup>+</sup>	203	85 fs	38 fs	184 fs	82 fs
Co(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	95	85 fs	38 fs	175 fs	78 fs

TABLEAU 4.1: Temps minimal approximatif d'une collision en fonction de la cible et de l'énergie dans le centre de masse.  $\tau = \frac{2L}{\sqrt{2E_{CM}/\mu_{Agr-Cible}}}$ , avec ici  $L = 3 \text{ \AA}$ . Pour l'Hélium, à énergie donnée, la masse réduite étant toujours proche de 4, le temps ne varie pas.

Ainsi pour des collisions « lentes », la collision est adiabatique. Ici,  $\xi$  est, par hypothèse de calcul, petit devant 1. Nous travaillons de façon impulsionnelle. Notons que ce paramètre peut aussi être établi pour la rotation, et que dans ce cas, la période de rotation étant beaucoup plus grande, le coefficient d'adiabaticité est souvent proche de 0. Le transfert a lieu, dans pratiquement tous les cas, de manière impulsionnelle.

Nous avons pu constater que la grandeur issue du calcul est une fraction d'énergie transférée, et qu'elle est indépendante de l'énergie de collision. Ceci se comprend bien. En effet lorsque l'on tape avec une balle de tennis sur le sol, la trajectoire obéit à une loi de DESCARTES, quelque soit l'énergie initiale. La grandeur qui va varier est l'impulsion transférée au sol, qui est un pourcentage de l'impulsion initiale, dépendant de l'angle d'approche<sup>1</sup>.

### Approche bidimensionnelle

Nous pouvons compliquer un peu le modèle précédent en faisant intervenir la possibilité de collision à paramètre d'impact non nul. Cette approche a été développée par UGGERUD et DERRICK [81].

Les calculs ont été menés au moyen de potentiels d'interaction avec la cible de type sphère dure. Ceci est une régression par rapport au calcul précédent, mais est nécessaire pour obtenir un résultat analytique. Le projectile est de type ion macromoléculaire, c'est-à-dire qu'il est constitué d'éléments hétérogènes non liés entre eux.

<sup>1</sup>Nous effleurons par cette remarque le problème de la qualité des potentiels à utiliser pour modéliser le transfert d'énergie. Nous reverrons cela au paragraphe 7.1.2.

Si  $B_i$  est un atome de l'ion  $B$ , et que  $A$  est la cible, alors la quantité maximale d'énergie cinétique transférable (paramètre d'impact nul) en énergie interne est :

$$\frac{\Delta E_{max}}{E_{CM}} = 4 \frac{m_{B_i} m_A}{(m_{B_i} + m_A)^2} \frac{m_B - m_{B_i}}{m_B} \frac{m_B + m_A}{m_B} \quad (4.5)$$

que nous pouvons écrire aussi :

$$\frac{\Delta E}{E_{CM}} = 4 \cos^2 \beta \sin^2 \beta \quad (4.6)$$

avec

$$\cos^2 \beta = \frac{m_A(m_B - m_{B_i})}{(m_A + m_{B_i})(m_B)} \quad (4.7)$$

Nous reconnaissons les équations 4.2 et 4.3. Ceci est la généralisation de la valeur trouvée dans le paragraphe précédent, dans l'approximation purement impulsionnelle (il suffit de remplacer  $B_i$  par  $B_1$ ,  $m_B - m_{B_i}$  par  $m_{B_2}$ , et  $m_B$  par  $m_{B_1} + m_{B_2}$ ). Nous retrouvons alors le même résultat que dans le modèle de MAHAN avec un paramètre d'adiabaticité nul  $\xi = 0$ .

Le calcul bidimensionnel permet d'effectuer la moyenne des paramètres d'impact pour calculer le transfert d'énergie moyen lors d'une collision. Nous obtenons :  $\Delta E_{moy} = \frac{\Delta E_{max}}{2}$ .

Cibles :	He			Ne		
Atome Agrégats	Co(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Co(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> <sup>+</sup>	Au(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> <sup>+</sup>	Co(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Co(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> <sup>+</sup>	Au(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> <sup>+</sup>
H	66 %	65 %	64 %	22 %	20 %	19 %
O	55 %	51 %	61 %	99,4 %	99,99 %	99,6 %
H <sub>2</sub> O	50 %	55 %	57 %	97,8 %	99,8 %	100 %
M	9,3 %	17 %	3 %	34 %	59 %	15 %

TABLEAU 4.2: Proportion maximale de l'énergie de collision transférée lors de la collision  $M(\text{H}_2\text{O})_n^+ + \text{Cible}$  pour une collision sur un élément donné de l'agrégat. Application Numérique de l'équation 4.5.

Le transfert d'énergie est total pour  $\cos^2 \beta = 1/2$ , soit :

$$m_A = m_{B_i} \frac{1}{1 - 2 \frac{m_{B_i}}{m_B}} \quad (4.8)$$

Notons que :

- Dans le cas des agrégats (ion lourd), le transfert est optimal pour une masse de la cible proche de la masse de l'atome percuté,



- Dans le cas d'agrégats d'or, pour que le transfert puisse être total, il ne faut pas que A percute le noyau lourd du projectile.

Nous retrouvons la plupart de ces considérations dans les collisions de boules de billard par exemple.

Le tableau 4.2 nous montre que l'hélium transfère son énergie de collision à environ 60 % sur les molécules d'eau, avec une préférence pour les hydrogènes de celles-ci. Peu d'énergie est transférée au noyau métallique, voire pas du tout dans le cas de l'or. Dans le cas du Néon, le transfert d'énergie se fait en intégralité sur les atomes d'oxygène des molécules d'eau. Peu d'énergie est transmise lors d'une collision avec les hydrogènes. La part d'énergie transmise sur l'atome métallique est plus importante que pour l'hélium, mais cette contribution est à moduler par le fait que les centres métalliques sont peu accessibles par les atomes cible.

Ces modèles nous ont permis de comprendre les facteurs mis en jeu dans le transfert d'énergie cinétique vers l'énergie vibrationnelle de façon impulsionnelle. Le transfert d'énergie est, en général, plus important lors d'une collision directe entre éléments de masses voisines. Il est plus important lorsqu'on laisse plus de temps au système pour interagir, mais reste dans les mêmes proportions d'efficacité et tend vers 0 pour des interactions infiniment lentes.

Ces modèles ne nous permettent pas de remonter à la répartition des transferts d'énergie : pour modéliser un transfert d'énergie, il faut connaître, certes, l'énergie maximale transmise, mais aussi la section efficace de transfert d'énergie correspondant aux différents pourcentages possibles.

Obtenir cette information de façon détaillée est l'objet du chapitre 8. Néanmoins, nous pouvons avoir une idée de la répartition des transferts d'énergie via un modèle simple : le *Line-of-center model*.

### ***Line-of-centers model***

Nous pouvons avoir une idée de la forme de l'histogramme de transfert d'énergie en considérant le modèle Line-of-center [72, 82]. Il s'agit d'un modèle sphère dure qui considère que la totalité de l'énergie de collision projetée dans la direction des centres des atomes, au moment de la collision est transférée. Le pourcentage d'énergie transférée,  $E_t/E$ , dans le cadre de ce modèle est :

$$\frac{E_t}{E} = 1 - \frac{b^2}{R^2} \quad (4.9)$$

où  $b$  est le paramètre d'impact et  $R$  la somme des rayons de la cible et du projectile ( $b \leq R$ ). La représentation de l'histogramme revient à échantillonner l'énergie par incrément de  $\Delta E$  et à déterminer la surface de collision  $\Delta(\pi b^2)$  qui correspond à un transfert d'énergie compris entre  $E_t - \Delta E/2$  et  $E_t + \Delta E/2$ . L'histogramme a donc pour aspect :

$$\begin{aligned}
H(E_t) &= \left| \int_{E_t - \frac{\Delta E}{2}}^{E_t + \frac{\Delta E}{2}} \pi db^2(E_t) \right| \\
&= \pi \left| \int_{E_t - \frac{\Delta E}{2}}^{E_t + \frac{\Delta E}{2}} \left( -dR^2 \frac{E_t}{E} \right) \right| \\
&= \frac{\pi R^2}{E} \int_{E_t - \frac{\Delta E}{2}}^{E_t + \frac{\Delta E}{2}} dE_t \\
&= \pi R^2 \frac{\Delta E}{E} \tag{4.10}
\end{aligned}$$

L'histogramme d'énergie transférée  $H(E_t)$  est donc indépendant de l'énergie transférée  $E_t$ , dans ce modèle. Notons que si l'on choisi  $\Delta E$  comme un pourcentage de  $E$ , l'histogramme  $H(\%E_t)$  ainsi formé, est l'histogramme de pourcentage d'énergie transféré. Celui-ci est aussi indépendant du pourcentage de l'énergie transférée.

Si nous ajoutons à ce modèle le facteur correctif lié aux problèmes des rapports de masse issus du modèle impulsional, nous obtenons un histogramme constant et borné (voir discussion du chapitre 9).

## 4.2.2 Devenir immédiat de l'énergie sur une structure

Nous allons maintenant voir ce que devient l'énergie, une fois transférée à l'agrégat.

### Projection sur les modes propres

**Hamiltonien perturbé :** L'énergie est déposée sur l'agrégat perturbé par la présence de la cible. Ainsi, la fonction d'onde de vibration de la structure n'est pas forcément une superposition exacte de modes propres de vibration comme ce sera décrit dans le sous-chapitre 5.3. En revanche, cette fonction d'onde initiale va se coupler, grâce à la perturbation, avec les modes propres, selon des coefficients dépendants du temps [83, section 4.3]. Dans l'exemple de la figure 4.1, nous pouvons projeter facilement l'apport d'énergie schématisé en (a) sur les deux modes de vibration en *stretching* (b2) et (b3). La projection nous donne donc le peuplement des niveaux vibrationnels issus de l'apport d'énergie. Cependant, la contribution de l'énergie cinétique est donnée par la mécanique. Il s'ensuit que l'énergie déposée ne peut pas toujours se projeter exactement.

**Cohérence quantique :** L'évolution des coefficients dépendant du temps est donnée par l'équation de SCHRÖDINGER .

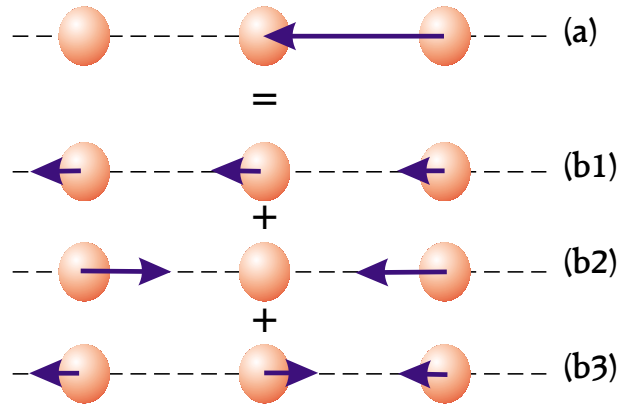


FIGURE 4.1: Projection d'une impulsion d'énergie (a) sur les modes propres de vibration (b2) et (b3) et mouvement d'ensemble (b1).

$$i\hbar \frac{d\Psi(t)}{dt} = \hat{H}\Psi(t) \quad (4.11)$$

Les coefficients sont donc périodiques. La fonction d'onde totale du système est donc elle-même périodique. Il y a alors cohérence quantique entre les modes excités. Notons que le système ainsi formé n'est périodique que s'il existe une relation de proportionnalité rationnelle entre les fréquences des diverses oscillations mises en jeu<sup>2</sup>. Dans le cas d'un système physique réel, la relation de proportionnalité n'a, évidemment, aucune raison d'être réalisée, ne serait-ce que par ce qu'il n'existe aucune relation de proportionnalité entre la masse de différents noyaux, la masse n'étant pas quantifiée. Le système ne peut donc pas être « vraiment » périodique. Cependant, pour un nombre limité de modes de vibration excités, une certaine périodicité peut être observée.

Physiquement, le fait que les coefficients soient dépendants du temps s'interprète par le fait qu'un surplus d'énergie entraîne une fluctuation temporelle de la répartition des modes. La fréquence du changement de la répartition des modes peut être estimée par la relation d'incertitude d'HEISENBERG :  $\delta E \delta(1/\nu) > h$ .

**Décohérence :** L'énergie apportée à l'intérieur de l'agrégat est de l'ordre de grandeur d'une énergie de liaison. Il est donc évident que les oscillations de modes seront anharmoniques. Il s'ensuit un couplage entre les principaux modes propres excités et l'ensemble des modes propres de la structure, qui forme un « quasi continuum ». Par conséquent, une décohérence temporelle progressive entre tous les modes excités a lieu, compte tenu de la remarque évoquée au paragraphe précédent, concernant la périodicité du système. On arrive alors à un mode d'évolution statistique de la fonction d'onde du système.

<sup>2</sup>La fréquence du système  $\{\frac{q}{q}\omega_0, \frac{p_1}{q}\omega_0, \dots, \frac{p_n}{q}\omega_0\}$  est  $\omega = \text{PPCM}(q, p_1, \dots, p_n)\omega_0$

La vitesse à laquelle l'énergie se répartit dans la structure peut s'exprimer à l'aide de la règle d'or de FERMI.

$$\mathfrak{t} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{sl}^2 \rho_l(E) \quad (4.12)$$

où  $|s\rangle$  est la fonction d'onde initiale,  $\{|l\rangle\}$  est la base des modes propres et  $V_{sl}^2 = \sum_{|l\rangle} \langle s|V|l\rangle^2$  où  $V$  est la perturbation de l'Hamiltonien.  $V_{sl}$  est donc la matrice des couplages entre l'état initial et la base de modes propres.  $\rho_l(E)$  est la densité d'états pour l'énergie  $E$ .

Par ailleurs, l'énergie fournie dépasse largement l'énergie d'interaction qui peut exister entre diverses sous-structures de l'agrégat. Ainsi la géométrie de l'agrégat peut être totalement distordue par rapport à la géométrie initiale. Des éléments de la structure peuvent se déplacer. Il y a alors perte totale de la cohérence quantique initiale dans des temps assez faibles (1 à 10 ps).

**Localisation de l'énergie :** Le fait que les modes propres soient fonction propres de l'Hamiltonien du système assure que l'énergie totale reste constante, égale à la valeur propre associée. Si l'on considère maintenant un élément individuel de la structure comme système, celui-ci va subir de fortes perturbations dépendant du temps. Son énergie totale ne sera donc pas constante avec le temps, mais fluctuera fortement.

De même que dans l'exemple de la figure 4.1, toute l'énergie est déposée sur l'atome de droite au début, à tout instant, un élément particulier de la structure peut être porté à des énergies approchant l'énergie totale répartie dans tous les modes de vibration.

Si la structure est assez petite, c'est la cohérence quantique qui va donner le temps d'une fragmentation. En revanche, si la cohérence est totalement perdue, il s'agit d'un problème statistique.

### Limite classique

**Critère classique :** Ces phénomènes de décohérence quantique peuvent aussi être mis en évidence par un calcul de longueur d'onde de DE BROGLIE ( $\lambda = h/p$ ). Si nous faisons une application numérique, nous trouvons que pour l'eau, à une énergie de 0,01 eV (énergie de point 0 pour une vibration de  $160 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\lambda = 0,7 \text{ \AA}$ , à comparer avec la taille d'une molécule d'eau qui est environ de  $2 \text{ \AA}$ . Dès que nous avons en énergie 0,01 eV fois le nombre de molécules d'eau dans la structure, nous pouvons donc considérer que le système peut se représenter par une trajectoire obéissant à la mécanique classique [84].

**Le peuplement des niveaux internes :** vibration et rotation interne.

Nous ne parlerons ici que du peuplement des niveaux de vibration et rotation interne juste après la collision, du point de vue classique et sans considérer la relaxation qui en découle.

L'ajout de l'énergie moyenne  $\langle \Delta E \rangle$  dans une population de projectiles, à l'état fondamental, sous forme d'énergie cinétique d'un seul des éléments de celui-ci, se traduit par le peuplement de niveaux de vibration ou rotation interne.

La répartition de l'énergie dans les différents quanta de vibration et assimilé obéit à une loi de POISSON (voir Annexe E). Si  $\bar{\nu} = \langle \Delta E \rangle / h\nu$  où  $\nu$  est la fréquence de la vibration considérée,  $\bar{\nu}$  est alors le nombre moyen de quanta vibrationnels présent dans  $\Delta E$ , nous pouvons écrire la probabilité de peupler le niveau  $n$  comme [85] :

$$P_n = \mathfrak{P}_n(\bar{\nu}) = \frac{\bar{\nu}^n}{n!} \exp(-\bar{\nu}) \quad (4.13)$$

Notons que si le projectile n'est pas à l'état fondamental, il peut survenir un problème d'interférence entre l'onde créée par l'introduction d'un quantum vibrationnel, et l'état initial. En pratique, cela se traduit par une excitation plus importante ou par le refroidissement collisionnel [86]. En effet, la cible peut récupérer l'énergie vibrationnelle initiale.

**Le peuplement des niveaux rotationnels** Le modèle évoqué ne tient pas compte de la forme du projectile. En particulier, il ne tient pas compte du peuplement possible des niveaux rotationnels. Ces transferts peuvent être pourtant majoritaires lorsque la fréquence de vibration du projectile est forte et lorsque l'agrégat est « plat » [87]. En effet, pour avoir un transfert d'énergie vers les niveaux rotationnels, donc créer une rotation d'ensemble de la structure, il faut, d'une part, percuter la cible en périphérie, et d'autre part, que l'énergie apportée ne puisse pas être transférée vers un niveau « souple » de vibration, c'est-à-dire un niveau de vibration faible, comme une rotation interne. La structure va plier la ou elle est le plus faible, sinon elle va tourner sur elle même.

Dans le cas des agrégats étudiés dans ce travail, les niveaux de rotation interne des molécules d'eau, ou de vibration entre molécules de solvant, sont assez faible pour pouvoir négliger les effets de rotation d'ensemble.

### 4.2.3 Limites du modèle impulsif

Ce modèle un peu simpliste présente des accords avec l'expérience [88,89] pour ce qui est de l'évolution du transfert d'énergie en fonction de la masse de la cible et du paramètre d'adiabaticité. Il présente de bons accords avec les simulations numériques [87].

Il existe des modèles impulsifs plus élaborés encore [90], ainsi que des modèles semi-classiques et purement quantiques pour obtenir la probabilité d'excitation d'un système harmonique lors d'une collision colinéaire [85].

Le modèle considéré ne tient pas compte du transfert vers les niveaux rotationnels, mais cela nous importe peu. Vu la structure des agrégats que nous étudions, l'approximation la plus limitante est l'oubli des niveaux de rotation interne dans la structure.

Il est à noter que l'hypothèse la plus contestable dans les modèles étudiés est peut être que le potentiel d'interaction entre cible et projectile est, en approche colinéaire, attractif à grande portée et répulsif sur une plage beaucoup plus faible que celle considérée dans les modèles. La proportion d'énergie interne transmise au système ne serait-elle pas plutôt liée à l'énergie cinétique du système lorsque celui-ci atteint le puits de potentiel ? Notons que ceci compense le déficit d'énergie transférée, mais peut aboutir à la formation d'un complexe intermédiaire.

### 4.3 Approche résonnante

Nous allons nous intéresser à des situations où la collision « prend son temps ». Ceci peut avoir lieu, soit avec un paramètre d'adiabaticité intermédiaire, la collision est lente mais de l'énergie est tout de même transmise à l'agrégat, par formation d'un complexe intermédiaire. Ce point est évoqué dans la référence [91].

#### 4.3.1 Approche de la satellisation

Par ailleurs, nous avons évoqué dans le paragraphe 3.4.1 un processus qui entraînait un fort temps de contact entre le projectile et la cible : la satellisation. La satellisation spontanée ne pouvait pas avoir lieu pour des potentiels centrifuges en  $1/r$ . Il faut au moins un potentiel à longue portée évoluant en  $1/r^2$ . Nous travaillons avec des agrégats ioniques en interaction avec une cible neutre. Le potentiel est donc, au moins, en  $1/r^3$ . Cette approche est donc envisageable.

Le projectile reste donc un certain moment à proximité de l'agrégat cible. L'interaction entre les deux partenaires est alors importante. Il peut donc y avoir échauffement des modes internes de l'agrégat, donc stabilisation de la coordonnée réactionnelle agrégat-cible. Ce processus ne peut être éventuellement envisagé que pour les petits agrégats, car la distance de satellisation peut devenir faible devant la taille d'agrégats devenus trop gros, en particulier lors d'une interaction avec l'hélium qui a une faible polarisabilité.

#### 4.3.2 Approche collisionnelle

Un autre phénomène qui peut se produire, est la chaîne de faits suivante : une collision lente<sup>3</sup>, un transfert d'énergie vers l'agrégat, donc un refroidissement du système agrégat-cible, c'est-à-dire formation d'un complexe. Ceci n'est possible que s'il existe un potentiel attractif entre la cible et le projectile. Comme nous

---

<sup>3</sup>De durée proche du temps caractéristique du système

avons vu dans le paragraphe 4.2.3, l'énergie de collision mise en jeu peut être l'énergie de liaison du système agrégat-cible. Si l'énergie transférée en énergie interne est alors supérieure à l'énergie de collision, alors le projectile ne peut plus s'échapper directement. Il y a formation d'un complexe intermédiaire, métastable.

### 4.3.3 Devenir du complexe métastable

Nous avons vu comment pouvait se former un complexe métastable entre la cible et le projectile. Ce complexe comporte une très forte énergie interne égale à l'énergie de collision ajoutée de l'énergie de liaison agrégat-cible.

Afin de pouvoir conclure sur le devenir d'un tel système, il nous faut étudier l'évolution d'un tel système. C'est ce que nous nous proposons de faire dans le chapitre 5. Plus particulièrement, nous reviendrons sur le devenir du complexe au sous-chapitre 5.6.

Nous verrons par la suite (chapitre 7 et 8) quel est le mécanisme de transfert d'énergie pour notre système.

## CHAPITRE 5

# Énergie : répartition et évolution

Nous avons décrit les grandeurs cinématiques importantes pour comprendre les collisions, ainsi que le transfert d'énergie cinétique en énergie interne à l'agrégat. Nous allons maintenant décrire ce que devient cette énergie, et plus généralement l'évolution d'un système possédant plusieurs degrés de liberté et possédant de l'énergie interne.

Le but de ce chapitre est de fournir un certain nombre d'éléments théoriques que nous utiliserons pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

À partir de l'étude bibliographique d'un certain nombre de théories discutant de l'évolution d'un système chaud hors équilibre, j'ai été amené à proposer, sinon une nouvelle théorie, du moins, une nouvelle formulation d'une théorie existante.

Les principes généraux dégagés dans ce chapitre permettent d'asseoir l'interprétation complète de nos résultats sur des calculs de dynamique moléculaire effectués dans des configurations particulières.

Nous allons débiter par la description d'une surface de potentiel, puis nous discuterons de la répartition et de l'évolution de l'énergie au sein d'une structure.

### 5.1 Introduction

Un des problèmes qui se pose dans l'interprétation des résultats de fragmentation est la condition suffisante pour provoquer une rupture de liaison. Suffit-il d'avoir injecté l'énergie adéquate dans le système pour que la liaison la plus faible se brise ? En effet, si l'on dépose l'énergie nécessaire à une fragmentation sur un atome très fortement lié à la structure, comment toute cette énergie peut-elle se retrouver « focalisée » à un moment donné sur la liaison la plus faible ? C'est à cette question que nous allons essayer de répondre dans ce chapitre.



## 5.2 Surface de potentiel

Le but de ce paragraphe est d'étudier et de mieux comprendre la signification d'une surface de potentiel. Nous allons commencer par une étude de systèmes classiques simples avant d'aborder le problème de systèmes quantiques multidimensionnels.

### 5.2.1 Exemples en mécanique classique

Commençons par une description rapide de systèmes en mécanique classique.

#### Système à un degré de liberté

Plaçons nous dans le référentiel du laboratoire, supposé galiléen. Considérons un système masse ressort ou un pendule contraint à des déplacements à une dimension, et supposés sans frottements. Les forces appliquées à de tels systèmes pour de petits mouvements dérivent d'un potentiel harmonique  $E_p$  qui s'exprime simplement par l'équation :

$$E_p = \frac{1}{2}ax^2 \quad (5.1)$$

où  $x$  est la variable de déplacement et  $a$  est la constante de raideur du ressort dans le cas du système masse ressort ou le rapport force gravitationnelle sur la longueur du pendule dans le deuxième cas.

L'énergie potentielle du système est donc entièrement déterminée par la position  $x$ .

#### Système à deux degrés de liberté

Considérons, dans le même référentiel que précédemment, un système masse et 2 ressorts orthogonaux, sans aucun couplage entre les coordonnées d'élongation des ressorts. Les deux degrés de liberté sont indépendants. Les énergies potentielles  $E_{pi}$  de chaque système sont donc indépendantes et s'écrivent, si la position d'équilibre est à 0 pour les deux coordonnées :

$$\begin{cases} E_{p1} &= \frac{1}{2}k_1x_1^2 \\ E_{p2} &= \frac{1}{2}k_2x_2^2 \end{cases} \quad (5.2)$$

L'énergie potentielle totale est alors la somme des deux énergies  $E_p = E_{p1} + E_{p2}$ . L'énergie totale  $E_{toti}$  du degré de liberté  $i$  est la somme entre l'énergie potentielle à un endroit donné, et l'énergie cinétique du système, dans la direction  $x_i$ .

$$E_{toti} = \frac{1}{2}k_i x_i^2 + \frac{1}{2}m \left( \frac{dx_i}{dt} \right)^2 \quad (5.3)$$

Pour un système particulier, les énergies totales de chaque degré de liberté sont invariantes avec le temps car il n'y a aucun couplage entre les degrés de liberté.

Si nous travaillons avec la contrainte de l'énergie totale  $E_{tot} = E_{tot1} + E_{tot2}$  donnée, alors les mouvements possibles sont limités par l'inégalité :

$$E_{p1} + E_{p2} \leq E_{tot} \quad (5.4)$$

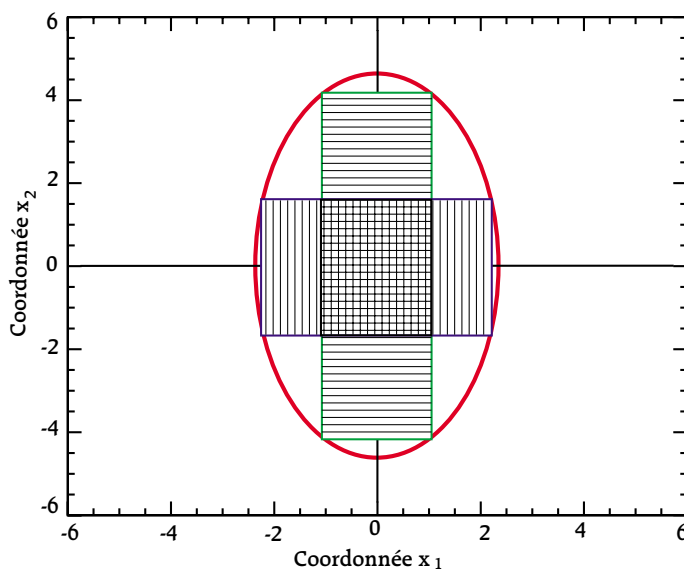


FIGURE 5.1: Zone d'exploration possible pour un système masse-ressort à deux dimension (ellipse). En abscisse et ordonnée se trouvent les deux coordonnées de mouvement possible, en unité arbitraire. Les rectangles correspondent aux zones effectivement explorées pour des répartitions d'énergies déterminées. Sur cet exemple, le ressort sur  $x_1$  est plus raide que sur  $x_2$ .

### Périodes incommensurable / commensurable

L'intérieur de l'ellipse de la figure 5.1 représente la zone déterminée par la formule 5.4. Si maintenant nous travaillons avec un système particulier dont les périodes de vibration sont incommensurables et qui possède une répartition d'énergie entre les niveaux 1 et 2 bien déterminée, les positions explorées par ce

système sont contenues dans des rectangles semblables aux rectangles hachurés de la figure 5.1.

Notons que le système ne peut pas se décrire uniquement avec l'énergie totale.

Prenons maintenant l'exemple du pendule. La force de rappel est identique dans toutes les directions d'oscillation. Ainsi, les périodes de vibration dans les deux degrés de liberté sont commensurables. Il existe donc une relation de phase entre les deux degrés de liberté : le système est donc périodique. Ainsi, la trajectoire est fermée, et le système n'explore qu'une partie du rectangle défini dans la figure 5.1.

Il en est de même pour tout système possédant des fréquences de vibrations proportionnelles par un entier relatif. Typiquement, la trajectoire décrite est alors une courbe de LISSAJOU tangente au rectangle accessible au système.

### Définition d'une surface de potentiel

La définition d'une surface de potentiel découle des exemples ci-dessus :

Une surface de potentiel est une représentation de l'énergie en fonction des paramètres spatiaux d'une structure.

La dimension d'une surface de potentiel est  $N$ , le nombre de degrés de liberté sur lesquels peut évoluer le système.

### 5.2.2 Dans le cas d'une molécule

La taille atomique ou moléculaire, ainsi que les énergies mises en jeu nous imposent de traiter le problème dans le cadre la mécanique quantique. Nous allons voir les modifications que cela apporte par rapport à la mécanique classique.

#### Exemple à une dimension

Dans le cas d'une liaison entre deux atomes, nous pouvons modéliser l'interaction pour de faibles déplacements par un oscillateur harmonique. L'énergie potentielle s'exprime alors par l'équation :

$$E = \frac{1}{2}h\nu u^2 + Cste \quad (5.5)$$

Ici,  $h\nu$  représente l'énergie d'un quantum de vibration,  $u$  est la coordonnée normale de déplacement<sup>1</sup>.  $Cste$  représente une constante de référence de l'énergie.

---

<sup>1</sup>Si  $u$  est la distance dans le système des coordonnées normales,  $r$  est la distance métrique des deux atomes,  $\mu$  la masse réduite du système et  $k$  la force de rappel qui lie les deux atomes, on a  $r = \sqrt[4]{\frac{h^2}{4\pi^2\mu k}}u$ .

En résolvant l'équation de SCHRÖDINGER on trouve que l'énergie s'exprime alors par la relation :

$$E_n = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) + E_0 \quad (5.6)$$

La constante  $\frac{1}{2}h\nu$  provient de l'incertitude de HEISENBERG. Au plus profond du puits de potentiel, la position et l'impulsion ne peuvent pas être connues rigoureusement en même temps. La quantification en énergie interdit l'accès à certains volumes de la surface de potentiel.

La référence en énergie (*Cste*), c'est-à-dire l'énergie minimale accessible pour le système, devient, du point de vue de la mécanique, l'énergie de point zéro, soit :  $E_0 + \frac{1}{2}h\nu$ .

La surface de potentiel peut donc s'écrire :

$$E = \frac{1}{2}h\nu(u^2 - 1) \quad (5.7)$$

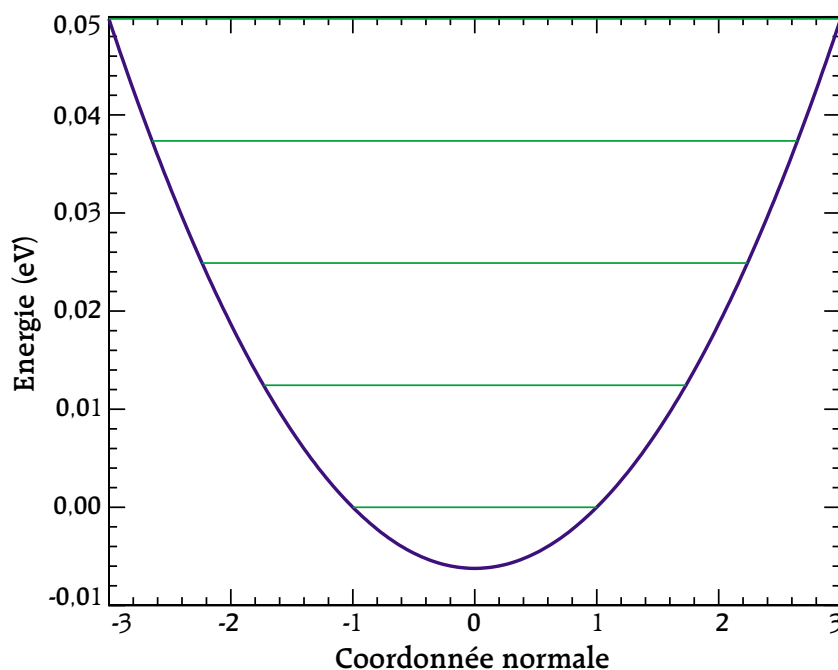


FIGURE 5.2: Surface de potentiel pour un système à une dimension. En abscisse est représentée la coordonnée normale, et en ordonnée l'énergie en eV. La fréquence de vibration est  $100\text{ cm}^{-1}$ . Les traits horizontaux représentent les énergies sur l'amplitude d'oscillation disponible pour le système. La référence d'énergie est l'état fondamental.

### Pour un système multidimensionnel

**Définition :** Pour un système possédant plusieurs degrés de liberté, la surface de potentiel est multidimensionnelle. Nous pouvons la décrire comme une hypersurface de potentiel.

Au voisinage du fond des puits de potentiel, on utilise habituellement l'approximation harmonique. Ainsi la surface est représentée par un paraboloïde de dimension  $n$ , ou  $n$  est le nombre de degrés de liberté du système.

**Aspect de la surface :** Dans le cas d'un puits parfaitement harmonique, aucun des oscillateurs n'est couplé avec les autres. Les solutions de l'équation de SCHRÖDINGER se trouvent donc indépendamment pour chaque oscillateurs, hors couplage cinétique (rotation-vibration ...).

Il convient de faire attention à la référence en énergie. En effet, à l'énergie de point 0, tous les oscillateurs se trouvent dans le même état quantique qui est l'état fondamental. Notons que la surface de potentiel classique n'est plus alors une surface au sens habituel du terme. En effet les paraboles qui décrivent l'énergie potentielle du système pour une coordonnée donnée ne se coupent plus pour le zéro de coordonnées spatiales : elles n'ont pas le même minimum. Cependant, dans le cadre d'un calcul classique, l'écart d'énergie entre le fond du puits et l'énergie de point zéro est négligeable devant l'énergie du système.

Le non croisement des paraboles en un même point est une concrétisation du postulat de HEISENBERG : En zéro, nous ne savons pas exactement où est le système.

Le fait que la surface de potentiel ne soit plus continue indique qu'aucun transfert d'énergie n'est possible entre les niveaux de vibration car ils deviennent des systèmes totalement indépendants. La surface reste une surface de potentiel car le gradient est défini en tout point, mais il est impossible de choisir un autre système de coordonnées car la force ne serait alors plus définie.

La surface de potentiel d'un système de dimension  $N$ , non couplé, se représente alors par les  $N$  courbes :

$$\left( E = \frac{1}{2}(\hbar\nu_i)(u_i^2 - 1) \right)_{i=1\dots N} \quad (5.8)$$

Construisons cette surface. La surface de potentiel de dimension  $N$  (voir figure 5.3 pour  $N=2$ ) est alors la réunion d'un ensemble de cylindres à bases de paraboloïde de dimension  $N$  (figure 5.3 ce sont des cylindres à bases de parabole). L'intersection de toutes ces paraboles avec le plan d'équation  $E = 0$  donne un parallétope de dimension  $N$  (figure 5.3 un carré) d'équation  $(\forall i, u_i = 1)$ , dont le volume (figure 5.3 la surface) correspond à la zone de point zéro, dans laquelle évolue les différents constituants du système lorsque l'énergie interne est nulle  $(\forall i, u_i \leq 1)$ .

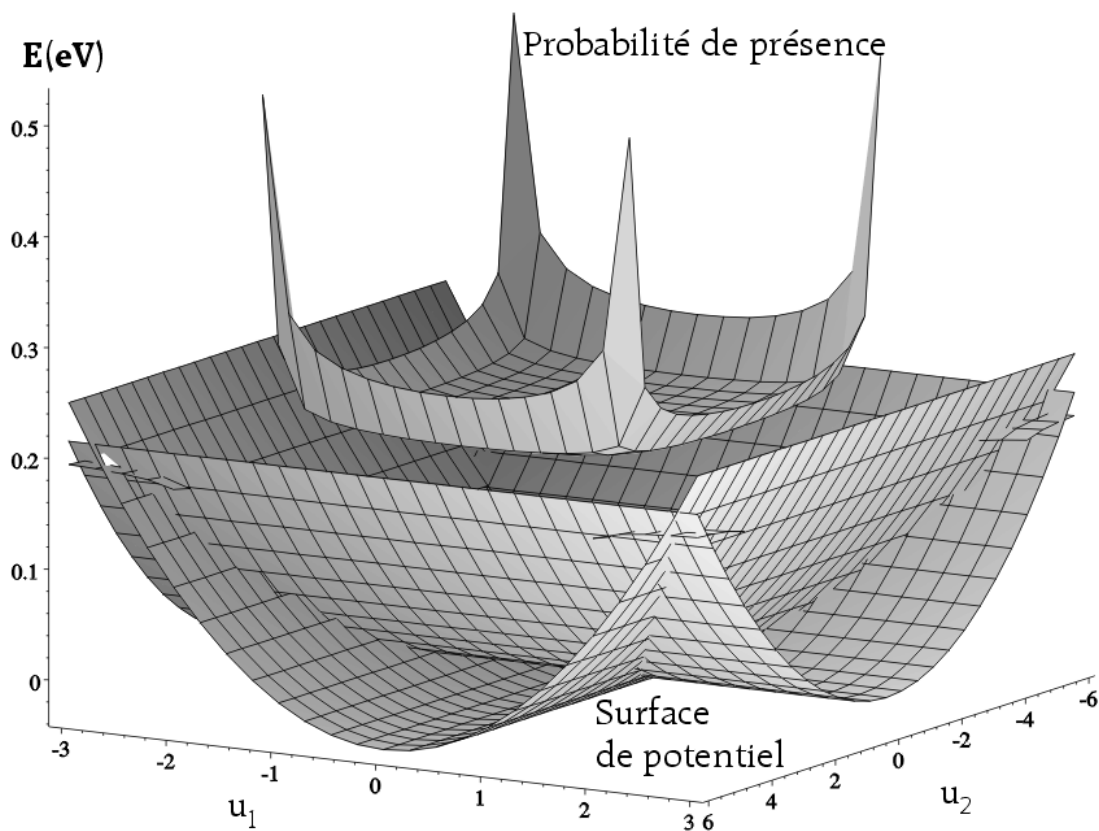


FIGURE 5.3: Surface de potentiel pour un système à deux dimensions. En abscisse sont représentées les coordonnées normales, et en ordonnée l'énergie en eV. Sur l'axe x (resp. y), la fréquence de vibration est  $100 \text{ cm}^{-1}$  (resp.  $500 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous pouvons noter que les deux paraboles ne se coupent pas en leur minimum. Est aussi représentée la fonction d'onde classique d'un système évoluant dans cette surface avec une équipartition de l'énergie dans les deux modes.

**État, fonction d'onde :** En ordonnée, l'énergie représente l'énergie totale donnée au système qui est partagée entre les degrés de liberté, supposés non couplés pour l'instant. La fonction d'onde totale du système multidimensionnel est donc le produit des fonctions d'onde associées à chaque degré de liberté. Ainsi, la fonction d'onde totale du système dans une répartition d'énergie donnée est contenue dans un parallétope de dimension  $N$  (figure 5.3, c'est la courbe à l'intérieur).

Les sommets de ce pavé correspondent aux points de plus haute énergie potentielle, c'est-à-dire là où elle est égale à l'énergie interne. Les faces correspondent aux configurations d'atome où l'énergie cinétique n'est présente que sur un seul des degrés de liberté, celui parallèle à la face. La probabilité de présence du système est alors très importante dans les angles, importante sur les faces et faible ailleurs.

**Localisation du système dans un état :** Pour mieux sentir la physique qu'il y a derrière cela, considérons un système représenté par un paquet d'ondes qui se propage dans le rectangle de dimension 2 de la figure 5.3. Si le paquet d'ondes se dirige vers un des côtés de ce rectangle, sa vitesse dans la direction du côté en question va décroître jusqu'à devenir nulle et s'inverser. Le temps de séjour du système sur le côté est donc beaucoup plus grand qu'au centre du rectangle. Notons que lorsque le système se trouve sur un des côtés du rectangle, il continue à évoluer librement le long du même côté, à cause du mouvement non couplé à l'autre oscillateur. Si maintenant le paquet d'onde se déplace vers un angle, alors toutes les coordonnées vont être bloquées pendant le temps qu'il faudra pour inverser totalement la vitesse. Le temps de séjour du système sur un côté est donc beaucoup plus grand qu'au centre du rectangle. Nous pouvons donc dire que la plupart du temps, le système évolue sur la surface du carré. Il existe cependant des zones de cette surface où il y a plus de chance de trouver le système : ce sont les sommets. En effet, en ces points, le système réside tout autant de temps que sur une arête en général, mais en plus, il est totalement immobile, alors que sur une simple arête, il évolue toujours.

Si nous généralisons maintenant à la dimension  $N$ . Nous travaillons alors dans une surface de potentiel de dimension  $N+1$ . Le rectangle précédant devient un paralléloèdre de dimension  $N$ , et le système évolue sur des surfaces de ce paralléloèdre de dimension  $N-1$ . La probabilité de présence du système est toujours la plus importante aux  $2^N$  sommets (dimension 1), et d'autant plus faible que nous regardons des éléments de dimension plus élevée (arête dimension 2, face dimension 3...). Tous ces éléments appartiennent aux surfaces du paralléloèdre, nous pouvons donc dire que le système évolue, la plupart du temps, sur ces surfaces.

Si nous considérons maintenant une autre répartition de l'énergie pour ce système, les angles seront à nouveau les zones de probabilité de présence la plus élevée.

De plus, le postulat de HEISENBERG nous indique que la coordonnée  $u_i$  doit disposer d'une énergie d'au moins  $\frac{1}{2}h\nu_i$ . L'énergie disponible dans la coordonnée  $u_i$  est donc :

$$E_i = \frac{1}{2}(h\nu_i)\mathcal{H}(u_i^2 - 1) \quad (5.9)$$

ou  $\mathcal{H}()$  est la fonction de HEAVISIDE multipliée par  $x$  ( $\mathcal{H}(x) = xH(x)$ ).

**Localisation spatiale du système :** La position de points de probabilité maximale vérifie donc, pour une énergie totale  $E$  :

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2}(h\nu_i)\mathcal{H}(u_i^2 - 1) = E \quad (5.10)$$

Lorsque l'un des modes est à l'état fondamental ( $E_i = 0$ ), sa coordonnée normale est donc inférieure à 1 et en position moyenne,  $u_i = 0$  (il est possible d'obtenir par le calcul la localisation géométrique du fond de puits [92]). Il s'ensuit que la surface sur laquelle les zones de probabilité de présence élevée (les sommets de chaque parallélotopes) se trouvent, est l'ellipsoïde d'équation 5.10 tronqué par la famille de surface d'équation 5.8.

Nous reconnaissons ici, à  $E$  constant, l'équation d'un hyperellipsoïde. Ainsi, quelque soit la configuration choisie pour une énergie donnée, les points de plus grande probabilité de présence se trouvent à la surface de l'ellipsoïde d'équation 5.10. Le nombre de points présents sur cette surface, aux dégénérescences près, est égal à  $2^N$  (nombre de sommets dans un parallélotope de dimension  $N$ ) fois le nombre d'états.

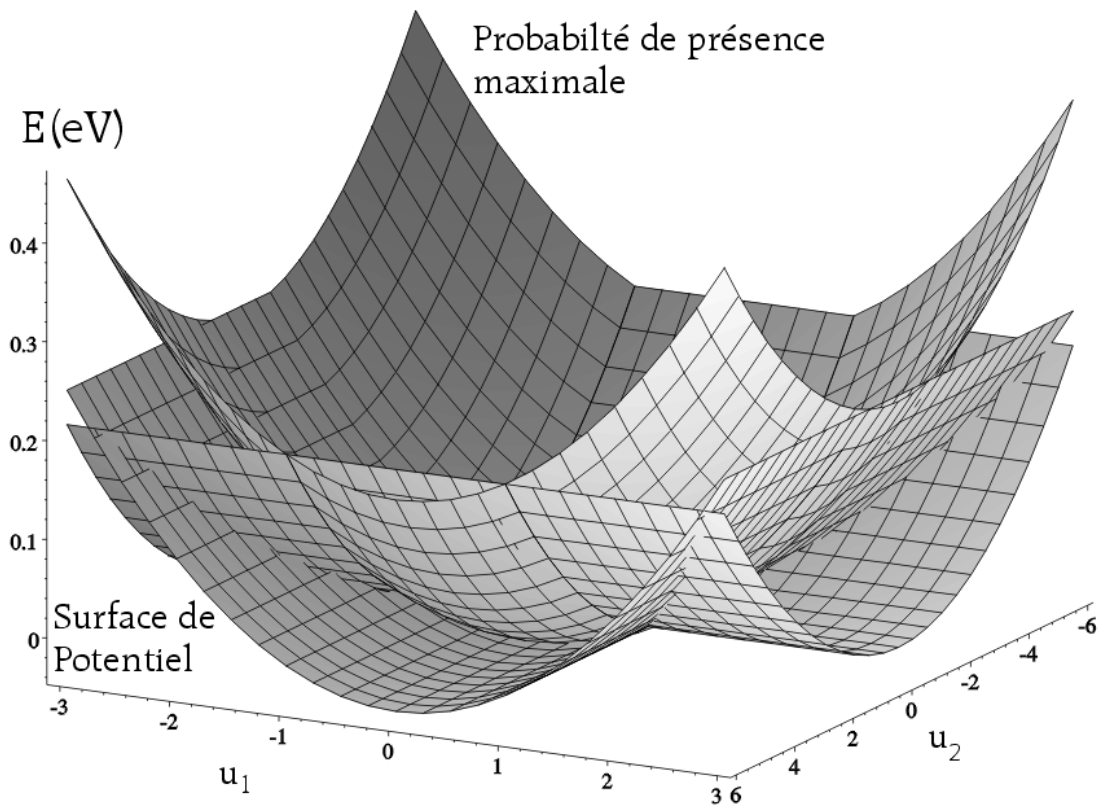


FIGURE 5.4: Surface de potentiel pour un système à deux dimensions. Pour les coordonnées, voir figure 5.3. Le parabolôïde de l'équation 5.10 est représenté. Pour une énergie donnée, le système se trouve sur une ellipse tronquée par les surfaces de potentiel de chaque mode.

Lorsque l'énergie du système augmente, les niveaux de vibration sont de plus en plus disponibles. Il y a une densification de la probabilité de présence sur



l'ellipsoïde.

**Couplage entre modes :** En rajoutant des couplages entre modes au système purement harmonique, nous introduisons des possibilités de transfert d'énergie entre modes. Ainsi le paralléloétope qui définit les états peuplés à un instant donné, peut fluctuer, ses sommets étant toujours liés à l'ellipsoïde.

L'introduction de l'anharmonicité dans les potentiels est une source de couplage entre les modes qui ne sont orthogonaux qu'au premier ordre. L'anharmonicité introduit aussi des distorsions de la surface de potentiel (ce n'est plus une réunion de cylindres car il intervient dans les équations des termes fonction de plusieurs coordonnées). Toutes les considérations précédentes restent valables, à cela près que le système ne peut pas évoluer dans un état particulier, mais qu'il explore la surface de potentiel. Il reste toujours plus de temps là ou son énergie cinétique est faible.

### 5.3 Où se trouve l'énergie ?

Se pose la question de ce qu'est l'énergie potentielle dans notre structure, afin de savoir où la trouver. L'agrégat est composé d'éléments interagissant chacun avec l'ensemble.

#### Les interactions

Les interactions à grande distance ( $> 2 \text{ \AA}$ ) qui existent entre les différents éléments de l'agrégat sont des interactions créées par la charge portée par le métal, et par le nuage électronique de chaque élément constitutif de l'agrégat, qui peut se polariser lors d'une interaction (polarisabilité) ou être déjà polarisé (moment dipolaire).

A courte portée ( $< 2 \text{ \AA}$ ), ce sont les interactions entre électrons et noyaux qui vont dominer. Cela peut se traduire par des échanges d'électrons qui mènent soit à la formation d'une liaison chimique (cas des liaisons hydrogène, de l'interaction avec un métal à couche incomplète...), soit à une répulsion dans le cas d'interaction à 4 électrons, par exemple (gaz nobles). Les liaisons sont alors très fortes ( $> 0,5 \text{ eV}$ ), et très directionnelles.

A chaque interaction peut être associée une force. Nous travaillons sur un système microscopique isolé. Ces forces sont donc conservatives et dérivent d'un potentiel<sup>2</sup>. Il est donc possible d'établir une hypersurface de potentiel pour décrire le système. Le système étudié est de dimension finie. Le potentiel est donc convergent lorsque toutes les particules sont à l'infini les unes des autres. C'est

---

<sup>2</sup>Cela peut paraître surprenant, mais pour un système microscopique, l'énergie qui serait transformée en chaleur dans un système non conservatif, est ici transformée en énergie cinétique, donc apparaît dans le bilan d'énergie réversiblement.

la plus basse valeur de potentiel possible, obtenue en faisant varier la répartition électronique, qui est prise comme référence de l'hypersurface de potentiel. Les répulsions entre noyaux et entre électrons assurent au potentiel une valeur bornée à courte portée. Cette surface est donc beaucoup plus complexe que celle décrite dans le paragraphe 3.3.1.

### L'état fondamental

L'état fondamental du système se caractérise par le fait que les positions spatiales des atomes, et la répartition électronique correspondent au point de plus basse énergie de l'hypersurface de potentiel. Ce point existe toujours, même s'il peut se trouver à l'infini (cas de deux charges de même signe). Dans le cas de nos agrégats ce minimum existe toujours pour les valeurs bornées des paramètres. Il s'agit alors d'un puits de potentiel. Le système est alors stable au sens mécanique du terme, c'est-à-dire qu'une légère perturbation entraîne une réponse du système dans le sens de la modération. Si l'agrégat est « froid », les éléments sont « au plus fixe », c'est-à-dire qu'ils sont purement quantiques et vérifient  $\delta\vec{p}\delta\vec{r} = h$ , ce qui se traduit sur la surface de potentiel par  $\delta E\delta\tau = h$ .

### L'énergie interne

**Surface de potentiel - vibration** Le fait que le système soit stable d'un point de vue mécanique nous indique que si nous lui donnons un peu d'énergie, la structure ne va pas se détruire, mais va se distordre périodiquement. Cela se traduit sur la surface de potentiel par des oscillations dans le puits de l'hypersurface, et sur la structure par la présence de vibrations. Notons que pour des interactions directionnelles, il existe trois types de vibration possible : une dans l'axe de la liaison (*stretching*) et deux de flexion de la liaison (*bending*). Par ailleurs, si les éléments ne sont pas à symétrie sphérique (cas de l'eau), il faut rajouter une possibilité de torsion (*hindered rotation*).

Tous les éléments du système étant solidarisés entre eux par une interaction, c'est l'ensemble de la structure qui vibre.

**Les modes propres de vibration** forment une base orthogonale des vibrations de la structure, de dimension égale au nombre de degrés de liberté internes. Chaque mouvement de vibration peut être représenté par un unique point dans l'espace engendré par cette base. Ils existent en mécanique classique. La résolution de l'Hamiltonien du système dans la base des modes propres amène à la détermination de fonctions propres, spécifiques à la mécanique quantique. Ces fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien vues par la mécanique classique correspondent à des mouvements périodiques bien particuliers de la structure. Ces mouvements sont appelés modes propres de vibration et sont associés à une

énergie de vibration qui est quantifiée. Un état de vibration est donc une superposition de modes propres, et l'énergie interne de vibration est la somme des énergies qui peuplent tous les modes propres.

**Rotation d'ensemble** : Le système constitué par l'ensemble des éléments d'un agrégat étant isolé, son énergie est invariante par rapport à la rotation d'ensemble de la structure. Il est donc possible de faire tourner la structure, dans un référentiel galiléen, sans en perturber, au premier ordre, la géométrie. Il y a peuplement de niveaux de rotation. Si la rotation devient trop importante, surviennent alors des distorsion de la surface de potentiel dues à des élongations de liaisons (force centrifuge). Ceci ouvre la porte à un couplage rotation-vibration.

Dans le cas des agrégats, le moment d'inertie de la structure est important et le couplage entre rotation et vibration intervient rapidement, favorisé par le fait que beaucoup de liaisons sont directionnelles et possèdent donc des possibilités de vibration en flexion et en torsion qui sont énergétiquement du même ordre de grandeur que la rotation d'ensemble. L'entropie va alors favoriser le peuplement de beaucoup de niveaux de vibration de faible énergie, plutôt que d'un niveau de rotation d'ensemble.

Nous ne considérerons donc plus la rotation d'ensemble.

**Rotation interne** : Certains modes de vibration possèdent une barrière de potentiel assez basse et conduisent à de la rotation interne au delà d'une certaine énergie. Ce sont des modes quantifiés, souvent considérés comme des rotations pures.

## 5.4 Evolution d'un système chaud : La Théorie RRKM

Il est intéressant pour nous de déterminer le temps que met un agrégat à se fragmenter, à partir du moment où une énergie suffisante y a été déposée, afin d'être sûr d'observer toutes les fragmentations.

Notons ici que le temps de demi vie radiatif d'une vibration est de l'ordre de la milliseconde. Il faudra donc veiller à ce que le temps de réorganisation énergétique soit toujours très inférieur à ce temps.

### 5.4.1 Formalisme

Nous allons tout d'abord présenter le formalisme habituel pour le traitement du problème posé.

## Paramètres du mouvement

Nous avons vu dans la section 4.2.2 que le mouvement des particules est statistique, car les différents modes de vibration sont couplés entre eux et que l'énergie peut passer d'un mode à l'autre. Nous pouvons donc considérer individuellement les éléments constituant la structure.

Nous appellerons  $p_i$  la quantité de mouvement de la particule  $i$  et  $q_i$  l'écart de sa position par rapport à l'équilibre. Par la suite, nous discuterons du problème de migration d'éléments dans la structure.

## Densité d'états discrets

Le produit  $\delta p_i \delta q_i$  est homogène à une action, et doit donc, d'après la relation d'incertitude d'HEISENBERG vérifier à peu près :  $\delta p_i \delta q_i \gtrsim h$ . Or, augmenter l'énergie système revient à lui rajouter une unité d'action<sup>3</sup>. Par conséquent,

$$\int_{E_{tot}=0}^{E_{tot}=E} \frac{dp_i dq_i}{h} \quad (5.11)$$

correspond au nombre de quanta vibrationnels affecté à l'élément  $i$  pour l'énergie interne  $E$ , dans l'hypothèse d'un grand nombre de niveaux peuplés [93].

Ainsi, si nous considérons maintenant le système doté de  $n$  éléments, le nombre total de quanta vibrationnels peuplés va dépendre de la répartition de l'énergie selon ses différents modes. Le nombre total de répartitions possibles pour le système, à une énergie donnée, compte tenu des dégénérescences, s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \eta(E) = \rho(E)\delta E &= \prod_{1 \leq i \leq n}^{\sum_i E_i = E} \int_0^{E_i} \frac{dp_i dq_i}{h} \\ &= \frac{1}{h^n} \int_{E_1=0}^{E_1=E} \int_{E_2=0}^{E_2=E-E_1} \cdots \int_{E_n=0}^{E_n=E-\sum_{i=1}^{n-1} E_i} \prod_i dp_i dq_i \\ &= \frac{1}{h^n} \int \cdots \int_{E_{tot}=E} dp_1 \cdots dp_n dq_1 \cdots dq_n \end{aligned} \quad (5.12)$$

La fonction  $\rho(E)$  est la fonction densité d'état, et  $\delta E$  est le plus petit incrément d'énergie du système quantifié. La densité d'état indique le nombre d'états accessibles pour une énergie interne  $E$  à  $\delta E$  près. Ceci correspond au nombre d'états sur lesquels fluctue l'énergie.

La densité d'état augmente fortement avec l'énergie car plus de modes internes sont accessibles, et certains modes peuvent contenir plusieurs quanta.

---

<sup>3</sup>Par exemple, pour un oscillateur harmonique :  $E\tau = h\nu(1/2 + n)\tau = nh + 1/2 h$ . Lorsque l'on passe du mode de vibration  $n$  à  $n + 1$ , il y a bien rajout de  $h$  à l'action  $E\tau$ .

### Probabilité d'état

La probabilité d'avoir l'état  $k$ , dégénéré  $q_k$  fois, à un instant donné, dans le système à l'énergie  $E$ , s'écrit alors :

$$P_k = \frac{q_k}{\eta(E)} \quad (5.13)$$

Une réaction qui est issue d'un état  $k$  est donc d'autant plus rapide que la probabilité d'atteindre cet état est élevée. Il faut donc s'attendre à trouver une vitesse de réaction proportionnelle à cette probabilité.

