



HAL
open science

Collisions agrégats-molécules : attachement, fragmentation, nanocalorimétrie

Isabelle Braud

► **To cite this version:**

Isabelle Braud. Collisions agrégats-molécules : attachement, fragmentation, nanocalorimétrie. Physique [physics]. Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2016. Français. NNT : . tel-01388605

HAL Id: tel-01388605

<https://theses.hal.science/tel-01388605>

Submitted on 27 Oct 2016

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Isabelle BRAUD

le mercredi 5 octobre 2016

Titre :

Collisions agrégats-molécules :
attachement, fragmentation, nanocalorimétrie

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Physique de la matière - CO090

Unité de recherche :

Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité (UMR 5589)

Directeur/trice(s) de Thèse :

Sébastien ZAMITH et Jean-Marc L'HERMITE

Jury :

Christine JOBLIN, Présidente du jury

Michel FARIZON, Rapporteur

Michel PELLARIN, Rapporteur

Lamri ADOUI, Examineur

Pascal PARNEIX, Examineur

Sébastien ZAMITH, Co-directeur de thèse

Remerciements

P OUR que cette belle thèse remplisse le son des coeurs, elle n'a pas été réalisée par moi seule, et cette première page sert à remercier celles et ceux qui y ont, de près ou de loin, participé.

Je voudrais dire le plus grand merci à mes deux directeurs de thèse, Jean-Marc, et surtout Sébastien, de m'avoir bien encadrée au cours ces trois années de doctorat, d'avoir corrigé ce manuscrit quand le tout était un peu confus, évitant ainsi d'en faire un roman à suspense.

Merci aux membres du jury d'avoir lu, commenté et critiqué mon travail : Christine Joblin, la présidente, Michel Farizon et Michel Pellerin, les rapporteurs, Lamri Adoui et Pascal Parneix, les examinateurs.

Merci à Julien Boulon, post-doc à mon arrivée, qui ne compile pas le C mais m'a plutôt aidé à l'utilisation de Python, et qui a contribué à débiter ma thèse dans la bonne humeur.

Merci à ceux qui permettent la construction et l'évolution des expériences : Laurent Polizzi, Daniel Casteix, Michel Gianesin, Philippe Paquier, Stéphane Faure.

Merci aux théoriciens de l'équipe MAD du LCPQ, car l'expérimentateur n'est jamais assez fort pour ce calcul sur les capacités calorifiques, et particulièrement Jérôme Cuny pour ses corrections et explications.

Merci aux gestionnaires du laboratoire, Christine Soucasse, Sylvie Boukhari, Jonathan Bette et Carole Lecinana, pour leur aide administrative et leur gentillesse. Merci aussi à la gestionnaire de l'IRSAMC, Patricia Bordais, pour sa bonne humeur et son aide aux manifestations doctorantes.

Merci au bibliothécaire de l'IRSAMC, Nicolas Elefantis, pour son aide face aux problèmes bibliographiques.

Et puis les doctorants, merci à ceux qui ont fait des piles de boîtes Thorlabs dans le bureau, Aéla et Gaby, et Julien, le fêteur de puce. Merci à ceux de la pièce du fond, Mina puis Éric. Parce que ça fait du bien de partager l'expérience des trois années de thèse, voire un peu plus, qu'on se sent moins seul quand à la fin on a piteuse mine, et avec qui on peut finalement prendre la chose en riant, merci à Boris, Guillaume, Lionel, Étienne, Medha et Delphine. Et puis merci aussi à ceux qui ont participé à la détente le midi, lors des bouffes au cours de la thèse : Muammar, Citlali, Simon, François, Éric (LCPQ), Benjamin, Bertrand.

Merci à tout ceux que j'aurais pu oublié, pour les conversations, pour les rires et les sourires, pour les cafés préparés, pour les connaissances partagées, les conseils donnés ou les services rendus.

Et finalement merci à ceux qui apportent du soutien et de l'aide hors de la vie au laboratoire : mes parents, ma soeur Mélanie, la cousine Aurélie, les voisins Chloé et Matthieu, Jono, Hélène, et Killian.

Table des matières

Introduction	9
1 Dispositif expérimental	15
1.1 Source d'agrégats chargés	16
1.1.1 Source à agrégation gazeuse	16
1.1.2 Réalisation expérimentale	17
1.1.3 Production des différents agrégats	20
1.1.4 Influence des paramètres de la source	25
1.2 Thermalisation	27
1.2.1 Efficacité de la thermalisation	28
1.2.2 Caractéristiques du jet d'agrégats	31
1.2.3 Passage vers la zone de vide secondaire	32
1.3 Spectrométrie de masse	32
1.3.1 Dispositif de TOF-MS avec Rélectron	32
1.3.2 Détection des agrégats	34
1.4 Sélection, focalisation, ralentissement	35
1.4.1 Focalisation et pré-sélection	35
1.4.2 Ralentissement	40
1.5 Collision avec une vapeur	42
1.5.1 Mesure de la pression	42
1.5.2 Longueur effective de la cellule	43
1.6 Observation des produits de collision	44
1.7 Interface et délais	45
1.7.1 Chronologie des délais	45
1.7.2 Impulsions hautes tensions	45
1.7.3 Interface de contrôle	46
1.8 Conclusion	46
2 Sections efficaces d'attachement unimoléculaire	49
2.1 L'attachement moléculaire	50
2.1.1 Définition	51
2.1.2 Énergie interne après collision	51
2.1.3 Section efficace d'attachement	51
2.1.4 Énergie de collision dans le centre de masse	57
2.2 Méthode de mesure	58
2.2.1 Conditions expérimentales	58
2.2.2 Observation du processus d'attachement	59
2.2.3 Détermination des sections efficaces	60

TABLE DES MATIÈRES

2.3	Effet de l'évaporation	61
2.3.1	Énergie interne et évaporation	61
2.3.2	Mesures expérimentales d'évaporation	63
2.3.3	Simulations numériques pour l'évaporation	65
2.3.4	Bilan sur l'effet de l'évaporation	66
2.4	Résultats et modèle dynamique	66
2.4.1	Attachement d'une molécule d'eau sur un agrégat d'eau protoné	67
2.4.2	Modèle dynamique	68
2.4.3	Attachement d'une molécule d'alcool sur un agrégat d'alcool	70
2.5	Discussion	72
2.5.1	Effet des interactions électrostatiques	73
2.5.2	Transfert de proton	76
2.5.3	Comparaison avec de récents résultats expérimentaux	76
2.5.4	Comparaison à l'étude théorique de Florent Calvo	77
2.5.5	Cas des réactions inhomogènes	78
2.6	Perspectives	80
2.6.1	Dans le cadre du modèle dynamique	80
2.6.2	Agrégats d'intérêt atmosphérique	80
2.7	Conclusion	83
3	Transition de phase dans les agrégats d'eau	85
3.1	Transition de phase dans un système fini	87
3.1.1	Rappel sur les systèmes macroscopiques	87
3.1.2	Systèmes finis	89
3.1.3	Modèle capillaire classique	89
3.1.4	Modèle à 2 niveaux	90
3.2	Nanocalorimétrie	91
3.2.1	Principe de la nanocalorimétrie	92
3.2.2	Notre procédure expérimentale	94
3.2.3	Capacités calorifiques dans les agrégats d'eau	101
3.3	Résultats obtenus	104
3.3.1	Conditions expérimentales	104
3.3.2	Capacités calorifiques	105
3.3.3	Températures de transitions	106
3.4	Discussion	109
3.4.1	Agrégats protonés	109
3.4.2	Agrégats négativement chargés	111
3.4.3	Bilan	113
3.5	Résultats théoriques	114
3.5.1	Méthode de simulation	114
3.5.2	Résultats	115
3.6	Conclusion	120
4	Fragmentation d'agrégats mixtes	123
4.1	Mesures expérimentales	124
4.1.1	Rapport de branchement	124
4.1.2	Section efficace de fragmentation	125
4.2	Fragmentation de l'uracile protoné	126
4.2.1	Conditions expérimentales	127

TABLE DES MATIÈRES

4.2.2	Évolution des fragments avec l'énergie de collision	127
4.2.3	Évolution de la section efficace de fragmentation avec l'énergie de collision	130
4.3	Fragmentation des agrégats mixtes	132
4.3.1	Conditions expérimentales	133
4.3.2	Fragments obtenus	133
4.3.3	Étude de la section efficace de fragmentation	138
4.4	Conclusion	139
	Conclusion	143
	A Modèle pour l'évaporation unimoléculaire	147
	Bibliographie	152

TABLE DES MATIÈRES

Introduction

LES agrégats sont des édifices atomiques ou moléculaires constitués d'un nombre fini d'atomes ou de molécules. Ces systèmes se situent entre la physique microscopique et la physique macroscopique. Leurs propriétés vont en effet dépendre de la taille n de l'agrégat. Les propriétés des gros systèmes ne présentent pas de variations avec la taille, régies par la physique et la chimie macroscopique. Quand la taille diminue, dans la gamme entre 10^5 et environ un millier de constituants, émergent les effets de surface : il y a une évolution régulière des propriétés (structurelles, thermodynamiques) avec la taille de l'agrégat en raison de l'augmentation du nombre d'atomes en surface par rapport aux atomes dans le volume. Quand la taille diminue encore apparaissent des effets de taille finie, avec des stabilités plus grandes pour certaines tailles, souvent liées à la formation de couches atomiques ou de couches électroniques [1, 2]. Ainsi l'étude des agrégats métalliques a permis de voir apparaître une structure en couches électroniques similaire au modèle en couche du noyau atomique.

Les agrégats présentent un intérêt à la fois en raison de leur propriétés intrinsèques et en raison de leur place entre science moléculaire et science de la matière condensée. Le fort rapport surface/volume permet leur application en tant que catalyseur dans le domaine de la chimie. Les effets de taille finie mènent à des propriétés électroniques et magnétiques particulières qui intéressent entre autre le développement d'appareils électroniques. Ces différentes applications constituent le domaine des nanotechnologies. D'un point de vue plus fondamental, l'étude des agrégats permet d'étudier l'émergence de propriétés macroscopiques lorsque la taille augmente et de les lier aux propriétés microscopiques. Les agrégats métalliques présentent par exemple des transitions de phase de fusion similaires à celles rencontrées dans leurs homologues macroscopiques mais dont les propriétés (température de fusion, chaleur latente) dépendent fortement de la taille. D'un point de vue théorique, la réduction de la taille du système permet d'appliquer des méthodes de modélisation (ab initio, DFT) plus précises que les méthodes de champ de force classique.

Nous nous intéressons ici plus spécifiquement à l'étude de l'eau, un des composés chimiques les plus importants dans la nature, notamment dans les domaines des sciences atmosphériques, de la biologie ou de la chimie des solutions. En sciences de l'atmosphère, l'eau est notamment impliquée dans les processus de nucléation, pour lesquels elle joue un rôle dans la formation des gouttelettes dans les nuages ou les brumes. En biologie le milieu aqueux est omniprésent, l'étude de la solvatation de molécules d'intérêt biologique est donc d'une grande importance. Ces exemples font de l'eau un élément très étudié. Cependant sa modélisation à l'échelle moléculaire n'est pas encore satisfaisante, il n'existe notamment pas de modèle utilisable à grande échelle permettant de reproduire simultanément toutes les propriétés de l'eau. Les prédictions dépendent fortement des modèles utilisés et ne sont

Introduction

fiables que pour les très petites tailles [3].

Les agrégats d'eau constituent un système privilégié permettant de mieux comprendre les interactions entre les molécules d'eau ou entre l'eau et une impureté, mais aussi d'étudier leur rôle intrinsèque dans les processus naturels.

Dans le cadre de la nucléation homogène, les agrégats d'eau sont des germes stables sur lesquels la croissance de la phase condensée dans la phase gazeuse s'effectue. Le processus initial de croissance consiste en un collage successif de molécules d'eau sur un agrégat d'eau.

L'étude d'agrégats de molécules biologiques hydratés permet de mieux comprendre l'interaction entre la molécule biologique et l'eau. On peut notamment observer comment évoluent les propriétés structurales avec le nombre de molécules d'eau. Dans le cas de la molécule d'uracile par exemple, il existe quelques études théoriques de ces systèmes [4, 5] mais un manque de mesures expérimentales [6, 7].

Pour compléter les études sur l'eau, on peut également s'intéresser à des systèmes présentant des caractéristiques chimiques proches, comme les agrégats d'alcools, qui présentent le même type de liaison intermoléculaire et peuvent aussi présenter un intérêt atmosphérique [8].

L'étude des transitions de phases dans les agrégats permet de mieux comprendre leurs propriétés. Des transitions de phase du premier ordre de type fusion ont été observées dans des agrégats métalliques [9, 10, 11]. En revanche on connaît très peu les transitions de phases dans les agrégats d'eau, avec assez peu de résultats expérimentaux [12, 13] et les études théoriques prédisent plusieurs types de transitions de phase sans qu'un consensus émerge [14, 15].

Pour pouvoir étudier l'évolution des propriétés de ces agrégats d'eau avec la taille, il est intéressant de travailler avec des agrégats libres. Leur production s'effectue en jet moléculaire et leur sélection en masse se fait par des techniques de spectrométrie de masse. Ceci impose de travailler avec des agrégats chargés. Il est possible de contrôler l'énergie interne moyenne initiale de ces agrégats en les thermalisant. Travailler avec des agrégats libres facilite la comparaison entre expérience et théorie, la modélisation des systèmes libres étant plus simple du fait qu'il n'y a pas à prendre en compte d'interaction avec un milieu extérieur.

Nous cherchons à sonder les différentes propriétés, structurales, thermodynamiques, en observant différents processus induits par collisions des molécules d'une vapeur avec des agrégats, thermalisés, sélectionnés en masse et d'énergie cinétique fixée. Le dispositif expérimental précédemment développé [16, 17] permet l'observation des produits de collision pour des agrégats de composition chimique différente, en fonction de la taille de l'agrégat ou de l'énergie de collision.

Pour étudier les agrégats nous utilisons ici les collisions avec des molécules à basse énergie, typiquement dans une gamme entre 0,1 et 20 électron-volts dans le référentiel du centre de masse. Pour ces basses énergies, l'énergie du projectile est transformée en énergie interne de la cible par excitation vibrationnelle de celle-ci, contrairement aux collisions à hautes énergies, de l'ordre du kilo-électron-volt, où l'excitation de la cible est électronique. Plusieurs processus peuvent être observés lors de ces collisions entre un agrégat cible chargé A^+ et une molécule projectile neutre M :

- la molécule peut éjecter un constituant F de l'agrégat par un mécanisme de fragmentation "directe" ou "impulsive" : $A^+ + M \longrightarrow [A - F]^+ + F + M$;
- il peut y avoir une activation collisionnelle en deux étapes : il y a d'abord un trans-

fert d'une partie de l'énergie à l'agrégat, qui est redistribuée sur les degrés de liberté interne et qui provoque dans un second temps l'évaporation successive d'un ou plusieurs éléments (on parle d'évaporation thermique) : $A^+ + M \longrightarrow A^{++} + M \longrightarrow [A - F]^+ + F + M$;

- l'attachement de la molécule sur l'agrégat pour un certain temps, qui peut être observé si ce temps est supérieur au temps de détection : $A^+ + M \longrightarrow AM^+$. Toute l'énergie de collision est alors transmise à l'agrégat. Si le temps de vie de cet agrégat de taille supérieure est inférieur au temps de détection, l'énergie transmise redistribuée engendre de l'évaporation thermique comme dans le processus précédent ;
- il peut aussi y avoir une collision quasi-élastique, c'est à dire une collision où l'on ne peut observer de modification des masses : le projectile et la cible interagissent assez peu et il n'y a que diffusion du projectile.

L'étude des différents processus qui viennent d'être décrits peut nous apporter des informations sur les agrégats. Un processus peut être favorisé vis à vis d'un autre selon les conditions expérimentales choisies.

Le processus d'attachement est le processus élémentaire de la nucléation, l'étape initiale de la formation d'une phase condensée à partir d'une phase gazeuse. La croissance de gouttelettes se poursuit ensuite par coalescence. Les théories de la nucléation échouent jusque là à prédire de façon quantitative la formation de ces gouttelettes [18, 19]. Un des paramètres dont la connaissance fait défaut est la section efficace d'attachement. Elle intervient dans l'expression du taux de croissance qui est un paramètre crucial pour déterminer le taux de nucléation. Généralement c'est l'expression déduite d'un modèle de sphères dures qui est utilisée et elle donne une approximation correcte pour les plus grosses particules. En revanche dans la gamme de tailles de la dizaine à la centaines d'atomes, cette approximation est parfois éloignée de la section efficace d'attachement. Ainsi il est intéressant d'être en mesure de déterminer expérimentalement ces sections efficaces d'attachement d'une molécule sur un agrégat, et d'en observer le comportement avec la taille et avec l'énergie de collision. Expérimentalement ces processus d'attachement sont observés à basse énergie de collision (de l'ordre du dixième d'électron-volt).

Lors de l'étude de la fragmentation induite par collision, nous pouvons soit observer des processus de fragmentation "directe", soit de la fragmentation successive à un processus de thermalisation de l'agrégat. Dans le second cas, on pourra parler de processus d'évaporation thermique, c'est à dire le processus statistique par lequel un agrégat se refroidit en dissociant un constituant. Pour que ce processus soit observé, il faut que l'énergie apportée à l'agrégat soit de l'ordre de l'énergie de dissociation d'un élément. L'étude de la fragmentation induite par collision est un moyen d'investigation assez répandu pour étudier les agrégats ou les molécules, généralement par collision avec des atomes de gaz rare, on parle de dissociation induite par collision (CID). Ce type d'expériences donne des informations sur la structure du système, sa stabilité, les énergies de liaison. On peut observer les différents fragments qui apparaissent en fonction de l'énergie déposée, ce qui donne une idée de l'énergie nécessaire pour casser les différentes liaisons.

L'utilisation des deux processus précédents, l'attachement, pour lequel l'apport d'énergie interne est connu, et l'évaporation, qui dépend de l'énergie interne finale de l'agrégat, a permis le développement d'une nouvelle technique expérimentale de nanocalorimétrie [20]. On peut ainsi étudier les transitions de phases dans les agrégats libres. Les travaux de nanocalorimétrie ont été initiés par l'équipe de H. Haberland [9] sur des agrégats de sodium, l'apport d'énergie se fait alors par photons plutôt que par collage. D'autres agrégats

Introduction

métalliques ont pu être étudiés par M. Jarrold [11], utilisant les collisions avec un gaz rare. Notre technique de nanocalorimétrie, qui apporte de l'énergie aux agrégats par processus d'attachement, a été mise au point sur des agrégats de sodium [16, 20]. L'évolution de la capacité calorifique avec la température initiale des agrégats permet de caractériser la fusion de ces agrégats. Cette méthode a été étendue aux agrégats d'eau au cours de cette thèse.

Le premier chapitre de ce manuscrit décrit en détail le dispositif expérimental qui permet de produire des agrégats chargés, thermalisés, sélectionnés en masse et ralentis à une énergie dans le référentiel du laboratoire définie. Les agrégats entrent en collisions avec les molécules d'une vapeur et les produits de réaction sont observés par spectrométrie de masse à temps de vol. Selon les conditions expérimentales choisies, nous pouvons observer les différents processus issus des collisions.

Dans le second chapitre nous abordons les réactions d'attachement que nous pouvons réaliser avec ce dispositif expérimental quand l'énergie de collision est assez faible. Les mesures de section efficace d'attachement d'une molécule d'alcool sur un agrégat d'alcool poursuivent un travail déjà réalisé par l'équipe sur les agrégats d'eau [21]. Ce travail permet de mettre en évidence un effet dynamique, qui lie la durée de la collision avec la période de vibration principale de la surface de l'agrégat.

Le troisième chapitre est dédié aux expériences de nanocalorimétrie sur les agrégats d'eau. Les mesures de capacités calorifiques réalisées à la fois sur des espèces positivement chargées (agrégats protonés) et négativement chargées (agrégats déprotonés) permettent d'étudier l'influence de la charge. Le lien avec les énergies de dissociation permet de faire émerger des caractéristiques structurales.

Le quatrième et dernier chapitre concerne la fragmentation d'agrégats mixtes comprenant une molécule d'intérêt biologique, l'uracile, hydraté par des molécules d'eau. Le spectre de fragmentation observé dépend de la structure de l'agrégat mixte et de l'affinité protonique des constituants.

Introduction

Chapitre 1

Dispositif expérimental

LE dispositif expérimental décrit ici permet de réaliser de façon contrôlée des collisions entre des agrégats libres chargés et les molécules d'une vapeur. La manipulation des agrégats libres contrôlés en taille, en température et en énergie permet d'étudier les processus induits par les collisions tels que le collage ou la fragmentation.

La principale originalité de ce dispositif est de permettre de fixer l'énergie cinétique des agrégats sélectionnés en masse à des valeurs très basses, de quelques électronvolts dans le repère du laboratoire, puis de les faire interagir, dans une cellule de collision, avec une vapeur à basse pression. La très faible énergie de collision agrégats-molécules autorise la formation de produits de réaction de très longue durée de vie ; ces produits peuvent alors être discriminés en masse et détectés avant de se dissocier, grâce à un second spectromètre de masse situé en aval de la cellule de réaction.

Ce dispositif a été développé initialement sur le sodium [16]. Après quelques changements au niveau de la source, l'étude d'agrégats d'eau et autres agrégats moléculaires, ainsi que d'agrégats mixtes, a été rendue possible.

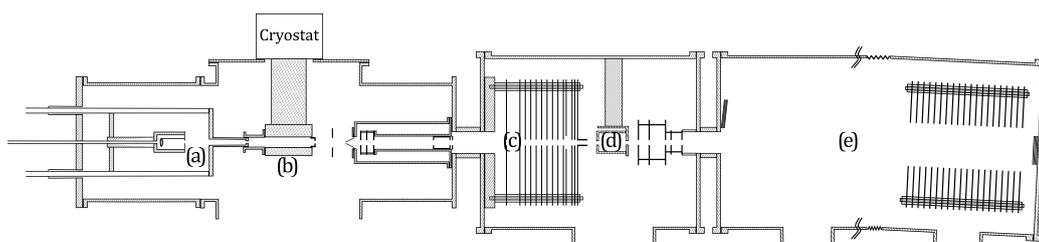


FIGURE 1.1 – Vue d'ensemble du dispositif expérimental

La figure 1.1 présente une vue d'ensemble de l'expérience, en mettant en évidence les différentes étapes que nous allons décrire en détail au cours de ce chapitre. Nous produisons dans une source à agrégation gazeuse des agrégats chargés (a). S'en suit une étape de thermalisation (b) qui nous permet de fixer la température des agrégats par collision avec un gaz d'hélium refroidi par un cryostat à cycle fermé d'hélium. Les agrégats pénètrent ensuite une zone de vide secondaire dans laquelle ils sont manipulés avec des champs électriques pulsés. Les agrégats sont alors sélectionnés en masse et focalisés en énergie, puis ralentis à une énergie cinétique fixée (c) grâce à un dispositif original que nous détaillerons. Ils entrent dans une cellule (d) dans laquelle ils effectuent des collisions avec les molécules d'une vapeur. Les produits de réaction sont observés grâce à un spectromètre de masse

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

constitué d'un dispositif de Wiley-McLaren couplé à un réflectron (e). Les produits sont détectés avec des galettes microcanaux. L'ensemble de l'expérience est pilotée à l'aide du logiciel Labview.

Nous allons développer au cours de ce chapitre ces différentes étapes de l'expérience, en commençant par le premier élément : la source d'agrégat.

1.1 Source d'agrégats chargés

La source utilisée est de type source à agrégation gazeuse. Elle permet la production en continu d'agrégats chargés, à la fois positivement et négativement. La source actuelle a été développée pour la production d'agrégats d'eau, elle diffère légèrement de la source initiale de l'expérience qui avait été conçue pour produire des agrégats de sodium [16].

Moyennant quelques modifications, cette source permet facilement d'obtenir d'autres agrégats homogènes présentant des liaisons intermoléculaires de type hydrogène (alcools dans notre cas). Des agrégats hétérogènes, c'est à dire composés de plus d'un élément peuvent aussi être produits, ils sont constitués d'eau contenant des impuretés, dans notre cas de l'acide sulfurique ou de l'uracile. Un autre aspect pratique est la possibilité d'utilisation de la source sur un temps assez long, d'environ un mois, sans avoir besoin d'ouvrir l'expérience pour le remplissage des espèces à agréger ou sans avoir besoin de nettoyer.

Je décris ici le principe de fonctionnement, la réalisation expérimentale et les conditions pour la production des différents types d'agrégats.

1.1.1 Source à agrégation gazeuse

Choix de ce type de source

Deux points spécifiques ont mené au choix d'utiliser une source à agrégation gazeuse : nous voulons thermaliser les agrégats, c'est à dire fixer leur température suite à leur formation, et il nous faut produire des agrégats chargés pour pouvoir les manipuler avec des potentiels électrostatiques.

Ce type de source, à agrégation gazeuse, a donc été choisi car il permet la production en continu du jet moléculaire, ce qui est favorable à la conservation de la température après thermalisation en évitant toute détente violente, postérieure à l'étape de thermalisation, inhérente aux jets pulsés.

Dans ce type de source, il est possible de réaliser directement l'étape d'ionisation des agrégats. Comme l'ionisation se fait à l'intérieur de la source, en amont de la thermalisation, on évite ainsi un éventuel chauffage mal-contrôlé dû à l'ionisation post-thermalisation, avec un laser par exemple.

Finalement la source à agrégation gazeuse utilise un gaz tampon dans lequel la vapeur est refroidie. Ce gaz tampon peut donc être réutilisé pour réaliser l'étape de thermalisation des agrégats qui suit leur formation.

Principe de fonctionnement d'une source classique

Nous venons de voir en quoi ce type de source est indiqué dans le cas où les agrégats doivent être chargés et thermalisés. Décrivons brièvement son principe général de fonctionnement.

Les sources à agrégation gazeuse ont été développées pour les métaux [22, 23]. Il y a formation d'agrégats par condensation de vapeur dans un gaz relativement plus froid.

1.1. SOURCE D'AGRÉGATS CHARGÉS

La formation de brume ou de nuage est un exemple dans la nature de ce phénomène. La compréhension du fonctionnement de cette source n'est pas complète, ce point est évoqué dans la partie 1.1.2. La figure 1.2 illustre le principe de fonctionnement général.

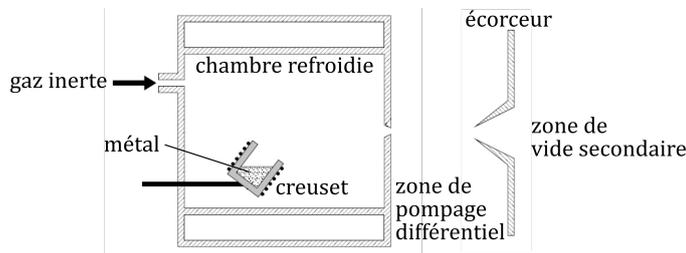


FIGURE 1.2 – Principe de fonctionnement d'une source à agrégation gazeuse classique [24].

Le métal dont on veut obtenir des agrégats est chauffé dans un creuset afin d'être vaporisé. Un gaz tampon, inerte, est injecté en continu dans une chambre à double parois, refroidie par une circulation continue d'eau ou d'azote liquide. Au contact du gaz froid, la vapeur de métal se refroidit ce qui entraîne une supersaturation et l'on a alors formation d'une phase condensée à l'intérieur de la vapeur : les agrégats. Ces agrégats sont donc formés directement à l'intérieur de la chambre. Le flux continu de gaz inerte entraîne ensuite les agrégats à l'extérieur de la chambre vers la zone de vide secondaire dont l'entrée se fait via un écorceur (skimmer), après passage par une zone de pompage différentiel. Il est possible d'ioniser les agrégats en utilisant le creuset comme cathode afin de créer une décharge.

La première source utilisée sur l'expérience pour étudier les agrégats de sodium [16] s'apparentait à la source qui vient d'être décrite, avec utilisation du creuset contenant le sodium comme cathode.

1.1.2 Réalisation expérimentale

Pour adapter la source décrite au paragraphe précédent à la production d'agrégats d'eau, il est nécessaire d'effectuer quelques changements par rapport à la source initiale produisant les agrégats de sodium. La source actuelle présente deux grandes différences avec une source classique. Premièrement l'eau (ou alcool), sous forme liquide, est en amont dans une fiole, et non plus à l'intérieur de la source. Deuxièmement il n'y a plus de creuset dans la chambre mais une cellule pouvant être chauffée. L'ionisation a lieu dans cette cellule en utilisant une électrode mise à un potentiel élevé pour provoquer une décharge. À l'intérieur de cette cellule, peuvent être directement placés des composés à faible pression de vapeur saturante afin de former des agrégats mixtes. Un schéma de cette source est représenté en figure 1.3

Description de notre source

Comme dans une source à agrégation gazeuse classique, il y a une chambre à double parois. Celles-ci permettent de refroidir la source en injectant en continu de l'azote liquide ($T_{LN_2} = -196 \text{ °C}$).

Le gaz porteur d'hélium est introduit dans la source par un tube de diamètre interne 4 mm. Son flux Φ_{He} est contrôlé par un contrôleur de flux (Tylan FC2900). Les valeurs typiques de flux utilisées vont de 2 à 7 mbar l s^{-1} . Il entraîne les molécules d'eau provenant de la vapeur issue de la fiole d'eau. La quantité d'eau introduite dans le flux d'hélium est

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

contrôlée avec une vanne à aiguille. Le tube guidant l'hélium et la vapeur d'eau à l'intérieur de la source est chauffé, afin d'éviter qu'un bouchon de glace ne se forme dans le tube. Sa température, T_{tube} , est typiquement maintenue à 20 °C.

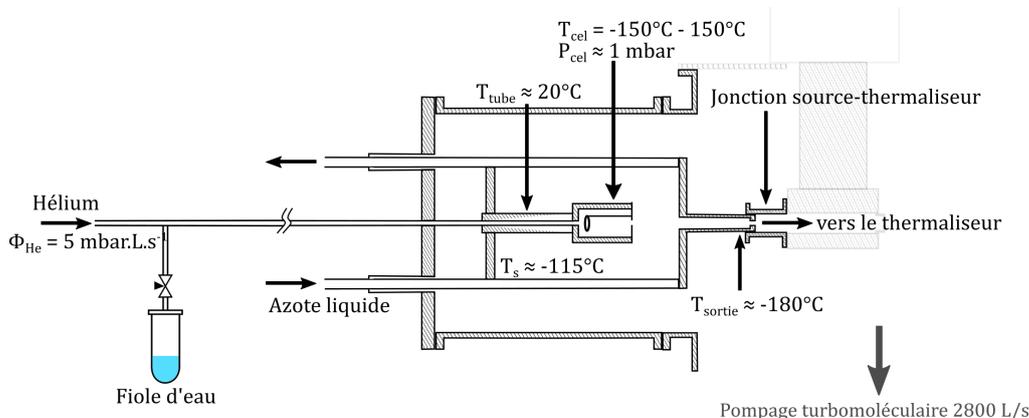


FIGURE 1.3 – Représentation de la source d'agrégat de notre dispositif expérimental.

Le tube débouche à l'intérieur de la chambre dans la cellule qui remplace le creuset. Ses dimensions sont de 50 mm de longueur et 32 mm de diamètre interne. La pression d'hélium est d'environ 1 mbar à l'intérieur de celle-ci. La cellule est contrôlée en température avec une résistance chauffante, sa température T_{cel} peut être établie entre -150 et 150°C , mesurée avec un thermocouple et contrôlée à l'aide d'un régulateur de type Proportionnel Intégrateur Dérivateur (PID). À l'intérieur de la cellule, une électrode en forme d'anneau permet d'ioniser les agrégats. Le potentiel de cette électrode est négatif et peut être établi entre -300 à -900 V . Le courant mesuré est positif, typiquement entre $10 \mu\text{A}$ et 1 mA . Sont produits dans la source à la fois des agrégats positivement chargés (protonés) et négativement chargés (déprotonés).

Le flux continu d'hélium entraîne les produits formés dans la cellule vers la chambre en sortant par un orifice de 5 mm. La température dans la chambre étant plus froide, les agrégats continuent leur croissance. La température dans la chambre T_s est mesurée avec une sonde à résistance de platine $Pt100$. Elle est typiquement entre -100 et -130°C au point de mesure, les parois devant être à la température de l'azote liquide.

La source est fermée par un couvercle ayant une prolongation cylindrique de longueur 70 mm et de diamètre interne 20 mm. La température T_{sortie} à sa sortie (proche du thermaliseur) est également mesurée avec une sonde $Pt100$. Cette température est autour de -180°C . Ce couvercle avec prolongation cylindrique est en aluminium afin d'assurer une bonne conduction thermique. L'étanchéité entre la chambre et le couvercle est assurée grâce à un joint en Indium.

Le passage de l'hélium et des agrégats vers le thermaliseur se fait à travers une jonction en résine PEEK, mauvais conducteur thermique qui permet donc une rupture entre les deux parties. Ainsi changer la température du thermaliseur influe le moins possible sur les conditions de la source et vice versa.

La source est placée dans une chambre à vide dont le pompage est réalisé par une pompe turbomoléculaire (*Shimadzu TMP 2804LM*) de vitesse de pompage de 2800 l/s pour l'hélium. La pression de la chambre est de l'ordre de $2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$.

On observe généralement des masses allant de 100 à 3000 uma. Les distributions en masse sont de type log-normale. Différentes distributions de tailles des agrégats produits sont montrées dans la section 1.1.3.

1.1. SOURCE D'AGRÉGATS CHARGÉS

Compréhension du processus

Bien que la méthode de formation des agrégats pour ce type de source soit relativement simple, le processus de formation des agrégats, par nucléation, n'est pas compris dans le détail. La modélisation du fonctionnement de la source est complexe en raison de nombreux paramètres, souvent interdépendants. Ce type de source se révèle plus délicate d'utilisation et son fonctionnement a été moins bien étudiée que la production d'agrégats dans les jets supersoniques [22]. Donnons ici néanmoins quelques éléments de compréhension. La croissance homogène et hétérogène dans une source à agrégation gazeuse ayant été étudiée dans le cas d'agrégats de sodium [25, 26].

La condensation par nucléation se décompose en deux étapes : la formation de centres de nucléation, aussi appelés germes, et la croissance par collage d'atomes, ou molécules, sur ces germes. Cette croissance est parfois dénommée accréition. Dans le cas d'une nucléation homogène, c'est à dire avec un seul type d'atome ou un seul type de molécule, la croissance va pouvoir commencer quand un noyau de taille critique est formé. Ce noyau est un agrégat ayant une durée de vie supérieure au temps entre deux collisions agrégat-atome (ou molécule). Dans le cas d'une nucléation hétérogène, c'est à dire que la vapeur est constituée de différentes molécules ou atomes, il est possible que la formation de molécules particulières devienne le germe de nucléation sur lequel a lieu le phénomène d'accréition. Par exemple l'ajout de molécules d'eau dans une vapeur de sodium permet la formation de molécule $(\text{NaOH})_2$ sur lesquelles va pouvoir avoir lieu la croissance par collage des molécules de sodium [25]. Les espèces chargées peuvent aussi être des germes de nucléation [27, 28].

La complexité de la modélisation de la source vient de la multitude de paramètres à prendre en compte. La description qui vient d'être faite de notre source montre qu'il y a de nombreux gradients de température et de pression, il est donc difficile de définir de manière exacte les variables thermodynamiques. La décharge entraîne elle aussi des modifications locales difficiles à estimer. De plus elle peut aussi être la cause de dépôts, qui vont légèrement modifier les conditions. L'ensemble des conditions vont affecter la quantité de signal, les agrégats produits et leur distribution en masse.

Les paramètres principaux de la source à agrégation gazeuse identifiés par Feiden [25, 26] influençant la formation d'agrégats sont l'efficacité de refroidissement, qui dépend de la température de la chambre et du gaz tampon, et la densité d'atomes ou molécules dont on veut obtenir les agrégats. Si la température est trop élevée et/ou la pression trop faible dans la chambre, il ne peut y avoir un refroidissement efficace des produits par collision agrégat-gaz. L'efficacité de ce refroidissement permet de stabiliser un germe pour lequel la croissance lors des collisions agrégat-atome (ou molécule) domine l'évaporation engendré par l'échauffement. Dans notre cas où des particules chargées sont formées à l'intérieur de la source, il faut tenir compte de la pression qui va aussi jouer sur l'intensité de la décharge et donc sur la production de germes de nucléation. Le second paramètre principal est la densité des atomes ou molécules à agréger qui peut avoir une influence sur la quantité d'agrégats produits : plus il y a de vapeur et plus grand est le nombre de germes de nucléation pouvant être créés. Ayant plus de matière pour la croissance, les agrégats peuvent aussi devenir plus gros. En fonction des espèces en présence, l'influence des conditions peut être assez différente. Ainsi dans un cas de nucléation homogène la température de la source peut être trop élevée, ne permettant pas la création d'un germe stable, et il ne peut y avoir de croissance. Alors que ces mêmes conditions peuvent être suffisantes à la création d'un germe dans un cas hétérogène, sur lequel la croissance va s'effectuer.

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Nous verrons dans la partie 1.1.4 un peu plus concrètement comment les différents paramètres qui viennent d’être évoqués influent sur les distributions en masse d’agrégats produits. Intéressons nous d’abord aux conditions de production des différents agrégats.

1.1.3 Production des différents agrégats

Pour former différents types d’agrégats, homogènes ou hétérogènes, certaines caractéristiques de la source peuvent être modifiées, qui vont être développées dans cette partie.

Je présente ici les conditions de production d’agrégats pour différentes espèces, ainsi que des distributions en masse typiques obtenues expérimentalement. Dans aucun cas nous n’avons observé en quantité significative des agrégats multi-chargés. La procédure expérimentale pour obtenir les différents spectres de masses présentés ici sera décrite dans la section suivante 1.3. Les pressions de vapeur dans les conditions d’utilisation des différentes espèces chimiques étudiées, présentes soit dans la fiole, soit dans la cellule, sont présentées dans le tableau 1.1. Elles sont tirées des références données dans la dernière colonne, à partir de données expérimentales ou de formules empiriques.

espèce	contenant	température	P_{vap} / mbar	référence
eau H_2O (l)	fiole	20 °C	23,388	[29]
methanol (l)	fiole	20 °C	129	[29]
methanol (l)	fiole	5 °C	54	[29]
ethanol (l)	fiole	20 °C	59	[29]
ethanol (l)	fiole	5 °C	23	[29]
acide sulfurique (l)	cellule	20 °C	3×10^{-5}	[29]
acide sulfurique (l)	cellule	60 °C	1.5×10^{-3}	[29]
glycine (s)	cellule	105 °C	9.6×10^{-3}	[30]
uracile (s)	cellule	110 °C	6.6×10^{-2}	[31]

TABLE 1.1 – Pression de vapeur saturante des différents composés utilisés pour produire des agrégats, pour des températures typiques de nos expériences. (l) indique que les composés sont sous forme liquide et (s) sous forme solide.

Agrégats d’eau

Nous utilisons de l’eau (*Sigma Aldrich*) isotopiquement purifiée contenant 99,99% de ^{16}O . Cette eau est placée dans la fiole en amont de la source tel que décrit précédemment dans la section 1.1.2. La fiole est à température ambiante. Sa pression de vapeur dans la fiole est de 23,388 mbar, à 20 °C.

Dans le cas des agrégats positivement chargés, on obtient des agrégats d’eau protonés $(H_2O)_n H^+$. Pour les agrégats négativement chargés, on observe les espèces déprotonés : $(H_2O)_{n-1} OH^-$. La figure 1.4 présente un exemple de spectre de masse pour des agrégats protonés.

Les masses obtenues sont typiquement entre 200 et 3500 uma, soit des agrégats d’eau ayant des tailles n entre 10 et 200 molécules. Pour des tailles plus élevées qui sont produites par la source, nous sommes limités en résolution par le dispositif de détection. La figure 1.4 (a) montre la distribution en masse sur laquelle se distinguent des pics particuliers ayant des abondances supérieures aux pics voisins et qui sont les différents nombres magiques des agrégats d’eau protonés tels que la tailles 21, 28 ou 55. En observant les pics de façon rapprochée comme montré sur la figure 1.4 (b) entre les tailles 50 et 51, on remarque que

1.1. SOURCE D'AGRÉGATS CHARGÉS

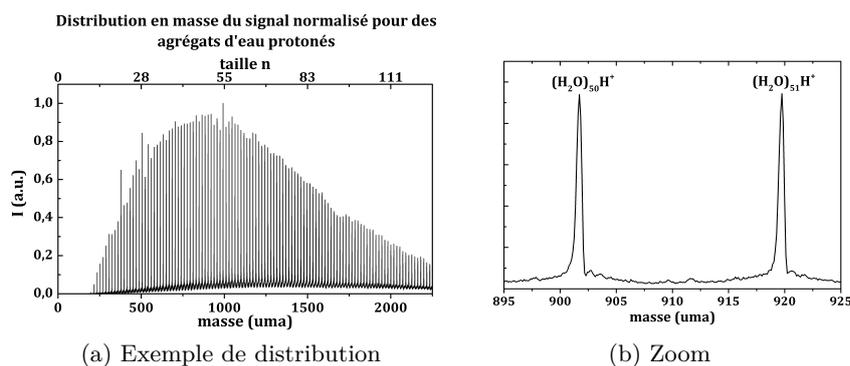


FIGURE 1.4 – Distribution en masse des agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$

le spectre de masse présente peu de parasites. Le bruit de fond est de l'ordre de 5% du signal. Les pics correspondants aux différentes formes isotopiques, juste à la droite des pics, sont très faibles.

La figure 1.5 montre les différences entre les distributions produites par la source pour les agrégats protonés en noir et les agrégats déprotonés en rouge. Les paramètres au niveau de la source sont les mêmes pour les deux distributions.

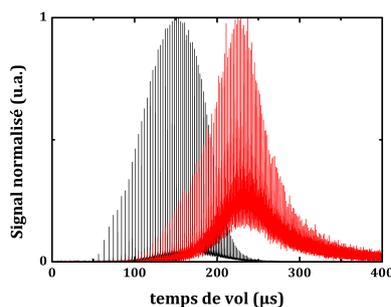


FIGURE 1.5 – Distribution en masse des agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en noir, positivement chargés, et des agrégats déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$ en rouge, négativement chargés.

Nous pouvons constater que les tailles produites pour les agrégats négativement chargés (déprotonés) sont plus élevées que celle des agrégats positifs. Bien que la figure (a) présente des spectres normalisés, on peut également remarquer qu'il y a une quantité moindre d'agrégats négatifs produits, autour de quatre fois moins. On peut remarquer que la proportion du bruit de fond pour les agrégats déprotonés est de l'ordre de 15% du signal, plus élevée que dans le cas des agrégats protonés.

Agrégats d'alcool

Nous utilisons du méthanol $\text{CH}_3\text{OH} \geq 99.9\%$ et de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (*Sigma Aldrich*) $\geq 99.8\%$. L'alcool est placé à la place de l'eau dans la fiole en amont de la source. La pression de vapeur de nos alcools est plus élevée que celle de l'eau comme on peut le constater sur le tableau 1.1. Le contrôle de la pression de sortie de la fiole par la vanne à aiguille n'est alors pas suffisamment sensible. Par conséquent un élément à effet Peltier est utilisé pour refroidir la fiole à la température de 5°C , réduisant ainsi la pression de vapeur dans la fiole.

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

En utilisant le mode d'ionisation par décharge, nous avons pu constater une dégradation des molécules d'alcools à l'intérieur de la cellule, produisant un dépôt noir et impliquant donc un nettoyage trop fréquent.

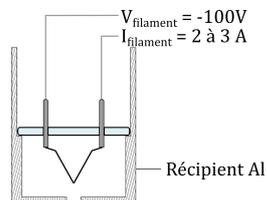


FIGURE 1.6 – Schéma du mini canon à électrons utilisé pour l'ionisation dans la source lors de la production des agrégats d'alcools.

La technique d'ionisation a donc été modifiée pour être réalisée avec un petit canon à électrons situé à la sortie de la cellule. Le schéma de ce dispositif est présenté en figure 1.6. Le filament de tungstène, du type de ceux utilisés en microscopie électronique, est polarisé à -100 V et produit donc des électrons de 100 eV . On fait passer un courant de $2\text{ à }3\text{ A}$. Le récipient contenant le filament est en aluminium, car c'est un matériau non-magnétique et également pour assurer une bonne évacuation thermique de la chaleur produite par le filament. Ce dispositif fonctionne malgré une pression de l'ordre du mbar assez supérieure à ce qui est recommandé par le fabricant. Les spectres de masse réalisés pour les alcools avec cette nouvelle technique d'ionisation présentent moins de pics parasites que lors de l'ionisation par décharge.

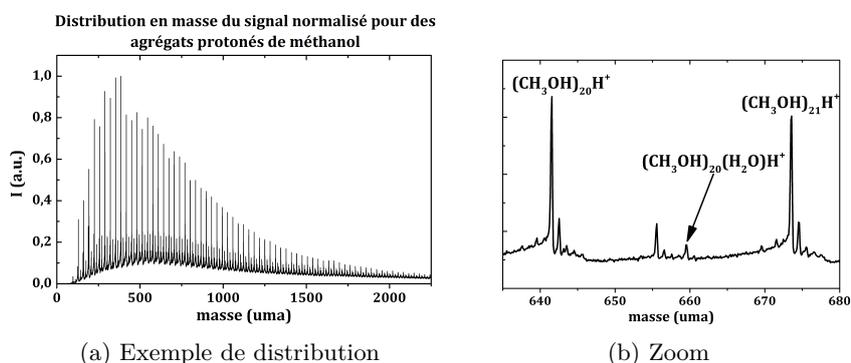


FIGURE 1.7 – Distribution en masse des agrégats de méthanol protonés.

La figure 1.7 présente des spectres de masse typiques obtenus pour les agrégats de méthanol protonés $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ et la figure 1.8 ceux obtenus pour les agrégats d'éthanol $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{H}^+$.

Sur les spectres de masse de ces deux alcools, il y a une présence plus importante de pics parasites comparés aux spectres de masse des agrégats d'eau. Notamment la présence non négligeable d'agrégats d'éthanol contenant une ou deux molécules d'eau, mis en évidence sur la figure 1.8(b). Ceci est dû au caractère hygroscopique de l'éthanol, c'est à dire une tendance à absorber l'humidité de l'air. Afin de diminuer la présence d'eau, nous avons utilisé des billes de tamis moléculaire (*molecular sieves*) présentant un volume poreux important. Les pores, de diamètre 3 \AA , piègent les molécules d'eau, diminuant ainsi la quantité présente dans la vapeur.

De plus pour ces espèces, les solutions n'étant pas isotopiquement purifiées, on note la présence de pics correspondant aux différents isotopes, notamment due à l'abondance du

1.1. SOURCE D'AGRÉGATS CHARGÉS

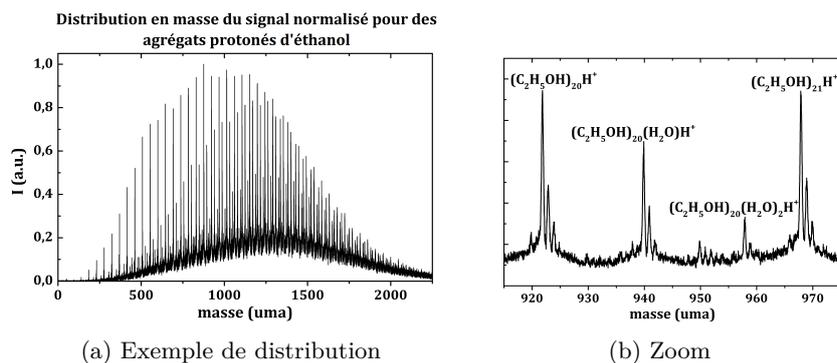


FIGURE 1.8 – Distribution en masse des agrégats d'éthanol protonés

carbone ^{13}C qui est de 1%.

Le pic parasite présent au centre du spectre 1.7(b) correspond à $(\text{CH}_3\text{OH})_{20}\text{H}^+ + 14$ uma. Il pourrait s'agir $(\text{CH}_3\text{OH})_{20}\text{CH}_3^+$ par exemple.