### Densité d'états couplée à un continuum

Si maintenant le système est couplé à un continuum comme l'énergie cinétique (énergie externe), l'énergie se sépare en une composante continue et une composante discrète (énergie interne) :  $E = E_{tot} = K + E_{int}$ .  $E_{int}$  peut donc varier de 0 à  $E$ . Le nombre d'états dans lesquels le système peut se trouver s'exprime comme l'intégrale de la densité d'état définie par l'équation 5.12. Il s'écrit alors :

$$N(E) = \int_{E_{int}=0}^{E_{int}=E} \frac{1}{h^n} \int \cdots \int_{E=E_{int}} dp_1 \cdots dp_n dq_1 \cdots dq_n \frac{d\epsilon}{\delta e} \quad (5.14)$$

où  $\delta e$  est le plus petit incrément d'énergie du système quantifié.  $N(E)$  correspond donc au nombre d'états internes disponibles si le système est couplé à un continuum d'énergie tel que l'énergie cinétique. Si notre structure se fragmente, le nombre d'états possible pour le système constitué de deux fragments est alors  $N^\dagger(E - E_0)$  où  $E_0$  est l'énergie de liaison perdue.

### État de transition

Lors d'une réaction, certains paramètres de position spécifiques varient. Nous appellerons ces paramètres, les coordonnées de réaction. Or, l'état initial est un puits de potentiel (voir section 5.3). L'énergie potentielle interne augmente donc pendant le déroulement d'une réaction. Dans la plupart des cas, l'énergie potentielle passe par un maximum pour atteindre l'état final (col dans la surface de potentiel). Par convention nous noterons toutes les grandeurs caractéristiques de l'état de transition par un exposant  $\ddagger$ .

C'est pour ce maximum d'énergie potentiel dans le chemin réactionnel que le nombre d'états  $\rho^\ddagger(E - E^\ddagger)$  est le plus faible, où  $E^\ddagger$  est l'énergie de l'état de transition par rapport au puits de potentiel et  $\rho^\ddagger$  est la densité d'états dans la configuration de l'état de transition. Le fait que le système ne se trouve pas dans un puits de potentiel implique que les coordonnées *de réaction* soient fixes, et donc ne possèdent aucune énergie.

Si maintenant, nous autorisons aux coordonnées de réaction de posséder de l'énergie cinétique, le nombre d'états disponible devient :  $N^\ddagger(E - E^\ddagger)$ .

Ce nombre d'états correspond au nombre d'états dont dispose le système pour répartir son énergie, au moment où celui-ci possède une énergie potentielle maximale. Du point de vue entropique, la réaction se fait beaucoup mieux pour un  $N^\ddagger(E - E^\ddagger)$  élevé. Ainsi, il faut s'attendre à obtenir une vitesse de réaction proportionnelle à ce nombre d'état.

## 5.4.2 Vitesse de réaction

### Définition

La vitesse d'une réaction unimoléculaire est définie comme la proportion de systèmes différents qui réagissent par unité de temps. Dans l'hypothèse ergodique, ceci revient à dire que la vitesse est liée à la variation de probabilité d'avoir une réaction sur un système donné, à un temps donné, c'est-à-dire la variation de probabilité d'avoir un élément donné possédant une action  $h$  à un temps donné.

### Expression

A tout instant, l'évolution de la probabilité d'avoir une réaction est égale à la probabilité d'avoir l'élément  $i$  dans l'état de transition  $k^\ddagger$  (équation 5.13) :

$$\frac{\delta P_{k^\ddagger}(t)}{P_{k^\ddagger}(t)} = \frac{q^\ddagger}{\eta(E)} \quad (5.15)$$

$q^\ddagger$  est la dégénérescence de cet état, c'est-à-dire, le nombre de configurations possibles à l'état  $k^\ddagger$ . D'après le paragraphe 5.4.1, la probabilité 5.15 peut donc s'écrire :

$$\frac{\delta P_{k^\ddagger}(t)}{P_{k^\ddagger}(t)} = \frac{N^\ddagger(E - E^\ddagger)}{\eta(E)} \quad (5.16)$$

$$= \frac{N^\ddagger(E - E^\ddagger)}{\delta e \rho(E)} \quad (5.17)$$

Or, si  $\delta t$  est le temps caractéristique minimal du système, c'est-à-dire, le temps minimal sur lequel le système évolue, alors  $\delta t \delta e \approx h$ . Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{\delta P_{k^\ddagger}(t)}{P_{k^\ddagger}(t) \delta t} = \frac{N^\ddagger(E - E^\ddagger)}{h \rho(E)} \quad (5.18)$$

Nous voyons donc apparaître la vitesse de la réaction que nous noterons :

$$\mathfrak{k} = \frac{N^\ddagger(E - E^\ddagger)}{h \rho(E)} \quad (5.19)$$

### Généralisation

Notons que si plusieurs canaux de réaction sont possibles pour atteindre le même produit, il faut sommer les vitesses issues de chaque canal. En particulier pour la fragmentation, il faut sommer les vitesses de tous les types de fragmentation.

Nous pouvons remarquer que s'il existe des réorganisations possibles au cœur de la structure, il faudra en tenir compte en considérant les intermédiaires réactionnels dans un schéma cinétique.

### 5.4.3 Calcul de la densité d'états

Pour pouvoir calculer la constante de vitesse définie par l'équation 5.19, il faut donc déterminer la densité d'état du système dans la géométrie de l'état fondamental à énergie donnée, ainsi que le nombre d'états disponibles dans la géométrie de l'état de transition.

Dans la limite continue des niveaux d'énergie, nous pouvons écrire :

$$\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE} \quad (5.20)$$

Il suffit donc de se focaliser sur le moyen de calculer  $\rho(E)$  ou  $N(E)$ .

### Fonction de partition

Bien que le système que nous étudions soit purement microcanonique, nous allons nous aider des fonctions de partitions canoniques. En effet, la fonction de partition canonique classique  $q$  s'écrit :

$$q(\beta) = \int \rho(E) e^{-\beta E} dE \quad (5.21)$$

où  $\beta = 1/k_B T$ . C'est la transformée de LAPLACE de la densité d'état. Ainsi, la densité d'état peut s'obtenir à partir de la fonction de partition par inversion :

$$\rho(E) = \int q(\beta) e^{\beta E} d\beta \quad (5.22)$$

Les fonctions de partitions canoniques sont déterminées analytiquement pour beaucoup de systèmes pouvant emmagasiner de l'énergie. Le calcul de la densité

d'état peut donc être assez rapide, une fois la fonction de partition canonique du système déterminée.

De plus, pour un système constitué de  $n$  modes discernables contenant de l'énergie et non couplés entre eux, la fonction de partition s'exprime simplement par le produit des fonctions de partitions individuelles.

### Quels sont les réservoirs d'énergie d'une structure ?

Déterminer la fonction de partition  $q(\beta)$  nécessite l'élaboration d'un modèle de stockage de l'énergie. Pour cela, il faut bien connaître le mode physique mis en jeu pour ce stockage.

Nous pouvons évoquer plusieurs types de stockage :

- La vibration de pliage, d'étirement et de torsion,
- La rotation interne libre d'un groupement,
- La rotation interne non libre d'un groupement (torsion avec une énergie élevée)

### Modèles

La modélisation des vibrations peut se faire par un oscillateur harmonique. Notons que cette hypothèse est assez dure dans la mesure où nous cherchons une vitesse de dissociation, c'est-à-dire que nous cherchons la probabilité d'avoir un événement hautement anharmonique. La fonction de partition de vibration harmonique de l'élément  $i$  s'exprime alors par la relation [83, section 6.1.3] :

$$q_{v_i}(\beta) = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i\beta}} \quad (5.23)$$

où  $\nu$  est la fréquence de vibration.

La rotation peut se modéliser par un rotateur rigide à une dimension. La fonction de partition de rotation de l'élément  $i$  s'exprime alors par la relation [94, p771] :

$$q_{r_i}(\beta) = \frac{(8\pi^3 I_i / \beta)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{r_i} h} \quad (5.24)$$

où  $I_i$  est le moment d'inertie réduit des deux éléments de part et d'autre de la liaison en libre rotation suivant l'axe de rotation, et  $\sigma_{r_i}$  est le nombre d'éléments de symétrie contenant l'axe de rotation du rotateur  $i$  ( $\sigma_r = 2$  dans le cas de l'eau).

La rotation non libre n'est pas considérée en général comme telle, mais soit comme une rotation libre, soit comme une vibration, selon l'énergie mise dans le système.



La fonction de partition du système constitué de  $v$  modes de vibrations et de  $r$  modes de rotation interne s'écrit donc :

$$Q(\beta) = \prod_{1 \leq i \leq v} [1 - e^{h\nu_i\beta}]^{-1} \prod_{1 \leq i \leq r} \frac{(8\pi^3 I_i/\beta)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{r_i} h} \quad (5.25)$$

Vu les énergies que nous introduisons dans le système, et considérant que nous nous intéressons à une fragmentation, donc à une énergie répartie bien supérieure aux énergies de vibrations, nous pouvons supposer que  $1/\beta = k_B T \gg h\nu_i$ , cela quelque soit  $i$ . Nous pouvons tout de même remarquer que dans le cas général, cette approximation est extrêmement fautive. Elle est malheureusement indispensable pour l'obtention d'un résultat analytique.

La fonction de partition 5.25 peut donc s'écrire :

$$Q(\beta) = \prod_{1 \leq i \leq v} [h\nu_i\beta]^{-1} \prod_{1 \leq i \leq r} \frac{(8\pi^3 I_i/\beta)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{r_i} h} \quad (5.26)$$

$$= \beta^{-v-\frac{r}{2}} \prod_{1 \leq i \leq v} [h\nu_i]^{-1} \prod_{1 \leq i \leq r} \frac{(8\pi^3 I_i)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{r_i} h} \quad (5.27)$$

#### 5.4.4 Expression de la vitesse

La transformée de LAPLACE de la fonction de partition 5.27 est alors :

$$\rho(E) = \frac{E^{v+\frac{r}{2}-1}}{\Gamma(v+\frac{r}{2}-1)} \prod_{1 \leq i \leq v} [h\nu_i]^{-1} \prod_{1 \leq i \leq r} \frac{(8\pi^3 I_i)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{r_i} h} \quad (5.28)$$

Il s'ensuit alors que le nombre d'états  $N^\ddagger(E)$  s'exprime par la relation :

$$N^\ddagger(E) = \frac{E^{v^\ddagger+\frac{r^\ddagger}{2}}}{\Gamma(v^\ddagger+\frac{r^\ddagger}{2})} \prod_{1 \leq i \leq v^\ddagger} [h\nu_i^\ddagger]^{-1} \prod_{1 \leq i \leq r^\ddagger} \frac{(8\pi^3 I_i^\ddagger)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{r_i^\ddagger} h} \quad (5.29)$$

La vitesse de la réaction unimoléculaire s'exprime donc simplement à partir des moments d'inertie des éléments en libre rotation et à partir des fréquences de vibration ou la structure à l'état fondamental est à l'état de transition.

$$\dot{k} = \frac{(E - E^\ddagger)^{v^\ddagger+\frac{r^\ddagger}{2}} \Gamma(v+\frac{r}{2}-1) \prod_{1 \leq i \leq v^\ddagger} [h\nu_i^\ddagger]^{-1} \prod_{1 \leq i \leq r^\ddagger} \frac{(8\pi^3 I_i^\ddagger)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{r_i^\ddagger} h}}{hE^{v+\frac{r}{2}-1} \Gamma(v^\ddagger+\frac{r^\ddagger}{2}) \prod_{1 \leq i \leq v} [h\nu_i]^{-1} \prod_{1 \leq i \leq r} \frac{(8\pi^3 I_i)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{r_i} h}} \quad (5.30)$$

En faisant l'hypothèse que seul un mode de vibration est responsable de la fragmentation, et que tous les autres modes restent inchangés, alors  $v^\ddagger = v - 1$  et  $r^\ddagger = r$ . Si nous appelons  $\nu^\ddagger \in (\nu_i)$  le mode de vibration de l'état de départ qui conduit à la fragmentation, nous obtenons :

$$\mathfrak{k} = \left( \frac{E - E^\ddagger}{E} \right)^{v + \frac{r}{2} - 1} \nu^\ddagger \quad (5.31)$$

### 5.4.5 Amélioration du modèle

Nous allons maintenant essayer d'affiner un peu le modèle utilisé précédemment.

#### Correction anharmonique

Comme nous l'avons vu dans la section 5.4.3, le calcul précédent suppose les oscillateurs tous harmoniques, ce qui est loin d'être vérifié. Pour tenir compte de cela, une correction anharmonique est possible sur le calcul précédent. Cependant, cette correction suppose la connaissance des termes d'anharmonicité. Dans le cas des agrégats que nous étudions, ces termes ne nous sont pas connus. Nous n'irons donc pas plus loin dans la considération de cette correction.

#### Correction du point zéro

Les énergies considérées sont des énergies absolues, portées sur la surface de potentiel. Dans tout le calcul, nous avons négligé l'existence de l'énergie du point zéro, c'est-à-dire l'énergie de vibration au repos due à l'incertitude de HEISENBERG. Or, nous avons rupture d'une liaison et modification des fréquences de vibration des différents modes de la structure à l'état de transition. Cette énergie « minimale » varie donc pendant la réaction et peut être récupérée ou utilisée lors d'un processus. Il est assez difficile de concevoir ce que représente cette énergie minimale. En effet, c'est une énergie qui ne fluctue pas entre les modes, elle n'est donc pas disponible pour induire une réaction. Il est donc difficile de dire que l'énergie interne du système au repos soit la somme des énergies de point zéro de tous les modes. Chaque énergie est localisée dans son mode. Au total, les modes sont peuplés de telle sorte que tous les atomes de la structure obéissent à  $\delta p_i \delta u_i \geq \hbar$  pour toutes les directions de l'espace.

Il est possible de réaliser la correction du point zéro dite de RABINOVITCH [95, 96]. Nous ne ferons que donner les équations correspondantes, sans essayer de les démontrer. L'énergie du point zéro s'écrit alors :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \leq v} h\nu_i \quad (5.32)$$

En effet, nous supposons qu'il y a libre rotation des éléments susceptibles de s'acquérir de l'énergie interne. L'angle de rotation de l'élément n'est donc pas imposé à  $T = 0$  K. L'absence de contrainte entraîne alors une absence d'énergie au point zéro. En réalité, il y a toujours une petite contrainte sur la position, mais les énergies de vibration associées sont très inférieures aux énergies de vibration de la structure, donc sont négligées.

Notons :

$$E_\epsilon = E/\epsilon_0 \quad (5.33)$$

$$w(E) = \exp(-1,0506 E_\epsilon^{0,25}) \quad (5.34)$$

$$w'(E) = -1,0506 \frac{E_\epsilon^{-0,75}}{\epsilon_0} \exp(-1,0506 E_\epsilon^{0,25}) \quad (5.35)$$

$$\beta_r = \frac{(v-1)(v+\frac{r}{2}) \sum_i (h\nu_i)^2}{v (\sum_i h\nu_i)^2} \quad (5.36)$$

$$a(E) = (1 - \beta_r w(E)) \quad (5.37)$$

$E_\epsilon$  est l'expression de l'énergie en unité d'énergie du point zéro.  $w(E)$  est une fonction empirique.  $w'(E)$  est sa dérivée par rapport à  $E$ .  $\beta_r$  est le paramètre de dispersion des fréquences.

La densité d'état et le nombre d'états s'écrivent alors :

$$N(E) = \frac{(E + \epsilon_0 a(E))^{v+\frac{r}{2}}}{\Gamma(v + \frac{r}{2})} \prod_{1 \leq i \leq v} [h\nu_i]^{-1} \prod_{1 \leq i \leq r} \frac{(8\pi^3 I_i)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{r_i} h} \quad (5.38)$$

$$\rho(E) = \frac{(E + \epsilon_0 a(E))^{v+\frac{r}{2}-1} (1 - \epsilon_0 \beta_r w'(E))}{\Gamma(v + \frac{r}{2} - 1)} \prod_{1 \leq i \leq v} [h\nu_i]^{-1} \prod_{1 \leq i \leq r} \frac{(8\pi^3 I_i)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_{r_i} h} \quad (5.39)$$

Nous pouvons comparer les équations 5.28 et 5.29, respectivement à 5.39 et 5.38. Nous pouvons noter que l'énergie du point zéro est juste une correction de l'énergie effectuée sur le nombre d'états.

### État de transition orbitaire

La théorie *Orbiting Transition State* est fondée sur l'approche de la *Phase Space Theory*. Nous n'aborderons pas cet aspect dans cette thèse. Une approche détaillée peut être trouvée dans la référence [83].

## 5.5 Nombre d'états effectifs

Le but de cette partie est de mieux exprimer le rapport de populations entre deux puits liés lorsque nous travaillons avec un système chaud.

### 5.5.1 Principe

Le principe que nous allons utiliser est le suivant : Le système de  $N$  degrés de liberté peut évoluer entre deux puits de potentiel. Le rapport de population des deux puits est lié à la fonction d'onde. Il faut donc estimer la fraction de la fonction d'onde qui correspond à chacun des puits. Pour cela nous relierons les fractions de fonction d'onde à la surface (dimension  $N-1$ ) correspondant au volume intersection de l'hypersurface de potentiel ( $N$ ) avec un hyperplan ( $N$ ) d'énergie constante. Tout ceci peut se justifier en considérant que l'évolution du système obéit à la mécanique classique (voir paragraphe 4.2.2).

Nous allons donc modéliser la surface de potentiel possédant deux puits par deux puits harmoniques sans coordonnées de couplage entre les deux, liés uniquement par la même fonction d'onde. Nous allons alors essayer d'estimer la proportion de chaque structure en utilisant une expression simplifiée de la fonction d'onde.

### 5.5.2 Probabilité de présence

Nous allons considérer un puits de potentiel harmonique de dimension  $v$ . La surface de présence maximale décrite par l'équation 5.10, représentée dans les coordonnées normales  $(u_i)_{1..v}$ , avec  $\nu_i$  fréquence de vibration associée à  $u_i$ , ou l'énergie de l'état fondamental est à  $E_0$  au dessus de l'énergie de référence, est donc :

$$E = E_0 + \sum_{i=1}^{i=v} \frac{1}{2} h \nu_i \mathcal{H}(u_i^2 - 1) \quad (5.40)$$

Il s'agit de l'équation d'un ellipsoïde de dimension  $v$ , tronqué sur ses axes.

Nous allons, dans un premier temps, faire un calcul sans correction du point d'énergie nulle, en considérant l'ellipsoïde complet. Nous verrons après les corrections que nous pouvons faire.

#### Sans correction de l'énergie de point zéro

Nous pouvons écrire l'ellipsoïde, non tronqué, par l'équation :

$$\sum_{i=1}^v \frac{u_i^2}{a_i^2} = 1 \quad (5.41)$$

avec

$$a_i^2 = \frac{(E - E^0) + \frac{1}{2} \sum_1^v h\nu_i}{\frac{h\nu_i}{2}} \quad (5.42)$$

Nous avons besoin de l'expression de la surface de cet ellipsoïde afin d'estimer la part de la fonction d'onde qui est au-dessus du puits considéré. Pour cela commençons par déterminer le volume de cet ellipsoïde.

Le volume de l'ellipsoïde est :

$$V(\nu_1, \dots, \nu_v, E - E^0) = \frac{\pi^{v/2}}{\Gamma(1 + v/2)} \prod_{i=1}^v a_i \quad (5.43)$$

Nous pouvons alors déterminer sa surface :

$$\begin{aligned} S(a_1, \dots, a_v) &= \sum_{i=1}^v \frac{\partial V}{\partial a_i} \\ S(\nu_1, \dots, \nu_v, E - E^0) &= \frac{\pi^{v/2}}{\Gamma(1 + v/2)} (E - E^0 + \frac{1}{2} \sum_1^v h\nu_i)^{v/2-1} \times \\ &\quad \left( \sum_{i=1}^v \prod_{j \neq i} (h\nu_j)^{-1/2} \right) \end{aligned} \quad (5.44)$$

Nous avons donc construit une grandeur qui est proportionnelle au nombre d'états effectifs d'un puits de potentiel. Pour obtenir des rapports de population d'un système pouvant exister dans deux puits de potentiel, il suffit donc de faire le rapport des surfaces des ellipsoïdes correspondants.

### 5.5.3 Rapport de peuplement

Ainsi pour un système oscillant entre deux puits *d'énergie de point zéro*  $E_1^0$  et  $E_2^0$  et de fréquence de vibration  $(\nu_i^{(1)})$  et  $(\nu_i^{(2)})$  le rapport de peuplement des deux puits est donc :

$$R_{1/2} = \left( \frac{E - E_1^0 + \frac{1}{2} \sum_1^v h\nu_i^{(1)}}{E - E_2^0 + \frac{1}{2} \sum_1^v h\nu_i^{(2)}} \right)^{\frac{v}{2}-1} \frac{\sum_{i=1}^v \prod_{j \neq i} (\nu_j^{(1)})^{-1/2}}{\sum_{i=1}^v \prod_{j \neq i} (\nu_j^{(2)})^{-1/2}} \quad (5.45)$$

### 5.5.4 Correction du point zéro

Si nous nous plaçons à l'énergie de point zéro, la surface de l'ellipsoïde tronqué devient :

$$S(\nu_1, \dots, \nu_v, 0) = 2v \quad (5.46)$$

La différence est donc grande avec la surface obtenue sans correction du 0. L'effet de la prise en compte de la correction du point zéro peut donc être grand à basse énergie.

Nous pouvons proposer comme correction du zéro, de supprimer l'énergie  $\frac{1}{2} \sum_1^v h\nu_i$  qui intervient improprement dans les coefficients  $a_i$ , car cela correspond à la redistribution de l'énergie de point zéro dans tous les degrés de liberté du système, et de rajouter à la surface les  $2v$  de la surface à énergie nulle.

Nous trouvons donc :

$$R_{1/2} = \frac{(E - E_1^0)^{\frac{v}{2}-1} \sum_{i=1}^v \prod_{j \neq i} (\nu_j^{(1)})^{-1/2} + 2v}{(E - E_2^0)^{\frac{v}{2}-1} \sum_{i=1}^v \prod_{j \neq i} (\nu_j^{(2)})^{-1/2} + 2v} \quad (5.47)$$

## 5.6 Devenir d'un complexe métastable

Nous allons maintenant faire un bilan de ce que nous avons pu voir dans les chapitres 3, 4 et 5, pour conclure sur la question posée dans le paragraphe 4.3.3.

### 5.6.1 Bilan sur le transfert d'énergie

#### Approche impulsienne

Nous avons pu voir dans la section 4.2 que le transfert d'énergie cinétique impulsien vers des niveaux d'excitation interne d'un agrégat n'est pas total. Nous avons pu voir que la masse de la cible peut beaucoup influencer dans le transfert de l'énergie [89,97], en particulier, à l'endroit de l'agrégat où cette énergie va être déposée. C'est une grandeur que nous devons prendre en compte pour l'étude des seuils de fragmentation.

Nous avons vu au paragraphe 4.2.2 que l'énergie se répartit alors en énergie de vibration, de rotation et en énergie de translation de la cible. Deux cas de figure sont alors envisageables [98]. Dans le premier cas, l'énergie cinétique transférée localement à l'agrégat conduit directement à une fragmentation : nous fournissons directement l'énergie à la coordonnée de dissociation (mécanisme appelé IM1). Dans le deuxième cas, l'énergie se répartit dans la structure, et si l'énergie transférée en énergie interne est plus grande que l'énergie de liaison d'un élément de l'agrégat, nous avons formé un agrégat métastable (mécanisme appelé IM2).

## Approche résonnante

Le sous-chapitre 4.3 nous a montré que pour un transfert d'énergie résonnant, l'intégralité de l'énergie de collision, et même plus, pouvait être transférée pour former un complexe intermédiaire.

### 5.6.2 Fragmentation d'un agrégat

Nous allons maintenant détailler les différents types de fragmentation que nous pouvons attendre. Il s'agit là de situations extrêmes, et bien souvent, l'interprétation des résultats expérimentaux passe par la combinaison des différentes approches [99, 100].

#### Fragmentation directe

La fragmentation directe est issue du processus IM1 [98]. Elle implique que le fragment qui s'éloigne de l'agrégat dispose d'une énergie, dans la coordonnée de dissociation, supérieure à son énergie de liaison avec le reste de la structure. L'énergie déposée dans l'agrégat fragment est alors au moins égale à la différence entre l'énergie de liaison directe, ou diabatique et l'énergie de liaison incrémentale, ou adiabatique.

#### Évaporation

Considérons maintenant un agrégat qui possède en énergie interne, une énergie supérieure à l'énergie de liaison d'un de ses éléments.

Si maintenant à un instant donné, l'un des éléments de la structure possède plus d'énergie cinétique que d'énergie potentielle, et que sa vitesse lui permet d'échapper à l'interaction des autres éléments, il peut y avoir fragmentation de l'ensemble. L'énergie qui était alors localisée sur l'élément reste sous forme cinétique. Ceci correspond à un « refroidissement » du reste de la structure. La vitesse de dissociation d'un ensemble d'agrégats est donnée par l'équation générale 5.19 (Théorie RRKM), sous forme détaillée 5.30, ou sous forme simplifiée 5.31. Nous pouvons noter sur toutes les formes détaillées de la vitesse que nous pouvons obtenir, que celle-ci évolue en  $\left(\frac{E-E^\ddagger}{E}\right)^x$  où  $x$  est assez grand. Si  $E^\ddagger = E_{liaison} + E_{cin}$ , nous pouvons noter que la vitesse est d'autant plus faible que  $E_{cin}$  est grand. L'exposant  $x$  étant assez grand, cet effet est très fort. Ainsi, une réaction d'évaporation se produit avec une énergie de dissociation qui est nulle. Ceci est dû au fait que le chemin de dissociation privilégie une coordonnée par rapport aux autres (son énergie est supérieure à l'énergie moyenne distribuée sur chaque degré de liberté). Un refroidissement par évaporation conduit donc à une perte d'énergie minimale pour la structure : l'énergie de liaison adiabatique de l'élément perdu.

Si la structure chaude provient d'un échauffement par collision suivie par la formation d'un agrégat métastable cible-projectile faiblement lié<sup>4</sup>, l'énergie déposée dans la structure est donc exactement l'énergie de collision.

### L'échange de ligand

Si maintenant la structure chaude provient d'un échauffement par collision suivie par la formation d'un agrégat métastable cible-projectile lié par une énergie du même ordre de grandeur que les éléments de l'agrégat, un fragment de l'agrégat initial peut s'évaporer et refroidir la structure, pour laisser le nouvel agrégat stable, dans certaines conditions d'énergie de collision. Nous avons alors procédé à un échange de ligand.

---

<sup>4</sup>Par rapport aux énergies de liaison des éléments de la structure.





## **PARTIE III**

### **Procédure**



# CHAPITRE 6

## Protocole de manipulation

Nous avons pu voir, dans une première partie, quelle était la complexité du dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures présentés dans cette thèse. Nous avons exploré ensuite une partie de la physique nécessaire à la compréhension des phénomènes que nous observons.

Nous allons maintenant voir, dans ce chapitre, comment l'on concilie, en pratique, la mécanique et l'électronique du dispositif expérimental, avec les exigences de la physique.

### 6.1 Paramètres expérimentaux

Regardons maintenant quelles sont les paramètres ajustables qui influent sur la formation des agrégats.

#### 6.1.1 Les grandeurs fixes

Tout au long des différentes manipulations, certaines grandeurs sont restées inchangées, soit parce que leur modification n'était pas prévue à l'origine dans la conception du dispositif expérimental, et serait donc trop complexe à réaliser, soit parce qu'elles influent peu sur la synthèse des agrégats et ont été optimisées lors de la mise en marche du dispositif expérimental.

Ainsi, sont maintenues fixes :

- La longueur d'onde du laser d'ablation (532 nm, voir paragraphe 2.1.2)
- La position de la lentille de focalisation par rapport au barreau métallique (focale de 50 cm, donc peu d'influence sur une variation de quelques millimètres),
- La vitesse de rotation et de translation du barreau métallique,
- La composition du gaz porteur (Dispositif non conçu pour le faire varier),
- La forme de la buse,
- La distance entre la buse et les écorceurs (optimisée au début),

- La tension des galettes de microcanaux (varie seulement avec leur âge).

### 6.1.2 Les grandeurs rarement modifiées

Certaines grandeurs sont modifiées uniquement lors du changement de métal, ou lors de la modification mécanique du dispositif expérimental. Elles ne sont ensuite plus touchées.

- Les tensions d'extraction et d'accélération des ions du dispositif de WILEY - MCLAREN (optimisées sur un agrégat pour une bonne résolution à basse énergie),
- La tension de la lentille de focalisation du tube de vol,
- Les tensions de ralentissement et d'accélération.
- La tension du réflectron (car dépend uniquement de l'énergie du faisceau),
- L'angle du réflectron (car nos galettes de microcanaux sont grandes).

### 6.1.3 Les grandeurs modifiés pour chaque agrégat

Certains paramètres doivent être modifiés lorsqu'on désire changer la taille de l'agrégat à étudier. Ils ne sont alors plus modifiés tant que l'agrégat en question est étudié.

- Le temps  $\tau$  de la déclanche de la deuxième impulsion du dispositif de WILEY - MCLAREN,
- Les tensions de déviation latérale placées après le dispositif de WILEY - MCLAREN (tensions d'autant plus grandes que la masse est importante),
- Le délais entre l'ouverture de la porte électrostatique et le déclenchement du dispositif de WILEY - MCLAREN,
- La largeur d'ouverture de la porte électrostatique,
- La longueur d'onde du laser de photofragmentation (les trois longueurs d'onde sont appliquées à chaque agrégat).

### 6.1.4 Les grandeurs optimisées à l'allumage du dispositif expérimental

Certaines grandeurs dépendent de paramètres non maîtrisables (température de la pièce, humidité de l'air...). Ainsi, il est parfois nécessaire de modifier quelques valeurs au démarrage du dispositif expérimental ou même parfois, en journée.

- Énergie des lasers (fluctue avec la température et l'usure des flash, et une faible variation de l'énergie du faisceau peut avoir des effets importants sur la tache laser),
- Le délai entre l'ouverture de la vanne piézo-électrique et l'ouverture de la pockels,
- Le temps d'ouverture de la vanne piézo-électrique,

- Le délai entre le tir laser et le déclenchement du dispositif de WILEY - MCLAREN (Les écorceurs se polluent par un dépôt d’huile de pompe à diffusion, ou, pour certains métaux par un dépôt amorphe. Les deux types de dépôts étant isolants sur leurs surfaces, cela a tendance à créer une accumulation de charges donc à ralentir et dévier des ions),

### 6.1.5 Les grandeurs modifiées à chaque manipulations

Enfin, il est nécessaire de modifier quelques paramètres d’une manipulation à l’autre.

- La tension continue de l’octopôle ou,
- La pression dans la chambre de collisions,
- La lentille de focalisation située après la chambre de collision,
- L’étalement du signal par l’amplificateur intégrateur,
- Le temps entre le déclenchement du dispositif de WILEY - MCLAREN et le début de l’acquisition.
- L’énergie du laser de photofragmentation par l’intermédiaire de densités optiques.

## 6.2 Protocole expérimental en collision

Une fois le dispositif expérimental réglé, suit un protocole expérimental qui a été amélioré continuellement pendant cette thèse. J’en donne la forme « finale ».

### 6.2.1 Détermination de l’énergie d’un agrégat

Nous allons maintenant évoquer le problème de la détermination de l’énergie, et de l’intérêt d’avoir une énergie bien définie.

#### La précision voulue

Nous pourrions nous fier à la lecture des tensions d’accélération et d’extraction des ions pour connaître cette énergie. Cette information n’est pas assez précise pour ce que nous voulons en faire. En effet, l’énergie du faisceau d’ions est fonction des potentiels appliqués sur les plaques du dispositif de WILEY - MCLAREN. Elle dépend aussi de la position des ions dans ce dispositif au moment des différents basculements de tension. De plus, ces potentiels possèdent des « rebonds » qui apportent une imprécision au calcul de l’énergie absolue des agrégats.

De plus, nous travaillons en ralentissant les ions, donc une imprécision de quelques eV (0,2 %) sur l’énergie des ions dans le laboratoire, avant ralentissement, introduit la même imprécision, mais, en énergie dans la chambre de collision

(100 % pour un faisceau à 10 eV). Ceci est trop important pour les manipulations que nous voulons faire. Il nous faut une précision de l'ordre de 0,1 eV pour l'énergie nominale du faisceau d'agrégats.

La détermination de l'énergie d'un agrégat se fait donc expérimentalement.

### Protocole de détermination de l'énergie

Pour déterminer l'énergie d'un agrégat, nous portons tous les potentiels du dispositif expérimental à une valeur fixe et indépendante de la tension dans l'octopôle, y compris l'accélérateur qui habituellement est porté à un potentiel inférieur de 25 V à celui de l'octopôle.

Nous faisons alors varier la tension dans l'octopôle ( $V_{OCTO}$ ) par petit pas (2 V), et nous mesurons le temps d'arrivée des agrégats sur le détecteur d'ions. La variation du temps entre deux mesures vient du fait que les ions ont résidé plus ou moins longtemps dans la chambre de collisions, puisqu'avant et après celle-ci leurs énergies et donc leurs vitesses sont identiques. Ainsi, le temps passé d'arrivée peut s'ajuster par une fonction simple :

$$t(V_{OCTO}) = t_0 + \frac{l}{\sqrt{\frac{2}{m}(E_{lab} - eV_{OCTO})}} \quad (6.1)$$

où  $t_0$  représente le temps passé dans tout le dispositif expérimental excepté la chambre de collisions,  $l$  est la longueur de la chambre de collisions, ce qui est mécaniquement connu,  $m$  est la masse de l'agrégat choisi et  $E_{lab}$  est l'énergie cherchée.

La figure 6.1 nous montre un exemple de détermination de l'énergie réalisé sur l'agrégat  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8^+$ . Ici l'ajustement de l'énergie donne  $E=475,45 \pm 0,01$  eV. En ralentissant à une énergie de collision de 15 eV, par exemple, dans le laboratoire, nous aurons donc la même précision.

La précision indiquée est très grande. Il s'agit de la précision de l'ajustement réalisé sur le centre du paquet d'agrégats (les aires du pic à droite et à gauche du temps pointé sont identiques). C'est donc la précision sur l'énergie moyenne du paquet d'ion. La dispersion en énergie des agrégats n'est donc pas considéré dans cette détermination de l'énergie (la précision de l'ajustement s'apparente donc à une exactitude). En effet, l'étalement d'énergie dans un paquet d'ions est beaucoup plus grand (écart type estimé à 1 eV, voir tableau 2.2), et s'apparente à une incertitude dans la connaissance d'un agrégat particulier. Ainsi, nous possédons une valeur de l'énergie des agrégats qui est exacte, mais avec une incertitude importante (1 eV).

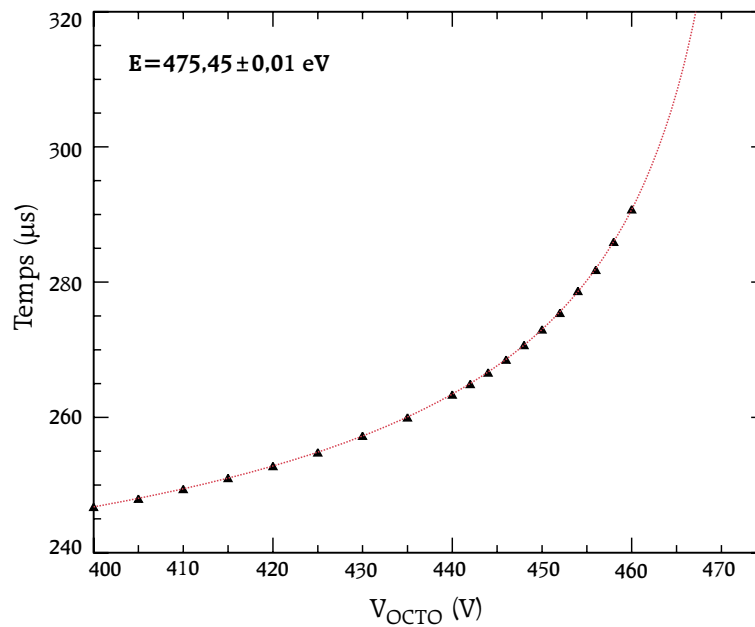


FIGURE 6.1: Détermination de l'énergie par ajustement du temps passé dans la cellule de collisions

### Valeurs trouvées

Le tableau 6.1 présente les énergies déterminées expérimentalement par le dispositif expérimental pour la série du Fer.

Agrégat	Temps $\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	$V_{min}$ (V)*	Énergie (eV)
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$	2,3	7	475,5
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	2,5	7	474,1
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	2,8	7	475,2
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^+$	3,0	7	474,6
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^+$	3,2	7	474,6
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^+$	3,4	7	474,8
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7^+$	3,6	7	475,2
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8^+$	3,7	7	475,4
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9^+$	3,8	7	474,0
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$	3,9	7	473,8

TABLEAU 6.1: Énergie déterminée expérimentalement dans le cas des agrégats du type  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . \* Il s'agit de la valeur affichée de  $V_{min}$ . La valeur réelle dépend de l'électronique. Ici, elle est en réalité supérieure.



## Énergie de collision

La définition de l'énergie de collision a été donnée au paragraphe 3.2.5. Comme nous l'avions annoncé alors, nous négligerons la contribution de l'énergie cinétique du gaz cible (équation 3.15) pour le calcul de l'énergie de collision. Nous calculerons donc l'énergie de collision par une simple règle de trois, à l'aide de l'équation 3.16.

L'effet de l'énergie cinétique du gaz se traduira par un étalement vers les basses énergies des seuils pour les processus que nous étudierons. En fait, les évolutions en section efficace seront lissées. Ainsi, la montée des courbes de section efficaces ne sera réellement perturbée qu'au seuil. La détermination expérimentale de l'énergie de seuil devra donc se faire, autant que possible, sur les points de la montée, au delà de la zone de perturbation.

Ainsi, dans les domaines d'énergie que nous étudierons, l'incertitude sur les énergies de seuil sera liée à l'absence de point expérimentaux fiables à l'approche du seuil ( $\approx 0,1$  eV), et non à la répartition de vitesse du gaz cible ( $\approx 0,3$  eV).

### 6.2.2 Détermination de la section efficace

Nous noterons les sections efficaces pour les processus élastique, perte de ligand, deux ligands façon directe ou séquentielle comme décrit par la figure 6.2.

#### Fonctions d'ajustement

Reprenons tout d'abord les grandeurs qui nous intéressent. L'équation 3.30 nous donne l'évolution d'une décroissance de signal parent. Nous la simplifierons en la notant, dans les notations du paragraphe 3.3.4, et avec l'indice  $P$  pour parent :

$$I_P = I_P^0 \exp(-\sigma\rho L) \quad (6.2)$$

Si nous reprenons le raisonnement du paragraphe 3.3.4 pour l'apparition d'un signal de fragment, dans l'hypothèse monocollisionnelle, nous pouvons écrire qu'entre  $z$  et  $z + dz$  il apparaît comme fragment  $Fi$  :

$$dI_{F1}(z, z + dz) = I_P(z)\sigma_{-i}dz \quad (6.3)$$

ou  $\sigma_{-i}$  est la section efficace d'apparition du fragment  $M(H_2O)_{n-i}^+$ . En l'intégrant, cette expression conduit à :

$$I_{F1} = I_P^0 \frac{\sigma_{-i}}{\sigma} (1 - \exp(-\sigma\rho L)) \quad (6.4)$$

Il s'ensuit qu'en étudiant l'évolution de la fragmentation d'un agrégat parent en fonction de la pression, nous pouvons déterminer, par ajustement par la fonction 6.2, la section efficace de fragmentation  $\sigma$ . Connaissant cette section efficace, il est possible de retrouver la section efficace d'apparition des fragments  $i$  ( $\sigma_{-i}$ , voir figure 6.2) en ajustant le signal d'apparition par la fonction 6.4.

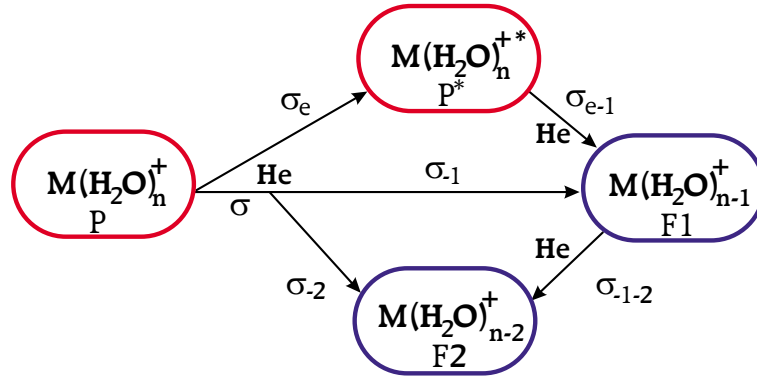


FIGURE 6.2: Nomenclature des sections efficaces pour les différents processus.

Notons que l'hypothèse fondamentale effectuée pour aboutir à ces fonctions est que les parents n'interagissent qu'une fois avec le gaz cible et que les fragments n'interagissent plus après leur formation. Ainsi, l'ajustement devra se faire sur la partie linéaire de la courbe de section efficace, afin d'être sûr du fait que nous travaillons en régime monocollisionnel. L'utilisation d'une fonction d'ajustement exponentielle pour la partie linéaire sera expliquée par la suite.

### Protocole de détermination des sections efficaces

Comme nous l'avons vu précédemment, nous travaillons à une tension de ralentissement donnée, et nous faisons varier la pression dans la chambre de collisions à l'aide de la vanne pilotée. Le coefficient d'étalonnage en pression de la jauge (voir paragraphe 1.3.2) nous permet d'accéder à la valeur absolue de la pression. La détermination d'une section efficace passe par la mesure d'intensité de signal parent et fragment pour 15 pressions. A ces valeurs doivent être ajoutées des mesures de contrôle de la stabilité du faisceau d'ion réalisées à pression nulle dans la chambre de collisions. Au total 19 acquisitions permettent d'obtenir une section efficace. Les spectres sont accumulés les uns après les autres le plus rapidement possible afin de se prémunir d'éventuelles fluctuations lentes de certains grandeurs.

Les valeurs des pressions de gaz cible sont choisies en fonction du système étudié. Lorsque des faibles sections efficaces sont attendues, une gamme de pressions élevées est sélectionnée, et en revanche lorsque nous travaillons avec un agrégat

présentant de fortes sections efficaces, nous travaillons à des pressions plus faibles. Nous pouvons observer l'effet du choix d'une mauvaise gamme de pression pour la détermination d'une section efficace sur le bilan représenté en figure 6.6.

Numéro	Très basse	Basse	Normale	Haute
1	0	0	0	0
2	5	6	6	12
3	8	12	16	32
4	11	18	27	54
5	16	24	55	110
6	25	50	100	200
7	0	0	0	0
8	6	8	10	20
9	9	14	20	40
10	12	20	35	70
11	18	27	65	130
12	35	80	150	300
13	0	0	0	0
14	7	10	12	24
15	10	16	24	48
16	14	22	45	90
17	20	35	80	160
18	50	100	190	380
19	0	0	0	0

TABLEAU 6.2: Pressions de collision utilisées lors d'une série de manipulation (en nbar). Les pressions sont données en nbar. Il s'agit de pressions affichées, et non de pressions vraies. Utiliser le tableau 1.1 pour obtenir les pressions vraies.

L'ordre des pressions n'est pas monotone afin de se préserver de la perte de points importants pour la détermination d'une section efficace ainsi que pour distinguer la chute d'un signal dû aux collisions d'une chute du signal ionique.

Les pressions enregistrées dans les fichiers sont les pressions expérimentales moyennées durant l'acquisition. L'incertitude en pression est aussi accessible.

La figure 6.3 présente un spectre typique d'acquisition.

### Détermination des sections efficaces

Les équations 6.2 et 6.4 font appel au nombre d'ions. En supposant que la réponse de nos galettes de microcanaux et de notre chaîne d'amplification (en particulier pour le retour à la ligne de base des amplificateurs, voir paragraphe 2.4.2) est linéaire, nous pouvons assimiler le nombre d'ions résultant d'une acquisition

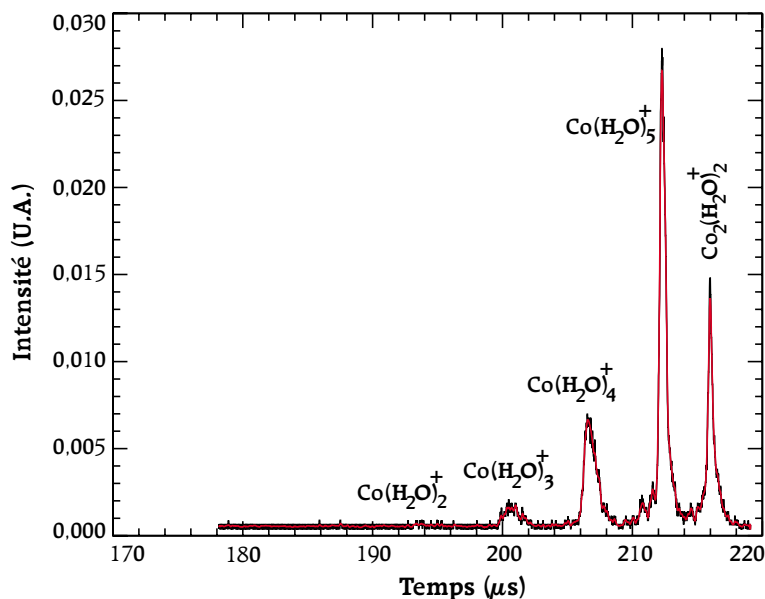


FIGURE 6.3: Spectre de collision de  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5^+$  sur de l'hélium à une énergie dans le centre de masse de 2,15 eV, pour une pression en Hélium de 210 nbar. L'apparition des ions  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  résulte d'un processus bicollisionnel.

à l'intensité du signal obtenu. Ainsi, pour retrouver le nombre d'ions parents et fragments, nous intégrons les pics correspondant. Une difficulté survient alors : notre source à évaporation laser est instable (voir paragraphe 2.1.6), et les variations d'intensité du parent est de l'ordre de grandeur des fluctuations naturelles du faisceau (15 %). Nous renormalisons donc les intensités par rapport au signal d'ion total afin de ne voir apparaître que les fluctuations de l'intensité des ions issus du processus étudié. Nous vérifions cependant qu'il n'existe pas de dépendance évidente entre l'intensité totale du signal ionique et la pression, afin de vérifier que nous n'oublions pas un processus lors de la renormalisation. L'étude en pression croisée nous aide beaucoup en cela.

L'intensité relative des différents pics est alors portée en fonction de la pression expérimentale, comme le montre la figure 6.4.

L'ajustement des points par les fonctions 6.2 ou 6.4 se fait alors sur le graphe, ou une partie du graphe.

### Précision des mesures

Nous avons de multiples origines possibles pour l'introduction d'incertitudes dans nos mesures. Les plus importantes sont :

- La mesure de la pression dans la chambre de collisions (voir paragraphe 1.3.2),
- La perte d'ions dans l'octopôle (voir paragraphe 2.3.3),

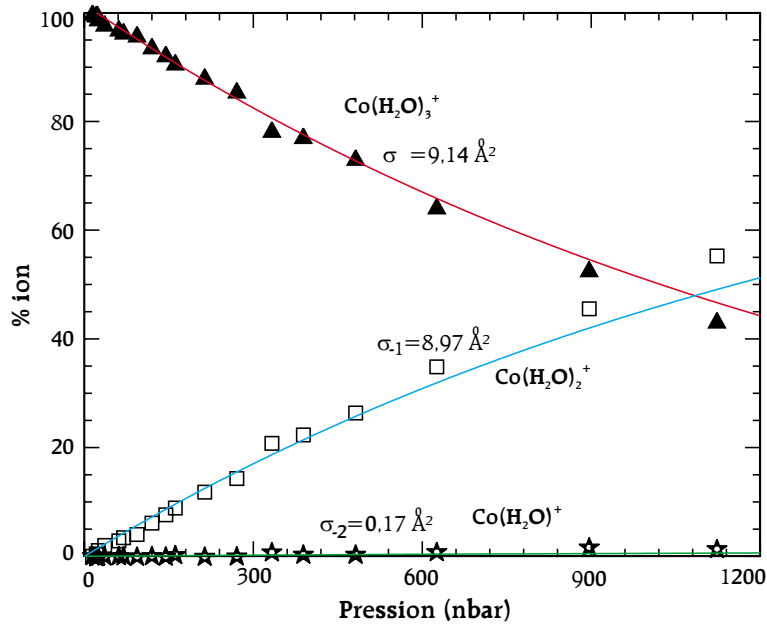


FIGURE 6.4: Bilan de fragmentation en fonction de la pression pour l'agrégat  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  en collision sur de l'hélium pour une énergie dans le centre de masse de 2,9 eV.

- La numérisation des faibles signaux (voir paragraphe 2.4.2).  
Nous estimerons les valeurs des sections efficaces absolues à 20 % près.

### Multicollision

Il existe plusieurs types de mécanismes envisageables pour une fragmentation qui fait intervenir plusieurs collisions en multicollision (voir figure 6.2) :

- Interaction simultanée avec deux particules de gaz cible (collision à trois corps),
- Interactions successives : 1/ Transfert d'énergie non réactif ( $\sigma_e$ ) 2/ Transfert d'énergie réactif (fragmentation en deux temps) ( $\sigma_{e-1}$ ),
- Interactions successives : 1/ Fragmentation du parent ( $\sigma_{-1}$ ) 2/ Fragmentation du fragment (apparition de fragments plus petits) ( $\sigma_{-1-2}$ ).

La figure 6.2 donne la nomenclature que nous allons utiliser pour la suite.

La probabilité du premier cas est très faible, et de plus, ce phénomène ne conduit pas forcément à quelque chose d'observable (le transfert d'énergie vers l'agrégat n'est pas forcément plus important).

La probabilité d'être dans l'une des deux dernières situations est plus importante. Le deuxième cas correspond à un échauffement de la structure par une collision non réactive. Ce mécanisme se traduit par un écart des points expérimentaux.

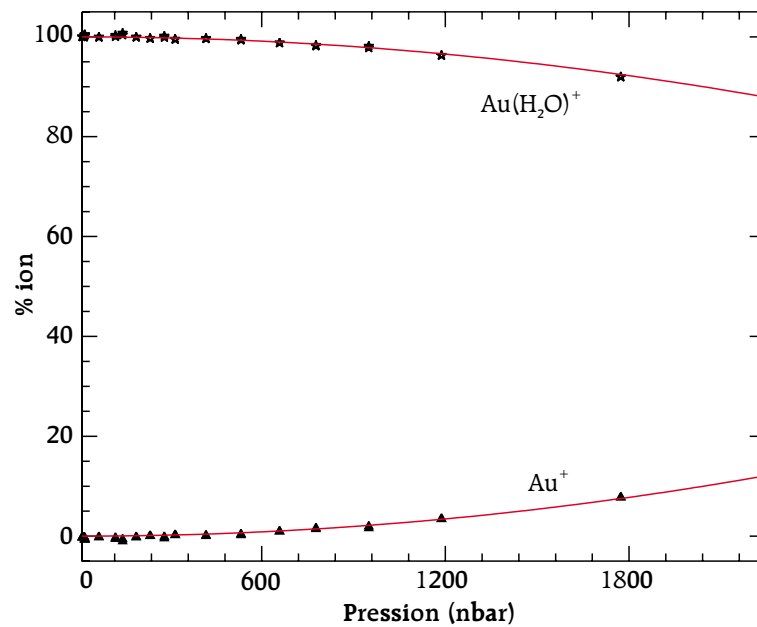


FIGURE 6.5: Fragmentation en fonction de la pression pour la système  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$  en collision sur He pour une énergie dans le centre de masse de 1,63 eV, en dessous du seuil. L'évolution quadratique est typique d'un phénomène bicollisionnel.

taux à la loi exponentielle, ajustée à basse pression, sur la population de parent (voir figure 6.4). Il y a plus de fragmentation qu'il devrait y en avoir lorsque la pression augmente. Ce phénomène est aussi observé lorsque nous nous plaçons au dessous d'un seuil de fragmentation (voir figure 6.5). Une fonction d'ajustement simplifiée est une évolution en fonction de la pression élevée au carré, car il faut deux collisions pour aboutir à une fragmentation. Le coefficient obtenu par l'ajustement ne permet pas de conclusion sur la physique du phénomène car il comporte le produit de la section efficace d'échauffement par la section efficace de fragmentation du système échauffé, etc... Cet effet s'observe à basse énergie car la section efficace de LANGEVIN est forte à ces énergies (voir 3.4.2).

Le mécanisme de double fragmentations successives s'observe sur les gros agrégats quelque soit l'énergie. Il se traduit expérimentalement d'une part par un ajustement de la décroissance du parent qui est parfait, et qui correspond à une adéquation parfaite entre le phénomène de transfert d'énergie et celui de fragmentation (figure 6.6). D'autre part, le rapport de population des fragments varie à haute pression alors que d'après l'équation 6.4, il doit rester constant.

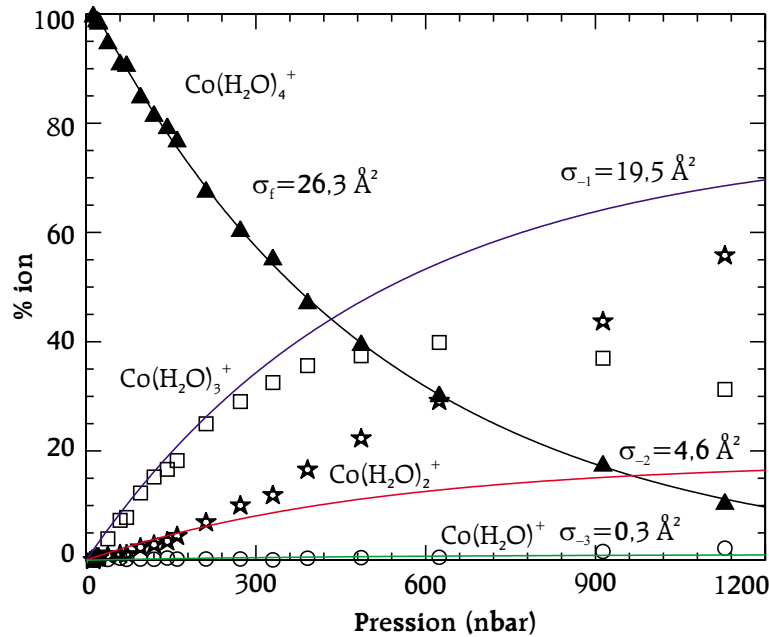


FIGURE 6.6: Fragmentation en fonction de la pression pour le système  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  en collision sur He pour une énergie dans le centre de masse de 2,15 eV. Le décrochement à haute pression entre points expérimentaux et courbes calculées pour les fragments, est l'indication d'une deuxième collision entre ces fragments et le gaz cible.

## 6.3 Protocole expérimental en photofragmentation

Le principe des mesures de photofragmentation est similaire au protocole utilisé en collision. Le gaz de collision est simplement remplacé par des photons. On étudie donc la disparition des parents et l'apparition des fragments en fonction de la fluence du laser. Évidemment, cela demande à ce que des précautions soient prises. De même qu'il faut connaître avec exactitude le nombre d'atomes ou molécules d'un gaz tampon lors d'une étude en collision, il faut connaître exactement la densité volumique de photons dans un tir laser.

### 6.3.1 Détermination de la densité volumique de photons

Nous accédons facilement au nombre de photons dans un tir laser à l'aide d'un calorimètre et en connaissant la fréquence  $\nu$  du laser :

$$N_{h\nu} = \frac{W_l}{h\nu} \quad (6.5)$$

où  $W_l$  est l'énergie d'un tir laser. Il nous reste donc à déterminer le volume de la bouffée de photons. Nous pouvons imposer la section en faisant passer le faisceau au travers d'un diaphragme ( $S = 6 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ). La longueur est approximativement connue à partir de la longueur temporelle de l'impulsion (environ  $L = 3,3 \text{ m}$ ). La densité volumique de photons est donc :

$$\rho_{h\nu} = \frac{W_l}{h\nu SL} \quad (6.6)$$

### 6.3.2 Détermination de la section efficace

Lorsque la bouffée de photons se déplace de  $z$  à  $z + dz$  sur la figure 6.7, au travers d'un ensemble d'ions A, le nombre de photons absorbés est proportionnel à  $\rho_{h\nu}$ , au nombre d'ions A  $I_A(z)$ , à  $dz$ , et à la grandeur physique  $\sigma(A, \nu, \textcircled{C})$ . Notons que la notion de section efficace est plus simple ici que pour les collisions (voir paragraphe 3.3.4) : l'absorption étant quantifiée, le critère  $\textcircled{C}$  est l'absorption d'un photon. Pour la photofragmentation, l'équation 3.29 s'écrit donc :

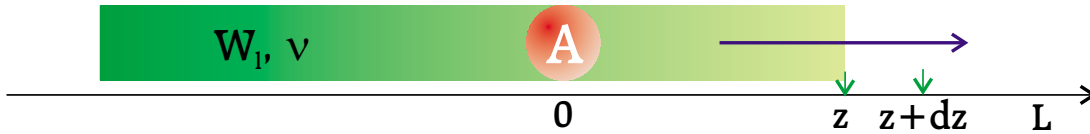


FIGURE 6.7: Zone d'interaction entre les photons laser d'une fluence  $W_l$  et de fréquence  $\nu$  avec bouffée d'ions A.

$$dI_A(z, z + dz) = -\sigma(A, \nu, \textcircled{C}) \times I_A(z) \times \rho_{h\nu} \times dz \quad (6.7)$$

En intégrant toute l'impulsion laser, et en utilisant l'égalité 6.6, l'équation 6.7 donne :

$$I_A(h\nu) = I_A(0) \exp\left(-\sigma(A, \nu, \textcircled{C}) \times \frac{W_l}{h\nu S}\right) \quad (6.8)$$

Notons que  $I_A(0)$  doit être l'intégralité des ions A de la bouffée. En effet, nous ne pouvons pas faire la différence entre un ion irradié qui n'a pas absorbé et un ion qui n'a pas été éclairé par le laser. Il faut donc que la surface  $S$  couvre l'intégralité de la bouffée d'ion. De plus, si  $S$  couvre une surface plus grande que la taille du paquet d'ions, de l'énergie est perdue. Nous préférons modifier le profil spatial du faisceau de telle sorte que celui-ci recouvre juste le diaphragme



de section  $S$ , adapté à la taille du paquet d'ions, afin de pouvoir monter la fluence au maximum.