Agrégats homogènes et hétérogènes

Les deux types d'agrégats qui viennent d'être présentés sont des agrégats homogènes, de type X_nH^+ ou X_nOH^- . Nous pouvons avec la source produire également des agrégats hétérogènes. Ces agrégats sont de type $\text{A}_n\text{B}_m\text{H}^+$ (cas protoné) pour lesquels la proportion entre l'espèce A et l'espèce B peut varier. Dans notre cas on va plutôt s'intéresser à des agrégats d'eau contenant des impuretés, donc de type $(\text{H}_2\text{O})_n\text{B}_{m=1,2}\text{H}^+$. Ces impuretés peuvent être de l'acide sulfurique, ou des molécules biologiques, la glycine et l'uracile.

Nous n'avons pas réussi à obtenir d'agrégats comprenant des impuretés en plaçant ces espèces à l'extérieur de la source, que ce soit dans une fiole ou dans une cellule chauffante. Elles ont donc été introduites directement à l'intérieur de la source, dans la cellule qui est chauffée pour obtenir la pression de vapeur du composé nécessaire à l'apparition des impuretés dans les agrégats.

Acide sulfurique

Pour ajouter des impuretés d'acide sulfurique H_2SO_4 dans les agrégats d'eau, nous avons donc directement introduit ce composé à l'intérieur de la cellule. En raison du caractère corrosif de l'acide, un petit récipient en PTFE (Téflon) a été fabriqué pour le contenir (contenance d'environ 60 mL d'acide). On utilise de l'acide *Sigma Aldrich* à 99.999%.

La cellule est chauffée typiquement entre 50 et 65 °C. En effet à une température ambiante de 20 °C, la pression de vapeur est de 3×10^{-5} mbar, alors qu'elle passe à $1,5 \times 10^{-3}$ mbar à 60 °C [29].

Sur la figure 1.9 on voit bien les différentes distributions, avec une première enveloppe correspondant aux agrégats d'eau purs, puis une enveloppe correspondant aux agrégats d'eau contenant une molécule d'acide sulfurique, puis une plus petite enveloppe pour les agrégats contenant deux molécules d'acide sulfurique. Il semble que ces agrégats soient formés par l'incorporation de la molécule d'acide aux agrégats d'eau. En effet les distributions de taille obtenues pour les agrégats d'eau purs ou contenant une ou plusieurs molécules d'acide sont équivalentes.

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

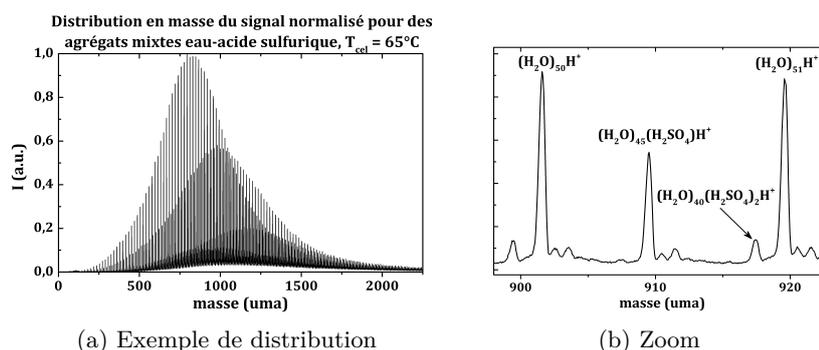


FIGURE 1.9 – Distribution en masse des agrégats mixtes acide sulfurique-eau protonés.

Uracile et Glycine

L'uracile (U), de formule $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, est une base azotée de l'ARN et la glycine (Gly), de formule $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, est un acide aminé. Ces deux composés se présentent sous forme de poudre. On les place directement à l'intérieur de la source qui est chauffée à 110°C dans le cas de l'uracile et 105°C pour la glycine, ce qui donne des pressions de vapeur de $6,6 \times 10^{-2}$ mbar et $9,6 \times 10^{-3}$ mbar respectivement.

Une distribution en masse pour l'uracile est présentée en figure 1.10. Comme dans le cas de l'acide sulfurique, on distingue une première enveloppe qui correspond à la distribution en agrégats d'eau, une seconde enveloppe qui correspond à la distribution des agrégats d'eau contenant une molécule d'uracile, et une troisième distribution pour les agrégats d'eau contenant deux molécules d'uracile. En début de spectre, le pic correspondant à l'uracile protoné, UH^+ , de masse $m \approx 113$ uma ressort fortement de la distribution. Le spectre de masse obtenu présente des pics correspondant aux isotopes qui suivent le pic contenant la molécule d'uracile, probablement essentiellement dû à l'isotope ^{13}C , mais aussi l'espèce simplement chargée U^+ , une unité de masse avant UH^+ .

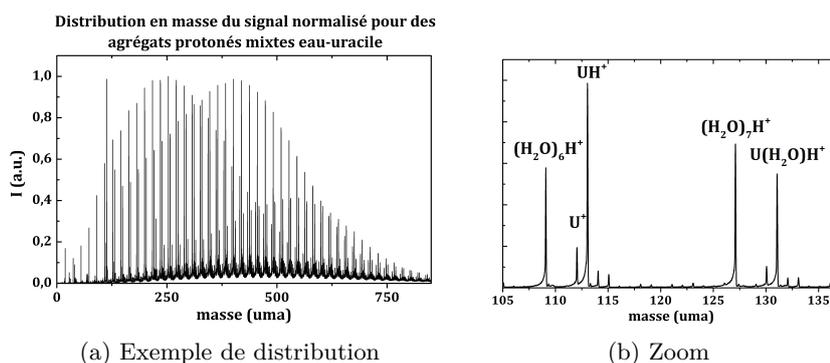


FIGURE 1.10 – Distribution en masse des agrégats mixtes uracile-eau protonés.

La figure 1.11 présente la distribution en masse obtenue pour les agrégats d'eau contenant de la glycine (Gly). De la même façon que précédemment, on voit apparaître différentes enveloppes correspondant à la distribution en agrégats d'eau, celle des agrégats d'eau contenant une molécule de glycine et celle en contenant deux. Dans le cas de l'étude des agrégats contenant de la glycine, les spectres de masse sont particulièrement denses, présentant un pic toutes les unités de masse atomique. Il est possible que ces pics parasites soit dus à une décharge trop élevée dans la cellule provoquant la fragmentation de la

1.1. SOURCE D'AGRÉGATS CHARGÉS

molécule de glycine.

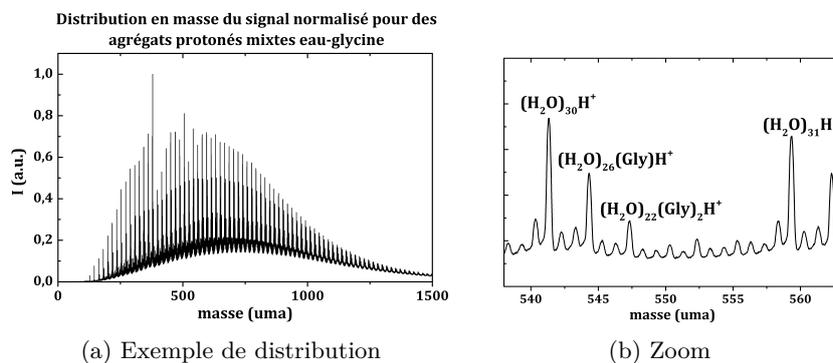


FIGURE 1.11 – Distribution en masse des agrégats mixtes glycine-eau protonés.

Les précédents exemples de spectres de masse dans le cas de la production d'agrégats mixtes nous montrent que la source utilisée ici permet assez facilement d'obtenir ce type d'agrégats. Les composés des impuretés testées ici présentent de faibles valeurs de la pression de vapeur saturante à température ambiante. En les plaçant à l'intérieur de la cellule de la source et en chauffant celle-ci, différentes proportions d'agrégats contenant des impuretés peuvent être obtenues.

1.1.4 Influence des paramètres de la source

La modification des différents paramètres de la source induit des changements de distribution en masse des agrégats produits, comme discuté au paragraphe 1.1.2. Je tente ici de donner quelques explications des différents effets sur les distributions en masse.

Quantité d'eau

Le paramètre le plus intuitif sur lequel nous pouvons influencer pour modifier la distribution en masse est la quantité d'eau. Plus la vanne à aiguille au-dessus de la fiole est ouverte et plus les tailles obtenues seront élevées, car plus de matière est disponible pour la croissance. Au contraire plus cette vanne est fermée et plus la taille des agrégats diminue, car on permet une transmission moindre de la vapeur.

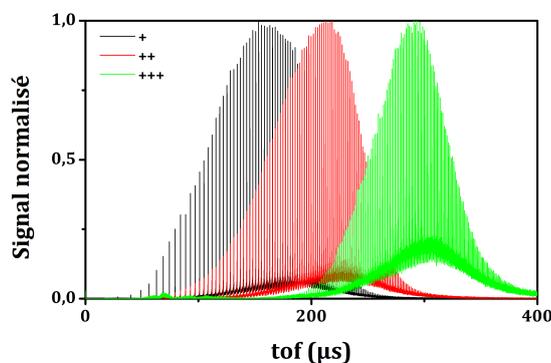


FIGURE 1.12 – Exemple d'influence de l'ouverture de la fiole sur la distribution en masse pour les agrégats d'eau, l'ouverture est la plus faible pour la courbe noire et la plus élevée pour la verte. La décharge a ici été maintenue constante.

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

La figure 1.12 montre l'évolution d'un spectre de masse d'agrégats d'eau protonés quand on ouvre cette vanne au-dessus de la fiole. La quantité de vapeur dans la cellule influe également sur le courant de décharge ; augmenter la quantité de vapeur augmente le courant quand la tension est fixe sur l'électrode.

Flux d'hélium

On peut jouer sur le débit du flux d'hélium mais ce paramètre induit de nombreux changements, son influence n'est donc pas des plus simples à comprendre. Il y a un effet compétitif entre l'augmentation de la pression dans la cellule et l'augmentation de la vitesse d'écoulement du flux. La première va augmenter l'efficacité de refroidissement des agrégats favorisant ainsi leur croissance. Quand la vitesse d'écoulement augmente, les agrégats passent moins de temps dans la source et vont ainsi avoir moins de temps pour grossir. Il semble que ce soit le second effet qui prédomine : augmenter le flux d'hélium permet de produire des agrégats de plus petite taille. Le flux a aussi une influence sur la décharge, son augmentation induit un courant de décharge plus élevé.

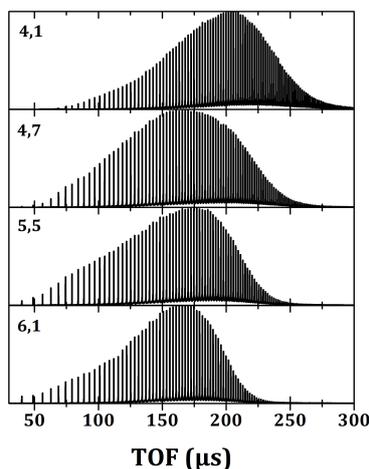


FIGURE 1.13 – Exemple d'influence du flux d'hélium sur la distribution en masse pour les agrégats d'eau, pour des valeurs allant de 4,1 à 6,1 mbar l s⁻¹.

La figure 1.13 montre un exemple d'évolution de la distribution avec le flux d'hélium. Pour ces mesures le courant de décharge est maintenu constant. On constate bien que la distribution en taille diminue quand le flux augmente.

Température de la cellule

Un autre paramètre ajustable est la température de la cellule dans la source. Dans le cas de la production des agrégats homogènes l'élévation de la température de la cellule donne une distribution d'agrégats plus petits, peut-être parce que le germe stable ne peut se former que plus tardivement dans la source. Quand la température de la source augmente, le courant de décharge a tendance à diminuer. Dans le cas de la production d'agrégats hétérogènes, les espèces constituant les impuretés sont directement produites à l'intérieur de la source, changer la température de la cellule change donc la quantité de vapeur produite. On peut ainsi augmenter la proportion d'agrégats contenant des impuretés en augmentant la température.

Courant de décharge

Le courant de décharge peut être augmenté en appliquant une tension plus élevée à l'électrode. Augmenter ce courant favorise la production de petits agrégats. Il se pourrait que cela soit dû au fait que plus de germes sont produits, laissant moins de matière pour la croissance. L'électrode à l'intérieur de la source se dégradant au cours du temps (dépôt par exemple), le paramètre de décharge est assez complexe à gérer du point de vue stabilité, selon les espèces produites.

1.2 Thermalisation

Après production des agrégats ionisés et avant de les manipuler, ils subissent une étape de thermalisation, qui consiste à fixer leur température, dans ce que nous appelons le thermaliseur. Pour cette étape nous utilisons le gaz tampon d'hélium, qui a servi à la production des agrégats, comme bain thermique. Ce sont les collisions entre l'hélium et les parois du thermaliseur associées aux collisions entre les molécules d'hélium et les agrégats qui permettent la thermalisation de ceux-ci.

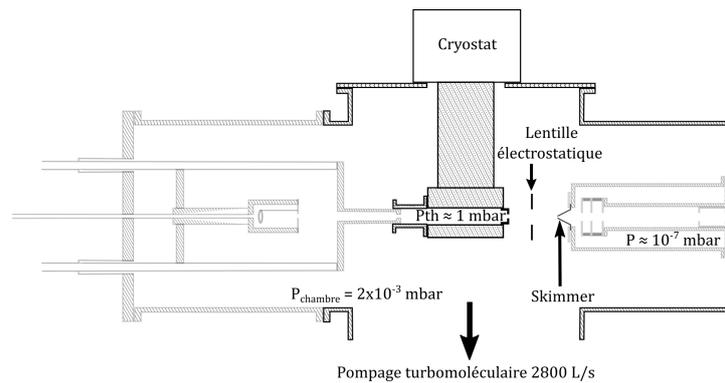


FIGURE 1.14 – Représentation de la chambre de thermalisation de notre dispositif expérimental.

Le thermaliseur, présenté en figure 1.14, est constitué d'une pièce en cuivre, refroidie par un cryostat à cycle fermé d'hélium. Le cuivre a été choisi pour sa bonne conductivité thermique. Des cartouches chauffantes permettent de chauffer la tête froide au-dessus de la chambre de thermalisation et ainsi de contrôler la température entre 25 K et 300 K. La chambre de thermalisation a une longueur de 11,3 cm et un diamètre interne de 2 cm. Elle se termine par une petite pièce en cuivre réduisant le diamètre de sortie à 7 mm. Nous disposons de trois points de mesures sur le thermaliseur : en haut, en bas et en sortie, avec des capteurs de température au silicium. Ils sont associés à un boîtier Proportionnel Intégrateur Dérivateur (*Lakeshore*) pour assurer l'asservissement en température avec les cartouches chauffantes. Dans l'enceinte de la chambre, la pression mesurée par une jauge de Penning est de $2,3 \times 10^{-3}$ mbar. La pression d'hélium à l'intérieur du thermaliseur P_{th} est estimée à partir du débit imposé au flux d'hélium, de la pression dans l'enceinte de la chambre du thermaliseur et du diamètre de sortie de celle-ci ; elle est comprise entre 0,4 et 1 mbar.

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

1.2.1 Efficacité de la thermalisation

Pour s'assurer qu'il y a bien thermalisation des agrégats, il faut vérifier que le nombre de collisions agrégat-atomes d'hélium dans le thermaliseur est suffisant pour effectuer le transfert thermique.

L'efficacité de cette étape de thermalisation par un bain thermique d'hélium a été traitée dans la thèse de Fabien Chirot [16] pour le sodium. De la même façon, vérifions ici que la thermalisation est efficace pour les agrégats d'eau.

Nombre de collisions agrégat-atomes d'hélium

Ce nombre de collisions dépend de la densité ρ_{He} de molécules d'hélium, de la section efficace de collision σ_{agn-He} entre atomes d'hélium et agrégat de taille n et du temps de résidence des agrégats dans la chambre de thermalisation.

La section efficace σ_{agn-He} de collision entre un agrégat d'eau et un atome d'hélium peut être simplement estimée par un modèle de sphères dures. Elle ne dépend ainsi que de la taille n de l'agrégat.

$$\sigma_{agn-He} = \pi \left(r_{He} + n^{1/3} r_w \right)^2 \quad (1.1)$$

avec $r_w = 1.98 \text{ \AA}$ le rayon moléculaire de l'eau déduit de la densité de la glace et $r_{He} = 0.31 \text{ \AA}$, le rayon atomique de l'hélium. Pour un agrégat de 20 molécules, cette section efficace de collision est de 102 \AA^2 et pour $n = 200$ elle est de 444 \AA^2 .

La fréquence de collision agrégat-atomes Γ_{ag-He} dépend de la densité d'hélium ρ_{He} et de la vitesse relative v_{rel} entre un agrégat et un atome d'hélium comme :

$$\Gamma_{ag-He} = \rho_{He} \sigma_{agn-He} v_{rel} \quad (1.2)$$

La densité en atomes d'hélium est quant à elle :

$$\rho_{He} = \frac{P_{th}}{k_B T_{th}} \quad (1.3)$$

Ainsi pour $T_{Th} = 25 \text{ K}$ la pression dans la chambre est de $P_{Th} = 1 \text{ mbar}$ soit une densité $\rho = 2,9 \times 10^{23} \text{ at} \cdot \text{m}^{-3}$. Pour $T_{Th} = 150 \text{ K}$ on a $P_{Th} = 0,4 \text{ mbar}$ soit une densité $\rho = 1,9 \times 10^{22} \text{ at} \cdot \text{m}^{-3}$.

On considère que la vitesse relative v_{rel} est égale à la vitesse thermique moyenne de l'hélium, soit dans l'approximation des gaz parfaits :

$$v_{rel} = \sqrt{\frac{8k_B T_{th}}{\pi m_{He}}} \quad (1.4)$$

Ce qui donne pour $T_{th} = 25 \text{ K}$, $v_{rel}(25K) = 363 \text{ m s}^{-1}$ et pour $T_{th} = 150 \text{ K}$, $v_{rel}(150K) = 891 \text{ m s}^{-1}$.

Pour estimer le temps de traversée τ_{th} de la chambre de thermalisation, on suppose que les agrégats entraînés par le flux d'hélium ont la vitesse d'écoulement v_{ecoul} de ce flux. Le débit volumique donné par le contrôleur de flux est de $0,3 \text{ atm.l.min}^{-1}$ aux conditions normales de températures et de pression ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, $1013,25 \text{ Pa}$), soit un débit massique D_m de $1,3 \times 10^{20} \text{ at/s}$. Or la vitesse d'écoulement en fonction du débit massique s'exprime comme :

$$v_{ecoul} = \frac{D_m}{\rho_{He} S} \quad (1.5)$$

1.2. THERMALISATION

où S est la section interne du thermaliseur soit $S = \pi(r_{int})^2$ avec $r_{int} = 1$ cm d'où $S = 3,14 \times 10^{-4}$ m². On obtient $v_{ecoul}(25K) = 1,5$ m s⁻¹ et $v_{ecoul}(150K) = 22$ m s⁻¹ et donc

$$\tau_{th} = \frac{L_{cel}}{v_{ecoul}} \quad (1.6)$$

avec $L_{cel} = 11,3$ cm, la longueur de la chambre de thermalisation, les temps de traversée sont de $\tau_{Th}(25K) = 77$ ms et $\tau_{Th}(150K) = 5,1$ ms.

Finalement le nombre de collisions correspond à la fréquence de collisions agrégat-atomes multipliée par le temps passé dans le thermaliseur :

$$N_{coll} = \Gamma_{ag-He}\tau_{th} \quad (1.7)$$

Pour un agrégat d'eau de taille $n = 20$ à 25 K on a ainsi 8×10^6 collisions dans le thermaliseur, et à 150 K, $N_{coll} = 1 \times 10^5$. Pour la taille $n = 100$, on a ainsi $N_{coll} = 2 \times 10^7$ à 25 K et 3×10^5 collisions à 150 K.

Il nous faut maintenant vérifier que ce nombre de collisions est suffisant pour assurer une thermalisation efficace des agrégats.

Transfert d'énergie

À chaque collision, il y a un transfert d'énergie entre l'agrégat et l'atome d'hélium. Nous traitons ici, selon différentes approximations, quel est ce transfert d'énergie afin de vérifier que le nombre de collisions que nous venons d'estimer est suffisant pour aboutir à la thermalisation d'un agrégat.

Deux cas de figures peuvent ici être considérés. Le modèle le plus simple est de supposer qu'il y a transfert total de l'énergie lors de la collision agrégat-atomes. Ce cas extrême est certainement erroné mais il nous donne un ordre de grandeur du nombre minimum de collisions nécessaires. Un cas un peu plus élaboré prend en compte un transfert partiel de l'énergie lors de la collision. Ce cas a été traité par d'autres travaux pour le sodium [32, 33] et le paladium [34], il n'a néanmoins pas été étudié pour l'eau.

Dans le premier cas, il est supposé que l'atome se thermalise totalement au contact de l'agrégat. Suivant le raisonnement déjà développé dans la thèse de Fabien Chirot [16], l'équation d'évolution de la température T_{ag} de l'agrégat de taille n en fonction du nombre de collisions subies n_c s'écrit :

$$T_{ag}(n_c) - T_{Th} = (T_{ag}(0) - T_{Th}) \exp\left(-\frac{3n_c}{2(3n-6)}\right) \quad (1.8)$$

Le second cas de figure, également évoqué dans la thèse de Fabien Chirot, est le cas d'une thermalisation partielle pour lequel on introduit un coefficient de transfert d'énergie κ lors de la collision agrégat-atome. Cette idée est introduite par Westergren [32] pour l'étude d'agrégats de paladium et utilisée par Borggreen [34] pour le sodium. L'évolution de la température s'écrit alors :

$$T_{ag}(n_c) - T_{Th} = (T_{ag}(0) - T_{Th}) \exp\left(-\frac{\kappa n_c}{(3n-6)k_B}\right) \quad (1.9)$$

Ce coefficient κ est issu de calculs de dynamique moléculaire, il dépend de la masse atomique, de la masse de l'agrégat ainsi que de la force des interactions. Il est de $4,3$ $\mu\text{eV K}^{-1}$ pour le paladium [32] et de 31 $\mu\text{eV K}^{-1}$ pour le sodium [34]. Il semble que l'on puisse considérer ce coefficient constant pour différentes tailles (bien qu'il n'ait été calculé que pour les tailles 13 et 55).

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Pour les agrégats de sodium, le nombre nécessaire de collisions pour être à la température du bain à 1 K près avait été estimé à 1100 dans le cas du modèle de thermalisation totale et à 4600 dans le cas du modèle de transfert d'énergie partiel. Ces résultats correspondent au nombre de collisions pour un agrégat de sodium de taille 200 Na_{200}^+ ayant une température initiale de 168 K et pour une température du bain d'hélium de 150 K.

Dans le cas des agrégats d'eau, il n'y a pas dans la littérature de calculs équivalents à ceux ayant été fait pour le sodium et le palladium. Nous pouvons essayer de transposer le modèle de transfert d'énergie partielle et avancer quelques suppositions quant au coefficient à appliquer.

On peut dans un premier temps considérer la même constante de transfert κ que pour le sodium, mais une température du bain thermique d'hélium de 25 K, qui correspond à la température de travail pour la plupart de nos mesures. D'après la figure 1.15, le nombre minimum de collisions pour que l'agrégat soit à moins de 1 K de la température du bain thermique est de 2200 pour le modèle de thermalisation totale (équation 1.8) et de 9100 pour le modèle de thermalisation partielle (équation 1.9). Sachant que dans ces conditions le nombre de collisions a été estimé à 8×10^6 , il y a thermalisation.

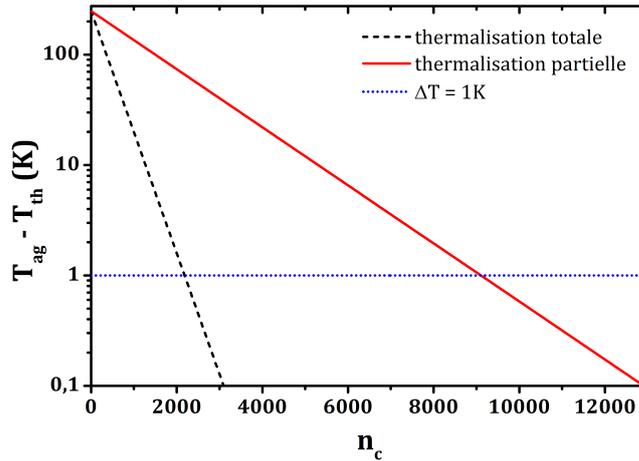


FIGURE 1.15 – Évolution de l'écart en température de l'agrégat par rapport à la température du bain pour un agrégat de taille 200 en contact avec un bain thermique d'hélium de température 25 K, en fonction du nombre n_c de collisions subies. La température initiale prise ici est de 273 K. Pour le modèle de la thermalisation totale, on applique la formule 1.8. Pour le modèle de thermalisation partielle, la formule 1.9, le paramètre κ est ici égal à $31 \mu\text{eV K}^{-1}$, c'est à dire la valeur pour le sodium.

D'après le papier de Westergren [33] l'efficacité de transfert de l'énergie de collision augmente quand le potentiel intermoléculaire pour l'agrégat est moins rigide, c'est à dire présentant des fréquences harmoniques de vibration plus faibles. Le palladium présente un potentiel intermoléculaire plus rigide que le sodium et son coefficient de transfert κ calculé [32] est plus faible. Le transfert est donc d'autant plus efficace que le potentiel intermoléculaire de l'agrégat est moins rigide, donc la fréquence de vibration est faible.

L'eau présente des modes de basse fréquence (voir par exemple [35] pour des agrégats) ce qui semble donc favorable à sa thermalisation. Nous pouvons néanmoins envisager un cas extrême pour déterminer un coefficient de transfert minimal nécessaire. Si nous considérons un agrégat d'eau constitué de 20 molécules, et une température de thermaliseur $T_{th} = 25 \text{ K}$, le nombre total de collisions est, comme calculé dans la section précédente de 8×10^6 . Le

1.2. THERMALISATION

coefficient de transfert nécessaire pour passer d'une température initiale de 273 K à 25,5 K (soit à 0,5 K de la consigne) est de $4 \text{ neV} \cdot \text{K}^{-1}$. Ce coefficient est très faible, il paraît probable que le coefficient de transfert dans le cas de l'eau soit bien plus élevé et qu'il y a sans doute thermalisation à mieux que 1 K.

Conclusion sur la thermalisation

Finalement au vu des calculs et approximations qui viennent d'être faits, la thermalisation des agrégats à mieux que 1 K semble avoir lieu, et ce même en étant pessimiste sur l'efficacité de transfert.

Une expérience similaire, l'expérience de Schmidt [13] réalise également une étape de thermalisation sur des agrégats d'eau protonés. Dans leurs conditions, le nombre de collisions, estimé à 4080 pour un agrégat de taille 60, est moindre que pour notre expérience. La thermalisation est bien vérifiée par la mesure du début de la fragmentation des agrégats métastables sous différentes conditions de température et de pression de leur thermaliseur.

Dans le cas de nos résultats expérimentaux, notamment les mesures de capacités calorifiques, les comportements attendus avec la variation de température du thermaliseur ont effectivement été observés. Ces résultats valident notre étape de thermalisation.

1.2.2 Caractéristiques du jet d'agrégats

En sortie de thermaliseur, il est nécessaire de déterminer la nature du jet, afin de s'assurer que la température des agrégats ne va pas être modifiée. Par exemple une détente supersonique refroidirait les agrégats lors de l'expansion en sortie de l'orifice. Un jet qui conserve la température serait plutôt un jet effusif, qui présente un régime de flux moléculaire et pour lequel il n'y a par conséquent pas de collisions pouvant modifier la température.

Le système traité ici étant assez complexe à décrire, considérons simplement le jet d'Hélium.

Un jet sera totalement effusif si son libre-parcours moyen λ_0 est grand devant le diamètre D de l'orifice de sortie : $\lambda_0 \gg D$. Le nombre de Knudsen K_n est défini comme le rapport du libre parcours moyen et du diamètre de l'orifice.

$$K_n = \frac{\lambda_0}{D} \quad (1.10)$$

Par conséquent un jet est effusif si $K_n \gg 1$. Le libre parcours moyen λ_0 s'exprime en fonction de la densité ρ d'hélium, donc de la pression P_{th} et de la température T_{th} du thermaliseur, et de la section efficace de collision He-He, estimée ici par un modèle de sphères dures ($\sigma_{He-He} = \pi(2 \times r_{He})^2$ et $r_{He} = 0,31 \text{ \AA}$).

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sigma_{He-He}\rho} = \frac{k_B T_{th}}{\sigma_{He-He} P_{th}} \quad (1.11)$$

L'application numérique donne pour un orifice de sortie de diamètre $D = 7 \text{ mm}$, une température $T_{th} = 25 \text{ K}$ et une pression $P_{th} = 100 \text{ Pa}$, un nombre de Knudsen K_n de 0,04. Dans le cas où la température est de 150 K et la pression de 40 Pa, $K_n = 0,6$.

Notre jet ne peut par conséquent pas être qualifié d'effusif.

Dans le cas d'un régime supersonique, le flux est de type hydrodynamique. Pour considérer que le jet est supersonique, il faut au contraire être dans une situation où $D \gg \lambda_0$

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

et donc un nombre de Knudsen $K_n \ll 1$. Il y a alors de nombreuses collisions au niveau de l'orifice et en aval de celui-ci lors de l'expansion d'une haute pression vers une faible pression. Nous obtenons un nombre de Knudsen inférieur à 1 mais pas de manière significative.

Au vu du nombre de Knudsen, il est difficile ici de déterminer la nature du jet. Il est probablement dans un régime intermédiaire, et l'étude en est encore rendue plus complexe par le fait qu'il s'agit d'un jetensemencé par les agrégats.

Là encore c'est au vu des résultats expérimentaux et des comportements en température observés que l'on déduit que la température n'est pas drastiquement modifiée par la nature du jet. De plus les caractéristiques de vitesse mesurées pour des agrégats de sodium lors de la thèse de Fabien Chirot [16] semblent correspondre à un profil de jet d'agrégat de type effusif, la dispersion des vitesses initiales correspondant à une distribution thermique.

1.2.3 Passage vers la zone de vide secondaire

Dans toute la zone de l'expérience qui vient d'être décrite, concernant la production d'agrégats et leur thermalisation, les pressions sont assez élevées (de l'ordre de 2×10^{-3} mbar). Pour réaliser la manipulation électrostatique et les mesures de collisions, il est nécessaire d'être dans une zone de pression plus basse. Ceci afin que les agrégats ne subissent pas de collision avec un gaz résiduel, pouvant modifier leur trajectoire ou leur température.

Les agrégats sortent du thermaliseur et sont focalisés par une lentille électrostatique vers l'entrée de la partie de vide secondaire. L'entrée s'effectue à travers un écorceur (skimmer, *Beam Dynamics Inc.*), de diamètre d'entrée 1 mm. Ces éléments ont été mis en évidence sur la figure 1.14. La lentille est une simple plaque trouée, à un potentiel typique de 4 V. Elle est placée à environ 13 mm de la sortie du thermaliseur et à peu près à la même distance de l'entrée de l'écorceur. Le diamètre interne de cette lentille est de 12 mm. Dans la partie de l'expérience qui suit, la pression est typiquement entre 1×10^{-6} mbar et 1×10^{-7} mbar, le pompage est réalisé avec trois pompes turbo-moléculaires (environ 1000 l/s).

On estime le nombre d'agrégats entrant dans la partie de vide secondaire à 1×10^7 agrégats.s⁻¹. Cette quantité peut varier au cours de la journée et selon les conditions de notre source.

1.3 Spectrométrie de masse

Je décris ici le dispositif permettant l'observation des spectres de masses afin d'identifier les ions présents. Les spectres des distributions en taille, présentés dans la section 1.1.3 sur la production des agrégats, ont été obtenus en utilisant un simple spectromètre de masse en temps de vol couplé à un réflectron et un détecteur. Le trajet des ions est montré en figure 1.16. Les étapes de sélection en masse, focalisation et ralentissement en énergie ainsi que les collisions ne sont ici pas en fonctionnement.

1.3.1 Dispositif de TOF-MS avec Réflectron

L'observation des ions se fait ici par spectrométrie de masse par temps de vol. Le spectromètre de masse est constitué d'un dispositif de Wiley et McLaren [36] couplé à un réflectron [37].

Wiley et McLaren ont développé leur dispositif en 1955 [36]. Ce dispositif est constitué de deux zones de champs comme montré en figure 1.17, puis d'une zone de vol libre pour

1.3. SPECTROMÉTRIE DE MASSE

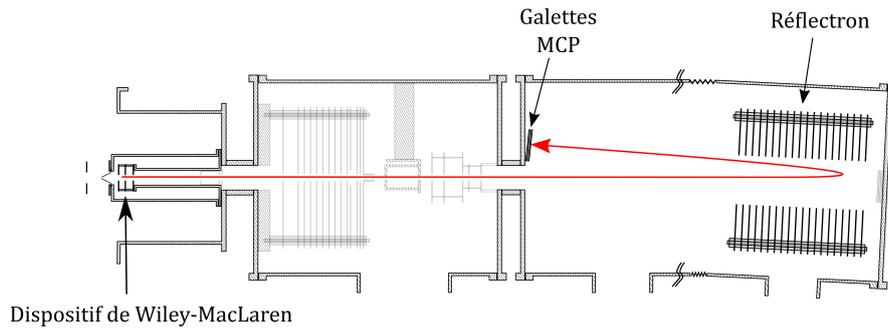


FIGURE 1.16 – Schéma de la configuration de l'expérience utilisée pour obtenir les distributions en masse des agrégats produits par la source. Les parties grisées ne sont pas en fonctionnement.

arriver au détecteur. Les agrégats sont extraits par le champ E_1 . Ils sont ensuite accélérés dans le champ E_2 . Lors du processus d'extraction dans le champ E_1 , des agrégats de même masse ne vont pas acquérir la même énergie selon leur position entre les plaques et cette dispersion amène une limitation dans la résolution en masse. L'idée de ce dispositif est qu'en choisissant les champs appropriés, on peut focaliser les paquets d'ions (focalisation du premier ordre en temps), de rapport masse sur charge m/q donné, au niveau du détecteur.

Dans notre cas, les ions sont ionisés en amont du dispositif de Wiley-McLaren, par conséquent ils sont répartis en position dans l'ensemble de la zone d'extraction, ce qui limite grandement la résolution en masse.

L'ajout d'un réflectron, appelé aussi miroir électrostatique, a été fait par Mamyrin [37] en 1973. Un réflectron à deux champs permet d'effectuer une focalisation du second ordre en énergie, améliorant ainsi la résolution, en compensant l'effet dispersif de la distribution initiale en énergie des ions. Le but est toujours de focaliser en temps au niveau du détecteur. Dans ce dispositif les ions les plus énergétiques pénètrent plus profondément dans le réflectron avant de faire demi-tour et d'être réaccélérés, ils passent donc plus de temps dans le dispositif comparé aux moins énergétiques. Autrement dit, la variation des temps de transit dans les zones de vol libre, induite par la dispersion en énergie, est compensé par la différence de temps de résidence dans le réflectron.

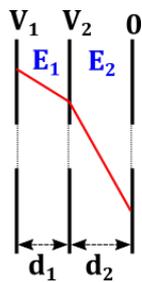


FIGURE 1.17 – Schéma du dispositif de Wiley-McLaren

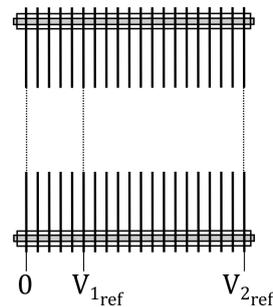


FIGURE 1.18 – Schéma du réflectron

Dispositif expérimental

Les deux zones de champs de notre dispositif de Wiley-McLaren expérimental sont définies par trois électrodes munies de grilles. La distance d_1 entre les deux premières

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

électrodes est de 11 mm et la distance d_2 entre la deuxième et la troisième est de 13,5 mm. Ces électrodes circulaires sont en inox. Leur diamètre est de 50 mm, le trou percé en leur centre pour le passage des agrégats est de 8 mm et leur épaisseur est de 0,5 mm. Les grilles (*Labelcomat 70 lpi*) collées au niveau du trou central assurent l'homogénéité du champ électrique. Dans ce mode de fonctionnement en spectromètre de masse, la tension appliquée à la première électrode est $V_1 = 1400$ V, la tension sur la deuxième est de $V_2 = 1008$ V et la troisième est à la masse.

La zone de vol libre qui suit est d'environ 1,7 m, au cours duquel les agrégats traversent les différents dispositifs (sélection, focalisation, collision) mais sans interaction car ils ne sont pas en fonctionnement.

Le réflectron, représenté en figure 1.18 est un dispositif composé de 20 plaques. Seules la première, la cinquième et la dernière plaque sont munies d'une grille pour ne pas nuire à la transmission du signal d'ions. La tension V_{2ref} est à 1590 V et V_{1ref} est à 975 V. La seconde zone de vol libre entre réflectron et détecteur est d'environ 0,74 m.

Les agrégats atteignent ensuite le détecteur.

1.3.2 Détection des agrégats

La détection des agrégats est réalisée à l'aide de galettes de micro-canaux (microchannel plates : MCP). Le montage utilisé est un montage commercial en flottant (*Hamamatsu*). Il est constitué de deux galettes de micro-canaux en configuration chevron (en série). Une telle disposition nous permet de générer une quantité plus importante d'électrons secondaires, améliorant donc le gain.

La figure 1.19 montre un schéma du montage. La première galette en face-avant est portée à un potentiel de -2500 V dans le cas de l'étude d'agrégats positifs et à $+2500$ V pour les agrégats négatifs. Ce potentiel de face-avant permet d'accélérer les ions vers le détecteur. Le potentiel de l'anode est flottant, il est porté à $+1800$ V du potentiel de face-avant, afin d'attirer les électrons secondaires générés après l'impact des ions. Le signal récolté sur l'anode est amplifié et enregistré avec un analyseur multi-canal.

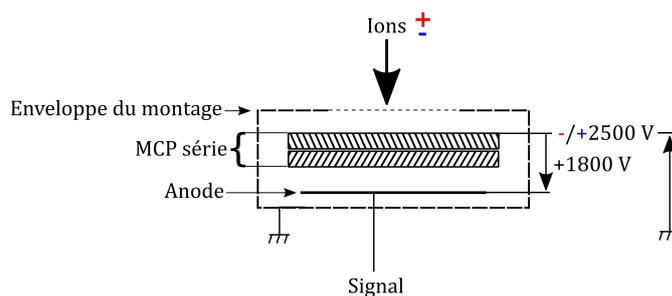


FIGURE 1.19 – Schéma du montage de détection des agrégats avec les galettes de microcanaux (MCP)

L'ensemble de ce dispositif est dans une enveloppe, munie d'une grille en entrée, reliée à la masse et constituant ainsi un blindage. Le trajet des ions entre le dispositif d'accélération et le réflectron passe proche du dispositif de détection comme le montre la figure 1.17, les potentiels du détecteur pourraient dévier la trajectoire des ions. Ce blindage évite cet effet. En revanche la présence de la grille d'entrée engendre aussi des électrons parasites quand les ions frappent cette grille, ces électrons viennent ensuite polluer le signal dans le cas de l'étude des agrégats négatifs.

1.4. SÉLECTION, FOCALISATION, RALENTISSEMENT

1.4 Sélection, focalisation, ralentissement

Nous avons vu dans les sections précédentes comment sont produits les agrégats chargés, et comment est fixée leur température initiale dans le thermaliseur. Leurs distributions en masse peuvent être observées avec le dispositif d'observation décrit dans la section précédente. Nous souhaitons sélectionner en masse ces agrégats et les ralentir à une énergie fixée pour réaliser des collisions contrôlées avec une vapeur.

Nous nous intéressons donc ici aux parties originales de l'expérience que sont la sélection en masse, la focalisation en énergie et le ralentissement.

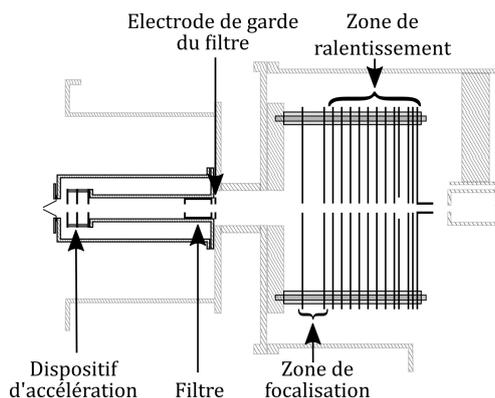


FIGURE 1.20 – Schéma des dispositifs permettant de sélectionner en masse, focaliser en énergie et ralentir les agrégats.

1.4.1 Focalisation et pré-sélection

Pour réaliser ces étapes nous utilisons le même dispositif de Wiley-McLaren que décrit dans la section 1.3 (que nous dénommons WML1) et la relation particulière qui existe entre la position initiale des agrégats au moment de l'extraction et l'énergie cinétique alors acquise. À des positions et des temps particuliers que nous déterminons, nous pouvons réaliser la focalisation en énergie des agrégats et une sélection partielle en masse.

Dispositif de Wiley-McLaren : évolution des agrégats en fonction de leur énergie

Considérons un ion de masse m , de charge q , d'énergie initiale U_{init} et de position longitudinale initiale x_{init} (définie par rapport à la première plaque) entre les deux premières plaques du dispositif d'accélération de Wiley-McLaren. À $t = 0$ s on applique sur les plaques du WML1 une tension V_1 et une tension V_2 respectivement à la première plaque et la seconde, la troisième étant à la masse. L'énergie cinétique de l'ion en sortie du dispositif est alors :

$$U = q [E_1 (d_1 - x_{init}) + E_2 d_2] + U_{init} \quad (1.12)$$

avec $E_1 = (V_1 - V_2)/d_1$: champ entre les deux premières plaques ;

$E_2 = V_2/d_2$: champ entre la seconde et la troisième plaque ;

d_1 et d_2 : distances entre les électrodes.

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Le temps de vol d'un ion pour arriver à la position d après son accélération s'exprime en fonction de l'énergie U et des champs :

$$T(d, U) = \frac{\sqrt{2m}}{q} \left[\frac{\sqrt{U}}{E_2} - \frac{\sqrt{U_{init}}}{E_1} + \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right) \sqrt{U - qE_2d_2} + \frac{q}{2\sqrt{U}}d \right] \quad (1.13)$$

La distance qu'un ion parcourt en vol libre après être sorti du dispositif d'accélération s'exprime pour un temps t , en fonction de l'énergie U et des champs :

$$D(t, U) = \sqrt{\frac{2U}{m}}t - \frac{2}{q} \left[\frac{U}{E_2} + \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right) \sqrt{U(U - qE_2d_2)} - \frac{\sqrt{UU_{init}}}{E_1} \right] \quad (1.14)$$

Cette équation 1.14 nous montre la distance parcourue par un agrégat sur un temps donné. On peut voir que pour une masse et une charge données, cette distance ne va pas être la même selon l'énergie acquise lors de l'accélération, énergie qui ne dépend que de la position entre les deux plaques au moment de l'accélération d'après la formule 1.12.

Par un développement de Taylor de D autour de l'énergie cinétique U_0 acquise par un ion initialement au milieu des deux premières électrodes à la position $d_0 = d_1/2$, on obtient :

$$D(t, U) = D(t, U_0) + \alpha(t)(U - U_0) + \beta(t)(U - U_0)^2 + O(U - U_0)^3 \quad (1.15)$$

$$\text{avec } \alpha(t) = \left. \frac{\partial D}{\partial U} \right|_{U=U_0} \text{ et } \beta(t) = \left. \frac{\partial^2 D}{\partial U^2} \right|_{U=U_0}$$

La figure 1.21 montre l'évolution de la position d'agrégats de même masse et charge, ayant acquis différentes énergies dans le dispositif d'accélération. On y voit comment la position évolue en fonction du temps. Les pointillés signalent la position de différentes plaques présentes dans l'expérience.

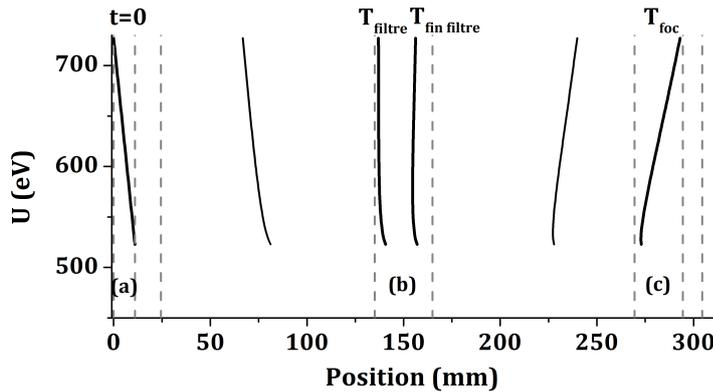


FIGURE 1.21 – Évolution de la relation énergie cinétique-position pour un paquet d'agrégats.

On peut voir qu'au cours de leur évolution, les agrégats de différentes énergies acquises dans le dispositif d'accélération (a) présentent deux étapes intéressantes : une focalisation temporelle (b), c'est à dire qu'à un temps donné tous les agrégats sont à la même position, et une relation linéaire entre la position et l'énergie (c). Nous pouvons exploiter ces deux étapes afin de réaliser la sélection en masse. C'est lors de la deuxième étape qu'il est possible de compenser la différence d'énergie cinétique entre les ions en appliquant le champ adéquat, et ainsi focaliser les ions en énergie.

1.4. SÉLECTION, FOCALISATION, RALENTISSEMENT

Dispositif de focalisation en énergie

Ce dispositif de focalisation permet de réaliser simultanément une sélection en masse et la focalisation en énergie des agrégats. En effet nous venons de voir que selon la position initiale des agrégats dans le dispositif d'accélération, ceux-ci acquièrent une énergie cinétique différente que nous cherchons ici à focaliser. Ce dispositif de focalisation est constitué de deux plaques entre lesquelles va être appliqué un champ E_{foc} au temps t_{foc} où la masse m qui nous intéresse est dans le dispositif. Le détail des calculs pour déterminer la distance de ces plaques par rapport au dispositif d'accélération, ainsi que la valeur du champ à appliquer sont décrits en détail dans la thèse de Fabien Chirot [16] ainsi que dans la publication concernant le développement de l'expérience [17]. Néanmoins je rappelle ici quelques résultats.

Pour la focalisation en énergie, on se place au niveau où la position d'un ion est linéairement liée à son énergie cinétique. Cette condition est remplie lorsque la dérivée seconde de la distance par rapport à l'énergie s'annule.

$$\beta(t) = \frac{\partial^2 D}{\partial U^2} = \frac{1}{2} \frac{t}{\sqrt{2m}U_0^{3/2}} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E_2} - \frac{1}{E_1} \right) \frac{qE_2^2 d_2^2}{[U_0(U_0 - qE_2 d_2)]^{3/2}} = 0$$

Cette condition s'applique à un temps particulier t_{foc} qui dépend de la masse de l'agrégat. Il est donné par l'équation 1.16 suivante :

$$t_{foc} = \sqrt{\frac{2m}{qE_1 d_0} \frac{d_2^2 E_2}{E_1} \left(\frac{E_2}{E_1} - 1 \right)} \quad (1.16)$$

On applique à ce temps particulier un champ E_{foc} constant, $E_{foc} = -1/(q \alpha(t_{foc}))$. Le potentiel varie linéairement avec la position, mais en sens inverse. Ainsi il est possible de compenser la dispersion énergétique des agrégats. Les agrégats les plus énergétiques, un peu plus avancés dans le dispositif, subissent une accélération moindre que les plus lents, qui eux vont subir une plus forte accélération.

Les expressions de E_{foc} et de D_{foc} ne dépendent pas de la masse de l'agrégat mais seulement des valeurs des champs d'accélération E_1 et E_2 du dispositif de WML1.

La position des électrodes du dispositif de focalisation a été fixée à $D_{foc} = 257,5$ mm et l'écart entre les deux plaques est de $\delta_{foc} = 25$ mm. Les tensions appliquées V_1 et V_2 sur le dispositif d'accélération, ainsi que V_{foc} de la première plaque du dispositif de focalisation ont été optimisées expérimentalement. La procédure a été décrite dans le chapitre 2 de la thèse de Fabien Chirot [16]. L'optimisation a été effectuée en mesurant la distribution d'énergie cinétique des agrégats.

Les valeurs expérimentales utilisées sont les suivantes :

- tensions d'accélération : $V_1 = 723$ V et $V_2 = 519$ V ;
- tension de focalisation : $V_{foc} = 222$ V.

Après focalisation, l'énergie moyenne des agrégats est autour de 730 eV. Le schéma 1.22 montre ces distances et où sont appliquées les tensions.

Comme déjà stipulé, les expressions de E_{foc} et de D_{foc} ne dépendent pas de la masse de l'agrégat. Seule l'expression du temps de focalisation dépend de la masse m choisie. En modifiant ce temps d'application, la focalisation en énergie est effectuée pour une seule taille donnée. Une première étape de sélection en masse est donc réalisée.

Pour réaliser complètement la sélection en masse, deux étapes vont contribuer, une étape en amont permet de supprimer les masses supérieures à la masse qui nous intéresse. C'est le dispositif du filtre de masse dont nous décrivons le fonctionnement dans la section

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

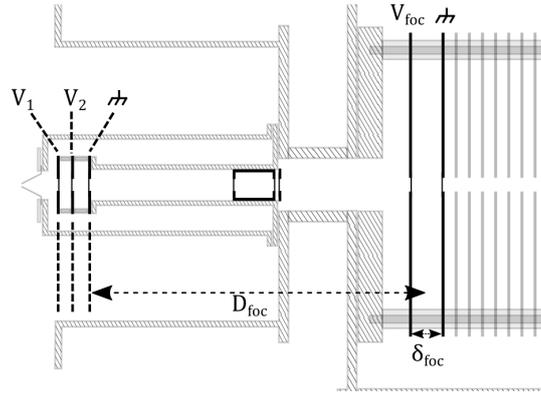


FIGURE 1.22 – Schéma du dispositif permettant la focalisation en énergie.

qui suit. Ensuite, lors de l'étape de ralentissement, seule cette masse va être correctement ralentie car possédant la bonne énergie cinétique moyenne.

Le filtre de masse

Ce dispositif permet d'améliorer la sélection en masse qui se fait déjà à la fois au niveau de la focalisation en masse mais aussi du ralentissement. Cette étape de filtrage est réalisée en amont de la focalisation et permet de filtrer les masses supérieures à celle qui nous intéresse.

Le filtre est un cylindre en inox de longueur 30 mm et de diamètre extérieur 20 mm. Des grilles sont apposées à chaque extrémité, de diamètre 12 mm. Pour que le champ soit bien défini au niveau de la sortie du filtre, il y a une électrode garde. Elle est aussi munie d'une grille. Le dispositif a été représenté sur la figure 1.20.

Le filtre est placé de sorte qu'il y ait focalisation temporelle à sa position, ce qui signifie que spatialement la dispersion est minimale. Cette focalisation temporelle correspond à une dérivée de la distance parcourue par rapport à l'énergie de l'ion après accélération nulle, soit :

$$\alpha(t) = \frac{\partial D}{\partial U} \Big|_{U=U_0} = \frac{t}{\sqrt{2mU}} - \frac{2}{qE_2} - \frac{1}{q} \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right) \frac{2U - qE_2d_2}{\sqrt{U(U - qE_2d_2)}} = 0$$

Ce qui nous donne la distance D_{temp} à laquelle a lieu cette focalisation temporelle :

$$D_{temp} = 2d_0 \left(\frac{E_1d_0 + E_2d_2}{E_1d_0} \right)^{3/2} \left[1 - \frac{E_1}{E_2} \left(1 - \left(\frac{E_1d_0}{E_1d_0 + E_2d_2} \right)^{1/2} \right) \right] \quad (1.17)$$

avec $d_0 = d_1/2$ la position entre les deux premières plaques du dispositif de Wiley-McLaren.

Dans les conditions définies pour la focalisation en énergie ($V1 = 723V$ et $V2 = 519V$) cette distance est de 118 mm après sortie du WML1. On remarque que cette distance ne dépend pas de la taille de l'agrégat.

On s'intéresse maintenant au temps où a lieu cette focalisation temporelle et qui a l'expression suivante :

$$T_{temp} = \sqrt{2mU} \left[\frac{2}{qE_2} + \left(\frac{1}{E_2} - \frac{1}{E_1} \right) \frac{2U - qE_2d_2}{\sqrt{U(U - qE_2d_2)}} \right] \quad (1.18)$$

Ce temps dépend de la masse de l'agrégat. Ainsi en variant le temps d'application des tensions sur le filtre on peut effectuer une sélection de la taille de l'agrégat.

1.4. SÉLECTION, FOCALISATION, RALENTISSEMENT

La tension au niveau de ce filtre est appliquée quand le paquet d'agrégat de taille n qui nous intéresse est déjà dans le filtre. La figure 1.23 illustre le principe de fonctionnement. Le champ dans le filtre étant nul, il n'y a pas de modification de l'énergie cinétique du paquet d'ions. La taille qui lui est directement supérieure ($n + 1$) n'est pas encore entrée dans le cylindre du filtre et est donc repoussé par la barrière de potentiel. La tension est ensuite rabaisée avant la sortie du dispositif du paquet qui nous intéresse, toujours pour ne sentir aucun effet du champ.

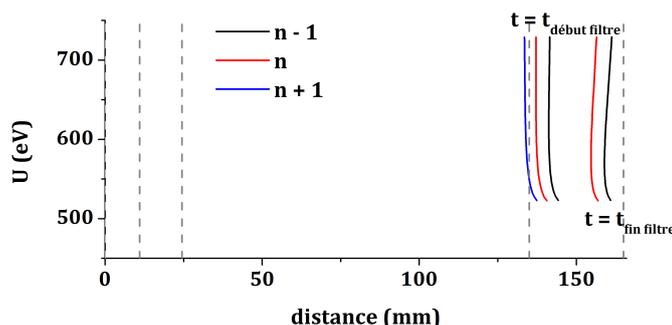


FIGURE 1.23 – Représentation de l'évolution de la position du paquet d'ions pour trois tailles différentes lorsque la tension du filtre est appliquée à t_{filtre} puis quand elle est coupée $t_{\text{fin filtre}}$. Quand la tension est mise en place on voit que la majeure partie du paquet de taille $n + 1$ n'est pas encore dans le filtre et va par conséquent être repoussé, alors que les tailles n et $n - 1$ restent dans un champ nul. La tension est coupée à $t_{\text{fin filtre}}$ avant que la taille qui nous intéresse ne sorte. La taille qui nous intéresse ne subit aucun effet des champs puisqu'elle voit toujours un champ nul.

Une tension peut être ré-appliquée au filtre, après le passage de la taille d'intérêt, créant une barrière de potentiel empêchant les agrégats de tailles supérieures de passer. Les impulsions appliquées au filtre peuvent être vues dans la figure 1.30 sur la chronologie de l'expérience. Pour essayer de supprimer les plus petites tailles, une haute tension est appliquée sur l'électrode de garde jusqu'au temps où le filtre est déclenché, de sorte que ces tailles soient repoussées par la barrière de potentiel ainsi créée.

La distance entre la sortie du filtre et l'électrode de garde est d'environ 2 mm. Le filtre est à 110,5 mm de la sortie du dispositif de WML, donc la position de focalisation temporelle (118 mm) a bien lieu à l'intérieur de celui-ci.

La tension V_{filtre} appliquée doit être suffisante pour faire barrière de potentiel aux ions de plus forte énergie, sachant que ceux-ci sont autour de 725 eV. En général cette tension est donc entre 800 V et 2500 V. Pour le réglage du délai, il faut être autour de la valeur de focalisation temporelle, ce temps est ajusté en observant le spectre de masse pour faire disparaître la masse $n + 1$.

La figure 1.24 montre l'influence du filtre sur le spectre de masse d'un agrégat. Les étapes de focalisation en énergie et de ralentissement ont déjà été réglées. Dans le spectre de masse du haut le filtre n'est pas appliqué. Nous avons bien le pic de la taille qui nous intéresse mais aussi une quantité non négligeable de pics pour des tailles supérieures à celle, n , sélectionnée. Sur le spectre de masse qui suit, la première étape de filtrage, dite filtre 1, permet de supprimer les tailles directement supérieures à la taille qui nous intéresse, mais il subsiste encore un paquet de tailles encore plus grandes présentes dans le spectre de masse. En appliquant une deuxième étape de filtrage, dite filtre 2, nous parvenons finalement à éliminer convenablement toutes les tailles supérieures à n tel que montré sur le dernier spectre.

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

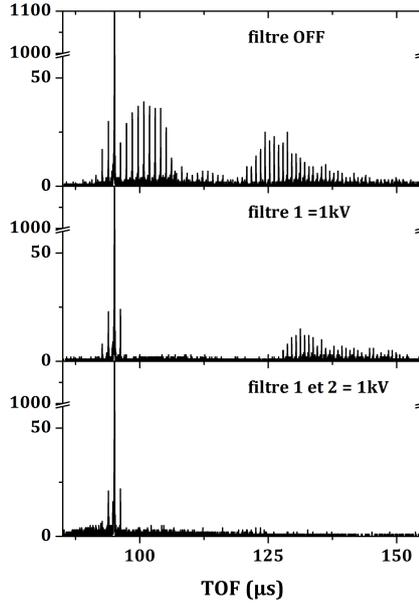


FIGURE 1.24 – Évolution du spectre de masse pour un agrégat focalisé en énergie et partiellement sélectionné en masse quand on ajoute les deux étapes de filtrage afin de supprimer les tailles supérieures à la taille n qui nous intéresse. Voir texte pour les détails.

1.4.2 Ralentissement

Ainsi le filtre permet d'éliminer les tailles supérieures à celle que nous souhaitons étudier, et le dispositif de focalisation nous permet ensuite de ne focaliser en énergie que cette masse. Finalement le ralentisseur va nous permettre de diminuer l'énergie cinétique, et ce uniquement pour la taille ayant la bonne énergie cinétique moyenne, parfaissant la sélection en masse.

Ce dispositif présenté en figure 1.25 est composé de douze électrodes, de 120 mm de diamètre externe. La tension qui leur est appliquée augmente graduellement. La première électrode (0) est à la masse et l'électrode (8) à la tension V_{frein} . Les trois dernières électrodes (10,11,12) sont à la tension V_{frein} afin d'avoir une zone de champ nul. Un cylindre long de 20 mm, soudé à la dernière électrode (12) permet d'allonger cette zone de champ nul, car c'est au cours de celle-ci que l'on va couper les potentiels avant la sortie vers la cellule de collision qui est à la masse. Les fluctuations de tension lors de l'abaissement des tensions sont alors sans effet. Sur les plaques de ce dispositif de ralentissement, il n'y a pas de grille pour ne pas nuire à la transmission.

Le potentiel en fonction de la position de l'électrode i dans le dispositif de ralentissement a l'expression suivante :

$$V(i) = V_{frein} \left(1 - \exp\left(-\frac{i}{3}\right) \right) / \Gamma \quad (1.19)$$

avec $\Gamma = (1 - e^{-8/3})$.

Cette forme de potentiel a été choisie car elle permet de minimiser la divergence spatiale ainsi que cela a été montré dans la thèse de Fabien Chirot [16]. Les tensions sur les différentes électrodes sont obtenues par un jeu de résistances approprié entre les différentes plaques.

1.4. SÉLECTION, FOCALISATION, RALENTISSEMENT

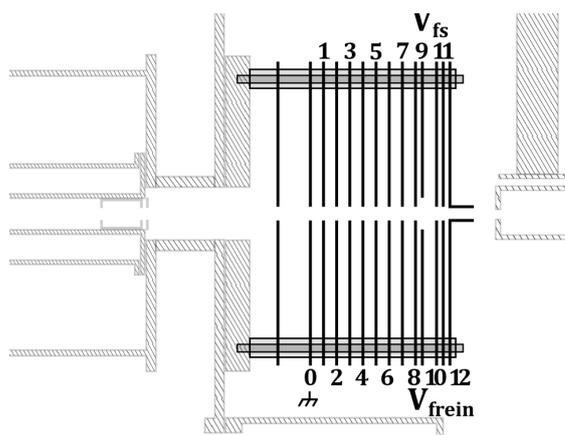


FIGURE 1.25 – Schéma du dispositif permettant de ralentir les agrégats.

Le potentiel V_{frein} à appliquer au niveau du dispositif correspond à l'énergie moyenne des agrégats focalisés moins l'énergie cinétique à laquelle on veut les ralentir E_{lab} , divisé par la charge de l'agrégat. Nous manipulons toujours des agrégats monochargés et on peut estimer le potentiel V_{frein} à partir des potentiels des dispositifs précédents :

$$V_{frein} \approx \frac{V_{foc} + V_1 + V_2}{2} - E_{lab} \quad (1.20)$$

La tension délivrée en amont par l'alimentation pour effectivement avoir V_{frein} sur le dispositif est $V_{delivree} = V_{frein} \times 0,978 \times \Gamma$, afin de prendre en compte le montage permettant d'avoir le potentiel adéquat (ponts de résistance). Pour avoir une énergie de $E_{lab} = 33$ eV la tension $V_{delivree}$ est de 767 V par exemple, soit $V_{frein} = 698$ V.

Focalisation spatiale

Lors du ralentissement, la vitesse transverse des agrégats ne peut plus être négligée et entraîne une divergence spatiale du paquet d'agrégats. Une lentille électrostatique a été incluse entre les deux dernières électrodes, pour compenser cette divergence. Elle est mise au potentiel V_{fs} et fonctionne sur le même principe qu'une lentille de Einzel.

Sortie du dispositif

Comme la suite du dispositif (c'est à dire la cellule de collision) est à la masse, la tension V_{frein} doit être abaissée quand les agrégats sont encore dans le dispositif, afin de ne pas être ré-accélérés. Les tensions V_{frein} et V_{fs} sont soudainement amenées à 0 quand les agrégats de la masse qui nous intéresse sont dans la zone de champ nul, c'est à dire dans le cylindre prolongeant la dernière plaque.

Il a été montré [16], expérimentalement et par simulation numérique que les ions sont ralentis comme attendu par le dispositif. La largeur de la distribution finale en énergie est de ± 2 eV.

Suite à leur ralentissement, les agrégats entrent dans une zone libre. Ils ont été thermalisés, sélectionnés en masse et ont une énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire donnée, avec une dispersion en énergie estimée à ± 2 eV.

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

1.5 Collision avec une vapeur

Vient enfin l'étape de collision entre nos agrégats, de taille fixée n , de température T_{th} et d'énergie cinétique définie E_{lab} , et les molécules d'une vapeur dont la pression est contrôlée. Cette étape a lieu dans une cellule de 50 mm de long, de 30 mm de diamètre interne et de diamètres d'entrée et de sortie de 5 mm. Elle est montrée en figures 1.26 et 1.28. La position de cette cellule peut être ajustée pour optimiser la transmission des agrégats à l'aide de deux moteurs contrôlant le déplacement vertical et le déplacement horizontal latéral. La vapeur d'eau est produite dans une fiole contenant de l'eau liquide, à température

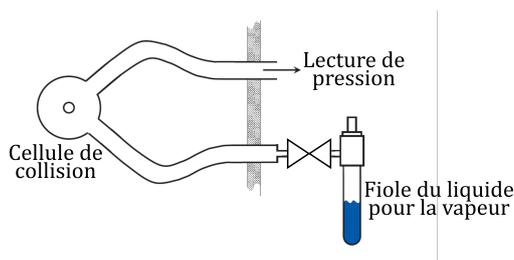


FIGURE 1.26 – Illustration de la cellule de collision vue de face avec le dispositif fiole et tube qui amène la vapeur dans la cellule et le second tube permettant la lecture de la pression.

ambiante montrée en figure 1.26. La pression de la vapeur, donc la densité dans la cellule, est contrôlée via l'ouverture d'une vanne pilotée. Un tube souple de diamètre 10 mm amène la vapeur dans la cellule, un autre tube similaire permet la mesure de pression dans la cellule.

La mesure de cette pression est importante pour les données expérimentales que nous étudions et elle est donc décrite un peu plus en détail dans la section 1.5.1 qui suit.

1.5.1 Mesure de la pression

Un paramètre critique à l'obtention des résultats de sections efficaces absolue est la connaissance la plus exacte possible des variations de pression dans cette cellule de collision. Nous utilisons en complémentarité deux types de jauges : une jauge capacitive (Leybold Ceravac CTR 91) et une jauge à ionisation à cathode chaude de type Bayard-Alpert (Lesker 909AR).

La jauge capacitive permet une lecture de pression relative, mais pas une mesure de pression absolue, il faut ajuster le zéro. Elle présente l'intérêt d'effectuer des mesures indépendantes du type de gaz. Néanmoins ce type de jauge est très sensible aux vibrations qui sont fortement présentes dans notre expérience car générées par le cryostat, et donne donc un signal très bruité, comme montré sur la figure 1.27. La jauge ionique effectue une mesure de la pression absolue, mais cette valeur est dépendante du type de gaz et nécessite donc l'application d'un facteur de correction. Mais elle présente l'avantage de renvoyer des mesures de pressions stables vis à vis des vibrations. L'idée est donc de calibrer la jauge ionique à l'aide de la jauge capacitive, en présence de gaz et de préférence quand le cryostat n'est pas en fonctionnement. Pour cela on effectue une mesure de montée en pression progressive avec la vanne en enregistrant nos deux signaux de mesures de pression. On peut ainsi en déduire un coefficient d'ajustement de la pression lue par la jauge ionique autour de 0,8, sachant que la valeur donnée par la notice pour une vapeur d'eau est de $1/1,12 = 0,89$. Il faut diviser la valeur de pression lue par ce facteur. Quand on travaille

1.5. COLLISION AVEC UNE VAPEUR

avec d'autres types de vapeur (notamment les alcools ici), le coefficient d'ajustement est différent avec plutôt 0,96 pour le méthanol, et 1,3 pour l'éthanol.

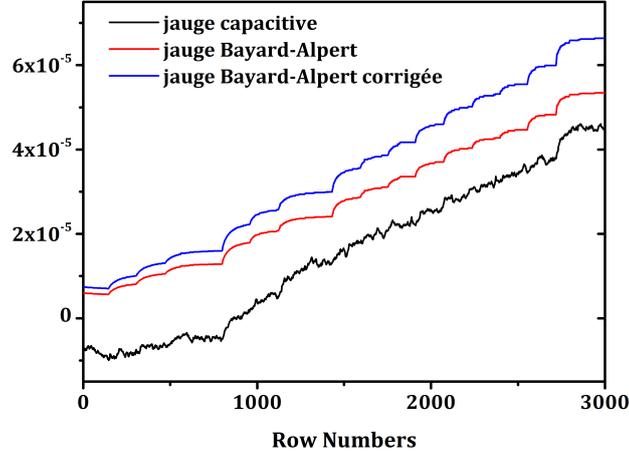


FIGURE 1.27 – Mesures de pressions avec les jauges capacitive et de type Bayard-Alpert lors d'une rampe en pression de vapeur d'eau dans la cellule de collision lorsque le cryostat est en fonctionnement. On voit que la mesure sur la jaugue capacitive est assez bruitée du fait des vibrations du cryostat. Ce graphe montre la valeur de pression après correction de la jaugue de type Bayard-Alpert pour un facteur de correction de 0,8.

Par cette méthode on réalise ainsi une mesure assez précise de la variation de pression dans la cellule de collision, qui est notamment utilisée pour déduire les sections efficaces d'attachement dans le chapitre 2. Son incertitude est estimée autour de 7%, en prenant en compte les incertitudes données par le constructeur pour les deux jauges, ainsi que la dispersion des valeurs de la jaugue capacitive.

1.5.2 Longueur effective de la cellule

La longueur effective d'interaction molécule-agrégat L_{cel} , qui correspond à la longueur d'interaction molécule-agrégat doit être évaluée. C'est un paramètre qui intervient dans les différentes mesures que nous effectuons. Cette longueur n'est pas nécessairement celle de la cellule de collision car la densité de molécules de la vapeur à l'intérieur de la cellule de collision peut s'échapper vers l'extérieur de celle-ci par les orifices d'entrée et de sortie de diamètre 5 mm, augmentant la longueur effective d'interaction. De même que si au contraire cette densité diminue beaucoup à l'intérieur proche de l'orifice la longueur d'interaction serait réduite.

D'après les calculs concernant la distribution de densité dans une cellule cylindrique [38], les dimensions géométriques de notre cellule semblent assurer qu'il n'y a pas besoin d'appliquer de facteur de correction pour prendre en compte la distribution de densité autour des orifices. Une des conditions de validité de ces calculs est que la pression doit être suffisamment basse pour que le libre-parcours moyen d'une molécule de vapeur soit supérieur aux dimensions de la cellule. Pour le cas d'une vapeur d'eau il faut donc une pression inférieure à 2×10^{-3} mbar, ce qui est toujours le cas de nos mesures expérimentales.

Toute fuite de densité est négligeable : le déficit éventuel de densité à l'intérieur de la cellule est compensé par la distribution de densité à l'extérieur. Nous pouvons donc considérer la longueur effective d'interaction comme la longueur géométrique de la cellule soit : $L_{cel} = 5$ cm.

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

1.6 Observation des produits de collision

Après l'étape de collision des agrégats avec les molécules de la vapeur, il faut détecter les différents produits de collision. Le dispositif d'observation des produits de collision est, comme décrit dans la section 1.3 sur la spectrométrie de masse, un dispositif de Wiley et McLaren, que nous dénommons WML2, couplé au même réflectron. Seuls les produits situés entre les deux premières plaques du WML2 au moment de l'établissement des tensions sur ce dispositif sont efficacement détectés.

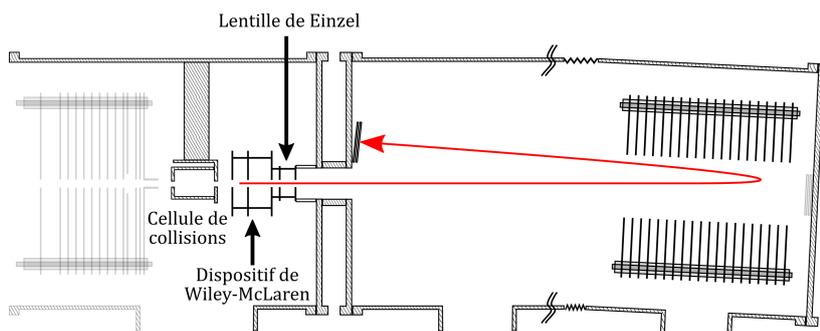


FIGURE 1.28 – Schéma de montage du dispositif d'observation des produits de collision, constitué d'un spectromètre de masse à temps de vol de type Wiley-McLaren (WML2) couplé à un réflectron. Une lentille de Einzel permet une focalisation du faisceau d'ions.

Les deux électrodes de ce second dispositif de Wiley-McLaren sont plus espacées que pour le premier car les agrégats sont plus dispersés du fait de leur vol libre à travers la cellule de collision. Une lentille de type Einzel, placée en sortie du WML2, nous permet de focaliser le faisceau d'ion. De la même façon que décrite dans la section 1.3, les ions passent par le réflectron avant d'être détectés sur les galettes microcanaux.

La distance entre la première et la seconde électrode du dispositif de Wiley-McLaren est de 20 mm, elles sont portées à des tensions de 3500 et 2500 V respectivement. La distance entre l'électrode 2 et celle à la masse est de 30 mm. À la suite vient la lentille de Einzel, composée d'une plaque à une distance de 10 mm portée au potentiel V_{lens} , appliqué en continu et de tension typique de 1050 V, et une dernière plaque à la masse à 20 mm. Les tensions dans le réflectron sont de 2144 et 3908 V.

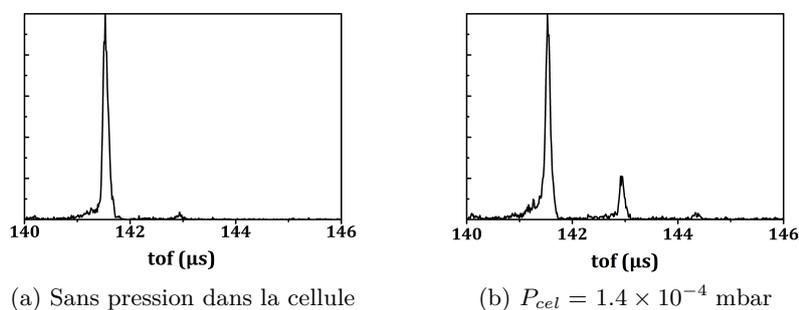


FIGURE 1.29 – Spectre de masse pour un agrégat de méthanol $(\text{CH}_3\text{OH})_{50}\text{H}^+$ ralenti à une énergie dans le référentiel du laboratoire de 22 eV, quand il n'y a pas de pression dans la cellule de collision (a) et quand la pression est suffisante pour observer des processus d'attachement (b).

La figure 1.29 montre un exemple de spectres de masse qui peuvent être observés après un processus de collision. Le premier graphe montre le pic correspondant à un agrégat de

1.7. INTERFACE ET DÉLAIS

méthanol sélectionné en masse de taille 50, ralenti à une énergie de 22 eV dans le référentiel du laboratoire quand il n'y a pas de pression dans la cellule de collision. Sur le second graphe on voit ce même pic ainsi que des pics correspondant à un agrégat ayant subi un attachement d'une molécule de méthanol, voire aussi un pic pour deux attachements, ceci à une pression de $1,4 \times 10^{-4}$ mbar de vapeur de méthanol dans la cellule de collision.

1.7 Interface et délais

Il est important de contrôler les hautes tensions et leur impulsions. En effet c'est en maîtrisant leurs valeurs et leur chronologie que nous sommes en mesure de manipuler les ions, c'est à dire de réaliser la sélection en masse ou encore le contrôle de l'énergie cinétique. Nous disposons d'une interface pour contrôler ces paramètres et aussi pour réaliser les différentes mesures.

1.7.1 Chronologie des délais

La figure 1.30 montre un exemple de la chronologie des différentes impulsions de l'expérience pour l'application des différentes tensions. Ces différents délais sont générés par les cartes synchronisées et contrôlées par Labview, le logiciel d'interface. Faisons un petit résumé des différents temps auxquels les tensions pour les différents dispositifs doivent être appliquées.

Au temps $t = 0$, la tension d'accélération est appliquée au niveau du premier dispositif de Wiley-McLaren (WML1), pour accélérer les ions thermalisés, et pour une durée typique de 20 μ s. La tension du filtre est appliquée quand l'agrégat de taille n étudié est à l'intérieur du dispositif et coupée avant qu'il n'en sorte. Une tension est réappliquée ensuite sur le filtre afin d'empêcher des tailles plus grosses de passer. Au niveau du dispositif de focalisation, la tension est appliquée lorsque la taille à sélectionner est entre les deux plaques. Le dispositif de ralentissement et la focalisation spatiale sont en fonctionnement depuis $t = 0$ et les tensions sont coupées quand les agrégats de taille n focalisés en énergie sont en fin du dispositif. Finalement après que les agrégats aient traversés la cellule de collision, le second dispositif de Wiley-McLaren est mis sous-tension à l'instant où les produits sont entre les deux premières plaques. Le temps nul pour la détection est enclenché en même temps que ce dispositif d'accélération.

1.7.2 Impulsions hautes tensions

C'est par les impulsions hautes-tensions que nous sommes en mesure de contrôler le trajet des agrégats. Il est donc nécessaire à la fois d'avoir des hautes tensions stables, mais aussi d'avoir les impulsions les mieux définies possibles.

Les hautes tensions sont générées avec des générateurs hautes-tensions Bertan 205B présentant une bonne stabilité sur les potentiels appliqués. Ces générateurs sont associés à des relais haute-tension Behlke *HTS-51*, ayant un court temps de commutation. Des boîtiers comprenant ces relais, associé à une adaptation d'impédance permettent d'obtenir les impulsions nécessaires en évitant les oscillations parasites. Nous utilisons aussi des boîtiers Behlke commerciaux de type Push-Pull. Les temps de montée des impulsions hautes-tensions sont de l'ordre de 20 ns. Pour pouvoir changer le type de charge étudié, il faut changer la polarité des tensions.

Le taux de répétition est typiquement de 800 Hz.

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

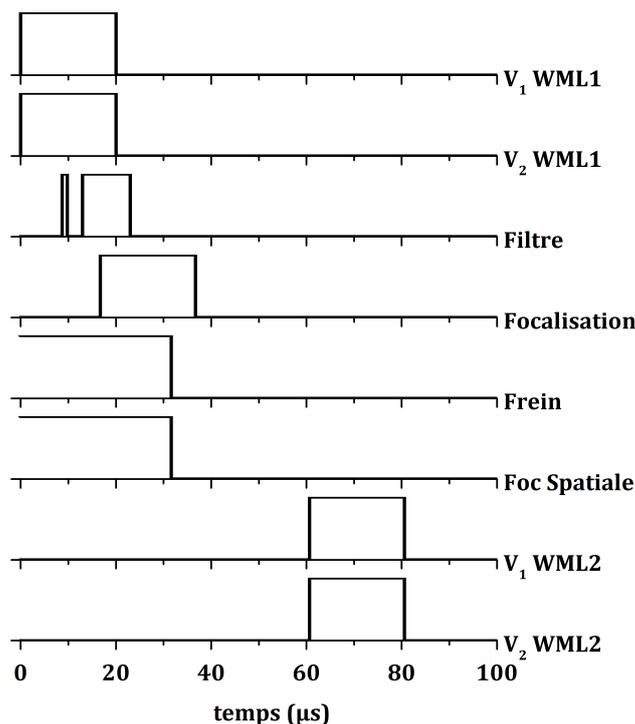


FIGURE 1.30 – Exemple de délais pour l'expérience, ici $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ à une énergie de 33 eV.

1.7.3 Interface de contrôle

L'interface de contrôle a été réalisée sous le logiciel Labview. Elle nous permet d'effectuer l'ensemble des mesures (températures, pressions, etc...), le contrôle des tensions et délais nécessaires à la manipulation des ions, et l'acquisition des spectres de masses.

Pour les différentes mesures et contrôle, nous disposons de cartes pour entrées analogiques (lecture de la plupart des pressions, du flux) et de ports de communications RS232 (asservissement en température du thermaliseur, le contrôle de la vanne pour la cellule de collision). Les commandes des hautes-tensions sont générées par des sorties analogiques.

La génération des signaux TTL pour l'application des différents délais envoyés aux boîtiers Behlke pour la génération des pulses hautes-tensions se fait via une carte de fréquence 100 MHz, permettant une résolution de 10 ns. Pour les délais ayant besoin d'être ajustés avec une meilleure résolution, tel que le temps de focalisation, nous disposons d'un générateur ayant une résolution de 0,1 ns.

1.8 Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer comment notre dispositif expérimental permet de réaliser la production d'agrégats libres chargés, qui sont thermalisés. Notre source à agrégation gazeuse nous permet aisément de produire des agrégats avec des composés ayant des liaisons intermoléculaires de type hydrogène, comme l'eau et les alcools, et nous pouvons également produire des agrégats mixtes. Ces agrégats sont sélectionnés en masse, les tailles pouvant être étudiées allant typiquement de 20 à 200 constituants. Ces agrégats sont focalisés en énergie et ralentis à des énergies dans le référentiel du laboratoire qui peuvent être aussi basses que 6 eV. Il y a ensuite des collisions entre les agrégats et les molécules

1.8. CONCLUSION

d'une vapeur dont la pression est contrôlée. Les produits de collision sont observés par une technique de spectrométrie de masse à temps de vol couplé à un réflectron.

Ce dispositif expérimental nous permet de réaliser différents types de mesures en fonction de l'énergie des agrégats et du nombre de collisions. On peut favoriser les processus d'attachement de la molécule sur l'agrégat pour les plus basses énergies et les plus basses pressions de vapeur dans la cellule. Les processus de fragmentation sont observés en augmentant soit l'énergie soit la pression, c'est à dire le nombre de collisions. L'étude des processus d'attachement va nous permettre de déterminer des sections efficaces d'attachement, qui sont décrites au chapitre 2. Les processus de fragmentation et d'attachement peuvent être utilisés de façon complémentaire pour réaliser la calorimétrie d'agrégats, dont il est question au chapitre 3. En étudiant la fragmentation seule, on peut observer les voies de fragmentation et les sections efficaces de fragmentation. Ceci a été fait sur des agrégats mixtes, au chapitre 4. Pour tous ces types de mesures nous sommes capables d'observer l'évolution des phénomènes physiques en fonction de la taille des agrégats et/ou de leur énergie.

CHAPITRE 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Chapitre 2

Sections efficaces d'attachement unimoléculaire

C_E chapitre traite des probabilités d'attachement unimoléculaire. L'attachement, ou collage, moléculaire désigne les réactions de collision entre un agrégat et une molécule au cours desquelles la molécule reste attachée à l'agrégat, formant l'agrégat de taille supérieure. Ce processus est l'étape initiale des mécanismes de la condensation d'une vapeur, c'est à dire le passage d'une phase gazeuse à une phase condensée. Le processus d'attachement correspond au processus élémentaire de la nucléation, l'étape préliminaire de la formation des gouttelettes. On observe ici comment l'agrégat grossit, élément par élément. L'étape suivante de la nucléation étant le phénomène de coalescence, c'est à dire l'assemblage des gouttelettes entre elles. Dans la nature, les processus de formation des brumes, des nuages sont le fait de processus de nucléation.

Il faut des conditions particulières pour pouvoir observer en laboratoire l'attachement unimoléculaire. En effet, à chaque collision entre un agrégat et une molécule, de l'énergie est déposée dans l'agrégat, provenant de l'énergie de collision et de l'énergie de liaison de l'agrégat. Si une énergie trop élevée est déposée, soit à cause d'une énergie de collision trop conséquente, soit en raison d'un nombre trop important de collisions, le processus dominant est l'évaporation unimoléculaire, voire la fragmentation, c'est à dire la perte d'une ou plusieurs molécules de l'agrégat avant détection. L'énergie déposée doit par conséquent être assez faible afin que l'agrégat de taille supérieure formé par l'attachement de la molécule ait une durée de vie assez longue pour être observé.

L'originalité du dispositif expérimental que j'ai utilisé durant ma thèse réside dans sa capacité à produire des agrégats sélectionnés en masse, dont l'énergie interne initiale est assez basse et contrôlée, et d'énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire faible, pouvant être aussi basse que 6 eV et également contrôlée. Ce dispositif expérimental est ainsi adapté à l'observation des processus d'attachement. En contrôlant l'énergie cinétique de l'agrégat dans le référentiel du laboratoire, nous fixons l'énergie de collision, qui peut être de l'ordre du dixième d'électron-volt, et nous nous assurons ainsi que la durée de vie du produit d'attachement est suffisante pour que celui-ci soit observé. La pression est également contrôlée dans la cellule de collision, donc le nombre de collisions est fixé de sorte qu'il soit assez faible pour limiter l'augmentation de l'énergie interne de l'agrégat. Nous sommes ainsi en capacité d'observer directement le processus d'attachement sans avoir d'évaporation ou de fragmentation. Nous pouvons observer pour chaque taille n d'agrégat quelle va être la probabilité d'attachement d'une molécule.

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

Pour étudier ce processus d'attachement unimoléculaire, nous mesurons la section efficace absolue d'attachement ; la méthode de mesure est expliquée dans ce chapitre. La section efficace d'attachement intervient notamment dans le calcul du taux de croissance [18, 19] dont dépend le taux de nucléation dans la théorie classique de la nucléation (CNT). Cette section efficace de collage intervient aussi dans certains modèles décrivant l'évaporation des agrégats. Ces modèles dits microréversibles font intervenir des sections efficaces d'attachement, par exemple dans le modèle statistique de Weisskopf [39], où le taux d'évaporation unimoléculaire est proportionnel à la section efficace d'attachement (voir annexe A par exemple). La détermination d'énergies de dissociation des agrégats peut être faite à partir de taux d'évaporation [40] et peuvent donc être influencées par ces sections efficaces d'attachement. Généralement les sections efficaces sont estimées par un modèle de sphères dures, prenant en compte un rayon moléculaire moyen déduit de données macroscopiques comme la densité du solide, quand il n'y a pas de valeurs expérimentales disponibles.

Les agrégats auxquels nous nous sommes intéressés présentent des liaisons intermoléculaires de type hydrogène [41]. Les résultats présentés concernent des agrégats homogènes d'eau, et de deux alcools : le méthanol et l'éthanol. Dans tous les cas nous avons étudié des agrégats protonés, c'est à dire dont la charge est portée par un proton excédentaire H^+ . Ces systèmes sont des solvants impliqués dans beaucoup de processus physiques et chimiques. Ils présentent notamment un intérêt en science de l'atmosphère, ces molécules pouvant jouer le rôle de germes de nucléation [8].

Les premières mesures de sections efficaces d'attachement ont été réalisées antérieurement à ma thèse sur les agrégats d'eau et sont ici étendues aux agrégats de méthanol et d'éthanol. Ces résultats se sont révélés surprenants par le fait que les sections efficaces de collage mesurées sont inférieures à la section efficace géométrique déduite d'un modèle de sphères dures. Or, compte tenu du fait que les agrégats sont chargés et les molécules étudiées sont polaires, conduisant à une interaction attractive entre les réactants, on s'attendrait plutôt à observer des sections efficaces supérieures aux sections efficaces géométriques [42]. Ces sections efficaces d'attachement inférieures à la section géométrique ont été interprétées à l'aide d'un modèle dynamique faisant intervenir le temps de collision et la période principale de vibration de surface de l'agrégat.

Ce chapitre présente dans un premier temps l'attachement unimoléculaire et la méthode de détermination des sections efficaces d'attachement. Nous montrerons ensuite comment ces sections efficaces de collage sont expérimentalement mesurées avec notre dispositif. Nous verrons comment nous nous sommes assurés que l'évaporation ne nuit pas, dans les conditions expérimentales choisies, à la détermination de la section efficace de collage. Les travaux réalisés précédemment dans l'équipe sur les agrégats d'eau seront ensuite présentés, pour lesquels nous introduisons un modèle dynamique, que nous testerons sur les agrégats d'alcools. Nous discuterons ensuite d'autres effets susceptibles de modifier la section efficace d'attachement. Nos résultats seront comparés à deux études similaires, l'une expérimentale, l'autre théorique. Nous nous intéresserons également aux sections efficaces d'attachement que nous avons obtenues dans le cadre de réactions où la molécule est une espèce chimique différente de celle des constituants de l'agrégat. Finalement nous envisagerons de nouvelles expériences à mener dans le cadre des processus d'attachement.

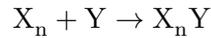
2.1 L'attachement moléculaire

Dans cette section, nous allons définir l'attachement moléculaire, et déterminer un paramètre qui caractérise ce processus, la section efficace d'attachement.

2.1. L'ATTACHEMENT MOLÉCULAIRE

2.1.1 Définition

La collision entre un agrégat X_n et une molécule Y peut mener à l'attachement de la molécule à cet agrégat suivant la réaction suivante :



C'est ce processus que nous appelons attachement unimoléculaire.

Au cours de ce chapitre, nous ferons référence à la molécule Y comme projectile et à l'agrégat X_n comme cible.

Nous distinguerons ici deux cas d'attachement moléculaire : un cas dit homogène et un cas inhomogène. Dans le cas d'un attachement dit **homogène**, les constituants de l'agrégat X et la molécule Y sont de même espèce chimique. C'est le cas $X = Y$. La collision entre un agrégat d'eau et une molécule d'eau est par exemple une réaction homogène.

Pour un attachement dit **inhomogène**, le projectile Y avec lequel l'agrégat fait collision est une espèce chimique différente que les molécules X composant cet agrégat. C'est le cas $X \neq Y$. C'est le cas par exemple de la collision entre un agrégat d'eau et une molécule de méthanol.

2.1.2 Énergie interne après collision

Lors de réactions d'attachement, l'énergie interne E_n de l'agrégat X_n est augmentée de l'énergie de liaison molécule-agrégat D_{n+1} d'une part, et de l'énergie de collision dans le centre de masse E_{cm} d'autre part. Ainsi l'énergie interne du produit $X_n Y$ est :

$$E_{n+1} = E_n + D_{n+1} + E_{cm} \quad (2.1)$$

L'énergie de collision E_{cm} dépend notamment de l'énergie cinétique de l'agrégat dans le référentiel du laboratoire E_{lab} et nous en donnerons l'expression en 2.1.4.

Le temps de vie des produits de collision est limitée essentiellement par l'évaporation unimoléculaire, dont la probabilité augmente avec l'énergie interne de ces produits.

Pour limiter la probabilité d'évaporation, et assurer ainsi un temps de vie suffisant aux produits de réaction pour être observés, il nous faut minimiser cet apport d'énergie. L'énergie de liaison D_{n+1} est une donnée intrinsèque des systèmes étudiés, nous ne pouvons donc pas jouer sur ce paramètre. En revanche nous sommes en mesure de contrôler l'énergie de collision E_{cm} , qui dépend notamment de l'énergie dans le référentiel du laboratoire E_{lab} . Notre dispositif expérimental permet d'atteindre des énergies de collision aussi faibles que quelques dixièmes d'électronvolts. Le temps de vie des produits de collage $X_n Y$ est dans ce cas supérieur à la centaine de micro-seconde, temps de propagation typique depuis la cellule de réaction jusqu'au détecteur.

2.1.3 Section efficace d'attachement

Ce que nous mesurons avec le dispositif expérimental sont des sections efficaces d'attachement, aussi appelées sections efficaces de collage. Nous allons voir comment on détermine expérimentalement la section efficace d'attachement d'une molécule sur un agrégat.

Expression pour la section efficace d'attachement

On considère une population initiale I_0 d'agrégats, de taille n , qui traverse à la vitesse v_{ag} une cellule de longueur L_{cel} dans laquelle sont présentes les molécules d'une vapeur à la

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

densité $\rho = \frac{P_{cel}}{k_B T_{cel}}$, P_{cel} étant la pression dans la cellule de collision et T_{cel} la température. Voyons comment évolue cette population quand on étudie des réactions d'attachement ayant lieu dans la cellule.

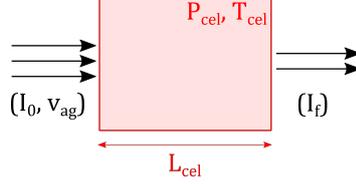


FIGURE 2.1 – Illustration de la traversée du flux d'agrégats dans la cellule de collision contenant la vapeur.

$I(t)$ est l'évolution au cours du temps de la population d'agrégats de taille n . Une fraction de la population d'agrégats entre en collision et réagit avec les molécules de la vapeur par le processus d'attachement pour former la taille $(n + 1)$. Après un temps dt , $I(t)$ va décroître en raison de ces réactions ayant lieu avec un taux d'attachement k_{att} , le nombre d'attachements par unité de temps ; l'évolution de $I(t)$ est régie par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dI(t)}{dt} = -k_{att} \times I(t) \quad (2.2)$$

La solution de l'équation 2.2 est de la forme :

$$I(t) = I_0 \exp(-k_{att} t) \quad (2.3)$$

Après la traversée de la cellule nous avons un nombre final d'agrégats intacts $I_f = I(t = T_{trav})$, où T_{trav} est le temps de traversée de la cellule de collision, $T_{trav} = L_{cel}/v_{ag}$. I_f est égal à :

$$I_f = I_0 \exp\left(-k_{att} \times \frac{L_{cel}}{v_{ag}}\right) \quad (2.4)$$

Nous pouvons maintenant déterminer le taux d'attachement k_{att} :

$$k_{att} = -\ln\left(\frac{I_f}{I_0}\right) \frac{v_{ag}}{L_{cel}} \quad (2.5)$$

Nous savons donc exprimer le taux d'attachement k_{att} en fonction des quantités que nous pouvons mesurer. La quantité que nous voulons déterminer est la section efficace d'attachement σ_{att} .

La section efficace qui peut être obtenue à partir des données expérimentales est une section efficace moyenne σ_{moy}^{eff} déterminée, pour une vitesse v_{ag} de l'agrégat et une densité ρ de molécules-projectiles, par :

$$k_{att} = \rho \sigma_{att}^{moy} v_{ag}$$

avec :

$$\sigma_{att}^{moy} = -\frac{\ln(I_f/I_0)}{\rho L_{cel}} \quad (2.6)$$

Or le taux d'attachement est déterminé sur l'ensemble des vitesses relatives agrégat-molécule $\vec{v}_{rel} = \vec{v}_{ag} - \vec{v}_{vap}$, v_{ag} étant la vitesse des agrégats et v_{vap} celle des molécules de la vapeur. La vitesse relative présente une distribution $f(\vec{v}_{rel})$ qui prend en compte les distributions des vitesses des molécules de la vapeur $f(\vec{v}_{vap})$. Le taux d'attachement est

2.1. L'ATTACHEMENT MOLÉCULAIRE

également mesuré sur la distribution de vitesse des agrégats $f(\vec{v}_{ag})$. Le taux d'attachement est donc défini comme :

$$k_{att} = \rho \int_0^\infty \int_0^\infty \sigma_{att}(n, v_{rel}) v_{rel} f(\vec{v}_{ag}) f(v_{v_{rel}}) d\vec{v}_{ag} dv_{rel} \quad (2.7)$$

La section efficace d'attachement σ_{att} dépend de la nature des réactants, de la taille de l'agrégat n et aussi de la vitesse relative v_{rel} des réactants : $\sigma_{att} = \sigma(n, v_{rel})$ (ou de façon équivalente de l'énergie de collision E_{cm}). Souvent cette section efficace est estimée de manière géométrique, que nous exprimerons à la fin de la section.

Pour déterminer plus précisément la section efficace il faut en toute rigueur prendre en compte trois points :

- La mesure étant réalisée non pas sur une vitesse bien définie mais sur l'ensemble des vitesses relatives, il faut prendre en compte les distributions des deux vitesses qui la compose :
 - la distribution en vitesse v_{vap} des molécules dans la vapeur ;
 - la distribution en vitesse v_{ag} des agrégats ;
- La section efficace dépend de la vitesse.

Développons d'abord le premier point en ne considérant que la distribution de vitesses thermique des molécules de la vapeur.

Prise en compte de la distribution de vitesses thermique de la vapeur

La vitesse relative des réactants : $\vec{v}_{rel} = \vec{v}_{ag} - \vec{v}_{vap}$ présente une distribution de vitesse $f(v_{rel})$.

Nous considérons dans un premier temps que les agrégats ont tous le même vecteur vitesse, la valeur moyenne \bar{v}_{ag} , autrement dit la distribution de vitesse des agrégats est une distribution de Dirac. La vitesse des agrégats \bar{v}_{ag} est fixée par l'énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire E_{lab} et la masse des agrégats M_{ag} : $\bar{v}_{ag} = \sqrt{2E_{lab}/M_{ag}}$. Ainsi nous considérons que la distribution des vitesses relatives $f(v_{rel})$ des réactants ne dépend que de v_{vap} .

La vapeur est à une température T_{cel} , la vitesse v_{vap} des molécules de masse m_{vap} présente donc une distribution isotrope $f(v_{vap})$ de type Maxwell-Boltzmann, tracée en 2.4, qui s'exprime comme :

$$f(\vec{v}_{vap})d\vec{v}_{vap} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T_{cel}}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m\vec{v}_{vap}^2/k_B T_{cel}} d\vec{v}_{vap} \quad (2.8)$$

La différents vecteurs vitesses à considérer sont représentés en figure 2.2.

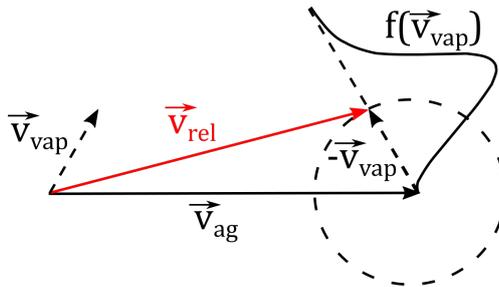


FIGURE 2.2 – Illustration des vecteurs vitesses considérés lors de la collision agrégat-molécule.