$S$  étant ainsi choisi, nous remarquons que la seule inconnue est  $\sigma(A, \nu, \textcircled{C})$ . Nous pouvons l'obtenir en faisant varier  $W_l$  et par ajustement.

Nous appellerons désormais  $\sigma^\nu$  les sections efficaces de fragmentation par irradiation, et nous reprendrons les notations de la figure 6.2.

La section efficace d'apparition de fragment suit une loi similaire à la loi 6.4 :

$$I_{F1}(h\nu) = I_A(0) \frac{\sigma_{-i}^\nu}{\sigma^\nu} \left( 1 - \exp \left( -\sigma^\nu \times \frac{W_l}{h\nu S} \right) \right) \quad (6.9)$$

### 6.3.3 Procédure expérimentale

L'irradiation des agrégats se fait sans guide d'ion. Ainsi, nous nous attendons à des pertes ioniques pour les fragments. Or la section efficace se détermine avec l'intensité ionique sans irradiation (le  $I_A(0)$  des l'équations 6.8 et 6.9). Nous devons donc connaître cette valeur avec précision pour obtenir une section efficace correcte. Pour cela, le laser d'irradiation est cadencé à 5 Hz pour une ablation à 10 Hz, et les résultats de la détection sont envoyés sur deux canaux de numérisation, selon qu'il y a eu irradiation ou pas. Cela nous permet d'obtenir le signal ionique total avec précision, en considérant les fluctuations de faisceau.

En conséquence, les sections efficaces de fragmentation par irradiation laser seront obtenues avec une bonne précision. En revanche, les sections efficaces d'apparition de fragments seront toutes minorés par la perte de signal.

La figure 6.8 nous montre un exemple de détermination des sections efficaces de photofragmentation. En abscisse, nous retrouvons la fluence du laser, et en ordonnée est tracé le pourcentage de signal total, par rapport au signal ionique sans irradiation. Nous retrouvons que la somme des sections efficaces d'apparition de fragment est inférieure à la section efficace de fragmentation.

## 6.4 Fenêtre temporelle

Nous allons maintenant évoquer le problème de fenêtre temporelle qui peut survenir dans notre dispositif expérimental, et fausser la valeur des sections efficaces [20], aussi bien en collision qu'en photofragmentation.

### 6.4.1 Position du problème

Le problème de la fenêtre temporelle vient du fait que nous ne connaissons pas, a priori, le temps que peut prendre un agrégat pour se fragmenter. La question est de savoir si l'agrégat a eu le temps de fragmenter entre le moment où

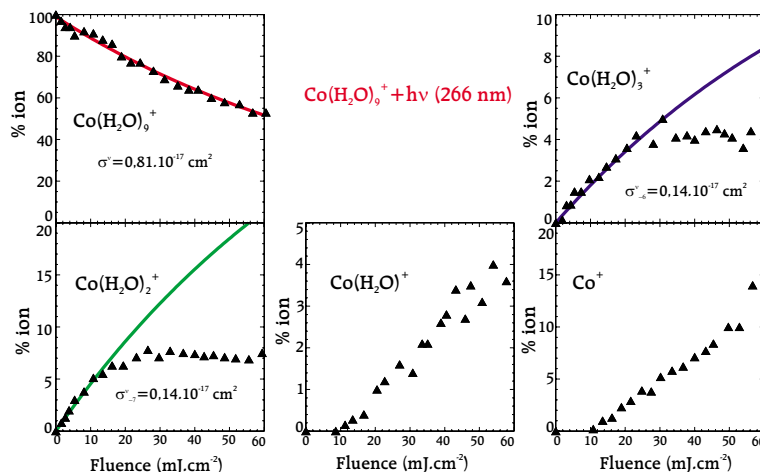


FIGURE 6.8: Fragmentation en fonction de la fluence pour la système  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_9^+$  par absorption d'un photon de fréquence 266 nm. Tous les fragments obtenus sont représentés. Nous notons l'apparition de l'absorption multi-photonique pour une fluence de  $12 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

a eu lieu le transfert d'énergie et le moment où a lieu la résolution en masse. Expérimentalement ce temps est de l'ordre de  $10 \mu\text{s}$ .

## 6.4.2 Réponse expérimentale

Les figures 6.6 et 6.9 nous présentent des situations où apparaît une fragmentation importante en multicollision, et la figure 6.8 nous présente une situation d'absorption multiphotonique. Sur la figure 6.9, la multicollision intervient à partir de 90 nbar, et sur la figure 6.6, à partir de 120 nbar. La différence s'explique par l'intensité relative de la section efficace de fragmentation. L'absorption multiphotonique apparaît pour une fluence de  $W_l = 12 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Dans les deux premiers cas, la décroissance du signal parent suit une loi exponentielle même dans le domaine de multicollisions. Nous l'avons interprété, dans le paragraphe 6.2.2 par le fait que seuls les fragments subissent une deuxième collision, car le parent a fragmenté avant que la deuxième collision n'ait eu le temps d'avoir lieu. Il en est de même pour la multiabsorption de photons. Cela signifie que le parent a le temps de fragmenter rapidement. Si nous formions des agrégats chauds métastables qui n'ont pas le temps de se fragmenter avant d'être résolus en masse, nous observerions une augmentation de la fragmentation du parent à partir du moment où apparaît la multifragmentation.

Nous en concluons que le temps de fragmentation de nos agrégats est plus faible que le temps de relaxation que le dispositif expérimental leur laisse pour évoluer. Nous n'avons donc pas de problème de fenêtre temporelle.

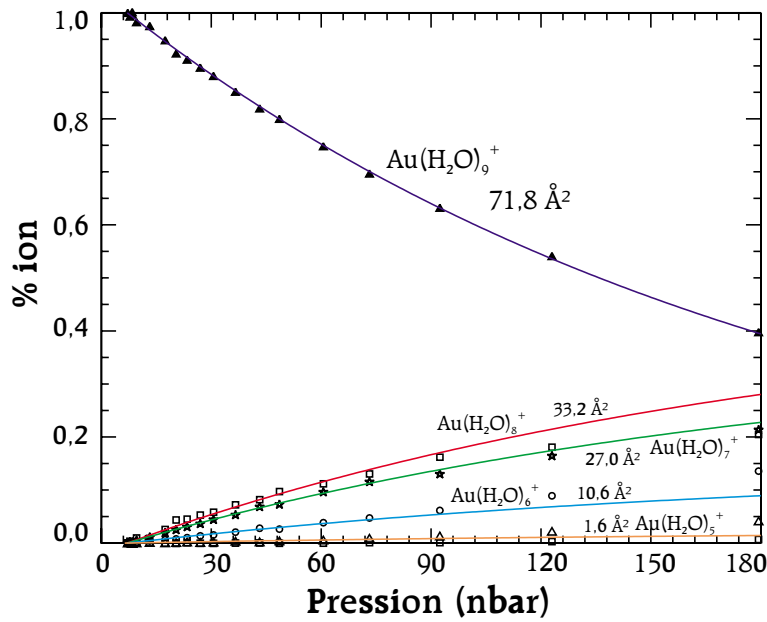


FIGURE 6.9: Fragmentation en fonction de la pression pour le système  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_9^+$  en collision sur He pour une énergie dans le centre de masse de 2,1 eV

## 6.5 Exploitation des données

Nous disposons de sections efficaces absolues pour un canal réactionnel donné, et une énergie de collision donnée.

Nous allons voir quelles informations nous pouvons tirer des ces données.

### 6.5.1 Détermination de seuil

L'évolution de la section efficace en fonction de l'énergie peut faire apparaître des seuils de réaction. La détermination des énergies des seuil se fait en utilisant des fonctions classiques que l'on peut retrouver dans la littérature [9, 35, 51, 101] :

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(E - E_{seuil})^n}{E} \quad (6.10)$$

$\sigma_0$ ,  $n$  et  $E_{seuil}$  sont des paramètres ajustables. La fonction 6.10 est la forme théorique [72, page 59-64] d'une évolution de section efficace à partir d'un seuil situé à  $E_{seuil}$ . Ces trois paramètres utilisés pour ajuster une courbe expérimentale ne sont pas très significatifs. En effet, nous ajustons le point de départ  $E_{seuil}$ , la pente  $\sigma_0$  et la courbure  $n$  de l'allure de points. Quelle que soient les résultats de l'expérience, nous sommes donc sûr d'ajuster la courbe qui en sera issu. La fonction 6.10 n'est pas caractéristique de la physique que nous observons. La signification de  $\sigma_0$  et  $n$  reste donc difficile à trouver. Notons par ailleurs, que

cette fonction ne tient pas compte de la dispersion de vitesse du gaz cible dans la chambre de collisions (voir paragraphe 6.2.1). Nous veillerons donc à ne pas réaliser des ajustements trop près des points expérimentaux du seuil.

L'énergie peut être interprétée différemment selon le mode de fragmentation :

- Evaporation :  $E_{seuil}$  est l'énergie de liaison adiabatique défalquée des énergies thermiques internes,
- Fragmentation impulsionnelle :  $E_{seuil}$  est proche de l'énergie de liaison « directe », ou « diabatique », supérieure à l'énergie de liaison adiabatique ou « incrémentale ».

Pour ce qui est du premier cas, à la température estimée de nos agrégats (environ 150 K), peu de degrés de liberté sont peuplés. Par ailleurs, vue la précision des seuils que nous obtenons, nous pouvons négliger d'éventuels effets thermiques.

Pour ce qui est du deuxième cas, les fragmentations impulsionnelles qui peuvent se produire ne devraient se faire qu'à partir de molécules d'eau faiblement liées, ou liés qu'une seule fois. Dans ces cas là, l'énergie de réorganisation du système n'est pas très grande et l'énergie de liaison directe est proche de l'énergie de liaison adiabatique.

### 6.5.2 Seuils secondaires

Nous pouvons voir apparaître des seuils sur la formation de fragment secondaires (perte de deux, trois... molécules d'eau). La précision de ces seuils est alors plus faible que pour les seuils primaires, à cause des effets de transfert d'énergie vers la coordonnée de dissociation de la première molécule d'eau [23]. Par ailleurs, le départ d'un dimère d'eau, par exemple, peut aussi être envisagé, ce qui nous fournit des seuils en dessous de la valeur attendue.



# CHAPITRE 7

## Simulations Numériques

L'interprétation des résultats expérimentaux nous a conduit à réaliser des calculs de dynamique moléculaire pour comprendre plus facilement les événements qui se produisent lors des collisions. Ces calculs ont été réalisés dans le groupe de chimie théorique du Laboratoire Francis Perrin (C.E. Saclay), sous la direction de Patrick DE PUJO. Cette étude est un complément d'expérience, c'est pour cette raison que nous la présentons avec les résultats.

Les calculs ont été orientés vers :

- la compréhension du mécanisme de transfert d'énergie en collision, dont nous avons vu différents aspects au chapitre 4,
- la description du mécanisme de fragmentation dont nous avons vu des mécanismes possibles en chapitre 4, 5,
- le refroidissement collisionnel d'un agrégat chaud [102], évoqué au chapitre 3.

Le dimère de l'eau a été étudié, ainsi que les trois isomères les plus stables de l'agrégat  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . Les résultats concernant le dimère de l'eau sont présentés dans ce chapitre alors que ceux obtenus sur les agrégats de sodium font l'objet du chapitre 8.

### 7.1 Le calcul de dynamique moléculaire

Le progiciel de dynamique moléculaire que nous avons utilisé nous a été réalisé dans le laboratoire de chimie théorique par Marie-Pierre GAIGEOT [103, 104], dans le cadre de sa thèse. Nous allons rapidement décrire le moteur de la dynamique ainsi que les potentiels utilisés, afin de mettre en évidence les approximations du calculs.

### 7.1.1 Le moteur du progiciel

#### Présentation

Le programme utilisé est un programme axé sur les agrégats, c'est-à-dire qu'il est optimisé pour des structures possédant des énergies de liaison faibles. En contrepartie, il traite les molécules comme rigides, où les modes durs sont figés. Ainsi, toutes les simulations ont été réalisées avec des molécules d'eau rigides.

Le système ainsi constitué de molécules et d'atomes voit son évolution régie par le théorème du centre de masse et par le théorème du moment cinétique. Nous allons voir comment sont intégrés ces deux relations fondamentales.

#### Le Théorème du centre de masse

Le théorème du centre de masse s'applique pour chaque molécule ou atome. Les équations sont intégrées dans le référentiel  $\mathfrak{R}$  du laboratoire. Il régit la translation.

Le théorème du centre de masse peut donc s'écrire :

$$m\overline{a_{G/\mathfrak{R}}} = \sum \overline{F^{ext}} \quad (7.1)$$

où  $m$  est la masse de la molécule ou de l'atome considéré,  $\overline{a_{G/\mathfrak{R}}}$  est l'accélération du centre de masse de l'espèce considérée et  $\overline{F^{ext}}$  est une force intermoléculaire ou interatomique.

Les coordonnées utilisées pour l'intégration sont les coordonnées cartésiennes.

L'algorithme de VERLET est utilisé pour intégrer cette équation. Il s'agit d'un algorithme du deuxième ordre qui est connu pour sa fiabilité [105].

#### Le Théorème du moment cinétique

Le théorème du moment cinétique concerne les solides. Il s'applique donc aux seules molécules. Il donne la variation de direction des molécules étudiées. La direction est donnée par l'évolution de la rotation des molécules, donc par le moment cinétique pris sur le centre de gravité :  $\overline{\sigma_{G/\mathfrak{R}}}$ . Cette relation fondamentale est intégrée dans le référentiel  $\mathfrak{R}$  du laboratoire.

La relation fondamentale de la rotation s'écrit alors :

$$[J] \left( \frac{d\overline{\sigma_{G/\mathfrak{R}}}}{dt} \right)_{/\mathfrak{R}} = \sum \overline{\mathcal{M}_G^{ext}} \quad (7.2)$$

où  $[J]$  est le tenseur d'inertie de la molécule indéformable et  $\overline{\mathcal{M}_G^{ext}}$  est un moment de force extérieure à la molécule par rapport au centre d'inertie de la molécule.

Des considérations techniques basées entre autre sur l'élimination de points singuliers dans l'intégration des constantes du mouvement a conduit à choisir un système de quaternions comme coordonnées du système [104] et l'algorithme d'intégration choisis est celui de FINCHAM [106].

### 7.1.2 Les potentiels utilisés

Le choix du potentiel se justifie d'une part par la prédiction réaliste de la structure initiale des agrégats, et d'autre part par l'adaptation au calcul que nous venons de mener. La taille du projectile (l'hélium) (voir remarque bas de page 78) implique que les détails de la surface de potentiel doivent être correctement décrits. Il faut que les variations de la surface de potentiel soient présentes sur l'échelle de taille de l'hélium : il nous font donc un potentiel précis et il est donc, ici, impossible d'utiliser un potentiel de type LENNARD-JONES classique [28].

Les potentiels utilisés sont des potentiels analytiques « maison » du laboratoire. Ce potentiel a été proposé, dans un premier temps par CLAVERIE *et col.* [107, 108], puis revu par BRENNER *et col.* [109, 110], et plus récemment par DEREPAIS *et col.* [111]. D'autres potentiels de ce type existent dans la littérature [25].

Ces potentiels comportent diverses composantes qui sont détaillées ci-dessous.

#### Potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique correspond aux interactions entre distributions de charge non déformées par l'interaction elle-même. A longue distance, il correspond au potentiel créé par la charge de l'ion le cas échéant et les moments dipolaires des molécules d'eau. Afin de décrire plus proprement les interactions à courte portée, des termes dipolaire et quadripolaires ont été ajoutés sur les atomes et sur chaque liaison des molécules. Il s'agit donc d'un potentiel attractif ou répulsif. Ils correspondent, par exemple, aux termes décrit par la formule B.2 (annexe B.4.1).

Le potentiel électrostatique est un terme à deux corps. Ses paramètres peuvent donc être optimisés avant le calcul sur les ions et les molécules isolées. En pratique, il est déterminé par ajustement par rapport à un potentiel calculé *ab initio*.

#### La polarisation

La polarisation correspond à la modification du nuage électronique de l'atome ou de la molécule considérée par la présence de charges ou de moments électriques. C'est un terme toujours attractif. Nous la considérons ici au premier ordre. C'est donc la polarisabilité dipolaire qui est calculée. La formule B.3(annexe B.4.1) donne un potentiel de ce type. Dans le calcul, l'autocohérence sur le champ induit n'est pas considéré [111]. Nous verrons par la suite que ceci est limitant dans le choix de l'agrégat à étudier, mais pas pour nos calculs.



La polarisation est un terme à  $n$  corps, obtenu en pratique par le calcul du champ électrique total sur chaque atome, et la somme de toutes les interactions ainsi obtenues. La valeur de la polarisabilité de chaque atome est la valeur expérimentale.

### La dispersion

Le potentiel de dispersion est un potentiel à courte portée qui modélise le fait que le mouvement des électrons peut être ressenti sous forme de dipole instantané moyenné. Il s'agit d'un terme toujours attractif. La formule B.4 (annexe B.4.1) correspond à un terme de dispersion. Dans le cadre du potentiel modèle, sa forme est plus complexe et s'écrit :

$$U(R) = \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (7.3)$$

où  $C_6$ ,  $C_8$  et  $C_{10}$  sont des paramètres ajustés. Leurs valeurs diffèrent dans trois domaines de distance : longue distance, moyenne distance et très courte distance.

La dispersion est un terme à 2 corps. Les coefficients sont obtenus par ajustement du potentiel calculé au niveau *ab initio*, après avoir ajouté le potentiel électrostatique et la polarisation.

### La répulsion

Le potentiel de répulsion correspond à la répulsion des nuages électroniques par interaction d'orbitales remplies. Il s'agit d'un effet purement quantique. Ce terme est, bien sûr, toujours répulsif et de très courte portée. Il prend la forme d'une exponentielle dans le potentiel modèle utilisé :

$$U(R) = U_0 \exp\left(-\frac{C}{R}\right) \quad (7.4)$$

Ce terme est ajusté sur le potentiel calculé au niveau *ab initio* en même temps que les paramètres du potentiel de dispersion.

## 7.1.3 Les limites du calcul

Ce modèle simple a des limites. Nous allons en expliciter les plus importantes en précisant leurs conséquences :

### Auto-cohérence sur la polarisation

La structure filamentaire  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})$  est stable dans un calcul *ab initio*, ainsi que dans un calcul électrostatique avec autocohérence sur le champ, mais n'est pas stable avec les potentiels utilisés ici [111].

Ceci nous a conduit à travailler sur l'agrégat  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  qui admet un isomère filamentaire stable par un calcul avec les potentiels utilisés. Il faudra garder en mémoire que la barrière d'activation, même pour  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  est sûrement sous estimée dans nos calculs de dynamique moléculaire. En ajoutant l'autocohérence, elle serait sûrement plus forte.

Les résultats obtenus avec  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  seront extrapolés à  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , comme nous le verrons pas la suite.

### Le transfert de charge

Le transfert de charge entre l'or et les molécules d'eau est susceptible d'être important [112]. Ceci a pour conséquence une légère modification de la structure des premières molécules d'eau ainsi qu'une modification de l'énergie de liaison des molécules d'eau de la deuxième sphère de solvation [19, 112].

Les résultats expérimentaux que nous avons à notre disposition montrent une certaine similitude entre or, cobalt et fer. Nous négligerons donc les termes de transfert de charge.

L'aspect transfert de charge est en cours de développement [6].

### La vibration des molécules d'eau

Les énergies introduites par collision sont supérieures aux énergies de vibration interne des molécules d'eau (voir annexe B.1). Mais le peuplement de ces niveaux reste faible, vu leurs énergies. De plus, la prise en compte des vibrations des hydrogènes sans quantification, par l'utilisation de la mécanique classique peut introduire des erreurs trop importantes. Nous ne pouvons donc pas considérer simplement les vibrations internes de la molécule d'eau dans le calcul.

## 7.1.4 Système étudié

### Agrégat étudié

Les calculs que nous avons réalisés ont été menés, dans un premier temps sur des agrégats  $(\text{H}_2\text{O})_2$  afin de tester le programme et les procédures de traitement. Ensuite, nous avons voulu effectuer des calculs sur les agrégats du type  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . Dans cette partie de description des méthodes expérimentales, nous ne décrivons que les résultats sur le dimère de l'eau et sur les moyens employés pour y parvenir. Les géométries et les énergies de  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  seront décrites dans le chapitre 8 (figure 8.1 et tableau 8.1).

### Optimisation des géométries

La procédure d'optimisation a été développée par BERTOLUS *et col.* [113]. Elle peut être résumée en trois étapes :

- Une exploration globale de la surface de potentiel est faite par croissante MONTÉ-CARLO,
- Les isomères obtenus sont classés,
- Chaque isomère est optimisé par une méthode de minimisation locale de l'énergie, et l'existence de chacun de ces isomères est vérifiée par un calcul au niveau *ab initio*.

### Structure

La structure du dimère de l'eau obtenue en utilisant les potentiels modèle utilisés pour la dynamique moléculaire est présentée sur la figure 7.1. Le dimère de l'eau présente trois coordonnées caractéristiques  $\beta = 106,2^\circ$ ,  $\phi = 6,7^\circ$  et  $d_{dim} = 2,90 \text{ \AA}$ . La valeur de  $\beta$  sera utilisée par la suite au sous-chapitre 8.3, pour comparaison.

L'énergie de liaison obtenue par le calcul est de 0,21 eV. La valeur expérimentale que l'on trouve dans la littérature est 0,23 eV [26, 27]. L'approximation des potentiels modèle est donc correcte. L'utilisation de l'autocohérence sur la polarisation ne corrige que de 0,01 eV cette énergie (0,22 eV), les angles ne bougeant pas de plus de  $0,04^\circ$  et les distances de 0,02 Å.

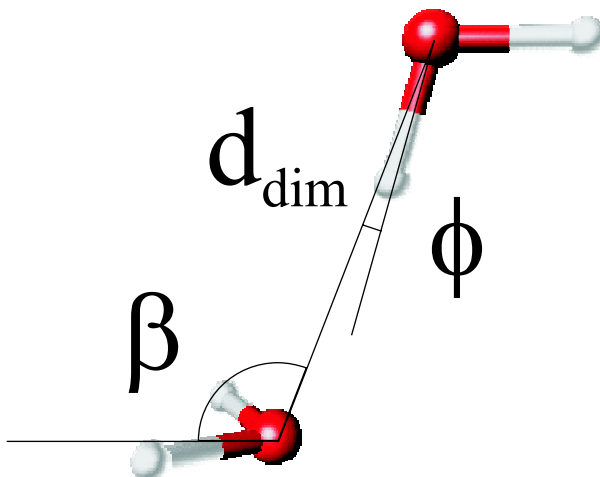


FIGURE 7.1: Structures de  $(\text{H}_2\text{O})_2$  obtenu avec les potentiels utilisés dans la dynamique moléculaire.

## 7.2 Les données cherchées

Les données à chercher vont nous guider dans le choix des paramètres de la dynamique moléculaire. Nous allons donc voir ce que nous attendons de ces

calculs.

### 7.2.1 Échauffement collisionnel

La grandeur caractéristique pour estimer l'efficacité d'un transfert d'énergie par collision est la section efficace de transfert d'énergie. Le but que nous nous sommes fixé est donc de déterminer cette grandeur, pour une énergie donnée qui sera indiquée dans la présentation des résultats.

Par souci de lisibilité des films de simulations, nous avons choisi de fixer l'agrégat utilisé au centre du repère utilisé à  $t=0$ , et de faire varier la direction et la vitesse de l'hélium, qui devient donc le projectile.

### 7.2.2 Mécanisme de fragmentation après collision

Les mécanismes d'évaporation et de fragmentation impulsionnelle<sup>1</sup> sont souvent confondus, vu le faible nombre de degrés de liberté du système (6). Il est donc impossible d'extraire des résultats une information sur le mode de dissociation.

### 7.2.3 Refroidissement collisionnel

Le but de notre travail sur le refroidissement collisionnel est de comprendre la stabilité des isomères métastables.

Le transfert de l'énergie vibrationnelle d'une structure vers une énergie cinétique a été étudié en général [78, 85], et par des calculs [86].

Nous avons voulu observer l'effet de collisions à très basse énergie de collision (0,023 eV) sur un agrégat de  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  chaud ( $E^0 = 0,77$  eV) afin d'estimer la vitesse de refroidissement lors de la formation de ces agrégats dans une détente supersonique. Les conditions initiales sont les mêmes que celles utilisées pour l'étude de l'excitation collisionnelle (avec la vitesse de l'hélium fixée à  $1000 \text{ m.s}^{-1}$ ).

Les calculs de refroidissement collisionnels ont été réalisés afin de savoir si le refroidissement était quelque chose qui ressemblait plutôt à une trempe ou à un refroidissement thermodynamique. Nous avons donc réalisé des calculs à une seule énergie interne, et sur une seule configuration. Nous avons alors extrait des calculs la section efficace de refroidissement que nous avons définie au paragraphe 3.5.3. Ceci nous a permis d'obtenir la vitesse de refroidissement définie par l'équation 3.42 (voir les résultats au paragraphe d'annexe G.1.2).

## 7.3 Paramètres de la dynamique

La présentation des paramètres de la dynamique moléculaire nous donnera l'occasion de présenter les résultats obtenus, lors de calculs préliminaires, pour le

---

<sup>1</sup>Collision suivie d'une fragmentation immédiate

dimère de l'eau en collision sur de l'hélium.

### 7.3.1 Température initiale

Habituellement, les calculs de dynamique moléculaire se font en introduisant une température interne, et en prévoyant une statistique sur le temps de départ du projectile afin d'éviter en moyenne les interférences entre la vitesse du projectile et les vitesses locales des molécules d'eau. En faisant cela, on compte sur les déformations de l'agrégat au cours du temps pour explorer toutes les situations collisionnelles du système hélium - agrégat.

Dans le cadre de ce travail, nous avons décidé de travailler à température nulle. Ceci nous permet, en effet, de bien connaître l'endroit de la structure qui était heurtée par le projectile, afin de pouvoir extraire du calcul des corrélations entre la géographie de l'impact et l'efficacité du transfert d'énergie. La contrepartie, c'est qu'il va falloir échantillonner l'espace de façon complète. Les plans de symétrie des agrégats de départ sont conservés. Le nombre de trajectoires à calculer peut donc être limité. De plus, pour les structures que nous avons étudié, l'énergie thermique correspondant aux 100 K estimés dans le dispositif expérimental, est très inférieure à l'énergie transférée. La solution la plus rapide est donc de prendre l'agrégat dans sa position « moyenne », c'est-à-dire à 0 K.

Travailler à température nulle nous permet donc d'oublier le paramètre variable  $t$ , temps de départ de l'hélium, et de conserver les plans de symétrie de la structure, sans modifier significativement les résultats. Nous pouvons donc limiter le nombre de trajectoires à calculer, et obtenir une meilleure statistique sur le résultat global.

### 7.3.2 Position initiale

Nous avons adopté une méthode particulière pour la détermination des sections efficaces. La méthode classique aurait consisté en l'établissement de composantes aléatoires pour la position et la direction du projectile. Le traitement des résultats d'un tel calcul aurait été difficilement interprétable en terme de section efficace.

Afin de décrire l'espace le plus fidèlement possible, et de la façon la plus homogène possible, nous avons placé l'hélium sur les  $nbplan = 12$  faces d'un dodécaèdre (géométrie d'un agrégat  $C_{20}$ ). Ainsi, chaque plan est vu par l'agrégat sous le même angle solide. La taille des plans de départ est choisie de telle sorte que leur surface soit supérieure à celle de la structure.

L'échantillonnage des conditions initiales est fondé sur une répartition régulière des points de départ de l'hélium sur ces plans. Dans les calculs, la distance entre deux hélium est de  $d_{He-He} = 0,25 \text{ \AA}$ . L'événement qui est issu de ce paramètre d'impact est donc pondéré par la section efficace élémentaire de :

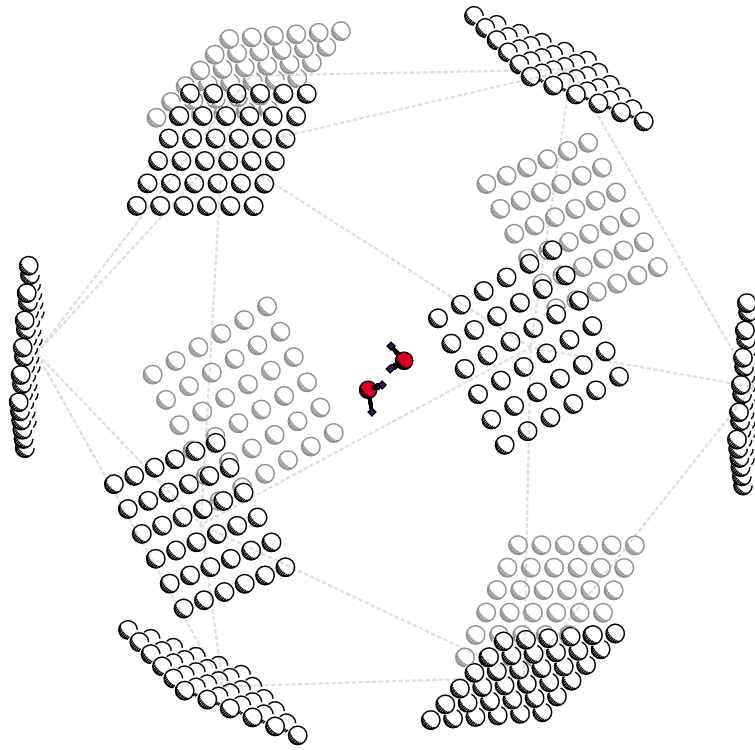


FIGURE 7.2: Représentation de la position initiale des atomes d'hélium dans la détermination de la section efficace de transfert d'énergie au dimère de l'eau.

$$\begin{aligned}
 SE^O &= \frac{d_{\text{He-He}}^2}{\text{nbplan}} \\
 &= 0,0052 \text{ \AA}^2
 \end{aligned}
 \tag{7.5}$$

La distance des plans au centre de gravité de la structure est choisie assez grande pour que le potentiel d'interaction initial soit très faible (10 Å pour le dimère de l'eau et 12 Å pour des agrégats de sodium).

La plupart des structures étudiées disposent de plans de symétrie. Une attention particulière est portée sur le fait que les plans de symétrie du dodécaèdre ne soient pas confondus avec les plans des structures. Nous faisons en sorte, lorsque la symétrie le permet, de placer un plan d'antisymétrie dodécaèdre sur le plan de symétrie de la structure. Ceci nous permet d'améliorer la statistique du calcul et porte le nombre de plan exploré à un équivalent de 22 (deux plans de conditions initiales orthogonaux au plan de symétrie de la structure).

### 7.3.3 Direction initiale

La direction initiale choisie est celle orthogonale au plan de positions respectif. Ainsi, nbplan = 12 directions sont explorées dans le calcul.

### 7.3.4 Vitesse initiale

La grandeur intéressante pour le calcul d'une section efficace, est l'énergie de collision. Or l'énergie de collision est définie par l'équation 3.7, et la masse réduite  $\mu_{AB}$ , dans le cas du système que nous étudions est toujours proche de 4, masse de l'hélium. Ainsi, la vitesse initiale ne dépend pas de l'agrégat étudié.

Les premiers résultats obtenus nous ont conduit à ne pas faire varier la vitesse initiale. En effet, le transfert d'énergie se produit en quelques femtosecondes, donc de façon purement impulsionnelle. Il s'ensuit que le pourcentage d'énergie transférée ne dépend pas de l'énergie de collision initiale.

### 7.3.5 Histogramme de transfert d'énergie

#### Transfert d'énergie

Le dépouillement des résultats du calcul nous montre un mécanisme de transfert d'énergie purement impulsionnel : le temps de séjour de l'hélium dans les sphères de VAN DER WAALS des atomes constituant la structure, et pour des transferts d'énergie de plus de 60 %, est inférieure à 40 fs (voir sous-chapitre 8.2). Le transfert d'énergie dépend donc fortement de la région de la molécule qui est collisionnée, et en particulier de l'atome cible.

Nous nous intéressons donc au pourcentage de transfert d'énergie en fonction du paramètre d'impact et de l'angle d'attaque de la structure. Nous construisons alors un histogramme représentant un nombre d'événements en fonction du pourcentage de transfert d'énergie (figure 7.3). Nous avons moyenné les atomes équivalent.

#### Description des histogrammes

La figure 7.3 représente l'histogramme de transfert d'énergie du dimère de l'eau. Ces histogrammes nous donnent plusieurs informations. Les valeurs à bas pourcentage ne donnent pas beaucoup d'informations, si ce n'est qu'elles nous informent sur le dégagement géométrique des atomes considérés, car correspondent à des transferts d'énergie à longue portée. L'attribution des collisions, à longue distance, pour un atome particulier porte bien sûr une ambiguïté, mais cela donne une bonne idée du dégagement. Nous pouvons vérifier que l'oxygène O1 de la figure 7.3 est plus dégagé que O2, qui porte la liaison hydrogène. L'efficacité du transfert d'énergie est observable pour des pourcentages supérieurs à 20 %. Nous

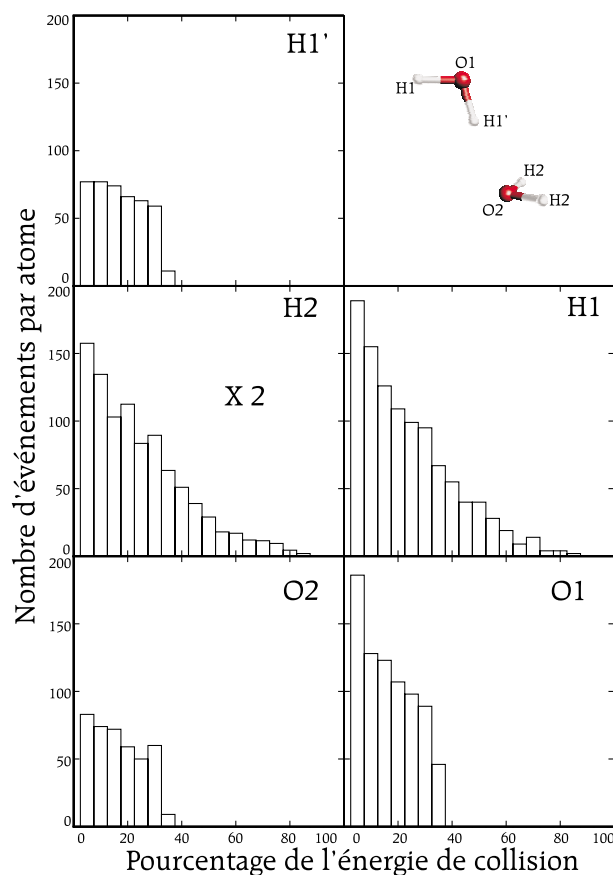


FIGURE 7.3: Série d'histogrammes représentant le nombre d'événements en fonction du pourcentage d'énergie transférée, cela pour tous les types d'atomes présents dans le dimère de l'eau. Nombre de trajectoires calculées = 6916 par échantillonnage de  $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ .

pouvons noter que le pourcentage de transfert d'énergie chute brusquement à 40 % pour les oxygènes et l'hydrogène de la liaison H, conformément au modèle impulsif classique (voir sous-chapitre 4.2 et le tableau 7.1). H1' est lui aussi moins accessible que les autres hydrogènes. Nous notons que la valeur maximale d'énergie transférée à cet hydrogène est bien en dessous de la valeur que donne le modèle impulsif. En effet le rayon de VAN DER WAALS de l'oxygène étant plus grand que la distance entre les atomes O1 et H1', le mur répulsif dans la direction transversale à cette liaison n'est pas dans la géométrie de l'atome d'hydrogène, mais est largement influencé par l'oxygène. Ainsi, la notion de paramètre d'impact nul n'a pas le sens « sphère dure »<sup>2</sup> pour un hydrogène participant à une

<sup>2</sup>Une « sphère dure » possède un mur de potentiel répulsif orthogonal au rayon de l'atome. Une collision à paramètre d'impact nul sur un tel atome entraîne un retour en arrière du projectile.



liaison hydrogène.

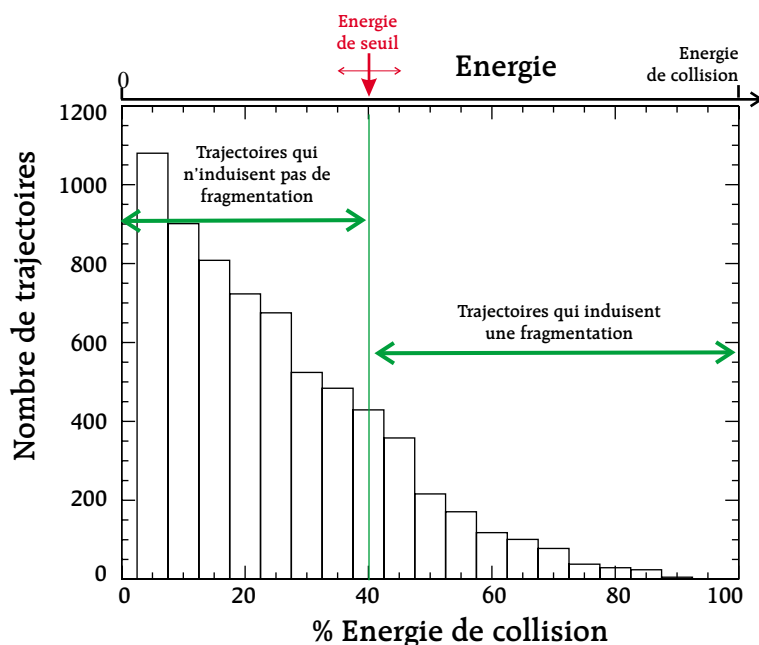


FIGURE 7.4: Histogramme de transfert d'énergie. L'échelle du bas représente le pourcentage de transfert d'énergie. L'échelle du haut est une échelle en énergie. L'énergie de collision est l'énergie maximale que l'on peut transférer au système (donc se place sur le 100 %). L'énergie de seuil se déplace en fonction de l'énergie de collision.

H1 et H2 sont à peu près similaires. Leurs histogrammes peuvent être décomposés en deux parties : une chute quasi linéaire entre 10 % et environ 60 %, puis une chute plus lente jusqu'à 90 %. Ceci peut s'interpréter par une considération sur les paramètres d'impacts. La visualisation des trajectoires montre qu'au-dessus de 60 %, le transfert d'énergie se fait dans une couronne autour de la direction de la liaison O-H. Les collisions frontales dans l'axe de la liaison aboutissent à des faibles transferts d'énergie car l'hélium a en face de lui un hydrogène dont la masse inertielle est de 18. Les collisions transversales sont aussi peu efficaces, car la masse de l'hydrogène vue par l'hélium est de 1. Entre les deux extrêmes, une situation intermédiaire semble être optimale, en la couronne décrite précédemment. Le transfert d'énergie important peut aussi s'expliquer par le fait que les hydrogènes étant légers par rapport à l'hélium, et dans le cas des trajectoires décrites précédemment où l'hélium subit un point d'arrêt, ils se mettent en rotation avant que l'hélium soit reparti. Ainsi, le mur répulsif, que voit l'hélium, recule avant qu'il ne soit reparti. Ceci entraîne donc un meilleur transfert d'énergie.

Le transfert d'énergie en rotation est bien meilleur lorsque l'on considère une collision dans l'axe de la liaison O-H. Le nombre de paramètres d'impact condui-

	H	O	M
$(\text{H}_2\text{O})_2$	69 %	40 %	
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	66 %	53 %	37 %
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	64 %	60 %	1,2 %

TABLEAU 7.1: Pourcentage maximal de transfert d'énergie en collision sur de l'hélium par le modèle impulsif moléculaire [81]. (voir paragraphe 4.2)

sant à une telle situation est limité, ce qui explique le nombre faible d'événements conduisant à des transferts d'énergie supérieurs à 60 %.

H1' ne peut pas être atteint par un atome d'hélium dans la direction de la liaison O-H : son histogramme ne comporte donc pas la composante de transfert d'énergie transversale.

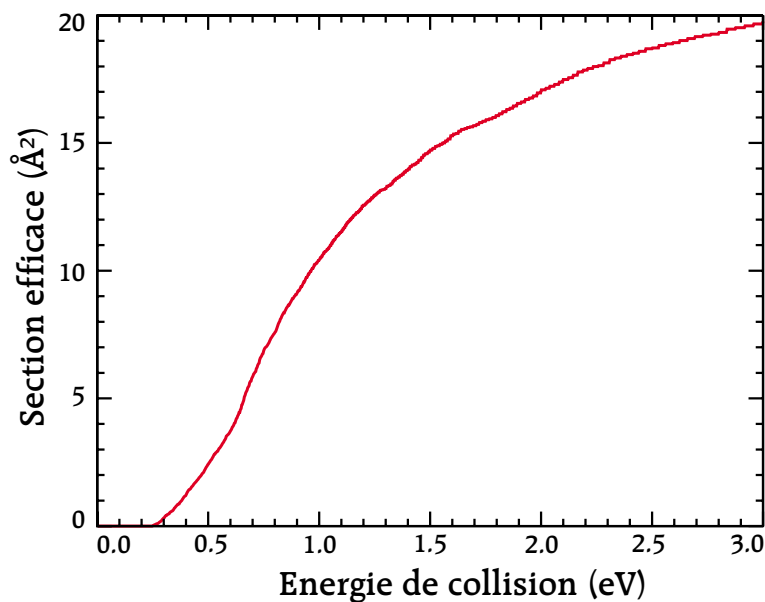


FIGURE 7.5: Section efficace de fragmentation calculée pour l'agrégat  $(\text{H}_2\text{O})_2$  en collision sur de l'hélium.

### 7.3.6 Détermination de la section efficace de fragmentation

Pour déterminer la section efficace de fragmentation, il nous faut un critère numérique pour décider de considérer qu'une trajectoire aboutit à une fragmentation ou non. Nous pouvons faire l'hypothèse que la fragmentation se produit dès qu'une énergie égale à l'énergie de liaison d'une molécule d'eau est introduite dans

la structure. Ceci est en accord avec l'absence de problème de fenêtre temporelle observé sur notre dispositif expérimental (voir sous-chapitre 6.4).

Ainsi, par multiplication par une énergie de collision choisie, nous pouvons accéder à l'histogramme de transfert d'énergie à l'agrégat. Il suffit alors de sommer les événements qui conduisent au critère de section efficace que nous nous sommes fixé pour en déduire la section efficace du phénomène recherché (voir figure 7.4).

En faisant varier l'énergie de collision, nous aboutissons alors à une courbe de section efficace (figure 7.5). Il est à noter que cette procédure de construction de la section efficace suppose que le mécanisme de transfert d'énergie n'évolue pas en fonction de l'énergie, ce qui est assuré par les modèles impulsionsnels (voir paragraphe 4.2)

Pour tracer les courbes de section efficace, nous utilisons des histogrammes mieux résolus en pourcentages (incrément de 0,25 %) que ceux présentée par souci de lisibilité (figures 7.4 et 7.3) (incrément de 5 %).

## PARTIE IV

### Structure des agrégats $M(\text{H}_2\text{O})_n^+$



---

## Préliminaire

Cette partie porte sur la structure et l'énergétique des agrégats  $M(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . L'information est obtenue à partir d'études de fragmentation collisionnelle et d'études en photofragmentation. Nous allons au préalable, présenter les résultats de simulations de dynamique moléculaire pour la collision de l'hélium sur les agrégats  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ , afin de mieux comprendre comment s'effectuent le transfert d'énergie et le mécanisme de dissociation activé par collision.

Nous présenterons alors les résultats expérimentaux que nous avons obtenus en collision sur l'hélium ou en photofragmentation sur  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ . Enfin, nous aborderons les études faites sur  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n \geq 3}^+$  en collision sur l'hélium et le néon. Nous terminerons par l'étude en collision sur l'hélium et en photofragmentation des agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{n \geq 3}^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{n \geq 3}^+$ .



## CHAPITRE 8

# Transfert d'énergie et mécanisme de dissociation

Avant d'aborder les résultats de l'expérience, nous présenterons nos calculs de dynamique moléculaire pour essayer de répondre à deux questions qui se posent dans l'interprétation des résultats expérimentaux : connaître le mode de transfert d'énergie et le mécanisme de dissociation des agrégats [102].

### 8.1 Système étudié

Les paramètres de la dynamique moléculaire utilisés sont ceux décrits dans le chapitre 7. Nous avons effectué des calculs sur les trois isomères de plus basse énergie de  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . Les structures et l'énergétique obtenues par le calcul seront décrites au fur et à mesure de la présentation des résultats.

### 8.2 Type de transfert d'énergie

#### 8.2.1 Temps caractéristiques du système

Nous avons vu les différents types de mécanisme de transfert d'énergie envisageables (impulsionnel ou par formation d'un complexe intermédiaire) dans les sous chapitres 4.2, 4.3, et le paragraphe 5.6.1.

La différence entre ces deux mécanismes réside principalement dans la différence qu'il y a entre le temps de collision par rapport aux temps caractéristiques du système (*i.e.* vibration ...). Pour un agrégat du type étudié en dynamique moléculaire,  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ , avec une intégration ne tenant pas compte de la vibration propre des molécules d'eau, mais uniquement des modes « mous »  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}^+-\text{H}_2\text{O}$ , l'énergie maximale d'un niveau de vibration est de l'ordre de  $500 \text{ cm}^{-1}$  (voir Annexe C), ce qui correspond à une période de 66 fs.



### 8.2.2 Temps de collision et transfert d'énergie

Nous pouvons extraire le temps de la collision des calculs. Le temps de séjour moyen de l'hélium dans les sphères de VAN DER WAALS de la molécule lors d'un transfert d'énergie de plus de 60 % est de 34 fs pour les agrégats  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . Ce temps de collision est donc plus court que les périodes de vibration de la structure. Avec une bonne approximation, le transfert d'énergie vers les modes mous de l'agrégat est donc impulsif, en ce sens que les mouvements de l'agrégat n'accompagnent pas le mouvement de l'hélium lors de la collision.

Nous avons déjà rencontré cette situation avec  $(\text{H}_2\text{O})_2$  (chapitre 7). A nouveau le pourcentage d'énergie est donc la grandeur qui nous intéresse (voir paragraphe 4.2) et nous allons tracer des histogrammes donnant le nombre de trajectoires conduisant à un certain pourcentage de transfert d'énergie, pour chaque atome de l'agrégat.

## 8.3 Collisions sur $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$

Nous avons étudié les trois structures d'énergie minimale pour l'agrégat  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . Si nous utilisons une optimisation plus complète qui tient compte de l'autocohérence sur la polarisation (voir chapitre 7.1.2 et tableau 8.1), ces minima sont placés dans le même ordre d'énergie et ont des structures très proches de celles calculées ici.

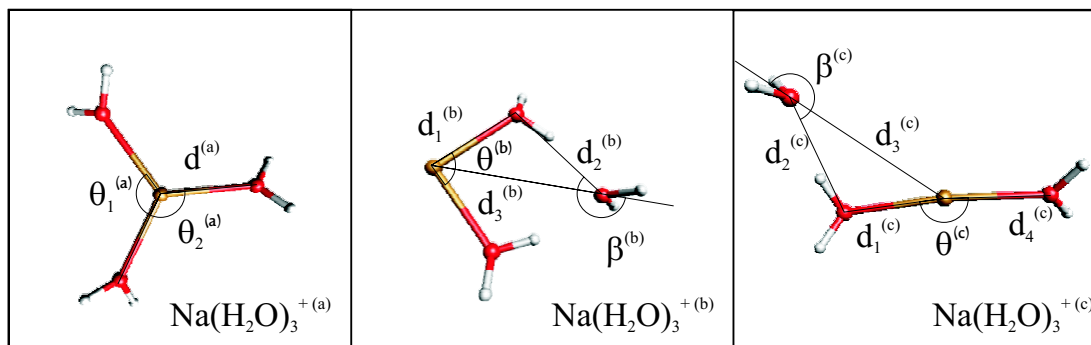


FIGURE 8.1: Structure des agrégats  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  étudiés. (a)  $d^{(a)} = 2,38 \text{ \AA}$ ,  $\theta_1^{(a)} = 118^\circ$ ,  $\theta_2^{(a)} = 121^\circ$  (b)  $d_1^{(b)} = 2,32 \text{ \AA}$ ,  $d_2^{(b)} = 2,90 \text{ \AA}$ ,  $d_3^{(b)} = 3,95 \text{ \AA}$ ,  $\beta^{(b)} = 216^\circ$ ,  $\theta^{(b)} = 94^\circ$  (c)  $d_1^{(c)} = 2,30 \text{ \AA}$ ,  $d_2^{(c)} = 2,80 \text{ \AA}$ ,  $d_3^{(c)} = 3,98 \text{ \AA}$ ,  $d_4^{(c)} = 2,36 \text{ \AA}$ ,  $\beta^{(b)} = 214^\circ$ ,  $\theta^{(c)} = 173,4^\circ$ .

Structure	énergie (eV)	énergie adiabatique (eV)	énergie directe (eV)
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^{+(a)}$	-2,59 <sup>(1)</sup> / -2,55 <sup>(2)</sup>	0,74 <sup>(1)</sup>	0,77 <sup>(1)</sup>
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^{+(b)}$	-2,43 <sup>(1)</sup> / -2,42 <sup>(2)</sup>	0,58 <sup>(1)</sup>	0,74 <sup>(1)</sup>
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^{+(c)}$	-2,36 <sup>(1)</sup> / -2,38 <sup>(2)</sup>	0,51 <sup>(1)</sup>	0,54 <sup>(1)</sup>
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2^{+(a)}$	-1,85 <sup>(1)</sup>	0,89 <sup>(1)</sup>	0,89 <sup>(1)</sup>

TABLEAU 8.1: Énergies totales et énergies de liaison de la dernière molécule d'eau pour les agrégats étudiés. <sup>(a)</sup> Géométrie la plus stable <sup>(b)</sup> Géométrie du deuxième minimum <sup>(c)</sup> Géométrie du troisième minimum <sup>(1)</sup> Énergie avec le potentiel de la dynamique moléculaire <sup>(2)</sup> Énergie avec potentiel considérant l'autocohérence sur la polarisation.

### 8.3.1 Géométrie des agrégats $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$

La méthode d'optimisation des structures est décrite au paragraphe 7.1.4. Nous allons décrire la structure des trois isomères les plus stables de formule  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ .

#### L'isomère le plus stable

La géométrie de l'agrégat le plus stable – <sup>(a)</sup> dans le tableau 8.1 et la figure 8.1 – est de géométrie  $C_2$ , mais très proche d'une géométrie  $D_3$ . Il a ses trois molécules d'eau dans la première sphère de solvation. Les molécules d'eau sont orientées de façon à former une hélice. La valeur de l'énergie de liaison adiabatique calculée (0,74 eV) est en parfait accord avec celle déterminée expérimentalement par DALLESKA, *et col.* [24], et qui est estimée à  $0,73 \pm 0,08$  eV, par mesure de dissociation induite par collision sur xénon.

#### Le deuxième isomère

Le deuxième isomère – <sup>(b)</sup>, dans le tableau 8.1 et dans la figure 8.1 – présente une molécule d'eau en deuxième couche de solvation, liée par deux liaisons hydrogène, aux deux molécules présentes en première couche. L'angle  $\beta^{(b)} = 216^\circ$  est très différent de l'angle obtenu pour le dimère de l'eau (paragraphe 7.1.4), ce qui nous indique que la liaison H formée est différente de celle présente dans le dimère d'eau. L'angle  $\theta^{(b)} = 94^\circ$  est plus faible que dans l'agrégat le plus stable : il y a une répulsion plus grande entre les molécules d'eau que pour la structure précédente ce qui se traduit par le fait que son énergie de fragmentation directe est beaucoup plus forte que l'énergie adiabatique. Cet isomère présente une liaison de plus que les deux autres.

### Le troisième isomère

Le troisième isomère – <sup>(c)</sup> dans le tableau 8.1 et dans la figure 8.1 – présente une molécule d'eau en deuxième couche de solvation, liée par une liaison hydrogène à la première couche. Nous appellerons cette structure la structure filamentaire. L'angle  $\beta^{(c)} = 214^\circ$  est très différent de l'angle obtenu pour le dimère de l'eau (paragraphe 7.1.4), mais plus proche de ce dernier que dans l'agrégat précédent. L'angle  $\theta^{(c)} = 173,4^\circ$  nous indique que la répulsion entre les deux molécules d'eau qui se trouvent en première couche est très faible. La perte d'énergie due à la présence d'une seule liaison H avec la molécule d'eau qui se trouve en deuxième couche de solvation est rattrapée par une répulsion plus faible entre les molécules d'eau de la première couche. Ainsi, l'énergie de cette structure est proche de la précédente.

## 8.4 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ : résultats de collision

Nous allons voir maintenant les résultats bruts que nous ont donnés les calculs de dynamique moléculaire, structure par structure.

### 8.4.1 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ : isomère le plus stable

L'histogramme de transfert d'énergie pour la géométrie la plus stable est donné par la figure 8.2.

Les 6 hydrogènes sont équivalents et sont traités ensembles. Nous avons moyenner les histogrammes des atomes équivalents. Le comportement des hydrogènes est proche de celui observé pour le dimère de l'eau (voir chapitre 7.3.5). La ressemblance entre tous ces hydrogènes n'est pas une surprise, car ils ont tous le même rôle dans la structure. Nous retrouvons la symétrie de la structure quasi  $D_3$  dans les résultats.

Il en est de même pour les trois oxygènes. Nous notons que les oxygènes moins accessibles car ils sont protégés par le sodium d'un côté, et les hydrogènes de l'autre. Le transfert d'énergie maximal sur l'oxygène passe à près de 50 %, conformément au modèle impulsionnel classique qui a été décrit au sous-chapitre 4.2 et discuté au paragraphe 7.3.5 (voir tableau 7.1). Le sodium est dégagé, mais le pourcentage maximum du transfert d'énergie vers lui est plus faible que vers les oxygènes, car sa masse est un peu plus grande. Le transfert d'énergie est limité à 40 % (voir tableau 7.1).

La figure 8.3 sur le système  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  montre le pourcentage de transfert d'énergie en fonction du paramètre d'impact de l'hélium, à partir de l'une des faces du dodécaèdre. Les niveaux de gris représentent le transfert d'énergie à la structure. Nous pouvons observer que le transfert d'énergie est plus efficace pour une collision pour laquelle la vitesse initiale de l'hélium est proche de la direction

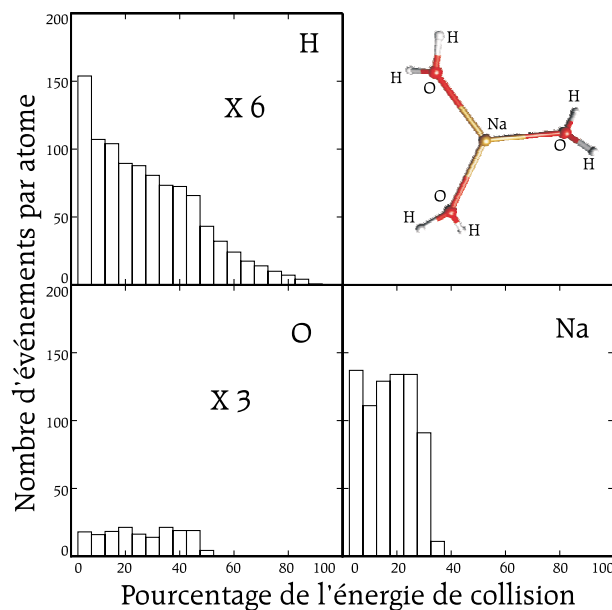


FIGURE 8.2: Histogramme des pourcentages d'énergie pour la géométrie fondamentale de  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . En ordonnée est reporté le nombre de trajectoires. Une trajectoire correspond à une section efficace de  $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ . Les atomes équivalents ont été moyennés.

d'une liaison O-H. Ceci est bien observé si l'on compare la molécule d'eau qui est en haut à droite avec celle qui est en bas à droite. Celle du bas est à peu près parallèle au plan de la figure, ainsi l'hélium percute cette molécule d'eau perpendiculairement à l'axe O-H. La figure n'indique que des transferts d'énergie de l'ordre de 50 % dans ce cas. En revanche, la molécule d'eau du haut conduit à des transferts d'énergie beaucoup plus forts. Ce phénomène est le même que celui que nous avons vu sur le dimère d'eau au paragraphe 7.3.5.