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

La vitesse relative a pour module : $v_{rel} = \sqrt{\bar{v}_{ag}^2 + v_{vap}^2 - 2\bar{v}_{ag}v_{vap}\cos\theta}$ et suit une distribution de vitesse $f(v_{rel})$ [43, 21], tracée en figure 2.4, ayant pour expression :

$$f(v_{rel}) dv_{rel} = \left(\frac{2m_{vap}}{\pi k_B T_{cel}} \right)^{1/2} \frac{v_{rel}}{\bar{v}_{ag}} e^{-\frac{m_{vap}}{2k_B T_{cel}}(\bar{v}_{ag}^2 + v_{rel}^2)} \times \sinh \left(\frac{m_{vap}}{k_B T_{cel}} v_{rel} \bar{v}_{ag} \right) dv_{rel} \quad (2.9)$$

Le taux d'attachement k_{att} mesuré l'est sur l'ensemble de cette distribution et s'exprime par l'expression précédente 2.7 :

$$k_{att} = \rho \langle v_{rel} \sigma_{att}(n, v_{rel}) \rangle = \rho \int_0^\infty \sigma_{att}(n, v_{rel}) v_{rel} f(v_{rel}) dv_{rel}$$

où ρ est la densité de molécules-projectiles ;

v_{rel} la vitesse relative agrégat-molécule, qui suit la loi de distribution $f(v_{rel})$;

$\sigma_{att}(n, v_{rel})$ est la section efficace d'attachement pour la taille n .

Si on fait l'hypothèse que la section efficace d'attachement ne dépend pas de la vitesse relative v_{rel} des réactants mais seulement de la taille n de l'agrégat, on peut considérer la section efficace pour une taille n comme étant constante, de valeur $\sigma_{att}(n)$. Le taux s'exprime alors :

$$k_{att} = \rho \sigma_{att}(n) \bar{v}_{rel} \quad (2.10)$$

La moyenne arithmétique de la vitesse relative \bar{v}_{rel} [16, 44] est donnée par :

$$\bar{v}_{rel} = \bar{v}_{ag} \left[erf(\sqrt{a}) + \frac{1}{2a} erf(\sqrt{a}) + \frac{e^{-a}}{\sqrt{\pi a}} \right] \quad (2.11)$$

avec $a = \frac{m_{vap}}{M_{ag}} \frac{E_{lab}}{k_B T_{cel}}$

On a alors la section efficace pour la taille n qui s'écrit en fonction de la section efficace effective mesurée :

$$\begin{aligned} \sigma_{att}(n) &= \sigma_{att}^{moy} \frac{\bar{v}_{ag}}{v_{rel}} = -\frac{\ln(I_f/I_0)}{\rho L} \frac{\bar{v}_{ag}}{v_{rel}} \\ &= -\frac{\ln(I_f/I_0)}{\rho L F(a)} \end{aligned} \quad (2.12)$$

avec :

$$F(a) = \left[erf(\sqrt{a}) + \frac{1}{2a} erf(\sqrt{a}) + \frac{e^{-a}}{\sqrt{\pi a}} \right] \quad (2.13)$$

L'évolution du facteur $F(a)$ est présentée en figure 2.3 en fonction de la taille n de l'agrégat pour deux énergies cinétiques E_{lab} dans le référentiel du laboratoire de 6 et 33 eV.

Sa contribution est assez négligeable, proche de 1, pour les plus grandes énergies. Ainsi pour $E_{lab} = 33$ eV, $F(a)$ varie entre 1,01 pour la taille 30 et 1,08 pour la taille 200. En revanche ce facteur n'est plus négligeable quand l'énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire diminue : ainsi pour $E_{lab} = 6$ eV, $F(a)$ varie de 1,06 à 1,41 pour les tailles de 30 à 200.

2.1. L'ATTACHEMENT MOLÉCULAIRE

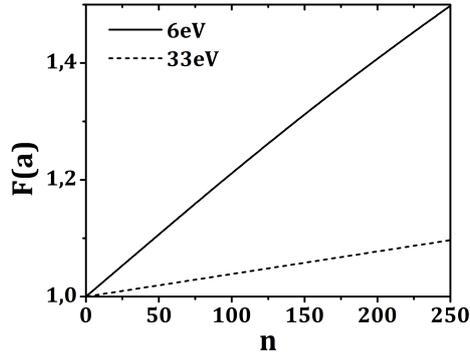


FIGURE 2.3 – Valeurs prises par le facteur correctif $F(a)$, qui permet de prendre en compte la distribution de vitesses de la vapeur, en fonction de la taille de l'agrégat pour deux énergies cinétiques dans le référentiel du laboratoire.

Prise en compte de la distribution de vitesses des agrégats

Nous venons de considérer un cas où les agrégats auraient une distribution de Dirac de valeur $\bar{v}_{ag} = \sqrt{2E_{lab}/M_{ag}}$. Or nous avons vu au chapitre 1 que la distribution des agrégats en énergie est de E_{lab} à plus ou moins 2 eV. Voyons comment évolue la distribution des vitesses relatives $f(v_{rel})$ quand on prend en compte une distribution de vitesse $f(v_{ag})$ pour les agrégats, de type gaussienne par exemple, dont la largeur correspond à un écart en énergie de ± 2 eV, d'expression :

$$f(v_{ag}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta} \exp\left(-\frac{(v_{ag} - \bar{v}_{ag})^2}{2\delta^2}\right)$$

Les différentes distributions de vitesses du problème ont été tracées en figure 2.4.

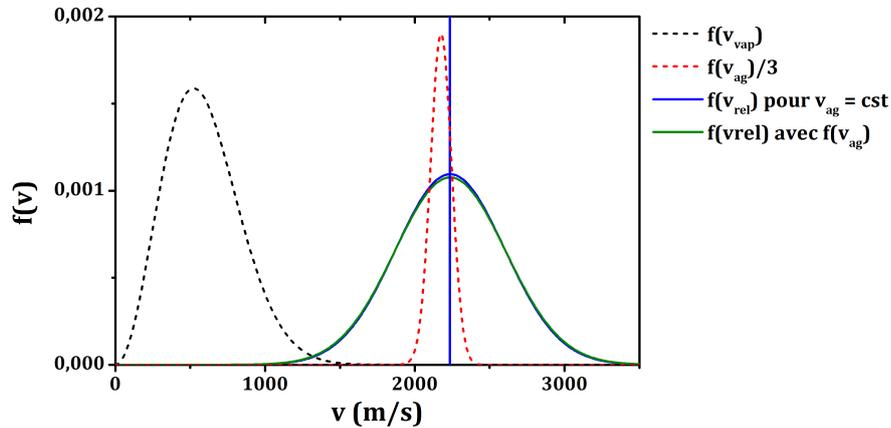


FIGURE 2.4 – Différentes distributions de vitesse considérées, ici pour $(\text{H}_2\text{O})_{50}\text{H}^+$ à $E_{lab} = 22$ eV. $f(v_{vap})$, en pointillé noir, est la distribution de vitesse des molécules de la vapeur. La distribution en vitesse relative $f(v_{rel})$ dans le cas où l'on considère la distribution $f(v_{vap})$ et la valeur constante $\bar{v}_{ag} = \sqrt{2E_{lab}/M_{ag}}$ pour les agrégats est tracée en bleu. $f(v_{ag})$, en pointillé rouge, est la distribution de vitesse des agrégats si l'on considère une distribution gaussienne de largeur correspondant à ± 2 eV, la courbe verte est la distribution de vitesse relative $f(v_{rel})$ quand $f(v_{ag})$ est prise en compte. La valeur de la vitesse relative moyenne \bar{v}_{rel} est indiquée par la barre verticale bleue.

Nous pouvons constater que prendre en compte la distribution de vitesse des agrégats

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

$f(v_{ag})$ ne modifie quasiment pas la distribution des vitesses relatives $f(v_{rel})$ par rapport au cas où seule la distribution des molécules de la vapeur $f(v_{vap})$ est prise en compte. Il n'est donc pas nécessaire de la considérer.

Dépendance en vitesse de la section efficace

Nous avons précédemment considéré que la section efficace ne dépend pas de la vitesse relative v_{rel} . Nous venons de voir dans ce cas la correction $F(a)$ à appliquer à la section efficace effective σ_{att}^{moy} pour prendre en compte l'influence de la distribution des vitesses relatives $f(v_{rel})$, induite par la distribution des vitesses des molécules de la vapeur $f(v_{vap})$. Intéressons-nous maintenant au cas où la section efficace dépend de la vitesse relative entre les constituants et voyons comment on peut prendre en compte cette dépendance.

On suppose que la section efficace dépend de la vitesse v comme $\sigma \propto v^{-2/(s-1)}$. Cette dépendance est obtenue pour des sections efficaces de diffusion pour des potentiels à symétrie sphérique en r^{-s} , avec r la distance entre les réactants. On peut retrouver ce type de dépendance dans des modèles de Langevin. Par exemple la dépendance en vitesse dans le cas d'une interaction ion-dipôle permanent est de $\sigma \propto v^{-2}$ et pour un modèle ion-dipôle induit $\sigma \propto v^{-1}$. Il est dans ce cas possible d'écrire que le taux de réaction mesuré sur l'ensemble des vitesses correspond à la valeur de la section efficace déterminée à la vitesse moyenne relative $\sigma(\overline{v_{rel}})$ avec un facteur de correction $f(s, x)$ [45] :

$$k_{att} = \rho v_{ag} \sigma_{att}^{moy} = \rho \int_0^\infty \sigma_{att}(n, v_{rel}) v_{rel} f(v_{rel}) dv_{rel} = \rho f(s, x) \overline{v_{rel}} \sigma(n, \overline{v_{rel}})$$

soit : $\sigma(n, \overline{v_{rel}}) = \sigma_{att}^{moy} \frac{\overline{v_{ag}}}{\overline{v_{rel}}} \frac{1}{f(s, x)}$

Ce facteur $f(s, x)$ dépend de deux paramètres : la dépendance de la section efficace avec la vitesse relative qui est liée à s , et le rapport $x = \overline{v_{ag}}/\alpha_g$, rapport entre la vitesse du faisceau d'agrégats $\overline{v_{ag}}$ et la vitesse la plus probable de la distribution thermique α_g . Pour une température de la cellule de 23 °C, $\alpha_g \approx 520 \text{ m s}^{-1}$ pour les molécules d'eau de la vapeur.

Ce facteur $f(s, x)$ est proche de 1 lorsque la vitesse des agrégats $\overline{v_{ag}}$ est supérieure à la vitesse thermique moyenne α_g de la vapeur [45], ce qui est toujours notre cas dans les expériences, même dans le cas le plus défavorable, c'est à dire pour la taille $n = 100$ à une énergie dans le référentiel du laboratoire de $E_{lab} = 6 \text{ eV}$ où nous avons $\overline{v_{ag}} \approx 800 \text{ m s}^{-1}$. On s'assure que cette condition est toujours vraie et on considère que ce facteur est de 1.

Nous pouvons donc déterminer la valeur de la section efficace à la valeur relative moyenne $\sigma_{att}(\overline{v_{rel}})$, que nous noterons simplement σ_{att} , à partir des données de l'expérience et en prenant en compte la distribution des vitesses relatives. Elle est donnée par :

$$\begin{aligned} \sigma_{att} &= -\frac{\ln(I_f/I_0)}{\rho L} \frac{\overline{v_{ag}}}{\overline{v_{rel}}} \\ &= -\frac{\ln(I_f/I_0)}{\rho L F(a)} \end{aligned} \quad (2.14)$$

avec I_f : le nombre d'agrégats ayant traversé la cellule sans subir d'attachement ;

I_0 : le nombre initial d'agrégats avant traversée de la cellule ;

L_{cel} : la longueur de la cellule de collision ;

ρ : la densité de molécules de vapeur par unité de volume ;

$F(a)$: le facteur prenant en compte la distribution en vitesse relative, donné par l'expression 2.13.

2.1. L'ATTACHEMENT MOLÉCULAIRE

Nous avons évoqué la formulation géométrique de la section efficace, voyons comment elle est définie.

Section efficace géométrique

Faute de données expérimentales, c'est souvent la section efficace géométrique qui est considérée [18, 19]. Ce modèle considère que l'agrégat et la molécule sont des sphères. La section efficace d'attachement correspond à la section efficace de collision qui est donnée par la surface d'intersection entre les sphères. La situation est schématisée en figure 2.5

Pour ce modèle, on suppose un agrégat sphérique dont les n constituants sont de volume sphérique.

La section efficace géométrique est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_{geo} = \pi R_{geo}^2 = \pi (R_{ag} + r_{vap})^2 \quad (2.15)$$

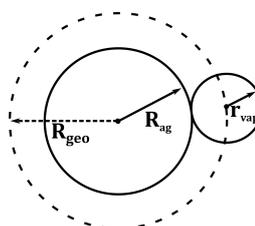


FIGURE 2.5 –

avec $R_{ag} = r_{ag}n^{\frac{1}{3}}$: le rayon de l'agrégat, r_{ag} étant le rayon d'un constituant de l'agrégat et n la taille de cet agrégat (le nombre de constituant) ;

r_{vap} : le rayon de la molécule de la vapeur avec laquelle il y a collision.

Le rayon r d'un monomère est lié à la masse volumique ρ_{bulk} du solide ou du liquide macroscopique par la relation $r = \left(\frac{3}{4} \frac{m}{\rho_{bulk}\pi}\right)^{1/3}$, m est la masse du monomère.

2.1.4 Énergie de collision dans le centre de masse

Lorsque l'on considère la collision d'un agrégat avec la molécule d'une vapeur, l'énergie cinétique relative moyenne entre les deux réactants dépend de la vitesse relative v_{rel} entre ceux-ci :

$$E_{rel} = \frac{1}{2} \mu \overline{v_{rel}^2} \quad (2.16)$$

avec $\mu = \frac{M_{ag} \times m_{vap}}{M_{ag} + m_{vap}}$, la masse réduite du système, M_{ag} la masse de l'agrégat et m_{vap} la masse de la molécule de la vapeur.

On considère que cette énergie correspond à l'énergie de collision dans le centre de masse.

Pour calculer cette énergie nous devons estimer la moyenne quadratique de la vitesse relative. Comme nous venons de le voir dans la section précédente, la vitesse relative s'exprime $\vec{v}_{rel} = \vec{v}_{ag} - \vec{v}_{vap}$ et donc le carré de la vitesse relative est : $v_{rel}^2 = v_{ag}^2 + v_{vap}^2 - 2v_{ag}v_{vap}\cos\theta$.

On considère que les agrégats sont tous à la même vitesse, $V_{ag} = \sqrt{(2E_{lab}/M_{ag})}$.

Les molécules de la vapeur suivent une distribution de Maxwell-Boltzmann donnée par 2.8, la moyenne quadratique de cette distribution vaut : $\overline{v_{vap}^2} = 3 k_B T_{cel}/m_{vap}$

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

La moyenne quadratique de la vitesse relative est donc : $\overline{v_{rel}^2} = v_{ag}^2 + \overline{v_{vap}^2}$
Ainsi l'énergie de collision dans le centre de masse est :

$$E_{cm} = E_{lab} \frac{m_{vap}}{m_{vap} + M_{ag}} + \frac{M_{ag}}{m_{vap} + M_{ag}} \frac{3}{2} k_B T_{cel} \quad (2.17)$$

$$(2.18)$$

Le premier terme de cette dernière équation donne généralement une bonne estimation de l'énergie moyenne de collision. En effet le second terme, $(3/2)k_B T_{cel}$ est un terme correctif qui vaut environ 0,04 eV et comme $M_{ag} \gg m_{vap}$, son préfacteur est proche de 1. Dans le cas particulier des réactions homogènes, nous avons $M_{ag} \sim nm_{vap}$ d'où :

$$E_{cm} \sim \frac{E_{lab}}{n}$$

On voit donc que pour une énergie fixée dans le référentiel du laboratoire, l'énergie de collision dans le centre de masse varie approximativement comme l'inverse de la taille.

2.2 Méthode de mesure

Nous venons de voir ce qu'est la section efficace d'attachement et comment elle est déterminée. Intéressons-nous maintenant à l'utilisation du dispositif expérimental afin d'en effectuer la mesure.

Ainsi que nous l'avons montré dans le premier chapitre de cette thèse, notre dispositif expérimental permet de réaliser de façon contrôlée des collisions entre les molécules d'une vapeur et un agrégat de taille sélectionnée n , d'énergie E_{lab} fixée et de température initiale T_{th} connue. En choisissant bien les conditions en énergie, en température et la pression dans la cellule, il est possible d'observer le processus d'attachement d'une molécule sur un agrégat. L'analyse des distributions en masse des produits de collisions nous permet de déterminer des sections efficaces absolues d'attachement.

Nous verrons dans un premier temps dans quelles conditions expérimentales de température, énergie et pression le processus d'attachement peut être observé, et ce pour les différents systèmes étudiés. Nous montrerons comment la section efficace est déduite des spectres de masse expérimentaux.

2.2.1 Conditions expérimentales

La température initiale de nos agrégats dans le cadre des mesures de sections efficaces d'attachement est fixée à 25 K. Nous choisissons de travailler à cette température, la plus basse possible, afin d'éliminer les processus d'évaporation de nos mesures de section efficace. Nous reviendrons en détail sur l'influence de l'évaporation pour nos mesures dans la section 2.3.

Les agrégats sont ralentis dans une gamme d'énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire E_{lab} comprise entre 6 eV et 33 eV. Pour cette gamme d'énergies dans le référentiel du laboratoire, l'énergie de collision dans le centre de masse E_{cm} est de l'ordre du dixième d'électron-volt, permettant ainsi d'avoir un temps de vie des produits d'attachement suffisant pour être observé, comme évoqué en sous-section 2.1.2.

Les mesures de section efficace en fonction de la taille sont réalisées à énergie cinétique constante E_{lab} dans le repère du laboratoire. En effet, ainsi que nous l'avons vu dans la section 1.4, pour une énergie cinétique fixée, il est aisé de changer la taille sélectionnée.

2.2. MÉTHODE DE MESURE

Il est donc avantageux pour des raisons pratiques d'automatisation des acquisitions de réaliser les mesures en fonctions de la taille à énergie cinétique E_{lab} fixe.

Nous nous assurons que nous sommes dans un régime mono-collisionnel : la pression P_{cel} de la vapeur dans la cellule est choisie, en fonction du système étudié et de la taille de l'agrégat, de sorte que le nombre moyen de collisions dans la cellule est compris entre 0,9 et 1,2. Afin de maintenir ce faible nombre de collisions, la pression dans la cellule doit être correctement choisie. En effet pour une pression donnée un gros agrégat ayant une faible vitesse subit beaucoup plus de collisions qu'un petit agrégat avec une vitesse plus grande. Ainsi les pressions utilisées varient entre 2×10^{-5} mbar pour les agrégats les plus gros à 2×10^{-4} mbar pour les plus petits. La température de la cellule de collision T_{cel} est de 23 °C.

Le tableau 2.1 donne les gammes de taille et les énergies cinétiques correspondantes pour les différentes espèces ayant été étudiées : l'eau, l'éthanol et le méthanol.

Espèce	taille n	E_{lab} (eV)	E_{cm} (eV)
Méthanol	40-130	12	0,33-0,13
	50-150	22	0,47-0,18
Éthanol	40-100	22	0,57-0,26
Eau	30-95	6	0,23-0,1
	30-117	10	0,36-0,12
	40-200	18	0,48-0,13
	40-250	22	0,57-0,13
	40-250	33	0,84-0,17

TABLE 2.1 – Tableau résumant les tailles étudiées, les valeurs d'énergie cinétique E_{lab} ainsi que les valeurs d'énergie cinétique dans le centre de masse correspondantes, pour chaque espèce étudiée, dans le cas des expériences de mesures de sections efficaces d'attachement.

Pour résumer, nous nous plaçons dans les conditions où il y a moins d'une collision en moyenne dans la cellule. Les énergies dans le référentiel du centre de masse sont de l'ordre ou inférieures à l'énergie de dissociation d'une molécule dans l'agrégat. La température initiale de l'agrégat est fixée la plus faible possible.

2.2.2 Observation du processus d'attachement

Nous avons représenté dans la figure 2.6 l'évolution d'un spectre de masse lorsque l'on augmente la pression P_{cel} dans la cellule de collision.

Lorsque la pression est nulle dans la cellule de collision, nous n'observons qu'un seul pic dans le spectre de masse, le pic parent, qui correspond ici à un agrégat de méthanol de taille $n = 50$ ralenti à 22 eV. Cette situation correspond au graphe du haut dans la figure 2.6.

Lorsque la pression augmente dans la cellule de collisions, un pic apparaît à droite du pic parent. Ce nouveau pic correspond à l'attachement de la molécule sur l'agrégat. Cette figure 2.6 permet ainsi de mettre en évidence l'augmentation de la proportion d'attachement avec la pression dans la cellule de collision. C'est à partir de cette évolution que nous déterminons les sections efficaces absolues d'attachement.

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

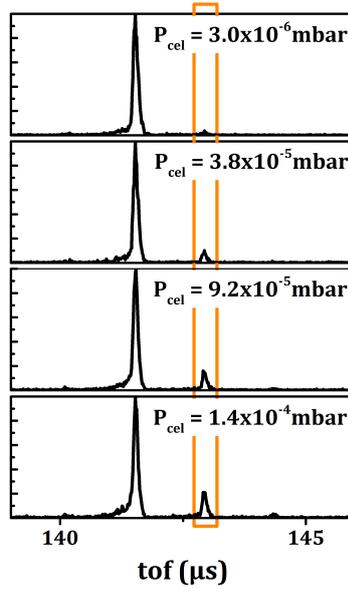


FIGURE 2.6 – Agrégat de méthanol de taille $n = 50$ ralenti à une énergie $E_{lab} = 22$ eV : Évolution du spectre en temps de vol lorsque la pression de vapeur P_{cel} dans la cellule de collision augmente. Mise en évidence du pic correspondant à l'attachement d'une molécule sur l'agrégat parent par un encadré orange.

2.2.3 Détermination des sections efficaces

Le spectre de masse nous donne directement accès à la section efficace d'attachement. Revenons à la formule 2.14 donnée précédemment et que nous rappelons ici :

$$\sigma_{att} = -\frac{\ln(I_f/I_0)}{\rho L_{cel} F(a)}$$

Les différentes quantités entrant en jeu dans cette formule peuvent toutes être déterminées à partir de nos expériences.

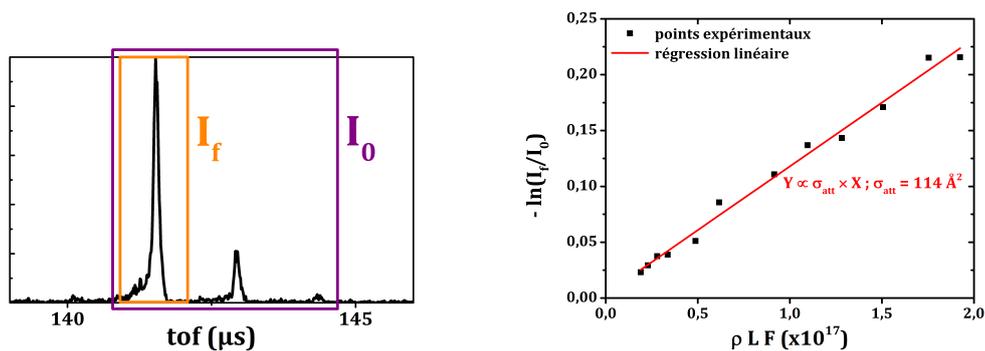
I_f et I_0 correspondent respectivement au nombre total d'agrégats parents ayant traversés la cellule de collision sans subir de collage, et au nombre d'agrégats ayant traversé la cellule de collision, en subissant ou non une réaction de collage. Ces deux quantités I_f et I_0 peuvent être déterminées directement sur chaque spectre de masse, comme illustré par la figure 2.7(a). En intégrant l'ensemble des pics, on obtient I_0 , le nombre total d'agrégats qui sont entrés dans la cellule. En intégrant le pic de la taille initiale n , on obtient I_f , le nombre d'agrégats restés intacts après avoir traversé la cellule de collision.

Dans l'approximation des gaz parfaits, la densité ρ de molécules est liée à la pression P_{cel} de vapeur dans la cellule de collision et à sa température T_{cel} par :

$$\rho = \frac{P_{cel}}{k_B T_{cel}} \quad (2.19)$$

Le problème de la mesure de la pression dans la cellule de collision a déjà été évoqué dans le chapitre 1, à la section 1.5. Nous mesurons assez précisément l'évolution de la pression relative au cours d'une mesure. La longueur L_{cel} de la cellule est connue. $F(a)$ est déterminée par l'expression 2.13.

2.3. EFFET DE L'ÉVAPORATION



(a) Intensités I_f et I_0 utilisés dans la détermination des sections efficaces d'attachement.

(b) Déduction de σ_{att} comme la pente de $-\ln(I_f/I_0)$ en fonction de $\rho LF(a)$

FIGURE 2.7 – Exemple pour un agrégat de méthanol de taille $n = 50$ à une énergie dans le référentiel du laboratoire de $E_{lab} = 22$ eV.

D'après la relation 2.14, en traçant l'évolution de $-\ln(I_f/I_0)$ en fonction de $\rho LF(a)$ nous avons accès à la section efficace d'attachement absolue σ_{att} qui est la pente de la droite obtenue. Un exemple de point expérimentaux et de la régression linéaire, obtenue par la méthode des moindres carrés, pour obtenir σ_{att} est donné sur la figure 2.7(b).

Ce processus est répété pour les différentes tailles, et aux différentes énergies de collision.

Avant de présenter les résultats obtenus pour les sections efficaces d'attachement des différents systèmes, examinons un processus pouvant avoir un effet sur la mesure des sections efficaces d'attachement : l'évaporation.

2.3 Effet de l'évaporation

Nous avons vu dans la section précédente que les spectres de masse nous donnent de façon directe accès aux sections efficaces absolues d'attachement. En revanche il n'est pas exclu que de l'évaporation unimoléculaire, causée par l'augmentation de l'énergie interne suite à l'attachement, puisse diminuer de façon artificielle la section efficace déterminée.

En effet si un agrégat ayant subi un attachement évapore une molécule dans un intervalle de temps inférieur au temps d'observation, il sera détecté à sa taille initiale. Ainsi cet attachement, bien qu'ayant eu lieu, ne contribuera pas à la mesure de la section efficace.

Des mesures de sections efficaces effectuées par d'autres groupes sur de petits agrégats [46, 47] permettent de déterminer la section efficace totale de réaction, qui comprend des réactions menant à l'évaporation, ne permettant de déterminer que des sections efficaces relatives d'attachement.

Nous verrons dans ce qui suit comment le transfert d'énergie lors de l'attachement peut provoquer de l'évaporation. Nous nous attacherons à vérifier, expérimentalement et par des simulations numériques, l'influence de l'évaporation dans nos conditions expérimentales.

2.3.1 Énergie interne et évaporation

Rappelons que lors de la réaction d'attachement d'une molécule à un agrégat de taille n , l'énergie interne de l'agrégat après collage E_{n+1} donnée par l'expression 2.1 :

$$E_{n+1} = E_n + D_{n+1} + E_{cm}$$

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

avec E_n : l'énergie interne de l'agrégat parent ;
 D_{n+1} : l'énergie de liaison, ou énergie de dissociation ;
 E_{cm} : l'énergie de collision dans le centre de masse.

Lors de nos expériences, il faut veiller à ce que l'énergie interne après attachement ne devienne pas trop grande. En effet le taux d'évaporation k_{evap} augmente avec la température T de l'agrégat, donc avec son énergie interne E_n . La dépendance en température ou énergie interne du taux d'évaporation peut être approximée par une loi de type Arrhenius :

$$k_{evap}(E) \propto \exp\left(-\frac{D_n}{k_B T}\right) \propto \exp\left(-\frac{D_n}{E_n}\right) \quad (2.20)$$

Si l'énergie interne de l'agrégat devient trop élevée, le temps de vie de l'agrégat peut devenir inférieur à la fenêtre temporelle d'observation de l'expérience. Un agrégat ayant subi un collage, donc de taille $(n+1)$, peut être détecté à la taille n s'il évapore la molécule avant détection. Ainsi bien qu'ayant subi un collage, il ne contribue pas à la section efficace de collage.

La figure 2.8 présente le trajet des agrégats dans le dispositif de détection, en mettant en avant différentes zones où peut avoir lieu l'évaporation unimoléculaire successive à l'attachement de la molécule. On cherche ici à voir comment le spectre de masse est affecté par les agrégats ayant évaporé une molécule. Un agrégat ayant subi une évaporation successive à un attachement ne peut pas être différencié d'un agrégat ayant traversé la cellule intact si l'évaporation a lieu avant le dispositif d'accélération (1). De même on ne peut différencier les deux agrégats de tailles n si l'évaporation a lieu dans la zone de vol libre (2) après accélération et avant le réflectron. En effet la différence d'énergie cinétique entre les deux agrégats va être compensée par le réflectron, de sorte qu'ils arriveront en même temps au détecteur. En revanche une évaporation ayant lieu dans le réflectron (3) peut être observée sur le spectre de masse, l'agrégat va arriver un peu en retard par rapport à un agrégat qui est de taille n depuis le dispositif d'accélération, comme montré sur la figure 2.9. Un agrégat qui évapore une molécule dans la zone de vol libre après le réflectron (4) sera détecté comme n'ayant pas évaporé, étant donné que sa vitesse n'est quasiment pas modifiée. Il est donc bien compté comme un agrégat ayant subi un collage.

Un collage suivi d'une évaporation ne sera pas considéré comme un processus d'attachement si l'évaporation a lieu avant le réflectron. Il pourra être identifié comme de l'attachement s'il a lieu dans le réflectron ou dans la zone de vol libre qui suit jusqu'au détecteur.

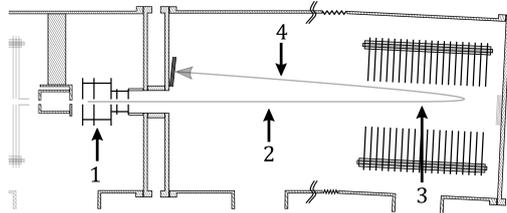


FIGURE 2.8 – Illustration des différentes zones du trajet des agrégats où peut avoir lieu l'évaporation unimoléculaire.

Variation du transfert d'énergie avec la taille

En fonction de la taille étudiée, l'augmentation d'énergie interne après attachement n'est pas la même car l'énergie de dissociation D_n ainsi que l'énergie de collision dans le

2.3. EFFET DE L'ÉVAPORATION

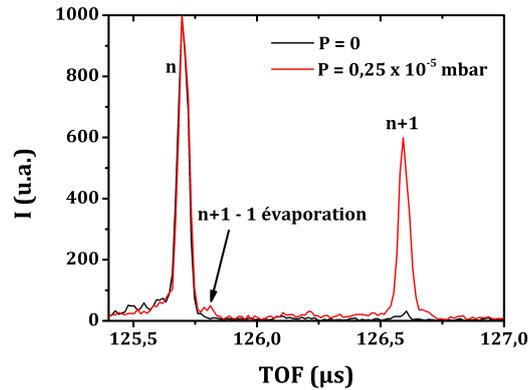


FIGURE 2.9 – Spectres de masse obtenus pour un agrégat d'eau protoné de taille 70 lors de l'observation de l'attachement avec mise en évidence des agrégats ayant évaporés après collage dans la zone (3) de la figure 2.8. Ces évaporations ne nuisent pas à la détermination de la section efficace d'attachement car leur temps de vol sont distingués de ceux des agrégats n'ayant pas subi d'attachement.

centre de masse dépendent de la taille n .

D'après les mesures des énergies de dissociation D_n d'une molécule d'eau dans un agrégat d'eau protoné réalisées par Hansen [48], ces énergies sont quasi constantes pour des tailles entre 40 et 70, et valent autour de 0,45 eV. Comme ces énergies de dissociation D_n sont quasiment égales pour toutes les tailles n , c'est l'énergie de collision E_{cm} qui joue le rôle prépondérant dans la variation d'énergie interne quand la taille change.

Dans nos expériences, nous travaillons à une énergie dans le référentiel du laboratoire fixée E_{lab} . Dans le référentiel du centre de masse E_{cm} varie avec la taille, approximativement comme E_{lab}/n . L'énergie de collision dans le centre de masse est donc plus élevée pour les plus petites tailles et diminue quand la taille augmente. Par exemple pour l'eau à $E_{lab} = 22eV$ nous avons : $0,65eV > E_{cm} > 0,15eV$ pour des tailles $35 < n < 200$. Le tableau 2.1 montre les différentes fourchettes d'énergie dans le référentiel du centre de masse en fonction de la taille, pour les différentes énergies fixées dans le référentiel du laboratoire. Cette variation implique que l'énergie transmise à l'agrégat au cours de la collision n'est pas la même en fonction de la taille n de l'agrégat.

Afin de vérifier si l'évaporation joue un rôle dans nos mesures, il est donc judicieux de se focaliser sur les cas où le transfert d'énergie lors du collage est le plus important, c'est à dire pour les énergies dans le référentiel du laboratoire E_{lab} les plus élevées et pour les plus petites tailles n étudiées.

2.3.2 Mesures expérimentales d'évaporation

Afin d'étudier l'influence de l'évaporation sur la détermination des sections efficaces, nous avons mesuré la section efficace d'attachement en fonction de la température du thermaliseur T_{th} . Dans ces expériences la pression dans la cellule de collision est maintenue constante, autour de 1×10^{-4} mbar. Nous cherchons la température initiale à partir de laquelle nous observons une diminution de la section efficace.

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

Agrégats d'eau

La figure 2.10 présente les sections efficaces d'attachement mesurées en fonction de la température initiale des agrégats. Trois cas sont ici présentés : la taille $n = 45$ à 33 eV et la taille $n = 60$ à 33 et 22 eV.

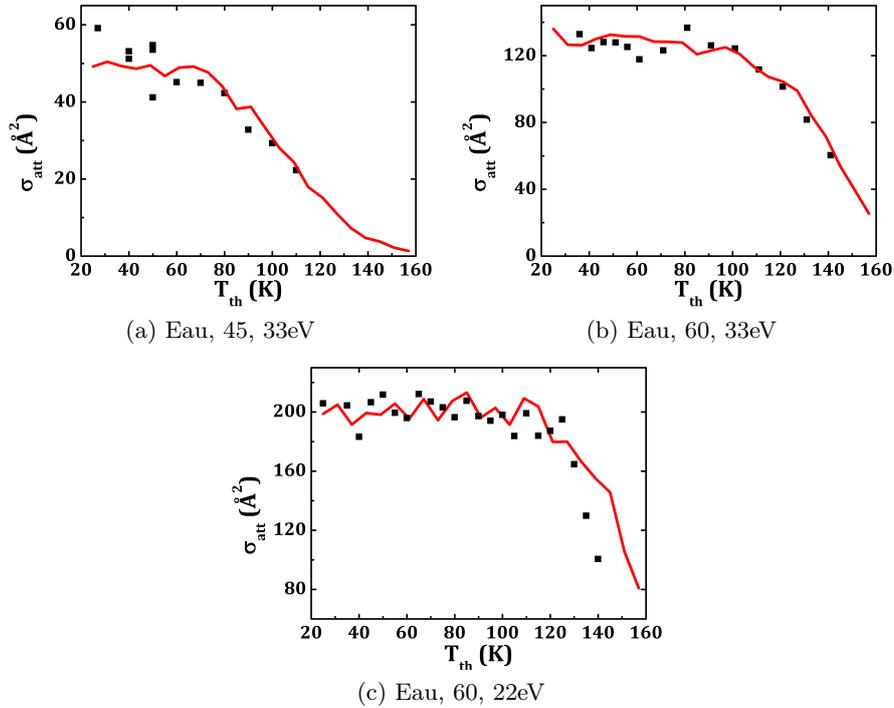


FIGURE 2.10 – Évolution de la section efficace de collage avec la température initiale de l'agrégat pour une pression fixe dans la cellule de collision dans le cas des agrégats d'eau. Les résultats expérimentaux correspondent aux carrés noirs, les lignes continues correspondent aux simulations.

Dans les trois cas, la section efficace d'attachement mesurée présente un plateau aux plus faibles températures. À partir d'une certaine température, la section efficace de collage diminue : cette baisse est attribuée à l'évaporation. En comparant les graphes (a) et (b), effectués à une même énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire $E_{\text{lab}} = 33$ eV, on observe bien que quand la taille n de l'agrégat augmente, la température à laquelle l'évaporation se manifeste augmente aussi. Ainsi pour la taille 45, l'évaporation semble commencer autour de 70 K. Pour la taille 60, c'est plutôt autour de 100 K. Si l'on compare le graphe (b) et le graphe (c), qui concernent la même taille $n = 60$ mais à deux énergies différentes, de 33 et 22 eV dans le référentiel du laboratoire, on peut voir que l'évaporation a lieu un peu plus tardivement, 120 K, dans le cas où l'énergie de collision est la plus faible. Ces comportements correspondent bien à ceux attendus quand la taille et l'énergie dans le repère du laboratoire changent : lorsque l'énergie de collision augmente, l'évaporation apparaît pour de plus faibles températures initiales.

Agrégats d'alcool

Tout comme pour les agrégats d'eau, nous avons mesuré l'évolution de la section efficace de collage en fonction de la température initiale de l'agrégat fixée par le thermaliseur. Les

2.3. EFFET DE L'ÉVAPORATION

résultats sont présentés sur la figure 2.11. Les mesures ont été faites pour la taille 50 à 22 eV dans le cas du méthanol et pour la taille 40, également à 22 eV, pour l'éthanol.

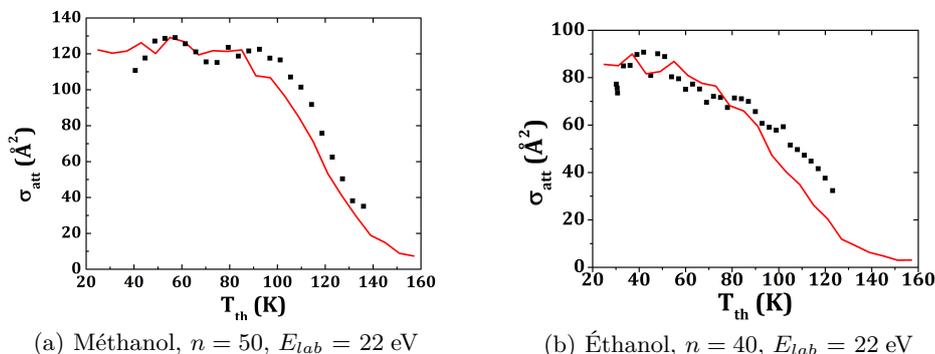


FIGURE 2.11 – Évolution de la section efficace de collage avec la température initiale de l'agrégat T_{th} pour une pression fixe dans la cellule de collision dans le cas des agrégats d'alcools. Les carrés noirs sont les données expérimentales, les courbes en trait plein les simulations numériques prenant en compte l'évaporation thermique.

De même que pour les agrégats d'eau, les données présentent un plateau aux basses températures puis une diminution de la section efficace de collage. Cette diminution a lieu autour de 90 K dans le cas du méthanol, et autour de 60 K dans le cas de l'éthanol.

2.3.3 Simulations numériques pour l'évaporation

Pour confirmer que ces diminutions de la section efficace observées expérimentalement sont bien le fait de l'évaporation, des simulations numériques de type Monte-Carlo sont réalisées. Il s'agit de simuler les trajectoires des agrégats depuis leur accélération par le premier dispositif de Wiley-McLaren (WML1) jusqu'à leur détection. Les processus de collision dans la cellule sont pris en compte, ainsi que les évaporations ayant lieu dans celle-ci et dans le dispositif de détection. Les spectres de masse par temps de vol produits par ces simulations sont analysés par la même procédure que les résultats expérimentaux. L'évaporation est déduite d'un modèle de Weisskopf décrit en annexe A qui considère l'agrégat comme étant une ensemble d'oscillateurs harmoniques.

Les paramètres essentiels de ce modèle sont l'énergie de liaison D_n d'une molécule dans un agrégat et la fréquence propre ν des oscillateurs.

Pour les énergies de dissociations des agrégats d'eau, nous utilisons les valeurs déduites à partir des abondances des distributions en masse par Hansen [48]. Les D_n ont des valeurs autour de 0,45 eV. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celle déduite de l'enthalpie de vaporisation de l'eau macroscopique (0,42 eV).

Dans le cas des agrégats d'alcools, nous n'avons pas de données disponibles dans la littérature. Les énergies de dissociation déduites de l'enthalpie de vaporisation des deux espèces sont $D_{methanol} = 0,37 \text{ eV}$ et $D_{ethanol} = 0,40 \text{ eV}$. Pour l'eau nous avons remarqué que les énergies de dissociation pour les agrégats sont un peu plus élevées que celle déduite de quantités macroscopiques. En supposant qu'il en soit de même pour les alcools nous avons utilisé $D_{methanol} = 0,4 \text{ eV}$ et $D_{ethanol} = 0,42 \text{ eV}$.

La fréquence de vibration choisie pour l'eau est $\nu_{eau} = 1,202 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est ajustée pour reproduire nos données expérimentales. De plus cette fréquence de vibration est en bon accord avec les mesures de Bruder mann [35], qui a mis en évidence un

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

mode de vibration à 5 meV dans les agrégats d'eau excités par des collisions inélastiques avec un gaz rare, qui correspond à une fréquence de vibration de $1,21 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

En ce qui concerne les fréquences de vibration pour les alcools, elles sont ajustées à partir de celle de l'eau, en utilisant l'approximation harmonique. On fait d'abord l'hypothèse que comme dans le cas d'un oscillateur harmonique classique, la fréquence propre est liée à la constante de raideur k et à la masse d'un constituant de l'agrégat m comme $\nu = \sqrt{k/m}$. En seconde hypothèse nous considérons la constante k comme identique pour les trois systèmes : eau, méthanol et éthanol. En effet pour les trois espèces les liaisons intermoléculaires sont de même type, à savoir des liaisons hydrogène et elles sont du même ordre de grandeur car ayant des énergies de dissociation D_n similaires. Ainsi l'ajustement des fréquences de vibration, pour le méthanol ν_m et pour l'éthanol ν_e , se fait par une loi d'échelle en masses :

$$\nu_{m/e} = \nu_{eau} \times \sqrt{\frac{m_{eau}}{m_{m/e}}} \quad (2.21)$$

avec $\nu_{eau} = 1,202 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$;

$m_{eau} \approx 18 \text{ uma}$: la masse moléculaire de l'eau ;

$m_m \approx 32 \text{ uma}$: la masse moléculaire du méthanol ;

$m_e \approx 46 \text{ uma}$: la masse moléculaire de l'éthanol ;

Ce qui nous donne : $\nu_m = 0,902 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ pour le méthanol et $\nu_e = 0,752 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ pour l'éthanol.

Les sections efficaces issues de ces simulations, tracées en trait plein sur les figures 2.10 et 2.11, permettent de reproduire de façon satisfaisante l'ensemble des courbes expérimentales. L'évaporation thermique semble bien être responsable de la diminution de la section efficace d'attachement.

2.3.4 Bilan sur l'effet de l'évaporation

Comme nous l'avons montré, une augmentation de l'énergie interne due aux collisions peut mener à une évaporation. Si cette évaporation a lieu avant l'accélération par le second dispositif de Wiley-McLaren (WML2) ou dans la zone de temps de vol précédant le réflectron, elle peut conduire à une diminution de la section efficace mesurée. Nous avons pu vérifier cet effet à la fois expérimentalement et par des simulations numériques. Ces données nous ont permis de déterminer la température initiale critique des agrégats au-dessus de laquelle l'effet de l'évaporation se manifeste. Nous avons déterminé cette température pour les cas les plus défavorables, c'est à dire lorsque l'énergie cinétique des agrégats est grande et la taille des agrégats petite.

Finalement nous travaillons à une température de thermaliseur la plus basse possible, entre 25 K à 30 K. Ceci assure qu'il n'y a pas de phénomène d'évaporation pouvant réduire la section efficace d'attachement.

2.4 Résultats et modèle dynamique

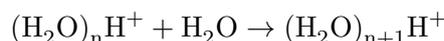
Maintenant que nous sommes en mesure de déduire des sections efficaces absolues d'attachement, et que nous nous sommes assurés qu'il n'y a pas d'évaporation unimoléculaire qui pourrait diminuer artificiellement les valeurs mesurées, nous présentons ci-dessous les résultats obtenus pour différentes espèces d'agrégats. Nous commencerons par présenter les sections efficaces d'attachement de molécules d'eau sur les agrégats d'eau [44, 49, 21],

2.4. RÉSULTATS ET MODÈLE DYNAMIQUE

publiés par l'équipe avant le début de ma thèse. Nous rappellerons le modèle dynamique permettant d'interpréter les résultats obtenus. Nous mettrons ces résultats en parallèle avec les résultats obtenus au cours de ma thèse sur les agrégats d'alcool.

2.4.1 Attachement d'une molécule d'eau sur un agrégat d'eau protoné

L'attachement unimoléculaire étudié ici [44, 49] est la réaction homogène suivante :



Les sections efficaces pour cette réaction ont été mesurées pour les tailles n allant de 30 à 250. Les expériences ont été menées pour plusieurs énergies cinétiques allant de 6 eV à 33 eV dans le référentiel du laboratoire.

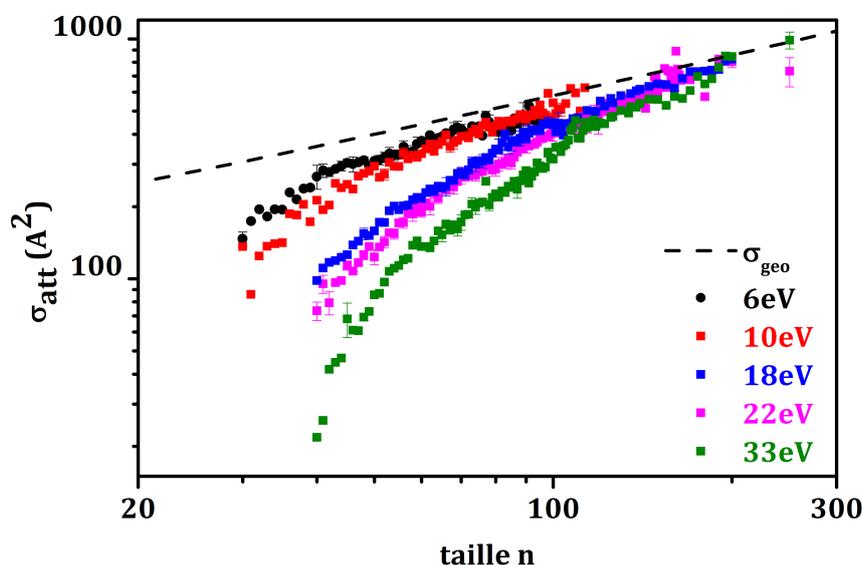


FIGURE 2.12 – Sections efficaces absolues d'attachement σ_{att} d'une molécule d'eau sur un agrégat d'eau protoné de taille n $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ pour des énergies dans le référentiel du laboratoire E_{lab} allant de 6 à 33 eV. La courbe en pointillée correspond à la section efficace géométrique, d'expression 2.15, prise en considérant un rayon moléculaire pour l'eau de 2,4 Å.

La figure 2.12 présente les sections efficaces déterminées pour ces différentes énergies. La section efficace géométrique déduite d'un modèle de sphères dures, obtenue à partir de la formule 2.15, est également indiquée. Les résultats expérimentaux donnent des sections efficaces d'attachement inférieures aux sections efficaces géométriques. Les sections efficaces augmentent avec la taille n et convergent vers la section efficace géométrique pour les plus grosses tailles observées, soit autour de $n = 200$. La section efficace est d'autant plus éloignée de la géométrie que la taille est petite.

On peut remarquer que la section efficace d'attachement pour une taille n donnée varie avec l'énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire E_{lab} . Plus l'énergie est élevée et plus la section efficace d'attachement est faible.

Le fait que les sections efficaces d'attachement soient plus basses que les sections efficaces géométriques suggèrent des événements de diffusion inélastique, qui donnent lieu à des collisions non-collantes. Elles ont été justifiées par un effet dynamique que nous allons maintenant expliciter.

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

2.4.2 Modèle dynamique

Le modèle dynamique permettant d'interpréter le comportement des résultats expérimentaux fait intervenir deux paramètres : le temps d'interaction entre les deux réactants τ_c et la période caractéristique τ_v , qui est la période du mode de vibration intermoléculaire de surface principalement excitée lors des collisions.

Pour que l'attachement de la molécule sur l'agrégat résulte de la collision, il faut que toute l'énergie de collision E_{cm} puisse être absorbée par l'agrégat par redistribution sur les degrés de liberté internes de celui-ci. Le temps minimum nécessaire pour que l'énergie de collision puisse être efficacement absorbée par l'agrégat correspond à la période d'excitation du mode de vibration intermoléculaire de surface, τ_v . Ainsi d'un point de vue dynamique, il faut que le temps de collision τ_c entre la molécule et l'agrégat soit suffisamment long pour que l'énergie de collision soit transformée en énergie interne par le mode de vibration de surface afin d'être entièrement redistribuée ensuite par les différents modes de vibration. Si le temps d'interaction τ_c est trop court par rapport à la période caractéristique τ_v l'énergie lors de la collision n'a pas le temps d'être transformée en énergie interne pour l'agrégat et la collision ne mène pas à l'attachement de la molécule.