#### 8.4.2 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ : deuxième isomère

La figure 8.4 représente l'histogramme de transfert d'énergie pour cet isomère. Comme nous pouvons le voir sur la structure, les 6 atomes d'hydrogène et les 3 atomes d'oxygène ne sont plus équivalents. En particulier, l'oxygène O2 qui subit ces deux liaisons est totalement protégé et ne reçoit aucune énergie. En revanche, les oxygènes O1 ne semblent pas perturbés par la présence de la liaison hydrogène. Ils sont plus dégagés que dans le cas 8.2 car les deux demi espaces que sépare le plan de la molécule d'eau sont presque vides. Le sodium est aussi plus dégagé que précédemment. Le nombre de trajectoires qui le concernent augmente de 130 %. Le comportement des 4 atomes d'hydrogène libres H1 et H2 est identique. Il est

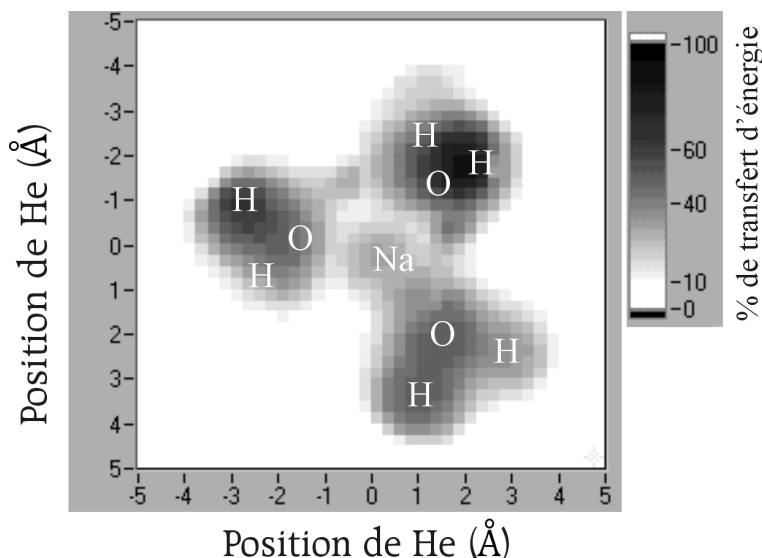


FIGURE 8.3: Pourcentage de transfert d'énergie en fonction de la position de départ de l'hélium sur un des plans de conditions initiales. L'hélium part orthogonalement au plan.

très proche du comportement des hydrogènes de la structure la plus stable (figure 8.2). Ce n'est, bien sûr, pas le cas des atomes d'hydrogène H1' qui possèdent un histogramme proche de celui de l'atome d'hydrogène H1' du dimère de l'eau (voir figure 7.3, et discussion du paragraphe 7.3.5).

Nous n'avons pas étudié de manière aussi détaillée cet isomère, car il présente une géométrie qui possède une liaison de plus que les deux autres : d'un point de vue entropique, il est donc très défavorisé dans sa formation, par rapport au deuxième isomère. De plus sa géométrie suppose une interaction isotrope entre l'ion et les molécules d'eau de la première couche de solvation. Or, pour le fer, le cobalt comme pour l'or, le potentiel d'interaction n'est pas à symétrie sphérique, car il y a presque création d'une liaison chimique. Nous ne parlerons donc plus de cet isomère.

### 8.4.3 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ : troisième isomère

Le troisième isomère possède la structure filamentaire qui est représentée en figure 8.5. Les histogrammes sont représentés sur la même figure. Là encore, nous retrouvons des histogrammes similaires avec les précédents pour les hydrogènes libres (H1, H2 et H3). L'histogramme de l'hydrogène H2' est identique à celui du H1 des figures 8.4 et 7.3. Les oxygènes O1, O2 et O3, ne mettent en jeu qu'une liaison hydrogène dans la structure. Leurs histogrammes sont semblables. Enfin, le sodium qui est lié à deux molécules d'eau possède un histogramme similaire à

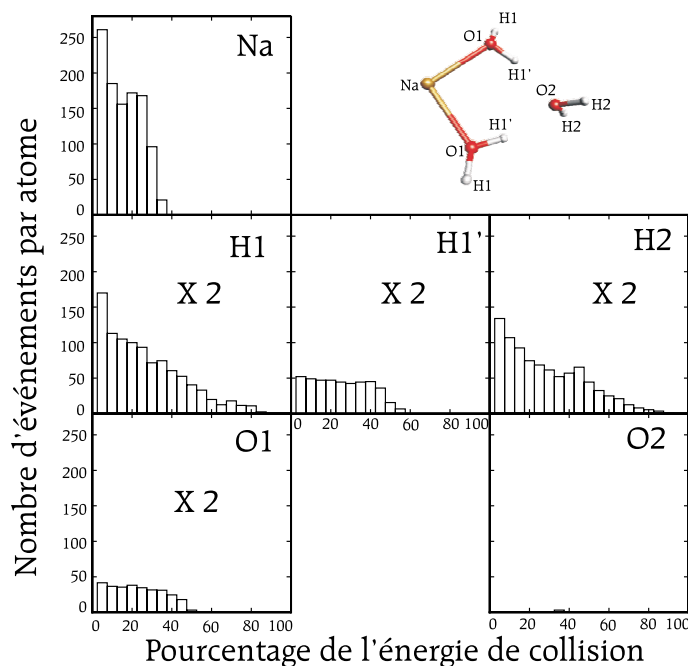


FIGURE 8.4: Histogramme des pourcentages d'énergie pour la première géométrie excitée de  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . En ordonnée est reporté le nombre de trajectoires. Une trajectoire correspond à une section efficace de  $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ . Les atomes équivalents ont été moyennés.

celui de la figure 8.4.

#### 8.4.4 Bilan : le comportement général

Nous pouvons retenir de tous ces histogrammes, que le transfert d'énergie à l'agrégat est fortement lié à sa géométrie. Cependant, nous avons pu remarquer que le transfert d'énergie vers les molécules d'eau ne dépend que des liaisons que réalise cette molécule d'eau. Tous les hydrogènes libres (c'est-à-dire non engagés dans une liaison hydrogène) ont le même histogramme de transfert d'énergie, de même pour les hydrogènes engagés dans des liaisons hydrogènes et pour les oxygènes interagissant par une ou deux liaisons électrostatiques ou hydrogènes.

### 8.5 Section efficace de fragmentation

De même que nous l'avons fait sur  $(\text{H}_2\text{O})_2$  (paragraphe 7.3.6), nous pouvons tracer l'évolution de la section efficace de fragmentation avec l'énergie pour les différentes structures des agrégats  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . Les énergies de liaison choisies

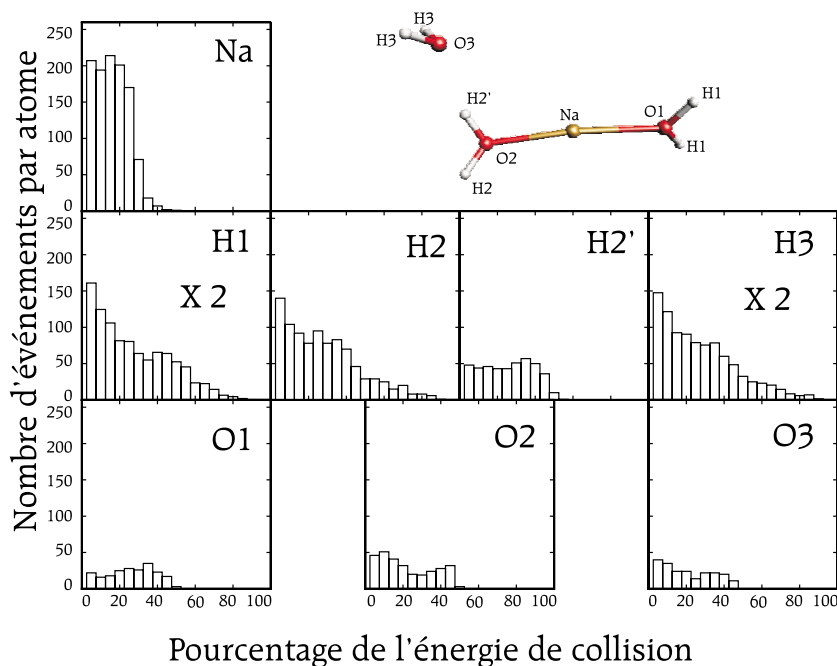


FIGURE 8.5: Histogramme des pourcentages d'énergie pour la deuxième géométrie excitée de  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . En ordonnée est reporté le nombre de trajectoires. Une trajectoire correspond à une section efficace de  $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ . Les atomes équivalents ont été moyennés.

sont les énergies de liaison adiabatiques données par les potentiels utilisés pour le calcul (voir figure 8.6).

Il ne faut pas oublier les hypothèses de ce calcul qui sont :

- Le transfert d'énergie reste purement impulsionnel quelque soit l'énergie,
- La présence d'une énergie égale à l'énergie de liaison adiabatique dans le système est suffisante pour induire une fragmentation.

## 8.6 Mécanisme de fragmentation

Nous allons maintenant nous intéresser au mécanisme de fragmentation de l'agrégat après un transfert d'énergie suffisant. Nous avons déjà décrit les différents types de mécanisme de fragmentation possibles dans le sous-chapitre 5.6. Nous allons retrouver les mécanismes de fragmentation issus d'un transfert d'énergie impulsionnel.

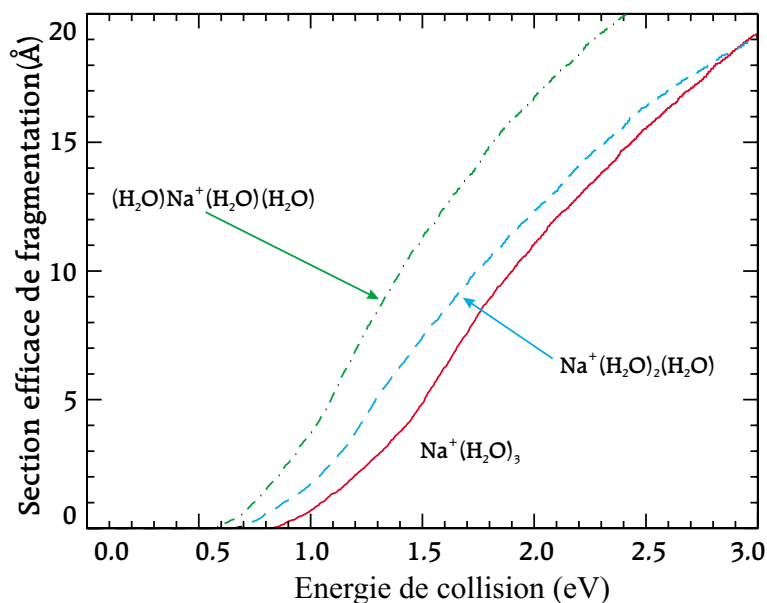


FIGURE 8.6: Section efficace de fragmentation calculée pour les différentes structures de  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  en collision sur de l'hélium, en fonction de l'énergie.

### 8.6.1 Mécanisme IM2

Lorsque l'énergie transférée à l'agrégat est supérieure à l'énergie de liaison de l'une des molécules d'eau, il y a inéluctablement dissociation. Néanmoins, nous n'observons que peu de dissociations dans les calculs car le mécanisme de fragmentation observé lors des collisions est, le plus souvent, une évaporation, dont le temps est en général trop long pour qu'elle soit observée pendant une durée raisonnable de calcul. Il s'agit d'un mécanisme impulsif en deux temps (*two step impulsive mechanisms* IM2) [98].

### 8.6.2 Mécanisme IM1

Un dépouillement systématique des trajectoires montre l'existence de fragmentation impulsif (c'est-à-dire observable pendant la durée du calcul). Dans le cas de l'espèce filamentaire, la section efficace des fragmentations impulsives, pour l'énergie de collision de 1,26 eV, est d'environ  $1,8 \text{ \AA}^2$  (déterminée en considérant les structures dont l'une des molécules d'eau est à plus de  $5 \text{ \AA}$  de l'ion, 800 fs après la collision), soit 22 % de la section efficace de fragmentation. Ce pourcentage, est à rapprocher du nombre de molécules d'eau peu liées. Il existe donc, pour cette espèce une forte possibilité de fragmentation directe (*Direct impulsive mechanism* IM1) [98]. Pour cela, il faut que la collision donne son énergie impulsif dans la direction d'une coordonnée de dissociation. Cela implique que la collision transfère principalement son énergie en translation. Les



paramètres d'impacts concernés sont donc faibles : il faut que le projectile percute l'atome avec une énergie qui est celle de la molécule percutée dans la structure, c'est-à-dire l'énergie directe. L'énergie répartie sur le reste de la structure est alors égale, environ, à la différence entre l'énergie de liaison directe et adiabatique du tableau 8.1. Dans la structure la plus stable et la structure filamentaire la différence d'énergie est faible, mais pour la structure intermédiaire l'écart est important, et représente l'énergie potentielle répulsive qui existe entre les deux molécules d'eau en première couche de solvation.

Le mécanisme IM1 est fortement fonction de l'énergie mise en jeu. En effet, certaines trajectoires, du fait de la faiblesse de l'énergie transmise et du fait d'un transfert d'énergie non rigoureusement dans une coordonnée de dissociation, voient une molécule d'eau évoluer le long de la coordonnée de dissociation, mais sans aboutir à la fragmentation. L'énergie se répartit alors dans la structure pour conduire à une évaporation (IM2). Le même paramètre d'impact à plus forte énergie conduit à une dissociation impulsionnelle.

La visualisation des trajectoires laisse apparaître deux types de fragmentation IM1 :

- Une fragmentation « instantanée », où le dipôle de la molécule d'eau est en rotation quasi libre et il n'y a plus d'interaction ion-dipôle. Il s'ensuit que toute l'énergie est bien transférée en énergie de translation dans la coordonnée de dissociation.
- Une fragmentation « progressive » où le dipôle de la molécule d'eau reste orienté vers l'ion. Il y a alors travail de la force ion-dipôle pendant la dissociation, et une partie de l'énergie cinétique fournie à la molécule d'eau qui s'éloigne est transférée vers l'énergie cinétique de l'ion fragment formé. Notons qu'intervient alors un effet de masse. En effet, vu que le transfert d'énergie se fait par le travail d'une force qui est appliquée pendant un temps limité, l'inertie de l'ion compte beaucoup. Si nous réalisons les mêmes simulations avec un ion  $\text{Na}^+$  qui a la masse de  $\text{Au}^+$  (voir paragraphe 9.2.1 pour l'utilité de ce calcul), nous trouvons un transfert d'énergie meilleur, pour la raison évoquée ci-dessus.

### 8.6.3 Conséquences

Connaître l'importance relative des fragmentations impulsionnelles est très important lorsque l'on observe la fragmentation de plusieurs molécules d'eau. En effet, dans le cas d'un mécanisme IM2, la première molécule d'eau est évaporée. Elle part donc, statistiquement, avec une énergie cinétique presque nulle (voir paragraphe 5.6.2). Ainsi l'énergie disponible pour une deuxième fragmentation est la différence entre l'énergie transmise et l'énergie de liaison *adiabatique*. Dans le cas d'une fragmentation IM1, la première molécule d'eau part avec la plus grande partie de l'énergie (énergie de liaison *directe* ajoutée de l'énergie cinétique excédentaire). Ainsi, après perte de la première molécule, l'énergie disponible

pour la perte de la deuxième molécule est bien inférieure que pour le mécanisme IM2. Le mécanisme IM1 doit donc se caractériser par un retard à l'évaporation d'une deuxième molécule d'eau.

Ces considérations vont servir de guide à l'interprétation des résultats expérimentaux des chapitres 9, 10 et 11.



## CHAPITRE 9

# Étude de $(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$

Parmi les agrégats, ceux correspondant à  $n=2$  ont un comportement particulier. C'est pourquoi nous les étudions séparément dans ce chapitre. Des résultats de collision sur l'hélium, ainsi qu'une interprétation partielle a donné lieu à une publication [101]. Nous interpréterons les données obtenues grâce aux résultats de la dynamique moléculaire. Nous présenterons, en fin de chapitre, des résultats complémentaires issus d'expériences de photofragmentation.

### 9.1 Résultats de collision

Nous allons tout d'abord décrire les résultats obtenus avant de présenter les grandeurs physiques que nous aurons tirées de leur examen.

#### 9.1.1 Description

La figure 9.1 montre les sections efficaces expérimentales obtenues par collision des agrégats  $(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$  sur hélium, en fonction de l'énergie de collision que nous avons définies par l'équation 3.16.

#### $(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})^+$

Les courbes qui passent par les points expérimentaux sont des ajustements obtenus à partir de la fonction à trois paramètres ajustables 6.10 qui est décrite au paragraphe 6.5.1. Les trois paramètres d'ajustement sont donnés dans le tableau 9.1, pour chaque agrégat. La grandeur  $E_{seuil}$  apparaît comme le seuil de dissociation par fragmentation induite par collision de l'agrégat correspondant.

#### $(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})_2^+$

Les sections efficaces des  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  montrent un double seuil. Nous avons ajusté les courbes expérimentales en deux étapes à partir de la fonc-

tion 6.10. Entre 0,5 et 2 eV un premier ajustement, et entre 2 et 5 eV un deuxième ajustement superposé au premier. Ce calcul nous donne la valeur de deux seuils en énergie. Ces valeurs et les paramètres d'ajustement sont donnés dans le tableau 9.1. Les incertitudes sur les paramètres d'ajustement sont, bien sûr, plus importantes pour le deuxième seuil.

Pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , nous n'observons pas de double seuil. Cela ne signifie pas qu'il n'existe pas, comme nous le verrons dans le paragraphe 9.2.2.

### 9.1.2 (Fe,Co,Au)(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>

Les énergies de seuil données dans le tableau 9.1 sont précises à 0,2 eV près sur les agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$  et à 0,1 eV près pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$ , grâce à la qualité des points expérimentaux qui permettent un ajustement faible (voir paragraphe 6.2.1). Comme nous l'avons vu au paragraphe 6.5.1 et considérant l'incertitude de la mesure, il est irréaliste, à ce niveau, d'effectuer une quelconque correction sur ces valeurs prenant en compte, par exemple, l'énergie interne de l'agrégat comme cela se pratique dans le groupe d'ARMENTROUT [9, 20]. Nous assimilerons, pour le moment,  $E_{seuil}$  directement à l'énergie de liaison d'une molécule d'eau et comparerons directement aux énergies de liaison expérimentales et aux énergies obtenues par les calculs théoriques disponibles dans la littérature.

Les valeurs que nous trouvons pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$  sont en parfait accord avec celles déterminées par collision sur xénon dans le groupe d'Armentrout [9], et qui sont reportées dans le tableau 9.1. Pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$ , il n'existe dans la littérature qu'une valeur expérimentale approchée, obtenue par combinaison de données théoriques et expérimentales (échange de ligand) obtenue dans le groupe de Schwarz [18] ( $1,65 \pm 0,17$  eV). Le seuil que nous avons mesuré est donc la première valeur expérimentale déterminée pour l'énergie de liaison de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$ .

Les valeurs théoriques que l'on trouve dans la littérature sont aussi en accord avec ces données expérimentales. Pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$ , nous pouvons trouver comme valeur 1,46 eV (MCPF + correction du zéro) [14] et beaucoup d'autres valeurs reproduites dans la référence [17]. Pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$ , 1,66 eV (MCPF + correction du zéro) [14] ainsi que d'autres valeurs indiquées dans la référence [16] et pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$ , nous trouvons 1,68 eV (MP2) [114] et 1,74 eV (CBS-CCSD(T)) [19].

Le bon accord entre théorie et expérience autorise à utiliser les résultats de la théorie pour obtenir des indications sur la nature de la liaison entre le métal et la molécule d'eau. Ainsi, les agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$  sont décrits comme électrostatiques à environ 90 % [11, 13]. Leur géométrie est plane [12, 14]. En revanche, l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$  est décrit comme coudé (angle entre  $\text{Au}^+-\text{O}$  et le plan  $\text{H}_2\text{O}$  est de  $149^\circ$ ) [19], et un transfert de charge important a lieu entre  $\text{Au}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (environ 22 %) [18, 19].

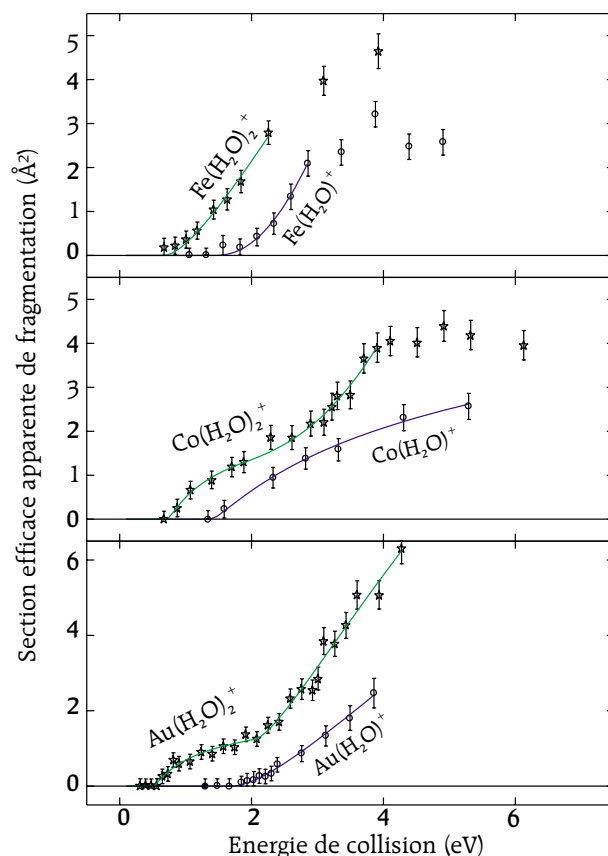


FIGURE 9.1: Section efficace apparente de fragmentation des agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$  en collision avec de l'hélium, en fonction de l'énergie de collision dans le centre de masse. L'ajustement est fait à partir de la superposition de deux fonctions du type 6.10. Les paramètres de l'ajustement sont donnés dans le tableau 9.1.

### 9.1.3 $(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})_2^+$

La valeur que nous trouvons expérimentalement pour le deuxième seuil de  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  est en parfait accord avec celle déterminée par collision sur xénon dans le groupe d'ARMENTROUT [9], et qui est reportée dans le tableau 9.1. Pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , la valeur trouvée expérimentalement est en désaccord de 1,0 eV avec le seuil observé. Cet écart est énorme. Nous l'attribuons au fait que nous n'observons pas de deuxième seuil comme pour les autres métaux. Pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , il n'existe aucune valeur expérimentale pour l'énergie de liaison.

Les valeurs théoriques que l'on peut trouver dans la littérature sont aussi en accord avec ces données expérimentales des deuxièmes seuils, pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . Nous pouvons trouver comme valeur 1,70 eV (MCPF + correction du zéro) pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$  [14] et 2,09 eV (CBS-CCSD(T)) pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$  [19].

		Seuil	$E_{seuil}$	$\sigma_0$ ( $\text{\AA}^2 \cdot \text{eV}^{1-n}$ )	n	Littérature
Fe	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$		$1,4 \pm 0,2$ eV	$2,2 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$1,36 \pm 0,05$ eV <sup>a)</sup>
	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	premier	$0,7 \pm 0,2$ eV	$2,3 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	
	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	second				$1,70 \pm 0,04$ eV <sup>a)</sup>
Co	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$		$1,4 \pm 0,2$ eV	$2,5 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$1,70 \pm 0,06$ eV <sup>a)</sup>
	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	premier	$0,7 \pm 0,2$ eV	$2,1 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	
	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	second	$1,7 \pm 0,3$ eV	$0,8 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,3$	$1,68 \pm 0,07$ eV <sup>a)</sup>
Au	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$		$1,7 \pm 0,15$ eV	$2,3 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$ eV <sup>b)</sup> $1,74$ eV <sup>c)</sup>
	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	premier	$0,5 \pm 0,15$ eV	$1,6 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$	
	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	second	$2,0 \pm 0,2$ eV	$5,6 \pm 1,4$	$1,6 \pm 0,2$	$2,09$ eV <sup>c)</sup>

TABLEAU 9.1: Paramètres d'ajustement des résultats de la figure 9.1 par la fonction 6.10. À titre de comparaison sont donnés les seuils d'énergie de fragmentation par collision disponibles dans la littérature pour  $-(\text{H}_2\text{O})$  et  $-(\text{H}_2\text{O})_2$ . Ces derniers correspondent aux isomères les plus stables de  $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Au})(\text{H}_2\text{O})_2^+$  : a) [9], b) [18] et c) [19]

Les valeurs trouvées concernant le deuxième seuil sont donc compatibles avec les données de la littérature. La différence d'énergie entre le premier seuil et le deuxième ( $1$  eV pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  et  $1,5$  eV pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ) est trop importante pour être interprétée par de l'énergie thermique de vibration présente dans l'agrégat, d'autant plus que les agrégats  $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Au})(\text{H}_2\text{O})^+$  montrent un seuil d'énergie compatible avec la littérature.

Nous attribuons donc le premier seuil à une autre espèce présente dans notre jet d'agrégat, isomère de l'espèce décrite dans la littérature, qui ne se trouve donc pas dans le puits de potentiel fondamental. Cette structure est vibrationnellement froide, piégée au fond d'un puits de potentiel secondaire.

L'unique seuil qui est déterminé pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  nous laisse penser, comme nous le verrons au paragraphe 9.2.2 que l'isomère moins lié du fer est plus présent que pour le cobalt et l'or.

Des calculs ont été menés par Philippe MAÎTRE [115] sur les agrégats  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  [115]. Les calculs ont été réalisés au niveau CASPT2. Ils permettent de retrouver la géométrie de la structure fondamentale et ils révèlent l'existence d'un isomère stable, que nous appellerons « filamentaire » (voir figure 9.2). Son énergie est de  $1$  eV plus élevée que l'énergie du puits de potentiel fondamental, soit une énergie de liaison de  $0,7$  eV. Ceci est en accord avec les  $0,7 \pm 0,2$  eV du tableau 9.1. L'état de transition est calculé à  $0,1$  eV au-dessus de l'énergie de l'espèce filamentaire. Les fréquences de vibration des différentes structures sont données en annexe C. A  $150$  K, la température supposée des agrégats (voir paragraphe 2.1.4) l'énergie thermique dans le puits de l'espèce filamentaire est de  $0,026$  eV. Cette structure est donc stable à la température des agrégats.

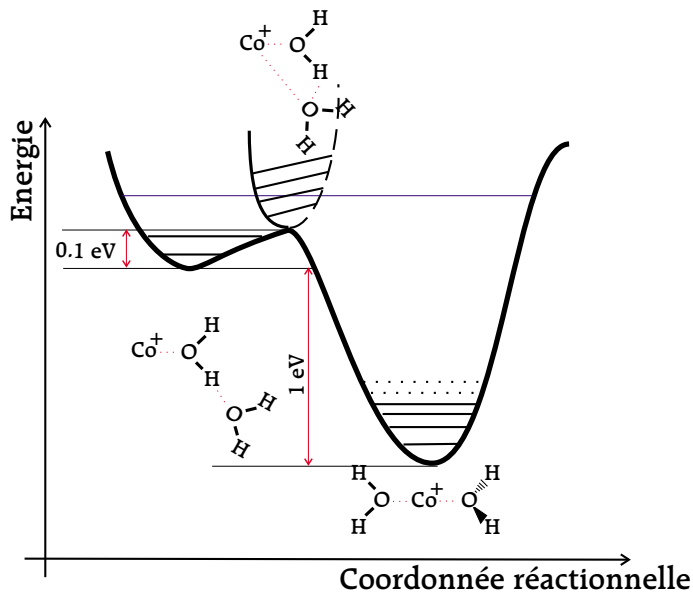


FIGURE 9.2: Profil réactionnel de l'équilibre  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})$  selon une coordonnée de réaction hypothétique. Les énergies des deux minima et de l'état de transition ont été calculées au niveau CASPT2 par Ph. Maître [115]. Les structures qui apparaissent planes sont en réalité tridimensionnelles dans le calcul.

Des calculs ont été conduits par Anne-Laure THOMAS et Valérie BRENNER sur l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . Ces calculs ont été conduits au niveau CCSD(T)/MP2 avec correction BSSE et correction de l'énergie du point zéro, en tenant compte des effets relativistes [102, 111]. Les calculs permettent de retrouver la géométrie de l'agrégat dans l'énergie de l'état fondamental  $\Delta D_0 = 1,82$  eV, et mettent en évidence un isomère possédant une géométrie filamentaire. L'énergie de liaison de la molécule d'eau calculée est alors de  $\Delta D_0 = 0,56$  eV. Cette valeur est à comparer avec les  $0,5 \pm 0,15$  eV du tableau 9.1.

Ces calculs sont donc en total accord avec les mesures expérimentales. Nous en déduisons, en extrapolant à  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , pour lequel il n'existe pas de calcul de ce type à notre connaissance, que l'espèce observée à bas seuil possède une structure filamentaire.

La raison de la présence de telles espèces dans notre source d'agrégat, et non dans la source d'agrégat utilisée par l'équipe d'ARMENTROUT [9] est discutée dans l'annexe G.



	H	O	M
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	66 %	53 %	37 %
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	66 %	55 %	10 %
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	66 %	55 %	9 %
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	64 %	60 %	1,2 %

TABLEAU 9.2: Pourcentage maximal de transfert d'énergie en collision sur de l'hélium par le modèle impulsionnel moléculaire [81]. (voir sous-chapitre 4.2)

## 9.2 Apport de la dynamique moléculaire

Maintenant que la mise en évidence de deux espèces dans le jet ionique a été faite, il nous faut estimer leurs proportions. Pour cela nous avons utilisé les résultats de la dynamique moléculaire du chapitre 8.

### 9.2.1 Extrapolation à toute structure

Nous avons vu, dans le paragraphe 8.4.4 que les histogrammes de transfert d'énergie ne dépendaient que de l'environnement très local de l'atome considéré, et non de la structure dans laquelle il se trouve.

Nous avons donc utilisé ces histogrammes pour simuler la section efficace des agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , dans le but d'estimer la proportion des différents isomères dans le jet. Évidemment, nous ne pouvons les utiliser directement. Il faut prendre en compte le remplacement des ions  $\text{Na}^+$  par  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$  ou  $\text{Au}^+$  qui sont plus lourds. Plusieurs types de corrections peuvent être envisagés. Nous les détaillerons ci-dessous. Nous indiquerons celles réellement faites au cas par cas des utilisations.

#### Correction impulsionnelle :

Cette correction tient compte des effets de masse que nous avons vus au sous-chapitre 4.2 dans le cadre des modèles impulsionnels pour le transfert d'énergie. Le tableau 9.2 nous montre les différences dans le transfert d'énergie maximal vers les différents atomes des agrégats que nous nous proposons d'étudier. Nous avons dilaté l'échelle horizontale des histogrammes de transfert d'énergie sur des oxygènes pour adapter le pourcentage maximal de transfert d'énergie aux valeurs du tableau 9.2. Nous avons veillé, dans cette transformation, à ce que le nombre total de trajectoires percutant l'oxygène reste inchangé. Pour cela nous avons dilaté, conjointement l'axe vertical. En effet il n'y a aucun effet géométrique à prendre en compte dans cette correction, car la géométrie des agrégats ne dépend pas de la masse des isotopes. De même, nous pouvons contracter l'échelle horizontale des histogrammes de transfert d'énergie sur le métal.

### Vérification de la correction impulsionnelle :

Nous avons réalisé des simulations en prenant la masse de  $197 \text{ g.mol}^{-1}$  pour l'ion  $\text{Na}^+$ . La correction impulsionnelle est considérée d'elle-même dans ce calcul. La figure 9.3 montre la différence entre les histogrammes obtenus par le calcul de «  $^{197}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  » et ceux calculés sur  $^{23}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ , avec correction impulsionnelle sur les oxygènes et l'ion. Si la correction impulsionnelle était seule à agir, les histogrammes associés à  $^{197}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  et à  $^{23}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  corrigés seraient identiques et leurs différences seraient approximativement nulles pour tous les atomes. Nous pouvons constater, figure 9.3, que c'est le cas pour tous les atomes d'oxygène, ce qui valide la correction impulsionnelle. En revanche, les histogrammes obtenus montrent un meilleur transfert d'énergie pour des collisions sur des hydrogènes, ce qui n'est pas prévu dans le cadre d'un transfert impulsionnel (voir tableau 9.2), mais ces écarts ne sont pas statistiquement significatifs. Nous notons aussi que le transfert d'énergie par collision sur l'ion est bien plus grand que prévu. Le modèle impulsionnel le prévoit quasi nul alors qu'il ne l'est pas. En fait, un certain nombre de paramètres d'impacts conduisent à un rebond élastique sur le métal puis à un transfert d'énergie sur les oxygènes (multicollision intra-agrégat [116]). Le rayon du métal ( $0,95 \text{ \AA}$ ) étant plus petit que celui des oxygènes ( $1,55 \text{ \AA}$ ), le transfert d'énergie est attribué au métal. Nous retrouvons ici, pour les ions très lourds, l'ambiguïté dans l'attribution de l'atome collisionné déjà évoquée au paragraphe 7.3.5.

### Encombrement du métal :

Le métal est plus dégagé dans l'agrégat  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  filamentaire qu'il ne l'était dans  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  filamentaire, car le premier agrégat ne possède qu'une seule molécule d'eau en première couche, alors que le deuxième en possède deux. Il faudrait donc tenir compte de cet effet et augmenter le nombre de trajectoires qui conduit à un transfert d'énergie vers le métal. D'autre part, comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, l'ambiguïté sur l'attribution des trajectoires apparaît fortement pour un métal beaucoup plus lourd que le sodium. Ainsi, lorsque le nombre de molécules d'eau en première couche varie, l'histogramme apparent d'un ion lourd doit évoluer conséquemment.

Ces corrections sont réalisables mais révèlent une très grande part d'arbitraire. En fait, vu le faible transfert d'énergie qui a lieu sur les métaux étudiés, nous pouvons négliger ces corrections. En pratique, nous utiliserons les histogrammes calculés sur  $^{197}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  pour modéliser des ions lourds (or), et nous utiliserons les histogrammes obtenus à partir de  $^{23}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  pour les ions légers (fer et cobalt).

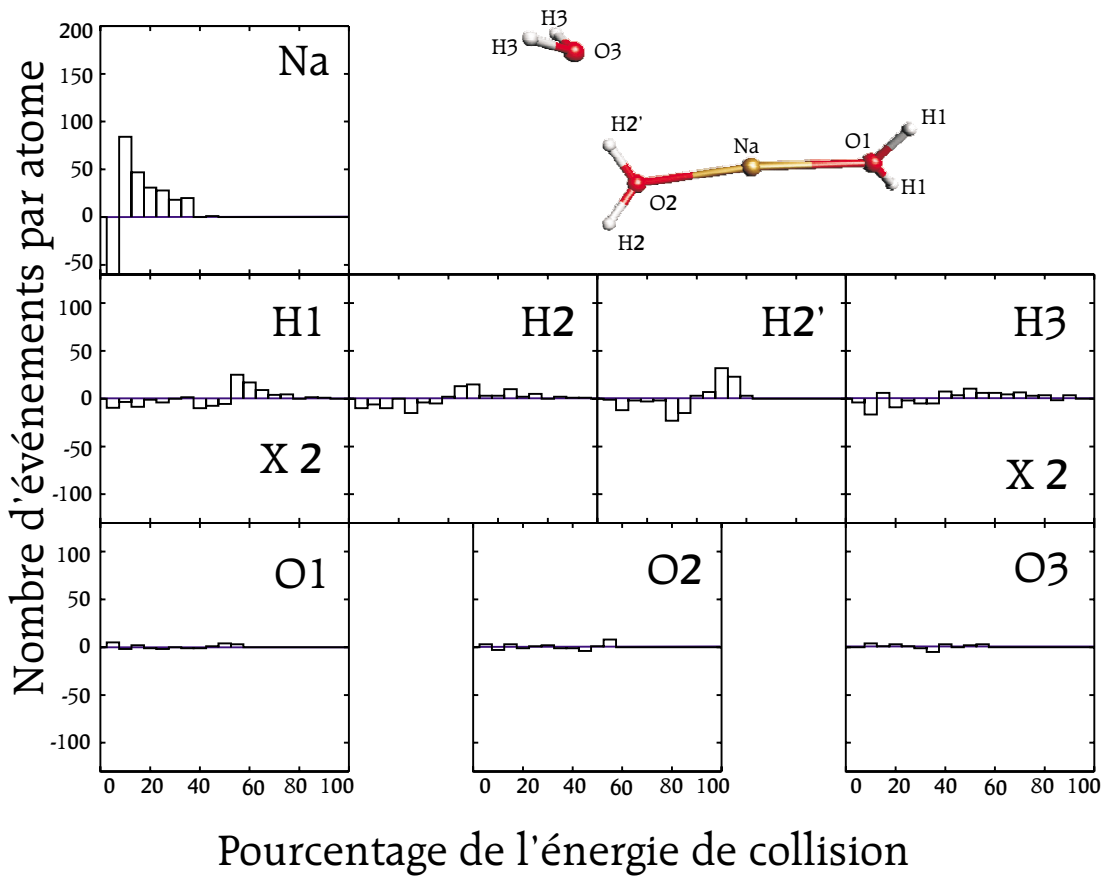


FIGURE 9.3: Différence entre l'histogramme calculé pour  $^{197}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  et celui de  $^{23}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  avec correction impulsionnelle, pour la structure filamentaire.

#### Dispersion de vitesse de He :

Nous avons vu aux paragraphes 3.2.5 et 6.2.1 quels étaient les conséquences de la dispersion de vitesse du gaz cible dans la chambre de collisions (lissage et étalement de l'évolution énergétique de la section efficace). Il nous est possible de modifier les valeurs calculées numériquement pour tenir compte de ce lissage expérimental. Pour cela, si  $\sigma(E_{col})$  est la section efficace calculée, nous pouvons calculer  $\hat{\sigma}(E_{col})$  à l'aide de l'équation :

$$\hat{\sigma}(E_{col}) = \int_0^\pi \sigma \left( E_{col} + \frac{3}{2} k_B T \frac{m_A}{m_A + m_B} + \sqrt{\frac{3}{2} k_B T \frac{m_A}{m_A + m_B} E \cos \theta} \right) \frac{\sin \theta}{2} d\theta \quad (9.1)$$

Nous corrigerons les courbes calculées lorsque nous voudrons comparer les comportements au seuil. En effet, ce lissage n'introduit de modification sur les

courbes qu'aux ruptures de pentes.

### Vibration de $\text{H}_2\text{O}$ :

Les énergies de collision que nous utilisons sont supérieures aux énergies de vibration de la molécule d'eau (voir Annexe B.1). De plus, nous avons vu que le transfert d'énergie était optimal lorsque les collisions avaient lieu directement sur les hydrogènes. Se pose alors le problème du peuplement des niveaux de vibration des molécules d'eau. Les molécules d'eau ne peuvent pas être modélisées d'un point de vue classique, car la quantification intervient tout de même : les niveaux de vibration ne sont peuplés qu'à partir d'une certaine énergie. Il est cependant dans l'air du temps de considérer l'effet des modes durs lors des simulations [117, 118].

Dans notre cas, nous supposons que cet effet n'intervient quantitativement qu'à une énergie de collision plus forte que celle utilisée dans nos expériences. Par conséquent, nous n'apporterons aucune correction correspondant à cet effet.

Évidemment, l'approximation peut apparaître un peu brutale, mais nous verrons qu'elle se justifie par la comparaison théorie/expérience.

## 9.2.2 Section efficaces simulées

Nous allons tout d'abord interpréter les résultats de collision entre  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$  et l'hélium, puis nous verrons le cas du cobalt et du fer.

### $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$

La qualité des résultats expérimentaux avec deux seuils clairement distincts permet un ajustement à partir des courbes issues du calcul. Pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$ , nous disposons d'un seul paramètre qui est l'énergie de liaison, contrairement aux ajustements par la fonction 6.10 qui avec  $\sigma_0$  et  $n$  possèdent deux paramètres d'ajustement sur la forme de la section efficace. Nous avons fait varier ce paramètre, et nous avons calculé les dépendances en énergie de la section efficace de fragmentation, en incluant les corrections dues à l'effet d'ion lourd, et à la dispersion de vitesse de l'hélium. L'ajustement (A1) ( $E_0 = 1,74$  eV) de l'énergie nous a donné la plus grande satisfaction. Notons la superposition entre les points calculés et les points expérimentaux est quasi parfaite, sans aucun ajustement autre que l'énergie de liaison. Cette superposition est une validation de notre modèle théorique et des corrections effectuées : nous décrivons parfaitement le transfert d'énergie entre l'agrégat et l'hélium. Les courbes (B1) et (C1) sont obtenues respectivement pour 1,64 eV et 1,84 eV, et clairement elles dévient de l'expérience. Cela nous permet d'avoir un encadrement de l'énergie de liaison de la molécule d'eau de l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$  que nous estimons à  $1,74 \pm 0,10$  eV (voir tableau 9.3).

		Seuil	Energie	Proportion	Littérature
Fe	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$		$1,36 \text{ eV}^b)$	100 %	
	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	premier	$0,7 \text{ eV}^a)$	$30 \pm 5 \%$	
	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	second	$1,70 \text{ eV}^b)$	$70 \pm 5 \%$	
Co	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$		$1,70 \text{ eV}^b)$	100 %	
	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	premier	$0,7 \text{ eV}^c)$	$10 \pm 10 \%$	
	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	second	$1,70 \text{ eV}^b)$	$90 \pm 10 \%$	
Au	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$		$1,74 \pm 0,10 \text{ eV}$	100 %	$1,6 \pm 0,2 \text{ eV}^d)$ $1,74 \text{ eV}^e)$
	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	premier	$0,4 \pm 0,1 \text{ eV}$	$10 \pm 2 \%$	
	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	second	$1,95 \pm 0,15 \text{ eV}$	$90 \pm 2 \%$	$2,09 \text{ eV}^e)$

TABLEAU 9.3: Énergies de liaison utilisées ( $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ , figure 9.5) ou obtenues par ajustement ( $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ , figure 9.4) et proportions obtenues par ajustement dans la comparaison théorie / expériences. a) adaptation de [115] b) [9] c) [115] d) [18] e) [19]

Pour l'ajustement de l'évolution de la section efficace de fragmentation sur l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , nous disposons de trois paramètres qui sont les énergies de liaison de la molécule d'eau à fragmenter pour chaque structure (2 paramètres), et le pourcentage de chaque structure dans la bouffée d'agrégats. L'ajustement (A2) est le meilleur que nous ayons pu trouver. Nous estimons donc l'énergie de seuil de fragmentation à  $E_1 = 0,4 \pm 0,1 \text{ eV}$  pour la structure filamentaire, et à  $E_2 = 1,95 \pm 0,15 \text{ eV}$  (tableau 9.3) pour la structure compacte. Le pourcentage d'espèces filamenteuses dans le jet est estimé à  $p_1 = 10 \pm 2 \%$ .

Les valeurs des énergies de liaison sont plus précises que les énergies de seuil que nous avons présentées dans le tableau 9.1, grâce à notre modèle théorique, qui en limitant le nombre de paramètres ajustables, diminue les incertitudes.

Il s'agit là de la première mesure expérimentale de l'énergie de liaison pour ces agrégats. Nous pouvons noter que les valeurs obtenues expérimentalement sont tout à fait compatibles avec les valeurs calculées par FELLER *et col.* et estimées expérimentalement par SCHWARZ *et col.* qui sont reportées dans le tableau 9.3.

### $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$

Les résultats expérimentaux obtenus sur  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ne sont pas d'aussi bonne qualité que ceux obtenus sur les agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . Les énergies de liaison des isomères compacts de ces agrégats sont déjà connues, nous nous contenterons de déterminer le pourcentage d'espèce filamentaire dans des agrégats. Les résultats des simulations que nous allons présenter sur la figure 9.5 sont

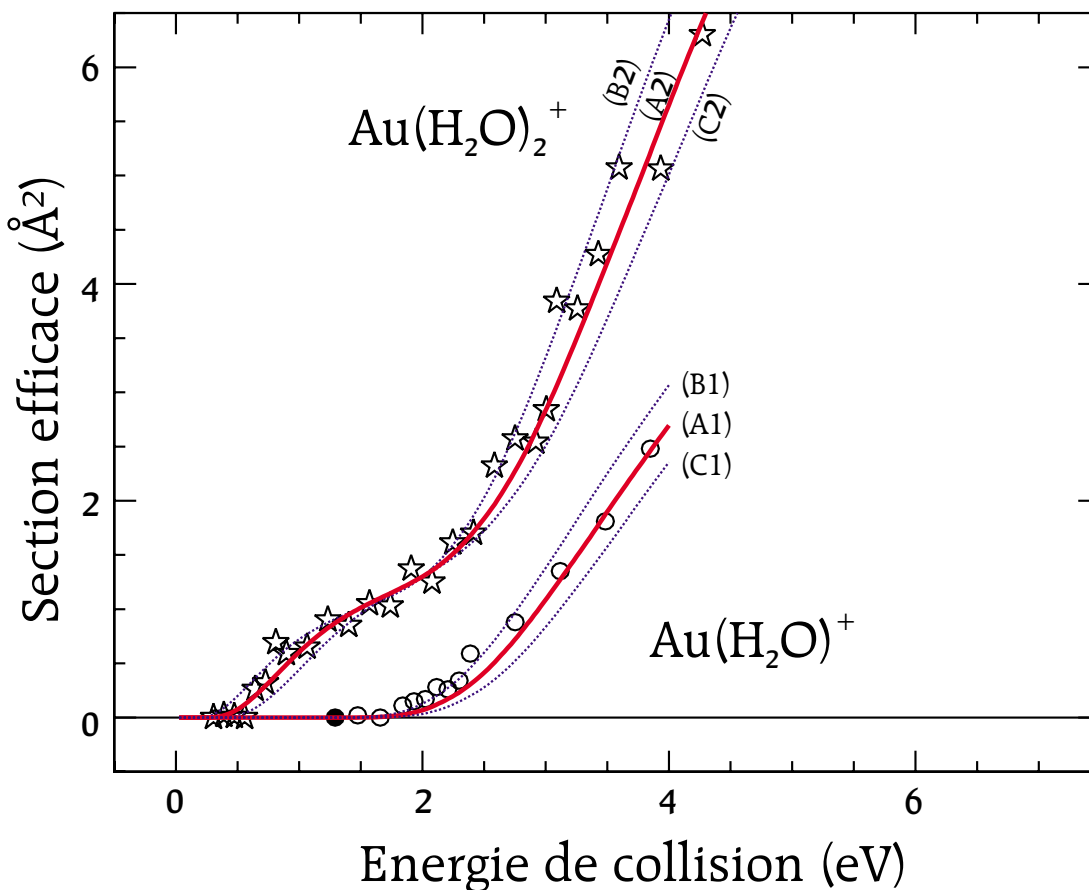


FIGURE 9.4: Comparaison expérience (points) et simulations issues de la dynamique moléculaire, avec prise en compte de l'effet d'ion lourd et de la dispersion de vitesse du gaz cible. (A1)  $E_0 = 1,74$  eV (B1)  $E_0 = 1,64$  eV (C1)  $E_0 = 1,84$  eV (A2)  $E_1 = 0,4$  eV,  $E_2 = 1,95$  eV,  $p_1 = 8$  % (B2)  $E_1 = 0,3$  eV,  $E_2 = 1,85$  eV,  $p_1 = 10$  % (C2)  $E_1 = 0,5$  eV,  $E_2 = 2,10$  eV,  $p_1 = 12$  %

adaptés à la dispersion de vitesse du gaz tampon, par utilisation de l'équation 9.1.

La figure 9.5 représente les points de section efficace expérimentale pour les agrégats  $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$  sur lesquels nous avons placé les courbes issus du calcul pour  $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})^+$ , avec les énergies de liaison calculées [14], et un faisceau de courbes représentant différents pourcentages d'espèce filamentaire pour les agrégats  $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . Les courbes issues de la théorie sont corrigées des effets impulsionnels, mais non de l'effet de masse, car la masse des agrégats est proche de la masse de  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  qui nous a servi pour les calculs (chapitre 8).

**$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$**  : Nous notons un accord parfait entre la courbe expérimentale et la courbe théorique pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$ .

Le faisceau de courbes que donne le calcul de dynamique moléculaire ne

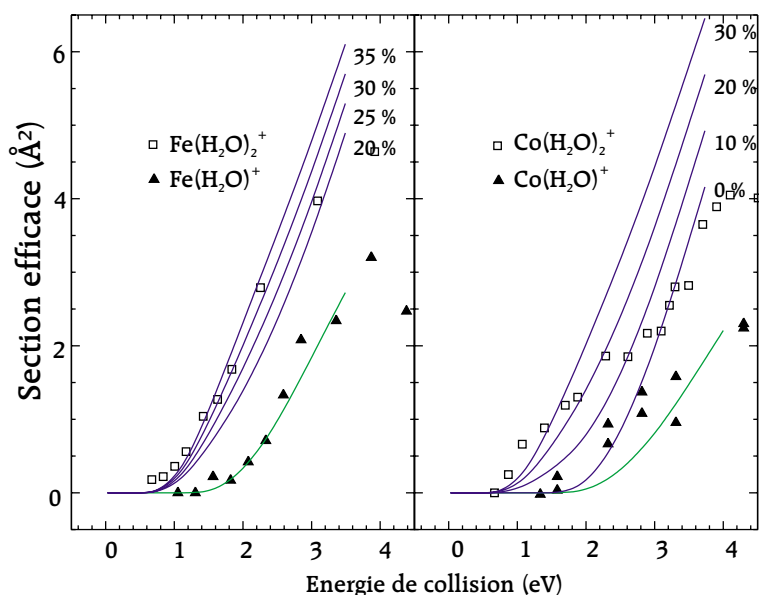


FIGURE 9.5: Comparaison entre les points expérimentaux et les courbes issues des simulations pour les agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ . Les pourcentages indiqués sont ceux des espèces filamentaires. Les courbes théoriques sont calculées par la procédure décrite au paragraphe 9.2.1.

montre jamais de comportement à double seuil marqué pour l'espèce filamentaire. Il n'est donc pas surprenant que l'expérience n'en montre pas non plus sur  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . L'énergie de liaison utilisée pour l'espèce filamentaire de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  est celle calculée par Ph. MAÎTRE [115] sur  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . Aucune des courbes ne coïncide parfaitement avec les points expérimentaux. Ceci est dû au fait que nous travaillons sur une espèce (l'espèce filamentaire) qui n'est pas stable thermodynamiquement. Ainsi, des fluctuations du faisceau ionique peuvent induire des modifications dans les proportions des agrégats, entre les différentes mesures<sup>1</sup>. Nous avons approximativement un pourcentage de  $30 \pm 5\%$ . L'énergie de liaison de l'espèce filamentaire semble surestimée. En effet, il semblerait qu'elle soit plus proche de 0,6 eV.

**$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$**  : L'accord est encore moins bon pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$  qu'il ne l'était pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$ . Cet écart est inexplicable, mais nous suspectons un problème expérimental<sup>2</sup>. Pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , le double seuil que nous observons est sûrement dû à du bruit expérimental, pour les mêmes raisons de fluctuation dans les rapports de population que nous avons évoqués précédemment. L'ordre de grandeur de la

<sup>1</sup>Les évolutions du dispositif expérimental et du traitement, comme nous l'avons déjà évoqué, ont permis de limiter cet effet lors des manipulations sur les agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ .

<sup>2</sup>Nous avons ici représenté l'intégralité des points expérimentaux disponibles sur cet agrégat, et non comme sur la figure 9.1, les points issus de la dernière campagne d'acquisition.

proportion d'espèce filamentaire serait donc de  $10 \pm 10 \%$  pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ .

**Proportions :** Nous notons que les proportions d'espèce filamenteuses sont similaires pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  (environ 10 %), alors que pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  elle est bien plus grande (environ 30 %). Nous pouvons interpréter ce résultat par un état de transition entre l'espèce filamentaire et l'espèce la plus stable pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  qui peut être bien plus haut en énergie que pour  $(\text{Co,Au})(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , à cause du changement d'état électronique du fer qui passe de  $^4F$  lorsqu'il possède une molécule d'eau en première couche de solvatation à  $^6D$  lorsqu'il possède deux molécules d'eau en première couche de solvatation [12, 16, 17].

Pour les ions  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$  et  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$ , la comparaison théorie / expériences a montré un accord excellent. Nous pouvons donc en conclure que les hypothèses utilisées dans les calculs correspondent bien à la réalité expérimentale. Ainsi, l'hélium réalise un transfert d'énergie impulsif, donc en surface de l'agrégat, et peut être considéré comme une bonne sonde de surface. Nous allons maintenant présenter un autre aspect de l'exploration de la surface de potentiel des agrégats : la photofragmentation. Il s'agit d'étudier l'absorption d'un photon de fréquence connue, par nos agrégats et d'étudier les effets de la redistribution de l'énergie dans les modes mous de la structure. L'énergie est déposée, ici, dans le cœur métallique de l'agrégat.

## 9.3 Résultats de Photofragmentation

Les informations ci-dessus sur l'existence de deux espèces, l'une filamentaire, l'autre compacte, pour les deux agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , vont servir maintenant à éclairer des résultats de photofragmentation obtenus dans le cadre du stage post-doctoral de Laure DUKAN [2, 119].

### 9.3.1 $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})^+$

Regardons tout d'abord ce qu'il en est des agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$ . Les valeurs des sections efficaces de photofragmentation obtenues sont réunies dans le tableau 9.4. Nous allons les détailler pour chaque agrégat.

**$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$  :** L'agrégat  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$  ne se fragmente pas, que ce soit pour une irradiation à 532 nm, 355 nm ou 266 nm. Ces trois énergies correspondent à des énergies supérieures à l'énergie de liaison de la molécule d'eau dans l'agrégat. Nous en déduisons donc que  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$  est transparent pour ces trois longueurs d'onde : il ne dispose d'aucune bande d'absorption dans ces domaines de fréquence.

**$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$  :** L'agrégat  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$  est lui aussi transparent pour les excitations à 532 nm et 355 nm. En revanche, il absorbe avec une section efficace



Agrégat	proportion	532 nm	355 nm	266 nm
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$	100 %	n.m.	n.m.	$1,95 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	30 %	n.m.	n.m.	$2,79 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$
	70 %	n.m.	n.m.	$7,42 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$	100 %	n.m.	n.m.	n.m.
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	12 %	n.m.	n.m.	$0,07 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$
	88 %	n.m.	n.m.	$4,19 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$

TABLEAU 9.4: Section efficace de photofragmentation pour les agrégats  $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ . n.m. : section efficace trop petite pour être mesurée ( $\ll 10^{-18} \text{ cm}^2$ ).

de  $1,95 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  les photons à 266 nm (voir figure 9.6). La liste des transitions permises est reportée en annexe dans le tableau B.2. Cette absorption peut s'interpréter par le déplacement et/ou l'élargissement, par la solvataion de la raie de transition  $a^6D \rightarrow z^6D$  de  $\text{Fe}^+$  qui est à 260 nm [2].

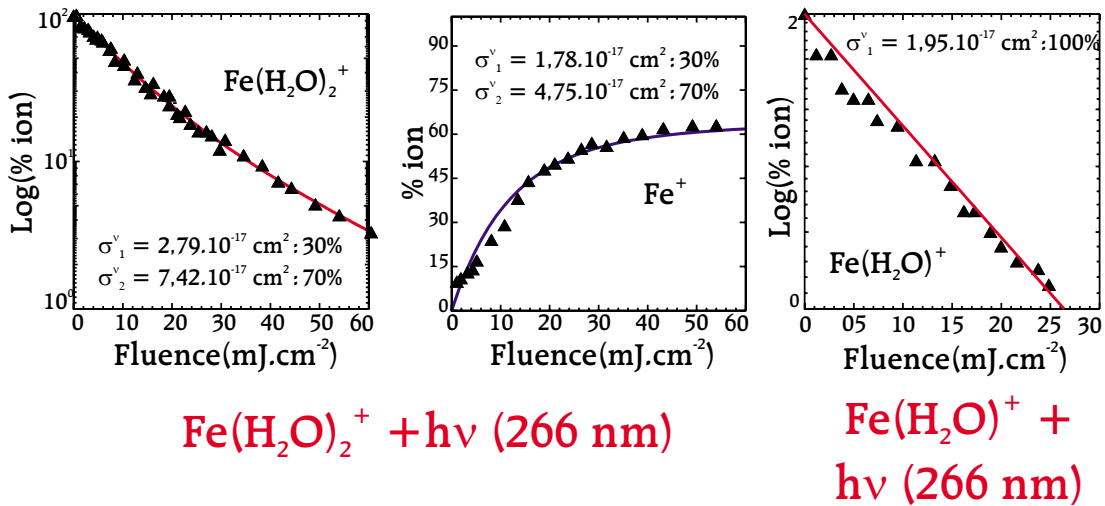


FIGURE 9.6: Évolution avec la fluence en photon de 266 nm des signaux ioniques en  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  et  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$ , et leurs éventuels fragments.