Dans notre modèle, la durée moyenne de la collision τ_c , illustrée par la figure 2.13, est estimée comme le temps pour la molécule de traverser l'agrégat, soit :

$$\tau_c = \frac{2n^{1/3}r_{ag}}{\bar{v}_{rel}} \quad (2.22)$$

avec n : la taille de l'agrégat ;
 r_{ag} : le rayon d'une molécule constituant l'agrégat ;
 \bar{v}_{rel} : la vitesse relative moyenne entre l'agrégat et la molécule.

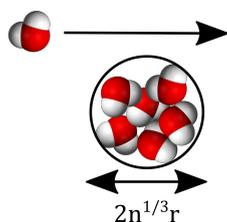


FIGURE 2.13 – Schéma illustrant la collision entre un agrégat cible de taille n et constitué de molécules de rayon r avec une molécule projectile.

L'idée de base du modèle dynamique de l'attachement que nous avons développée est la suivante : une collision menant au collage de la molécule nécessite, comme nous venons de le dire, que l'énergie de collision soit convertie en énergie interne de l'agrégat par redistribution entre ses modes de vibration internes. Pour que cela ait lieu, il est nécessaire que dans le temps de la collision τ_c , au moins un mode de vibration de l'agrégat soit excité.

Une étude expérimentale réalisée par Bruder mann *et coll* [35, 50] a montré, dans une gamme d'énergies de collision similaire à la nôtre, que le mode de vibration des agrégats d'eau qui est principalement excité lors des collisions avec des atomes de gaz rare est le mode intermoléculaire de pliage de surface $O \cdot \cdot O \cdot \cdot O$ entre des molécules d'eau adjacentes tri-coordonnées pour une surface amorphe. Nous pouvons supposer que le même mode de vibration est excité lors des collisions avec des molécules d'eau. L'idée de notre modèle est donc que si la durée de la collision est inférieure à la période de ce mode de

2.4. RÉSULTATS ET MODÈLE DYNAMIQUE

vibration, celui-ci n'a pas le temps d'être excité, ne permettant donc pas que l'énergie de collision soit convertie en énergie interne de l'agrégat. Dans ce cas, la molécule incidente ne peut pas céder toute son énergie cinétique à l'agrégat et elle est donc diffusée.

Pour une énergie dans le référentiel du laboratoire donnée, quand la taille n diminue, le temps de collision τ_c diminue. Pour une taille n donnée, quand l'énergie dans le référentiel du laboratoire augmente, le temps de collision τ_c diminue. Nous voyons ici comment est relié le comportement en taille et le comportement en énergie des résultats expérimentaux au temps de collision τ_c .

La formule empirique qui rend compte de l'effet dynamique et qui a permis d'ajuster nos sections efficaces expérimentales σ_{exp} est la suivante :

$$\sigma_{exp} = \sigma_{geo} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_c - \tau_0}{\tau_v}\right) \right] \quad (2.23)$$

avec σ_{geo} : la section efficace géométrique définie par la formule 2.15 ;
 τ_v : la période de vibration du mode principal de surface de l'agrégat excité lors de la collision ;
 τ_0 : un temps de latence ;
 τ_c : la durée de la collision, ayant pour valeur moyenne la formule 2.22.

Voyons les paramètres, τ_c et τ_v , extraits par application de ce modèle à nos données expérimentales.

Application aux résultats expérimentaux

La figure 2.14 présente le résultat de l'ajustement du modèle dynamique sur les données expérimentales pour l'eau quand on applique l'équation empirique 2.23. Les paramètres qui sont ajustés sont la période de vibration τ_v , le temps de latence τ_0 ainsi que le rayon moléculaire de l'eau r_{eau} quand on exprime la section efficace σ_{geo} avec l'expression 2.15. τ_c est donné par la formule 2.22.

Notre modèle rend compte de façon satisfaisante de l'ensemble des mesures expérimentales en utilisant un jeu unique de paramètres qui sont : $\tau_v = 0,66$ ps, $\tau_0 = 0,52$ ps et $r_{eau} = 2,4$ Å, et ce pour toutes les énergies E_{lab} étudiées et pour toutes les tailles.

La période de vibration déduite de l'ajustement est très proche de celle mesurée par Brudermann *et coll* [35, 50] que nous avons évoquée plus tôt. Cette période de vibration a été attribuée au mode principal de vibration intermoléculaire de surface à basse énergie qui est le mode de pliage entre des molécules d'eau adjacentes tri-coordonnées pour une surface amorphe $O \cdot \cdot O \cdot \cdot O$, schématisé en figure 2.15.

Application du modèle à d'autres systèmes

Nous cherchons à savoir si ce modèle dynamique simple peut s'appliquer à d'autres systèmes. Il devrait pouvoir s'appliquer à des systèmes présentant des caractéristiques similaires en ce qui concerne les interactions intermoléculaires, c'est à dire liés par des liaisons hydrogène avec des énergies de liaison D_n de même ordre de grandeur.

Nous avons décidé d'étudier des alcools, ici le méthanol et l'éthanol, qui sont tout indiqués comme espèces chimiques pour mettre à l'épreuve le modèle dynamique, puisqu'ils présentent des liaisons intermoléculaires de type hydrogène et que leurs énergies de dissociation sont de l'ordre de celle de l'eau, autour de 0,4 eV.

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

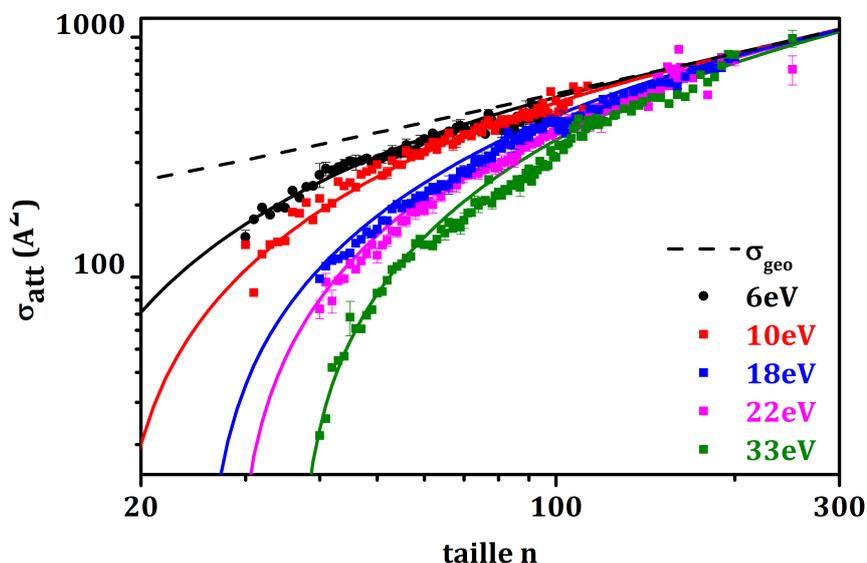
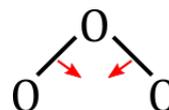


FIGURE 2.14 – Sections efficaces d’attachement expérimentales et courbes, en trait plein, obtenues par le modèle empirique dynamique pour ajuster ces données suivant la formule 2.23 selon les différentes énergies dans le référentiel du laboratoire E_{lab} .

FIGURE 2.15 – Schéma illustrant le pliage entre molécules d’eau.

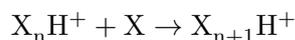


On s’attend à observer une variation de la période principale de vibration de surface τ_v suivant la masse du constituant, comme discuté dans la section 2.3.3, l’approximation harmonique prédisant que τ_v évolue comme \sqrt{m} .

Voyons si ces hypothèses se vérifient pour les sections efficaces d’attachement d’une molécule d’alcool sur un agrégat d’alcool.

2.4.3 Attachement d’une molécule d’alcool sur un agrégat d’alcool

Nous considérons ici toujours des réactions homogènes de type :



où X sont des molécules d’alcool :

- méthanol : $X = (\text{CH}_3\text{OH})$, de masse $m_m \approx 32$ uma ;
- éthanol : $X = (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, de masse $m_e \approx 46$ uma.

Examinons les résultats de sections efficaces absolues d’attachement obtenus pour ces deux alcools.

Résultats

Les figures 2.16 présentent les sections efficaces absolues d’attachement mesurées pour chacun des alcools. Ces mesures ont été réalisées à une énergie dans le référentiel du laboratoire de 22 eV pour les deux systèmes. Dans le cas du méthanol, nous avons également effectué des mesures à 12 eV.

2.4. RÉSULTATS ET MODÈLE DYNAMIQUE

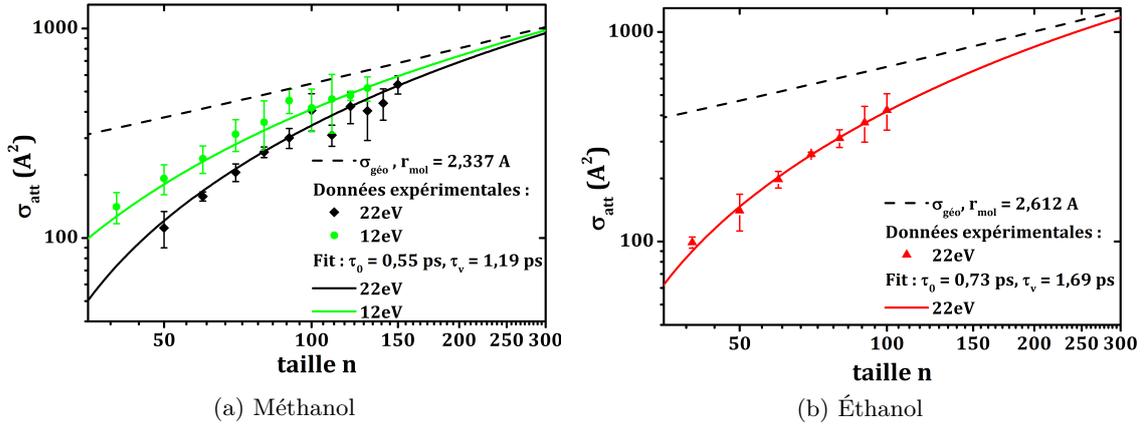


FIGURE 2.16 – Sections efficaces absolues d’attachement σ_{att} pour les réactions homogènes des alcools en fonction de la taille n de l’agrégat. Les points correspondent aux données expérimentales, les courbes en trait plein à l’ajustement du modèle dynamique. La courbe en pointillé est la section efficace géométrique.

La variation de la section efficace avec la taille de l’agrégat présente un comportement général similaire à celui observé avec l’eau : la section efficace d’attachement augmente avec la taille des agrégats et converge aux grandes tailles vers la section efficace géométrique. Pour cette dernière, la valeur des rayons pour le méthanol et l’éthanol ont été déduits de la valeur de la densité du solide macroscopique : $r_m = 2,337 \text{ \AA}$ [51] et $r_e = 2,612 \text{ \AA}$ [52].

Pour le méthanol, nous observons le même type de comportement que l’eau quand on modifie l’énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire, à savoir une diminution de la section efficace d’attachement quand l’énergie de collision augmente.

Application du modèle dynamique

Nous avons procédé de la même façon que pour l’eau pour ajuster les données expérimentales concernant les alcools, à l’aide de l’expression 2.23. Les ajustements réalisés avec le modèle dynamique sont présentés en trait plein sur les figures 2.16. Les paramètres déduits de ces ajustements pour les périodes de vibration $\tau_{m/e}^{exp}$ et pour les temps de latence $\tau_0^{m/e}$ sont :

- $\tau_m^{exp} = 1,19 \text{ ps}$ et $\tau_0^m = 0,55 \text{ ps}$ pour le méthanol ;
- $\tau_e^{exp} = 1,69 \text{ ps}$ et $\tau_0^e = 0,73 \text{ ps}$ pour l’éthanol.

Le rayon moléculaire n’a pas ici été mis comme paramètre ajustable. Les valeurs utilisées sont celles données dans la section précédente pour la section efficace géométrique et déduites à partir de la densité macroscopique des alcools.

Aucune donnée n’est disponible dans la littérature quant aux modes de vibrations intermoléculaires de surface des agrégats d’alcools. Nous pouvons néanmoins nous attendre à ce que le mode de pliage intermoléculaire de surface soit le mode principal excité lors de la collision, comme pour l’eau.

Nous pouvons estimer des valeurs attendues pour les périodes caractéristiques $\tau_{m/e}^{harm}$ des alcools à partir de celle de l’eau τ_{eau}^{exp} par les mêmes hypothèses que dans la section sur l’évaporation 2.3.2. Ainsi dans l’approximation harmonique et en supposant que les forces intermoléculaires sont de même type (liaisons hydrogène) et de même ordre de grandeurs,

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

la période $\tau_{m/e}^{harm}$ suit une l'échelle de masse suivante :

$$\tau_{m/e}^{harm} = \tau_{eau}^{exp} \times \sqrt{\frac{m_{m/e}}{m_{eau}}} \quad (2.24)$$

Pour τ_{eau}^{exp} nous prenons la valeur déterminée en section 2.4.2 soit $\tau_{eau} = 0,66$ ps.

L'application numérique de 2.24 nous donne comme valeurs attendues pour les alcools $\tau_m^{harm} = 0,88$ ps pour le méthanol et $\tau_e^{harm} = 1,06$ ps pour l'éthanol.

L'ensemble des résultats expérimentaux et des résultats attendus dans le modèle harmonique sont résumés dans le tableau 2.2.

	m	τ_v^{harm}	τ_v^{exp}	τ_0^{exp}
H₂O	18 uma		0,66 ps	0,52 ps
Méthanol	32 uma	0,88 ps	1,19 ps	0,55 ps
Éthanol	46 uma	1,06 ps	1,69 ps	0,73 ps

TABLE 2.2 – Tableau récapitulatif des résultats attendus et expérimentalement obtenus pour les trois systèmes étudiés dans le cas des réactions homogènes.

Compte tenu de la simplicité et des approximations de ce modèle, les accords du modèle harmonique avec l'expérience sont satisfaisants. En effet quand la masse de la molécule augmente, on s'attend à une augmentation de la période de vibration, et c'est ce qui est observé.

Qualitativement, le modèle dynamique reproduit de façon satisfaisante, dans le cas des réactions homogènes, à la fois pour les agrégats d'eau et les agrégats d'alcools, la dépendance en taille de la section efficace d'attachement.

2.5 Discussion

Après avoir présenté les résultats de mesures de sections efficaces et les avoir interprétés à l'aide d'un modèle simple, nous souhaitons discuter ici certains effets non évoqués jusqu'ici.

Nous commencerons par traiter un effet qui aurait dû induire des sections efficaces d'attachement supérieures à la section efficace géométrique à savoir les interactions électrostatiques. Nous évoquerons ensuite un effet qui aurait pu entraîner une diminution de la section efficace : le transfert de proton de l'agrégat vers la molécule neutre lors de la collision. Nous comparerons ensuite nos résultats à ceux d'une expérience permettant également la mesure de section efficace d'attachement pour des agrégats d'eau, mais neutres. Une étude théorique de dynamique moléculaire dont les conditions reproduisent nos mesures semble confirmer le fait qu'il y ait des collisions non-collantes. Finalement nous discuterons les résultats obtenus dans le cas de réactions inhomogènes, où la molécule est de nature différente des molécules composant l'agrégat, pour lesquelles le modèle dynamique semble montrer ses limites.

2.5.1 Effet des interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques attractives entre un agrégat chargé et une molécule polaire et/ou présentant un moment dipolaire induit devraient conduire à des sections efficaces d'attachement supérieures à la section efficace géométrique [53, 42]. Ainsi des mesures expérimentales en science de l'atmosphère montrent que les germes chargés augmentent la formation d'aérosols [54]. L'effet étant supposé être plus fort pour les plus petites tailles. Ceci est en contradiction avec nos résultats, où au contraire la section efficace est d'autant plus inférieure à la section efficace géométrique que la taille est petite.

Nous donnerons une estimation de la section efficace en prenant en compte les effets électrostatiques et nous justifierons la valeur du rayon moléculaire de l'eau que nous avons utilisée. Nous discuterons de l'effet attendu de la nature de la charge sur les sections efficaces d'attachement.

Modèles électrostatiques pour déterminer les sections efficaces de capture

Pour déterminer la section efficace d'attachement en considérant les interactions électrostatiques, nous utilisons des modèles de type Langevin dans la théorie ADO (average dipole orientation). Ces modèles sont basés sur les trajectoires classiques pour une molécule neutre (polarisable) présentant un moment dipolaire linéaire dans le champ d'une charge ponctuelle [55]. L'orientation du dipôle est moyennée sur l'ensemble des orientations.

Dans l'approche ADO, le potentiel effectif d'interaction entre un ion et une molécule neutre polarisable s'exprime, en unités atomique :

$$V(r) = -\frac{\alpha}{2r^4} - \frac{C_l \mu_D}{E_{cm}} + \frac{E_{cm} b^2}{r^2} \quad (2.25)$$

Le premier terme représente l'interaction du dipôle induit, α étant la polarisabilité de la molécule projectile et r la distance entre le centre de l'agrégat et la molécule. Le second terme est l'interaction avec le dipôle permanent, avec μ_D le moment dipolaire électrique de la molécule, C_l est la "dipole locking constant" introduite par Su *et al* [56] et E_{cm} l'énergie de collision dans le centre de masse. Le dernier terme est la barrière centrifuge, où b est le paramètre d'impact. Pour l'eau, le paramètre C_l est pris égal à 1. En effet les simulations numériques [57] que nous évoquerons plus tard montrent que dans nos conditions le dipôle de la molécule est toujours orienté dans la direction de l'agrégat [57].

Le tableau 2.3 nous donne les différentes données utiles pour les différentes molécules traitées, valeurs prises dans le Handbook of Chemistry and Physics [58].

espèce	eau	méthanol	éthanol
α ($\times 10^{24}$ cm ³)	1,46	3,29	5.11 – 5.41
α (unités atomiques)	9,85	22,2	34,5
μ_D (Debye)	1,8546	1.70	1,69 (moyenne)
μ_D (unités atomiques)	0,73	0,67	0,66

TABLE 2.3 – Tableau résumant pour les espèces étudiées la polarisabilité α ainsi que le moment dipolaire électrique μ_D

L'expression de la section efficace dans cette théorie ADO [59, 56] est :

$$\sigma_{ADO} = \pi b_{ADO}^2 \quad (2.26)$$

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

avec :

$$b_{ADO}^2 = \frac{C_l \mu_D}{E_{cm}} + \sqrt{\frac{2\alpha}{E_{cm}}} \quad (2.27)$$

Pour prendre en compte la taille de l'agrégat, Kummerlöwe *et al* [60] proposent une version améliorée de la théorie ADO avec deux modèles : le modèle HSA (hard sphere average) où la charge de l'agrégat est fixée au centre de l'agrégat supposé sphérique, et le modèle SCC (Surface Charge Capture) où la charge est mobile à la surface de l'agrégat, et est en vis-a-vis de la molécule en raison de l'interaction attractive. Pour le premier modèle on a la section efficace suivante :

$$\sigma_{HSA} = \sigma_{ADO}, \text{ si } E_{cm} \leq E^* \quad (2.28)$$

$$= \sigma_{geo} + \pi \left(\frac{C_l \mu_D}{E_{cm}} + \frac{\alpha}{2D^2 E_{cm}} \right), \text{ pour } E_{cm} > E^* \quad (2.29)$$

D est la somme des rayons de la molécule et de l'agrégat $D = R_{ag} + r_{vap}$. L'énergie E^* , $E^* = \alpha/2D^4$, est l'énergie de collision pour laquelle σ_{ADO} devient inférieure à la section efficace géométrique σ_{geo} .

Pour le second modèle, SCC :

$$\sigma_{SCC} = \pi(R_{ag} + b_{ADO})^2 \quad (2.30)$$

Afin de pouvoir déterminer les sections efficaces prédites par ces modèles, un paramètre important est le rayon de l'agrégat (et le rayon de la molécule projectile). Ces rayons peuvent être déduits à partir de la densité macroscopique des espèces chimiques concernées.

Sections efficaces électrostatiques et rayon moléculaire

Estimer avec précision le rayon moléculaire est assez difficile, mais cette donnée nous est nécessaire pour estimer une section efficace géométrique. On peut supposer que les agrégats ont la même densité que le solide ou le liquide macroscopique, et en déduire le rayon moléculaire. En déduisant un rayon à partir de la densité de l'eau liquide, de l'eau surfondue ou de la glace, celui-ci peut prendre des valeurs comprises entre 1,93 et 1,98 Å. On considère généralement la dernière valeur, celle de la glace, de 1,98 Å, les agrégats aux températures où l'on travaille étant considérés comme solides. Il est cependant fort probable que les agrégats aient une densité différente de la valeur donnée par le solide macroscopique.

Nous pouvons voir sur la figure 2.17 les sections efficaces d'attachement obtenues pour les deux modèles SCC et HSA prenant en compte les interactions électrostatiques. Ce sont les prédictions pour l'eau en prenant un rayon moléculaire de 1,98 Å. Les données expérimentales obtenues pour les sections efficaces d'attachement à 22 eV ont également été tracées.

Aux grandes tailles, le modèle de type HSA, où la charge se trouve au centre de l'agrégat sous-estime la section efficace d'attachement, quand le modèle SCC, avec la charge en surface, sur-estime plutôt cette dernière.

Nous avons également tracé sur cette figure les sections efficaces géométriques en supposant un rayon moléculaire pour l'eau de 1,98 Å et de 2,4 Å. Le rayon de 2,4 Å est déduit des données expérimentales en supposant que les sections efficaces convergent aux grandes tailles vers la section efficace géométrique. Ceci est fait en laissant le rayon moléculaire comme paramètre libre lors de l'ajustement des données avec la formule 2.23, avec pour

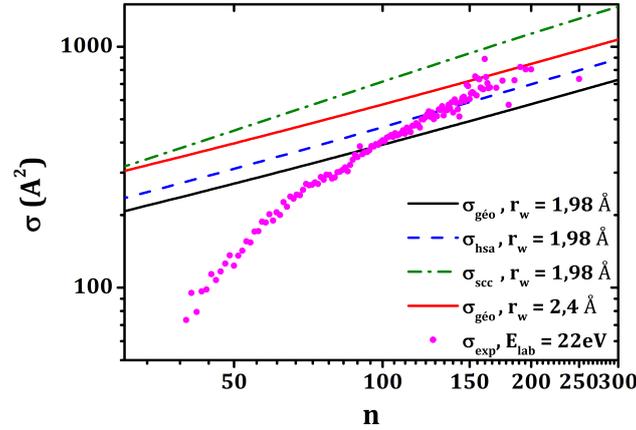


FIGURE 2.17 – Sections efficaces obtenues dans le cas de modèles prenant en compte les interactions électrostatiques de type HSA et SCC et comparaisons avec un modèle de sphères dures pour un rayon déduit du solide macroscopique σ_{geo} ou pour le rayon déduit du modèle dynamique σ_{exp} . Les valeurs expérimentales à 22 eV sont également tracées.

l'expression de la section efficace géométrique l'expression 2.15. La section efficace géométrique σ_{exp} déduite à partir de ce rayon se trouve entre les prédictions des deux modèles de Langevin. Ce résultat suggère deux cas de figure possibles. Soit nous avons bien une densité de l'agrégat équivalente à celle du solide macroscopique, donc un rayon de 1,98 Å, et un effet des interactions électrostatiques visible sur la section efficace aux grandes tailles. Soit la densité dans les agrégats est différente de celle du solide macroscopique et le rayon moléculaire d'un constituant est de 2,4 Å et les interactions électrostatiques ont un effet négligeable sur les sections efficaces.

Comme l'évolution avec la taille des valeurs déterminées par les modèles électrostatiques ne diffère pas beaucoup des valeurs que nous pouvons déterminer en partant du simple modèle géométrique, on se contente donc de continuer à utiliser la formule 2.15 dans le modèle empirique.

Influence de la nature de la charge

L'effet de la nature de la charge, positive ou négative, semble avoir un rôle significatif dans les mesures de taux de nucléation [61]. En fonction des systèmes étudiés, la préférence de signe semble varier en fonction de la nature chimique des constituants [62, 61]. Depuis la première expérience en chambre de nucléation par Wilson en 1897 [63], il a pu être observé que la nucléation dans une vapeur d'eau supersaturée est favorisée par les espèces négativement chargées comparées aux positives. La nucléation de l'eau semble favorisée par les anions mais l'explication de cet effet est sujet à controverse [62, 64, 65].

L'équipe a réalisé des mesures sur des agrégats d'eau de charges positive et négative afin de mesurer l'effet de cette charge sur les sections efficaces d'attachement. Ces mesures ont été effectuées précédemment à ma thèse [21] et comparent les sections efficaces pour des agrégats protonés $(H_2O)_n H^+$ et déprotonés $(H_2O)_{n-1} OH^-$. Les sections efficaces d'attachement obtenues pour les deux types d'agrégats sont du même ordre de grandeur et présentent la même dépendance en taille. Elles tendent vers la même valeur de la section efficace géométrique pour les deux types d'agrégats. Les sections efficaces pour les agrégats protonés semblent être légèrement inférieures que pour les déprotonés pour les plus petites

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

tailles, mais cet effet n'est pas assez marqué au vu de la précision de nos mesures pour pouvoir être définitivement confirmé.

2.5.2 Transfert de proton

Il est possible qu'un mécanisme de transfert de proton puisse engendrer une section efficace inférieure à la section efficace prédite par un modèle de sphères dures. Ce mécanisme envisage la possibilité que le proton H^+ de l'agrégat soit transféré lors de la collision vers la molécule projectile : dans ce cas, l'agrégat neutre qui sort de la cellule n'est pas détecté. La molécule chargée, quant à elle, ne sort pas de la cellule de collision, car n'ayant pas une vitesse suffisante et n'est pas non plus détectée.

Ce mécanisme est ici mis hors de cause puisque l'affinité protonique de la molécule d'eau, autour de 7,5 eV, est inférieure à celle de l'agrégat. En effet bien que seuls des résultats théoriques soient disponibles [66], il semble que l'affinité protonique augmente avec la taille n de l'agrégat : l'affinité protonique du dimère est de 8,7 eV, celle du pentamère de 10 eV. Il est donc improbable que ce mécanisme ait lieu pour les tailles étudiées, le transfert de proton de l'agrégat vers la molécule n'étant pas énergétiquement favorisé.

Pour les alcools, l'affinité protonique de la molécule de méthanol est de 8,02 eV et celle de l'éthanol de 8,25 eV [67]. Bien que n'ayant pas d'information sur l'affinité protonique des agrégats d'alcools, le comportement avec la taille doit être assez similaire aux agrégats d'eau, augmentant avec la taille de l'agrégat : le transfert de proton ne doit pas non plus intervenir pour ces systèmes.

2.5.3 Comparaison avec de récents résultats expérimentaux

Des mesures de sections efficaces d'attachement sur des systèmes comparables à ceux que nous avons étudiés ont été effectuées par Lengyel *et coll* [8, 68]. Leur expérience produit par détente supersonique des agrégats d'eau neutres $(H_2O)_n$ ayant une taille moyenne et une vitesse connues. Les sections efficaces d'attachement de molécules sur des agrégats neutres sont estimées en mesurant la perte de vitesse des agrégats induite par l'élévation du nombre de processus d'attachement quand la pression dans la cellule de collision augmente. Des simulations de dynamique moléculaire viennent compléter leurs résultats expérimentaux. Ces simulations leur permettent d'affirmer qu'il n'y a pas d'évaporation successive au processus d'attachement.

Dans les expériences de Lengyel, l'énergie de collision est de 0,2 eV, ce qui correspond aux mesures que nous avons effectuées aux plus basses énergies à 6 eV dans le référentiel du laboratoire. Les sections efficaces obtenues par ce groupe ont été tracées avec nos résultats expérimentaux en figure 2.18. Pour les mêmes tailles considérées, c'est à dire jusqu'à $n \approx 250$, leurs résultats sont comparables aux nôtres, bien qu'ils travaillent avec des espèces neutres alors que nos agrégats sont chargés.

Les sections efficaces mesurées par Lengyel pour les grandes tailles, de ≈ 250 à ≈ 575 , sont plus élevées que la section efficace géométrique ; ils l'expliquent par des structures fortement irrégulières de leurs agrégats. Ces structures seraient liées au processus de formation des agrégats, qui se ferait pour ces tailles élevées par assemblage d'agrégats déjà formés et non plus par collages successifs de molécules. N'ayant pas mesuré de sections efficaces pour ces tailles, nous ne pouvons fournir d'élément de comparaison.

Le fait que les sections efficaces d'attachement pour les mêmes tailles étudiées, de 40 à 250, dans le cas d'agrégats neutres soient du même ordre de grandeur que celles que

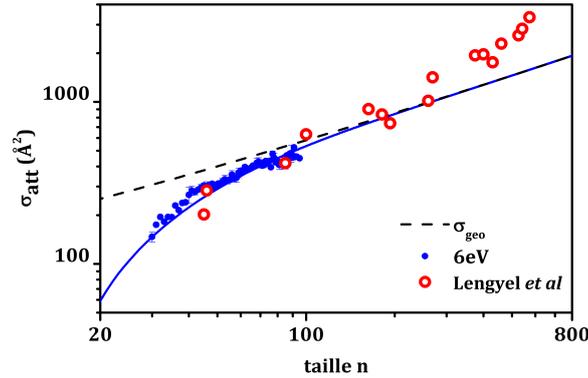


FIGURE 2.18 – Sections efficaces d’attachement de Lengyel *et coll* [68] pour les sections efficaces d’attachement d’agrégats d’eau neutres de tailles moyennes allant de ≈ 40 à ≈ 575 en comparaison avec nos résultats expérimentaux pour des agrégats d’eau protonés à $E_{lab} = 6$ eV. La section efficace géométrique considère un rayon de $r_{eau} = 2,4$ Å.

nous mesurons pour des agrégats chargés semble indiquer que le section efficace d’attachement d’une molécule neutre dépend peu des interactions électrostatiques entre agrégat et molécule pour cette gamme de taille.

Un modèle d’agrégat sphérique avec un potentiel d’interaction entre constituants neutres permet à Lengyel de reproduire de façon satisfaisante leur section efficace d’attachement pour les tailles jusqu’à 250, et ce sans prendre en compte l’existence de processus de diffusion inélastique. Nous ne sommes pas en mesure de comprendre les contradictions d’interprétation pour les deux expériences.

L’étude théorique de dynamique moléculaire qui suit, qui concerne à la fois des agrégats d’eau chargés et des agrégats d’eau neutres en collision avec une molécule neutre, peut nous aider à y voir plus clair.

2.5.4 Comparaison à l’étude théorique de Florent Calvo

Des simulations classique et quantique de trajectoires par dynamique moléculaire ont été menées par Florent Calvo (Grenoble) et Matthieu Marciantie [57] dans le cas de collision d’une molécule d’eau avec un agrégat d’eau. Les conditions initiales des simulations correspondent à nos conditions expérimentales, c’est à dire que la température initiale de l’agrégat est de 25 K et l’énergie dans le référentiel du laboratoire de 10 eV. Sont traités des agrégats d’eau neutres $(H_2O)_n$, protonés $(H_2O)_nH^+$ et déprotonés $(H_2O)_{n-1}OH^-$, pour les tailles $n = 21, 30, 50$.

Les sections efficaces géométriques ont été calculées par différentes techniques à partir de structures réalistes des agrégats. La première méthode est une méthode de projection de la structure sur un plan aléatoire, une aire moyenne sur l’ensemble des directions peut ainsi être déduite. La seconde méthode est la méthode dite "convex hull" qui prend en compte les déformations par rapport à un modèle sphérique afin de déduire le volume de l’agrégat. Un rayon équivalent pour l’agrégat R_{ag} peut être déduit de ces deux méthodes et le calcul de la section efficace se fait avec la formule 2.15 habituelle. Pour ces deux méthodes, les sections efficaces géométriques déterminées sont inférieures à la section efficace géométrique déduite des données macroscopiques, où le rayon de la molécule d’eau est de 1,98 Å. L’écart est de $\sim 10\%$ pour la méthode de projection et $\sim 25\%$ pour la méthode "convex hull".

Globalement les conclusions tirées par Calvo rejoignent les nôtres : le comportement

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

avec la taille suit une tendance similaire à celle que nous avons observée, c'est à dire que les sections efficaces d'attachement sont significativement inférieures aux sections efficaces géométriques pour les plus petites tailles. D'après [57], ces sections efficaces plus basses que la section géométrique sont en effet causées par des évènements de diffusion inélastique de la molécule projectile (réflexion de la molécule projectile sur la surface de l'agrégat). Il faudrait en revanche faire de nouvelles simulations pour déterminer les conditions engendrant ces collisions non-collantes, et pouvoir confirmer notre hypothèse qu'elles sont dues à une redistribution imparfaite de l'énergie de collision en énergie interne quand le temps d'interaction n'est pas suffisant.

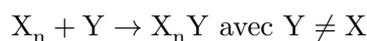
D'un point de vue quantitatif en revanche, les valeurs des sections efficaces de collage simulées par dynamique moléculaire sont inférieures, d'un facteur 2 à 3, aux données expérimentales que nous avons mesurées. Les auteurs suggèrent que ces différences proviennent d'inexactitudes de leur modèle, et probablement aussi de l'échelle de temps limitée dans les simulations. L'accord entre nos résultats expérimentaux et les résultats de ce papier n'est donc que qualitatif.

Les auteurs ont également traités des effets quantiques sur les sections efficaces d'attachement, notamment des effets de point-zéro. Il semble qu'il y ait un effet systématique de diminution de la section efficace d'attachement dans le cas traitant des effets quantiques par rapport au cas classique pour les sections efficaces d'attachement déduites des simulations de dynamique moléculaire. Cette diminution est observée pour les agrégats neutres comme pour les agrégats chargés. Elle serait due aux fluctuations de point-zéro qui diminue l'interaction effective entre les réactants.

Il n'y a pas d'influence significative du signe de la charge sur les sections efficaces : des sections efficaces similaires sont obtenues pour les agrégats protonés et déprotonés, les différences entre leur sections efficaces sont très faibles. L'observation d'une centaine de trajectoires indépendantes montre que le dipôle de la molécule projectile est largement orienté dans la direction de l'agrégat avant la collision. Les agrégats neutres ont également été étudiés et leur sections efficaces d'attachement sont inférieures aux sections efficaces des agrégats chargés, de l'ordre de 10 à 20 % selon les tailles. Une différence est donc bien attendue d'après ces simulations de type dynamique moléculaire, bien que n'ayant pas été observée avec les résultats de Lengyel [68] précédemment discutés en section 2.5.3

2.5.5 Cas des réactions inhomogènes

Nous avons pu vérifier que le modèle dynamique développé en section 2.4.2 s'applique sur les agrégats d'alcools dans le cadre de réactions homogènes. Quand le projectile et les molécules de l'agrégat cible sont de même espèce, l'effet dynamique explique de façon satisfaisante les données expérimentales. Mais qu'en est-il lorsque la molécule du projectile est d'espèce différente de celles de l'agrégat ? C'est ce que nous étudions dans le cas des réactions inhomogènes [69] du type :



L'ensemble des mesures effectuées dans ce cas sont présentées sur la figure 2.19. Sur la figure 2.19 (a), les agrégats d'eau ($X = \text{H}_2\text{O}$), d'énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire de 22, 12 et 9 eV, sont respectivement en collision avec des molécules d'eau ($Y = X = \text{H}_2\text{O}$), de méthanol ($Y = \text{CH}_4\text{O}$) et d'éthanol ($Y = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Sur la figure 2.19 (b), les agrégats de méthanol ($X = \text{CH}_4\text{O}$), d'énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire de 22, 15 et 38 eV, sont respectivement en collision avec des molécules de méthanol, d'éthanol et d'eau.

2.5. DISCUSSION

Les sections efficaces d'attachement mesurées ne varient pas de façon significative en fonction du projectile. Elles gardent des valeurs similaires à celles obtenues dans le cas des réactions homogènes précédemment présentées. Le comportement global avec la taille est similaire.

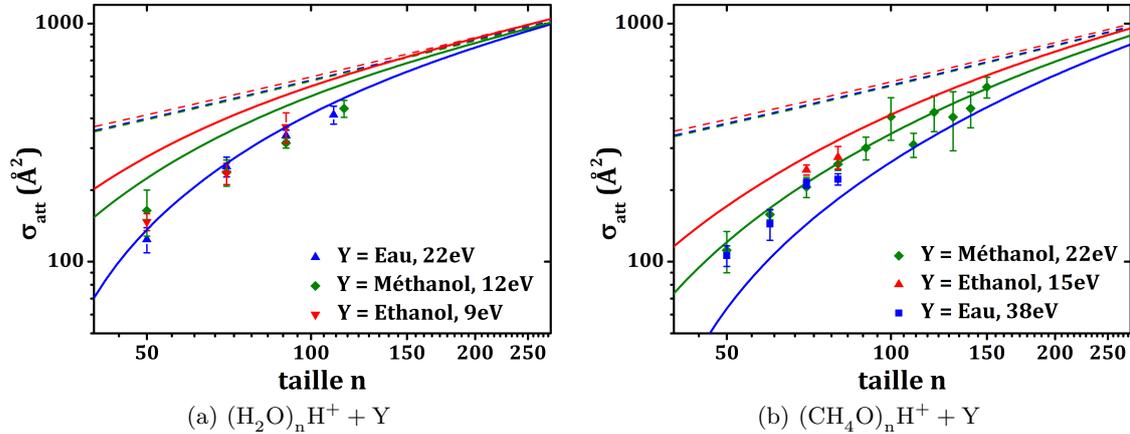


FIGURE 2.19 – Sections efficaces absolues de collage dans le cas des réactions inhomogènes effectuées à des énergies dans le centre de masse équivalentes, $E_{cm} \approx 0,4$ eV. Les courbes en trait plein sont les prédictions du modèle dynamique. Les courbes en pointillées correspondent aux sections efficaces géométriques.

Dans tous ces cas, les mesures sont réalisées pour des énergies de collision E_{cm} dans le centre de masse identiques, de l'ordre de 0,4 eV, de sorte que l'apport d'énergie lors de la collision est équivalent pour tous les cas. Ceci est obtenu en changeant l'énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire E_{lab} pour un agrégat d'espèce donnée en fonction du projectile. En effet dans le cas où la masse de la molécule projectile m_{vap} et la masse d'un constituant de l'agrégat m_{ag} sont différents, $m_{ag} \neq m_{vap}$, on peut grossièrement considérer que l'énergie de collision dans le centre de masse E_{cm} dépend de l'énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire E_{lab} comme $E_{cm} \approx (m_{vap}/nm_{ag}) \times E_{lab}$. Ainsi quand la masse de la molécule projectile m_{vap} augmente, il faut diminuer l'énergie E_{lab} pour conserver E_{cm} constante.

En revanche faire varier E_{lab} induit un changement de la vitesse relative moyenne, qui dépend de la vitesse de l'agrégat d'après la formule 2.11. Ainsi en fonction du projectile nous faisons varier le temps de collision τ_c , d'après la formule 2.22.

Le modèle dynamique dont le comportement est lié au temps de collision τ_c par la formule 2.23 prévoit donc des variations non-négligeables des sections efficaces d'attachement en fonction du projectile, comme montré sur les figures 2.19. Les paramètres τ_v , τ_0 appliqués ici pour le modèle dynamique sont ceux obtenus lors des mesures sur les réactions homogènes (voir tableau 2.2) et qui ne dépendent que des agrégats. Nous constatons ici que modèle dynamique ne parvient pas à reproduire les données expérimentales.

Deux points méritent d'être rediscutés dans le cadre des réactions inhomogènes : les interactions électrostatiques et le transfert de proton de l'agrégat vers la molécule projectile. Les effets électrostatiques ne peuvent expliquer le comportement des sections efficaces d'attachement mesurées puisque les interactions attractives entre un agrégat chargé et une molécule neutre induisent des sections efficaces d'attachement plus élevées. Les trois molécules étudiées ici ont des moments dipolaires permanents de même ordre de grandeur et les polarisabilités augmentent quand on va de l'eau à l'éthanol, les valeurs sont

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

données dans le tableau 2.3. Ainsi, lors par exemple des collisions entre agrégats d'eau et molécules d'éthanol, on s'attend plutôt à avoir une section efficace augmentée du fait des interactions électrostatiques, par rapport à la réaction homogène entre agrégat d'eau et molécules d'eau.

Le transfert de proton de l'agrégat vers la molécule neutre semble également ne pas jouer de rôle ici, puisque l'affinité protonique de la molécule libre est inférieure à celle de l'agrégat. En effet bien qu'en phase gazeuse l'affinité protonique de l'éthanol (8,25 eV [67]) soit supérieure à celle de la molécule d'eau, elle est déjà inférieure à celle du dimère d'eau de 8,69 eV [66].

Lengyel *et al* ont également effectué la mesure de sections efficaces d'attachement dans le cas de réaction inhomogène [8]. Pour un agrégat d'eau neutre de taille autour de 260, la section efficace est de 670 \AA^2 pour l'attachement d'une molécule de méthanol et de 855 \AA^2 pour l'attachement d'une molécule d'éthanol. Ces valeurs sont d'ordre de grandeur compatible avec les sections efficaces d'attachement que nous attendons aux plus grandes tailles, données par la section efficace géométrique. Cependant nous n'attendons pas de différence marquée sur la section efficace d'attachement pour l'agrégat d'eau protoné en fonction du projectile pour cette gamme de taille.

Les résultats obtenus pour les sections efficaces d'attachement dans le cas réactions inhomogènes montrent une défaillance du simple modèle dynamique présenté, alors que celui-ci s'est avéré reproductible pour les réactions homogènes.

2.6 Perspectives

Nous exposons ici les différentes possibilités de mesures de sections efficaces d'attachement qu'il serait intéressant d'effectuer avec l'expérience actuelle. Quelques résultats préliminaires sont exposés.

2.6.1 Dans le cadre du modèle dynamique

Nous avons testé le modèle dynamique sur l'eau, sur le méthanol, et sur l'éthanol. Comme nous l'avons vu en section 2.4.3, nous pouvons estimer l'évolution de la période de vibration intermoléculaire principale de surface. En effet dans le cadre de l'approximation harmonique et pour des forces intermoléculaires de même type et de même ordre de grandeur, cette période suit une loi d'échelle de masse en \sqrt{m} , donné par la formule 2.24.

Nous pourrions donc effectuer des mesures sur des alcools présentant des masses plus élevées comme le propanol (≈ 60 uma) ou le butanol (≈ 74 uma), et ayant également des énergies de dissociation D_n déduites à partir des données macroscopiques de l'ordre de 0,4 eV. Ainsi nous pousserions un peu plus loin la vérification du modèle dynamique pour des réactions homogènes, qui s'est révélée qualitativement bonne pour nos trois premiers systèmes.

2.6.2 Agrégats d'intérêt atmosphérique

Notre montage expérimental permet d'étudier des agrégats mixtes qui présentent un intérêt atmosphérique. Dans ce cadre nous avons commencé à étudier des agrégats d'eau contenant une molécule d'acide sulfurique H_2SO_4 . D'après de nombreuses études atmosphériques, il semble en effet que la présence d'acide sulfurique augmente le taux de nucléation des aérosols de l'atmosphère [70, 54]. Des modèles de nucléation dans un système

binaire eau-acide sulfurique ont été développés [71, 72, 73], dans lesquels la formation d'agrégats hydratés contenant de l'acide sulfurique joue un rôle. Des premiers résultats pour les sections efficaces d'attachement ont été obtenus pour ce système, que nous présentons maintenant.

Résultats préliminaires sur des agrégats présentant une impureté

La production des agrégats d'eau et d'acide sulfurique a déjà été évoquée au chapitre précédent. Nous avons choisi de fixer le nombre total de molécules constituant l'agrégat, afin de comparer ce que provoque le remplacement d'une molécule d'eau par une impureté d'acide sulfurique. Ainsi on comparera les agrégats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ avec les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}^+$. Les résultats présentés pour les agrégats d'eau pure et ceux d'acide sulfurique ont été réalisés simultanément pour les deux types d'agrégats, pour une taille et une énergie donnée.

Caractérisation du taux d'évaporation

Comme nous l'avons fait dans le cas de l'eau et des alcools, nous devons nous assurer qu'il n'y a pas de phénomène d'évaporation susceptible de diminuer artificiellement la section efficace mesurée. Pour cela, nous mesurons l'évolution de la section efficace d'attachement avec la température initiale des agrégats, c'est à dire la température fixée par le thermaliseur T_{th} . Les mesures présentées en figure 2.20 ont été effectuées sur les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_{51}\text{H}^+$ et $(\text{H}_2\text{O})_{50}(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}^+$, à une énergie dans le référentiel du laboratoire E_{lab} de 22 eV.

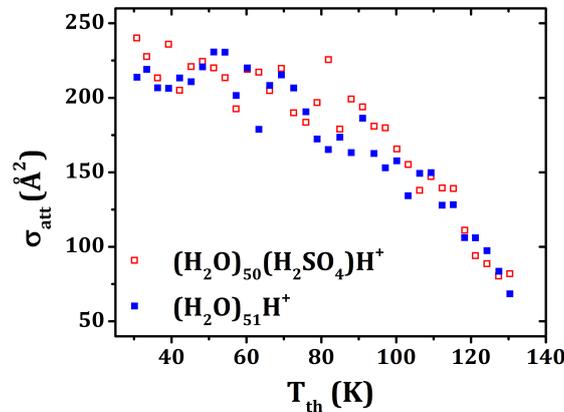


FIGURE 2.20 – Évolution de la section efficace d'attachement σ_{att} avec la température initiale de l'agrégat T_{th} pour des agrégats homogènes d'eau ou contenant une impureté d'acide sulfurique, contenant 51 molécules au total, à une énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire de 22 eV. La pression en vapeur d'eau dans la cellule de collision est de 1×10^{-4} mbar.

Il n'y a pas de différence notable entre les courbes pour un agrégat d'eau pure et un agrégat d'eau contenant une molécule d'acide. Nous observons toujours un plateau aux basses températures, puis une forte diminution de la section efficace à partir de 80 K. Il semble donc que le remplacement d'une molécule d'eau par une molécule d'acide sulfurique n'ait pas induit de changements vis à vis de l'effet de l'évaporation, probablement car pour les deux systèmes, ce sont des molécules d'eau qui s'évaporent. Travailler à 25 K nous assure toujours ici de ne pas avoir de réduction de la section efficace due à l'évaporation.

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

Sections efficaces d'attachement mesurées

Les résultats des sections efficaces absolues d'attachement obtenus sur les agrégats d'eau ayant une molécule d'acide sulfurique sont présentés sur la figure 2.21.

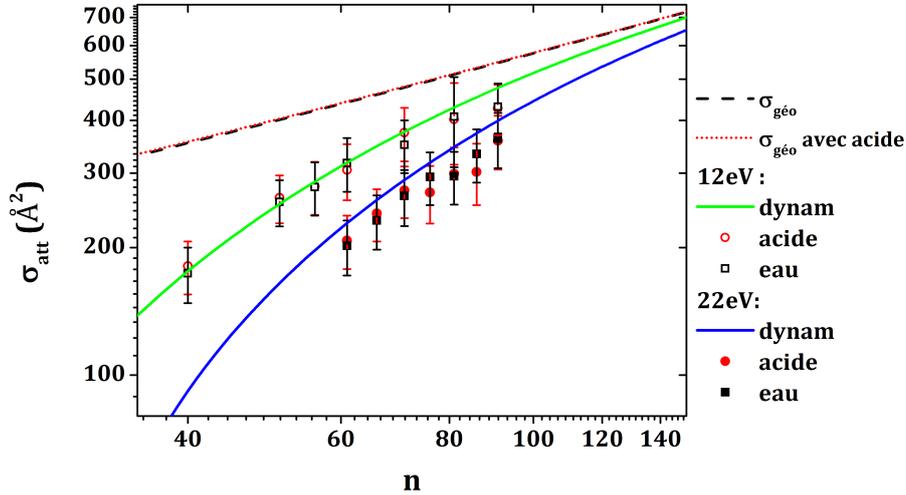


FIGURE 2.21 – Évolution de la section efficace d'attachement des agrégats d'eau et des agrégats mixtes d'eau contenant une impureté d'acide sulfurique pour deux énergies dans le référentiel du laboratoire à savoir 12 et 22 eV.