### 9.3.2 $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_2^+$

Nous allons maintenant observer les différences qui existent entre  $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})^+$  et  $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_2^+$ .

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  : Cet agrégat est transparent pour les fréquences 532 nm et 355 nm, mais pas pour 266 nm. La figure 9.7 nous montre l'évolution de la photofragmentation avec la fluence pour les différents canaux observés. L'ensemble de ces courbes ne peut pas s'interpréter par un ajustement mono-exponentiel. Nous retrouvons donc la notion de deux populations. En partant de la proportion d'espèce proche de celle estimée au paragraphe 9.2.2 afin de limiter le nombre de paramètres ajustables, la décroissance du parent nous laisse apparaître deux sections efficaces de fragmentation. Un bon ajustement est obtenu pour une proportion de 12 %, et donne une section efficace de photofragmentation associée à cette espèce qui est presque nulle. Cette valeur, qui est dans les barres d'erreur de l'ajustement, correspond à la section efficace de photofragmentation de  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^+$ . Nous retrouvons bien là une structure filamentaire possédant une seule molécule d'eau directement liée au centre métallique. Ces résultats suggèrent donc que la section efficace de photofragmentation est plus forte pour les agrégats de cobalt possédant deux molécules d'eau directement liées à l'ion métallique.

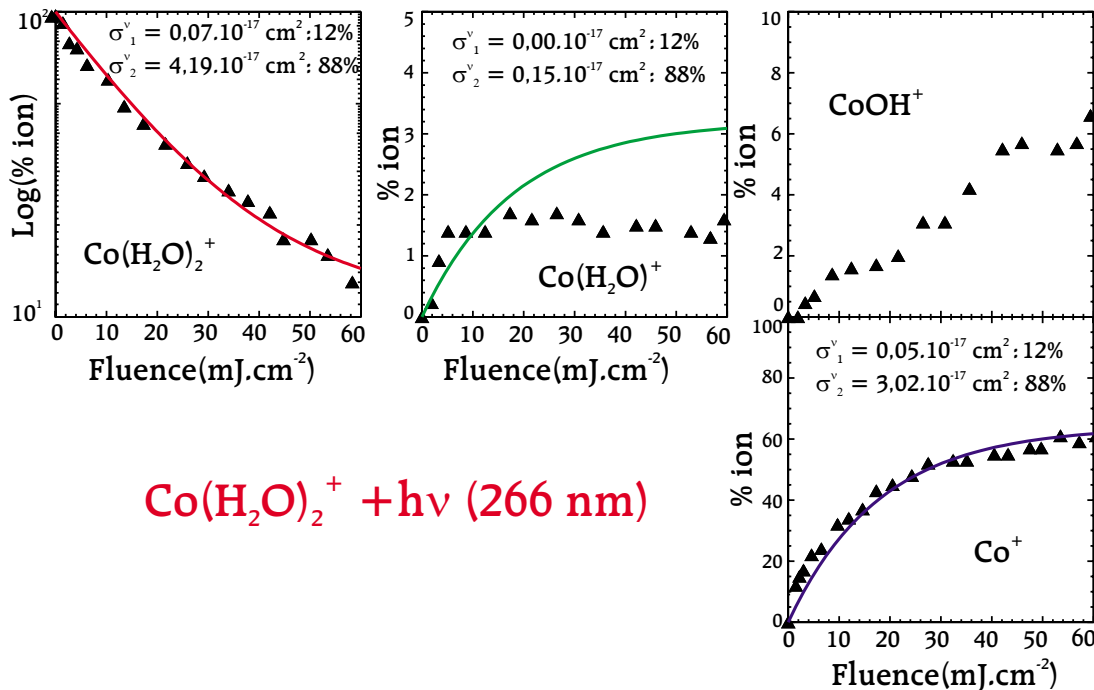


FIGURE 9.7: Évolution avec la fluence en photon de 266 nm des signaux ioniques en  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  et ses fragments.

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  : L'étude en photofragmentation de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  montre une absorption forte pour une excitation à 266 nm. Cette absorption peut être ajustée,

comme précédemment par deux exponentielles pondérées des rapports de population trouvés au paragraphe 9.2.2. Nous trouvons deux sections efficaces très différentes. Il est à noter que l'état fondamental électronique du fer passe de l'état  ${}^6D$  à  ${}^4F$  lorsque l'on passe de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$  à  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  avec deux molécules d'eau en première couche de solvatation [14]. Les bandes d'absorption ne sont donc pas les mêmes. L'absorption de la structure filamentaire (30 %) est proche de celle que nous avons pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$ , il s'agit donc de la transition  $a^6D \rightarrow z^6D$  (260 nm), légèrement plus déplacée que pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$ . L'absorption de l'espèce compacte coïncide avec la transition  $a^4F \rightarrow z^4F$  (236 nm) fortement déplacée par la solvatation de deux molécules d'eau.

## 9.4 Conclusion

Nous avons mis en évidence, dans ce chapitre, la présence d'espèces métastables dans notre faisceau d'ions, aussi bien pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , que  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  ou  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ .

Nous retiendrons qu'il est possible de trouver dans un paquet d'agrégats donné un ensemble de structures. Nous travaillons avec des mélanges de géométries d'énergie différentes, donc de propriétés collisionnelles et spectroscopiques différentes.

## CHAPITRE 10

# Étude de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n>2}^+$

Nous avons pu voir dans le chapitre 9 que les agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  étaient présents sous deux formes différentes dans le jet moléculaire : une forme filamenteuse avec une molécule d'eau en deuxième couche de solvation, et une forme compacte, où les deux molécules d'eau sont en première couche de solvation.

Nous allons voir ce qu'il en est pour les agrégats plus gros, dans le cas de l'ion  $\text{Au}^+$  pour lequel nous avons mené des expériences de collision sur l'hélium et le néon.

### 10.1 Résultats de collision sur hélium

Nous allons tout d'abord examiner les résultats expérimentaux avant de discuter de leur interprétation.

#### 10.1.1 Une constatation qualitative

Nous pouvons traiter les spectres de collision de la même façon que dans le chapitre 9, et présenter l'évolution de la section efficace de fragmentation en fonction de l'énergie de collision. Les résultats sont présentés à la figure 10.1 pour l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ .

Nous pouvons noter l'apparition de plusieurs fragments. L'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$  perd jusqu'à 4 molécules d'eau par collision sur de l'hélium à 3 eV d'énergie de collision dans le centre de masse. La section efficace de formation de l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_9^+$  monte rapidement aux environs de  $25 \text{ \AA}^2$ , puis se stabilise, alors que les sections efficaces de formation de fragments plus petits croissent progressivement les uns après les autres. Notons que la section efficace d'apparition des agrégats issus de la perte de deux et trois molécules d'eau peut atteindre et même dépasser la section efficace de perte d'une molécule d'eau.

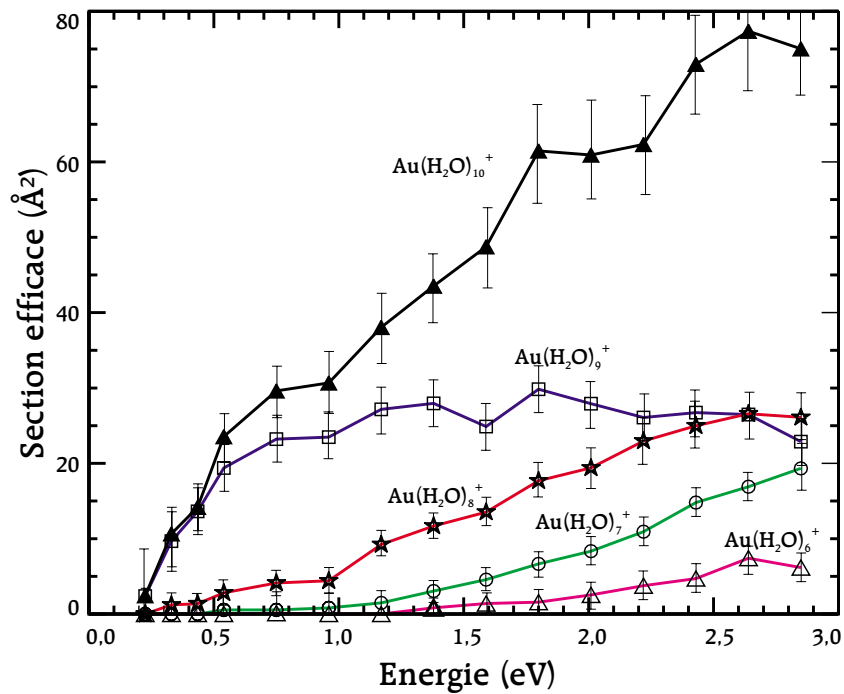


FIGURE 10.1: Évolution de la section efficace de fragmentation et d'apparition de fragments pour le système  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+ + \text{He}$ , en fonction de l'énergie de collision.

La perte de la première molécule d'eau intervient très bas en énergie, à la limite d'exploration possible de notre dispositif expérimental (0,2 eV). Le seuil d'apparition de ce fragment est donc inférieur à cette valeur. La perte de deux molécules d'eau apparaît de façon significative à partir d'environ 0,5 eV. La perte de trois molécules d'eau débute pour une énergie d'environ 1,2 eV et la perte de quatre molécules d'eau pour une énergie de 2 eV.

Ce résultat est a priori très surprenant car, comme nous l'avons vu dans le sous-chapitre 6.4, nous n'avons pas de problème de fenêtre temporelle. C'est-à-dire que toutes les fragmentations énergétiquement possibles ont effectivement lieu. Or nous nous attendons à ce que l'énergie de liaison des molécules d'eau en périphérie des agrégats soit proche de l'énergie de liaison du dimère de l'eau (0,23 eV [26, 27]), car l'interaction n'est alors plus ion-dipole à cause de la distance à l'ion qui devient grande [2] (voir le paragraphe d'annexe G.1.1). Si nous considérons un modèle de fragmentation purement évaporatif, à une énergie de collision de 1 eV, nous nous attendrions à voir la perte importante de une, deux et trois molécules d'eau, ce qui n'est pas le cas expérimentalement. De plus, la température interne des agrégats intervient fortement pour les gros agrégats, car le nombre de degrés de liberté mous augmente 6 fois plus vite que le nombre de molécules d'eau, ce qui accroîtrait encore plus la perte de 2 et 3 molécules d'eau. Voyons donc les résultats de fragmentation en détail.

L'évolution des sections efficaces de fragmentation et d'apparition de fragments pour toutes les tailles d'agrégats est similaire. Nous allons donc nous intéresser aux différences qui existent entre les courbes plutôt qu'aux courbes elles-mêmes.

## 10.1.2 Évolution de la section efficace avec $n$

### Section efficace totale de fragmentation

Nous avons porté sur la même figure les sections efficaces de fragmentation des agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  en fonction de l'énergie de collision (figure 10.2).

Notons tout d'abord l'ordre de grandeur de l'échelle de section efficace en ordonnée. La fragmentation atteint près de  $100 \text{ \AA}^2$ .

Nous observons trois domaines sur ce faisceau de courbes.

- Le premier domaine qui est constitué de  $n=1$  et  $n=2$ , où la valeur de la section efficace est très faible. Nous avons déjà vu ces courbes sur la figure 9.1. La faible valeur des sections efficaces par rapport aux agrégats plus gros est due au mode de transfert d'énergie impulsional. Ce modèle implique, en effet, que le transfert d'énergie augmente d'autant plus vite avec l'énergie de collision, que les seuils d'énergie sont faibles.
- Le deuxième domaine comprend les agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{3\dots7}^+$  et montre une section efficace de fragmentation totale qui augmente progressivement avec le nombre de molécules d'eau.
- Enfin le troisième domaine est constitué de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{8\dots10}^+$  et montre une section efficace totale de fragmentation qui est pratiquement indépendante du nombre de molécules d'eau.

### Section efficace d'apparition des fragments

Nous pouvons réaliser les mêmes graphes que précédemment pour la section efficace d'apparition des différents fragments. Ces graphes sont représentés sur les figures 10.3, 10.4, 10.5 et 10.6.

**Perte d'une molécule d'eau :** (figure 10.3) La croissance de la section efficace avec l'énergie de collision est de plus en plus forte quand le nombre de molécules d'eau augmente. La pente au seuil est de plus en plus forte, ce qui traduit l'augmentation de la surface de l'agrégat et la chute du seuil de fragmentation. Les paramètres d'ajustement avec la fonction définie par l'équation 6.10 pour les différents agrégats sont donnés dans le tableau 10.1.

Le paramètre  $n$  est identique pour toutes les courbes de plus d'une molécule d'eau (entre 0,9 et 1,2) : cela montre une certaine régularité dans la forme des

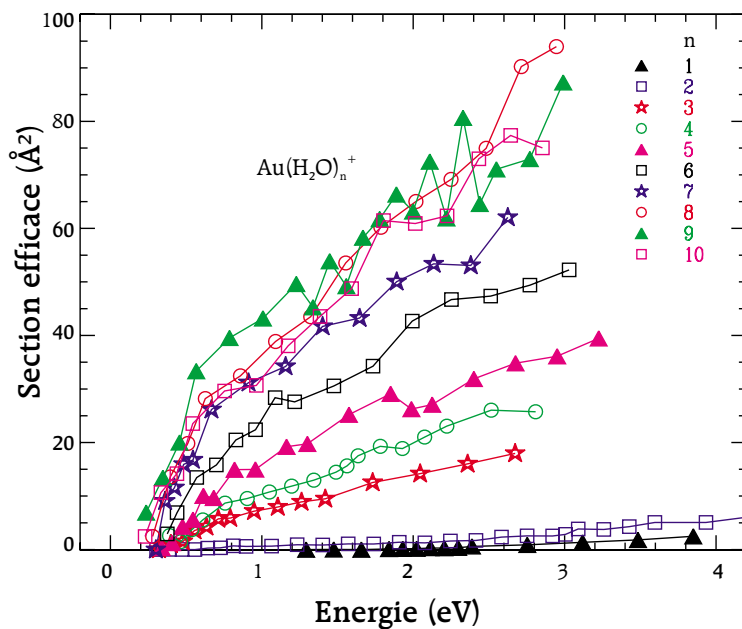


FIGURE 10.2: Évolution de la section efficace de fragmentation pour le système  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + \text{He}$ , pour  $n$  variant de 1 à 10.

courbes de section efficace, et nous permet de comparer les  $\sigma_0$ . Nous constatons que l'agrégat qui perd une molécule d'eau le plus facilement est  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$  (avec  $\sigma_0 = 39 \text{ \AA}^2$ ), comme le montre aussi la figure 10.3. Nous pouvons, là aussi, réaliser une classification en trois zones, qui ne recouvre pas tout à fait celle trouvée pour la section efficace de fragmentation totale :

- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$  ont des sections efficaces très faible par rapport aux autres agrégats, comme précédemment.
- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{3,4}^+$  montent une montée progressive de la section efficace d'apparition du premier fragment.
- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{5\dots 10}^+$  présentent un  $\sigma_0$  proche (environ  $30 \text{ \AA}^2$ ). Nous constatons une saturation de plus en plus tôt de la section efficace lorsque l'on fait varier l'énergie. Le maximum atteint décroît avec la taille de l'agrégat initial, à partir de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$ .

La précision des énergies de seuil est assez mauvaise, car la valeur trouvée dépend fortement du point le plus bas en énergie, qui est le point le moins précis que nous mesurons, car les pics sont étalés et le signal faible. En particulier, pour les plus gros, nous n'excluons pas la possibilité d'avoir des agrégats à la limite de la dissociation thermique.

**Perte de deux molécules d'eau :** La figure 10.4 nous montre l'évolution de la section efficace d'apparition de ce fragment en fonction de l'énergie de collision.

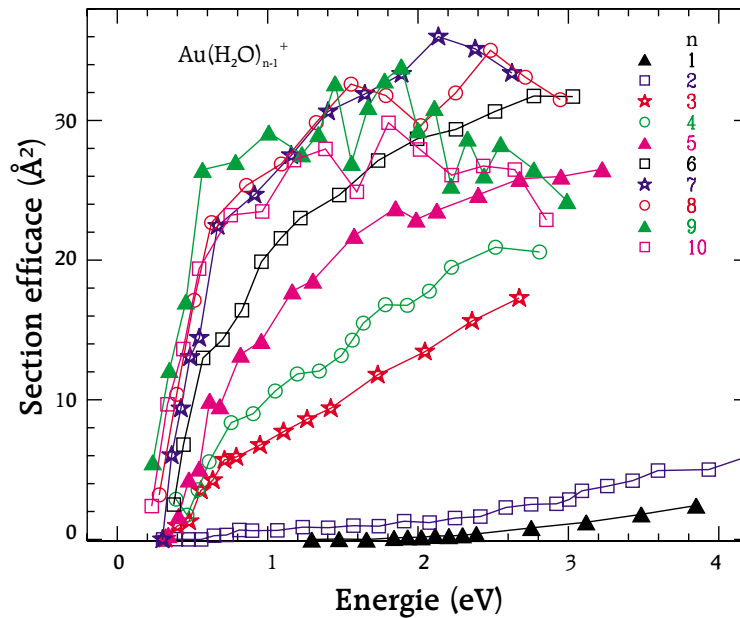


FIGURE 10.3: Section efficace d'apparition de fragments issue de la perte d'une molécule d'eau, en fonction de l'énergie et de l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ .

Nous notons que cette apparition ne devient significative qu'à partir du moment où l'agrégat dispose d'au moins 4 molécules d'eau. Le noyau  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  semble en effet très difficile à casser, du moins, en collision sur de l'hélium et aux énergies auxquelles nous avons travaillé. Les seuils d'énergie pour des espèces issues de la perte de plusieurs molécules sont toujours difficiles à estimer car le signal est faible, et la pente au seuil aussi [23]. Il peut y avoir confusion entre un processus multicollisionnel et une croissance faible de la section efficace avec la pression. Nous prendrons donc les valeurs de ces seuils avec beaucoup de précaution.

La présence de traces de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$  en provenance de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  semble être due à la présence d'espèces hautement filamentaires (trois couches de solvation). Elle apparaît en effet pour une énergie de l'ordre de 2 eV, alors que l'énergie pour faire partir deux molécules d'eau dans la configuration la plus stable est de l'ordre de  $2,09+0,73=2,82$  eV [19]. Outre les agrégats qui ne produisent pas de fragments par perte de deux molécules d'eau, nous pouvons, là aussi, dégager trois comportements différents :

- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_5^+$  ont des comportements proches, de faibles sections efficaces, avec un démarrage tardif.
- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$  présentent des sections efficaces de fragmentation qui sont intermédiaires et observables à de faibles énergies.
- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{8,\dots,10}^+$  qui ont de fortes sections efficaces, jusqu'à  $40 \text{ \AA}^2$  pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_8^+$  qui atteint le maximum de section efficace. Notons que cette valeur est supérieure à la section efficace maximale observée pour la perte d'une seule



Agrégat	$E_0$ (eV)	$\sigma_0$ ( $\text{\AA}^2 \cdot \text{eV}^{n-1}$ )	n
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_1^+$	$1,7 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	$0,5 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	$0,4 \pm 0,1$	$12 \pm 1$	$1,2 \pm 0,1$
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4^+$	$0,4 \pm 0,1$	$18 \pm 2$	$1,0 \pm 0,1$
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_5^+$	$0,4 \pm 0,1$	$27 \pm 3$	$1,1 \pm 0,1$
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$	$0,3 \pm 0,1$	$31 \pm 3$	$1,1 \pm 0,1$
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$	$0,3 \pm 0,1$	$39 \pm 3$	$1,1 \pm 0,1$
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_8^+$	$0,3 \pm 0,1$	$37 \pm 4$	$1,0 \pm 0,1$
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_9^+$	$0,2 \pm 0,1$	$35 \pm 4$	$0,9 \pm 0,1$
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$	$0,2 \pm 0,1$	$31 \pm 3$	$1,0 \pm 0,1$

TABLEAU 10.1: Énergie de seuil et paramètres d'ajustement pour l'apparition du premier fragment pour les agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ .

molécule d'eau.

**Perte de trois molécules d'eau :** La figure 10.5 présente la section efficace d'apparition du troisième fragment. Nous notons que la perte de trois molécules d'eau n'apparaît de façon significative qu'à partir de l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_5^+$  : nous retrouvons le noyau de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  qui semble particulièrement résistant aux collisions sur l'hélium. Nous notons encore trois comportements distincts dans ces dépendances en énergie de sections efficaces.

- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_5^+$  présente des sections efficaces faibles, à partir de 2 eV.
- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^+$  perdent trois molécules d'eau à partir d'une énergie de collision d'environ 1,4 eV, et possèdent des sections efficaces intermédiaires.
- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{8\dots 10}^+$  présentent un seuil de section efficace en dessous de 1 eV, et les valeurs des sections efficaces sont importantes, et culminent pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_9^+$ . Notons que les valeurs atteintes sont inférieures à celles obtenues pour la perte d'une ou deux molécules d'eau, mais semblent monter plus haut pour des énergies plus importantes que nous ne pouvons pas explorer avec notre dispositif expérimental.

**Perte de quatre molécules d'eau :** La figure 10.6 présente l'évolution en fonction de l'énergie de la section efficace d'apparition du quatrième fragment. Là encore, le premier agrégat qui conduit à la perte de quatre molécules d'eau est celui qui conduit à la formation du noyau  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , c'est donc  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ . L'observation des courbes suggèrent deux comportements :

- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^+$  montre des sections efficaces les plus faibles, avec un signal observé à partir d'environ 1,5 eV.
- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{8\dots 10}^+$  perdent plus facilement quatre molécules d'eau. Le seuil d'ap-

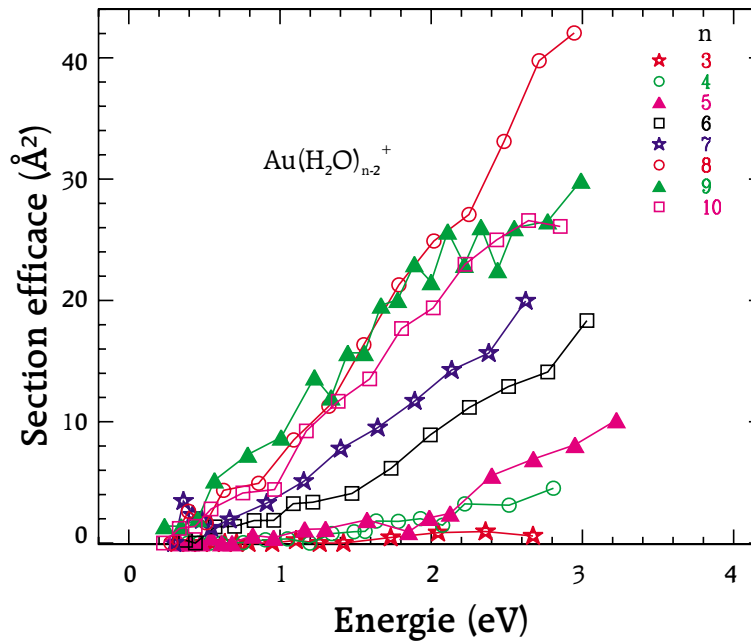


FIGURE 10.4: Section efficace d'apparition de fragments issue de la perte de deux molécules d'eau, en fonction de l'énergie et de l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ .

La section efficace de ce fragment est environ 1,2 eV. La valeur maximale est obtenue pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ .

**Perte de plus de quatre molécules d'eau :** Nous n'observons pas la perte de plus de quatre molécules d'eau de façon significative. La perte d'un tel nombre de molécules d'eau intervient pour des énergies plus grandes, avec des sections efficaces très faibles, et il est difficile de déterminer s'il s'agit d'un comportement monocollisionnel ou multicollisionnel.

### 10.1.3 Répartition des différents fragments

Nous pouvons tracer le pourcentage de la section efficace de chaque canal de fragmentation par rapport à la section efficace de fragmentation totale. Une telle dépendance est représentée sur la figure 10.7 pour l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ .

Le comportement des agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{6..9}^+$  présentent une similitude avec les lois de POISSON (voir annexe E) respectivement  $\mathfrak{P}_3$ ,  $\mathfrak{P}_2$ ,  $\mathfrak{P}_1$ ,  $\mathfrak{P}_0$ . Dans cette analogie, l'axe d'énergie représente l'axe de valeur moyenne  $p$ , via la transformation  $p = \frac{E_{col} - 0,22}{2,4}$ . Ce point sera discuté par la suite (voir paragraphe 10.2.3).

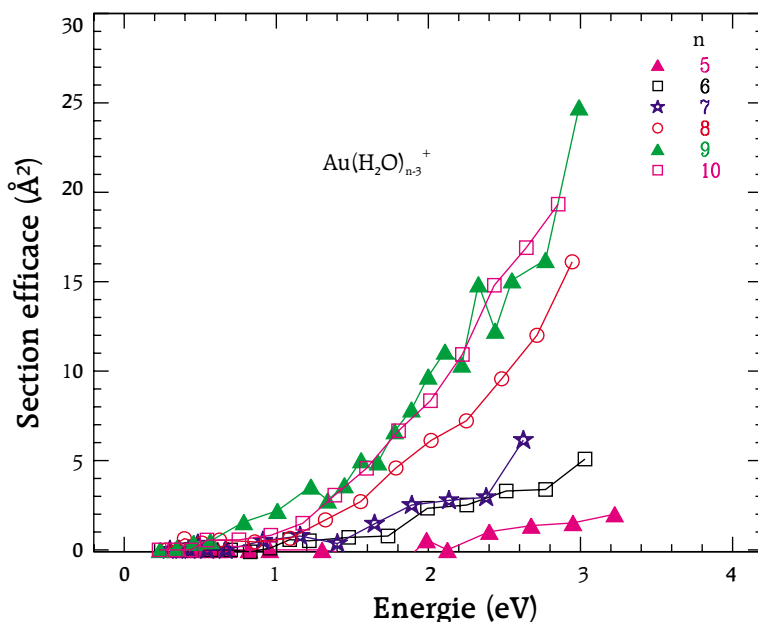


FIGURE 10.5: Section efficace d'apparition de fragments issue de la perte de trois molécules d'eau, en fonction de l'énergie et de l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ .

## 10.2 Apport de la dynamique moléculaire

Nous allons maintenant essayer de comprendre tous ces résultats expérimentaux à l'aide des calculs de dynamique moléculaire.

### 10.2.1 Le calcul

Nous avons réalisé un calcul en utilisant les histogrammes décrits au chapitre 8, et en appliquant la correction d'ion lourd décrite dans le paragraphe 9.2.1. L'agrégat que nous avons considéré est  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ .

Nous avons considéré une structure possédant 10 molécules d'eau, 12 hydrogènes libres, 8 liaisons hydrogènes, et 10 oxygènes accessibles. Cela correspond à une structure filamentaire possédant deux molécules d'eau en première couche de solvation. Notons que nous ne considérons pas les écrantages géométriques des molécules d'eau qu'il peut y avoir dans une structure complexe. Nous nous attendons donc à obtenir une section efficace de fragmentation totale supérieure à la section efficace expérimentale.

Nous avons considéré que toutes les molécules d'eau avaient une énergie de liaison de 0,23 eV (énergie de liaison du dimère de l'eau) [26, 27]. Il est supposé dans le calcul que les molécules d'eau sont fragmentées par évaporation, c'est-à-dire que l'énergie résiduelle après fragmentation est la différence entre l'énergie de collision et l'énergie de liaison. Par ailleurs, nous n'avons considéré aucun

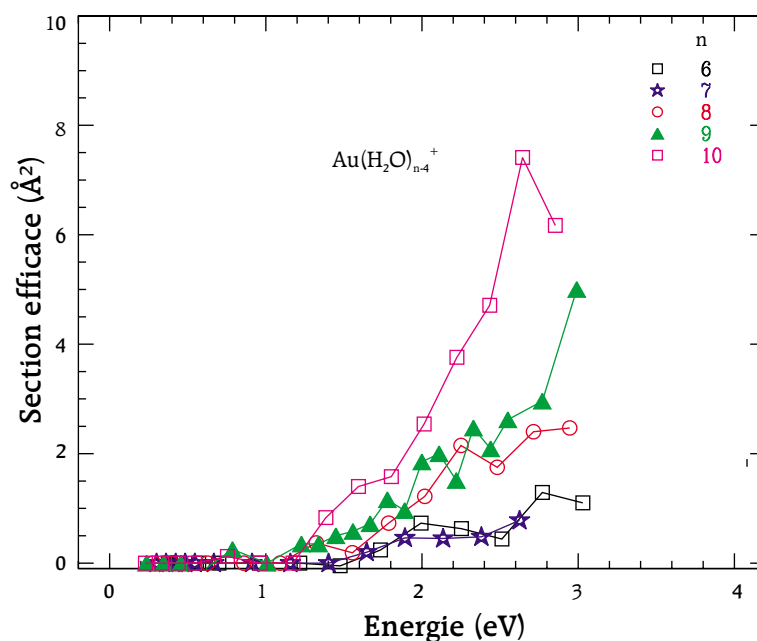


FIGURE 10.6: Section efficace d'apparition de fragments issue de la perte de quatre molécules d'eau, en fonction de l'énergie et de l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ .

problème de fenêtre temporelle, vu que ce problème n'existe pas dans les résultats expérimentaux (voir paragraphe 6.4).

## 10.2.2 Comparaison de l'évolution des sections efficaces

Nous avons représenté sur la figure 10.8 l'évolution de la section efficace de fragmentation et d'apparition de fragments issus de l'expérience, ainsi que les courbes que les calculs nous ont données. L'accord n'est que qualitatif entre courbes expérimentales et calculées. Il porte essentiellement sur la prédiction des abondances relatives des fragments.

Nous notons tout d'abord que la courbe de section efficace de fragmentation totale est moins grande dans l'expérience. Cela est dû au fait que les agrégats formés sont composés de mélanges de structures plus ou moins compactes. Alors que le calcul suppose une seule structure très filamentaire. De plus, comme nous l'avions évoqué au paragraphe 10.2.1, nous avons considéré que tous les atomes étaient visibles pour l'hélium, ce qui n'est pas forcément le cas pour les grosses structures, même dans le cas de structures filamentaires.

Le seuil de fragmentation est plus haut dans les calculs que dans l'expérience. Or l'énergie de liaison d'une molécule d'eau périphérique de l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$  peut difficilement être plus faible que les 0,23 eV de l'énergie de liaison d'un dimère d'eau. Ce décalage est donc probablement dû à un effet de la température

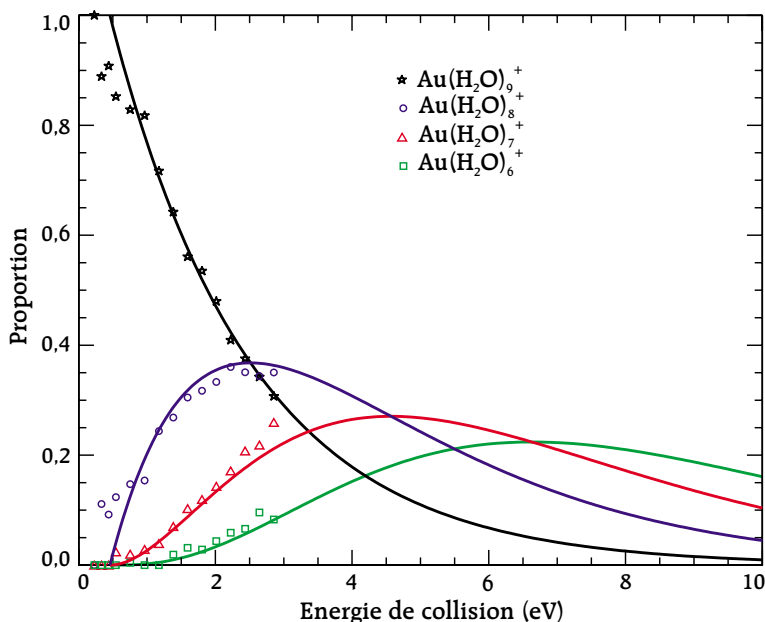


FIGURE 10.7: Pourcentage de section efficace des différents canaux de fragmentation en fonction de l'énergie de collision dans le centre de masse pour les résultats expérimentaux de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ . Ajustement de la courbe de perte d'une molécule d'eau par l'équation E.3 de l'annexe E, prise pour  $i=0$ , puis tracé des autres fonctions E.3 déduites.

interne des agrégats, qui rend le seuil de perte d'une molécule d'eau quasi nul.

Nous pouvons ensuite remarquer que, dans l'étude expérimentale, les agrégats se multifragmentent moins efficacement que ce qui était prévu par les calculs, malgré la présence d'énergie thermique avant la collision : la formation de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_9^+$  semble stabilisée sur un plateau à  $25 \text{ \AA}^2$ , alors que le calcul prévoit sa chute au profit des agrégats plus petits. Cet agrégat atteint son plateau pour à peu près la même valeur de l'énergie que celle donnée par le calcul, et le front de montée semble bien décrit.  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_8^+$  monte plus lentement que dans le calcul, mais à peu près pour la même valeur de seuil. De même pour tous les autres fragments : les valeurs des seuils semblent corrects, mais la montée est plus lente que celle calculée.

### 10.2.3 Répartition des fragments

Nous avons réalisé le même calcul que dans le paragraphe 10.1.3 pour tracer la proportion des différents fragments. La figure 10.9 montre les courbes obtenues pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ . Là encore, une analogie est possible avec les lois de POISSON, mais ici la conversion sur l'échelle horizontale est donnée par  $p = \frac{E_{col}-0,6}{1,01}$ . Nous pouvons noter que le faisceau des lois de POISSON coïncide avec les résultats

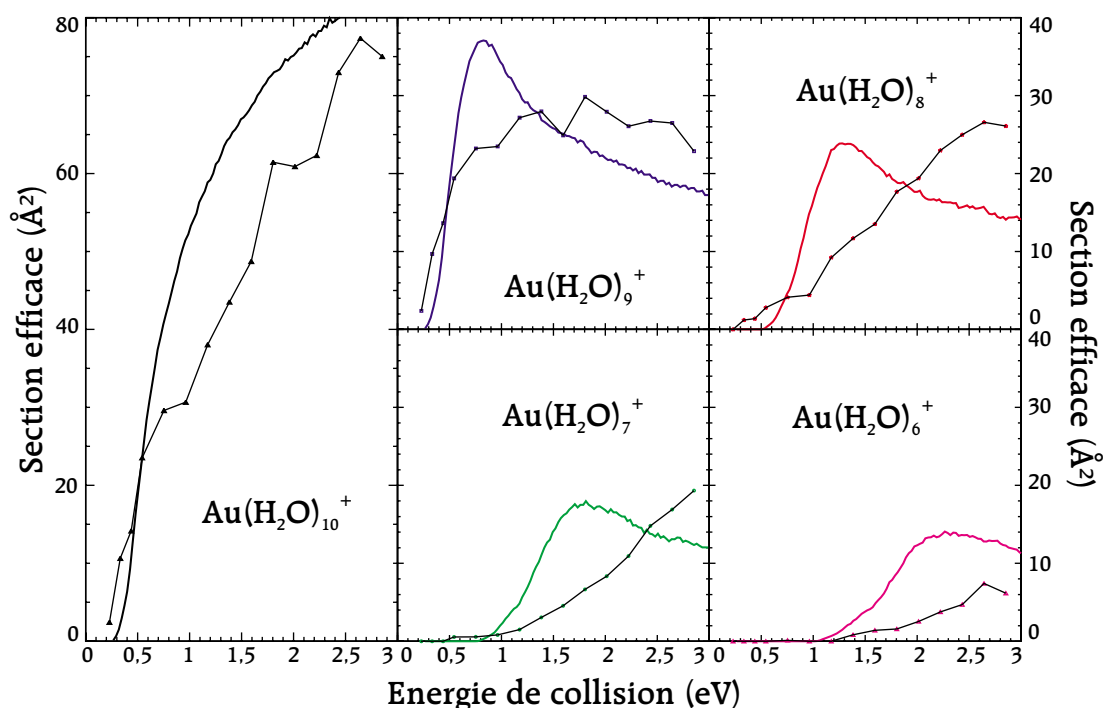


FIGURE 10.8: Comparaison entre les points expérimentaux de section efficace de fragmentation pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$  et les courbes issues des calculs de simulation, pour la section efficace totale et la perte de 1 à 4 molécules d'eau.

de calcul pour les basses énergies (inférieures à 2 eV) sur lesquelles nous avons restreint l'ajustement, et s'écarte pour les énergies plus grandes.

L'interprétation du fait que la proportion calculée des fragments suit une loi de POISSON à basse énergie de collision, n'est pas évidente. Cependant, si nous considérons une fragmentation de type IM1, comme nous avons pu le voir au paragraphe 5.6.2, l'énergie transmise à l'agrégat fragment n'est pas la différence entre l'énergie de collision et l'énergie de liaison. L'énergie transférée est donc variable, et va dépendre de l'énergie de collision. Dans ces conditions, si nous traçons la proportion des différents fragments en fonction de l'énergie de collision, nous pouvons attendre une évolution suivant une loi de POISSON.

En ajustant les proportions de fragment expérimentales avec des lois de POISSON, et en comparant la valeur trouvée à celle obtenue en ajustant les courbes calculées, nous pouvons remonter à une information sur le transfert d'énergie moyen vers l'agrégat fragment qui a lieu lors d'une collision, après une première fragmentation.

Agrégat	$\overline{E}_2$ (eV)	$E_{1+2}$ (eV)
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_5^+$	8,9	0,61
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$	4,8	0,44
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$	4,5	0,26
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_8^+$	2,6	0,25
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_9^+$	2,6	0,11
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$	2,4	0,22

TABLEAU 10.2: Énergie de collision « supplémentaire » moyenne  $\overline{E}_2$  qu'il faut utiliser lors des collisions, pour entraîner la perte d'une deuxième molécule d'eau après la première, et énergie seuil de collision  $E_{1+2}$  nécessaire à la perte des deux premières molécules d'eau dans  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . Expérience.

### Ajustement par une loi de POISSON

Ici, le paramètre variable  $p$  (voir paragraphe E) est l'énergie de collision. L'ajustement des courbes par les équations de POISSON E.3 nous donne la valeur  $\overline{E}_2$  (le  $p^0$  de l'annexe E) de l'énergie pour laquelle, en moyenne, la perte de deux molécules d'eau a lieu pour chaque agrégat. En pratique nous ajustons la décroissante de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+$  avec  $\mathfrak{P}_0$ , en permettant le décalage du point origine  $E_{1+2}$ , car l'évolution débute à partir du moment où l'énergie de collision a atteint le seuil d'apparition du deuxième fragment, et nous vérifions l'accord avec l'évolution des autres fragments en traçant les courbes  $\mathfrak{P}_i$  (voir figure 10.7). Nous retrouvons donc la conversion sur l'échelle horizontale en  $p = \frac{E_{col} - E_{1+2}}{\overline{E}_2}$  que nous avons déjà aperçu au début de ce paragraphe 10.2.3 et au paragraphe 10.1.3.

Les valeurs des énergies  $\overline{E}_2$  trouvées en fonction du nombre de molécules d'eau de l'agrégat parent sont données dans le tableau 10.2.  $\overline{E}_2$  représente l'énergie qu'il faut mettre dans le système, en plus de l'énergie de seuil pour la perte des premières molécules d'eau, afin d'observer, en moyenne, une deuxième fragmentation pour tous les ions.  $\overline{E}_2$  fait apparaître plusieurs types d'agrégats :

- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_5^+$  qui nécessite une très forte énergie,
- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$  pour lesquels environ 4,6 eV sont nécessaires,
- $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{8\dots 10}^+$  qui demandent environ 2,5 eV pour perdre une deuxième molécule d'eau.

### Informations déduites

**Valeurs absolues des énergies  $E_{1+2}$  :** Les valeurs obtenues pour les gros agrégats sont faibles par rapport à ce que nous pouvions attendre ( $2 \times 0,23 = 0,46$  eV). De même qu'au paragraphe 10.2.2, nous l'interprétons par un effet de température interne. Il faudrait, en fait, considérer que  $E_{1+2}$  représente l'énergie de liaison de la deuxième molécule d'eau. De plus, cet effet d'énergie interne peut s'estomper si le nombre de molécules d'eau diminue. Il nous faut donc prendre les résultats

Agrégat	$\overline{E}_2$ (eV)	$E_{1+2}$ (eV)
$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ simulé	1,01	0,60

TABLEAU 10.3: Énergie moyenne supplémentaire  $\overline{E}_2$  qu'il faut mettre dans le système pour entraîner la perte d'une deuxième molécule d'eau après la première, et énergie de départ de l'ajustement  $E_{1+2}$  apparenté au seuil d'énergie pour la perte des deux premières molécules d'eau dans  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ . Simulation.

de  $E_{1+2}$  avec prudence. Par ailleurs, il s'agit d'une énergie de seuil. En conséquence, c'est l'énergie de liaison la plus faible de toutes les structures présentes de façon significative. Nous nous contenterons donc de simples commentaires sur ces valeurs.

**Valeurs relatives des énergies  $E_{1+2}$  :** Les valeurs du tableau 10.2 montrent que les liaisons  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4^+-(\text{H}_2\text{O})_2$  sont relativement plus difficiles à casser que  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n \geq 5}^+-(\text{H}_2\text{O})_2$ . Si nous considérons que  $E_{1+2}$  est l'énergie de liaison de la deuxième molécule d'eau, il semblerait donc qu'entre l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$ , une structure possédant deux molécules d'eau de faible énergie commence à apparaître de façon significative<sup>1</sup>.

**Valeurs absolues des énergies  $\overline{E}_2$  :** Ces valeurs sont très grandes devant les valeurs des énergies de liaison attendues (0,23 eV pour une liaison hydrogène [26, 27]). Nous devons les comparer à des valeurs obtenues par le même ajustement, mais sur les valeurs données par les histogrammes issus de la dynamique moléculaire que nous avons présentée au début de ce paragraphe 10.2.3.

Les coefficients d'ajustement des courbes simulées sont présentés dans le tableau 10.3.

Nous notons que la valeur moyenne de l'énergie de collision à fournir en plus de l'énergie qu'il a fallu donner pour les deux premières fragmentations est deux fois plus petite pour la courbe simulée que pour la courbe expérimentale. La différence de seuil  $\overline{E}_2$  peut être attribuée à l'énergie thermique de l'agrégat, comme nous l'avons déjà vu au paragraphe 10.2.2. Notons qu'il est normal de ne pas retrouver 0,23 eV pour  $\overline{E}_2$  obtenu par ajustement du calcul, pour la même raison que nous obtenons 0,6 eV (>0,46 eV) pour  $E_{1+2}$ . En effet, l'énergie transférée à l'agrégat n'est pas l'énergie de collision, mais est toujours plus basse. De plus, nous regardons une énergie de collision moyenne et non un seuil d'apparition.  $\overline{E}_2$  est la valeur moyenne de l'énergie de collision qu'il faut appliquer, en plus de  $E_{1+2}$ , pour que la moitié des collisions qui ont induit une première fragmentation,

<sup>1</sup>Nous admettons ici que l'énergie de liaison de la première molécule d'eau à partir est identique, ou plus faible que l'énergie de liaison de la deuxième molécule d'eau.



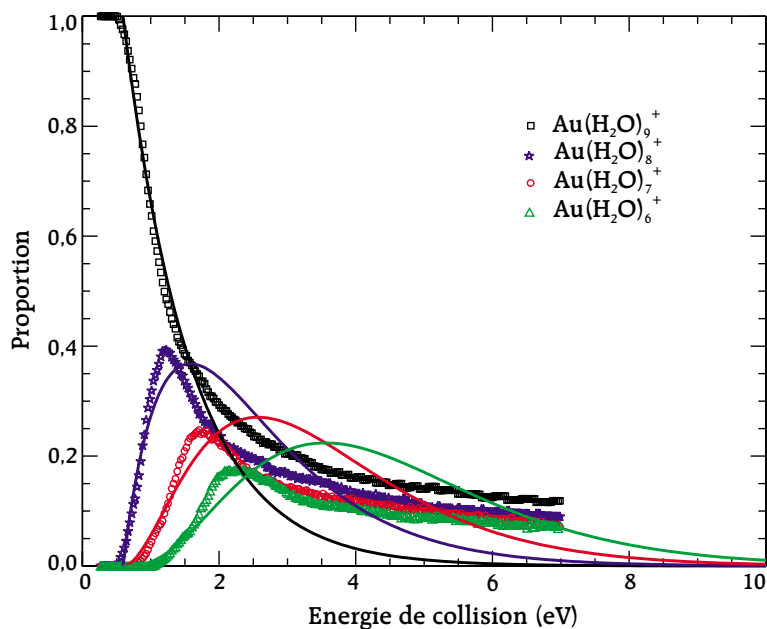


FIGURE 10.9: Pourcentage de section efficace des différents canaux de fragmentation en fonction de l'énergie de collision dans le centre de masse pour les sections efficaces calculées de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$  (points). Ajustement de la courbe de perte d'une molécule d'eau par la fonction E.3 (courbes continues) prise pour  $i=0$  (ajustement pour  $E \leq 2$  eV, puis tracé des autres fonctions E.3 déduites).

en induisent une deuxième.

La différence entre les valeurs issues des simulations et les valeurs expérimentales est due soit à une énergie de liaison expérimentale plus forte (peu crédible), soit à un transfert d'énergie moins efficace que prévu dans l'expérience.

**Valeurs relatives des énergies  $\overline{E}_2$  :** Le tableau 10.2 nous montre un saut de  $\overline{E}_2$  entre  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n \geq 8}^+$ . Ainsi, la liaison  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_5^+ - (\text{H}_2\text{O})_2$  est plus difficile à rompre, en moyenne, que la liaison  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n \geq 6}^+ - (\text{H}_2\text{O})_2$ . Ceci va dans le même sens que les résultats concernant  $E_{1+2}$ . En effet, la structure possédant deux molécules d'eau faiblement liées, que l'on voyait apparaître pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$  devient prépondérante pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_8^+$ .

Nous en déduisons donc qu'en moyenne, la fragmentation du cœur  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  des gros agrégats est difficile par rapport aux cœurs  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n \geq 7}^+$  des agrégats plus gros.

#### 10.2.4 Conclusion

Les calculs nous ont donc montré un écart entre les courbes expérimentales et simulées. Cet écart est un retard à la multifragmentation. Il peut s'interpréter

par la présence de fragmentations impulsioneuses IM1 assez importante pour les molécules d'eau éloignées du noyau métallique. Une telle fragmentation induit un transfert d'énergie principalement dans la coordonnée de fragmentation. Ainsi l'énergie résiduelle dans l'agrégat n'est pas la différence entre l'énergie de collision et l'énergie de liaison de la molécule d'eau, ce qui a été supposé dans le calcul. Le processus évaporatif n'intervient que pour les fragmentations qui ont lieu dans un deuxième temps. Dans d'autres contextes les agrégats  $\text{Na}_n^+$  montrent ce type de comportement après collision sur de l'hélium à haute énergie [100], et la fragmentation de l'agrégat  $\text{Br}_2\text{Ne}_n$  montre aussi une évaporation thermique pour les derniers atomes de néon lors d'une excitation vibrationnelle de  $\text{Br}_2$  [99].

De plus, nous avons montré la présence d'un cœur « dur » de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  dans les gros agrégats. Cela implique l'existence d'une structure pour l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  qui est plus stable que ne le sont les structures les plus stables de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n>7}^+$ . Ainsi, nous pouvons penser que l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  possède une couche de solvation complète.

## 10.3 Résultats de collision sur néon

Nous avons donc vu que la répartition des différents fragments avec l'énergie montrait la présence de fragmentations impulsioneuses directes (IM1 selon la classification de [120]) lorsque le projectile est de l'hélium. En collision sur du néon, l'interaction est plus lente et plus « molle ». Nous nous attendons donc à un transfert d'énergie plus complet que dans le cas de l'hélium, avec une fragmentation essentiellement par évaporation. Nous ne nous attendons donc pas à observer un mécanisme IM1 en collision avec du néon.

### 10.3.1 Le transfert d'énergie

L'utilisation d'un projectile plus lourd que l'hélium est défavorable pour la détermination des sections efficaces à faible énergie de collision, mais permet de travailler à énergie de collision bien plus grande que dans le cas de l'hélium. Nous allons recueillir le plus d'informations possibles pour nous informer sur le transfert d'énergie.

#### Valeurs des sections efficaces

Nous avons comparé les sections efficaces obtenues à une énergie intermédiaire (2,5 eV), que nous avons pu explorer en collision sur de l'hélium et du néon. La différence des sections efficaces en fonction du nombre de molécules d'eau est donnée à cette énergie en figure 10.10.

Nous pouvons noter que le néon fragmente légèrement plus les agrégats (la somme des sections efficaces pour une masse donnée est plus grande pour une

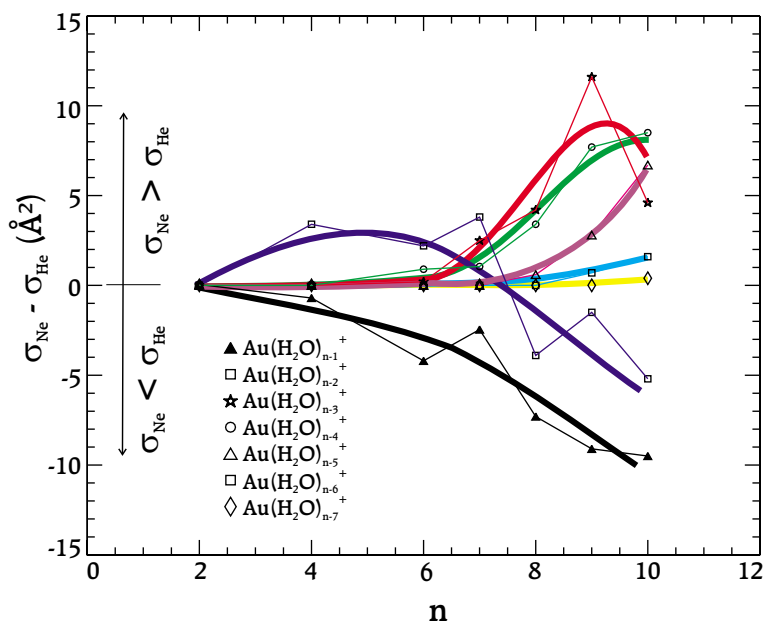


FIGURE 10.10: Différence des sections efficaces d'apparition de fragment à 2,5 eV de collision dans le centre de masse, pour hélium et le néon, en fonction de la taille de l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ .

collision sur néon que sur hélium), mais surtout, conduit à plus de multifragmentations. Il semble que l'hélium est en retard par rapport au néon pour la perte de plusieurs molécules d'eau : à 2,5 eV, là où les collisions sur néon amènent à la perte de plus de 3 molécules d'eau, les collisions sur hélium n'aboutissent à la perte que de 2 molécules d'eau.

Le modèle impulsionnel nous indique que le transfert d'énergie en collision du néon sur les agrégats étudiés est excellent (voir tableau 4.2), sauf pour des collisions sur les hydrogènes. Nous pouvons cependant imaginer, que si le néon percute un hydrogène, ce n'est pas la masse de  $1 \text{ g.mol}^{-1}$  qu'il a devant lui qui va lui faire faire demi-tour. Ainsi il va continuer son chemin pour percuter l'oxygène qui se trouve à proximité. Remarquons alors que le modèle impulsionnel et le modèle résonnant ne sont pas éloignés dans ce cas. En effet, si nous considérons le modèle impulsionnel, un transfert de 99,99 % de l'énergie de collision – ici, ajouté de l'énergie potentielle minimale du système néon - agrégat sur la coordonnée de collision, comme évoqué dans la dernière remarque du paragraphe 4.2.3 – en énergie interne correspond bien à la formation d'un complexe métastable, vue qu'il n'y a plus d'énergie dans la coordonnée réactionnelle néon - agrégat pour conduire à la séparation.

Nous avons vu dans le paragraphe 10.2.4 que cela induisait une répartition de l'énergie dans plusieurs canaux de fragmentation, ce que nous observons ici. Nous en déduisons donc que les fragmentations de type IM1 sont plus rares avec

le néon. Le transfert d'énergie peut tout de même être soit impulsif soit effectué via la formation de complexe intermédiaire. L'expérience ne peut donc pas trancher entre les deux modèles car ceux-ci se recoupent pour prédire tous les deux un excellent transfert d'énergie.

### 10.3.2 Évolutions en énergie

#### Forme des courbes

Nous pouvons observer sur la figure 10.11, l'évolution de la section efficace avec l'énergie dans le cas de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_9^+$  en collision sur du néon. Nous notons qu'au-delà d'une certaine énergie (environ 4 eV), ces évolutions deviennent indépendantes de l'énergie de collision. Ceci n'est pas surprenant, nous avons aperçu cela sur les courbes théoriques de la figure 10.8. Nous ne pouvons pas superposer les résultats obtenus avec le néon sur les courbes calculées car celles-ci sont issues de collisions sur l'hélium. Les transferts d'énergie sont très différents (voir tableau 4.2). Ce type de comportement est caractéristique d'un histogramme de transfert d'énergie triangulaire. La perte d'une molécule d'eau est issue de processus de plus en plus probables, car ce sont des collisions à grand paramètre d'impact, donc nombreuses, mais la plage d'énergie qui induit la perte d'une unique molécule d'eau se restreint avec l'énergie. La section efficace correspondante reste donc à peu près stable lorsque l'énergie augmente.

Nous pouvons aussi remarquer que la section efficace d'apparition de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  est la plus grande des sections efficaces d'apparition de fragments. Ceci n'est pas dû à la forme de l'histogramme, car cette position semble quasiment indépendante de l'énergie. La raison que nous pouvons invoquer est donc le fait que la plage d'énergie qui conduit à la formation de cet agrégat est plus grande que celle qui conduit à la formation des autres. Nous allons maintenant voir cela plus en détail.

#### Informations sur les énergies de liaison

Nous avons pu voir sur la figure 10.8 ou la figure 10.9 les courbes théoriques de fragmentation. Nous pouvons noter que pour les très fortes énergies, l'ordre de prépondérance des fragments est un indicateur des énergies relatives pour la perte de molécules d'eau. En effet, si la multifragmentation conduit à une structure qui requiert une énergie plus grande que la précédente pour se fragmenter, la population  $\mathfrak{B}_i$  de cette structure va monter et dépasser la population des structures moins fragmentées. Notons que cela est indépendant du mode de transfert d'énergie, à partir du moment où l'on a constaté que la valeur des sections efficaces n'évoluaient plus, c'est-à-dire que les valeurs de l'histogramme de transfert

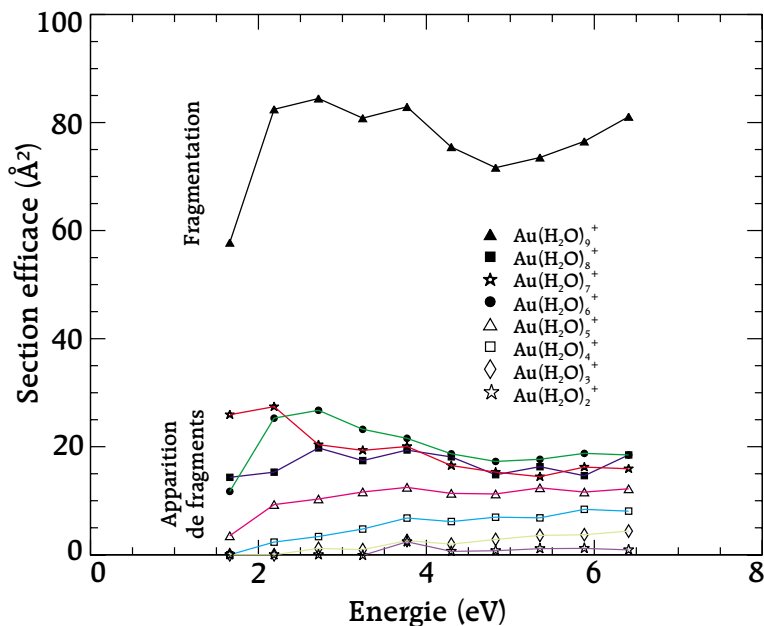


FIGURE 10.11: Évolution de la section efficace de fragmentation et d'apparition de fragment pour  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_9^+$  en collision sur du néon, en fonction de l'énergie de collision.

d'énergie ne varient pas trop à faible énergie.

Nous avons donc étudié les populations relatives des différents fragments à haute énergie de collision et nous n'avons représenté que les points qui montrent un « équilibre » les uns par rapport aux autres. La figure 10.12 montre l'évolution de la section efficace de fragmentation en fonction de la taille du fragment, pour les agrégats parents  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{6\dots 10}^+$  qui sont les seuls à avoir le comportement précédemment décrit. D'après les considérations précédentes, il ressort que la pente de ces courbes entre deux points donne une information importante sur la différence d'énergie de liaison de la molécule d'eau la moins liée, entre les deux fragments issus du même parent. Cependant, la pente est naturellement croissante avec le nombre de molécules d'eau, même si les énergies sont identiques.