Il n'y a pas de différence notable entre les sections efficaces mesurées pour les agrégats dont une molécule d'eau a été remplacée par une molécule d'acide sulfurique. Nous observons le même comportement en taille, les sections efficaces d'attachements sont très inférieures à la section efficace géométrique pour les plus petites tailles puis convergent vers celle-ci quand la taille augmente. Nous observons également le même comportement avec l'énergie cinétique : la section efficace est plus faible à une taille donnée quand l'énergie dans le référentiel du laboratoire E_{lab} est plus élevée, en raison d'un temps d'interaction τ_c plus faible.

En prenant des considérations uniquement d'ordre géométrique, nous pouvons nous attendre à ne pas voir de différence dans les sections efficaces mesurées. En effet, en partant de la densité de l'acide sulfurique du liquide macroscopique, le rayon moléculaire obtenu est de $r_{acid} = 2,77 \text{ Å}$. Or l'expression de la section efficace géométrique dans le cas où il y a une impureté est la suivante :

$$\sigma_{geo} = \pi \left(\left[(n-1)r_{eau}^3 + r_{acid}^3 \right]^{1/3} + r_{eau} \right)^2 \quad (2.31)$$

Ce qui implique un écart relatif par rapport à la section efficace géométrique de l'eau inférieur à 1% pour les tailles que nous étudions, tel qu'on peut le voir sur la figure 2.21 pour les courbes en pointillé.

De même l'agrégat étant majoritairement constitué d'eau, nous nous attendons à ce que le mode principal de vibration soit le même que celui évoqué jusqu'à présent, ayant une durée de vibration de $\tau_v = 0,66 \text{ ps}$. Les sections efficaces obtenues suivent ce même comportement dynamique.

Évolution possible pour les agrégats d'eau avec une impureté

Pour continuer les mesures sur les agrégats mixtes eau-acide sulfurique, nous pourrions étudier l'effet du nombre de molécule d'acide sur la section efficace de collage, afin de voir si il peut y avoir un nombre critique d'impuretés qui modifie la section efficace d'attachement. Un autre acide peut être intéressant comme impureté pour la nucléation d'aérosols atmosphériques : l'acide nitrique HNO_3 [54]. En raison de la dangerosité et de l'incompatibilité de cet acide avec le cuivre (qui constitue le thermaliseur mais aussi certain joints de l'expérience) son étude n'est pour l'instant pas envisagée.

2.7 Conclusion

Le dispositif expérimental que nous avons décrit dans le chapitre précédent nous permet d'effectuer des mesures de sections efficaces absolues d'attachement de molécules neutres sur des agrégats chargés. Le contrôle de la température initiale de l'agrégat, de l'énergie de collision ainsi que du nombre de collisions nous permet d'observer ce processus sans qu'il soit entaché d'artefacts dûs à des processus d'évaporation. Nous avons déterminé l'évolution avec la taille des sections efficaces d'attachement pour différents systèmes : des agrégats d'eau avec des molécules d'eau, des agrégats d'alcools avec des molécules d'alcools, méthanol et éthanol.

Les agrégats que nous avons étudiés ont en commun d'avoir des liaisons intermoléculaires de type hydrogène. Dans toutes les réactions homogènes étudiées, c'est à dire quand les constituants de l'agrégat et la molécule avec laquelle il y a collision sont de même espèce, les sections efficaces de collage mesurées suivent la même tendance, que ce soit en taille ou en énergie. Les sections efficaces expérimentales tendent vers la section efficace géométrique pour les tailles les plus élevées étudiées, mais s'en éloignent d'autant plus que la taille diminue. Pour les trois cas de réactions homogènes étudiés, eau, éthanol et méthanol, un modèle dynamique nous a permis de reproduire de façon satisfaisante ces données expérimentales. Ces derniers résultats obtenus au cours de cette thèse ont été publiés dans [69].

Le comportement en taille observé semble être confirmé par une étude théorique [57], qui observe la présence de collisions non-collantes. Des recherches plus approfondies sont nécessaires pour confirmer l'hypothèse qu'elles sont dues à un effet dynamique.

En revanche le modèle dynamique montre ses limites dans le cas de réaction inhomogène, où l'agrégat et la molécule sont d'espèces différentes. Dans ce cas la section efficace ne dépend pas de la masse du projectile comme attendu.

Afin de vérifier la validité du modèle sur différents systèmes, des mesures sur des agrégats d'alcools de masses supérieures peuvent être envisagées afin d'observer si le comportement dynamique suit toujours l'évolution prévue avec la masse du constituant. Des mesures de sections efficaces d'attachement des agrégats d'eau comprenant une impureté peuvent contribuer à la compréhension de mesures de taux de nucléation faites dans l'atmosphère. De premières mesures sections efficaces d'attachement obtenues pour des agrégats d'eau contenant une molécule d'acide sulfurique ont été réalisées, mais ne montrent pas de différence avec les sections efficaces mesurées pour les agrégats d'eau pure. Nous pourrions regarder comment évolue la section efficace d'attachement en fonction du nombre d'impureté ou en fonction de la composition chimique de l'impureté. Les effets de la nature de la charge dans les agrégats mixtes d'intérêt atmosphérique pourront aussi être étudiés.

CHAPITRE 2. SECTIONS EFFICACES D'ATTACHEMENT UNIMOLÉCULAIRE

Chapitre 3

Transition de phase dans les agrégats d'eau

LES propriétés thermodynamiques des agrégats diffèrent de celles du système macroscopique. En général leur température de transition diminue avec la taille en raison de l'augmentation du rapport de la surface par rapport au volume total (modèle capillaire). Pour les agrégats de tailles assez petites, le comportement thermodynamique peut se complexifier encore : il n'y a plus d'évolution monotone de la température de transition avec la taille mais on peut observer des variations abruptes de taille en taille [1]. C'est ce qui a notamment pu être observé pour des agrégats de sodium Na_n^+ pour des tailles entre 70 et 200 [74].

Il existe de nombreuses études concernant les transitions de phases et les structures des agrégats d'eau, tant théoriques qu'expérimentales. Différentes transitions de phases ont pu être proposées, sans qu'aucun consensus ne puisse émerger pour l'instant. Il existe trois types d'agrégats d'eau chargés qui ont pu être étudiés. Les plus susceptibles d'être formés sont les espèces protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ et déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$, mais l'agrégat d'eau avec un électron solvaté $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ a aussi été produit. La nature de la charge portée par l'agrégat change probablement sa structure, ce qui va induire un changement des températures de transition en raison des différents arrangements des liaisons hydrogènes qui constituent les liaisons intermoléculaire entre les molécules d'eau.

Les agrégats d'eau protonés sont ceux pour lesquels la bibliographie est la plus fournie, avec des études théoriques complétées par des résultats expérimentaux de spectroscopie infrarouge (IR). Les énergies de dissociation ont été déterminées par Hansen [48] à partir des abondances des spectres de masses pour les agrégats protonés et déprotonés. Les énergies de dissociation peuvent nous renseigner sur les structures des agrégats.

Pour ce qui est des structures de ces agrégats d'eau protonés, il a été suggéré par des études théoriques [75, 14] que les structures d'agrégats de type cage existent pour $n \geq 15$. Des mesures expérimentales de la fréquence de vibration de la liaison OH par spectroscopie infra-rouge (IR) tendent plutôt à montrer que de telles structures existent à partir de la taille 21 [76, 77]. En effet une structure de type cage dans un agrégat d'eau montre une prédominance des liaisons tri-coordonnées. La taille 20 étant plutôt une structure de type "net" (filet) présentant plus de molécules d'eau deux-fois coordonnées. Les structures cages de types clathrates, c'est à dire une cage avec une ou plusieurs molécules à l'intérieur, semblent être la structure dominante au moins entre les tailles 21 à 28 [76, 77, 78], contenant une ou deux molécules d'eau à l'intérieur. À partir de tailles autour

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

de $n \approx 35$, ces cages simples ne sont plus les structures les plus stables. On s'attend à avoir des géométries plus désordonnées, ou alors constituées de multiples cages clathrates contenant une ou plusieurs molécules [79, 80]. Une étude théorique sur les minima globaux d'agrégats d'eau neutres à partir des potentiels empiriques rapporte qu'à partir de la taille $n > 37$, les structures présentent un coeur structuré à l'intérieur d'une structure cage [3]. Pour $n \geq 100$ jusqu'à 200, il semble que les agrégats d'eau protonés étudiés par spectroscopie IR présentent une structure cristalline partielle, dominée par des molécules d'eau quadri-coordonnées dont la proportion augmente avec la taille. La surface de ces agrégats étant plus similaire au liquide ou à la glace [77]. La diffraction électronique d'agrégats d'eau neutres a permis de montrer qu'il y a un début de structures cristallines qui semble émerger entre les tailles 200 et 1000 [81]. Une expérience de spectroscopie IR vibrationnelle sur des agrégats d'eau neutres dopés par une molécule de sodium suggèrent un début de structure cristalline pour les agrégats d'eau autour de la taille 275 [82]. Des simulations confirment cette hypothèse d'une transition structurelle avec la taille, passant d'une structure amorphe à une structure cristalline pour des tailles autour de 200 molécules [83]. Ainsi il semble que les structures passent de structures ordonnées, de type cage autour de $n = 21$, vers des structures plus amorphes vers $n \approx 35$ et elles deviennent cristallines vers $n \approx 275$.

Il existe des tailles particulièrement stables dans les agrégats d'eau, des nombres "magiques". Les tailles 21 et 28 sont connues pour être des nombres magiques dans les agrégats protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, dont la stabilité provient de leur structure géométrique. Leur structure est une cage de type clathrate [78, 84, 85, 77]. Le 21, probablement un des agrégats d'eau les plus étudié, serait une structure dodécaèdre (pentagonale) (5^{12}) avec une molécule d'eau à l'intérieur et l'ion hydronium H_3O^+ en surface [84, 15]. Le 28 serait un pentakaidecaèdre $5^{12}6^3$ dans lequel il y a deux molécules d'eau neutres [84]. La taille 55 est aussi un nombre magique mais il n'y a pas d'explication sur la raison pour laquelle il présente une abondance plus élevée. Les énergies de dissociation D_n de ces agrégats ont été mesurées par Hansen [48] et il semblerait que l'abondance plus importante de cette taille ne serait pas due à une stabilité particulière de la structure mais plutôt à une instabilité de la taille 56.

Il y a plusieurs types de transition de phase possibles proposées par les différents travaux. Pour les tailles de 16 à 22, il pourrait y avoir deux transitions de phases de type solide-solide successives allant de la structures cages vers une structure "flower" puis de cette structure vers une structure "ring" [14]. Une étude traitant exclusivement des tailles 21 et 22 propose le début de la délocalisation du proton H^+ de sa forme Eigen, où le proton est fortement lié à une seule molécule d'eau, sous forme d'un ion hydronium H_3O^+ , vers une forme Zundel, où le proton H^+ est partagé entre deux molécules d'eau $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}^+ \dots \text{OH}_2$ [15], cette hypothèse n'a pas été confirmée.

Schmidt *et al* [13] ont réalisés une expérience de nanocalorimétrie sur des agrégats d'eau protonés pour des tailles allant de 60 à 79. Ils discutent de la possibilité que la transition soit une transition vitreuse ou une transition continue structurelle solide/solide, ou encore qu'il s'agisse d'une véritable fusion. Cette dernière se traduirait par un pic dans la capacité calorifique qui ne peut néanmoins pas être observé à cause du processus d'évaporation qui a lieu à une température proche de la transition. Les auteurs concluent donc qu'il est difficile de statuer sur la transition en jeu.

Il y a bien moins de bibliographie disponible concernant les agrégats négativement chargés. Les agrégats déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$ sont ceux que nous observons, la charge est supposée être localisée sur un groupement HO^- , et leurs énergies de dissociation ont

3.1. TRANSITION DE PHASE DANS UN SYSTÈME FINI

pu être déterminées par Hansen [48]. L'autre type d'agrégat produit est $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ [86, 12] où il y a plutôt présence d'un électron solvaté. Les courbes calorimétriques des tailles 48 et 118 pour ce type d'agrégats négatifs ont été étudiées par Hock *et al* [12].

Contrairement aux espèces protonées, la taille 21 n'est pas une taille magique dans le cas des agrégats déprotonés, suggérant donc que la structure pour les deux types d'agrégats est différente. La taille 55 en revanche est aussi un nombre magique pour les agrégats déprotonés. Cela dit, bien que les abondances pour les deux types de charge soit élevée dans les deux cas, le comportement des énergies de dissociation semble suggérer un comportement un peu différent. En effet l'énergie de dissociation de la taille 55 dans le cas des agrégats déprotonés est localement un maximum suggérant une structure particulièrement stable.

Cet état de l'art met en évidence que peu de résultats sont disponibles quand à la thermodynamique des agrégats d'eau. Les gammes de tailles étudiées, que ce soit théoriquement ou expérimentalement sont assez limitées.

Notre expérience nous permet de produire à la fois des agrégats protonés et déprotonés, sur une gamme de taille étendue. Nous sommes en mesure d'utiliser les processus de collage et d'évaporation pour réaliser des expériences de calorimétrie sur les agrégats pour les deux types de charge, nous allons ici pouvoir observer les variations avec la taille ainsi que l'effet de la charge.

Nous présenterons brièvement dans un premier temps les transitions de phase dans les systèmes finis. Nous verrons comment la nanocalorimétrie nous permet d'observer les transitions de phases dans les agrégats. Nous comparerons ensuite les différents résultats obtenus, avec le même dispositif et la même méthode d'analyse, pour les agrégats protonés et les agrégats déprotonés. Nous compléterons notre analyse avec des résultats théoriques obtenus par Jérôme Cuny et ses collaborateurs du LCPQ.

3.1 Transition de phase dans un système fini

Les propriétés thermodynamiques, la température, la phase, etc, ont été initialement définies pour les systèmes macroscopiques. Comment peut-on transférer ces concepts à l'étude de systèmes finis tels que les agrégats ? Et plus précisément ici à l'étude d'agrégats d'eau.

3.1.1 Rappel sur les systèmes macroscopiques

La fusion de l'eau, passage de l'état solide (glace) à l'état liquide, est probablement un des changements d'état les plus connus. Sa température de fusion est le point de référence de l'échelle de température Celsius, le 0°C , qui correspond à $273,15\text{ K}$. Dans un liquide les molécules sont faiblement liées, rendant les liquides déformables. L'état solide est un état de la matière dans lequel les molécules sont fortement liées les unes aux autres, et caractérisé à l'échelle macroscopique par un volume et une forme déterminés, constants en l'absence de toute force extérieure. La difficulté réside dans la définition d'un état solide ou d'un état liquide pour les agrégats.

Transition de phase : la fusion

Dans un système macroscopique, la fusion, c'est à dire la transition de phase solide-liquide, est une transition de phase du premier ordre. Ce type de transition de phase se caractérise par une chaleur latente L , ainsi qu'une température de fusion T_{tr} .

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

Lorsque de l'énergie est apportée au système sa température augmente. À la température de fusion T_{tr} , la chaleur apportée sert à la transformation et la température reste stable. L'énergie interne du système est augmentée de la quantité L appelée chaleur latente ou enthalpie de fusion. Ceci se traduit par une discontinuité dans la courbe représentant l'énergie du système en fonction de sa température. Une fois la fusion terminée, quand l'ensemble du système est passé à l'état liquide, la chaleur apportée fait de nouveau monter la température de la phase liquide. Ceci est illustré sur la figure 3.1 (a).

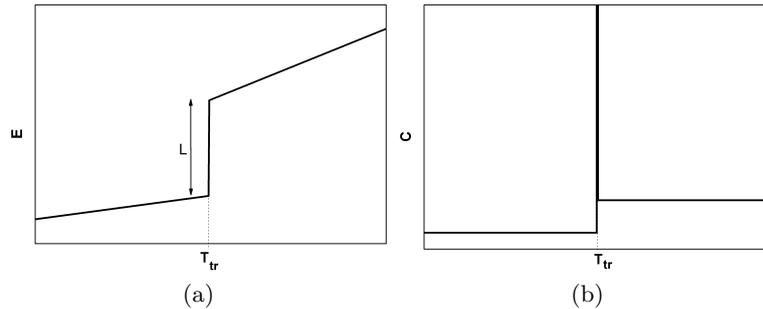


FIGURE 3.1 – Représentation de l'énergie interne E (a) et de la capacité calorifique C (b) en fonction de la température T pour un système macroscopique. La chaleur latente de fusion peut être déduite de la courbe E , la température de transition T_{tr} est indiquée sur les deux courbes.

Dans le cas bien connu de l'eau, la température de fusion est de $T_{tr} = 0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$ et la chaleur latente de fusion est de $L = 6,01\text{ kJ mol}^{-1}$ ou 333 kJ kg^{-1} .

La chaleur latente de changement d'état est associée à la discontinuité de l'entropie ΔS à la température de la transition T_{tr} :

$$\Delta S = \frac{L}{T_{tr}} \quad (3.1)$$

Les techniques de calorimétrie permettent de déterminer ces différentes grandeurs.

Calorimétrie

La calorimétrie est une technique qui consiste à réaliser une transformation adiabatique dans un système et à mesurer les variations de température qui accompagnent cette transformation. Cette technique permet d'observer complètement la transition de phase en traçant l'énergie E du système en fonction de la température du système, c'est à dire la courbe calorifique $E(T)$ montrée précédemment en figure 3.1.

Par la calorimétrie et à partir de la courbe calorifique $E(T)$, nous pouvons obtenir toutes les données qui caractérisent une transition de phase du premier ordre, à savoir la chaleur latente L et la température de fusion T_{tr} .

La dérivée de la courbe calorifique est appelée la capacité calorifique, ou capacité thermique, notée C . Elle correspond à la quantité de chaleur à fournir à l'unité de masse d'un corps pour élever sa température de 1 K.

$$C(T) = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (3.2)$$

Pour un système macroscopique, la capacité calorifique présente un pic (de type fonction de Dirac) au niveau de la température de fusion T_{tr} comme tracé sur la figure 3.1 (b).

3.1. TRANSITION DE PHASE DANS UN SYSTÈME FINI

Critère de Lindemann, la transition du point de vue microscopique

Intuitivement en phase solide, les molécules ou atomes vibrent autour de leur position équilibre, en conservant un caractère rigide. Dans la phase liquide les molécules ou atomes peuvent bouger beaucoup plus librement les uns par rapport aux autres. De façon empirique la fusion peut être déterminée à partir du critère de Lindemann (physicien britannique, 1910). Celui-ci considère que les solides commencent à fondre lorsque l'amplitude des vibrations atteint 10 % à 15 % de la distance entre les atomes, ou molécules. On peut à partir de ce critère établir un ordre de grandeur pour la température de fusion. Mais il ne permet pas de faire des calculs précis.

3.1.2 Systèmes finis

Quand la taille du système diminue, le rapport entre le nombre d'atomes, ou molécules, en surface et le nombre d'atome en volume devient non-négligeable. Ainsi les propriétés physiques, et notamment la thermodynamique, sont modifiées.

Dans le cas de la fusion dans les systèmes finis, on s'attend à des différences par rapport au comportement macroscopique à savoir :

- la température de transition est généralement plus basse ;
- la chaleur latente est plus faible ;
- la transition n'a pas lieu à une seule température mais elle s'étale sur une gamme de températures finies.

L'allure attendue des courbes de l'énergie interne E et de la capacité calorifique C en fonction de la température est schématisée en figure 3.2.

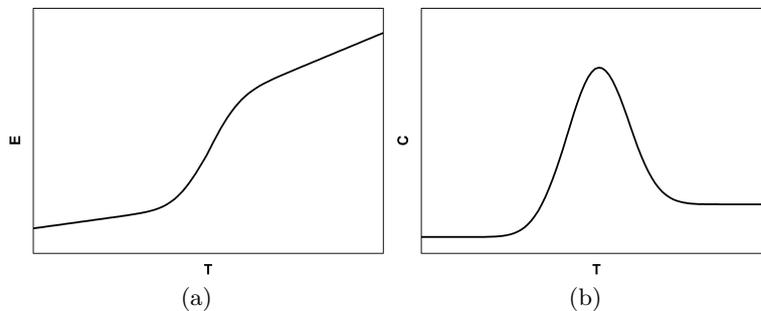


FIGURE 3.2 – Représentation de l'énergie interne E (a) et de la capacité calorifique C (b) en fonction de la température T pour un système microscopique.

Il est toujours possible de déterminer sur ce type de courbes à la fois la température de transition et la chaleur latente. Sur la courbe de capacité calorifique, le sommet du pic donne cette température et l'aire sous le pic la chaleur latente.

Le comportement des agrégats évolue avec la taille. Généralement on observe une évolution douce, décrite par un modèle capillaire, puis des fluctuations de taille en taille vont être observées pour les petites tailles [1].

3.1.3 Modèle capillaire classique

Les théories qui traitent des effets de surfaces sont appelées théories capillaires. Elles s'appliquent sur les systèmes trop petits pour être macroscopiques, mais trop gros pour être

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

traités de façon microscopique, on peut parler de physique mésoscopique. Elles peuvent rendre compte du comportement pour les grandes tailles des agrégats.

Pour prendre en compte la surface, on ajoute un terme de tension superficielle aux potentiels thermodynamiques [87].

$$T_f(r) = T_f(\infty) \left(1 - \frac{2\alpha}{\rho_s L(\infty)} \frac{1}{r} \right) \quad (3.3)$$

avec r : le rayon de la particule ;

$T_f(r)$: la température de fusion de la particule de rayon r ;

$T_f(\infty)$: la température de fusion du solide massif ;

ρ_s : la densité du solide massif ;

$L(\infty)$: la chaleur latente de fusion du solide massif ;

α : dépend des tensions superficielles de surface et de la géométrie considérée, voir par exemple [87].

Ainsi la température de fusion diminue avec la taille n avec une variation en $1/r$, où r est le rayon de la particule ($r \propto n^{1/3}$).

Une confirmation expérimentale de ce phénomène capillaire a été apportée par l'expérience de Buffat et Borel [88] sur des particules d'or déposées. La diffraction électronique permet de mettre en évidence la disparition de la structure cristalline lorsque la température est augmentée, et ainsi de déterminer la température de fusion. La dépendance en $1/r$ de la température de fusion est observée jusqu'à des rayons de 10 Å. Pour ces mesures se pose néanmoins le problème de l'interaction avec le substrat, qui modifie les propriétés du système et rend plus complexe le traitement théorique. De plus, dans ces expériences, la taille n'est pas parfaitement définie, on travaille sur une large distribution de tailles.

C'est pourquoi il devient intéressant de développer des techniques permettant la mesure de transition sur des agrégats libres de taille bien définie. La mesure par diffraction électronique est complexe dans le cas des agrégats libres car la densité en agrégats est faible. De plus si les techniques de diffraction électronique permettent de déterminer une température de transition, elles ne permettent pas de caractériser totalement une transition de phase du premier ordre, notamment pas de déterminer la chaleur latente. Pour ce faire il est nécessaire d'utiliser la calorimétrie. La technique qui a été développée et qui permet de travailler sur des agrégats libres est dénommée nanocalorimétrie, nous décrirons son principe dans la section suivante.

3.1.4 Modèle à 2 niveaux

Un modèle analytique simple pour la fusion permet de rendre compte qualitativement des effets de tailles : le modèle à deux niveaux décrivant chacun des états, solide et liquide, par des oscillateurs harmoniques [89]. Il a donné des résultats satisfaisants dans le cas de la fusion d'agrégats d'aluminium [90], de gallium [10] ou encore de sodium [91].

Dans un tel modèle la phase solide est représentée par le modèle d'Einstein. Un agrégat de taille n est constitué de $p = 3n - 6$ oscillateurs harmoniques indépendants de fréquence propre ω_s . L'état liquide est également représenté avec un modèle d'Einstein de p oscillateurs harmoniques ayant une fréquence propre ω_l . Cette fréquence ω_l est une fréquence de vibration moyenne sur les nombreuses configurations rendues accessibles dans un état liquide. Cette fréquence est inférieure à celle de l'état solide ω_s car les modes de vibrations des noyaux deviennent moins rigides. L'état fondamental du liquide est décalé en énergie par rapport à celui du solide d'une quantité E_0 , qui dépend de la chaleur latente de fusion

3.2. NANOCALORIMÉTRIE

L_{melt} et des deux fréquences propres ω_s et ω_l . La situation est représentée par la figure 3.3

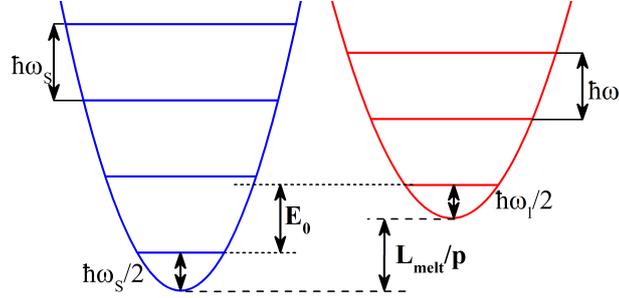


FIGURE 3.3 – Schéma décrivant le modèle à deux niveaux pour la fusion.

La fréquence pour le liquide varie peu d'une taille à l'autre en raison du caractère non structuré de la phase liquide et ω_l est considéré comme constant. En déterminant la fonction de partition du système, on peut déduire son énergie interne moyenne ainsi que la capacité calorifique de façon numérique. En utilisant les données expérimentales obtenues pour la température de fusion et la chaleur latente de fusion, il est possible de déterminer E_0 et ω_s , c'est ce qui a été fait dans le cas du sodium [91].

Ce modèle a permis de tirer une conclusion intéressante : la chaleur latente de fusion L est liée à l'énergie de dissociation D_n de l'agrégat. En effet l'énergie de dissociation dépend à la fois de la chaleur latente de fusion mais aussi de la chaleur latente de vaporisation [92]. Or la chaleur latente de vaporisation dépend peu de la taille de l'agrégat. Les variations des énergies de dissociation sont essentiellement dues aux variations de chaleur latente de fusion.

Ce modèle simple permet de lier la structure des agrégats à leurs propriétés thermodynamiques. Ainsi des agrégats avec des structures particulièrement stables auront tendance à avoir des chaleurs latentes importantes et des températures de fusion élevées.

3.2 Nanocalorimétrie

Les méthodes expérimentales classiques de calorimétrie qui sont effectuées sur les systèmes macroscopiques consistent à mesurer la température du système en fonction de son énergie interne. Cette approche ne peut être appliquée dans le cas d'agrégats libres : en effet, il est possible de fixer leur température initiale mais il est ensuite impossible de mesurer la température finale de ces systèmes, après leur avoir apporté de l'énergie.

La nanocalorimétrie a donc été développée afin de permettre d'observer des transitions de phase du premier ordre dans les agrégats libres ayant une taille n bien définie. Différents dispositifs expérimentaux, dont le nôtre, ont permis d'observer la fusion d'agrégats atomiques métalliques de sodium [9, 74] ou d'aluminium [11].

Nous verrons le principe général de la nanocalorimétrie développé par les travaux pionniers de Haberland. Nous montrerons comment l'équipe de Toulouse réutilise ce principe pour effectuer des mesures de nanocalorimétrie avec le dispositif expérimental décrit au chapitre 1. Finalement nous traiterons plus spécifiquement les mesures de nanocalorimétrie dans les agrégats d'eau.

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

3.2.1 Principe de la nanocalorimétrie

Les travaux expérimentaux de nanocalorimétrie ont été initiés par Haberland [9, 74]. Cette technique a été développée afin de mesurer les courbes caloriques d'agrégats libres et sélectionnés en masse. Elle permet notamment d'observer les variations des propriétés thermodynamiques avec la taille. Les points clés de la nanocalorimétrie sont les suivants :

- la température initiale des agrégats est fixée (donc leur énergie interne) et connue ;
- il y a un apport contrôlé d'énergie à l'agrégat ;
- la dissociation, le spectre de fragmentation, permet de définir un état final d'énergie interne de référence, utilisé pour déterminer la variation d'énergie interne de l'agrégat associée à une variation de température.

La spectrométrie de masse est utilisée pour sélectionner en taille les agrégats et pour observer la dissociation ; par conséquent, la nanocalorimétrie se fait nécessairement sur des agrégats chargés, positivement ou négativement.

Schématiquement, la déduction de la courbe calorique $E(T)$ en nanocalorimétrie peut se faire de la façon suivante : les agrégats ont une énergie interne initiale $E_0(T)$ que l'on impose en contrôlant T . On transmet à ces agrégats une quantité d'énergie ΔE qui est connue et contrôlée pour amener les agrégats à un état final E_f que l'on est en mesure de déterminer par le biais du taux de dissociation. L'énergie interne finale correspond à $E_f = E_0(T) + \Delta E$. On peut déduire l'énergie interne initiale à la température T , $E_0(T)$ en faisant varier T et en adaptant ΔE pour arriver au même état final. On est alors en mesure de reconstruire la courbe $E_0(T)$.

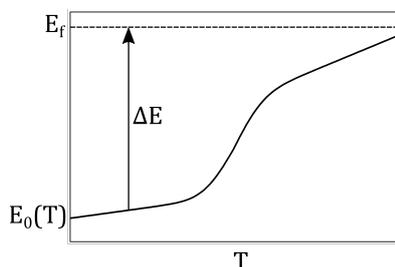


FIGURE 3.4 – Illustration du principe de la nanocalorimétrie. L'énergie interne initiale de l'agrégat E_0 est fixée par sa température T , on apporte une quantité d'énergie ΔE , portant l'agrégat à un état d'énergie interne E_f identifiable par son taux d'évaporation.

Il existe trois techniques, basées sur le principe que nous venons d'énoncer, permettant de réaliser des mesures de nanocalorimétrie, une méthode développée à Fribourg par l'équipe de Haberland, une à Bloomington par l'équipe de Jarrold, et la dernière est notre dispositif de Toulouse. La différence principale entre les trois techniques est la méthode d'apport d'énergie aux agrégats que nous allons discuter.

Nous allons voir ici comment de façon générale les trois points clés de la nanocalorimétrie sont établis. La première étape qui consiste à fixer la température des agrégats est similaire dans toutes ces expériences.

Thermalisation des agrégats

Après leur formation, les agrégats sont thermalisés en traversant une zone régulée en température contenant un gaz tampon. Les collisions avec le gaz tampon permettent d'amener les agrégats à la température T des parois de la cellule de thermalisation. Cette

3.2. NANOCALORIMÉTRIE

étape de thermalisation a été décrite dans le chapitre 1. Pour notre expérience le gaz tampon est de l'hélium.

Nous fixons la température T des agrégats dans un bain thermique, la distribution d'énergie interne E des agrégats présente donc une distribution canonique $P_T(E)$. La probabilité d'occupation d'un état d'énergie E est proportionnelle au facteur de Boltzmann $e^{-E/k_B T}$. Ensuite, les agrégats, dans la partie de vide secondaire, peuvent être considérés comme des systèmes isolés avec une énergie interne bien définie. Les agrégats évoluent alors dans l'ensemble microcanonique. Lors de la détection, on réalise une moyenne sur les différentes énergies internes des agrégats isolés, et on retrouve la distribution initiale canonique des énergies internes. Pour la discussion qui suit nous allons considérer que la valeur moyenne de la distribution canonique est $E_0(T)$.

Apport contrôlé d'énergie

Nous avons donc un agrégat d'énergie interne moyenne initiale fixée par sa température, $E_0(T)$, auquel une quantité d'énergie contrôlée ΔE est apportée, suffisamment élevée pour mener à la dissociation unimoléculaire (ou évaporation thermique). Cet apport peut se faire par différents processus.

La méthode de Fribourg apporte de l'énergie par absorption de photons effectuée par irradiation laser. Elle a été utilisée sur les agrégats de sodium [9, 74] ainsi que sur des agrégats d'eau avec un électron solvaté $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ [12]. Cette méthode permet un bon contrôle de l'énergie transmise à l'agrégat en identifiant le nombre de photons absorbés, chaque photon ayant une énergie $h\nu$. Mais elle n'est pas facilement transposable à tous les types de systèmes, parce que il faut que le système absorbe efficacement les photons et que les longueurs d'onde pour ce faire ne sont pas toujours facile à produire. Le système de Fribourg n'est notamment pas adapté aux agrégats d'eau protonés ou déprotonés.

L'expérience de Bloomington, par l'équipe de Jarrold, apporte de l'énergie aux agrégats par collisions multiples avec les atomes d'un gaz rare, de l'hélium, pour induire la dissociation des agrégats. Des transitions de phases sur des agrégats d'aluminium [11] et de gallium [93] ont été observées. Cette méthode, légèrement modifiée, a été reprise à Orsay, par Schmidt et von Issendorff, afin d'étudier les agrégats d'eau protonés [13]. Pour cette méthode, l'énergie absorbée lors des multi-collisions avec le gaz rare repose sur un modèle de collision impulsive [94, 95], ce qui implique une connaissance approximative de ΔE (et les énergies déduites ne sont donc pas référencées directement à une échelle absolue).

Enfin, notre expérience à Toulouse apporte de l'énergie aux agrégats par des collisions réactives, c'est à dire de l'attachement de molécules à l'agrégat. Nous en discuterons en détail dans la section 3.2.2.

Après absorption d'énergie, l'état final atteint est déterminé par la dissociation unimoléculaire.

Évaporation et énergie interne finale

Les trois méthodes de nanocalorimétrie sont basées sur l'hypothèse qu'il y a une relation bi-univoque entre l'énergie interne et le taux d'évaporation des agrégats.

L'absorption d'énergie par l'agrégat, quelque soit la méthode, peut mener à l'évaporation d'une ou plusieurs unités en raison de l'augmentation d'énergie interne de l'agrégat.

Nous avons déjà évoqué dans le chapitre 2 et dans l'annexe A le lien qui existe entre le taux d'évaporation thermique k_{evap} et l'énergie interne de l'agrégat. Pour un agrégat de taille n donnée, d'énergie de dissociation fixé, le taux d'évaporation ne dépend que

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

de l'énergie interne E suivant une loi de type Arrhénius : $k_{evap}(n, E) \propto e^{-\frac{Dn}{E}}$. Ainsi en théorie la connaissance du taux d'évaporation peut nous amener à déterminer E .

Le temps d'observation, c'est à dire le temps entre le chauffage et la détection est généralement fixé. Ce temps d'observation fixe le temps de vie des fragments observés. Ce temps de vie est lié au taux d'évaporation, lui même lié à l'énergie interne initiale de l'agrégat. La distribution finale des fragments qui est dominée par l'évaporation, dépend de leur énergie interne avant fragmentation. Pour une quantité d'énergie apportée ΔE fixée, elle dépend donc de l'énergie interne initiale $E(T)$.

Les deux équipes de Fribourg et Bloomington déduisent les courbes caloriques $E(T)$, soit les énergies internes des agrégats en fonction de la température, à partir des distributions des spectres de fragmentation obtenus. La capacité calorifique C peut ensuite être déduite par dérivation de cette première courbe.

Nous utilisons une méthode différentielle afin de déterminer directement la capacité calorifique $C(T)$. Quand on mesure de l'évaporation, la détermination de l'énergie interne à partir du taux de dissociation nécessite des paramètres tels que les énergies de dissociation par exemple. La méthode différentielle permet de s'affranchir de la détermination de l'énergie interne finale pour remonter à l'énergie interne initiale. Il faut juste être en mesure de vérifier l'on a atteint un état final identique. Ainsi connaissant la différence d'énergie apportée aux deux systèmes, on peut remonter à la différence d'énergie interne correspondant à la différence de température initiale.

3.2.2 Notre procédure expérimentale

Comme nous venons de l'évoquer, nous allons utiliser une méthode différentielle pour déterminer directement la capacité calorifique $C(T)$. L'apport d'énergie dans notre expérience se fait par le processus de collage, mais va aussi se faire par les collisions inélastiques non-collantes évoquées au chapitre 2. Comme pour les autres expériences de nanocalorimétrie, l'état final est caractérisé par l'évaporation thermique.

Rappelons que grâce au dispositif expérimental décrit au chapitre 1, nous produisons des agrégats chargés qui sont thermalisés à la température T , ayant donc une énergie interne moyenne $E_0(T)$. Une taille n , l'agrégat parent, est sélectionnée et est ralentie à une énergie cinétique E_{lab} dans le référentiel du laboratoire avant d'entrer dans la cellule de collision. La pression dans cette cellule, donc le nombre de collision moyen \bar{i} , est contrôlée. Nous observons les produits de collision par spectrométrie de masse.

Le principe de notre méthode différentielle est le suivant : Pour amener un agrégat de température initiale T et d'énergie interne $E_0(T)$ à un état final identifiable E_f , une certaine quantité d'énergie E lui est apportée. Si on augmente la température de l'agrégat d'une quantité δT , il faut diminuer d'une quantité δE l'énergie à apporter à l'agrégat pour atteindre le même état final E_f . On obtient la capacité calorifique comme $C(T) = \delta E / \delta T$. La situation est représentée sur la figure 3.5.

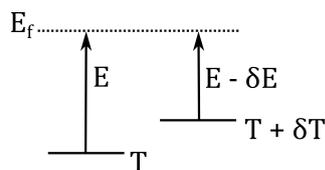


FIGURE 3.5 – Illustration de la méthode différentielle de nanocalorimétrie.

3.2. NANOCALORIMÉTRIE

Ainsi nous pouvons déterminer directement la capacité calorifique sans connaître ni la valeur de l'énergie interne finale E_f ni celle de l'énergie interne initiale $E_0(T)$. Il nous suffit de nous assurer que le même état final est atteint. Le barycentre en taille de la distribution sera notre indicateur, que nous définirons. Nous allons voir comment déterminer δE et δT en utilisant deux énergies de collision proches. Dans un premier temps, faisons le lien entre les différentes réactions qui ont lieu lors des collision et comment elles modifient l'énergie interne de l'agrégat.

Produits de collision

À la suite des collisions entre un agrégat et une molécule, plusieurs processus peuvent être observés : des réactions d'attachement de la molécule, des collisions non-attachantes, ou encore de la fragmentation. Chacun de ces processus induit une modification de l'énergie interne de l'agrégat. Les processus d'attachement ou de collisions inélastiques vont augmenter l'énergie interne de l'agrégat alors que l'évaporation va diminuer son énergie interne.

Le premier processus est la réaction d'attachement que nous avons étudiée en détail dans le chapitre 2. Ce processus consiste en l'attachement de la molécule à l'agrégat, formant ainsi l'agrégat de taille supérieure. Lors d'un tel processus, l'énergie interne E_{n+1} du nouvel agrégat correspond à l'énergie interne de l'agrégat initial E_n augmentée de l'énergie de liaison D_{n+1} et de l'énergie de collision dans le centre de masse E_{cm} :

$$E_{n+1} = E_n + D_{n+1} + E_{cm} \quad (3.4)$$

Rappelons que l'énergie de collision dans le centre de masse est :

$$E_{cm} = E_{lab} \frac{m_{vap}}{m_{vap} + M_{ag}} + \frac{M_{ag}}{m_{vap} + M_{ag}} \frac{3}{2} k_B T_{cel} \quad (3.5)$$

Nous avons également pu observer au chapitre 2 qu'il y a des processus de diffusion inélastique, c'est à dire des collisions qui ne mènent pas au collage. Ceci ne signifie néanmoins pas qu'il n'y a pas de transfert d'énergie de la molécule vers l'agrégat. Ces collisions inélastiques non-collantes transmettent une fraction α de l'énergie de collision E_{cm} , l'énergie de l'agrégat de taille n après une telle collision est donc :

$$E_n^* = E_n + \alpha E_{cm} \quad (3.6)$$

Dans le cadre du modèle de collision impulsif [94], ce coefficient α est de 1/2. Cette valeur correspond à notre situation où le projectile, c'est à dire la molécule de la vapeur, est de masse bien inférieure à celle de la cible, l'agrégat, et dans le cas où un constituant de l'agrégat et la molécule projectile sont de même masse. La quantité d'énergie transmise par ces collisions non-collantes dépend donc d'un modèle, il s'agit donc d'une approximation dont l'incertitude est dure à estimer. Ce modèle de collision impulsif est également utilisé par la méthode de nanocalorimétrie de Bloomington pour laquelle les estimations de transfert d'énergie semblent raisonnables [96].

Nous considérons qu'il y a une proportion χ de collisions qui mènent à l'attachement. χ est le rapport entre la section efficace d'attachement et la section efficace de collision considérée comme étant la section efficace géométrique. Cette proportion est donnée par 2.23 :

$$\chi = \frac{\sigma_{exp}}{\sigma_{geo}} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_c - \tau_0}{\tau_v}\right) \right] \quad (3.7)$$

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

Nous utilisons les paramètres (τ_0 , τ_v) et l'expression de τ_c déduits au précédent chapitre 2.4.2. Il y a donc une proportion $(1 - \chi)$ de collisions qui sont des collisions inélastiques non-collantes.

Les deux réactions précédemment énoncées ont pour effet d'augmenter l'énergie interne de l'agrégat.

Quand l'énergie apportée à l'agrégat par collage ou lors de processus de diffusion inélastique devient importante, c'est à dire que l'énergie interne de l'agrégat augmente du fait de collisions multiples, la réaction qui est observée est l'évaporation thermique unimoléculaire : l'agrégat évapore une ou plusieurs molécules de façon séquentielle. À chaque processus d'évaporation l'énergie interne de l'agrégat diminue, il refroidit :

$$E_{n-1} = E_n - D_n - \epsilon \quad (3.8)$$

où ϵ est l'énergie cinétique de la molécule qui s'échappe.

Ce dernier processus diminue l'énergie interne de l'agrégat.

Nous pouvons observer l'évolution des réactions avec le nombre de collisions par observation du barycentre de la distribution en masse.

Évolution des distributions avec le nombre de collisions

Nous pouvons observer comment évoluent ces processus induits par collision en regardant l'évolution du spectre de masse quand le nombre de collisions augmente, c'est à dire quand on modifie la pression en molécules de la vapeur dans la cellule de collision. En effet le nombre moyen de collisions s'exprime :

$$\bar{i} = \rho \sigma v_{rel} \frac{L_{cel}}{v_{ag}} \quad (3.9)$$

avec ρ : densité de molécule dans la cellule de collision, $\rho = P_{cel}/k_B T_{cel}$;

σ : la section efficace de collision ;

v_{rel} : la vitesse relative moyenne entre les réactants ;

L_{cel} : la longueur de la cellule de collision de 5 cm ;

v_{ag} : la vitesse des agrégats dans le référentiel du laboratoire.

On va considérer que la section efficace de collision correspond à la section géométrique donnée par un modèle de sphères dures. Son expression est $\sigma = \pi(r_{eau}n^{1/3} + r_{eau})^2$ avec r_{eau} le rayon déduit par la mesure des sections efficaces d'attachement discuté dans la section 2.5.1 du chapitre 2, de valeur 2,4 Å.

Nous avons observé au chapitre 2 dans un régime mono-collisionnel qu'il n'y avait que des processus d'attachement. Si l'on augmente la pression dans la cellule de collision l'énergie interne de l'agrégat devient suffisamment élevée pour que nous observions également de l'évaporation comme illustré par le spectre de masse de la figure 3.6 pour un agrégat d'eau protoné de taille 55 réalisant des collisions avec les molécules d'une vapeur à une pression de $5,2 \times 10^{-4}$ mbar.

Nous voyons apparaître sur ce spectre, en plus du pic parent, un pic correspondant à un attachement, le pic $(n + 1)$, deux attachements $(n + 2)$ et divers pics correspondant à la perte de molécules d'eau par évaporation unimoléculaire, $(n - 1)$, $(n - 2)$, etc...

Pour caractériser la distribution finale à partir d'un spectre de masse tel que celui de la figure 3.6, soit la distribution des produits de collision, nous allons déterminer le barycentre \bar{n} de la distribution :

$$\bar{n} = \frac{\sum_m m \times I_m}{\sum_m I_m} \quad (3.10)$$

3.2. NANOCALORIMÉTRIE

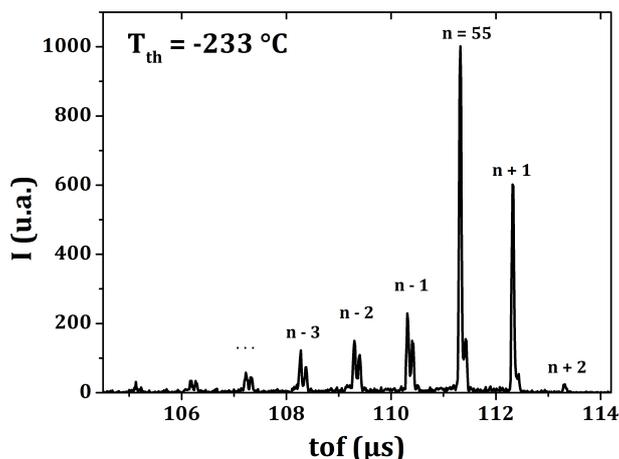


FIGURE 3.6 – Spectre de masse pour une température initiale de -233 °C (40 K) pour un agrégat d'eau protoné de taille 55 $(\text{H}_2\text{O})_{55}\text{H}^+$ à l'énergie cinétique de 33 eV dans le référentiel du laboratoire et une pression dans la cellule de $5,2 \times 10^{-4}\text{ mbar}$, soit $\bar{i} = 2,3$. On obtient le barycentre de la distribution en intégrant chacun des pics.

m correspond à la taille de chaque pic et $I(m)$ est le signal intégré pour chacun des pics de taille m obtenu à partir du spectre de masse.

La figure 3.7 montre l'évolution du barycentre en fonction du nombre moyen de collisions pour un agrégat d'eau protoné de taille 118 en collision avec des molécules d'eau, pour une énergie dans le référentiel du laboratoire de 22 eV . L'expérience est reproduite pour différentes températures initiale de l'agrégat.

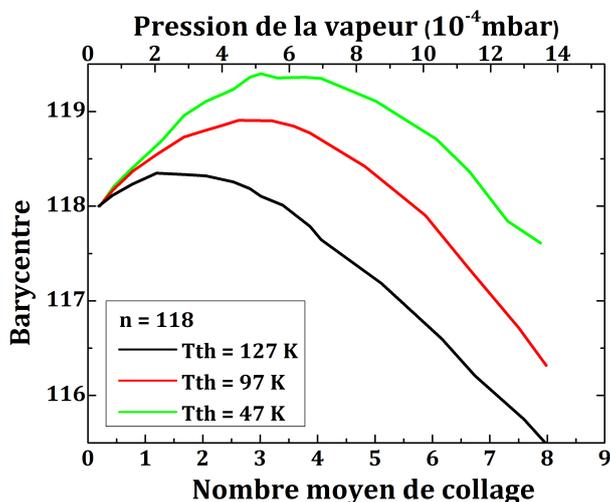


FIGURE 3.7 – Barycentre de la distribution en fonction du nombre de collisions subies par un agrégat d'eau protoné de taille 118 à une énergie dans le référentiel du laboratoire de 22 eV .

Lorsqu'un agrégat subit des collisions, on peut observer trois régimes. Dans le premier régime, pour un petit nombre de collisions, le barycentre croît linéairement quand le nombre de collision augmente : nous sommes dans un régime où les processus d'attachements (et diffusion inélastique) dominent. Le second régime est un régime de saturation, il y a équilibre entre le nombre de collage et d'évaporation. Quand la densité de molécules

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

augmente encore, on entre dans un régime où l'évaporation domine. Le nombre moyen de molécules pouvant être collées à un agrégat est limité par l'évaporation. En fonction de la température initiale de l'agrégat, ce nombre moyen de molécules varie. Plus la température est basse et plus le nombre moyen d'attachements est élevé. Au contraire plus l'agrégat est chaud et moins on observe de processus d'attachements de la molécule.

Pour les mesures de nanocalorimétrie, comme c'est le taux d'évaporation qui donne une information sur l'état final atteint, on se place dans le troisième régime où l'évaporation domine pour l'ensemble de la gamme de température observée. Il est donc nécessaire de travailler à une pression suffisamment élevée. Pour l'agrégat de taille 118 pris en exemple, il faut travailler à une pression supérieure à 6×10^{-4} mbar, soit de l'ordre de quatre collisions en moyenne. Nous discuterons un peu plus en détail de la pression à choisir pour les mesures ultérieurement.

Déduction de la capacité calorifique par la méthode différentielle

Nous avons jusqu'ici analysé les processus observés lors d'un régime de collisions multiples entre un agrégat et les molécules d'une vapeur, et nous avons également décrit l'évolution de l'énergie interne après chacun de ces processus. Nous avons vu le nombre minimum de collisions nécessaires pour pouvoir travailler dans un régime évaporatif, qui seul nous donne une information sur l'énergie interne finale E_f . Voyons comment nous mettons à profit toutes ces données pour déduire la capacité calorifique, par une méthode différentielle.

Pour extraire la capacité calorifique, nous utilisons la méthode décrite dans les références [20, 97]. Comme c'est une mesure qui se fait sur un ensemble d'agrégats, des processus statistiques sont impliqués, que nous négligeons dans un premier temps pour une plus simple compréhension.

L'hypothèse sur la valeur finale du barycentre \bar{n} est que, à partir du moment où on est dans un régime évaporatif, quelque soit l'ordre dans lequel ont lieu les processus de réactions, la valeur finale de \bar{n} ne dépend que de l'énergie totale apportée à l'agrégat, soit par collage, soit par collision inélastique non-collante.

L'évolution du spectre de masse est enregistrée pour chaque température T_1 à une énergie de collision E_{cm1} et elle est aussi enregistrée pour une température T_2 à l'énergie de collision E_{cm2} . Pour chacune des énergies le barycentre de la distribution est tracé en fonction de la température comme le montre la figure 3.8 dans le cas d'un agrégat d'eau protoné de taille 55 pour une pression de vapeur d'eau de $5,2 \times 10^{-4}$ mbar dans la cellule de collision et des énergies dans le centre de masse de $E_{cm1} = 1,8$ et $E_{cm2} = 1,6$ eV. Pour un même état final E_f , on atteint un même barycentre final : $\bar{n}(T_1, E_{cm1}) = \bar{n}(T_2, E_{cm2})$.

Dans le cas simple où l'on considère que l'énergie est uniquement apportée par attachement (formule 3.4), et qu'il y a le même nombre de collisions \bar{i} pour les deux énergies, on peut écrire :

$$E_f = E_0(T_1) + \bar{i}E_{cm1} + D \quad (3.11)$$

$$= E_0(T_2) + \bar{i}E_{cm2} + D \quad (3.12)$$

où D est une quantité qui prend en compte les différentes énergies de dissociation et qu'il n'est donc pas nécessaire de connaître dans le cas d'une méthode différentielle.

Or la capacité calorifique correspond à la dérivée de l'énergie interne sur la différence

3.2. NANOCALORIMÉTRIE

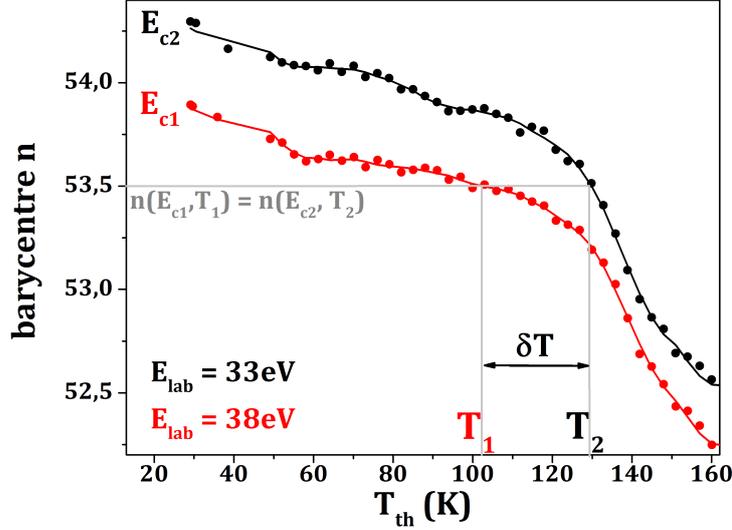


FIGURE 3.8 – Évolution du barycentre avec la température initiale de l'agrégat pour un agrégat d'eau protoné de taille 55 $(\text{H}_2\text{O})_{55}\text{H}^+$ en collision avec les molécules d'eau d'une vapeur pour une pression dans la cellule de collision de $5,2 \times 10^{-4}$ mbar. Les deux énergies cinétiques dans le référentiel du laboratoire sont de 38 eV et de 33 eV.

de température, en utilisant une différentielle finie on a :

$$C(T) = \frac{\partial E_0}{\partial T} \quad (3.13)$$

$$\approx \bar{i} \frac{E_{cm1} - E_{cm2}}{T_2 - T_1} \quad (3.14)$$

$$\approx \bar{i} \frac{\delta E_{cm}}{\delta T} \quad (3.15)$$

Nous voyons ici que pour que la méthode différentielle soit appliquée il faut un même nombre moyen de collisions \bar{i} pour les deux énergies E_{cm1} et E_{cm2} . En choisissant une différence des énergies E_{lab1} et E_{lab2} dans le référentiel du laboratoire de l'ordre de 6 eV nous nous assurons que la variation de \bar{i} entre les deux énergies est de l'ordre de 1% ou moins.

Cette formule n'est qu'approximative, elle permet de comprendre la méthode utilisée. Les mesures sont effectuées sur un ensemble d'agrégats, impliquant que des effets statistiques apparaissent. Ainsi le nombre de collisions résulte d'un processus statistique présentant une distribution de Poisson. Il y a une distribution des énergies internes initiale $E_0(T)$ et des énergies de collision E_{cm} mais qui vont être négligées car de largeur assez faible devant leur valeur moyenne.

Un traitement rigoureux, qui prend en compte les effets statistiques du nombre de collisions, donne l'expression suivante pour la capacité calorifique [20] :

$$C(T) = -\bar{i} \left(1 + \frac{\partial^2 \bar{n}}{\partial T \partial \bar{i}} \bigg/ \frac{\partial \bar{n}}{\partial T} \right) \frac{\delta E_t}{\delta T} \quad (3.16)$$

avec \bar{i} : le nombre moyen de collisions :

δT : le décalage en température qui donne un même barycentre \bar{n} à (T, E_{c1}) et $(T + \delta T, E_{c2})$;

δE_t est proportionnel à la différence entre les deux énergies E_{cm1} et E_{cm2} .

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

Tous les termes de l'équation 3.16 peuvent être obtenus à partir de nos données expérimentales. Nous allons voir comment ils sont déterminés.

Détermination des différents termes

Commençons par la détermination de $\delta E_t / \delta T$ que nous venons déjà partiellement d'évoquer. On détermine δT à partir de la figure 3.8 représentant l'évolution du barycentre pour les deux énergies de collision choisies. En fonction des paramètres utilisés (largeur des pics, nombre de pics considérés) pour intégrer les différents pics afin d'obtenir le barycentre de la distribution, ou en fonction de comment vont être lissées les courbes de barycentres, la valeur de δT obtenue peut varier. Nous avons donc utilisé différents jeux de paramètres pour une même capacité calorifique.

Pour δE_t , dans un cas idéal où seules des collisions menant au collage ont lieu, la quantité d'énergie transmise à l'agrégat est bien définie, $\delta E_t = \delta E_{cm} = E_{cm1} - E_{cm2}$. C'était le cas des premières mesures de capacités calorifiques menées par l'équipe sur le sodium [20]. Dans le cas de l'eau, nous devons prendre en compte les collisions inélastiques non-collantes déjà évoquées dans la section 3.2.2 pour déterminer δE_t . Pour ce faire nous utilisons les expressions 3.6 et 3.7. Nous avons alors établi que la proportion de collisions menant à l'attachement est de χ . L'énergie ajoutée à l'agrégat est donc :

$$E_t = \chi_1 E_{cm1} + \alpha(1 - \chi_1) E_{cm1} - \chi_2 E_{cm2} - \alpha(1 - \chi_2) E_{cm2} \quad (3.17)$$

On peut se contenter d'une formule plus simple : $\delta E_t = [\chi + \alpha(1 - \chi)] \delta E_{cm}$ où l'on prendra χ comme la valeur moyenne de χ_1 et χ_2 . Cette approximation engendre une augmentation de la capacité calorifique entre 10 et 40% par rapport aux résultats donnés par la formule 3.17. L'influence est surtout marquée pour les couples d'énergies cinétiques les plus élevées et les plus petites tailles. Comme nous l'avons déjà évoqué l'énergie transmise dans le cadre de ces collisions non-collantes repose sur un modèle, amenant une incertitude sur les énergies transmises difficile à quantifier.

Une source importante d'incertitude provient de l'estimation du nombre moyen de collision \bar{i} , provenant essentiellement de l'incertitude sur la mesure absolue de la pression dans la cellule de collision. Cette incertitude est de l'ordre de 20%.

Il reste à déterminer les deux termes correctifs : $\partial^2 \bar{n} / \partial T \partial \bar{i}$ et $\partial \bar{n} / \partial T$. Le premier est déterminé à partir des courbes du barycentre en fonction du nombre moyen de collisions \bar{i} telles que les courbes 3.7 évaluées à différentes températures T_{th} initiales de l'agrégat. Dans l'hypothèse où la dérivée du barycentre par rapport au nombre moyen de collisions est constant dans la gamme de température que nous étudions, on peut évaluer le terme correctif comme :

$$\frac{\partial^2 \bar{n}}{\partial T \partial \bar{i}} = \frac{\partial \bar{n} / \partial \bar{i}(T_{th2}) - \partial \bar{n} / \partial \bar{i}(T_{th1})}{T_{th2} - T_{th1}}$$

Nous avons précédemment déterminé que la pression de travail devait être choisie assez élevée afin que des processus d'évaporation nécessaires à la détermination de l'état final dominant. Elle peut en plus être choisie pour minimiser le terme correctif $\partial^2 \bar{n} / \partial T \partial \bar{i}$ de l'équation 3.16. Nous nous plaçons dans une zone de pression pour laquelle les dérivées du barycentre par rapport au nombre moyen de collisions sont assez parallèles (voir figure 3.9), il avait été montré qu'ainsi la correction est la plus faible [20].

Dans l'exemple que nous donnons pour la taille 118, le terme $\partial^2 \bar{n} / \partial T \partial \bar{i}$ est de l'ordre de 10^{-3} .

Le terme $\partial \bar{n} / \partial T$ est déterminé à partir des courbes du barycentre comme la figure 3.8.

3.2. NANOCALORIMÉTRIE

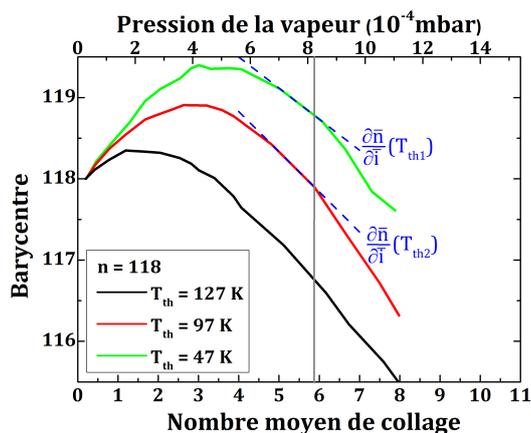


FIGURE 3.9 – Barycentre de la distribution en fonction du nombre de collisions subies par un agrégat d’eau protoné de taille 118 à une énergie dans le référentiel du laboratoire de 22 eV. Avec mise en évidence du terme correctif $\partial\bar{n}/\partial i(T_{th})$

Sur l’ensemble de la gamme de température, le terme correctif total pour la taille 118 varie ainsi entre 1% et 4%.

Finalement sur l’ensemble des tailles et températures le terme correctif nous donne des variations pour $C(T)$ qui sont de $\pm 5\%$, qui sont des variations assez faibles devant les autres incertitudes, nous négligeons donc ce terme et nous déterminerons la capacité calorifique $C(T)$ plus simplement avec l’expression :

$$C(T) = -\bar{i} \frac{\delta E_t}{\delta T}$$

Finalement au vu des incertitudes que nous avons, la valeur absolue de $C(T)$ n’est pas très fiable. En effet nous estimons que C va être sur ou sous-estimée d’un facteur 2. La détermination de la température de transition n’est pas trop affectée par cette forte incertitude sur la valeur absolue de C car on se base sur les variations relatives pour la déterminer, dont les incertitudes sont moindres.

Exemple de fusion dans un agrégat de Sodium

La validité de la méthode que nous venons de décrire a pu être vérifiée sur des agrégats de sodium Na_n^+ [16, 20]. Un résultat pour la capacité calorifique d’un agrégat de sodium positif de taille 140, Na_{140}^+ , est présenté en figure 3.10.

Comme nous l’avons décrit dans la section 3.1.2 la capacité calorifique présente un pic assez large dont la position du sommet donne la température de fusion. L’aire sous le pic donne la chaleur latente. Les capacités calorifiques déterminées avec notre méthode présentent des résultats similaires aux premiers résultats de nanocalorimétrie sur des agrégats de sodium [74], permettant ainsi de valider notre procédure expérimentale.

3.2.3 Capacités calorifiques dans les agrégats d’eau

Un exemple de courbe de capacité calorifique attendue dans le cas d’une transition de phase du premier ordre de fusion vient brièvement d’être décrit dans le cas d’un agrégat de sodium. La capacité calorifique présente un pic et nous permet de déterminer la température de fusion, sommet du pic, et la chaleur latente de fusion, aire sous le pic. Nous

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

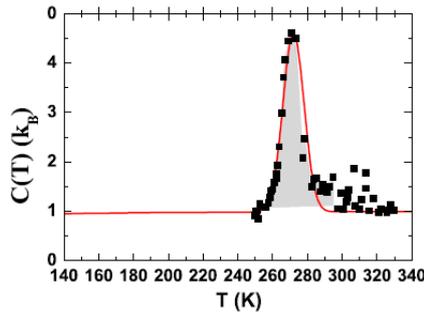


FIGURE 3.10 – Courbe $C(T)$ expérimentale obtenue pour un agrégat de sodium de taille 140, Na_{140}^+ [20]

voulons effectuer ce type de mesure dans le cas d'agrégat d'eau. Or une difficulté apparaît : l'évaporation précoce des agrégats, évaporation qui a lieu avant la cellule de collision et à une température initiale de l'agrégat plutôt basse, ne permet pas l'observation d'un pic dans la capacité calorifique. Il nous faut déterminer à partir de quelle température a lieu l'évaporation unimoléculaire, quelle est son influence sur la courbe de capacité calorifique et comment nous allons pouvoir déterminer la transition.

Apparition de l'évaporation unimoléculaire

Pour observer le phénomène d'évaporation thermique, nous mesurons la proportion d'agrégats évaporés en sortie de la cellule, quand il n'y a pas de pression dans la cellule de collision et que la température dans le thermaliseur augmente. Il s'agit donc de mesurer l'évaporation thermique qui peut avoir lieu en amont de la cellule de collision.

Il est essentiel d'estimer la température pour laquelle commence cette évaporation thermique car c'est la température à partir de laquelle nous perdons le contrôle sur l'énergie interne initiale de l'agrégat. En effet son énergie interne a alors déjà été diminuée par un ou des processus d'évaporation thermique par le processus d'expression 3.8.

La figure 3.11 montre la proportion d'agrégats évaporés pour un agrégat d'eau parent déprotoné de taille 70, $(\text{H}_2\text{O})_{69}\text{OH}^-$, ayant une énergie cinétique dans le référentiel du laboratoire de 33 eV. La proportion d'agrégats évaporés correspond au nombre d'agrégats issus de l'évaporation (les pics $n-1$, $n-2$, etc...) par rapport au nombre total d'agrégats.

Nous voyons que la proportion d'agrégats issus de l'évaporation est quasi nulle jusqu'à environ 110 K, l'énergie interne de l'agrégat est assez faible pour que le temps d'observation soit inférieur au temps d'évaporation. Ensuite quand la température augmente, l'énergie interne de l'agrégat augmente également et la proportion d'agrégats issus de l'évaporation de l'agrégat parent devient non négligeable. Nous définissons la température d'évaporation comme la température à laquelle la proportion d'agrégats évaporés atteint 5%. Ainsi dans notre exemple de l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{69}\text{OH}^-$, la température d'évaporation T_{evap} est autour de 130 K. Cette température d'évaporation doit être déterminée pour chacune des tailles afin de voir le domaine de validité en température des courbes de capacités calorifiques.

Nous allons voir comment l'obtention de la courbe de la capacité calorifique est limitée par cet effet d'évaporation thermique et ce que cela implique quand à la détermination de la transition.

3.2. NANOCALORIMÉTRIE

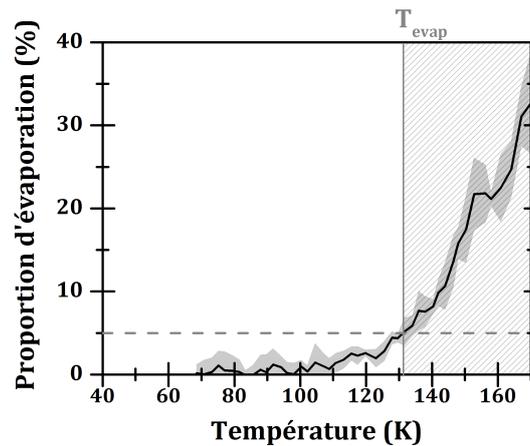


FIGURE 3.11 – Courbes montrant la proportion d’agrégats issus de l’évaporation de l’agrégat parent en fonction de la température initiale de l’agrégat. L’agrégat parent est un agrégat d’eau déprotoné de taille 70, à une énergie dans le référentiel du laboratoire de 33 eV.

Allure de la capacité calorifique

La figure 3.12 nous montre la capacité calorifique C en fonction de la température pour un agrégat d’eau déprotoné de taille 70, $(\text{H}_2\text{O})_{69}\text{OH}^-$.

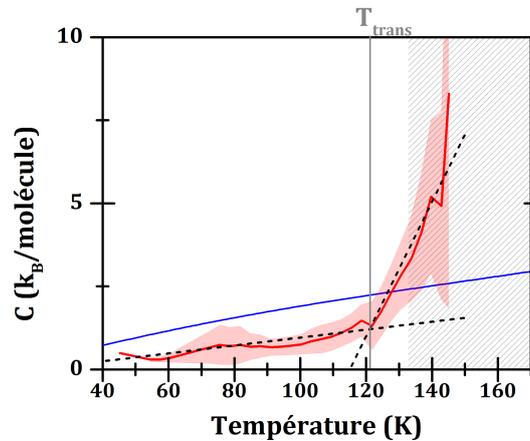


FIGURE 3.12 – Capacité calorifique obtenue pour un agrégat d’eau déprotoné de taille $n = 70$, $(\text{H}_2\text{O})_{69}\text{OH}^-$ pour un couple d’énergies dans le référentiel du laboratoire de 38 et 33 eV. La capacité calorifique de la glace macroscopique [98] a été indiquée en bleu. La zone hachurée correspond aux températures supérieures à la température d’évaporation telle que déterminée au paragraphe précédent 3.2.3.

La capacité calorifique présente une variation faible aux basses températures puis elle augmente brutalement à partir d’une température d’environ 120 K. Au-dessus de la température d’évaporation, dans la zone hachurée de la figure 3.12, nous ne sommes plus en mesure de déterminer la capacité calorifique car nous ne maîtrisons plus l’énergie interne de l’agrégat avant l’apport d’énergie, tel que cela vient d’être discuté au paragraphe précédent. Par conséquent, la partie de la capacité calorifique déterminée pour une température supérieure à la température d’évaporation ne sera pas traitée.

Nous voyons que l’évaporation thermique pré-collision ne nous permet pas d’observer un pic complet dans la capacité calorifique car n’ayant pas accès à la partie décroissante du

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

pic. Nous ne pouvons donc pas statuer sur le fait que la transition de phase observée soit une transition de phase du premier ordre, nous ne pouvons pas lui attribuer une chaleur latente.

La capacité calorifique présente néanmoins un changement de pente, qui va être plus ou moins marqué selon les tailles, que nous interprétons comme la signature d'une transition de phase, sans pouvoir affirmer la nature de cette transition. Ce changement a aussi été observé par d'autres groupes sur des courbes caloriques $E(T)$ [12, 13]. C'est à partir de ce changement de pente que nous allons déterminer une température de transition.

Détermination de la température de transition

Comme nous n'avons pas la présence d'un pic dans la capacité calorifique et que nous ne pouvons donc nous assurer que nous avons bien une transition de type fusion, nous déterminons ici une température de transition T_{trans} .

Nous montrons sur la figure 3.12 comment est déduite cette température, en estimant une droite de pente faible pour la zone des basses températures et une seconde droite de pente plus élevée pour la partie où C augmente fortement. La température de transition correspond au point où se croisent les deux droites, où a lieu le changement de pente. Cette température est quelque peu arbitraire mais elle nous permet de comparer le comportement pour les différentes tailles.

Cette température de transition peut être critique à déterminer selon l'allure des courbes $C(T)$ obtenues comme nous pourrions le remarquer dans la section suivante. En effet le changement de pente est plus ou moins marqué. De plus du bruit peut apparaître, essentiellement aux basses températures, ce qui complexifie encore un peu la tâche. Il est à noter que la détermination de la température de transition par le changement de pente de la capacité calorifique donne une température inférieure à celle qui serait déduite d'un pic, la sous-estimant donc.

3.3 Résultats obtenus

Maintenant que nous avons vu comment sont déterminées les capacités calorifiques $C(T)$ des agrégats, et comment l'on détermine la température de transition à partir de celles-ci, intéressons-nous aux résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Ils concernent les agrégats protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ et les agrégats déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$ pour des tailles allant de $n = 20$ à 118.

3.3.1 Conditions expérimentales

Pour l'ensemble des agrégats étudiés, les couples d'énergies cinétiques E_{lab} sont choisis entre 10 et 38 eV, la différence $E_{lab1} - E_{lab2}$ est de l'ordre de 6 eV. Dans le centre de masse la différence des énergies de collision $E_{cm1} - E_{cm2}$, qui dépend de la taille étudiée, est inférieure à 1 eV. Les pressions de travail sont entre 3×10^{-4} mbar et 9×10^{-4} mbar, de sorte que le nombre moyen de collisions \bar{i} est compris entre 1 et 6 et le barycentre \bar{n} varie de quelques unités (en unité de masse de l'eau) par rapport à la taille de l'agrégat parent.

Les mesures de capacités calorifiques ont été répétées plusieurs fois pour s'assurer de leur reproductibilité. Les courbes présentées ici sont une moyenne sur l'ensemble de ces expériences.

La sélection en masse imparfaite de l'agrégat parent de taille n peut entraîner de petits pics résiduels dans le spectre de masse. Il est difficile de quantifier l'influence de ces pics

3.3. RÉSULTATS OBTENUS

sur les capacités calorifiques déduites, elle peut également varier avec la température. Il faut traiter avec précaution les fluctuations et les pics secondaires des capacités calorifiques, notamment aux basses températures. Ils doivent être considérés comme du bruit expérimental.

3.3.2 Capacités calorifiques

Les capacités calorifiques expérimentalement obtenues pour des agrégats protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ et déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$ sont tracées sur la figure 3.13 en fonction de la température pour chaque taille.

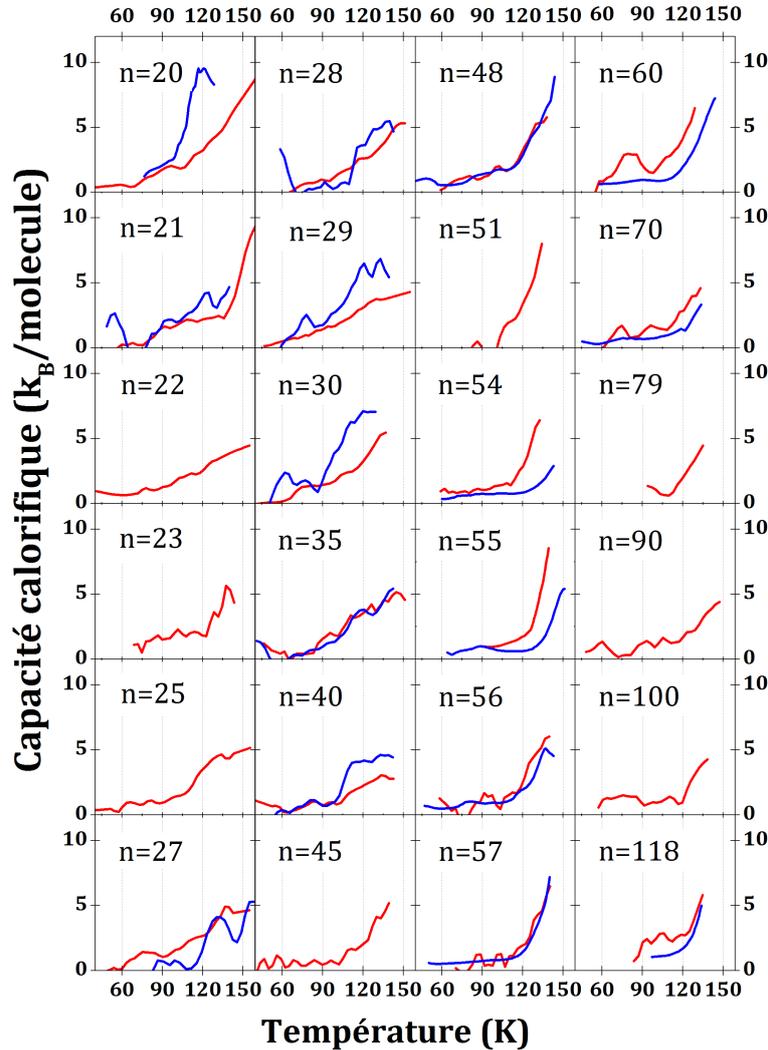


FIGURE 3.13 – Capacités calorifiques obtenues pour les agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en rouge et pour les agrégats déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$ en bleu.

Aux basses températures, les capacités calorifiques augmentent régulièrement avec une pente assez faible. Autour de 85 K, les capacités calorifiques prennent des valeurs entre 0,5 et 1,5 k_B /molécule selon la taille et l'état de charge. Ces valeurs sont proches ou inférieures à la valeur de la capacité calorifique de la glace macroscopique, qui est de 1,65 k_B /molécule à cette température [98]. Néanmoins en raison des incertitudes que nous

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

avons discutées précédemment, nous ne pouvons vraiment conclure sur ces différences observées, puisque nos valeurs absolues peuvent être sous-estimées ou sur-estimées d'un facteur 2. Les valeurs de capacités calorifiques à ces basses températures pourraient aussi être compatibles avec celle de la glace macroscopique basse-densité (LDA) qui a une valeur autour de $3 k_B$ /molécule [99].

Après cette évolution douce de la capacité calorifique, on observe un changement plus ou moins brutal de la pente, qui correspond à la transition. Ce changement de pente est plus ou moins abrupt selon la taille, ou si l'agrégat est protoné ou déprotoné. Ainsi pour les agrégats protonés, la transition est assez claire pour les tailles 20 et 21, puis à partir de 45 jusqu'aux plus grandes tailles. En revanche la transition est plus douce entre les tailles 22 et 40. Pour les agrégats négativement chargés, la transition est claire pour les tailles 20 et 22, alors qu'elle ne l'est pas pour la taille 21, contrairement au cas des agrégats protonés. Les changements de pentes sont ensuite plus ou moins nets jusqu'à la taille 40. Pour les plus grosses tailles, la transition est assez claire comme c'est le cas pour les agrégats protonés.

Au-dessus de la transition, la capacité calorifique atteint des valeurs plus élevées, de l'ordre de 5 à $10 k_B$ /molécule. Les valeurs de capacités calorifiques sont supérieures aux valeurs de la glace macroscopique, qui est de $2,7 k_B$ /molécule, approchant les valeurs de l'eau liquide macroscopique, qui est de $9 k_B$ /molécule à température ambiante.

3.3.3 Températures de transitions

De ces courbes de capacités calorifiques nous déduisons les températures de transition. Pour cette détermination il n'est pas dramatique d'avoir une incertitude sur les valeurs absolues des capacités calorifiques. En effet nous nous basons sur le changement de pente pour déterminer la température de transition T_{trans} et non pas sur les valeurs absolues des capacités calorifiques. Il n'est pas toujours évident de définir clairement le changement de pente pour certaines courbes de capacité calorifiques, quand il est assez peu abrupt ou en raison des variations observées, ce qui aboutit aux incertitudes reportées sur la figure.

Les températures de transition déduites des capacités calorifiques, par la méthode décrite en section 3.2.3, sont tracées sur la figure 3.14 en fonction de la taille n de agrégats, pour les agrégats protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ et pour les agrégats déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$. Nous présentons également les énergies de dissociations D_n mesurées par Hansen [48] pour des tailles allant jusqu'à $n = 70$ pour les deux types d'agrégats.

Remarquons d'abord que comme attendu, les températures de transitions sont inférieures à celle de l'eau macroscopique, où la température de fusion est de 273,15 K. Les valeurs des températures de transition sont comprises entre 85 et 140 K. Elles sont néanmoins bien inférieures aux températures prédites par un modèle capillaire simple comme nous allons le voir dans un premier temps. Ensuite nous décrirons l'évolution des températures de transition en fonction de l'état de charge. En effet le comportement semble différent pour les agrégats protonés et les agrégats déprotonés pour les plus petites tailles de 20 à ≈ 35 . L'évolution des températures de transition pour les tailles supérieures devient assez régulière et assez similaire pour les deux états de charge.

Prédiction d'un modèle capillaire

La prédiction pour la température de fusion dans le cas d'un modèle capillaire simple a été tracée sur la figure 3.15. Pour ce modèle simple, il est supposé un équilibre de type chimique entre les particules entièrement liquides et celles entièrement solides et le

3.3. RÉSULTATS OBTENUS

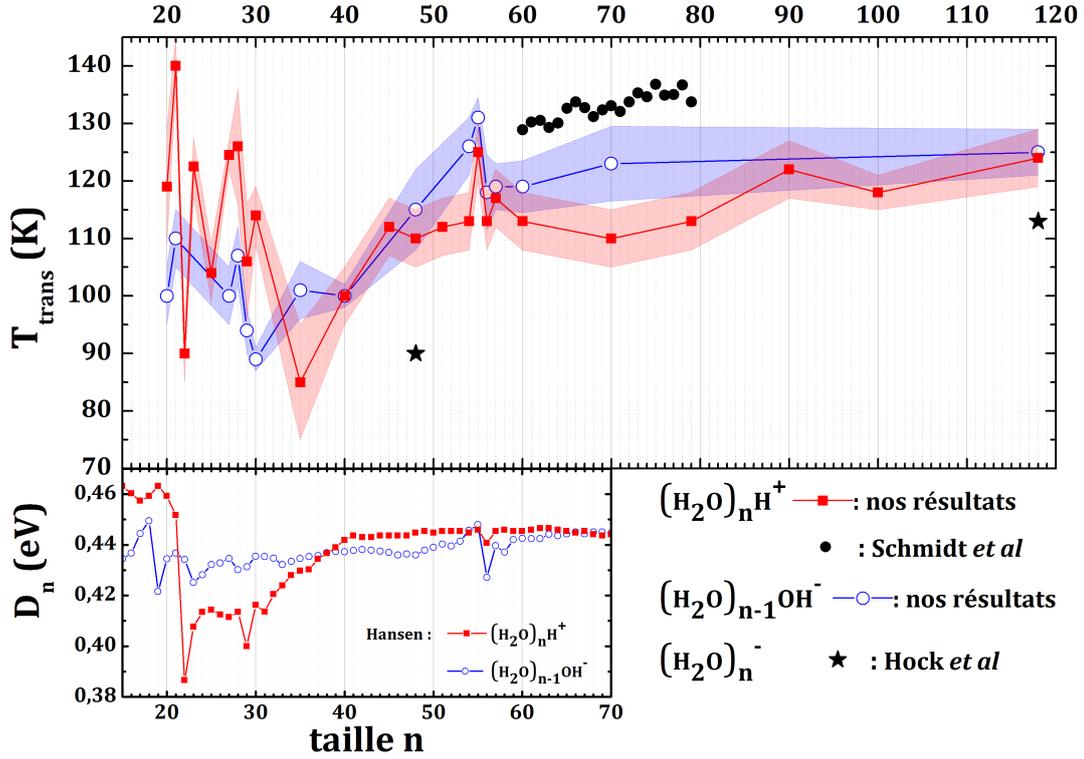


FIGURE 3.14 – Températures de transition obtenues en fonction de la taille n pour les agrégats protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ en rouge et les agrégats déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$ en bleu. Nous indiquons également les températures des agrégats d'eau protonés obtenues par Schmidt [13] par les points noirs. Les étoiles noires correspondent aux températures de transitions de Hock [12] pour des agrégats d'eau négatifs $(\text{H}_2\text{O})_n^-$. Nous avons également tracés les énergies de dissociation obtenues par Hansen [48] pour les agrégats protonés et déprotonés.

coefficient α de la formule 3.3 s'exprime :

$$\alpha = \gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \quad (3.18)$$

La densité de la glace est de $\rho_s = 0,9167 \text{ g cm}^{-3}$ et celle de l'eau liquide de $\rho_l = 0,9998 \text{ g cm}^{-3}$ [58]. La tension de surface du liquide macroscopique est de $\gamma_l = 76 \text{ mJ m}^{-2}$ [58] et celle du solide est de $\gamma_s = 106 \text{ mJ m}^{-2}$ [100].

Pour la taille 100 le modèle prédit une température de fusion de 217 K, quand nous estimons une température de transition de 118 K. Même si cette dernière est sous-estimée par rapport à celle qui serait obtenue si nous avions un pic dans la capacité calorifique, les températures de transitions que nous obtenons sont inférieures à celles prédites par un modèle capillaire simple, même dans la zone d'évolution monotone des taille ≈ 40 à 118. Nous sommes pour ces tailles hors des limites de validité de cette approximation. De plus un travail portant sur la fusion dans des nanopores [101] rapporte qu'on n'observe plus de transition de fusion pour des pores de diamètre inférieur à 3 nm, pour ce dernier diamètre, la température de transition est autour de 215 K. La comparaison reste néanmoins discutable en raison de l'interaction avec le substrat.

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

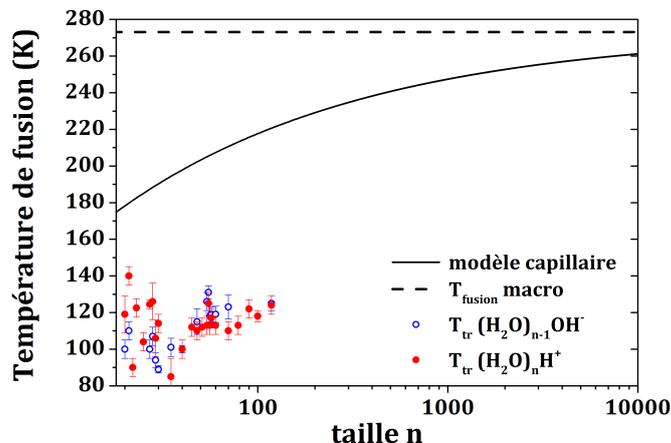


FIGURE 3.15 – Prédiction de la température de fusion dans un modèle capillaire en fonction de la taille de l'agrégat. Les températures de transition que nous obtenons sont également indiquées.

Agrégats protonés

Les températures de transition des agrégats protonés varient fortement de taille en taille jusqu'à $n \approx 35$. La température de transition la plus élevée est de 140 K pour la taille $n = 21$. Les variations deviennent ensuite plus douces et régulières à l'exception de la taille magique 55 qui présente une température de transition supérieure à ses voisines, avec une valeur $T_{trans} = 125$ K. Nous pouvons remarquer que les températures de transition présentent un comportement quelque peu similaire aux énergies de dissociation D_n [48] qui ont été tracées dans l'encart inférieur de la figure 3.14. C'est à dire que l'on observe des variations importantes pour les tailles inférieures à $n \approx 40$ suivies d'une évolution plus monotone pour les tailles supérieures.

Nous avons pu remarquer que la température de transition pour la taille magique 21 est un maximum. Cette taille étant connue pour être une structure stable, ce résultat pouvait être attendu. La taille 55 en revanche n'est pas connue pour avoir une structure particulière et la mesure des énergies de dissociation semblait suggérer que ce nombre magique est dû à une instabilité de la taille 56 [48]. Or nous observons une température de transition plus élevée que ses plus proches voisines et qui suggère donc que cette taille a une meilleure stabilité structurale vis à vis de ses voisines.

Agrégats déprotonés

Pour les plus petites tailles, jusqu'à $n \approx 35$, les températures de transition des agrégats déprotonés sont globalement inférieures aux températures de transition des agrégats protonés. Les variations des température de transition des agrégats déprotonés de taille en taille dans cette zone ne sont pas aussi marquées que pour les agrégats protonés. On peut remarquer qu'il en est de même pour les énergies de dissociation [48] tracées dans l'encart inférieur de la figure 3.14. Comme pour les agrégats protonés les températures de transition varient peu pour les plus grandes tailles, et nous avons une température de transition maximale pour la taille 55, de 131 K.

Contrairement aux espèces protonées, la taille 21 n'est pas une taille magique dans le cas des agrégats déprotonés, suggérant donc que la structure pour les deux types d'agrégats est bien différente pour cette taille. La taille 55 présente ici aussi une température de

transition plus élevée, ce qui laisse supposer une structure de l'agrégat qui est plus stable. Contrairement aux agrégats protonés, l'énergie de dissociation présente aussi un maximum local mais l'agrégat de taille 56 présente une diminution encore plus importante de D_n . Il est difficile de tirer une quelconque conclusion sur le caractère magique de la taille 55.

3.4 Discussion

Nous venons de présenter les capacités calorifiques expérimentales obtenues ainsi que les températures de transition pour les agrégats protonés et déprotonés. Le fait que nous observions des valeurs de capacités calorifiques qui deviennent élevées indique que certains degrés de liberté deviennent disponibles, suggérant donc une transition d'un caractère ordonné vers quelque chose de désordonné, d'un état rigide vers un état liquide.

Parmi les différentes transitions possibles pour les agrégats d'eau, la transition vitreuse a été évoquée par Schmidt [13]. Les transitions de fusion ou solide-solide [14] présentent un pic dans la capacité calorifique et peuvent donc aussi être envisagées, bien que nous ne puissions observer de pics dans nos courbes expérimentales en raison de l'évaporation. Les températures de transition solide-solide présentées par l'étude théorique [14] sont néanmoins supérieures à celles que nous observons, elles sont de l'ordre de 150 K.

Il semble y avoir une corrélation pour les deux types d'agrégats entre les températures de transition et les énergies de dissociation. Pour ces deux grandeurs le comportement est assez différent pour les petites tailles entre les agrégats protonés et les agrégats déprotonés, suggérant que les structures puissent varier entre les deux types d'agrégats dans cette gamme de taille. En effet les agrégats protonés montrent des variations d'énergie de dissociation assez grandes, alors que les agrégats déprotonés ont des variations plus douces. Pour les deux types d'agrégats, les variations sont ensuite douces pour les tailles à partir de ≈ 40 .

Il existe à notre connaissance deux travaux rapportant des mesures expérimentales de nanocalorimétrie sur des agrégats d'eau : l'un traitant d'agrégats protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ [13] et le second d'agrégats d'eau négativement chargés $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ [12]. Nous allons comparer nos résultats à ces deux travaux. Nous discuterons des structures possibles pour les agrégats d'eau.

3.4.1 Agrégats protonés

Les agrégats protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ pour des tailles n allant de 60 à 79 ont été étudiés par une méthode de nanocalorimétrie par Schmidt [13], avec laquelle nous pouvons comparer nos résultats.

Comparaison au travail expérimental de Schmidt

La méthode utilisée par Schmidt [13] est similaire à celle développée par Jarrold [96, 102] : l'énergie est apportée à l'agrégat thermalisé par multi-collisions avec un gaz rare dans une cellule dont la pression en gaz est contrôlée, la variation de la température initiale et la variation d'énergie apportée sont reliés à l'évolution de la fragmentation de l'agrégat. La courbe calorifique, c'est à dire l'énergie interne de l'agrégat en fonction de la température, $E(T)$, est déduite à partir d'un taux de fragmentation fixé. Elle permet de déterminer la température de transition, définie par un changement de pente dans la courbe $E(T)$.

La dérivée de $E(T)$ donne la capacité calorifique $C(T)$. La capacité calorifique à 100 K est de $2,55 \pm 1,15$ k_B /molécule ce qui coïncide, dans leur intervalle d'incertitude, avec

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

les valeurs de la glace macroscopique, de valeur $1,9 k_B$ /molécule. Dans la zone des plus basses températures, entre environ 80 K et 120 K, les courbes $E(T)$ sont donc ajustées par les valeurs déduites de la glace macroscopique. Quand la courbe expérimentale de l'énergie interne $E(T)$ décroche de cet ajustement, c'est le début de la transition. L'énergie interne après ce décrochement est ajustée par une droite, dont la pente donne une capacité calorifique moyenne dans la zone de transition de $4,6 k_B$ /molécule. La température de transition dans les expériences de Schmidt est définie par l'intersection entre la droite et l'ajustement réalisé à partir de la capacité de la glace macroscopique. Les auteurs observent ensuite, tout comme nous, de l'évaporation proche de la transition.

Les températures de transition T_{trans} déterminées pour ces travaux sont supérieures à celles que nous avons déduites des capacités calorifiques, de l'ordre de 20 K. Cependant l'évolution de ces températures de transition avec la taille montrent un comportement assez similaire pour les deux travaux, c'est à dire une évolution assez faible entre les tailles. Dans le travail de Schmidt, les températures de transitions sont déduites à partir des courbes calorifiques $E(T)$ et nous les déterminons à partir de la dérivée de cette courbe, la capacité calorifique $C(T)$. On s'attend donc à obtenir pour notre méthode une température de transition un peu inférieure à celle obtenue de la courbe calorifique $E(T)$, ce qui justifie partiellement les écarts observés.

Corrélation entre températures de transition et énergies de dissociation

Voyons si l'on peut recouper les informations sur les structures avec l'évolution des températures de transition expérimentales que nous avons mesurées. La figure 3.16 présente les températures de transition en fonction des énergies de dissociation D d'une molécule dans un agrégat, déterminées par Hansen [48]. Il faut bien garder en tête que les mesures de nanocalorimétrie ne donnent aucune information directe sur la structure des agrégats, les commentaires qui sont faits ici présentent un caractère assez spéculatif.

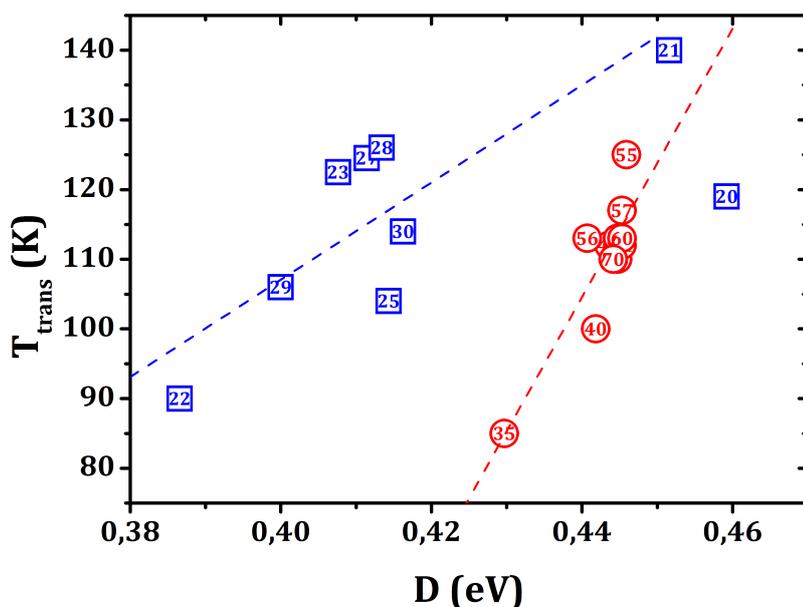


FIGURE 3.16 – Température de transitions T_{trans} en fonction de l'énergie de dissociation D pour les agrégats positifs $(H_2O)_n H^+$.

3.4. DISCUSSION

Il apparaît en traçant la température de transition en fonction de l'énergie de dissociation pour les agrégats protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ deux tendances distinctes. Il émerge d'un côté un comportement pour les petites tailles, de 20 à 30, en bleu. Et en rouge un comportement différent de 35 à 70.

Cette particularité dépend des énergies de dissociation, dont le comportement change lui aussi autour de la taille 35, pouvant induire une corrélation entre D_n et T_{trans} biaisée. Il est connu que beaucoup de propriétés des agrégats évoluent avec de fortes variations en tailles pour les petites tailles puis de façon plus monotones pour les tailles plus élevées [1]. Cependant une corrélation entre température de transition et énergies de dissociation semble clairement apparaître, qui mérite d'être discutée.

Nous pouvons tenter une explication concernant la corrélation entre énergie de dissociation et température de transition reposant sur un changement de structure des agrégats ayant lieu autour de la taille 35. En premier lieu nous allons faire l'hypothèse que nous sommes en présence d'une transition de phase du premier ordre aux températures de transition que nous avons précédemment déterminées. Cette hypothèse n'est pas confirmée par nos données expérimentales comme déjà discuté. Sous cette hypothèse de transition de phase du premier ordre, il y a une relation entre la température de transition pour une taille n , $T_{trans}(n)$, la variation d'entropie $\Delta S(n)$, et la chaleur latente $L(n)$.

$$T_{trans}(n) = \frac{L(n)}{\Delta S(n)} \quad (3.19)$$

La chaleur latente est proportionnelle à l'énergie de dissociation D_n [92, 91]. Ainsi si l'on regarde l'évolution de la température de transition avec l'énergie de dissociation, $T_{trans} = f(D)$, la pente de ces données doit évoluer comme l'inverse de la variation d'entropie, $1/\Delta S$. Sur la figure 3.16 nous distinguons deux pentes. Pour les plus petites tailles, la pente est plus faible que pour les tailles de 35 à 70, donc l'entropie est plus élevée pour les petits que pour les plus gros agrégats et subit un saut autour de la taille $n = 35$. La variation d'entropie entre un état solide plutôt ordonné vers un état liquide serait plus élevée que celle d'un solide peu ordonné vers l'état liquide. Le comportement que nous observons pourrait s'expliquer par le fait que les plus petites tailles ont des structures plus ordonnées, hypothèse qui se recoupe bien avec les structures de types cages discutées plus tôt. Les tailles $n \geq 35$ présenteraient un caractère moins ordonné, ce qui peut correspondre à des structures plus amorphes.

Nous pouvons voir que la taille 20 a un comportement assez isolé, n'appartenant à aucune des deux tendances que nous avons vu émerger. Cela est dû au fait que son énergie de dissociation est particulièrement élevée alors que sa température de transition ne l'est pas. On peut supposer qu'il a une structure très désordonnée, suggérant ainsi que sa structure est plus désordonnée que la cage clathrate de l'agrégat de taille 21.

3.4.2 Agrégats négativement chargés

On s'intéresse maintenant aux structures pour les agrégats négativement chargés et quelles peuvent être les suppositions sur celles-ci à partir de la corrélation entre la température de transition et l'énergie de dissociation telle que nous venons de l'étudier pour les agrégats protonés.

Comme nous l'avons déjà évoqué, deux types d'agrégats négativement chargés peuvent être produits : ceux que nous produisons, les agrégats déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$ et les agrégats négatifs $(\text{H}_2\text{O})_n^-$. Il n'existe pas à notre connaissance de mesures des températures de

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

transition dans le cas des agrégats déprotonés mais des résultats existent sur des agrégats négativement chargés, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ par Hock *et al* [12].

Comparaison au travail expérimental de Hock

Les résultats de Hock *et al* [12] sont les premières mesures de nanocalorimétrie effectuées sur des agrégats d'eau. La méthode de nanocalorimétrie utilisée pour ces agrégats est la méthode de Fribourg, c'est à dire que l'apport d'énergie à l'agrégat se fait par excitation laser. Les courbes caloriques $E(T)$, c'est à dire l'énergie interne en fonction de la température de l'agrégat sont tracées.