Nous pouvons noter en particulier que les courbes provenant de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{7\dots 10}^+$  montrent un maximum pour  $n=6$ . Cela montre que l'énergie de liaison de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  présente un seuil : elle est plus forte que l'énergie de liaison de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$ , car la pente entre  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$  est inversée, quelque soit l'agrégat de départ. Ne perdons pas de vue qu'il s'agit d'agrégats moyens : la présence de ce maximum de stabilité est d'autant plus intéressante, qu'il concerne toutes les géométries d'agrégats.

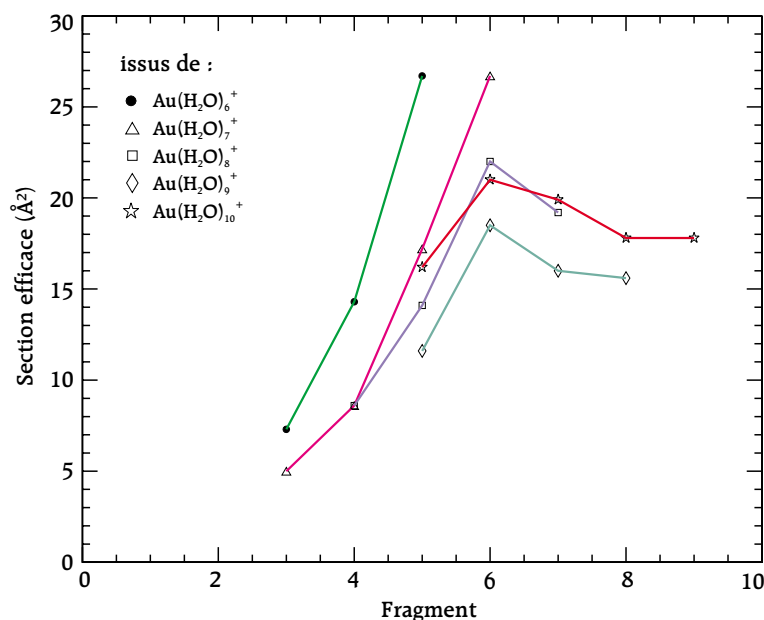


FIGURE 10.12: Évolution de la section efficace en fonction de l'agrégat à détruire, pour une énergie de collision de 6 eV sur néon. Seuls les points correspondant à l'« équilibre » à forte énergie, sont représentés.

### Géométries possibles

Les structures proposées dans la littérature [19] sont restreintes à  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ . La structure la plus stable trouvée par la calcul est la structure filamentaire  $(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})$ . La structure compacte avec les quatre molécules d'eau sur l'ion est défavorisée. Nous ne pouvons pas accorder une grande place à ces calculs dans notre raisonnement, en particulier pour ce qui est des valeurs des énergies, car l'incertitude et les imprécisions sur ce système très complexe sont grandes. Nous pouvons tout de même garder l'ordre de grandeur et comparer les géométries entre elles, pourvu que les écarts d'énergie soient assez grands.

Peu de structures ont été calculées pour des agrégats  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ . Nous pouvons retrouver les structures basées sur  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  [121, 122],  $\text{Ca}^+$  [123]... Ces ions ne permettent pas, par leur simplicité, de rapprochement avec l'ion  $\text{Au}^+$ .

Ainsi, si nous admettons, guidés par les calculs, que la structure filamentaire est la plus stable, nous pouvons imaginer une structure possédant 6 molécules d'eau qui complète la deuxième couche de solvatation, dans une géométrie légèrement pyramidale, l'ensemble des moments dipolaires s'ajoutant sur l'ion afin d'optimiser l'énergie de polarisation de l'ion, tout en limitant la répulsion des molécules d'eau tête bêche.

## 10.4 Conclusion

Des considérations sur l'énergétique des agrégats, et sur le transfert d'énergie en collision, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Nous avons pu constater, au paragraphe 10.3.1 que le résultat de fragmentation à énergie de collision donnée est différent pour une collision sur hélium ou sur néon. Les agrégats en collision sur l'hélium multifragmentent moins que ces mêmes agrégats en collision sur du néon. Ceci est la marque de fragmentation impulsionnelle directe (mécanisme IM1), lors des collisions sur hélium, et/ou d'un transfert d'énergie meilleur en collision sur du néon.
- Nous avons pu noter, dans ce chapitre, une différence de comportement dans la fragmentation à basse énergie, en collision sur de l'hélium, entre les agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{7\dots 10}^+$  et les agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{5,6}^+$  (paragraphe 10.1.2). Nous avons pu voir aussi (paragraphe 10.1.3) que la perte de deux molécules d'eau, en collision sur l'hélium, se faisait plus difficilement pour les agrégats plus petit que  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$  que pour les autres. Tous ces faits expérimentaux montrent que l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  présente une structure plus stable que les agrégats plus gros. Nous avons pu constater aussi ce fait expérimental en collision sur le néon à haute énergie (paragraphe 10.3.2).

Nous pouvons donc conclure que la structure  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  la plus stable présente une couche de solvatation complète, si bien que l'ajout d'une ou de plusieurs molécules d'eau supplémentaires se fait sur une couche de solvatation supérieure.

# CHAPITRE 11

## Étude $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_{n>2}^+$

Nous avons vu au chapitre 9 l'existence d'espèces filamentaires pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . Nous allons maintenant examiner le cas des agrégats plus gros.

Nous avons étudié les agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ , en collision sur de l'hélium et en photofragmentation.

Ces agrégats ont déjà été étudiés expérimentalement dans l'équipe d'ARMENTROUT [9] pour  $n \leq 4$ , et théoriquement par BAUSCHLICHER [12–14] pour  $n \leq 4$ . De plus, une étude par MAÎTRE [115] est en cours pour les plus gros agrégats.

### 11.1 Résultat de collision

Les résultats que nous allons présenter sont les premiers qui ont été obtenus à l'occasion de cette thèse. Comme nous avons pu le voir dans les chapitres 1 et 6, le dispositif expérimental a évolué depuis trois ans, ainsi que les protocoles d'acquisition. Les résultats qui suivent n'ont pas bénéficié de toutes les modernisations qui ont pu être effectuées. Ceci explique leur moindre qualité par rapport à ceux que nous avons pu observer au chapitre 10. En conséquence, nous ne présenterons que les résultats que nous estimons suffisamment fiables pour apporter une information physique pertinente.

#### 11.1.1 Evolution avec la taille

Nous avons étudié l'évolution de la section efficace de fragmentation en fonction du nombre de molécules d'eau pour les agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . Nous avons travaillé en collision sur de l'hélium, avec une énergie de collision de 2,3 eV. Les résultats sont présentés sur la figure 11.1.

Le choix de l'énergie d'étude est donné par la volonté de comparer ces résultats aux résultats obtenus par photofragmentation que nous verrons plus loin (voir



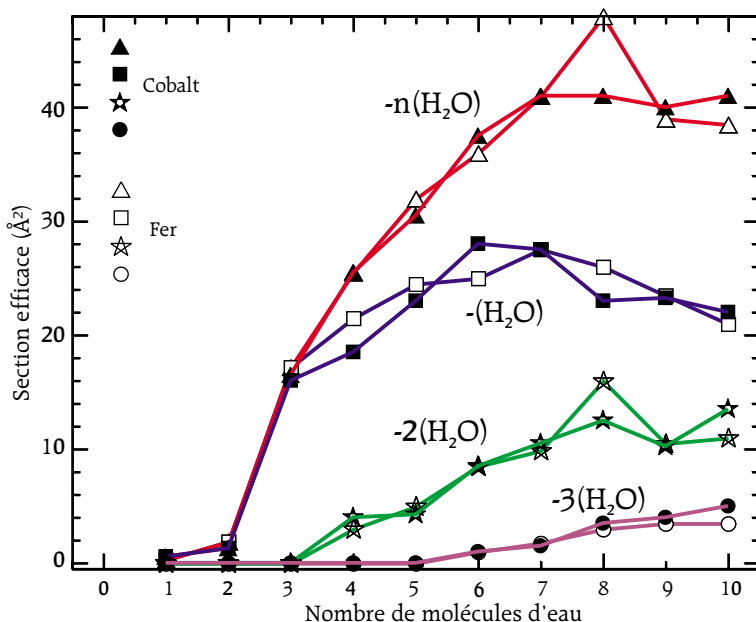


FIGURE 11.1: Évolution avec le nombre de molécules d'eau de la section efficace de fragmentation de  $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_n^+$  sur hélium à 2,3 eV de collision.

sous-chapitre 11.2). En effet l'énergie 2,3 eV est aussi l'énergie que possède un photon de longueur d'onde 532 nm.

Nous pouvons observer sur ce graphique que les résultats obtenus par collision sur le fer et le cobalt sont très proches l'un de l'autre. Cela implique pour leur comportement qu'il soit semblable, aussi bien au niveau du transfert d'énergie, que de la relaxation de l'énergie excédentaire.

La section efficace de fragmentation totale monte progressivement et semble saturer pour des sections efficaces de l'ordre de  $40 \text{ \AA}^2$ . La section efficace d'apparition du premier fragment monte puis semble décroître à partir de  $n=7$ , au profit du deuxième et du troisième fragment. Cela indique une chute progressive de l'énergie de liaison de la deuxième et de la troisième molécule d'eau par rapport à l'énergie de liaison de la première.

Pour 2,3 eV nous notons que l'apparition du canal de perte de deux molécules d'eau se fait à partir de  $n=4$ . C'est tout à fait normal : l'énergie pour perdre deux molécules d'eau depuis  $n=3$  est d'environ 2,4 eV (voir tableau 11.1), alors que depuis  $n=4$ , elle n'est que de 1,3 eV.

L'apparition du troisième fragment se fait de façon significative à partir de  $n=6$ . Aux vues des énergies, nous attendions l'apparition de ce fragment dès  $n=5$ . Ce retard peut être dû à la difficulté d'observer un seuil issu d'un processus de perte de plusieurs molécules d'eau, ou à un problème de mauvais transfert d'énergie vers l'énergie interne (voir paragraphe 10.2.4) issues d'une fragmentation selon un mécanisme IM1, comme nous l'avons vu pour l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  dans le

Agrégat	Fe	Co
$\text{M}(\text{H}_2\text{O})^+$	$1,36 \pm 0,05 \text{ eV}^a$	$1,70 \pm 0,06 \text{ eV}^a$
$\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	$1,70 \pm 0,04 \text{ eV}^a$	$1,68 \pm 0,07 \text{ eV}^a$
$\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	$0,79 \pm 0,04 \text{ eV}^a$	$0,67 \pm 0,05 \text{ eV}^a$
$\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4^+$	$0,51 \pm 0,07 \text{ eV}^a$	$0,59 \pm 0,06 \text{ eV}^a$

TABLEAU 11.1: Valeur des énergies de liaison des molécules d'eau pour les agrégats  $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 4}^+$  trouvés dans la littérature. a) [9]

chapitre précédent.

### 11.1.2 Comparaison avec $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$

Nous pouvons noter une grande différence dans la valeur absolue des sections efficaces de fragmentation entre les agrégats  $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . Nous pouvons interpréter cet écart par la géométrie des agrégats.

#### Modèle géométrique de section efficace

Nous pouvons proposer un modèle simple, utilisant des surfaces typiques pour les agrégats.

Considérons deux agrégats de même volume. L'agrégat A de forme sphérique dont la taille dépend uniquement de son rayon  $r$ , et l'agrégat B de forme cylindrique fermée par deux calottes sphériques, dont la croissance se fait par la hauteur du cylindre  $h$ . Le rayon  $R$  du cylindre sera considéré comme constant (voir figure 11.2).

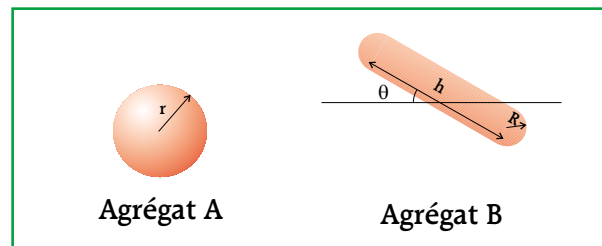


FIGURE 11.2: Forme des agrégats dans le modèle d'estimation de la section efficace.

Nous allons calculer la section efficace de collision sphère dure de ces structures. Pour cela, nous considérons les mêmes structures augmentés du rayon de la cible  $r_c$ . Nous calculons alors la projection moyenne, sur toutes les orientations, de chaque structure. Pour l'agrégat A, nous avons :

$$\begin{aligned}
\sigma_A &= \frac{1}{4\pi} \int \int \pi(r + r_c)^2 \sin \theta d\theta d\phi \\
&= \pi(r + r_c)^2
\end{aligned} \tag{11.1}$$

Pour l'agrégat B, le calcul est plus complexe :

$$\begin{aligned}
\sigma_B &= \frac{1}{4\pi} \int \int (2(R + r_c)h \sin \theta + \pi(R + r_c)^2) \sin \theta d\theta d\phi \\
&= \frac{\pi}{2}(R + r_c)h + \pi(R + r_c)^2
\end{aligned} \tag{11.2}$$

De plus, si nous considérons que le volume  $V$  de ces agrégats est identique pour les deux structures, nous avons la relation :

$$r = \left( \frac{3V}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{11.3}$$

$$h = \frac{V}{\pi R^2} - \frac{4}{3}R \tag{11.4}$$

En reprenant les équations 11.1 et 11.2, nous obtenons alors :

$$\sigma_A = \pi \left( \left( \frac{3}{4\pi} V \right)^{\frac{1}{3}} + r_c \right)^2 \tag{11.5}$$

$$\sigma_B = (R + r_c) \left( \frac{V}{2R^2} + \frac{\pi}{3}(3r_c + R) \right) \tag{11.6}$$

### Application

La section efficace des agrégats A croit donc avec  $V^{\frac{2}{3}}$  alors que la section efficace de l'agrégat B croit avec  $V$ . La figure 11.3 nous montre les simulations de section efficace en fonction du nombre de molécules d'eau. Pour passer du volume de l'agrégat au nombre de molécule d'eau, nous avons pris comme volume de molécule d'eau le volume d'une sphère de 2 Å de rayon , afin de tenir compte des liaisons hydrogènes, et nous avons divisé le volume par la valeur obtenue.

Pour la section efficace B, nous avons pris un diamètre de 1,55 Å pour la taille approximative d'une molécule d'eau<sup>1</sup>. Le rayon de l'hélium a été pris égal

---

<sup>1</sup>Rayon de VAN DER WAALS de l'oxygène utilisé pour les calculs de dynamique moléculaire, chapitre 7.

à  $1,17 \text{ \AA}^2$ . Les courbes obtenues ne donnent, bien sûr, qu'un ordre de grandeur. Nous pouvons tout de même noter une similitude d'aspect entre les courbes de section efficace à 2 eV, données sur la figure 11.3 et les courbes issues des modèles.

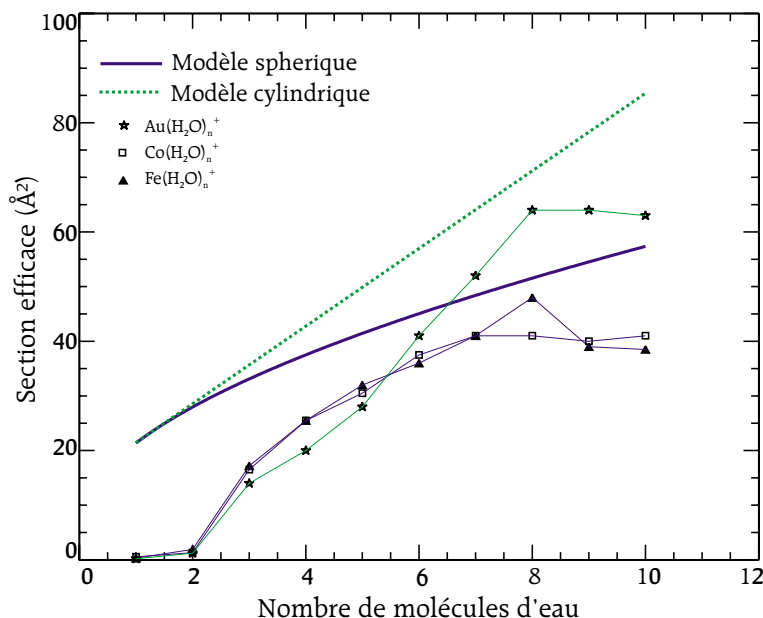


FIGURE 11.3: Section efficace sphère dure calculée pour la géométrie sphérique A et la géométrie filamenteire B. Nous avons fixé les valeurs suivantes :  $r_c = 1,17 \text{ \AA}$ ,  $R = 1,55 \text{ \AA}$  et le rayon d'une molécule d'eau à  $2 \text{ \AA}$ .

Le fort écart pour les faibles  $n$  est dû au fait que nous comparons une section efficace de collision à une section efficace de fragmentation, donc dépendante des seuils d'énergie. Cependant, pour un nombre de molécules d'eau élevé, l'énergie de seuil devient négligeable devant les 2 eV de l'énergie de collision, et la section efficace de fragmentation s'approche d'une section efficace de collision, au sens sphère dure du terme.

## Conclusion

Il semblerait donc que l'évolution de la section efficace de fragmentation de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  suive la courbe calculée pour une forme cylindrique, alors que l'évolution de la courbe de section efficace de fragmentation de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  suit la courbe de section efficace de collision obtenue par le modèle sphérique.

Nous pouvons donc en déduire que les agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ont une structure plus étendue, donc filamenteire, que les agrégats  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  qui ont

<sup>2</sup>Rayon de VAN DER WAALS de l'hélium utilisé pour les calculs de dynamique moléculaire, chapitre 7.

une géométrie plus compacte. Cela va dans le sens des structures les plus stables calculées sur ces agrégats pour 3 ou 4 molécules d'eau. L'isomère le plus stable de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  est décrit comme étant filamentaire [19], alors que pour  $(\text{Fe},\text{Co})(\text{H}_2\text{O})_3^+$  et  $(\text{Fe},\text{Co})(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , la structure la plus stable est compacte [12,14]. Pour les gros agrégats, nous pouvons donc considérer que le cœur des agrégats,  $\text{Co}^+$  ou  $\text{Fe}^+$  est lié à 4 molécules d'eau alors que  $\text{Au}^+$  n'est lié qu'à 2 ou 3 molécules d'eau.

## 11.2 Résultats de photofragmentation

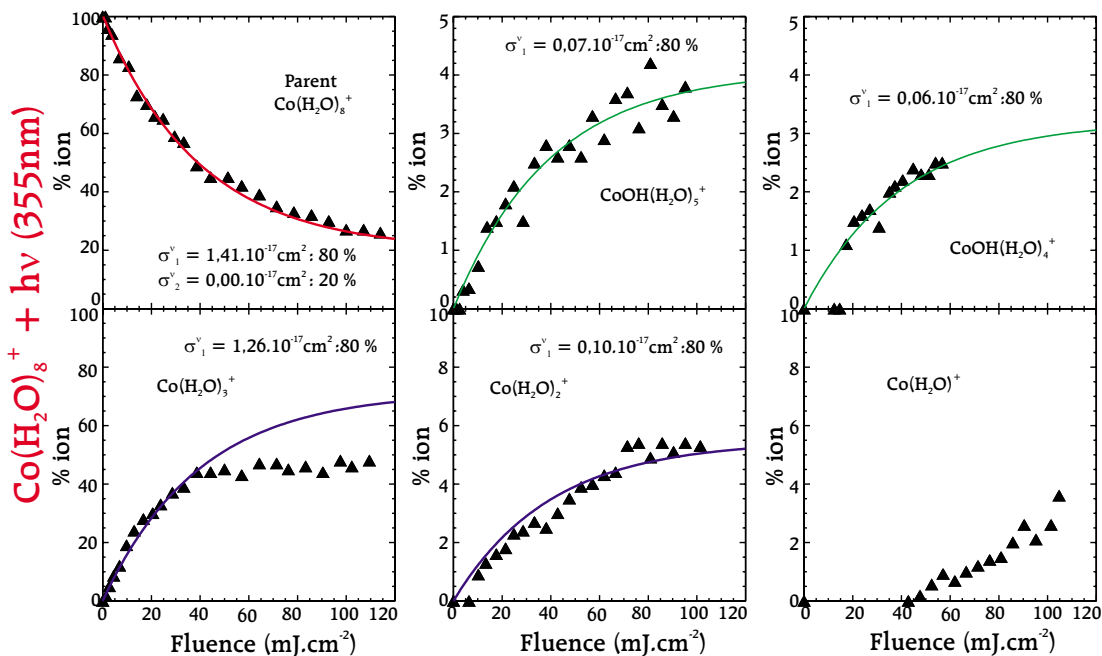


FIGURE 11.4: Ajustement des courbes d'intensité ionique de  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_8^+$  en photofragmentation à 355 nm.

Nous avons interprété des résultats de photofragmentation sur les agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  qui ont été obtenus lors du stage post-doctoral de Laure DUKAN [2, 115] au laboratoire.

### 11.2.1 Résultats expérimentaux d'irradiation

Nous allons commencer par revenir sur la procédure d'ajustement avant d'aborder, en détail, les résultats obtenus par irradiation des agrégats.

## Ajustement

La longueur d'onde des photons utilisés est 532 nm, 355 nm et 266 nm. L'analyse des résultats montre, dans certains cas, un écart à la linéarité logarithmique dans la fragmentation du parent, pour les fluences élevées (voir les figures 11.4, 9.7 et 9.6). Ceci s'interprète par la présence de différentes populations, comme nous l'avons déjà évoqué dans les chapitres précédents.

Nous avons donc considéré la présence de plusieurs espèces d'agrégats dans les ajustements. Nous nous sommes restreint à 2 populations pour éviter de faire appel à trop de paramètres d'ajustement. Cela correspond à trois paramètres au maximum : la section efficace de chaque espèce et la proportion des deux populations. Si la section efficace totale – que l'on retrouve en pratique dans le domaine linéaire de la courbe en logarithme de la section efficace, et qui est égale à la moyenne des sections efficaces pondérées par les proportions – est bien définie dans cet ajustement, les sections efficaces des deux espèces ainsi que les proportions sont dotées d'une grande incertitude. C'est, en effet, l'écart à la linéarité qui permet de dissocier la valeur de la section efficace totale en trois grandeurs.

Par ailleurs, un tel ajustement nécessite que l'on dispose d'une large plage de valeur où l'écart à la linéarité est grand. Ceci n'est observable que dans des cas assez rares, où les sections efficaces des espèces les moins présentes sont plus fortes que les sections efficaces des espèces les plus présentes.

En pratique, nous avons utilisé les résultats obtenus par l'étude en collision pour nous aider dans les ajustements des agrégats  $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . Ceci a déjà été vu au paragraphe 9.3.2. Pour les autres agrégats, nous avons réalisé les ajustements lorsque cela était possible, c'est-à-dire lorsqu'il existait un comportement marqué de rupture de pente. Dans ces cas là, nous avons réalisé des ajustements sur l'agrégat  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ , en partant des sections efficaces obtenues pour l'agrégat  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+$ . Les adaptations à cette procédure ont été effectuées au cas par cas, et seront précisées dans la description des résultats expérimentaux.

Nous avons alors attribué les diverses sections efficaces à des mêmes populations en tenant compte, d'une part des valeurs absolues de ces sections efficaces, et d'autre part de l'évolution de la proportion d'ions attribuée à ces valeurs.

### $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + 266 \text{ nm}$

La figure 11.5 représente la section efficace totale de photofragmentation de  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  en fonction du nombre de molécules d'eau. Les sections efficaces des différentes populations sont obtenues par l'ajustement décrit précédemment. À partir de  $n=6$ , la section efficace de fragmentation de la population 3 a été fixée à  $0,81 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ , valeur de la section efficace totale pour  $n=9$  et  $n=10$ .

Nous observons la présence de fragments issus d'une réaction chimique  $(\text{CoOH}(\text{H}_2\text{O})_n^+)$ ,

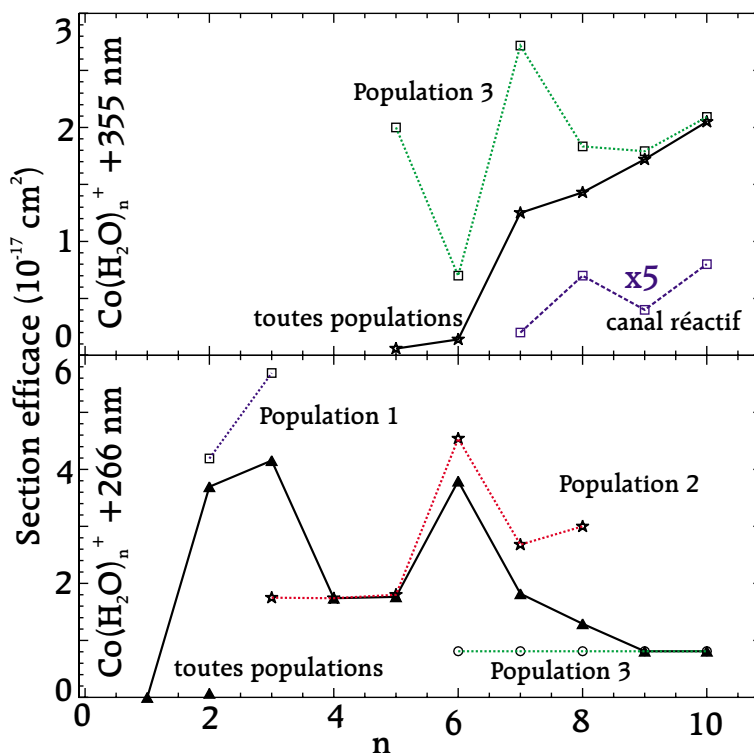


FIGURE 11.5: Section efficace de photofragmentation à 266 nm et à 355 nm, de  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ , en fonction du nombre de molécules d'eau. En ligne continue est représentée la section efficace totale, et en pointillé les sections efficaces des différentes populations.

selon un processus monophotonique pour les parents  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{8\dots 10}^+$ . Dans tous les cas, la section efficace qui conduit à un tel type de processus est inférieure à  $0,2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ .

### $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + 355 \text{ nm}$

Les agrégats  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  n'absorbent des photons à 355 nm qu'à partir de six molécules d'eau (voir figure 11.5), quand le population 3 apparaît dans nos ajustements à 266 nm. Par ailleurs les canaux de fragmentation qui aboutissent à des espèces du type  $\text{CoOH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  (canal réactif de la figure 11.5) apparaissent en régime monophotonique pour  $n=6$ . La population 3 semble donc induire une modification importante de la structure des ions. Nous y reviendrons par la suite. L'estimation des proportions pour cette irradiation est difficile. En effet, la section efficace reste trop faible et le domaine de non linéarité n'apparaît que pour des fluences trop élevées pour notre étude. Ainsi, l'incertitude sur la proportion induit une forte incertitude sur les sections efficaces, comme le montre la figure 11.5, où les valeurs des sections efficaces semblent très dispersées.

n	532 nm	355 nm	266 nm		$P_A$
	$\sigma^\nu$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma^\nu$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_A^\nu$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_B^\nu$ (cm <sup>2</sup> )	
1	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
2	n.m.	n.m.	0,07	4,19	12 %
3	n.m.	n.m.	1,75	5,69	39 %
4	n.m.	n.m.	1,74	n.m.	100 %
5	n.m.	0,03	1,8	0,81	98 %
6	n.m.	0,20	4,54	0,81	80 %
7	n.m.	0,46	2,68	0,81	54 %
8	n.m.	0,78	3,00	0,81	22 %
9	n.m.	0,96	n.m.	0,81	100 %
10	n.m.	0,98	n.m.	0,81	100 %

TABLEAU 11.2: Section efficace de photofragmentation de  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  pour les différentes populations. Proportion des différentes populations.

### $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + 532 \text{ nm}$

Les agrégats  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  sont totalement transparents aux photons à 532 nm, pour notre sensibilité de mesure. Nous n'observons aucune fragmentation.

### $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + 266 \text{ nm}$

La figure 11.6 représente la section efficace de photofragmentation des agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  en fonction du nombre de molécules d'eau. Il n'a été possible de retrouver un rapport de population que pour  $n=2$ . La proportion obtenue ainsi que les sections efficaces ont déjà été vues et discutées dans le paragraphe 9.3.2. Nous n'y reviendrons pas.

Pour les autres agrégats, il semble cependant que plusieurs populations soient présentes. Leurs sections efficaces seraient proches, d'où l'impossibilité d'observer un écart à la linéarité pour ces agrégats.

Nous notons tout de même une rupture de pente pour  $n=6$  dans l'évolution de la section efficace en fonction du nombre de molécules d'eau. Cela laisse suggérer le passage progressif d'une population à une autre.

La section efficace d'apparition de produits de réaction  $\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ , selon un processus monophotonique, est très faible à cette fréquence. Elle ne dépasse pas  $0,14 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Nous observons ce canal pour les agrégats parents  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{5,7,8}^+$ . Pour les autres, le signal est non mesurable.



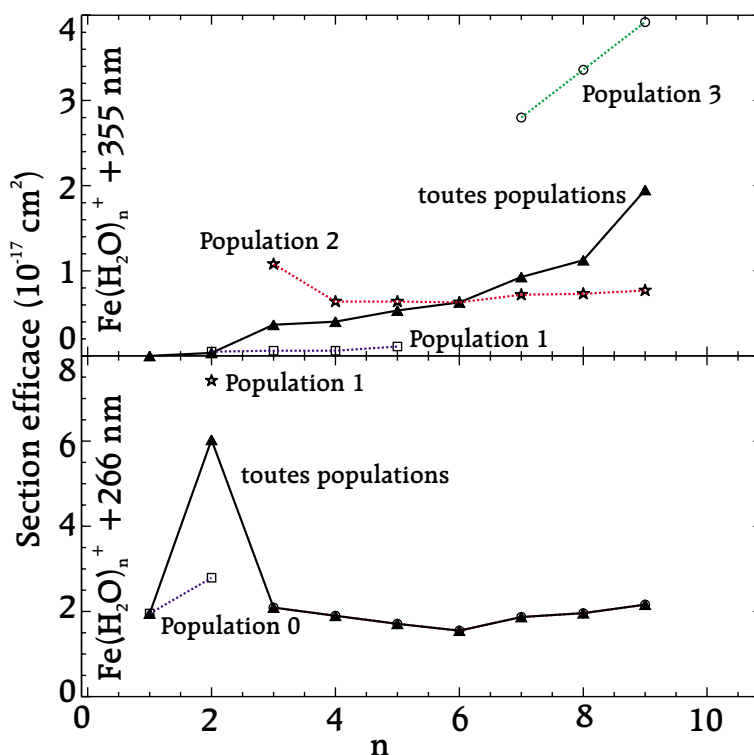


FIGURE 11.6: Section efficace de photofragmentation à 266 nm et à 355 nm, de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ , en fonction du nombre de molécules d'eau. En ligne continue est représentée la section efficace totale, et en pointillé les sections efficaces des différentes populations.

### $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + 355 \text{ nm}$

L'observation des dépendances en fluence de la section efficace de fragmentation à 355 nm laisse apparaître plusieurs populations (voir figure 11.6). L'incertitude à la détermination des sections efficaces et des proportions est grande (environ 20 % d'incertitude pour les proportions et les sections efficaces sont connues à l'inverse de la proportion correspondante près).

Notons tout d'abord que la population 0 caractérisée par l'irradiation à 266 nm n'absorbe pas de photons à 355 nm.

Une première population intervient entre  $n=2$  et  $n=5$  avec une section efficace très faible (environ  $0,06 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ ). Une deuxième population apparaît pour  $n=3$ . La proportion de cette population augmente, jusqu'à voir un maximum de 100 % pour  $n=6$ , puis décroît. Enfin, la troisième population apparaît pour  $n=7$  et se voit de plus en plus présente jusqu'à  $n=9$ . La section efficace de cette population est la plus forte que nous observons à cette fréquence, et semble croître fortement avec le nombre de molécules d'eau.

Aucune réaction n'est observée pour les agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  soumis à une

n	532 nm	355 nm			266 nm		
	$\sigma^\nu$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_A^\nu$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_B^\nu$ (cm <sup>2</sup> )	$p_A$	$\sigma_A^\nu$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_B^\nu$ (cm <sup>2</sup> )	$p_A$
1	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	1,95	n.m.	n.m.
2	n.m.	0,06	n.m.	n.m.	2,79	7,42	30 %
3	n.m.	0,06	1,08	70 %	2,09	n.m.	n.m.
4	n.m.	0,06	0,64	39 %	1,90	n.m.	n.m.
5	n.m.	0,11	0,64	20 %	1,71	n.m.	n.m.
6	n.m.	n.m.	0,63	0 %	1,55	n.m.	n.m.
7	n.m.	2,80	0,72	10 %	1,87	n.m.	n.m.
8	n.m.	3,36	0,73	15 %	1,96	n.m.	n.m.
9	n.m.	3,92	0,77	25 %	2,16	n.m.	n.m.

TABLEAU 11.3: Section efficace de photofragmentation de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  pour les différentes populations. Proportion des différentes populations.

irradiation à 355 nm.

### $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + 532 \text{ nm}$

De même que les agrégats  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ , les agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  sont transparents aux photons à 523 nm, avec notre sensibilité de mesure.

## 11.2.2 Quelles populations ?

Nous allons maintenant interpréter ces résultats, et en particulier, tenter une attribution des populations.

### $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$

Nous avons déjà vu au paragraphe 9.3.2 que pour  $n=2$ , la population filamenteuse possédait une section efficace quasi nulle. Ainsi, la population 1 de la figure 11.5 est la signature d'ion  $\text{Co}^+$  doté de deux molécules d'eau en première couche de solvation. La population 2, qui apparaît pour  $n=3$ , est alors une population d'agrégats possédant 3 molécules d'eau en première couche de solvation sur l'ion métallique. Notons que pour  $n=3$ , la forme filamenteuse représente 61 % des agrégats. Pour  $n=4$  l'intégralité des agrégats sont filamenteuses, avec 3 molécules d'eau en première couche de solvation. À partir de  $n=5$ , le tableau 11.2 montre l'apparition de la population 3 avec un pourcentage très faible. Celui-ci ne devient significatif qu'à partir de  $n=6$ . Ce pourcentage croît progressivement jusqu'à  $n=9$  où l'intégralité des agrégats appartient à la population 3. L'essor de la population 3 apparaît aussi pour la photofragmentation à 355 nm. Il n'y a aucune bande d'absorption permise pour  $\text{Co}^+$  à cette longueur d'onde (voir tableau d'annexe B.2).

Des calculs ont montré [111], sur quelques exemples, que la structure la plus stable des agrégats est la géométrie que l'on retrouve en solution, au terme entropique près. Nous pouvons donc nous aider de résultats expérimentaux obtenus en phase liquide pour interpréter les résultats issus de la phase gazeuse.

Nous pouvons attribuer cette absorption à 355 nm par une transition d-d du complexe que l'on voit apparaître en solution à 370 nm [124, 125]. Le coefficient d'absorption molaire de  $\text{Co}^+$  en solution est estimé à  $2080 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [126]. Ce n'est pas une absorption par transfert de charge que l'on trouve pour ce type d'ions [124]. Un tel coefficient d'absorption est caractéristique d'une transition électronique permise de géométrie [127, page 601] [128, page 595], c'est-à-dire issues d'une structure non centrosymétrique, le plus souvent tétraédrique ( $t_{2g}^4 e_g^4 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^3$ ).

L'apparition de fragments issus de réaction montre un début de contribution de la bande de transfert de charge vers le solvant, qui est décrite en solution aux environs de 315 nm [126]. A priori, ce transfert d'électron ne peut être visible qu'à partir d'un certain nombre de molécules d'eau. En effet, il ne dépend pas uniquement du métal, mais aussi d'aptitude du solvant à accueillir l'électron. Il faut donc un nombre de molécules d'eau important pour le voir apparaître de façon significative. Un tel processus pourrait conduire aux espèces réactives observées (voir discussion de [124] et voir [129]).

### $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$

Il n'existe, à notre connaissance, aucune donnée dans la littérature, sur l'ion  $\text{Fe}^+$  en solution aqueuse. La population que l'on voit apparaître pour  $n=2$  dans la photofragmentation à 355 nm (figure 11.6) semble être une population d'agrégats possédant deux molécules d'eau en première couche. De même, la population 2 semble être une population d'agrégats disposant de trois molécules d'eau en première couche de solvation. Nous retrouvons, comme pour les agrégats  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ , que la proportion d'espèce filamentaire pour  $n=3$  est proche de 70 %. (tableau 11.2). Nous observons encore la présence de la population 1 pour les agrégats possédant 4 et 5 molécules d'eau. L'incertitude sur les proportions est grande, car les sections efficaces sont proches. La rupture de pente observée à partir de  $n=7$  pour l'irradiation à 266 nm coïncide avec l'apparition d'une bande de grande section efficace pour l'irradiation à 355 nm. La bande d'absorption issue d'un processus de transfert de charge au solvant se situe, pour  $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Co}^+$  et  $\text{Cd}^+$ , aux environs de 300-310 nm, avec une largeur à mi hauteur d'environ 30 nm [126]. Nous pouvons donc imaginer que la population 3 correspond à une population pour laquelle le transfert de charge de l'ion vers le solvant commence à être possible. Notons que la proportion d'ions qui permet ce transfert de charge reste faible, même pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9^+$ , où elle atteint environ 25 %.

## 11.3 Comparaison collision/photofragmentation

Nous allons revoir toutes les grandeurs mises en jeux lors des études en collision et en photofragmentation.

### 11.3.1 Étude en collision

#### Transfert d'énergie

Nous avons pu observer, dans les chapitres qui traitent des résultats de collision, ainsi que dans les chapitres portant sur les simulations numériques, que les collisions avec de l'hélium permettent un transfert d'énergie en surface des agrégats. L'énergie de collision est alors l'énergie maximale que l'on peut transférer à la structure, en théorie. Il s'ensuit que l'énergie effectivement déposée sur chaque agrégat est très mal définie. La réalisation des histogrammes de transfert d'énergie nous a tout de même éclairé dans la compréhension des phénomènes mis en jeux dans le transfert d'énergie.

#### Grandeur observée

Les grandeurs observées lors de ces études sont les sections efficaces de disparition de parent et d'apparition des différents fragments. En admettant un mécanisme de dissociation évaporatif, ces sections efficaces sont reliées à l'histogramme de transfert d'énergie. Le résultat observé est la fragmentation moyenne des agrégats lors d'une collision avec une répartition d'énergie transférée en énergie interne qui dépend de l'agrégat, de la cible et de l'énergie de collision choisie.

### 11.3.2 Étude en photofragmentation

#### Transfert d'énergie

Il s'agit d'un transfert d'énergie électronique, que l'on pourrait assimiler à un transfert EM (*electronic mechanism*) de la référence [98], mais où l'énergie transférée à un agrégat est très bien définie : c'est l'énergie d'un photon. L'histogramme de transfert d'énergie en photofragmentation est donc simple : le transfert d'énergie, quand il a lieu, est toujours de 100 %. De plus, c'est un transfert d'énergie très local, puisqu'il est très sélectif et a lieu exclusivement sur l'ion métallique, aux fréquences que nous avons utilisées.

#### Grandeur observée

Les résultats des études de photofragmentation sont des évolutions en fluence des différentes proportions ioniques. Si nous admettons que le transfert d'énergie vers les modes de vibration de l'agrégat est instantané, total et exclusif (pas

de fluorescence), la décroissance du signal ionique du parent nous donne la section efficace d'absorption d'un photon à la longueur d'onde de l'irradiation. La répartition des fragments va dépendre de plusieurs choses :

- des structures présentes dans le paquet d'ions, car les énergies de liaison vont être différentes selon les structures,
- la statistique d'évaporation des molécules d'eau, car l'énergie présente pour l'évaporation des dernières molécules d'eau va dépendre de l'énergie cinétique emporté dans la perte des premières molécules d'eau,
- du mode de transfert de l'énergie électronique vers la structure de l'agrégat (transfert d'énergie électronique vers l'eau, puis relaxation vibrationnelle en passant par les modes durs de la molécule d'eau, ou directement relaxation vers les modes mous de la structure).

Il est donc difficile d'interpréter la présence des produits de collision.

### 11.3.3 Comparaison

Les mesures de fragmentation par collision et par irradiation laser sont donc très différentes, aussi bien pour ce qui est de la physique du transfert d'énergie que pour ce qui est du mécanisme de fragmentation et donc des grandeurs observées. Ainsi, les mesures réalisées par collision donnent des informations sur :

- L'interaction avec le gaz cible,
- L'aspect extérieur de la structure,
- Les énergies de liaison successives des molécules d'eau.

En revanche, les mesures issues d'une étude en photofragmentation nous renseignent sur :

- Les bandes d'absorption de l'agrégat,
- La structure du cœur des agrégats,
- Les énergies de liaison des molécules d'eau.

Ces deux études sont donc très différentes et les résultats obtenus ne sont pas directement comparables. L'utilisation des deux méthodes semble nécessaire à la bonne connaissance des agrégats.

## 11.4 Conclusion

Nous avons donc montré dans ce chapitre, la présence de plusieurs espèces lors de la formation des agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . Ces espèces correspondent à des degrés de solvatation croissant des ions. Nous avons retrouvé des propriétés de la solution aqueuse.

Nous avons pu noter la présence de fragmentations réactives. Il semblerait que l'irradiation laser provoque un transfert d'électron du métal vers le solvant, et provoque ainsi une réaction d'oxydoréduction. Il serait intéressant d'étudier le photodéclenchement de cette réaction par la réalisation d'un spectre d'action, en

---

fonction du nombre de molécules d'eau.



# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

## Conclusions

Nous concluons le manuscrit de cette thèse par quelques remarques.

### Sur les travaux réalisés...

Dans un premier temps, nous avons présenté un dispositif expérimental nouveau, fondé sur une source à évaporation laser couplée à une détente supersonique. Cette source est capable de créer des agrégats  $M(\text{H}_2\text{O})_n^+$ , dans lesquels  $M$  est un métal quelconque et  $n$  un entier variable de 1 à 10. La sélection des agrégats s'effectue grâce à un dispositif de WILEY - MCLAREN adapté par l'utilisation d'une double impulsion. La zone d'interaction est une chambre de collisions à énergie de collision et pression de gaz cible variables qui peut être rapidement remplacée par une zone d'interaction laser. L'analyse en masse des produits de collision est réalisée par un couplage entre un accélérateur et un réflectron.

Ce dispositif a permis de déterminer les sections efficaces de fragmentation des agrégats  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ , en collision sur de l'hélium. Des études complémentaires ont été menées sur  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  en collision sur du néon et sur  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  par photofragmentation. Les résultats obtenus, étayés par des calculs de dynamique moléculaire réalisés sur  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ , ont révélé la présence d'une espèce de structure filamentaire dès  $n=2$ . Ceci n'avait encore jamais été observé sur des ions de ce type.

Cette procédure nous permet ainsi de fournir la toute première mesure expérimentale de l'énergie de liaison d'une molécule d'eau dans la deuxième couche de solvation pour  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . Pour  $n > 2$ , l'étude générale de la section efficace a mis en évidence une différence de structure, pour les gros agrégats, entre les agrégats construits sur un cœur métallique d'or et ceux construits sur un cœur de fer ou de cobalt. Les agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  possèdent une structure beaucoup plus allongée que les agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  dont la structure est similaire et plus compacte. Une analyse approfondie des résultats de collision sur  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  a démontré une stabilité particulière pour l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ . De plus, l'étude en photofragmentation de  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  a mis au jour la formation progressive d'une nouvelle structure com-



portant de profondes modifications dans la configuration électronique du noyau métallique. Cette nouvelle structure apparaît pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  et devient exclusive pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_9^+$ . Il semblerait que ce soit une structure possédant quatre molécules d'eau en première couche de solvation. Pour les gros agrégats ( $n \geq 8$ ), nous observons, pour  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ , l'apparition d'un canal réactif de faible section efficace dont on a tout lieu de croire qu'il met en évidence un transfert de charge photodéclenché.

### Sur les expériences de collision. . .

Ce travail a été l'occasion pour nous de réfléchir aux difficultés que rencontrent les expérimentateurs lors de la détermination d'énergies liaison et des sections efficaces absolues dans le cadre d'expériences de fragmentation induite par collision. Les corrections appliquées dans l'équipe d'ARMENTROUT pour relier la valeur du seuil de dissociation à l'énergie de liaison sont, dès  $n=4$  [23, 130], largement supérieures aux énergies mesurées expérimentalement ! Les valeurs d'énergie de liaison extraites des mesures de seuil s'avèrent par conséquent étroitement dépendantes du modèle de correction choisi. Dans ces conditions, la comparaison avec des données issues de calculs, ne valide en aucun cas le calcul lui-même, mais permet simplement de confirmer la validité de la procédure de correction. Il est donc illusoire d'afficher une valeur d'incertitude inférieures à 0,1 eV, énergie, par ailleurs égale à la valeur du seuil expérimental trouvé ! Les principales sources d'erreur sur un seuil expérimental sont dues à :

- l'énergie thermique présente dans la structure avant collision ;
- la dispersion de vitesse du gaz cible.

Pour le premier point, la thermalisation des agrégats par collision à 300 K avant l'entrée dans la chambre d'étude est préconisée dans la littérature [9, 20, 23] afin de connaître exactement l'énergie déjà présente dans les structures. Examinons le problème qu'induit une telle manipulation sur de gros systèmes faiblement liés : dès que le nombre de degrés de liberté devient assez grand, l'énergie thermique approche, ou dépasse, l'énergie de liaison d'une molécule d'eau. Conséquemment, outre l'impossibilité de travailler avec des agrégats possédant une grande quantité de molécules d'eau ( $n > 4$ ), la distribution de température de la population d'agrégat est écrêtée par la fragmentation et l'énergie moyenne contenue dans les agrégats demeure inconnue en pratique, malgré la tentative de thermalisation. Il serait donc préférable de thermaliser les agrégats à une température nettement plus basse, ce qui s'avère techniquement bien plus délicat.

Le deuxième point est inhérent à tous les dispositifs expérimentaux possédant une chambre de collisions. La dispersion de vitesse du gaz cible induit une dispersion de l'énergie de collision. Nous avons constaté que ce problème était quasi indépendant de la nature du gaz utilisé, en particulier s'il s'agit de gros agrégats. La seule possibilité est de travailler avec un gaz thermiquement froid, l'utilisation de jets croisés provoquant la perte de l'information sur la valeur de

la section efficace absolue.

## Sur la solution aqueuse. . .

L'étude des agrégats se justifie traditionnellement comme un moyen d'affermir nos connaissances sur la phase liquide, selon l'idée qu'un agrégat de taille croissante est un pas vers cette dernière.

Au terme de cette recherche, nous proposons quelques remarques sur le lien qui existe réellement entre la phase gazeuse, que nous venons de décrire, et la solution aqueuse.

### Structure de l'environnement ionique en solution aqueuse

Au cours de cette thèse et au travers de remarques, nous avons mis en évidence qu'en travaillant à 300 K, les agrégats d'une certaine taille n'étaient pas stables. Nous touchons là un point fondamental de la comparaison entre phase liquide et phase gazeuse. En phase liquide, en effet, le nombre de degrés de liberté devient colossal. L'énergie emmagasinée par le système est donc énorme et très largement supérieure à toute énergie de liaison ion métallique - eau. Cela ne signifie pas qu'il n'y a pas solvatation, mais bien que, s'il y a solvatation par une molécule d'eau à un instant donné, il est *inéluçtable* que cette molécule d'eau s'éloigne à un moment ou à un autre. Ainsi, nous pouvons considérer qu'il y a échange plus ou moins rapide de toutes les molécules qui entourent un ion. En d'autres termes, la structure de solvatation autour d'un ion ne demeure pas stable au cours du temps. Évidemment, en cas d'interaction très forte, le temps entre deux échanges sera long (cas de  $\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$  [131]). Ainsi, la donnée structurale observée macroscopiquement (EXAFS, XANES) sera une répartition moyenne des molécules d'eau sur le temps de l'acquisition où, si l'on préfère, une probabilité de présence des molécules d'eau autour de l'ion solvaté. Cette structure moyenne sort du brouhaha structural de la solution aqueuse, dans la mesure où les interactions molécule d'eau - métal sont bien plus fortes que les interactions entre molécules d'eau et se rompent donc plus rarement. La solution contenant un ion est localement structurée et surtout temporellement structurée, plus longtemps que la solution pure.

### Échange de ligand

Lors de l'introduction d'un ligand dans une solution, la constante de complexation macroscopique informe, indirectement, sur la différence d'énergie de liaison ou d'interaction qui peut y avoir entre l'ion d'une part et l'eau ou le ligand d'autre part. En effet, si la liaison ion métallique - ligand est faible, l'échange du ligand avec une autre molécule sera plus rapide qu'avec l'eau. Le temps moyen de stabilité du complexe, multiplié par la proportion de l'espèce considérée, nous

donne le temps moyen apparent de complexation d'un ion. Si nous calculons le rapport entre ces grandeurs pour deux ligands, nous obtenons une constante qui caractérise l'efficacité relative de solvatation d'un ligand par rapport à l'autre. L'hypothèse ergodique - qui suppose la réalisations des mesures sur un temps largement supérieur au temps d'échange de ligand - implique que cette grandeur égale le rapport des constantes de complexation calculée pour les deux ligands. Le temps moyen de stabilité ne dépend pas linéairement de l'énergie d'interaction ion - ligand mais en dépend exponentiellement (en  $\exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right)$  si l'on reprend l'équation 5.31 en introduisant l'approximation des énergies fortes et du nombre de degrés de liberté élevé). Ainsi, un léger écart de  $E_0$  peut induire une forte modification du temps de stabilité. La mesure expérimentale des constantes de complexation nous apparaît donc davantage comme une mesure de *stabilité temporelle* que comme une mesure d'énergie.

En phase gazeuse, un agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  est constitué d'un ensemble de géométries, sans énergie interne, sur lequel vient se déposer un ligand quelconque. L'agrégat ainsi formé va fluctuer sur sa surface de potentiel et son énergie interne sera l'énergie de l'interaction ligand - agrégat, ajoutée à l'énergie de collision. La structure finale de l'agrégat dépendra fortement de l'énergétique des interactions : si l'énergie interne de l'agrégat est inférieure à l'énergie de liaison d'une molécule d'eau, *inéluçtablement*, le ligand repartira. Dans le cas contraire en revanche, une ou plusieurs molécules d'eau peuvent s'échapper. Dans ces conditions, la grandeur mesurée consiste bien en la différence entre l'énergie moyenne des géométries constituant l'agrégat  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  initial et l'énergie moyenne des structures contenant le ligand et une molécule d'eau donnée.

Le lien entre la phase liquide et la phase gazeuse correspond donc à la notion, précédemment évoquée, de diffusion d'énergie dans la solution. C'est ce qui relie l'énergie à la stabilité temporelle. Ce lien est extrêmement complexe et doit tenir compte, entre autre, de l'inertie des molécules d'eau, du nombre d'états associés à une géométrie donnée (entropie), etc. . . A notre connaissance, aucun modèle simple ne permet de passer, de manière fiable, de l'énergie de liaison aux grandeurs thermodynamiques. Du point de vue de la thermodynamique statistique, la compréhension de la solvatation en solution aqueuse fait appel à un système canonique alors que les molécules d'eau d'un agrégat réagissent comme des systèmes micro-canoniques.

## Oxydoréduction

Nous désirons souligner ici un point confirmant l'intérêt intrinsèque des études sur agrégat, sans référence explicite aux phases condensées. Il tient au fait que nous étudions des ions qui n'existent pas en solution.

En effet, peu de métaux de transition monochargés peuvent exister sous forme  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ , en solution aqueuse. L'équilibre d'oxydoréduction microscopique a lieu

Couple	Potentiel	Référence
$\text{Co}^+ / \text{Co}^0$	-2,9 V	[125]
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}^+$	-1,7 V	[125]
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}_s$	-0,28 V	[134]
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_s$	-0,447 V	[134]
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}_s$	-2,37 V	[134]
$\text{Mg}^+ / \text{Mg}_s$	-2,70 V	[134]
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}_s$	-2,87 V	[134]
$\text{Ca}^+ / \text{Ca}_s$	-3,80 V	[134]
$\text{Au}^+ / \text{Au}_s$	1,69 V	[134]

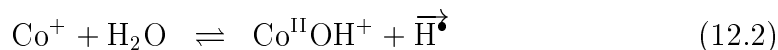
TABLEAU 12.1: Potentiels d'oxydoréduction standards pour différents couples rédox. <sup>0</sup> sous forme atomique <sub>s</sub> sous forme métallique.

entre l'atome de métal nu et son ion. L'ion est solvaté en solution, donc stabilisé. Mais, en solution, les atomes nus ont la particularité de s'agréger pour former le métal qui précipite. Ceci déplace fortement les équilibres d'oxydoréduction, allant jusqu'à éliminer le domaine de prédominance de l'ion monochargé au profit du métal. Reste alors un équilibre avec l'ion bi-chargé, rendu plus stable par la solvataion que le monochargé. Les potentiels obtenus à partir des ions nus pour le cobalt sont indiqués dans le tableau 12.1. Des potentiels sont également déterminés pour  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$  [132] (le potentiel de  $\text{Fe}^+/\text{Fe}^0$  en a été déduit [133]). Cependant, l'incompatibilité observée entre les potentiels obtenus pour  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$  dans la référence [132] et ceux de la référence [125] nous a conduit à ne pas indiquer les valeurs concernant le fer. Nous admettons en conséquent que les potentiels du fer sont peu éloignés de ceux du cobalt.

Dans les agrégats, la précipitation est impossible. Ainsi, nous devons considérer les valeurs des potentiels avec l'atome nu. La valeur du potentiel est très fortement négative. De fait, les ions  $\text{Co}^+$  et  $\text{Fe}^+$  ont tendance à s'oxyder avec l'eau par une réaction que nous écrivons en solution aqueuse [124, 126, 135] :



Dans les agrégats comportant de 1 à 10 molécules d'eau, l'effet dissociant de la solution aqueuse due à son  $\epsilon_r = 81$  [134], n'intervient pas encore. Ainsi la réaction 12.1 s'écrira plutôt :



Nous notons que le nombre de molécules d'eau doit être suffisant afin de solvater  $\text{Co}^{\text{II}}\text{OH}^+$ . Sans cela les réactions sont endothermiques. Si le nombre de molécules d'eau est suffisant, la réaction peut apparaître. Si la réaction 12.1 est quantitative, cela se traduit par l'apparition d'un pic de masse à m-1 majoritaire,

car  $H^\bullet$  n'est pas solvaté. C'est le cas dans les agrégats  $Mg(H_2O)_n^+$  [136–138] et  $Ca(H_2O)_n^+$  [136], où à partir de 6 et 5 molécules d'eau, respectivement, l'espèce prédominante devient  $MOH(H_2O)_{n-1}^+$ . Les ions  $Mg^+$  et  $Ca^+$  s'avèrent plus réactifs avec l'eau que les ions  $Fe^+$  et  $Co^+$ . En effet, le potentiel des couples  $Mg^+/Mg_s$  et  $Ca^+/Ca_s$  (voir tableau 12.1) est, pour chacun, de -2,70 V et -3,80 V. Cela laisse à penser que les potentiels  $Mg^+/Mg^0$  et  $Ca^+/Ca^0$  sont proches de -3,5 V pour le premier et de -4,5 V pour le second. Leur réactivité se révèle donc bien plus importante à l'égard de l'eau. Ceci peut expliquer l'absence d'apparition d'un pic majoritaire à m-1 dans cette étude. Pour  $Co^+$  et  $Fe^+$ , le nombre de molécules d'eau nécessaire à la réaction est certainement supérieur à 10. Cependant, nous avons observé cette réaction par photodéclanchement lors des études en irradiation laser des agrégats.

Le cas de  $Au^+$  est légèrement différent. En effet, le potentiel du couple  $Au^+/Au_s$  (voir tableau 12.1) est très élevé. Il semblerait que l'ion  $Au^+$  soit stable dans les agrégats où il est couplé à l'atome d'or nu.

### **Liaison entre la phase gazeuse et la phase condensée**

À la lumière de l'ensemble de ces considérations, nous sommes à même de d'avancer que le lien le plus simple que l'on puisse décrire, entre les expériences réalisées en phase gazeuse et celles concernant la phase liquide, passe par les théoriciens. En effet, l'obtention d'un bon potentiel d'interaction entre un ion et des molécules d'eau dépend des mesures expérimentales d'énergies de liaisons, de fréquences de vibration, du spectre d'absorption, etc... Dès lors que le potentiel obtenu forme un bon modèle et reproduit les résultats de la phase gazeuse, il devient possible d'introduire le potentiel de l'ion dans un milieu et d'observer son comportement dans les conditions souhaitées, via un modèle très élaboré de la phase liquide.

Par ailleurs, les réactions se produisant dans les agrégats sont des actes élémentaires, utiles à la compréhension des mécanismes réactionnels en solution.

## **Perspectives**

Certaines modifications pourraient être apportées au dispositif expérimental qui amélioreraient son efficacité et sa précision :

- adapter le deuxième écorceur à un faisceau ionique afin d'éviter les accumulations de charge sur sa pointe et dans le but d'améliorer encore la résolution en masse du dispositif expérimental ;
- utiliser une jauge de pression absolue, à bille, pour obtenir une mesure sans correction de la pression de gaz cible ;
- monter un laser d'ablation à cadence plus importante afin d'obtenir des résultats plus rapidement ou, du moins, avec une meilleure statistique ;

- modifier la source à évaporation laser par le contrôle de la température de la buse et l'introduction séparée du ligand afin de mieux maîtriser les conditions de source et, en particulier, de changer de ligand facilement ;
- introduire une chambre de collisions réfrigérée à l'azote liquide afin de réduire l'imprécision sur l'énergie de collision.

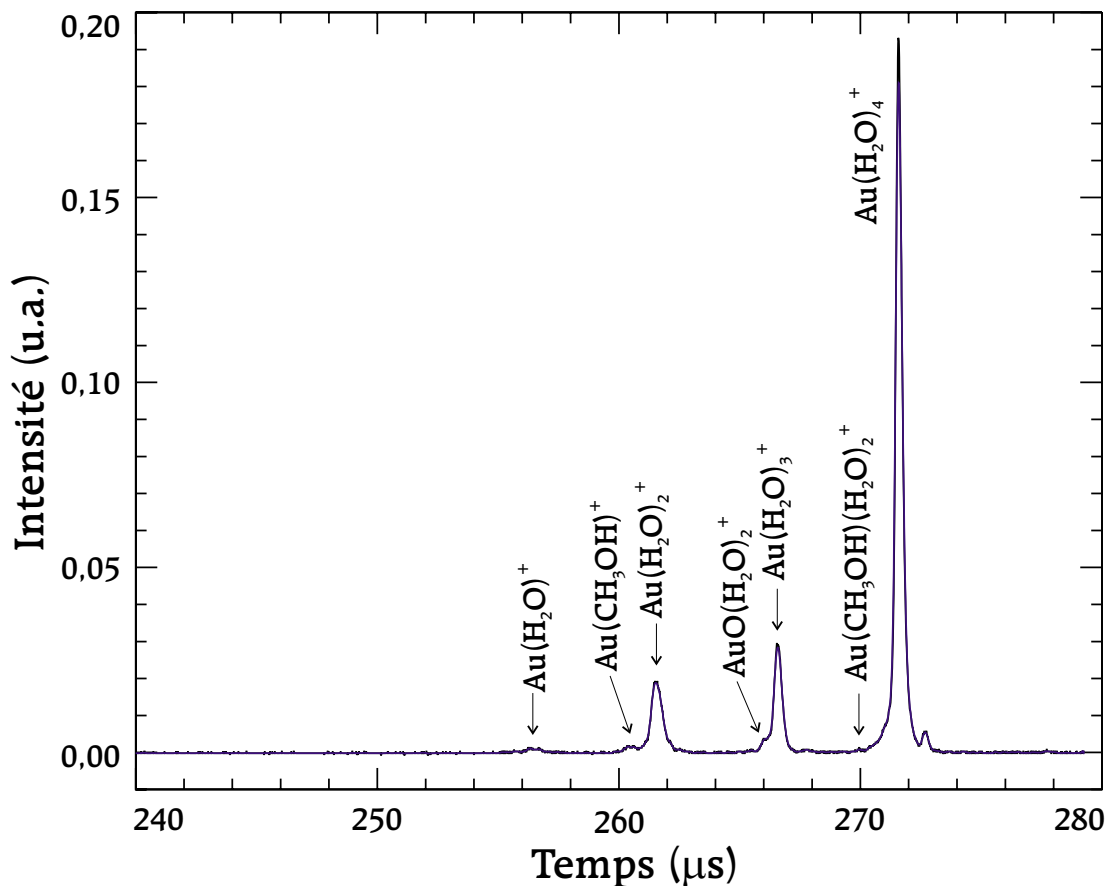


FIGURE 12.1: Spectre obtenu par collision de  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  sur du méthanol, à une énergie de collision d'environ 24,5 eV et sous une pression lue de 200 nbar.

Nous envisageons également, à partir de notre dispositif expérimental, de nouvelles directions de recherche telles que :

- prise en considération de la forme des pics pour remonter à une information sur les sections efficaces de collision élastique ou à la section efficace différentielle ;
- étude de la réactivité des agrégats sur des molécules possédant un moment dipolaire ou une forte aptitude à créer les liaisons hydrogènes afin de réaliser des réactions d'échange de ligand. Un essai a été réalisé (voir figure 12.1) offrant des résultats très intéressants dont l'interprétation ne semble pas

- évidente ;
- utilisation d'un oscillateur paramétrique optique afin de réaliser des spectres d'absorption des agrégats et d'obtenir une information sur la structure de l'espèce détruite par analyse des différents fragments formés ;
  - réalisation de spectres d'action pour des réactions photodéclenchées comme la réaction d'oxydoréduction de  $\text{Fe}^+$  ou  $\text{Co}^+$  sur l'eau ; étude de la dynamique réactionnelle.

Parmi les autres types d'analyse sur les agrégats  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  que nous nous plaisons à imaginer, il en est une qui nous paraît plus particulièrement pertinente, à savoir le suivi des réactions chimiques photoinduites par utilisation de laser nano ou femtoseconde, après dépôt en source de molécules choisies, susceptibles d'offrir une réactivité intéressante.

Je termine cette thèse en renouvelant mes remerciements à l'ensemble des acteurs qui ont participé à l'élaboration de ce travail. J'espère qu'ils conserveront de ces trois années de collaboration un souvenir aussi agréable que celui que le mien. J'ai pu mesurer, grâce à eux, tout le bénéfice d'un travail en équipe, dans une ambiance pure et amicale, dépourvue de tout individualisme. Je m'y suis investi à hauteur de mes capacités, faisant miennes les douleurs et les joies de l'équipe.

Cette étude m'a passionné et j'espère vivement qu'elle se poursuivra après mon départ du laboratoire. Ce premier contact avec le domaine de la recherche m'a convaincu de prolonger cette expérience jusqu'à en faire mon métier.

# PARTIE V

## Annexes

Tables des matières

Index

Bibliographie





## ANNEXE A

## Données sur le laser et les métaux

	Symbole	Ablation	photofragmentation	unité
Longueur l'onde	$\lambda$	532	532,355,266	nm
Durée de l'impulsion	$\tau$	8	11	ns
Energie par impulsion	E	1	0 à 220 (532 nm)	mJ
Intensité crête	$I_c$	$\approx 0,13$	0 à 20	MW
Fluence après focalisation	$\Phi_f$	$\approx 1$	0 à 60	J.cm <sup>-2</sup>

TABLEAU A.1: Données sur le laser d'ablation et de photofragmentation

	Symbole	Métal		Unité
		Cobalt	Or	
Masse molaire	M	59	197	g.mol <sup>-1</sup>
% isotope		100	100	%
Densité atomique	$\rho$	$9,08.10^{28}$	$5,90.10^{28}$	atomes.m <sup>-3</sup>
Électrons libres par ions	$N/\rho$	1	1	
Conductivité électrique	$\Sigma$	$1,57.10^7$	$4,50.10^7$	S.m <sup>-1</sup>
Capacité calorifique	$C_p$	29,4	25,4	J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
Diffusion Thermique	$\lambda$	100	318	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Enthalpie de fusion	$\Delta H_{fus}$	15,5	12,7	kJ.mol <sup>-1</sup>
Enthalpie de vaporisation	$\Delta H_{vap}$	382,9	342	kJ.mol <sup>-1</sup>
Température de vaporisation	$T_{vap}$	3143	3353	K
Énergie de première ionisation		7,86	9,22	eV

TABLEAU A.2: Données sur le cobalt et l'or métalliques [67, 134, 139].



## ANNEXE B

# Données atomiques et moléculaires

### B.1 Données sur les gaz

Propriété	notation	He	Ne	H <sub>2</sub> O	unité	réf
Polarisabilité	$\alpha$	0,205	0,396		Å <sup>3</sup> [140]	
Moment Dipolaire en phase gazeuse	$\mu$			1,87	D	[134]
Énergie de liaison du dimère	E			0,23 ± 0,01	eV	[26, 27]
Fréquence de vibration	$\nu$			1648 (0,20) 3832 (0,48) 3943 (0,49)	cm <sup>-1</sup> (eV)	[141]

TABLEAU B.1: Données atomiques et moléculaire sur les principaux gaz utilisés

### B.2 Raies d'absorption

Le tableau B.2 donne les raies d'absorption qui peuvent nous intéresser dans les neutres et les ions : Fe, Fe<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co, Co<sup>+</sup> et Co<sup>2+</sup>.

### B.3 Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante de l'eau est donnée par la relation d'ANTOINE. Son expression pour la gamme de température comprise entre 273 et 303 K est :

$$\log(P) = 5,40221 - \frac{1838,675}{T - 31,737} \quad (\text{B.1})$$

ou P est exprimé en bar et T en Kelvin.

	transition		$\lambda$ (nm)
Fe <sup>0</sup>	a <sup>5</sup> D 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	→ z <sup>5</sup> D <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> 4s(a <sup>6</sup> D) 4p	386,10
Fe <sup>0</sup>	a <sup>5</sup> D 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	→ z <sup>5</sup> F <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> 4s(a <sup>6</sup> D) 4p	372,10
Fe <sup>0</sup>	a <sup>5</sup> D 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	→ y <sup>5</sup> P <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> 4s(a <sup>6</sup> D) 4p	271,98
Fe <sup>0</sup>	a <sup>5</sup> D 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	→ x <sup>5</sup> D <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> 4s(a <sup>4</sup> D) 4p	252,36
Fe <sup>0</sup>	a <sup>5</sup> D 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	→ x <sup>5</sup> F <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> 4s(a <sup>4</sup> D) 4p	248,40
Fe <sup>0</sup>	a <sup>5</sup> D 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	→ w <sup>5</sup> D <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> 4s(a <sup>4</sup> P) 4p	235,30
Fe <sup>I</sup>	a <sup>6</sup> D 3d <sup>6</sup> (a <sup>5</sup> D) 4s	→ z <sup>6</sup> D <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> (a <sup>5</sup> D) 4p	260,02
Fe <sup>I</sup>	a <sup>6</sup> D 3d <sup>6</sup> (a <sup>5</sup> D) 4s	→ z <sup>6</sup> F <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> (a <sup>5</sup> D) 4p	238,28
Fe <sup>I</sup>	a <sup>6</sup> D 3d <sup>6</sup> (a <sup>5</sup> D) 4s	→ z <sup>6</sup> P <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> (a <sup>5</sup> D) 4p	234,42
Fe <sup>I</sup>	a <sup>4</sup> F 3d <sup>7</sup>	→ z <sup>4</sup> F <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> (a <sup>5</sup> D) 4p	236,07
Fe <sup>I</sup>	a <sup>4</sup> F 3d <sup>7</sup>	→ z <sup>4</sup> D <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> (a <sup>5</sup> D) 4p	234,88
Fe <sup>II</sup>	a <sup>5</sup> D 3d <sup>6</sup>	→ z <sup>5</sup> P <sup>0</sup> 3d <sup>5</sup> (a <sup>6</sup> S) 4p	112,25
Co <sup>0</sup>	a <sup>4</sup> F 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	→ z <sup>4</sup> F <sup>0</sup> 3d <sup>7</sup> 4s(a <sup>5</sup> F) 4p	352,78
Co <sup>0</sup>	a <sup>4</sup> F 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	→ z <sup>4</sup> G <sup>0</sup> 3d <sup>7</sup> 4s(a <sup>5</sup> F) 4p	346,68
Co <sup>0</sup>	a <sup>4</sup> F 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	→ z <sup>4</sup> D <sup>0</sup> 3d <sup>7</sup> 4s(a <sup>5</sup> F) 4p	341,36
Co <sup>0</sup>	a <sup>4</sup> F 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	→ x <sup>4</sup> D <sup>0</sup> 3d <sup>7</sup> 4s(a <sup>3</sup> F) 4p	252,21
Co <sup>0</sup>	a <sup>4</sup> F 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	→ x <sup>4</sup> F <sup>0</sup> 3d <sup>7</sup> 4s(b <sup>3</sup> F) 4p	242,57
Co <sup>0</sup>	a <sup>4</sup> F 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	→ x <sup>4</sup> G <sup>0</sup> 3d <sup>7</sup> 4s(b <sup>3</sup> F) 4p	240,80
Co <sup>0</sup>	a <sup>4</sup> F 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	→ w <sup>4</sup> D <sup>0</sup> 3d <sup>7</sup> 4s(a <sup>5</sup> P) 4p	230,42
Co <sup>I</sup>	a <sup>3</sup> F 3d <sup>8</sup>	→ z <sup>3</sup> G <sup>0</sup> 3d <sup>7</sup> (a <sup>4</sup> F) 4p	205,95
Co <sup>I</sup>	a <sup>3</sup> F 3d <sup>8</sup>	→ a <sup>3</sup> D 3d <sup>7</sup> (a <sup>2</sup> P) 4s	363,84
Co <sup>I</sup>	a <sup>3</sup> F 3d <sup>8</sup>	→ z <sup>5</sup> F <sup>0</sup> 3d <sup>7</sup> (a <sup>4</sup> F) 4p	221,25
Co <sup>II</sup>	a <sup>4</sup> F 3d <sup>7</sup>	→ z <sup>4</sup> D <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup> ( <sup>5</sup> D) 4p	93,90

TABLEAU B.2: Spectre d'absorption de Fe<sup>n+</sup> et Co<sup>n+</sup> [142]. Seules les transitions permises sont représentée, sauf pour Co<sup>+</sup> où quelques transitions interdites de spin sont indiquées.

## B.4 Interaction avec les gaz

Dans les formules suivantes,  $\alpha$  est une polarisabilité,  $\mu$  est un moment dipolaire,  $r$  est une distance,  $e$  est la charge d'un proton,  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide (voir annexe D).

### B.4.1 Potentiel d'interaction

Potentiel ion-dipole (interaction électrostatique)

$$U(\theta, r) = \frac{\cos(\theta) \mu e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (\text{B.2})$$

Potentiel ion-dipole induit (interaction de polarisation par une charge)

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha e^2}{r^4} \quad (\text{B.3})$$

Potentiel dipole induit-dipole induit (interaction de dispersion)

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_1 \alpha_2 e^2}{r^7} \quad (\text{B.4})$$

### B.4.2 Portée d'interaction

Portée ion-dipole

Calculée pour  $\theta = \pi/4$

$$r = \sqrt{\frac{1}{k_B T} \frac{\mu e}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}}} \quad (\text{B.5})$$

Portée ion-dipole induit

$$r = \sqrt[4]{\frac{1}{k_B T} \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0}} \quad (\text{B.6})$$

Portée dipole induit-dipole induit

$$r = \sqrt[7]{\frac{1}{k_B T} \frac{\alpha_1 \alpha_2 e^2}{4\pi\epsilon_0}} \quad (\text{B.7})$$

### B.4.3 Section efficace

Section efficace ion-dipole  
Calculée pour  $\theta = \pi/4$

$$\sigma = \frac{\pi}{k_B T} \frac{\mu e}{4\pi\epsilon_0\sqrt{2}} \quad (\text{B.8})$$

Section efficace ion-dipole induit

$$\sigma = \pi \sqrt{\frac{1}{k_B T} \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0}} \quad (\text{B.9})$$

Section efficace dipole induit-dipole induit

$$\sigma = \pi \sqrt[2/7]{\frac{1}{k_B T} \frac{\alpha_1 \alpha_2 e^2}{4\pi\epsilon_0}} \quad (\text{B.10})$$

## ANNEXE C

# Fréquences de vibration des agrégats

Les fréquences de vibration ont été déterminé par un calcul B3LYP. Nous avons pour l'agrégat  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  de type [2-0], [1-1] et l'état de transition [115] :

[2-0]	[2-0] $\rightarrow$ [1-1]	[1-1]
34		70
80	148	148
216	263	263
284	285	285
296	298	298
360	372	372
362	432	432
476	698	698
517	1013	1013
1645 (2)	1626	1626
3745 (2)	1673	1673
3847 (2)	2968	2968
	3810 (2)	3810 (2)
	3909	3909

TABLEAU C.1: Fréquence de vibration des agrégats  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  dans différentes géométries [115]. ( $\text{cm}^{-1}$ )

La précision du calcul nous permet de ne conserver que l'ordre de grandeur de ces fréquences. L'état de transition a été pris comme identique à la structure [1-1] pour tous les modes différents du mode conduisant à l'isomérisation. Cela peut se justifier par l'imprécision des fréquences calculées.





# ANNEXE D

## Constantes

Nom	Notation	Valeur	Unité
Charge élémentaire	$e$	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	C
Permittivité du vide	$\epsilon_0$	$8,854188 \cdot 10^{-12}$	F.m <sup>-1</sup>
Constante d'AVOGADRO	$\mathcal{A}$	$6,022 \cdot 10^{23}$	mol <sup>-1</sup>

TABLEAU D.1: Constantes de la physique

Nom	Valeur	Unité	Valeur	Unité
Moment dipolaire	1	D	$3,33 \cdot 10^{-30}$	C.m <sup>-1</sup>
Énergie	1	eV	$8,04 \cdot 10^3$	cm <sup>-1</sup>
Énergie	1	eV	1 160	K
Énergie	1	eV	23,06	kcal.mol <sup>-1</sup>

TABLEAU D.2: Conversion d'unité classiques



# ANNEXE E

## Loi de POISSON

Nous allons rappeler dans ce chapitre la physique sous-jacente aux lois statistique de POISSON [143].

### E.1 Cas d'application

Les lois de répartition statistique de POISSON s'appliquent lorsque nous regardons l'évolution d'un système en fonction d'un paramètre qui a une certaine probabilité d'induire un changement d'état :

- indépendamment du fait que ce changement a déjà eu lieu ou pas,
- tel que deux changement d'état simultanés sont très peu probables,
- tel que la probabilité que le changement d'état se produise est indépendante du paramètre.

### E.2 Équations de POISSON

Soit  $p$  le paramètre à faire varier.  $\mathfrak{P}_i$  est la population de l'espèce  $\mathfrak{P}_0$  après  $i$  changements. La vitesse de décroissance de la population initiale est donc proportionnelle à la population initiale  $\mathfrak{P}_0^0$  et à la valeur du paramètre  $p$ , et à la probabilité  $1/p^0$  que ce changement ait lieu<sup>1</sup>. Par intégration, nous obtenons donc :

$$\mathfrak{P}_0 = \mathfrak{P}_0^0 \exp\left(-\frac{p}{p^0}\right) \quad (\text{E.1})$$

La vitesse d'apparition de la population  $P_i$  s'écrit :

$$\frac{d\mathfrak{P}_i}{dp} = \frac{p}{p^0} \mathfrak{P}_{i-1} - \frac{p}{p^0} \mathfrak{P}_i \quad (\text{E.2})$$

---

<sup>1</sup> $p^0$  est alors la valeur de  $p$  pour laquelle le changement d'état a lieu en moyenne une fois.

L'équation E.2 définit un système d'équation différentielle qui admet pour solution les équations de POISSON :

$$\mathfrak{P}_i = \frac{1}{i!} \left( \frac{p}{p^0} \right)^i \exp \left( -\frac{p}{p^0} \right) \quad (\text{E.3})$$

Notons que l'équations E.3 s'applique dès  $i=0$ .

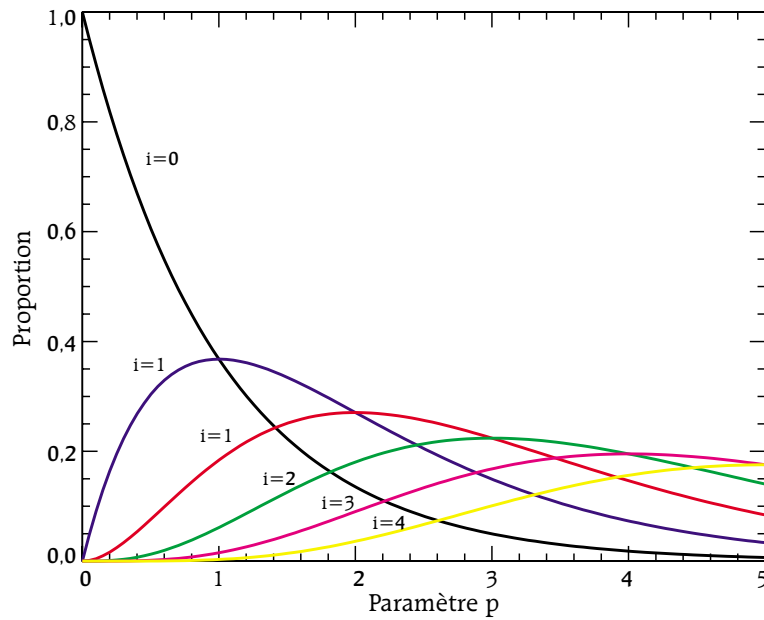


FIGURE E.1: Lois de POISSON  $\mathfrak{P}_i$  pour  $i = 1 \dots 6$

## ANNEXE F

# Simulation de trajectoires

Le programme que nous allons décrire a été réalisé dans le but de simuler la trajectoire des ions dans notre dispositif expérimental afin de trouver les paramètres optimisant la résolution.

### F.1 Présentation

Le noyau du programme de simulation de trajectoire dans le dispositif expérimental permet de calculer le temps d'arrivée d'un ion à un endroit donné du dispositif en fonction de sa position initiale dans le dispositif de WILEY - MCLAREN et des divers potentiels appliqués le long de sa trajectoire.

Les résultats issus d'une simulation peuvent être enregistré sous forme d'un tableau, d'un histogramme 1D ou d'un histogramme 2D.

### F.2 Le programme

Le programme a été réalisé en C. Les potentiels, les distances, comme les données nécessaires au traitement des résultats, sont modifiables sans recompilation. Ces valeurs sont disponibles dans 4 fichier lus à l'exécution du programme.

Les résultats sont enregistrés dans un ou deux fichiers sous forme de fichiers textes. Ils peuvent être visualisés par Mathematica, Genplot ou grâce à un programme LabVIEW.

Les effets de bord ne sont pas considérés dans le calcul, les lentilles électrostatiques n'ont donc qu'une influence longitudinale et non axiale.

Les équations du mouvement s'intègrent donc facilement sur une dimension. Le programme de simulation fait donc appel, dans la mesure du possible, à des fonction déjà intégrées. Seules les trajectoires dans l'octopôle (tri-, voire, bi-dimensionnelles) sont intégrés numériquement.

L'intégration numérique se fait par l'intermédiaire de l'algorithme de RUGGE-KUTTA à l'ordre 4. L'énergie radiale moyenne des ions donne une information

sur la stabilité numérique du calcul. Typiquement celle-ci d'écarte de de 1 % sur toute la trajectoire. Cette valeur correspond à un nombre de pas d'intégration par période HF compris entre 20 et 100, selon le temps de séjour des ions dans le champs.

L'octopôle est considéré comme un ensemble de 8 cylindres. Le calcul ne fait donc pas intervenir le potentiel théorique d'un champs octopolaire. Cela nous permet de travailler sans se soucier des écarts à la linéarité aux abords du centre.

## F.3 Les conditions initiales

### F.3.1 Dans le dispositif de WILEY - MCLAREN

La répartition des ions que nous introduisons dans le dispositif de WILEY - MCLAREN suit une loi quasiment gaussienne, centré au milieu des plaques d'extraction, et de largeur introduite par l'utilisateur. Cette largeur correspond typiquement à l'ouverture géométrique du faisceau ionique. Nous n'introduisons pas de dispersion en vitesse.

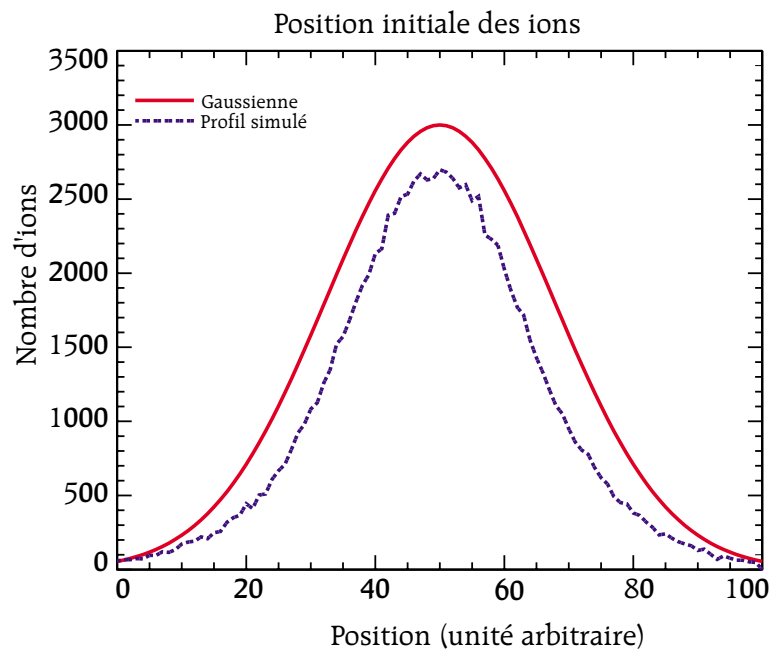


FIGURE F.1: Répartition des ions dans le dispositif de WILEY - MCLAREN

### F.3.2 Dans l'octopôle

Le groupe de symétrie de l'octopôle est le groupe  $C_{8v}$ . Dès lors que l'on introduit les potentiels, ce groupe devient  $S_{4v}$ . Pour une condition initiale choisie, l'on peut donc créer 15 autres conditions initiales issus du groupe de symétrie du système, telles que les trajectoires de ses 16 ions soient images l'une de l'autre par combinaison d'opérateurs élémentaires de symétrie appartenant au groupe de symétrie de l'octopôle. Par conséquent, pour une trajectoire calculée, nous pouvons placer 16 points sur les histogrammes d'arrivée. Cette astuce de calcul n'est pas un biais pour atteindre plus rapidement un nombre d'ions statistique nécessaire pour tirer des règles générales de la stabilité observée, mais nous permet de mailler avec plus de précision des zones d'impact en sortie du guide d'ion.

## F.4 La statistique

Le nombre d'ion simulé par expérience, varie de 10 000 à 100 000, selon le temps de calcul d'une trajectoire. Nous obtenons alors un nombre d'ions significatif pour tirer des conclusions sur la stabilité. Les erreurs possibles issues de la répartition des positions et des vitesses que nous imposons sont bien plus grandes que les erreurs que nous pouvons obtenir en raison de la statistique des ions.

## F.5 Le temps de calcul

Les calculs les plus lourds ont été réalisés sur un PIII 500MHz. Une simulation sans intégration numérique des trajectoires dans l'octopôle dure de l'ordre de la seconde. Pour une simulation dans le guide d'ion, le temps de calcul peut se prolonger jusqu'à une vingtaine de minutes.





# ANNEXE G

## Formation des agrégats en source

Nous avons vu dans les chapitre 9, 10 et 11 que les agrégats que nous étudions sont présent sous forme de différentes structures.

Nous allons maintenant essayer de comprendre comment nous pouvons former des espèces métastables dans notre source.

Pour cela, nous allons décrire des phénomènes physiques qui interviennent lors de la formation des agrégats. Nous discuterons alors des temps caractéristiques qui peuvent influencer la formation des différentes structures.

### G.1 Interactions

Nous allons commencer par donner quelques grandeurs caractéristiques du système en considérant les interactions principales qu'il est possible de trouver en source puis en calculant la vitesse de refroidissement des agrégats. Les formes analytiques de tous les potentiels et forces dont il sera question dans la suite sont présentées en annexe B.4.

#### G.1.1 Grandeurs caractéristiques

Considérons une charge positive présente dans la bouffée de gaz porteur de la source, constitué d'hélium et d'eau. Les interactions que subit la charge avec le milieu sont des interactions charge-dipole induit (polarisation) avec l'hélium (voir équation B.3 en annexe) et d'interactions charge-dipole (électrostatique) avec les molécules d'eau (voir équation B.2 en annexe). Le potentiel d'interaction entre la charge et une molécule d'eau de dipole dirigé vers l'ion, est tracé sur la figure G.1 en fonction de la distance. Cette courbe montre que l'interaction ion dipole décroît assez rapidement. À partir d'une distance de  $5 \text{ \AA}$ , le potentiel passe en dessous de  $0,2 \text{ eV}$  qui est l'énergie d'une liaison hydrogène. À partir de cette distance, l'interaction ion-dipole ne régira donc plus la géométrie de l'agrégat.

Calculons des grandeurs caractéristiques des interactions dans la source. Nous

pouvons définir la portée d'une interaction dans un système canonique, comme la distance à partir de laquelle l'énergie potentielle calculée est inférieure à l'énergie thermique du système. C'est-à-dire qu'en-deçà de la portée, la trajectoire de l'hélium ou de l'eau est fortement influencée par la charge, au-delà, le potentiel est négligeable par rapport à l'inertie. Les portées sont calculées en considérant les dipôles permanents dirigés vers les ions. Les expressions des portées sont données par les équations B.5, B.6 présentes en annexe. Nous pouvons en déduire les sections efficaces correspondantes par les équations B.8, B.9.

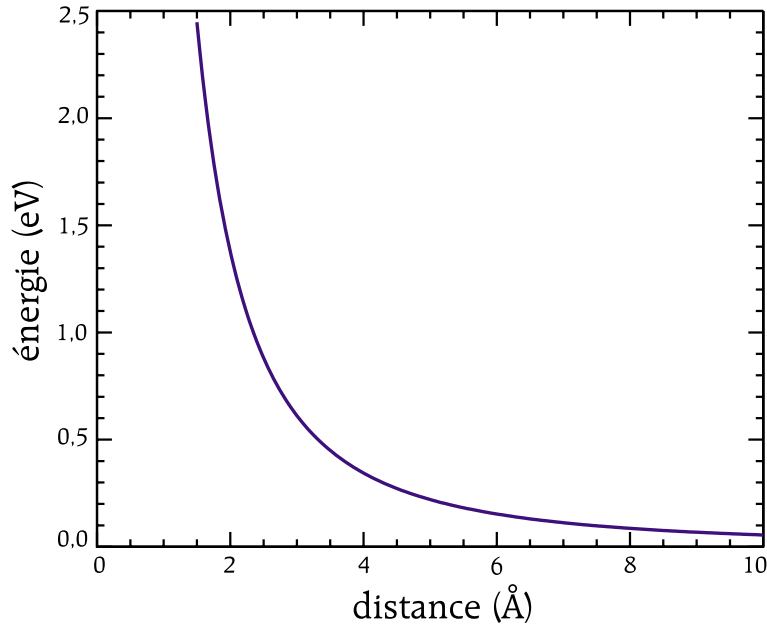


FIGURE G.1: Potentiel créé par une charge sur le dipôle de la molécule d'eau en fonction de la distance.

L'application numérique des portées et sections efficaces est donnée dans le tableau G.1. Ces valeurs seront commentées par la suite.

La pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température nous est donnée grâce à la relation empirique d'ANTOINE (Annexe B.1) sa valeur à 300 K est de 0,025 bar.

Nous allons maintenant estimer, par le calcul, la vitesse de refroidissement d'un agrégat chaud par collision sur un gaz d'hélium.

## G.1.2 Vitesse de refroidissement

Le but est d'obtenir la vitesse de refroidissement d'un agrégat dans les conditions de la source.

	He	H <sub>2</sub> O	Co <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup>	Unité
Vitesse cinétique (300 K)	1370	644	356	194	m.s <sup>-1</sup>
Portée du potentiel avec He	° 1,5	2,1	3,3	3,3	Å
	• 1,7	2,3	3,7	3,7	Å
Section efficace	° 7,1	14	34	34	Å <sup>2</sup>
	avec He • 9,1	17	43	43	Å <sup>2</sup>
Libre parcours moyen sur He	° 580	300	120	120	nm
	• 975	520	210	210	nm
Temps moyen entre deux collisions sur He	° 325	215	92	92	ps
	(c) • 710	480	205	210	ps
Portée du potentiel avec H <sub>2</sub> O	° 2,1	3,9 <sup>(a)</sup>	12 <sup>(a)</sup>	12 <sup>(a)</sup>	Å
	• 2,3	4,7 <sup>(a)</sup>	16 <sup>(a)</sup>	16 <sup>(a)</sup>	Å
Section efficace	° 14	50 <sup>(a)</sup>	470 <sup>(a)</sup>	470 <sup>(a)</sup>	Å <sup>2</sup>
	avec H <sub>2</sub> O • 17	70 <sup>(a)</sup>	810 <sup>(a)</sup>	810 <sup>(a)</sup>	Å <sup>2</sup>
Libre parcours (300 K, 0,025 bar) moyen sur H <sub>2</sub> O (180 K, 0,007 bar)	° 11 800	3 300 <sup>(a)</sup>	353 <sup>(a)</sup>	353 <sup>(a)</sup>	nm
	• 20 900	5 100 <sup>(a)</sup>	440 <sup>(a)</sup>	440 <sup>(a)</sup>	nm
Temps moyen entre deux collisions sur H <sub>2</sub> O	° 8 500	3 900 <sup>(a)</sup>	1 000 <sup>(b)</sup>	1 100 <sup>(b)</sup>	ps
	(c) • 20 000	7 800 <sup>(a)</sup>	1 700 <sup>(b)</sup>	1 800 <sup>(b)</sup>	ps

TABLEAU G.1: Caractéristiques de collision à 300 K sous 1 bar d'hélium pour des espèces minoritaires. <sup>(a)</sup> Valeurs calculées pour un potentiel attractif tel que  $\theta = \pi/4$  <sup>(b)</sup> Le temps calculé a été multiplié par deux pour tenir compte des interactions répulsives <sup>(c)</sup> C'est la vitesse relative des deux partenaires de collision qui est considérée. ° (300 K, Pression totale : 1 bar) • (180 K, Pression totale : 0,28 bar)

## État initial

Nous avons réalisé des calculs de transfert d'énergie d'un agrégat chaud avec 0,77 eV d'énergie interne vers un gaz tampon d'hélium froid de vitesse relative 1000 m.s<sup>-1</sup>, ce qui correspond à la vitesse moyenne d'un gaz d'hélium à 180 K. Nous nous plaçons donc au cœur de la détente supersonique. Les conditions initiales de la détente sont de 300 K sous 1 bar. Dans l'hypothèse d'une détente adiabatique, les conditions du calcul sont donc de 180 K sous 0,28 bar.

Les calculs sont décrits au chapitre 7 et plus particulièrement au paragraphe 7.2.3.

Les valeurs trouvées doivent être considérées comme des estimations qualitatives, compte tenu de toutes les approximations effectuées.

## Histogramme de transfert d'énergie

Nous avons tracé l'histogramme obtenu par la calcul, pour le transfert d'énergie réalisé par les collisions (figure G.2).

Nous pouvons noter que l'agrégat se réchauffe pratiquement autant qu'il se refroidit. La moyenne du transfert d'énergie est de -0,0012 eV (écart type de

10 %). La tendance est donc tout de même au refroidissement. L'analyse des trajectoires montre que dans un grand nombre de cas calculés (environ 15 %), il se forme un complexe  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\text{He}^+$  pendant quelques centaines de femtosecondes, qui finit par évaporer l'hélium.

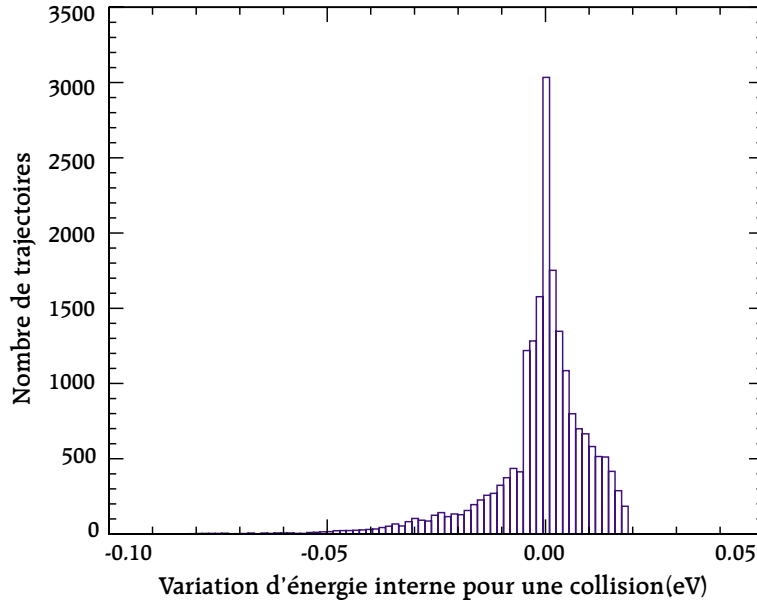


FIGURE G.2: Histogramme des transferts d'énergie par collision à  $1000 \text{ m.s}^{-1}$  sur un agrégat de  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  possédant une énergie de  $0,77 \text{ eV}$ . Le nombre de trajectoires calculés est de 20172.

### Vitesse de refroidissement

Pour tenir compte du fait que les collisions de forte section efficace sont plus probables que les collisions à faible section efficace, nous avons déterminé la vitesse de refroidissement définie au paragraphe 3.5.3.

La figure G.3 présente la vitesse de refroidissement en fonction de l'énergie transférée. Nous pouvons noter, sur l'équation 3.42 que les collisions à très grand paramètre d'impacts visualisés pour  $E=0$  n'interviennent pas dans le refroidissement. Ce graphe représente donc bien la physique du refroidissement.

La valeur de la vitesse de refroidissement totale trouvée pour notre système au cœur de la détente supersonique ( $0,28 \text{ bar}$ ,  $180 \text{ K}$ ) est de  $k_{refr} = 0,017 \text{ eV.ns}^{-1}$ .

En supposant une évolution exponentiellement décroissante de l'énergie, le temps de relaxation est alors  $E^0/k_{refr} = 46 \text{ ns}$ .

Le refroidissement n'a donc rien d'une trempe. Il s'agit d'un refroidissement

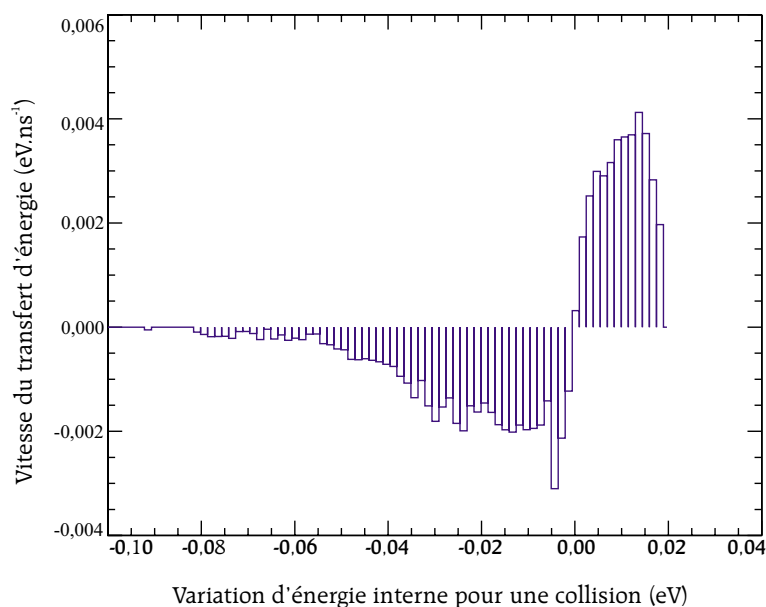


FIGURE G.3: Vitesse de refroidissement calculée pour chaque énergie transférée.

progressif, « thermodynamique » car il passe par des étapes de réchauffement, et met en jeu un très grand nombre d'atomes d'hélium.

Nous avons vu au paragraphe 3.5.3 que la vitesse de refroidissement augmentait avec la température (plus de collisions, donc refroidissement plus rapide, même si chaque collision est moins efficace pour le refroidissement) [78]. À 300 K, la vitesse de refroidissement est donc plus grande.

### Évolution avec la taille

Si le nombre de molécules d'eau augmente, la section efficace géométrique de l'agrégat formé augmente aussi. Ainsi, le nombre de collisions avec de l'hélium, augmente sur un intervalle de temps donné, contrairement à la section efficace de collision avec une molécule d'eau, qui est régie par une interaction ion-dipole. De plus, pour les gros agrégats, l'excès d'énergie dû à l'arrivée d'une nouvelle molécule d'eau est plus faible que pour les petits, car les énergies de liaison sont plus faibles. D'un autre côté, le nombre de degrés de liberté augmente linéairement avec le nombre de molécules d'eau alors que la section efficace géométrique ne croît pas aussi vite. Ainsi, nous pouvons considérer que les gros agrégats sont aussi bien refroidis que les petits. Nous conserverons donc le temps de refroidissement de l'ordre de 50 ns pour toutes des tailles d'agrégat, à 180 K.

## G.2 Formation des agrégats

Nous allons maintenant étudier la formation des agrégats en utilisant les valeurs calculées dans la première partie de ce chapitre.

### G.2.1 Avant la détente supersonique

Regardons les grandeurs thermodynamiques avant la détente supersonique.

La densité de gaz présente dans la source ( $\approx 1$  bar) nous amène à adopter une statistique canonique, c'est-à-dire à nombre de particules et à température fixe, qui est la température de l'hélium, soit environ 300 K.

Dans le gaz porteur, la vitesse de groupe de toutes les molécules est, à peu près, la vitesse de la détente du gaz le plus présent. En revanche, la vitesse cinétique de chaque élément est fonction de sa masse.

À 300 K et sous 1 bar, pour un ion, le temps moyen entre deux collisions avec de l'hélium est de l'ordre de 90 picosecondes. Le temps moyen entre deux collisions avec une molécule d'eau est un ordre de la nanoseconde. Sur l'ion nu, il y a donc, 11 fois plus de collisions avec de l'hélium qu'avec de l'eau.

Nous pouvons imaginer plusieurs types de construction pour les agrégats. A priori, toutes débutent par la formation d'un germe, car vu les énergies mises en jeu, les petits agrégats peuvent se former avant la détente, à 300 K.

### G.2.2 Fixation de la première molécule d'eau

En moyenne, un ion métallique, subit 11 collisions avec de l'hélium pour une collision avec de l'eau à 300 K, et au cœur de la détente supersonique (180 K, 0,28 bar), l'ion nu subit 8 collisions avec l'hélium, pour une avec une molécule d'eau. L'interaction entre l'eau et la charge (type charge-dipole) est plus importante que celle qu'il existe entre l'hélium et la charge (type charge-dipole induit) mais le potentiel reste de courte portée (12 Å à 300 K, 16 Å à 180 K), très inférieur au libre parcours moyen.

Comme toute réaction chimique bimoléculaire en phase gazeuse, la présence d'une troisième entité au moment de la collision entre le noyau métallique et la première molécule d'eau est nécessaire pour récupérer l'excédent d'énergie, donc pour refroidir la structure. L'énergie mise en jeu lors de l'approche d'une molécule d'eau du noyau métallique donne très peu de temps à la collision pour qu'elle puisse se produire, mais la portée de 12 Å (resp. 16 Å) du potentiel donne une section efficace assez importante d'environ  $450 \text{ \AA}^2$  (resp.  $800 \text{ \AA}^2$ ). Notons que cette section efficace est nullement une section efficace de fixation de molécule d'eau sur un agrégat. La plupart des collisions avec des molécules d'eau n'entraîne pas de collisions des parties répulsives des partenaires, donc sont élastiques. La section efficace de collision conduisant à la formation d'un complexe possédant une molécule d'eau supplémentaire doit être plus proche de la section efficace

géométrique ( $\approx 10 \text{ \AA}^2$ ), soit une collision toutes les 50 ns à 300 K sous une pression en eau de 0,025 bar, et tous les 140 ns à 180 K sous une pression en eau de 0,007 bar.

Le temps de refroidissement d'un agrégat  $M(\text{H}_2\text{O})_n^+$  est estimé à 46 ns à 180 K sous une pression totale de 0,28 bar. Pour  $n=0$ , ce temps correspond à environ 230 collisions avec de l'hélium et environ 50 collisions avec de l'eau et en moyenne pratiquement aucune collision avec fixation de molécule d'eau.

Cela signifie, qu'avant la fixation d'une deuxième molécule d'eau, l'agrégat possède une énergie interne faible. Lors de la fixation de la deuxième molécule d'eau l'approche va avoir lieu de la même façon.

### G.2.3 Fixation de la deuxième molécule d'eau

Prenons l'exemple de  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . L'énergie déposée au moment de la collision est l'énergie de liaison. A cette énergie, le puits de l'espèce filamentaire est accessible (voir figure 9.2). Un calcul de cinétique réactionnelle (voir figure G.4) montre que pour franchir une barrière d'activation de 0,1 eV avant que ne se produise le refroidissement, il faut posséder dans la structure au moins 0,13 eV d'énergie interne. Autrement dit, si l'agrégat a une énergie inférieure à 0,13 eV, il est piégé dans le puits sur lequel il se trouve.

Si la molécule d'eau tombe dans le puits de potentiel avant le refroidissement collisionnel, l'énergie dégagée dans le système dépasse les 1,5 eV. Le mouvement des molécules d'eau autour de la charge est donc très rapide et désordonné.

Notons ici que si l'approche de la molécule d'eau devait être considérée comme un phénomène relevant de la statistique canonique, les derniers nanomètres que parcourt la molécule d'eau à l'approche du centre chargé, ainsi que les quelques nanosecondes qui précèdent une première collision avec un atome d'hélium, relèvent de la statistique microcanonique (nombre de particule et énergie constante) car la vitesse d'évolution du système est grande devant ce temps d'approche et d'observation. Il est donc illusoire d'effectuer un calcul Monte-Carlo sur un tel système [144], car le calcul va forcément converger vers les puits de potentiels les plus profonds, et va y rester la plus grande partie des configurations, conformément à ce qui se passe pour un système thermostaté [23]. En revanche, il faut réaliser un calcul de dynamique moléculaire de refroidissement complet. En effet, celui-ci assure la stabilité de l'énergie, et notre système, vu les énergie déposées et la faiblesse des niveaux vibrationnels, peut être considéré comme un système classique. Un tel calcul montre que le système explore toute la surface de potentiel, et en particulier les puits de haut potentiels, où il se retrouve piégé par la chute de l'énergie cinétique interne et donc de sa vitesse qui est alors faible et lui permet de rester un temps assez grand dans ces puits. Cet effet compense, en partie, l'effet de la densité d'états qui est beaucoup plus grande pour l'espèce la plus stable, car l'énergie interne sur le puits correspondant est plus importante.



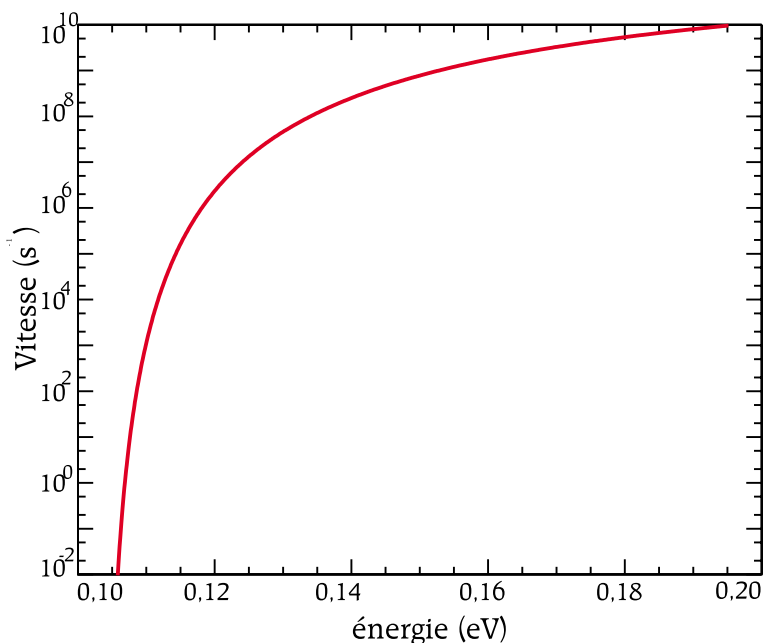


FIGURE G.4: Vitesse RRKM avec correction du zéro pour la réaction  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow (\text{H}_2\text{O})\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})$  en fonction de la température. Les fréquences utilisées sont en annexe C.

Un calcul de dynamique moléculaire sur une durée de 10 ns, effectué sur le système  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  à une énergie interne de 0,78 eV pour une énergie de liaison de la molécule d'eau de 0,74 eV, (voir tableau 8.1) montre que le système passe environ 6 % de son temps dans le puits filamentaire. Ce calcul n'est pas très significatif car d'une part, il n'est pas statistique, et d'autre part, comme nous l'avons vu au paragraphe 7.1.3, la barrière de potentiel qui sépare l'espèce compacte de l'espèce filamentaire est mal décrite par le potentiel que nous utilisons.

Notons que le calcul Monté-Carlo (canonique) et le calcul de dynamique moléculaire (microcanonique) obéissent tous deux au principe de modération universel. Dans le premier cas, le système modère ses mouvement en communiquant son énergie au thermostat, dans le deuxième cas, le système tend à s'immobiliser dans des zones de haut potentiel.

Dans le cas qui nous intéresse, et aux vue de toutes les considérations évoquées précédemment, le refroidissement collisionnel peut donc conduire à une structure filamentaire, comme nous l'avons vu pour les agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ .

### Stabilité du filament

Pour une température de 300 K, l'énergie interne moyenne des agrégats  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  s'élève à 0,1 eV (peuplement de deux niveaux de vibration), pour une vitesse d'iso-

mérisation conséquente dans le temps manip de 0,12 eV (voir figure G.4). Nous sommes donc dans les barres d'erreur du calcul RRKM pour pouvoir conclure sur la présence ou non d'espèces en deuxième couche. Pour une température de 100 K, température habituellement considérée pour notre détente supersonique, un seul quanta vibrationnel peut être peuplé dans la structure en deux couches (0,008 eV). Par conséquent, les espèces possédant deux couches de solvation sont alors stables.

Toutes ces considérations nous permettent de dire que la présence d'agrégats du type  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  ou  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  dans une structure du type filamentaire est possible.

## G.2.4 Après la détente supersonique

Nous avons vu qu'à 300 K la formation d'agrégats de petite taille était possible. Nous allons voir maintenant comment peuvent se former les plus gros agrégats.

### Construction par blocs

La construction d'une part d'un bloc d'eau sur lequel vient de fixer un ion dans un deuxième temps est ici assez peu crédible. En effet le potentiel d'interaction entre une molécule d'eau et l'ion est beaucoup plus fort, et possède une portée beaucoup plus grande que l'interaction entre deux molécules d'eau.

Si ce phénomène se produit, cela conduit à une structure constituée d'un agrégat d'eau sur lequel serait déposé un ion. Cela peut être aussi vu comme un ion solvate par de l'eau dont beaucoup de molécules sont en couche extérieure.

### Croissance de germe

Des germes de grande stabilité, même à 300 K sont créés avant la détente supersonique (jusqu'au moins  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  et peut être plus). Dans la détente viennent se greffer de nouvelles molécules d'eau. Le refroidissement se fait alors soit par collision avec l'hélium, comme décrit précédemment, soit par évaporation. Cette dernière solution reste peu probable, car s'il est induit par l'ajout d'une seule molécule d'eau, alors, l'agrégat résultant à la même masse que l'agrégat initial (mais pas forcément la même géométrie) ou une masse inférieure. L'ajout de deux molécules d'eau simultanées est peu probable, car il ne peut s'agir que de collisions à 3 corps. Une fois la détente terminée, les agrégats sont isolés et possèdent comme énergie interne, approximativement l'énergie cinétique du faisceau (environ 100-150 K). Compte tenu de l'énergie interne à laquelle cela correspond, à cause du peuplement des niveaux vibrationnels de faible énergie, les barrières d'activation entre différents isomères de structure ne peuvent être franchies qu'à partir d'un grand nombre de molécules d'eau. Les isomères qui seront observables

pour les gros agrégats ( $M(H_2O)_{n>3}^+$ ) sont ceux dont les barrières d'activation sont élevées ( $> 0,1$  eV). Parmi eux se trouvent les espèces fortement filamentaires pour lesquelles, le réaménagement de structure est trop grand pour revenir à une géométrie compacte. Nous nous attendons donc à la présence d'espèces les plus stables, ainsi qu'à la présence d'isomères de géométrie très différentes.

### G.2.5 Les sources à échange de ligand

Dans le cas d'un échange de ligand, le processus est tout autre. Il y a, dans un premier temps, complexation du noyau métallique par la molécule d'eau. Ainsi, un surplus d'énergie est introduit dans le système. Cette énergie va être dissipée sous forme d'évaporation. La cinétique d'évaporation va être d'autant plus grande que l'énergie cinétique interne est grande, et que la liaison à casser est faible. Donc, si une molécule d'eau se place en deuxième couche, c'est elle qui va partir. Si elle plonge dans le puits de potentiel près du noyau, l'énergie libérée dans le système devient énorme, et par conséquent, la vitesse d'évaporation augmente très fort. Ceci tend donc à stabiliser les puits de potentiels profonds.

### G.2.6 Thermalisation

Il est possible de thermaliser les agrégats par collision sur hélium à forte pression (environ 10 000 collisions) [23, 55], avant de les faire pénétrer dans une chambre de collisions. L'énergie interne des agrégats obéit alors à une statistique canonique. Cela implique que les agrégats dont les structures sont métastables retombent au fond des puits de potentiel, puis sont refroidis par collision sur l'hélium. Par ailleurs, la présence de molécules d'eau dans le gaz de thermalisation apparaît comme nécessaire dans l'étude des gros agrégats, afin de créer un véritable équilibre chimique entre la phase gazeuse et les agrégats.

## G.3 Une vérification...

Nous avons vu l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu lors des interactions. Il est intéressant de vérifier que lors des différentes étapes du cheminement des ions, aucune énergie interne ne soit fournie à l'agrégat.

Le champ d'accélération du dispositif de WILEY - MCLAREN est de  $500/0,006 \approx 84\,000$  V.m<sup>-1</sup> (voir paragraphe 1.2.1 et sous-chapitre 2.2). Ceci semble énorme, mais à échelle moléculaire cela donne  $8,4 \cdot 10^{-6}$  V.Å<sup>-1</sup>, ce qui est très faible devant le champs créé par un ion sur des molécules d'eau à proximité. Le potentiel d'interaction auquel est portée une molécule d'eau orientée dans le sens du champs électrique du dispositif de WILEY - MCLAREN est de  $3,27 \cdot 10^{-6}$  eV, ce qui est très inférieur aux énergies de point zéro des molécules d'eau dans un agrégat. Nous négligerons donc tout effet de ce type.

# TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
Notations	5
<b>I Dispositif expérimental</b>	<b>7</b>
<b>1 Description du dispositif expérimental</b>	<b>11</b>
Historique . . . . .	11
Description . . . . .	11
1.1 La source d'agrégats ioniques . . . . .	12
1.1.1 Le laser . . . . .	12
1.1.2 Le barreau de métal . . . . .	12
1.1.3 L'entrée de la bouffée du mélange gaz porteur/eau . . . . .	13
1.1.4 La détente du gaz . . . . .	14
1.1.5 Les écorceurs . . . . .	14
1.2 Le spectromètre de masse à temps de vol . . . . .	14
1.2.1 Le dispositif de WILEY - MCLAREN classique . . . . .	15
Mécanique . . . . .	15
Électronique . . . . .	16
1.2.2 Le dispositif de WILEY - MCLAREN à double impulsion . . . . .	16
Mécanique . . . . .	16
Électronique . . . . .	16
1.2.3 Le dispositif de focalisation . . . . .	17
1.2.4 Le tube de vol . . . . .	17
1.2.5 Le sélecteur d'ions . . . . .	17
Mécanique . . . . .	17
Électronique . . . . .	17
1.3 La cellule de collisions . . . . .	18
1.3.1 Le ralentisseur . . . . .	18
La décélération . . . . .	19
La lentille de focalisation . . . . .	19
1.3.2 La cellule de collisions . . . . .	19

	Le châssis et l'introduction de gaz . . . . .	19
	L'octopôle . . . . .	20
	La mécanique . . . . .	20
	L'électronique . . . . .	21
1.3.3	L'accélérateur . . . . .	21
	L'accélération . . . . .	21
	La focalisation . . . . .	21
1.4	L'irradiation laser . . . . .	21
1.4.1	Le laser . . . . .	22
1.4.2	Variation de l'énergie . . . . .	22
1.4.3	Qualité de faisceau . . . . .	22
1.5	Le détecteur d'ions . . . . .	23
1.5.1	Le réflectron . . . . .	23
	Description générale . . . . .	23
	La mécanique . . . . .	23
	L'électronique . . . . .	24
1.5.2	L'acquisition . . . . .	24
1.6	Informatique de pilotage et d'acquisition . . . . .	24
1.6.1	Possibilités matérielles . . . . .	25
1.6.2	Possibilités logicielles . . . . .	26
	Contrôle du dispositif expérimental . . . . .	26
	Acquisition et traitement . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Principe du fonctionnement</b>	<b>29</b>
2.1	La source d'agrégats ioniques . . . . .	29
2.1.1	Principe de l'ablation laser . . . . .	30
	Deux grandeurs caractéristiques du métal : . . . . .	30
	Localisation spatiale de l'énergie : . . . . .	31
	Mécanisme de l'évaporation : . . . . .	31
	L'ionisation : . . . . .	32
	Nombre d'atomes et d'ions formés : . . . . .	32
	L'éjection des ions : . . . . .	33
2.1.2	Pratique de l'évaporation laser . . . . .	33
	Le Laser . . . . .	33
	Le barreau métallique . . . . .	34
2.1.3	L'entrée de la bouffée du mélange gaz porteur/eau . . . . .	34
2.1.4	La détente du gaz . . . . .	34
2.1.5	Les écorceurs . . . . .	34
2.1.6	Stabilité de la source . . . . .	35
2.1.7	Les conditions expérimentales de la source . . . . .	36
2.2	Le spectromètre de masse à temps de vol . . . . .	36
2.2.1	Le dispositif de WILEY - MCLAREN classique . . . . .	37
	Approche qualitative . . . . .	37

	Approche quantitative . . . . .	38
	Application numérique . . . . .	38
	Le problème du ralentissement . . . . .	38
2.2.2	Le dispositif de WILEY - MCLAREN à double impulsion . . . . .	39
	Approche qualitative . . . . .	39
	Approche quantitative . . . . .	40
	Application numérique . . . . .	41
2.2.3	Le dispositif de focalisation . . . . .	41
2.2.4	Le tube de vol . . . . .	42
2.2.5	Sélection en masse des ions parents . . . . .	43
2.3	La cellule de collisions . . . . .	44
2.3.1	Le ralentisseur . . . . .	44
2.3.2	La cellule . . . . .	44
2.3.3	L'octopôle . . . . .	44
	Son rôle . . . . .	45
	Stabilité des trajectoires dans l'octopôle . . . . .	45
	Sans collision : . . . . .	45
	En collision : . . . . .	46
	Conclusion : . . . . .	47
2.3.4	L'accélérateur . . . . .	47
2.4	Le détecteur d'ions . . . . .	47
2.4.1	Le réflectron . . . . .	48
	Description . . . . .	48
	Principe . . . . .	48
	Principe de la séparation en masse Parents/Fragments . . . . .	48
2.4.2	L'acquisition . . . . .	49
	Principe général . . . . .	49
	Les galettes de microcanaux . . . . .	49
	L'amplificateur intégrateur . . . . .	50
	Le numériseur . . . . .	50

## II Collision et produit de collision en phase gazeuse 53

<b>3</b>	<b>Dynamique collisionnelle</b>	<b>57</b>
3.1	Introduction . . . . .	57
3.1.1	Qu'appelle-t-on « collision » ? . . . . .	57
3.1.2	Collision élastique / inélastique . . . . .	58
3.1.3	Collision réactives / non réactives . . . . .	58
3.2	Cinématique collisionnelle . . . . .	58
3.2.1	Système étudié . . . . .	58
3.2.2	Référentiel du centre de masse . . . . .	59
	Présentation . . . . .	59

	Notations . . . . .	59
3.2.3	Grandeurs physiques dans le référentiel du centre de masse	59
	Quantité de mouvement . . . . .	59
	Énergie cinétique . . . . .	60
3.2.4	Diagramme de NEWTON . . . . .	61
3.2.5	Énergie de collision . . . . .	61
3.3	Dynamique collisionnelle . . . . .	63
3.3.1	Surface de potentiel Projectile - Cible . . . . .	63
3.3.2	Paramètre d'impact, un concept utile classiquement . . . . .	63
3.3.3	Le potentiel centrifuge . . . . .	64
	Notation . . . . .	64
	Le potentiel centrifuge . . . . .	64
3.3.4	Section efficace . . . . .	66
3.3.5	Section efficace différentielle . . . . .	67
	Définition . . . . .	67
	Expression . . . . .	68
	Effets quantiques . . . . .	69
3.4	Un calcul intéressant dans notre contexte . . . . .	69
3.4.1	Satellisation . . . . .	69
3.4.2	Section efficace de LANGEVIN . . . . .	70
3.4.3	Dans le cas de nos agrégats... . . . .	71
3.5	Refroidissement collisionnel . . . . .	72
3.5.1	Qu'appelle-t-on « multicollision »? . . . . .	72
3.5.2	Efficacité de refroidissement . . . . .	72
	Collision « froide » . . . . .	72
	Agrégat « chaud » . . . . .	72
	Probabilité de refroidissement . . . . .	73
3.5.3	Vitesse de refroidissement . . . . .	73
<b>4</b>	<b>Transfert d'énergie</b>	<b>75</b>
4.1	Le transfert d'énergie cinétique vers l'agrégat . . . . .	75
4.1.1	Le problème... . . . .	75
	Conditions nécessaires au transfert d'énergie . . . . .	75
	Comparaison Interaction Photonique/Collision . . . . .	76
4.1.2	Différentes approches . . . . .	76
4.2	Approche impulsienne . . . . .	77
4.2.1	Modélisation de la collision . . . . .	77
	Approche colinéaire . . . . .	77
	Approche bidimensionnelle . . . . .	78
	<i>Line-of-centers model</i> . . . . .	80
4.2.2	Devenir immédiat de l'énergie sur une structure . . . . .	81
	Projection sur les modes propres . . . . .	81
	Hamiltonien perturbé : . . . . .	81

	Cohérence quantique : . . . . .	81
	Décohérence : . . . . .	82
	Localisation de l'énergie : . . . . .	83
	Limite classique . . . . .	83
	Critère classique : . . . . .	83
	Le peuplement des niveaux internes : . . . . .	83
	Le peuplement des niveaux rotationnels . . . . .	84
4.2.3	Limites du modèle impulsional . . . . .	84
4.3	Approche résonnante . . . . .	85
4.3.1	Approche de la satellisation . . . . .	85
4.3.2	Approche collisionnelle . . . . .	85
4.3.3	Devenir du complexe métastable . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Énergie : répartition et évolution</b>	<b>87</b>
5.1	Introduction . . . . .	87
5.2	Surface de potentiel . . . . .	88
5.2.1	Exemples en mécanique classique . . . . .	88
	Système à un degré de liberté . . . . .	88
	Système à deux degrés de liberté . . . . .	88
	Périodes incommensurable / commensurable . . . . .	89
	Définition d'une surface de potentiel . . . . .	90
5.2.2	Dans le cas d'une molécule . . . . .	90
	Exemple à une dimension . . . . .	90
	Pour un système multidimensionnel . . . . .	92
	Définition : . . . . .	92
	Aspect de la surface : . . . . .	92
	État, fonction d'onde : . . . . .	93
	Localisation du système dans un état : . . . . .	94
	Localisation spatiale du système : . . . . .	94
	Couplage entre modes : . . . . .	96
5.3	Où se trouve l'énergie ? . . . . .	96
	Les interactions . . . . .	96
	L'état fondamental . . . . .	97
	L'énergie interne . . . . .	97
	Surface de potentiel - vibration . . . . .	97
	Les modes propres de vibration . . . . .	97
	Rotation d'ensemble . . . . .	98
	Rotation interne . . . . .	98
5.4	Evolution d'un système chaud : La Théorie RRKM . . . . .	98
5.4.1	Formalisme . . . . .	98
	Paramètres du mouvement . . . . .	99
	Densité d'états discrets . . . . .	99
	Probabilité d'état . . . . .	100



	Densité d'états couplée à un continuum . . . . .	100
	État de transition . . . . .	100
5.4.2	Vitesse de réaction . . . . .	101
	Définition . . . . .	101
	Expression . . . . .	101
	Généralisation . . . . .	102
5.4.3	Calcul de la densité d'états . . . . .	102
	Fonction de partition . . . . .	102
	Quels sont les réservoirs d'énergie d'une structure? . . . .	103
	Modèles . . . . .	103
5.4.4	Expression de la vitesse . . . . .	104
5.4.5	Amélioration du modèle . . . . .	105
	Correction anharmonique . . . . .	105
	Correction du point zéro . . . . .	105
	État de transition orbitalaire . . . . .	106
5.5	Nombre d'états effectifs . . . . .	107
5.5.1	Principe . . . . .	107
5.5.2	Probabilité de présence . . . . .	107
	Sans correction de l'énergie de point zéro . . . . .	107
5.5.3	Rapport de peuplement . . . . .	108
5.5.4	Correction du point zéro . . . . .	109
5.6	Devenir d'un complexe métastable . . . . .	109
5.6.1	Bilan sur le transfert d'énergie . . . . .	109
	Approche impulsionnelle . . . . .	109
	Approche résonnante . . . . .	110
5.6.2	Fragmentation d'un agrégat . . . . .	110
	Fragmentation directe . . . . .	110
	Évaporation . . . . .	110
	L'échange de ligand . . . . .	111

### III Procédure 113

<b>6</b>	<b>Protocole de manipulation</b>	<b>115</b>
6.1	Paramètres expérimentaux . . . . .	115
6.1.1	Les grandeurs fixes . . . . .	115
6.1.2	Les grandeurs rarement modifiées . . . . .	116
6.1.3	Les grandeurs modifiés pour chaque agrégat . . . . .	116
6.1.4	Les grandeurs optimisées à l'allumage du dispositif expérimental . . . . .	116
6.1.5	Les grandeurs modifiées à chaque manipulations . . . . .	117
6.2	Protocole expérimental en collision . . . . .	117
6.2.1	Détermination de l'énergie d'un agrégat . . . . .	117

	La précision voulue . . . . .	117
	Protocole de détermination de l'énergie . . . . .	118
	Valeurs trouvées . . . . .	119
	Énergie de collision . . . . .	120
6.2.2	Détermination de la section efficace . . . . .	120
	Fonctions d'ajustement . . . . .	120
	Protocole de détermination des sections efficaces . . . . .	121
	Détermination des sections efficaces . . . . .	122
	Précision des mesures . . . . .	123
	Multicollision . . . . .	124
6.3	Protocole expérimental en photofragmentation . . . . .	126
6.3.1	Détermination de la densité volumique de photons . . . . .	126
6.3.2	Détermination de la section efficace . . . . .	127
6.3.3	Procédure expérimentale . . . . .	128
6.4	Fenêtre temporelle . . . . .	128
6.4.1	Position du problème . . . . .	128
6.4.2	Réponse expérimentale . . . . .	129
6.5	Exploitation des données . . . . .	130
6.5.1	Détermination de seuil . . . . .	130
6.5.2	Seuils secondaires . . . . .	131
<b>7</b>	<b>Simulations Numériques</b>	<b>133</b>
7.1	Le calcul de dynamique moléculaire . . . . .	133
7.1.1	Le moteur du progiciel . . . . .	134
	Présentation . . . . .	134
	Le Théorème du centre de masse . . . . .	134
	Le Théorème du moment cinétique . . . . .	134
7.1.2	Les potentiels utilisés . . . . .	135
	Potentiel électrostatique . . . . .	135
	La polarisation . . . . .	135
	La dispersion . . . . .	136
	La répulsion . . . . .	136
7.1.3	Les limites du calcul . . . . .	136
	Auto-cohérence sur la polarisation . . . . .	136
	Le transfert de charge . . . . .	137
	La vibration des molécules d'eau . . . . .	137
7.1.4	Système étudié . . . . .	137
	Agrégat étudié . . . . .	137
	Optimisation des géométries . . . . .	137
	Structure . . . . .	138
7.2	Les données cherchées . . . . .	138
7.2.1	Échauffement collisionnel . . . . .	139
7.2.2	Mécanisme de fragmentation après collision . . . . .	139

7.2.3	Refroidissement collisionnel . . . . .	139
7.3	Paramètres de la dynamique . . . . .	139
7.3.1	Température initiale . . . . .	140
7.3.2	Position initiale . . . . .	140
7.3.3	Direction initiale . . . . .	142
7.3.4	Vitesse initiale . . . . .	142
7.3.5	Histogramme de transfert d'énergie . . . . .	142
	Transfert d'énergie . . . . .	142
	Description des histogrammes . . . . .	142
7.3.6	Détermination de la section efficace de fragmentation . . . . .	145
 <b>IV Structure des agrégats <math>M(\text{H}_2\text{O})_n^+</math></b>		<b>147</b>
<b>8</b>	<b>Transfert d'énergie et mécanisme de dissociation</b>	<b>151</b>
8.1	Système étudié . . . . .	151
8.2	Type de transfert d'énergie . . . . .	151
8.2.1	Temps caractéristiques du système . . . . .	151
8.2.2	Temps de collision et transfert d'énergie . . . . .	152
8.3	Collisions sur $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . . . . .	152
8.3.1	Géométrie des agrégats $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . . . . .	153
	L'isomère le plus stable . . . . .	153
	Le deuxième isomère . . . . .	153
	Le troisième isomère . . . . .	154
8.4	$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ : résultats de collision . . . . .	154
8.4.1	$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ : isomère le plus stable . . . . .	154
8.4.2	$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ : deuxième isomère . . . . .	155
8.4.3	$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ : troisième isomère . . . . .	156
8.4.4	Bilan : le comportement général . . . . .	157
8.5	Section efficace de fragmentation . . . . .	157
8.6	Mécanisme de fragmentation . . . . .	158
8.6.1	Mécanisme IM2 . . . . .	159
8.6.2	Mécanisme IM1 . . . . .	159
8.6.3	Conséquences . . . . .	160
<b>9</b>	<b>Étude de <math>(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+</math></b>	<b>163</b>
9.1	Résultats de collision . . . . .	163
9.1.1	Description . . . . .	163
	$(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})^+$ . . . . .	163
	$(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . . . . .	163
9.1.2	$(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})^+$ . . . . .	164
9.1.3	$(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . . . . .	165
9.2	Apport de la dynamique moléculaire . . . . .	168

9.2.1	Extrapolation à toute structure . . . . .	168
	Correction impulsionnelle : . . . . .	168
	Vérification de la correction impulsionnelle : . . . . .	169
	Encombrement du métal : . . . . .	169
	Dispersion de vitesse de He : . . . . .	170
	Vibration de H <sub>2</sub> O : . . . . .	171
9.2.2	Section efficaces simulées . . . . .	171
	Au(H <sub>2</sub> O) <sub>1,2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	171
	(Fe,Co)(H <sub>2</sub> O) <sub>1,2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	172
	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>1,2</sub> <sup>+</sup> : . . . . .	173
	Co(H <sub>2</sub> O) <sub>1,2</sub> <sup>+</sup> : . . . . .	174
	Proportions : . . . . .	175
9.3	Résultats de Photofragmentation . . . . .	175
9.3.1	(Fe,Co)(H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> . . . . .	175
	Co(H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> : . . . . .	175
	Fe(H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> : . . . . .	175
9.3.2	(Fe,Co)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	176
	Co(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup> : . . . . .	177
	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> <sup>+</sup> : . . . . .	177
9.4	Conclusion . . . . .	178
<b>10</b>	<b>Étude de Au(H<sub>2</sub>O)<sub>n&gt;2</sub><sup>+</sup></b> . . . . .	<b>179</b>
10.1	Résultats de collision sur hélium . . . . .	179
10.1.1	Une constatation qualitative . . . . .	179
10.1.2	Évolution de la section efficace avec n . . . . .	181
	Section efficace totale de fragmentation . . . . .	181
	Section efficace d'apparition des fragments . . . . .	181
	Perte d'une molécule d'eau : . . . . .	181
	Perte de deux molécules d'eau : . . . . .	182
	Perte de trois molécules d'eau : . . . . .	184
	Perte de quatre molécules d'eau : . . . . .	184
	Perte de plus de quatre molécules d'eau : . . . . .	185
10.1.3	Répartition des différents fragments . . . . .	185
10.2	Apport de la dynamique moléculaire . . . . .	186
10.2.1	Le calcul . . . . .	186
10.2.2	Comparaison de l'évolution des sections efficaces . . . . .	187
10.2.3	Répartition des fragments . . . . .	188
	Ajustement par une loi de POISSON . . . . .	190
	Informations déduites . . . . .	190
	Valeurs absolues des énergies $E_{1+2}$ : . . . . .	190
	Valeurs relatives des énergies $\overline{E}_{1+2}$ : . . . . .	191
	Valeurs absolues des énergies $\overline{E}_2$ : . . . . .	191
	Valeurs relatives des énergies $\overline{E}_2$ : . . . . .	192

10.2.4	Conclusion . . . . .	192
10.3	Résultats de collision sur néon . . . . .	193
10.3.1	Le transfert d'énergie . . . . .	193
	Valeurs des sections efficaces . . . . .	193
10.3.2	Évolutions en énergie . . . . .	195
	Forme des courbes . . . . .	195
	Informations sur les énergies de liaison . . . . .	195
	Géométries possibles . . . . .	197
10.4	Conclusion . . . . .	198
<b>11</b>	<b>Étude (Fe,Co)(H<sub>2</sub>O)<sub>n&gt;2</sub><sup>+</sup></b>	<b>199</b>
11.1	Résultat de collision . . . . .	199
11.1.1	Evolution avec la taille . . . . .	199
11.1.2	Comparaison avec Au(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> . . . . .	201
	Modèle géométrique de section efficace . . . . .	201
	Application . . . . .	202
	Conclusion . . . . .	203
11.2	Résultats de photofragmentation . . . . .	204
11.2.1	Résultats expérimentaux d'irradiation . . . . .	204
	Ajustement . . . . .	205
	Co(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> + 266 nm . . . . .	205
	Co(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> + 355 nm . . . . .	206
	Co(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> + 532 nm . . . . .	207
	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> + 266 nm . . . . .	207
	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> + 355 nm . . . . .	208
	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> + 532 nm . . . . .	209
11.2.2	Quelles populations ? . . . . .	209
	Co(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> . . . . .	209
	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>+</sup> . . . . .	210
11.3	Comparaison collision/photofragmentation . . . . .	211
11.3.1	Étude en collision . . . . .	211
	Transfert d'énergie . . . . .	211
	Grandeur observée . . . . .	211
11.3.2	Étude en photofragmentation . . . . .	211
	Transfert d'énergie . . . . .	211
	Grandeur observée . . . . .	211
11.3.3	Comparaison . . . . .	212
11.4	Conclusion . . . . .	212
	<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>215</b>
	Conclusion . . . . .	215
	Sur les travaux réalisés... . . . .	215
	Sur les expériences de collision... . . . .	216

Sur la solution aqueuse...	217
Structure de l'environnement ionique en solution aqueuse .	217
Échange de ligand . . . . .	217
Oxydoréduction . . . . .	218
Liaison entre la phase gazeuse et la phase condensée . . . .	220
Perspectives . . . . .	220

## V Annexes, Tables des matières, Index, Bibliographie 223

<b>A Données sur le laser et les métaux</b>	<b>225</b>
<b>B Données atomiques et moléculaires</b>	<b>227</b>
B.1 Données sur les gaz . . . . .	227
B.2 Raies d'absorption . . . . .	227
B.3 Pression de vapeur saturante . . . . .	227
B.4 Interaction avec les gaz . . . . .	229
B.4.1 Potentiel d'interaction . . . . .	229
B.4.2 Portée d'interaction . . . . .	229
B.4.3 Section efficace . . . . .	230
<b>C Fréquences de vibration des agrégats</b>	<b>231</b>
<b>D Constantes</b>	<b>233</b>
<b>E Loi de POISSON</b>	<b>235</b>
E.1 Cas d'application . . . . .	235
E.2 Équations de POISSON . . . . .	235
<b>F Simulation de trajectoires</b>	<b>237</b>
F.1 Présentation . . . . .	237
F.2 Le programme . . . . .	237
F.3 Les conditions initiales . . . . .	238
F.3.1 Dans le dispositif de WILEY - MCLAREN . . . . .	238
F.3.2 Dans l'octopôle . . . . .	239
F.4 La statistique . . . . .	239
F.5 Le temps de calcul . . . . .	239
<b>G Formation des agrégats en source</b>	<b>241</b>
G.1 Interactions . . . . .	241
G.1.1 Grandeurs caractéristiques . . . . .	241
G.1.2 Vitesse de refroidissement . . . . .	242
État initial . . . . .	243
Histogramme de transfert d'énergie . . . . .	243

---

	Vitesse de refroidissement . . . . .	244
	Évolution avec la taille . . . . .	245
G.2	Formation des agrégats . . . . .	246
G.2.1	Avant la détente supersonique . . . . .	246
G.2.2	Fixation de la première molécule d'eau . . . . .	246
G.2.3	Fixation de la deuxième molécule d'eau . . . . .	247
	Stabilité du filament . . . . .	248
G.2.4	Après la détente supersonique . . . . .	249
	Construction par blocs . . . . .	249
	Croissance de germe . . . . .	249
G.2.5	Les sources à échange de ligand . . . . .	250
G.2.6	Thermalisation . . . . .	250
G.3	Une vérification... . . . .	250
	<b>Résumé - Mots clés</b>	<b>282</b>

# LISTE DES TABLEAUX

1.1	Étalonnage de jauge par Viscovac . . . . .	20
1.2	Énergies du laser de photofragmentation . . . . .	22
2.1	Focalisation par WILEY - MCLAREN classique . . . . .	39
2.2	Focalisation par un WILEY - MCLAREN à double impulsion . . . . .	42
2.3	Efficacité de l'octopôle . . . . .	47
4.1	Temps d'une collision . . . . .	78
4.2	Efficacité de transfert d'énergie . . . . .	79
6.1	Énergie expérimentale . . . . .	119
6.2	Pression de collision . . . . .	122
7.1	Efficacité de transfert d'énergie . . . . .	145
8.1	Énergie des agrégats $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ . . . . .	153
9.1	Énergie de seuil et paramètres d'ajustement de $(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ . . . . .	166
9.2	Efficacité de transfert d'énergie . . . . .	168
9.3	Énergies de liaison et proportions utilisées ou obtenues dans la comparaison théorie/expérience de $(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+ + \text{He}$ . . . . .	172
9.4	Section efficace de photofragmentation pour $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ . . . . .	176
10.1	Energies de seuil d'apparition de premier fragment pour les agrégats $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . . . . .	184
10.2	Énergie moyenne pour la perte d'une deuxième molécule d'eau dans $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . . . . .	190
10.3	Comparaison des ajustements par la fonction $\mathfrak{P}_0$ pour $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ , théorique . . . . .	191
11.1	Valeurs des énergies de liaison de la littérature pour $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 4}^+$ . . . . .	201
11.2	Section efficace de photofragmentation de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ et populations . . . . .	207
11.3	Section efficace de photofragmentation de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ et populations . . . . .	209
12.1	Potentiels rédox de différents couples . . . . .	219
A.1	Données sur les lasers utilisés . . . . .	225



---

A.2	Données sur le cobalt et l'or . . . . .	225
B.1	Données sur les gaz . . . . .	227
B.2	Spectre d'absorption de $\text{Fe}^{n+}$ et $\text{Co}^{n+}$ . . . . .	228
C.1	Fréquence de vibration . . . . .	231
D.1	Constantes de la physique . . . . .	233
D.2	Conversion d'unité . . . . .	233
G.1	Données caractéristiques des interactions . . . . .	243

# LISTE DES FIGURES

1	Schéma complet du dispositif expérimental . . . . .	10
1.1	Vue globale de la source . . . . .	13
1.2	Coupe au quart de la source . . . . .	14
1.3	Vue globale du dispositif de WILEY - MCLAREN. . . . .	15
1.4	Vue de la porte électrostatique . . . . .	18
1.5	Vue de la cellule de collision . . . . .	19
1.6	Vue du réflectron. . . . .	23
1.7	Interface informatique du dispositif expérimental . . . . .	25
2.1	Fonctionnement classique du dispositif de WILEY - MCLAREN . .	37
2.2	Fonctionnement classique du dispositif de WILEY - MCLAREN avec ralentissement . . . . .	40
2.3	Fonctionnement à double impulsions du dispositif de WILEY - MCLAREN avec ralentissement . . . . .	41
2.4	Paquet d'ions avec et sans double impulsion . . . . .	43
2.5	Répartition des ions en sortie d'octopôle avec et sans collision . .	46
2.6	Chaîne de l'acquisition . . . . .	50
3.1	Diagramme de NEWTON . . . . .	61
3.2	Paramètre d'une collision . . . . .	64
3.3	Détermination des la section efficace de collision . . . . .	67
3.4	Potentiel effectif . . . . .	70
3.5	Section efficace de LANGEVIN en fonction de $E_{col}$ . . . . .	71
4.1	Projection de la translation sur la vibration . . . . .	82
5.1	Exploration d'un fond de puits à 2 dimensions . . . . .	89
5.2	Surface de potentiel à une dimension . . . . .	91
5.3	Surface de potentiel à deux dimensions et fonction d'onde . . . . .	93
5.4	Localisation d'un système sur une surface de potentiel à deux di- mensions . . . . .	95
6.1	Ajustement pour la détermination de l'énergie . . . . .	119
6.2	Nomenclature des sections efficaces . . . . .	121

6.3	Spectre de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5^+ + \text{He}$ à 2,15 eV sous 210 nbar . . . . .	123
6.4	Section efficace de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3^+ + \text{He}$ à 2,9 eV . . . . .	124
6.5	Section efficace de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+ + \text{He}$ à 1,63 eV . . . . .	125
6.6	Section efficace de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^+ + \text{He}$ à 2,15 eV . . . . .	126
6.7	Détermination des la section efficace de photofragmentation . . . . .	127
6.8	Section efficace de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_9^+ + h\nu$ à 266 nm . . . . .	129
6.9	Section efficace de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_9^+ + \text{He}$ à 2,1 eV . . . . .	130
7.1	Structure de $(\text{H}_2\text{O})_2$ utilisés pour le calcul . . . . .	138
7.2	Position initiale des simulations numériques . . . . .	141
7.3	Histogramme de transfert d'énergie (dimère de l'eau) . . . . .	143
7.4	Construction de la section efficace de fragmentation à partir du calcul . . . . .	144
7.5	Évolution de la section efficace de fragmentation de $(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{He}$ en fonction de $E_{\text{col}}$ . . . . .	145
8.1	Structure des agrégats $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ étudiés . . . . .	152
8.2	Histogramme de transfert d'énergie pour $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ . . . . .	155
8.3	Projection de la proportion de transfert d'énergie . . . . .	156
8.4	Histogramme de transfert d'énergie pour $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})$ . . . . .	157
8.5	Histogramme de transfert d'énergie pour $(\text{H}_2\text{O})\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})$ . . . . .	158
8.6	Évolution de la section efficace de fragmentation de $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+ + \text{He}$ en fonction de $E_{\text{col}}$ . . . . .	159
9.1	Évolution de la section efficace de fragmentation de $(\text{Fe,Co,Au})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+ + \text{He}$ en fonction de $E_{\text{col}}$ . . . . .	165
9.2	Profil de la réaction $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})$ . . . . .	167
9.3	Effet d'ion lourd. Comparaison d'histogrammes . . . . .	170
9.4	Section efficace simulée pour $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ . . . . .	173
9.5	Comparaison courbes calculées et expérience pour $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ . . . . .	174
9.6	Section efficace de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{1,3}^+ + h\nu(266 \text{ nm})$ . . . . .	176
9.7	Section efficace de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+ + h\nu(266 \text{ nm})$ . . . . .	177
10.1	Évolution de la section efficace de fragmentation et apparition de fragments pour $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+ + \text{He}$ en fonction de $E_{\text{col}}$ . . . . .	180
10.2	Évolution de la section efficace de fragmentation de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + \text{He}$ en fonction de $E_{\text{col}}$ . . . . .	182
10.3	Section efficace d'apparition de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+$ . . . . .	183
10.4	Section efficace d'apparition de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n-2}^+$ . . . . .	185
10.5	Section efficace d'apparition de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n-3}^+$ . . . . .	186
10.6	Section efficace d'apparition de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n-4}^+$ . . . . .	187
10.7	Répartition des canaux de fragmentation pour $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ . . . . .	188
10.8	Comparaison théorie/Expérience des sections efficaces pour $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ . . . . .	189
10.9	Répartition des canaux de fragmentation pour $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ simulé . . . . .	192

10.10	Comparaison des sections efficaces sur hélium et néon . . . . .	194
10.11	Évolution de la section efficace de fragmentation et d'apparition de fragment pour $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_9^+ + \text{Ne}$ en fonction de $E_{col}$ . . . . .	196
10.12	Évolution de la section efficace en fonction de l'agrégat à détruire pour 6 eV sur néon . . . . .	197
11.1	Évolution des sections efficace de fragmentation avec n pour $(\text{Fe,Co})(\text{H}_2\text{O})_n^+$ + He à 2,3 eV . . . . .	200
11.2	Forme des agrégats dans le modèle d'estimation de la section efficace	201
11.3	Section efficace sphère dure calculée pour des géométries données	203
11.4	Section efficace de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_8^+ + h\nu$ à 355 nm . . . . .	204
11.5	Section efficace de photofragmentation de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + 266$ nm et + 355 nm . . . . .	206
11.6	Section efficace de photofragmentation de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+ + 266$ nm et + 355 nm . . . . .	208
12.1	Spectre de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ , à 24,5 eV sous une pression de 200 nbar . . . . .	221
E.1	Lois de POISSON . . . . .	236
F.1	Répartition des ions dans le dispositif de WILEY - MCLAREN . . . . .	238
G.1	Potentiel ion-dipole . . . . .	242
G.2	Histogramme de transfert d'énergie ( $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+ + \text{He}$ pour re- froidissement) . . . . .	244
G.3	Vitesse de refroidissement en fonction de l'énergie transférée . . . . .	245
G.4	Vitesse d'isomérisation de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ . . . . .	248



# INDEX

## A

- Ablation laser, 30–34
  - Ejection des ions, 33
  - L'ionisation, 32–33
  - Localisation de l'énergie, 31
  - Mécanisme de l'évaporation, 31–32
- Acquisition, 49
  - Principe général, 49
- Algorithme de FINCHAM, 135
- Algorithme de VERLET, 134

## B

- Barreau métallique, 12, 34

## C

- Chambre de collisions, 18–21, 44–47
  - Accélérateur, 21, 47
  - Cellule de collisions, 19, 44
  - Introduction du gaz, 19
  - Octopôle
    - Électronique, 20
    - Mécanique, 20
    - Rôle, 44
    - Stabilité des trajectoires, 45
  - Ralentisseur, 18, 44
- Cinématique collisionnelle, 58
- Diagramme de NEWTON, 61
- Notations, 59
- Paramètre d'impact, 63
- Potentiel centrifuge, 64–66, 69–71
  - Section efficace, 66–67
  - Section efficace différentielle, 67
  - Système, 58
- $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{n>2}^+$ , 199

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{n\leq 2}^+$ , 163

## Collision

- Définition, 57
- Élastique / Inélastique, 58
- Froide, 72
- Multiple, 72, 124
- Réactive / non réactive, 58
- Unique, 121

## D

- Détecteur, 23–24, 47–51
  - Acquisition, 24, 50
  - Amplificateur, 50
  - Galettes de microcanaux, 49
  - Rélectron, 23, 48–49
- Détente supersonique, 14, 34
- Densité d'états, 99, 102
- Diagramme de NEWTON, 45, 61
- Dispositif de WILEY - McLAREN
  - Classique
    - Électronique, 16
    - Description, 15
    - Fonctionnement, 37–39
  - Double impulsion
    - Électronique, 16
    - Description, 16
  - Double impulsions
    - Fonctionnement, 39–41
    - Limites du dispositif classique, 38
- Disque de MACH, 34
- Dynamique moléculaire
  - But, 138–139
  - Corrections, 168–171
  - Logiciel, 134–136
  - Paramètres, 139–142

Résultat, 142–145, 152, 154–157,  
242–244, 248  
Utilisation, 145, 157, 171–175, 244–  
245

**E**

Échange de ligand, 111, 217, 222, 250  
Écorceurs, 14, 34  
Énergie  
Détermination, 118  
de collision  
Ecart type moyen, 62  
Expression, 61  
Utilisation, 120  
de liaison, 138, 153, 172, 201  
de seuil, 166, 184, 190  
Incertitude, 118  
moyenne de fragmentation, 190  
Par le calcul, 38, 40  
Précision, 117  
Thermique, 180  
Valeurs, 119  
Énergie cinétique, 60  
Équation de SCHRÖDINGER, 81, 91,  
92  
État de transition, 100  
État fondamental, 97  
EVR 116, 20

**F**

Fenêtre temporelle, 128  
 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{n>2}^+$ , 199  
 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{n\leq 2}^+$ , 163  
Fluence, 126  
Fonction de partition, 102  
Fonction de HEAVISIDE, 94  
Fragmentation  
Directe, 110  
Évaporation, 110  
Résultat du calcul, 158–160

**G**

Galettes de microcanaux, 49  
Gaz de collision

Introduction, 19  
Pression, 20  
Température, 62  
Gaz porteur, 13, 34

**H**

Histogramme de transfert d'énergie  
Adaptation, 168–171  
Description, 142, 145  
Détermination, 154–157  
Utilisation  
 $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ , 171  
 $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{10}^+$ , 186  
 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ , 172  
 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}^+$ , 172  
Refroidissement, 243–245  
Section efficace, 157  
Historique, 11  
HTS 31, 16

**I**

IM1, 109, 110, 159–160  
IM2, 109, 110, 159  
IMR 310, 20  
Interactions, 96–97

**L**

Laser  
d'ablation, 12, 33  
de photofragmentation, 22  
Données, 225  
Logiciel  
Dynamique moléculaire, 134–136  
Pilotage manip, 24–27  
Simulation manip, 45–47, 237–239  
Loi de POISSON, 84, 185, 190–192,  
235

**M**

Métaux  
Données, 225  
Grandeurs caractéristiques, 30  
Manomètre de BOURDON, 20  
Modèle de MAHAN, 77–78

Modes propres de vibration, 97  
Monocollision, 121  
Multicollision, 72, 124

**N**

Notations, 5

**O**

Octopôle  
  Électronique, 20  
  Mécanique, 20  
  Role, 44  
  Stabilité des trajectoires, 45  
Optimisation  
  Signal, 115–117  
  Source, 36  
 $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n>2}^+$ , 179  
 $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n\leq 2}^+$ , 163  
Oxydoréduction, 218–220

**P**

Paramètre d'impact, 63  
Photofragmentation  
  Laser, 22  
  Variation de l'énergie, 22  
Porté d'interaction, 229, 242  
Postulat de HEISENBERG, 91, 92, 94  
Potentiel  
  Centrifuge, 64–66, 69–71  
  Dynamique moléculaire, 135  
  Expressions, 229  
  Rédox, 219  
  Surface, voir Surface de potentiel  
Précision  
  Energie, 117  
  Section efficace, 123  
Pression  
  Chambre de collisions, 44, 122  
  Gaz de collision, 20  
  Gaz porteur, 13  
  Mesure, 20  
Protocole expérimental  
  Collision, 117  
  Photofragmentation, 126

**Q**

Quantité de mouvement, 59

**R**

Rélectron, 23, 48–49  
Refroidissement  
  Calcul, 139, 242–245  
  Détente supersonique, 14, 34  
  Thermalisation, 250  
  Vitesse, 73–74  
Rotation d'ensemble, 98  
RRKM, voir Théorie RRKM  
RTD 710, 24  
RVC 300, 20

**S**

Section efficace  
  Collision, 120  
  Définition, 66–67  
  Différentielle, 67  
  Expressions, 230  
  LANGEVIN, 70  
  Modèle géométrique, 201–202  
  Nomenclature, 121  
  Photofragmentation, 127  
  Refroidissement, 73  
  Simulée  
    Application, 157, 171, 187  
    Construction, 145–146  
 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3^+$   
  Structures, 153–154  
Source  
  Ablation laser, 30–34  
  Barreau métallique, 12, 34  
  Détente supersonique, 14, 34  
  Description, 12–14  
  Écorceurs, 14, 34  
  Gaz porteur, 13, 34  
  Ionisation, 32–33  
  Laser, 12  
  Nombre d'agrégats par tir, 35  
  Nombre d'atomes évaporés, 32  
  Nombre d'ions formés, 32



Réglage, 36  
 Stabilité, 35  
 SPIRICON LBA-100A, 22  
 Statistique d'acquisition, 35  
 Surface de potentiel  
   Vibration, 97–98  
   Description, 88–96  
   Mode propres de vibration, 97  
   Projectile-Cible, 63

**T**

Température  
   Effets, 180  
   Estimation, 34  
   Simulations, 140  
 Temps  
   de collision, 142, 152  
   de refroidissement, 244  
   entre deux collisions, 243  
 Temps de vol  
   Description, 14–17  
   Lentille de focalisation, 17, 41  
   Sélecteur, 17  
     Électronique, 17  
     Description, 17  
     Principe de fonctionnement, 43  
   Tube de vol, 17, 42  
 TG550, 21  
 Théorème  
   Centre de masse, 134  
   Moment cinétique, 134  
 Théorie RRKM, 98–105  
   Correction anharmonique, 105  
   Correction du point zéro, 105  
   Densité d'états, 99  
   Etat de transition, 100  
   Fenêtre temporelle, 128  
   Fonction de partition, 102  
   Vitesse de réaction, 101–102, 104–105  
 Timing Filter Amplifier 2111, 24  
 Transfert d'énergie  
   Complexe métastable, 110

Expérimental, 171  
 Impulsionnel, 109  
 Résultat du calcul, 151–157

**V**

Vibration  
   Cohérence, 81  
   Couplage avec la rotation, 98  
   Décohérence, 82  
   Fréquence, 231  
   Surface de potentiel, 97  
 Viscovac, 20  
 Vitesse  
   de réaction, 101–102, 105  
   Refroidissement, 73–74, 242–245  
 Vitesse de réaction, 104

**Y**

YAG 581C-10, 22  
 YAG 585-10, 12

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. Mestdagh, M. A. Gaveau, C. Gée, O. Sublemontier, and J. P. Visticot, *Int. Rev. Phys. Chem.* **16**, 215 (1997).
- [2] L. Dukan, L. Del Fabbro, P. Pradel, O. Sublemontier, J.M. Mestdagh, and J.P. Visticot, *Eur. Phys. J. D* **3**, 257 (1998).
- [3] L. Capron, H. Mestdagh, and C. Rolando, *Coord. Chem. Rev.* **178-180**, 269 (1998).
- [4] P. Pradel, L. Poisson, J.P. Visticot, J.M. Mestdagh, and C. Rolando, *J. Chem. Soc, Faraday Trans.* **93**, 1697 (1997).
- [5] R.A. Goldberg and G. Witt, *J. Geophys. Res.* **82**, 2619 (1977).
- [6] A.-L. Derepas, Thèse de l'Université Paris-Sud, 2001.
- [7] P.J. Marinelli and R.R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 4101 (1989).
- [8] T.F. Magnera, D.E. David, and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 4100 (1989).
- [9] N.F. Dalleska, K. Honma, L.S. Sunderlin, and P.B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3519 (1994).
- [10] R.H. Schultz and P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **97**, 596 (1993).
- [11] A. Fiedler, J. Hrušák, and H. Schwarz, *Z. Phys. Chem.* **175**, 15 (1992).
- [12] A. Ricca and C.W. Jr. Bauschlicher, *J. Phys. Chem.* **99**, 9003 (1995).
- [13] M. Rosi and C.W. Jr. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **92**, 1876 (1990).
- [14] M. Rosi and C.W. Jr. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **90**, 7264 (1989).
- [15] M. Trachtmann, G.D. Markham, J.P. Glusker, P. George, and C.W. Bock, *Inorg. Chem.* **37**, 4421 (1998).
- [16] A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J.E. Fowler, and J.M. Ulgade, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 114 (2000).
- [17] A. Irigoras, J.E. Fowler, and J.M. Ulgade, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8549 (1999).
- [18] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, and P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **37**, 624 (1998).

- [19] D. Feller, E. D. Glendening, and W. A. de Jong, *J. Chem. Phys.* **110**, 1475 (1999).
- [20] M.T. Rodgers, K.M. Ervin, and P.B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **106**, 4499 (1997).
- [21] P.B. Armentrout and T. Baer, *J. Phys. Chem.* **100**, 12866 (1996).
- [22] A.K. Shukla and J.H. Futrell, *J. Mass Spectrom.* **35**, 1069 (2000).
- [23] M.T. Rodgers and P.B. Armentrout, *Mass Spectrometry Review* **19**, 215 (2000).
- [24] N.F. Dalleska, B.L. Tjelta, and P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **98**, 4191 (1994).
- [25] R. J. Wheatley, *Mol. Phys.* **87**, 1083 (1996).
- [26] L. A. Curtiss, D. J. Frurip, and M. Blander, *J. Chem. Phys.* **71**, 2703 (1979).
- [27] J. R. Reimers, R. O. Watts, and M. L. Klein, *Chem. Phys.* **64**, 95 (1982).
- [28] J. Bruderemann, P. Lohbrandt, U. Buck, and V. Buch, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2821 (1998).
- [29] C.J. Cassady and B.S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5690 (1986).
- [30] X. Yang and A.W. Castleman, *J. Chem. Phys.* **93**, 2405 (1990).
- [31] W.C. Wiley and I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* **26**, 12 (1955).
- [32] B.A. Mamyrin, *Int. J. Mass Spectrom.* **206**, 251 (2001).
- [33] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin, *Sov. Phys. JETP* **37**, 45 (1973).
- [34] R. P. Schmid and C. Weickhardt, *Int. J. Mass Spectrom.* **206**, 181 (2001).
- [35] O. Sublemontier, L. Poisson, P. Pradel, J.-M. Mestdagh, and J.-P. Visticot, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **11**, 160 (2000).
- [36] O. Sublemontier, Mémoire de diplôme d'ingénieur CNAM, 1998.
- [37] F. Misaizu, M. Sanekata, K. Tsukamoto, K. Fuke, and S. Iwata, *J. Phys. Chem.* **96**, 8259 (1992).
- [38] M.A. Johnson and W.C. Lineberger, Pulsed Methods for Cluster ion Spectroscopy, in *Techniques for the study of Ion-Molecule Reactions XX*, edited by Farrar J.M and W.H.Jr. Saunders, Wiley Interscience, New-York, 1988.
- [39] L.A. Posey, M.J. Deluca, and M.A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 170 (1986).
- [40] R.J. Cotter, *Time-of-Flight Mass Spectrometry : Instrumentation and Applications in Biological Research*, ACS, Washington D.C., 1997.
- [41] K.L. Busch, G.L. Glish, and S.A. McLuckey, *Mass Spectrometry / Mass Spectrometry : Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH, New York, 1988.

- [42] E.W. Schlag, *Time of Flight Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [43] D. Price and G.J. Milnes, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **99**, 1 (1990).
- [44] J.M. Farrar, Ion-Beam Methods, in *Techniques for the study of Ion-Molecule Reactions XX*, edited by Farrar J.M and W.H.Jr. Saunders, Wiley Interscience, New-York, 1988.
- [45] D.R. Jardine, J. Morgan, D.S. Alderdice, and P.J. Derrick, *Org. Mass Spectrom.* **27**, 1077 (1992).
- [46] R. Kaufmann, D. Kirsch, and B. Spengler, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **131**, 355 (1993).
- [47] K.L. Schey, R.G. Cooks, A. Kraft, R. Grix, and H. Wollnik, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **94**, 1 (1989).
- [48] T.J. Cornish and R.J. Cotter, *Org. Mass Spectrom.* **28**, 1129 (1993).
- [49] Y. Wang, S. D.-H. Shi, C.L. Hendrickson, and A.G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom.* **198** (2000).
- [50] R.J. Cotter and T.J. Cornish, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **8**, 339 (1994).
- [51] K.M. Ervin and P.B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **83**, 166 (1985).
- [52] E. Teloy and D. Gerlich, *Chem. Phys.* **4**, 417 (1974).
- [53] M. Ichihashi, J. Hirokawa, S. Nonose, T. Nagata, and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 219 (1993).
- [54] M. Sablier, H. Mestdagh, L. Poisson, N. Leymarie, and C. Rolando, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **8**, 587 (1997).
- [55] L. Hanley, S.A. Ruatta, and S.L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **87**, 260 (1987).
- [56] R.A. Yost and C.G. Enke, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **30**, 127 (1978).
- [57] M.F. Jarrold, J.E. Bower, and J.S. Kraus, *J. Chem. Phys.* **86**, 3876 (1987).
- [58] R. Bouyer, F. Roussel, P. Monchicourt, M. Perdrix, and P. Pradel, *J. Chem. Phys.* **100**, 8912 (1994).
- [59] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brian, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [60] J.B. Cross and J.J. Valentini, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, (1982).
- [61] A. Averbach and R. McDiarmid, *Rev. Sci. Instrum.* **51**, (1980).
- [62] T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Powers, and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 6511 (1981).
- [63] D.E. Powers, S.G. Hansen, M.E. Geusic, A.C. Pulu, J.B. Hopkins, T.G. Dietz, M.A. Duncan, P.R.R. Langridge-Smith, and R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **86**, 2556 (1982).

- [64] J.B. Hopkins, P.R.R. Langridge-Smith, M.D. Morse, and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **78**, 1627 (1983).
- [65] R.L. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor, and A. Kaldor, *J. Phys. Chem.* **89**, 566 (1985).
- [66] P.J. Brucat, L.S. Zheng, C.L. Pettiette, S. Yang, and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **84**, 3078 (1986).
- [67] A. Catherinot, Acte de l'école thématique du CNRS "L'ablation laser", 219-298, Garchy, 16-20 sept, 1996.
- [68] A. Catherinot, B. Angleraud, J. Aubreton, C. Champeaux, C. Germain, and C. Girault, Chemistry of small metal cluster ions, in *Laser precessing : Surface Treatment and Film Deposition*, edited by O. Conde, J. Mazunder, and R. Vilar, NATO ASI Series, Kluwer Academic Pubs, 1995.
- [69] G. Trochet, J. Farges, M.-F. de Feraudy, and B. Raoult, *Ann. Phys. Fr.* **14**, 245 (1989).
- [70] J.L. Gole, J.H. English, and V.E. Bondybey, *J. Phys. Chem.* **86**, 2560 (1982).
- [71] D. Gerlich, *Adv. Chem. Phys.* **82**, 1 (1992).
- [72] R.D. Levine and R.B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford, New-York, 1987.
- [73] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, 1988.
- [74] M. S. Child, *Molecular collision theory*, Academic Press, New York, 1974.
- [75] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and R.B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley, New York, 1967.
- [76] U. Buck, R. Krohne, and J. Siebers, *Z. Phys. D* **26**, 169 (1993).
- [77] U. Buck and R. Krohne, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 947 (1994).
- [78] J.D. Lambert, *Vibrational and rotational Relaxation in Gases*, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [79] D.A. Micha, Optical Models in Molecular Collision Theory, in *Dynamics of Molecular Collisions, Part A*, edited by W.H. Miller, Modern Theoretical Chemistry, Plenum Press, New-York, 1976.
- [80] B.H. Mahan, *J. Chem. Phys.* **52**, 5221 (1970).
- [81] E. Uggerud and P.J. Derrick, *J. Phys. Chem.* **95**, 1430 (1991).
- [82] A. González-Ureña, Influence of translational energy upon reactive scattering cross section : Neutral-Neutral collisions, in *Advances in Chemical Physics*, edited by I. Prigogine and S.A. Rice, volume 66, John Wiley, New-York, 1987.

- [83] T. Baer and W.L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford, New-York, 1996.
- [84] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique I*, Hermann, Paris, 1973.
- [85] H.K. Shin, Vibrational Energy Transfer, in *Dynamics of Molecular Collisions, Part A*, edited by W.H. Miller, Modern Theoretical Chemistry, Plenum Press, New-York, 1976.
- [86] M.J.T. Jordan and D.C. Clary, *J. Chem. Phys.* **106**, 5439 (1996).
- [87] P. de Sainte Claire, G.H. Peslherbe, and W.L. Hase, *J. Phys. Chem.* **99**, 8147 (1995).
- [88] S.H. Sheen, G. Dimoplou, E.K. Parks, and S. Wexler, *J. Chem. Phys.* **68**, 4950 (1978).
- [89] N. Aristov and P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **90**, 5135 (1986).
- [90] B.C. Freasier, D.L. Jolly, N.D. Hamer, and S. Nordholm, *Chem. Phys.* **106**, 413 (1986).
- [91] B.M. Smirnov, *Cluster Ions and Van der Waals Molecules*, Gordon and Breach Science Publishers, Paris, 1992.
- [92] T. van Mourik, S.L. Price, and D.C. Clary, *Faraday Discuss.* **118**, 000 (2001).
- [93] W.L. Hase, *J. Chem. Edu.* **60**, 379 (1983).
- [94] R.S. Berry, S.A. Rice, and J. Ross, *Physical Chemistry*, John Wiley, New-York, 1980.
- [95] G.Z. Whitten and B.S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **41**, 1883 (1964).
- [96] G.Z. Whitten and B.S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **38**, 2466 (1963).
- [97] P. de Sainte Claire and W.L. Hase, *J. Phys. Chem.* **100**, 8190 (1996).
- [98] M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, J.A. Fayeton, and Picard, *J. Chem. Phys.* **110**, 10758 (1999).
- [99] B. Miguel, A. Bastida, A. Requena, and N. Halberstadt, *Faraday Discuss.* **118**, 000 (2001).
- [100] M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, J.A. Fayeton, and Y.J. Picard, *J. Chem. Phys.* **113**, 1061 (2000).
- [101] L. Poisson, P. Pradel, F. Lepetit, F. Réau, J.-M. Mestdagh, and J.-P. Visticot, *Eur. Phys. J. D* **14**, 89 (2001).
- [102] L. Poisson, P. de Pujo, V. Brenner, A.-L. Derepas, J.-P. Dognon, and J.-M. Mestdagh, to be submitted, 2001.
- [103] M.-P. Gageot, P. de Pujo, V. Brenner, and Ph. Millié, *J. Chem. Phys.* **106**, 9155 (1997).

- [104] M.-P. Gaigeot, Thèse de l'Université Paul-Sabatier, 1997.
- [105] L. Verlet, Phys. Rev. A **25**, 978 (1967).
- [106] D. Fincham, Mol. Simulations **8**, 165 (1992).
- [107] P. Claverie, , in *Intermolecular Interactions from Diatomics to Biopolymers*, edited by B. Pullman, Wiley, New-York, 1978.
- [108] O. Hess, M. Caffarel, J. Langlet, J. Caillet, C. Huiszoon, and P. Claverie, , in *Proceedings of the 44<sup>th</sup> International meeting Modelling of Molecular Structures and Properties in Physical Chemistry and Biophysics, Nancy, France 11-15, Sept 1989*, edited by J.-L. Rivail, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [109] V. Brenner, Thèse de l'Université de Paris-sud, 1993.
- [110] V. Brenner and Ph. Millié, Z. Phys. D. **30**, 327 (1994).
- [111] A.-L. Derepas, J.-M. Soudan, V. Brenner, and Ph. Millié, to be submitted, 2001.
- [112] A.-L. Derepas, G. Granucci, and Ph. Millié, to be submitted, 2001.
- [113] M. Bertolus, V. Brenner, Ph. Millié, and J.-B. Maillet, Z. phys. D **39**, 239 (1997).
- [114] J. Hrušák, D. Schröder, and H. Schwarz, Chem. Phys. Lett. **225**, 416 (1994).
- [115] P. Maître, to be published.
- [116] J.A. Fayeton, M. Barat, and Y.J. Picard, Collision Induced Fragmentation of Molecules and Small  $\text{Na}_n^+$  Clusters : Competition Between Impulsive and Electronic Mechanisms, in *Atomic and Molecular Beams. The State of the Art 2000*, edited by Roger Campargue, Springer, Berlin, 2001.
- [117] G. Murdachaew and K. Szalewicz, Faraday Discuss. **118**, 000 (2001).
- [118] J.-M. Mestdagh and L. Poisson, Comments to : Murdachaew, G. and Szalewicz, K. Faraday Discuss. **118**, 000 (2001).
- [119] L. Poisson, L. Dukan, F. Lepetit, P. Pradel, J.-M. Mestdagh, and J.-P. Visticot, to be submitted, 2001.
- [120] M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, J.A. Fayeton, Y.J. Picard, and M. Sizun, Chem. Phys. Lett. **306**, 233 (1999).
- [121] E.D. Glendening and D. Feller, J. Phys. Chem. **99**, 3060 (1995).
- [122] D. Feller, E.D. Glendening, D.E. Woon, and M.W. Feyereisen, J. Chem. Phys. **103**, 3526 (1995).
- [123] H. Watanabe and S. Iwata, J. Phys. Chem. A **101**, 487 (1997).
- [124] N. Basco, S.K. Vidyarthi, and D.C. Walker, Can. J. Chem. **52**, 343 (1974).
- [125] B.G. Ershov and E. Janata, High Energy Chemistry **33** (2), 62 (1999).
- [126] G.V. Buxton and R.M. Sellers, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **71** (3), 558 (1975).

- [127] D.F. Shriver, P.W. Atkins, and C.H. Langford, *Inorganic Chemistry, second edition*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [128] P.W. Atkins, *Physical Chemistry, fifth edition*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [129] J.H. Baxendale, E.M. Fielden, and J.P. Keene, Proc. Roy. Soc. A **289**, 320 (1965).
- [130] P.B. Armentrout, Acc. Chem. Res. **28**, 430 (1995).
- [131] J.-P. Jolivet, *De la solution l'oxyde*, InterÉditions / CNRS Édition, Paris, 1994.
- [132] J. H. Baxendale and R. S. Dixon, Z. Phys. Chem. **43**, 161 (1964).
- [133] J.-L. Marignier, Thèse de l'Université de Paris-sud, 1987.
- [134] R.C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 65<sup>th</sup> Edition*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985.
- [135] J. H. Baxendale, Rad. Res. Suppl. **4**, 114 (1964).
- [136] M. Sanekata, F. Misaizu, F. Fuke, S. Iwata, and K. Hashimoto, J. Am. Chem. Soc. **117**, 747 (1995).
- [137] H. Watanabe, S. Iwata, K. Hashimoto, F. Misaizu, and F. Fuke, J. Am. Chem. Soc. **117**, 755 (1995).
- [138] M. Sanekata, F. Misaizu, and K. Fuke, J. Chem. Phys. **104**, 9768 (1996).
- [139] Inernet, <http://www.webelement.com>, 2001.
- [140] T. M. Miller and B. Bederson, Adv. At. Mol. Phys. **13**, 1 (1977).
- [141] T. Shimanouchi, Molecular Vibrational Frequencies, in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database*, edited by W. G. Mallard and P. J. Linstrom, volume 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>), 2000.
- [142] C.E. Moore, *Atomic Energy Levels, Circular 467, Vol II*, NBS, US Dept. of Commerce, 1949.
- [143] H. Ventsel, *Théorie des probabilités*, Mir, Moscou, 1973.
- [144] O.M. Cabarcos, C.J. Weinheimer, and J.M. Lisy, J. Phys. Chem. A **103**, 8777 (1999).







## Résumé

La solvatation joue un grand rôle dans la réactivité des métaux de transition cationiques. Comprendre celle-ci passe donc par l'étude de l'interaction entre ces ions et le milieu environnant. Cette thèse porte sur l'étude expérimentale des agrégats ioniques monochargés  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n=1\dots 10$ ), synthétisés par une source comportant l'irradiation laser d'un barreau métallique couplé à une détente supersonique. Des expériences de collision sur hélium et néon ont été conduites afin de déterminer des énergies de seuil de fragmentation, ainsi que des sections efficaces de fragmentation et d'apparition de fragments. Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé un spectromètre de masse à temps de vol, adapté à notre dispositif expérimental par la mise au point d'un dispositif de WILEY-McLAREN à double impulsion, ce qui permet d'effectuer des collisions avec une énergie variable de 10 à 250 eV dans le référentiel du laboratoire, en conservant une résolution raisonnable, tout en atténuant la dispersion énergétique des ions. Des calculs de dynamique moléculaire ont été réalisés pour comprendre et modéliser le transfert d'énergie entre les agrégats et l'hélium. Ces simulations, par comparaison avec l'expérience, ont permis de déterminer des énergies de liaison, et de proposer des mécanismes de fragmentation. Des expériences de photofragmentation sur ces mêmes agrégats ont été interprétées, à la lumière des résultats de l'étude conduite en collision. Les expériences réalisées ont mis en évidence la présence de plusieurs structures pour la plupart des agrégats étudiés. En particulier, nous avons mis en évidence la présence d'espèces filamentaires, c'est-à-dire disposant de molécules d'eau en couches de solvatation externes, alors que la première couche reste incomplète. Ce sont donc des espèces métastables. Les proportions des différentes structures ont été déterminées en fonction du nombre de molécules d'eau directement liées au cœur métallique. Les expériences de photofragmentation ont permis de retrouver quelques propriétés de la phase liquide pour les agrégats possédant beaucoup de molécules d'eau. L'étude des espèces métastables permet une exploration complète, donc une bonne connaissance, de la surface de potentiel ion métallique - solvant.

## Mots clés

Agrégats moléculaires ioniques	Métaux de transition
Spectrométrie de masse	Solvatation
Dissociation induite par collision	Photofragmentation
Or	Dynamique moléculaire