Les mesures ont été faites pour deux tailles : $(\text{H}_2\text{O})_{48}^-$ et $(\text{H}_2\text{O})_{118}^-$. Les températures de transition mesurées pour ces agrégats sont inférieures à celles que nous avons obtenues. En effet l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{48}^-$ présente une température de transition de 93 K et $(\text{H}_2\text{O})_{118}^-$ de 118 K alors que nous obtenons respectivement 114 K et 124 K. La détermination de la température de transition dans le cas de ces travaux est obtenue à partir de la courbe calorique $E(T)$, comme pour les agrégats protonés dans le cas de Schmidt *et al* [13]. De fait nous nous attendons à ce que les températures de transition que nous déterminons à partir des capacités calorifiques soient inférieures à la détermination à partir de la courbe calorique. Or le désaccord entre nos mesures serait encore plus accentué. Les capacités calorifiques $C(T)$ déduites par différentiation de la courbe calorique dans le travail de Hock montrent clairement l'augmentation soudaine de la capacité calorifique qui marque le début de la transition. Si les températures de transition étaient déduites de cette courbe de la même façon que nous le faisons, les températures de transition seraient de : $T(48) \approx 89$ K et $T(118) \approx 111$ K.

Nous avons observé des températures de transition assez différentes entre les deux types d'agrégats, notamment pour la taille 48 avec un écart de 21 K. Ceci suggère probablement que les deux types d'agrégats ont des structures différentes, soit en raison de la différence d'un atome d'hydrogène, soit en raison de la localisation différente de la charge.

L'écart entre les températures de transition des agrégats déprotonés et protonés est moindre qu'entre les déprotonés et les agrégats contenant un électron solvate. Ceci suggère probablement que les structures sont plus proches entre les deux types d'agrégats contenant une impureté H^+ ou OH^- que dans le cas d'un agrégat chargé uniquement par un électron. D'après Douady, [103] il semble que la présence d'une impureté tende à décaler le point de transition vers une température plus élevée, au moins dans les cas des plus petites tailles (autour de 20), en revanche un écart conséquent n'est pas attendu pour des tailles plus élevées (autour de 50).

Corrélation entre températures de transition et énergies de dissociation

La figure 3.17 présente les températures de transition des agrégats déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$ en fonction des énergies de dissociation D_n [48] pour chacune des tailles étudiées.

Contrairement aux agrégats protonés, il n'émerge ici qu'une seule tendance pour l'ensemble des tailles (de 20 à 70). Le fait qu'il n'y ait qu'une tendance semble montrer que les agrégats déprotonés ont des structures assez similaires sur l'ensemble des tailles et ne passent pas par un changement de structure autour de la taille 35 comme vu pour les positifs. De plus la pente observée est assez similaire à celle obtenue pour les agrégats protonés dans le cas des plus grandes tailles, ce qui laisse à penser que les structures des agrégats déprotonés sont plutôt désordonnées.

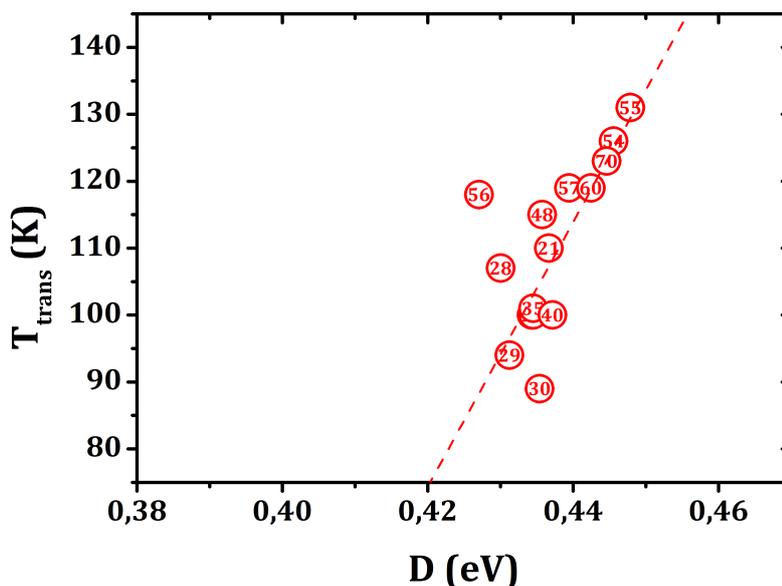


FIGURE 3.17 – Températures de transition T_{trans} en fonction de l'énergie de dissociation D pour les agrégats déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$.

Nos données confortent donc l'idée que les petites tailles présentent une structure différente selon si l'agrégat est protoné ou déprotoné, ce qui se voit aussi sur les variations des températures de transition et d'énergies de dissociation en fonction de la taille 3.14. En effet les variations plutôt faibles dans le cas des agrégats déprotonés peuvent indiquer que les structures varient assez peu d'une taille à l'autre.

3.4.3 Bilan

En supposant que les agrégats d'eau subissent une transition de phase de type fusion, nous pouvons faire les remarques suivantes sur leur structure solide. Pour les deux types d'agrégats les plus grandes tailles observées semblent avoir des structures plutôt désordonnées et variant assez peu d'une taille à l'autre, à l'exception de la taille particulière 55. Pour les plus petites tailles, inférieures à $n \approx 35$, les deux types de charge présentent des disparités. Le tracé des températures de transition en fonction des énergies de dissociation semble indiquer que les agrégats déprotonés ont des structures désordonnées alors que les agrégats protonés présentent une variation d'entropie plus élevée laissant à penser que les structures sont assez ordonnées. Ainsi il semble bien exister une différence de structure entre les agrégats protonés et les agrégats déprotonés, au moins en ce qui concerne les plus petites tailles étudiées entre les tailles 20 et 35.

Pour les agrégats protonés, nos travaux semblent plus ou moins en accord avec les structures déterminées par les différents résultats existant dans la bibliographie discutés en introduction. En effet les structures dominantes pour les petites tailles jusqu'à $n \approx 35$, sont des structures ordonnées, de type cage d'après la littérature [75, 78, 76, 77]. À partir de la taille 35 les structures sont moins ordonnées avec un caractère amorphe plus marqué qui se traduit par une plus faible variation de l'entropie lors de la transition. Ce caractère plus amorphe a également été prédit par différents travaux [81, 80, 83, 82].

3.5 Résultats théoriques

Comme il l’a été souligné précédemment, les mesures de nanocalorimétrie ne donnent aucune information directe sur la structure des agrégats. Par conséquent, pour tenter d’apporter un éclairage complémentaire à ces mesures, l’équipe de recherche théorique Modélisation, Agrégats, Dynamique (MAD) du Laboratoire de Chimie et Physique Quantique (LCPQ) a réalisé des simulations de courbes de capacités calorifiques. Ce travail concerne les agrégats d’eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ autour de la taille magique 21, pour les tailles allant de $n = 19$ à 23. Rappelons qu’il est maintenant communément admis que l’agrégat de taille 21 présente à 0 K une structure dodécaèdre (5^{12}) avec une molécule d’eau à l’intérieur et l’ion hydronium H_3O^+ en surface [84, 15]. Elle est montrée en figure 3.18.

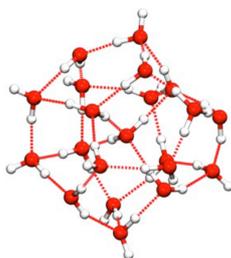


FIGURE 3.18 – Structure de l’agrégat d’eau protoné $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ à 0 K [104].

La méthode pour simuler ces capacités calorifiques va être brièvement décrite. Ces capacités calorifiques théoriques viennent compléter celles que nous avons expérimentalement déterminées, nous les comparerons dans un premier temps. Des informations sur ce qui a lieu au niveau moléculaire lors de la transition peuvent être déduite des simulations. Nous discuterons en particulier de changement structural et de mobilité du proton.

3.5.1 Méthode de simulation

Dans cette section, je décris brièvement la méthode employée par l’équipe MAD du LCPQ qui permet de déduire les courbes de capacités calorifiques d’agrégats d’eau protonés. Pour les détails de la méthode employée et le traitement des résultats, je renvoie à la thèse de Kseniia Korchagina [105], au papier [106], ainsi qu’à un article en préparation [104]. Pour modéliser les courbes de capacité calorifique, il est nécessaire de réaliser une exploration exhaustive de la surface potentielle de l’agrégat considéré, et ce à différentes températures. Ainsi l’approche utilisée se base sur deux points primordiaux : une méthode de calcul de l’énergie potentielle des systèmes et une méthode d’exploration des surfaces d’énergie potentielle.

Le premier point, c’est à dire de l’énergie potentielle, est réalisée par la méthode SCC-DFTB, pour *Self-Consistent-Charge Density-Functional based Tight-Binding* en anglais [107]. Il s’agit d’une méthode dérivée de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. L’idée principale de cette dernière est d’exprimer l’énergie totale de l’état fondamental d’un système moléculaire comme une fonctionnelle de la densité électronique. Dans l’approche Tight Binding, c’est à dire dans la méthode des liaisons fortes, les orbitales moléculaires sont une combinaison linéaire des orbitales atomiques. La DFTB est une méthode paramétrée, les intégrales utilisées sont pré-calculées au niveau DFT sur des paires atomiques. Le terme SCC indique une redistribution auto-cohérente des charges, afin de prendre

3.5. RÉSULTATS THÉORIQUES

en compte les charges atomiques des molécules. L'équipe MAD a développé son propre potentiel pour les agrégats d'eau permettant de prendre en compte les interactions intermoléculaires faibles à l'aide d'une correction empirique de dispersion et d'un modèle de charges particulier (voir [106] et ses références).

Le deuxième point essentiel pour la modélisation de courbes de capacités calorifiques théoriques est une méthode d'exploration efficace des surfaces d'énergie potentielle. Ici cette exploration se fait par une méthode de dynamique moléculaire de type "parallel-tempering" (MDPT) [108], dite aussi méthode des répliques. Par cette méthode la surface d'énergie potentielle est explorée à plusieurs températures en parallèle. À un nombre de pas déterminé, il peut y avoir un échange des configurations entre les températures adjacentes, échanges qui sont contrôlés par un critère de Métropolis. Les répliques à haute température vont facilement passer les barrières d'énergie et ainsi visiter les différents bassins de la surface tandis que les répliques à basse température vont permettre une exploration précise du fond de ces bassins. L'échange avec les configurations à plus haute température permise par les recouvrements des distributions d'énergie permettent de passer les barrières de potentiel, évitant que l'exploration ne se retrouve piégée dans un minimum local pour les plus basses températures. À chaque échange, le système est re-thermalisé afin que les explorations soient réalisées dans l'ensemble canonique.

Les données nécessaires à la modélisation des courbes $C(T)$ de capacité calorifique sont les énergies potentielles visitées au cours des simulations MDPT. La méthode des histogrammes multiples [109] est utilisée. Cette approche utilise les densités de probabilité de trouver une énergie donnée à une température donnée et tire parti des recouvrements entre ces distributions. Une procédure de minimisation entre données calculées et modèle analytique permet d'obtenir diverses données thermodynamiques telles que l'entropie et la fonction de partition. Finalement, les fluctuations d'énergie potentielle V extraites de cette procédure à la température T donne C :

$$C(T) = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{k_B T^2} \quad (3.20)$$

Cette méthode permet entre autre d'extrapoler les courbes aux températures qui n'ont pas été explicitement visitées.

D'autres informations peuvent être extraites de l'exploration de la surface d'énergie potentielle avec la température, en particulier des données structurales. Ces données peuvent être traitées de différentes façons. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur l'évolution en température des distributions d'angles entre atomes d'oxygène et des distributions de cycles d'atomes d'oxygène. Ces deux types de données nous permettrons ainsi de relier le comportement en température avec des modifications structurales dans l'agrégat. Enfin, nous avons également regardé comme le proton en excès se comporte.

3.5.2 Résultats

Dans un premier temps nous allons comparer les capacités calorifiques obtenues par les simulations avec les capacités calorifiques expérimentales. Dans un second temps nous verrons le comportement de l'agrégat au niveau moléculaire lors de la transition.

Capacités calorifiques

Les capacités calorifiques des agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ont été calculées pour des tailles n allant de 19 à 23, elles sont présentées sur la figure 3.19 dans laquelle sont également rappelées nos capacités calorifiques expérimentales.

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

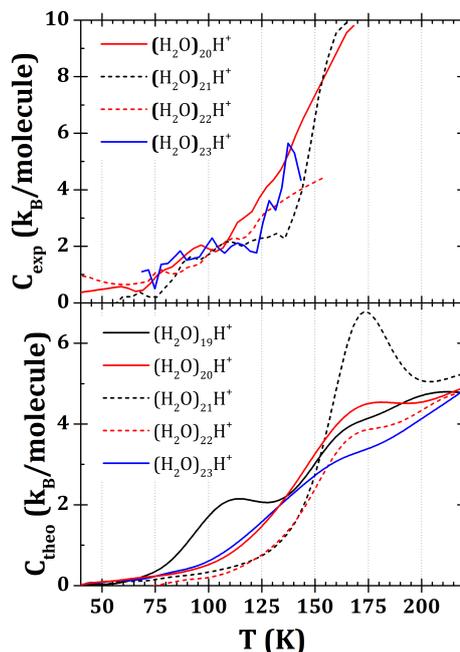


FIGURE 3.19 – Capacités calorifiques pour des agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, expérimentalement déterminées en haut et déduites des simulations du groupe MAD (LCPQ) en bas.

Les capacités calorifiques obtenues par les simulations reproduisent globalement bien les caractéristiques des résultats expérimentaux. En effet, on retrouve les mêmes formes de courbes ainsi qu'un comportement en taille similaire. On retrouve notamment pour l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ que la transition est plus abrupte que pour les tailles voisines et sa température de transition plus élevée. La valeur théorique est située autour de 140 K ce qui est équivalent à la valeur expérimentale. Les autres tailles d'agrégats présentent des variations de la capacité calorifique plus douces, moins marquées. On constate néanmoins que pour la taille 22, les résultats théoriques et expérimentaux diffèrent. En effet, expérimentalement la température de transition de cet agrégat est la plus faible, autour de 90 K alors que la simulation théorique donne une valeur autour de 130 K. D'après les simulations, la taille 19 est celle qui présente la température de transition la plus faible, mais nous n'avons malheureusement pas de résultat expérimental pour le confirmer. Ainsi au vu de ces premiers résultats, les simulations SCC-DFTB semblent reproduire correctement le comportement thermodynamique des agrégats d'eau protonés. Nous pouvons tirer davantage parti de ces simulations en analysant plus finement les configurations visitées au cours des explorations MDPT.

Caractéristiques structurales

Pour tenter de définir la nature de la transition et la caractériser du point de vue microscopique, il est possible d'observer les variations de différents indicateurs avec la température. Parmi ces indicateurs ont pu notamment être observés les distributions des angles O-O-O, la taille des cycles d'atomes d'oxygène (équivalent au nombre de liaison formant des cycles de molécules d'eau) et la localisation du proton H^+ . Ces indicateurs caractérisent la structure moyenne à une température donnée.

3.5. RÉSULTATS THÉORIQUES

Distribution des angles O-O-O Le premier indicateur que nous avons regardé est la distribution de l'ensemble des angles entre atomes d'oxygène, c'est à dire l'ensemble des angles entre tous les triplets oxygène-oxygène-oxygène de la structure. Ces données sont tracées sur les figures 3.20 pour $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ (a), $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ (b) et $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ (c).

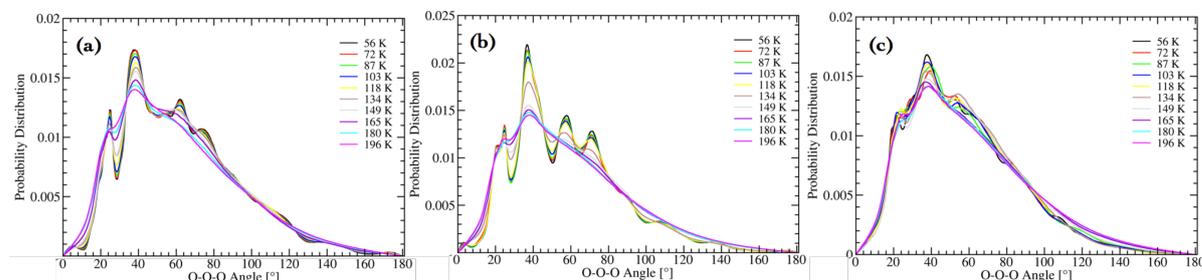


FIGURE 3.20 – Évolution des distributions des angles les molécules d'oxygène O-O-O en fonction de la température pour les agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ (a), $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ (b) et $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ (c).

Aux basses températures, on remarque une structure des distributions avec des pics nets, fortement marqués pour les tailles 20 et 21. Ces pics dénotent d'une structure relativement ordonnée pour ces deux agrégats. Au contraire, les distributions de la taille 22 sont bien moins nettes ce qui suggère une structure beaucoup plus amorphe même à basse température.

Pour l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ à basse température, les pics $\sim 25^\circ$, $\sim 37^\circ$, $\sim 75^\circ$ correspondent aux angles entre molécules non-adjacentes des pentagones de la sphère externe de la figure 3.18. Ces angles sont représentés sur la figure 3.21. Les autres pics correspondent aux angles entre molécules adjacentes dans ces mêmes pentagones (pics centrés à $\sim 95^\circ$ et $\sim 110^\circ$) et entre molécules de pentagones différents. On observe un aplatissement progressif des pics entre 56 et 134 K, en raison de l'augmentation des fluctuations thermiques dans l'agrégat, mais la structure de l'agrégat est préservée. Un changement brutal a lieu entre 134 et 149 K où la structuration de la distribution disparaît. On obtient alors une large distribution pour les hautes températures caractérisée par une perte quasi-totale de structure ce qui est caractéristique d'un comportement de type liquide et d'une structure désordonnée. Entre ces deux températures, il y a donc un réarrangement net des molécules d'eau. Il est intéressant d'observer que la température de transition déterminée à partir de la courbe de capacité calorifique se situe dans cet intervalle.

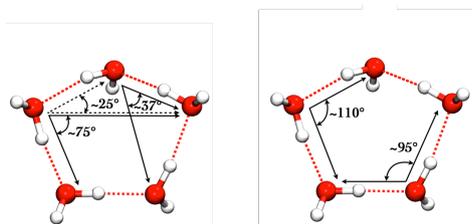


FIGURE 3.21 – Angles trouvés dans le motif pentagonal de la sphère externe formée par la structure cage, entre les atomes d'oxygène non-adjacent à gauche et adjacent à droite.

La forme des distributions de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ à basse température est qualitativement similaire à celles de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ mais les pics sont moins marqués. Par contre, une différence

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

majeure apparaît dans le comportement en température de $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ car il n'y a pas de changement brutal de forme des distributions. En effet, on observe un aplatissement continu jusqu'à 165 K. A partir de cette température les distributions sont similaires à celles de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$. Le même comportement est observé pour la taille 22 mais en partant d'une structure nettement moins ordonnée que pour les deux autres agrégats. Ainsi, pour les tailles 20 et 22, la transition structurale est moins marquée.

Distribution des cycles Un deuxième indicateur de l'évolution de la structure d'un agrégat est la distribution des tailles de cycle d'atomes d'oxygène se trouvant dans cette structure. Ces cycles peuvent être vus comme les plus petits enchainements de molécules d'eau liées entre elles partant d'une molécule donnée pour revenir à elle. Ces distributions sont présentées sur la figure 3.22a.

À basse température, la taille 21 est exclusivement composée de cycle à 5 membres, caractéristique de la structure dodécaèdre. À partir de 135 K jusqu'à environ 175 K le nombre de cycle à 5 diminue brutalement et des cycles à 4 et 6 membres font leur apparition, ainsi que des cycles à 3, 7 et 8 mais en moindre proportion. Aux plus hautes températures (> 220 K), les proportions relatives de ces différents cycles varient peu : la proportion de cycle à 5 est de 30%, de l'ordre de 20% pour les cycles à 4 et 6 membres et de l'ordre de 10% pour ceux à 3 et 7 membres.

Pour la taille 20, les distributions aux basses températures restent dominées par la présence de cycles à 5 membres (80 %) mais présentent aussi des cycles à 4, 6 et 7 oxygènes (entre 5 et 10 %). Le nombre de cycles à 5 commence à diminuer progressivement au profit des autres à partir de 110 K jusqu'à ~ 175 K mais de façon beaucoup plus douce que pour la taille 21. A partir de 175 K, les distributions sont les mêmes que pour la taille 21. Comme pour les distributions d'angles, cela suggère à nouveau un caractère liquide et donc une structure désordonnée similaire de ces deux agrégats à partir de cette température. Pour l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$, les distributions varient peu sur la gamme de températures considérée. À basse température, il est caractérisé par moins de 50 % de cycles à 5 et de l'ordre de 25 % de cycle à 4 et 7. Ainsi, cet agrégat présente une structure amorphe même aux plus basses températures. Encore une fois, ce caractère n'est atteint qu'à partir de ~ 160 -170 K pour les tailles 20 et 21.

Localisation du proton Le comportement du proton dans l'agrégat, que ce soit son comportement structural ou dynamique, a souvent été discuté dans les études portant sur les agrégats d'eau protonés. En particulier, Singh et collaborateurs [15] ont suggéré que la transition de phase peut être due à la diffusion du proton dans la structure. Pour faire un parallèle avec ces études, nous avons tenté de regarder la localisation du proton dans l'agrégat en fonction de la température. Pour cela, la molécule d'eau qui porte le proton en excès est déterminée et la distance de l'oxygène correspondant au centre de masse de l'agrégat est calculée. Les distributions de ces distances en fonction de la température sont présentées sur la figure 3.22b. Comme on peut le voir pour les tailles 20 et 21, le proton (ou plutôt la molécule d'eau qui le porte) est bien localisé en surface de l'agrégat jusqu'à environ 134 K. Au delà de cette température, il reste en surface mais les distributions sont plus larges à cause de l'agitation thermique des molécules. Pour l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$, bien que le proton soit à nouveau localisé en surface de l'agrégat, les distributions obtenues sont beaucoup moins nettes ce qui suggère une délocalisation du proton entre deux voire trois molécules d'eau.

3.5. RÉSULTATS THÉORIQUES

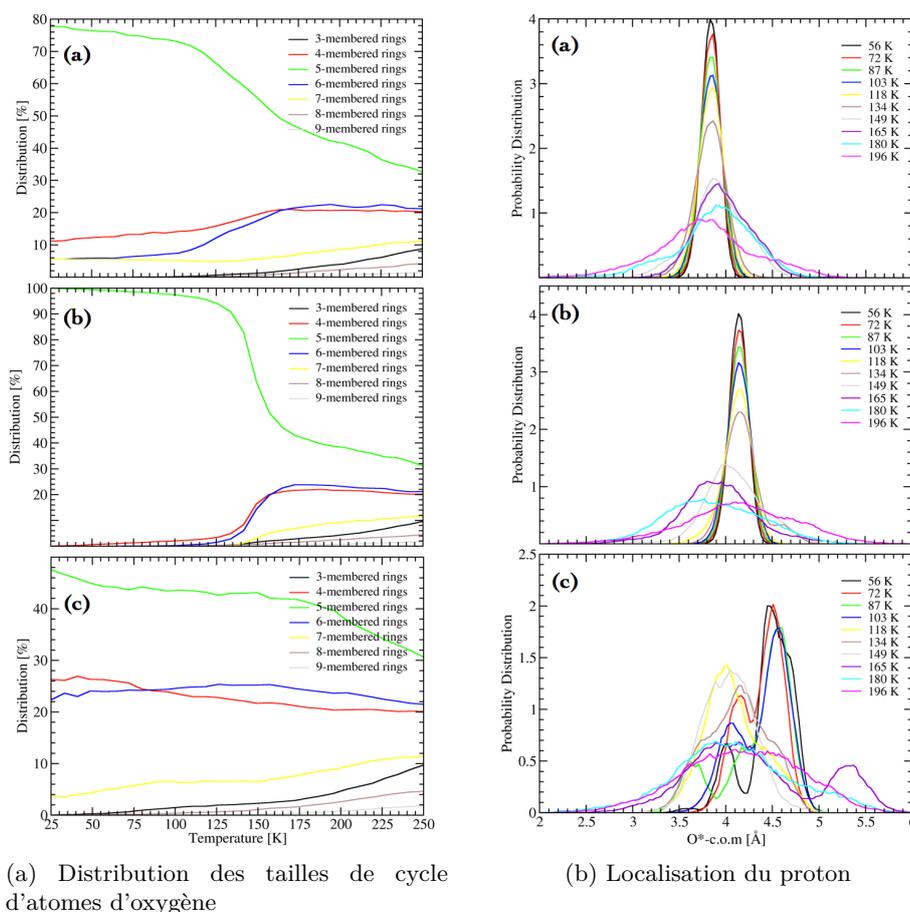


FIGURE 3.22 – Distribution des tailles de cycle d'atomes d'oxygène et localisation du proton pour les agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ (a), $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ (b), $(\text{H}_2\text{O})_{22}\text{H}^+$ (c)

Bilan sur les résultats théoriques

Les capacités calorifiques que nous avons expérimentalement obtenues sont assez bien reproduites par les simulations numériques effectuées par le groupe MAD. On retrouve la transition abrupte observée pour l'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ et sa plus haute température de transition de ~ 140 K. Pour les autres tailles étudiées, $n=19, 20, 22$ et 23 , la transition est plus douce, moins marquée. On constate néanmoins une différence entre expérience et théorie pour la taille 22 qui pourrait être expliquée par le fait que nous n'avons pas correctement localisé le minimum global de cet agrégat. Dans ce cas, la simulation aux basses températures n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Des calculs additionnels pour confirmer ou infirmer cette hypothèse sont en cours.

Les indicateurs structuraux tels que les distributions des angles O-O-O ou la taille des cycles d'atomes d'oxygène confirment le caractère plus fortement ordonné de la taille magique 21 à basse température par rapport à ses voisines. Les modifications structurales qui interviennent lorsque la température augmente se font de façon abrupte, sur une petite gamme de température, alors que celles de ses voisines sont plus progressives, à l'image du changement de pente de la capacité calorifique.

Pour les tailles ici étudiées et aux températures supérieures à la température de transition, ces différents indicateurs sont similaires d'une taille à l'autre, avec un caractère

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

désordonné. L'état final atteint est donc clairement de type liquide.

Au vu des analyses sur la localisation du proton dans la structure, le comportement de ce dernier ne semble par être fortement modifié avec la température. Par conséquent, il semblerait qu'il ne joue pas de rôle prépondérant dans la nature et le processus de la transition.

3.6 Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre la mise en oeuvre d'une méthode différentielle de nanocalorimétrie applicable avec notre dispositif expérimental sur les agrégats d'eau. Une augmentation contrôlée de l'énergie interne des agrégats est apportée par des réactions d'attachements de molécules et les spectres de fragmentation qui en résultent permettent d'observer l'état final atteint. Nous avons ainsi mesuré les capacités calorifiques d'agrégats d'eau pour des tailles allant de $n = 20$ à 118. Sur cette gamme de taille nous avons étudié deux types de charges : les agrégats protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ et les agrégats déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$. Nous n'observons pas de pic typique d'une transition de phase du premier ordre de fusion dans les courbes de capacités calorifiques en raison de l'évaporation thermique ayant lieu à une assez basse température. Nous observons néanmoins un changement de pente des courbes que nous attribuons à une transition de phase et qui a également été observée dans d'autres travaux traitant des agrégats d'eau [12, 13]. Nous en avons déduit des températures de transition dont nous observons les variations avec la taille mais aussi avec l'état de charge. Ces résultats ont été publiés [110].

Nous constatons que le comportement est différent pour les agrégats protonés et les agrégats déprotonés en ce qui concerne les petites tailles, c'est à dire jusqu'à $n \approx 35$. Il y a de fortes variations des températures de transition de taille en taille pour les agrégats protonés alors que les variations sont moins marquées pour les agrégats déprotonés. Pour les plus grandes tailles l'évolution des températures devient monotone avec des variations assez douces pour les deux types de charge, malgré un accident pour la taille magique 55. Ces comportements ont été corrélés aux énergies de dissociation mesurées par Hansen [48] pour les deux types d'agrégats. Dans le cas où la transition serait du premier ordre, nous pouvons lier les variations d'entropie de fusion à la structure de l'agrégat. Il semble que les agrégats protonés, qui présentent des variations marquées à la fois des températures de transition et des énergies de dissociation aux petites tailles, présentent des structures plutôt ordonnées. Ceci est en accord avec les structures de type cage ayant été rapportées [14, 76, 77, 78]. Les structures pour les plus grandes tailles semblent être plus désordonnées, présentant un caractère plus amorphe comme ce qui a été prédit par différents travaux [81, 82, 83]. Dans le cas des agrégats déprotonés, les faibles variations des températures de transition aux petites tailles semblent plutôt indiquer que les structures sont moins ordonnées que les agrégats protonés.

Nous ne pouvons pas apporter plus d'élément que ce qui existe déjà quant au type de transition ayant lieu dans les agrégats d'eau à partir des résultats expérimentaux. Rappelons qu'il peut s'agir de transition de fusion, de transition vitreuse ou encore de transition solide/solide. En revanche, les résultats fournis par une étude théorique effectuée par le LCPQ sur les capacités calorifiques pour des tailles autour du nombre magique 21 apportent des informations complémentaires, notamment d'un point de vue structural. Le caractère magique de la taille 21 ainsi que sa température de transition plus élevée se justifie par une structure plus stable, plus ordonnée que ses voisines. La transition plus brutale pour cette taille se retrouve également dans l'évolution des propriétés structurales.

3.6. CONCLUSION

Après transition, les agrégats présentent des structures similaires, au moins pour les tailles entre 19 à 23 théoriquement étudiées, présentant un caractère liquide.

Les perspectives actuellement envisagées concernent les mesures de capacités calorifiques dans des agrégats mixtes à intérêt atmosphérique. Ainsi nous aimerions étudier la thermodynamique d'agrégats mixtes contenant une ou plusieurs molécules d'acide sulfurique, qui semble être un précurseur à la formation des nuages [111]. Il faudrait comparer l'influence d'une ou plusieurs impuretés dans un agrégat mixte par rapport aux agrégats d'eau purs.

CHAPITRE 3. TRANSITION DE PHASE DANS LES AGRÉGATS D'EAU

Chapitre 4

Fragmentation d'agrégats mixtes

LA molécule d'uracile (U) est une des quatre bases azotées de l'acide ribonucléique, communément appelé ARN. C'est une des bases azotées les plus simples ce qui en fait une molécule très étudiée. Elle a pour formule chimique $C_4H_4N_2O_2$ et est un composé de type hétérocycle. La structure de la molécule présente plusieurs formes d'isomères facilement inter-convertibles, appelés tautomères. La réaction de tautomérisation se produit par migration d'un atome d'hydrogène accompagnée d'un changement de localisation d'une double-liaison. La structure de la molécule d'uracile ainsi que celles des formes protonée et mono-hydratée sont présentées sur la figure 4.1.

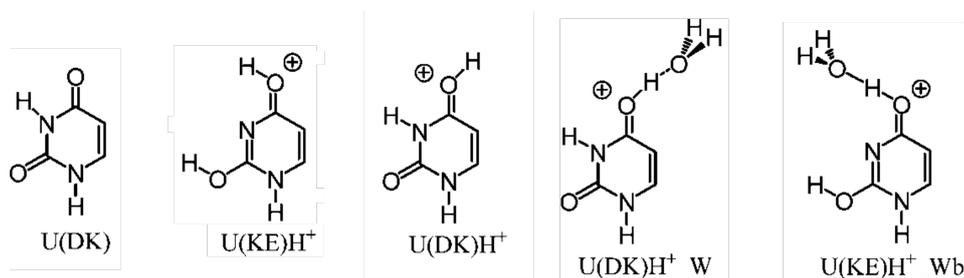


FIGURE 4.1 – Tautomères de l'uracile neutre, protoné et une fois hydraté, extrait de [6]. La structure de la molécule d'uracile sous sa forme la plus probable en solution aqueuse et en phase gazeuse est la forme di-céto U(DK) [112]. Lors de la protonation, la forme céto-énol U(KE)H⁺ est la plus stable, mais la présence de la forme U(DK)H⁺ a aussi été observée. Lors de l'hydratation de l'uracile protoné avec une molécule d'eau, la forme la plus stable redevient la forme di-céto U(DK)H⁺W [6].

L'eau est le milieu naturel des molécules biologiques. La compréhension de l'interaction entre les molécules d'eau et les molécules biologiques est donc un point crucial. L'étude des agrégats mixtes eau-molécule biologique peut être un banc d'essai pour étudier ces interactions. L'étude de la molécule protonée présente un intérêt en raison de sa formation possible lors des dégâts induits par radiation [7]. L'étude de l'influence que peut avoir l'eau dans les dégâts causés par les électrons de basse énergie peut nous indiquer si elle a plutôt un rôle protecteur vis à vis de la molécule d'uracile ou au contraire si elle favorise sa fragmentation. Très peu de travaux relatent de la fragmentation d'uracile hydraté. Un travail expérimental [6] de spectroscopie par photo-dissociation infra-rouge donne quelques informations sur les tautomères formés dans le cas d'uracile mono-hydraté. Il existe un certain nombre d'études théoriques sur la structure qui peut être prise par les agrégats

CHAPITRE 4. FRAGMENTATION D'AGRÉGATS MIXTES

d'uracile hydraté contenant jusqu'à 15 molécules d'eau [4, 113, 114, 5]. Nous avons la possibilité de produire des agrégats mixtes uracile-eau protonés en contrôlant le nombre de molécules d'eau pour étudier leur fragmentation.

L'uracile protoné a déjà été étudié dans le cadre de la dissociation induite par collision (CID, collision induced dissociation) [112, 115, 116, 117], par spectrométrie de masse en tandem. Dans ces expériences, la molécule d'uracile protoné subit des collisions multiples avec des atomes de gaz rare et la plupart des fragments qui sont alors produits ont pu être identifiés, grâce à l'utilisation d'isotopes particuliers sur des sites bien définis [112, 117]. Les fragments peuvent provenir d'un processus de dissociation direct ou de dissociation secondaire. Ces différents travaux étudient les mécanismes de réactions, nous n'en discuterons pas ici dans le cadre de cette thèse. Comme nous pouvons produire des molécules d'uracile protoné avec notre dispositif expérimental et dont nous pouvons contrôler l'énergie de collision, nous avons observé l'apparition des différents fragments quand l'énergie de collision augmente.

Dans ce chapitre nous voulons donc regarder l'évolution de la fragmentation de l'uracile quand l'hydratation augmente et plus généralement étudier la fragmentation d'agrégats mixtes. On peut se demander où se situe le proton pour de tels systèmes ou comment se forme la couche d'hydratation autour de l'uracile.

Ce chapitre décrit dans un premier temps les grandeurs expérimentales que nous pouvons déduire des spectres de masse dans le cadre de la fragmentation d'agrégats. Nous étudierons ensuite la fragmentation de l'uracile protoné pour différentes énergies de collision. Dans un second temps nous présenterons la fragmentation d'agrégats d'uracile hydraté protoné en fonction du nombre de molécule d'eau de l'agrégat et nous verrons comment lier les résultats obtenus avec la structure qui semble être adoptée par ces agrégats.

4.1 Mesures expérimentales

La réaction que nous étudions ici est la fragmentation de la molécule d'uracile protoné UH^+ ou de l'agrégat d'uracile hydraté $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{UH}^+$ induite par les collisions avec les molécules d'eau.

Nous produisons les agrégats mixtes en plaçant de l'uracile sous forme de poudre dans la cellule de la source, qui est chauffée pour obtenir une vapeur de molécule d'uracile d'une densité suffisante à leur production, comme cela a pu être expliqué au chapitre 1. Nous obtenons des molécules d'uracile protoné ainsi que les agrégats mixtes ayant une ou plusieurs molécules d'eau. Les agrégats sont thermalisés et sélectionnés en masse, puis ralentis avant de subir des collisions avec les molécules d'une vapeur d'eau dans la cellule prévue à cet effet. Nous observons les produits de réaction par spectrométrie de masse par temps de vol.

Nous pouvons déduire différentes informations des spectres de masse obtenus dans le cadre de cette réaction. Nous allons voir ici, avec un exemple de spectre de masse, comment sont déterminées les deux principales quantités que nous avons étudiées, à savoir les rapports de branchement et les sections efficaces totales de fragmentation. Les sections qui suivront concerneront la fragmentation de l'uracile protoné puis de l'uracile hydraté.

4.1.1 Rapport de branchement

Lors d'une collision engendrant un processus de dissociation, plusieurs fragments peuvent être observés. Ainsi nous ne parlons ici que des fragments chargés qui seuls peuvent être

4.1. MESURES EXPÉRIMENTALES

détectés. Le rapport de branchement désigne la probabilité d'obtenir un fragment particulier parmi toutes les voies de fragmentation possibles. Par définition la somme de tous les rapports de branchement de toutes les voies de fragmentation doit être l'unité.

Pour un fragment de masse m , le rapport de branchement BR s'exprime :

$$BR = \frac{\text{nombre de fragments de masse } m}{\text{nombre total de fragments}} \quad (4.1)$$

Expérimentalement il est déterminé à partir du spectre de masse. La figure 4.2 présente un spectre de masse de fragmentation obtenu pour un agrégat parent d'uracile protoné hydraté par deux molécules d'eau $(\text{H}_2\text{O})_2\text{UH}^+$ en collision avec les molécules d'eau de la vapeur à la pression $P_{cel} = 5 \times 10^{-4}$ mbar. L'énergie cinétique de l'agrégat dans le référentiel du laboratoire est de $E_{lab} = 51$ eV soit une énergie de collision dans le centre de masse de $E_{cm} = 6,2$ eV. Sur ce spectre ont été mis en évidence en orange les pics permettant de déterminer les rapports de branchement, c'est à dire les pics correspondant aux fragments.

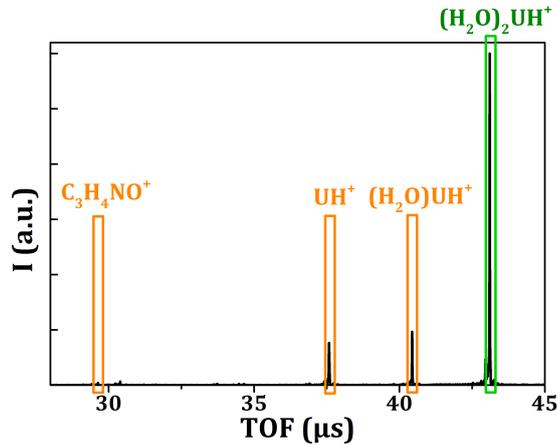


FIGURE 4.2 – Spectre de temps de vol obtenu pour la fragmentation de $(\text{H}_2\text{O})_2\text{UH}^+$ d'énergie de collision dans le référentiel du centre de masse $E_{cm} = 6,2$ eV en collision avec des molécules d'eau à la pression $P_{cel} = 5 \times 10^{-4}$ mbar. Les différents pics utiles à la détermination du rapport de branchement ont été mis en évidence. Les différents fragments observés sont en orange. Le pic parent est en vert, il ne participe pas à la détermination du BR. Pour ce qui est de la détermination de la section efficace en revanche, I_f correspond au pic parent en vert et I_0 à l'ensemble des pics, vert et oranges.

Ce spectre de masse illustre bien les différents processus que l'on souhaite étudier. En effet on observe à la fois des fragments correspondant à la perte de molécules d'eau, contenant a priori la molécule d'uracile U intacte, mais aussi un fragment correspondant à la fragmentation de la molécule d'uracile. Nous reviendrons en détail sur les rapports de branchement des fragments dans les différents cas, que ce soit pour la fragmentation de l'uracile protoné seul, en fonction de l'énergie de collision, ou bien de l'uracile protoné en fonction du nombre de molécules d'eau.

4.1.2 Section efficace de fragmentation

De la même façon que nous avons introduit la section efficace d'attachement dans le chapitre 2, section 2.1.3, nous pouvons introduire une section efficace de fragmentation. Lors d'une collision, nous ne considérons plus la réaction d'attachement mais la réaction

CHAPITRE 4. FRAGMENTATION D'AGRÉGATS MIXTES

de fragmentation. Ainsi en suivant le même raisonnement, nous pouvons définir la section efficace de fragmentation avec la même formule 2.14 :

$$\sigma_{frag} = -\frac{\ln(I_f/I_0)}{\rho L_{cel} F(a)}$$

avec ρ : la densité de molécule de vapeur dans la cellule de collision ;

L_{cel} : la longueur de la cellule de collision, de 5 cm ;

$F(a)$: le facteur qui permet de prendre en compte la distribution des vitesses relatives, donné par l'expression 2.13.

I_f est le nombre d'agrégats ayant traversé la cellule sans subir de fragmentation, c'est à dire le nombre d'agrégats parents ayant traversés indemnes la cellule de collision. I_0 est le nombre total d'agrégats ayant traversé la cellule de collision, soit la somme des agrégats du pic parent et de tous les fragments. Ces fragments sont les agrégats ayant évaporés une ou plusieurs molécules, que ce soit une ou plusieurs molécules d'eau, une molécule d'uracile, ou encore une ou plusieurs molécules issues de la fragmentation de l'uracile.

À partir du même spectre de masse de la figure 4.2, on détermine les quantités I_f et I_0 (voir légende de la figure).

Ici nous n'avons pas réalisé de mesures de la section efficace en effectuant une rampe de pression comme ça a pu être le cas pour les sections efficaces d'attachement décrites dans le chapitre 2. Nous réalisons un spectre de masse sans pression dans la cellule de collision afin d'obtenir un spectre de référence qui permettra de différencier pics parasites et fragments. Un spectre de masse est ensuite réalisé à pression fixe dans la cellule de collision. L'incertitude de la valeur de la section efficace est plus conséquente que dans le cas des sections efficaces d'attachement déterminées avec la méthode du chapitre 2, n'ayant que deux valeurs de pressions : celle avant mesure et celle de la mesure.

Section efficace géométrique

Nous pouvons toujours définir une section efficace de collision à partir d'un modèle géométrique de sphères dures. Dans le cas d'un agrégat mixte d'eau de taille totale n contenant une molécule d'uracile de rayon moléculaire r_U en collision avec une molécule d'eau, la section efficace géométrique s'exprime :

$$\sigma_{geo} = \pi \left(\left[(n-1) \cdot r_w^3 + r_U^3 \right]^{1/3} + r_w \right)^2 \quad (4.2)$$

Les différents rayons moléculaires sont déduits de la densité du solide macroscopique.

4.2 Fragmentation de l'uracile protoné

Nous avons étudié la fragmentation de la molécule d'uracile protoné lors de collisions avec des molécules d'eau dans la cellule de collision. Nous pouvons faire varier l'énergie cinétique E_{lab} de la molécule dans le référentiel du laboratoire afin d'observer l'apparition de différents fragments avec l'énergie. Nous n'avons pas la possibilité avec notre expérience de déterminer la composition chimique des différents fragments, uniquement leur masse. Nous nous basons donc sur d'autres travaux pour identifier les fragments observés.

4.2. FRAGMENTATION DE L'URACILE PROTONÉ

4.2.1 Conditions expérimentales

La température du thermaliseur pour les expériences est de 25 K. Nous nous plaçons dans un régime où nous avons en moyenne une seule collision, la pression est constante pour l'ensemble des énergies étudiées, avec $P_{cel} \approx 6 \times 10^{-4}$ mbar. Les énergies de collision dans le référentiel du laboratoire vont de 33 à 105 eV, soit des énergies de collision comprises entre 4,6 et 14,5 eV. Seuls les fragments chargés sont considérés.

Les expériences ont été réalisées plusieurs fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les fragments ont parfois des proportions assez faibles sur le spectre de masse, par conséquent n'ont été considérées que les masses qui apparaissent sur tous les spectres de masse pour une énergie donnée. Des spectres de masse sont également réalisés sans pression dans la cellule de collision afin d'éliminer les éventuels pics parasites. La figure 4.3 présente un exemple de spectre de masse obtenu lors de la fragmentation de l'uracile protoné, on constate la présence du pic parasite U^+ que la sélection en masse ne nous permet pas d'éliminer.

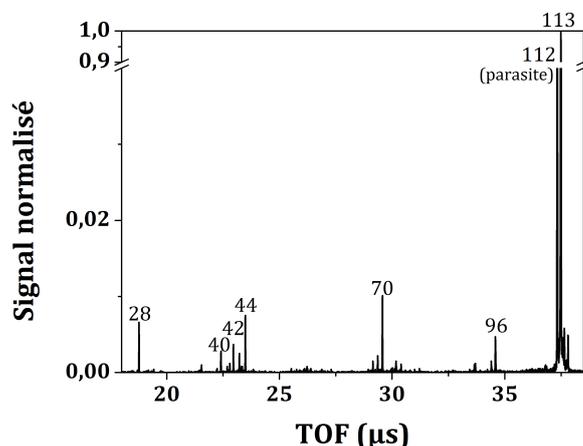


FIGURE 4.3 – Spectre de masse obtenu lors de la fragmentation de l'uracile protoné induite par collision avec une molécule d'eau, à une énergie dans le référentiel du laboratoire de 85 eV soit ≈ 12 eV dans le centre de masse.

Nous allons observer l'évolution de ces différents fragments avec l'énergie de collision, et les identifier.

4.2.2 Évolution des fragments avec l'énergie de collision

Nous avons déterminé les rapports de branchements des différents fragments, comme décrit dans la section 4.1.1, quand on augmente l'énergie de collision.

Rapports de branchements

La figure 4.4 montre l'évolution du rapport de branchement des différents fragments observés, identifiés par leur masse.

Pour les plus basses énergies dans le centre de masse, inférieures à 7,6 eV, on trouve principalement les fragments de masses 70 et 96 uma ainsi que 95 uma. Puis la proportion de ces fragments diminue et on voit de nouveaux fragments plus petits dont la proportion

CHAPITRE 4. FRAGMENTATION D'AGRÉGATS MIXTES

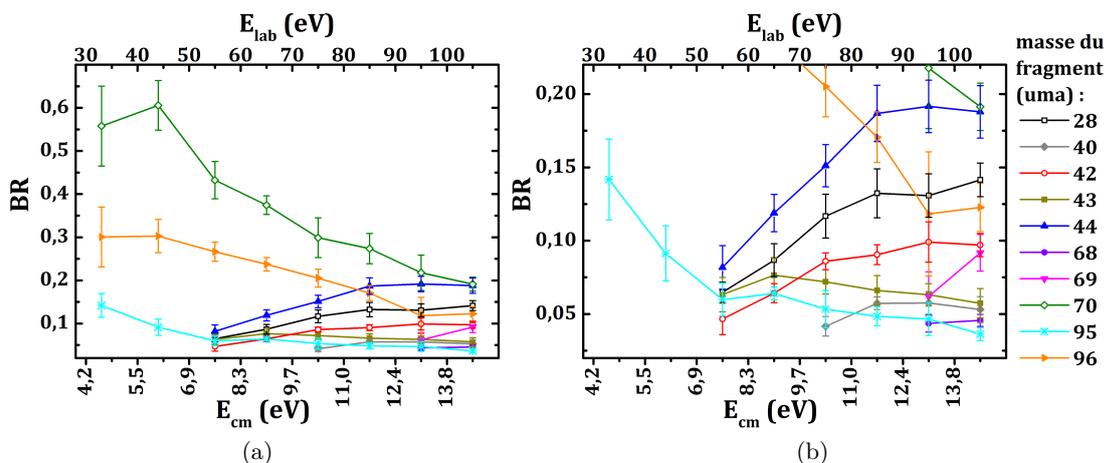


FIGURE 4.4 – Évolution des rapports de branchement des différents fragments observés lors de la fragmentation de l'uracile protoné UH^+ en collision avec une molécule d'eau en fonction de l'énergie de collision. La figure (b) permet de mieux observer les rapports de branchement inférieur à 0,2.

augmente progressivement avec l'énergie de collision, avec dans la plus grande proportion 44 uma puis 28 uma, suivi de 42 uma, puis 69, 43, 40 et 68 uma. Ces fragments pourraient être issus d'une dissociation secondaire des premiers fragments.

En commençant à basse énergie de collision et en l'augmentant on peut obtenir une information sur les fragments les plus facilement obtenus et/ou sur les liaisons les plus faibles.

Identification des fragments

Nous nous sommes essentiellement appuyé sur les travaux de Molina *et al* [117] et ceux de Nelson *et al* [112] qui réalisent des expériences de dissociation induite par collisions (CID) avec des atomes de gaz rare de l'uracile protoné ayant des isotopes définis sur des sites identifiés, permettant ainsi de connaître de quels sites proviennent les fragments.

Pour les différentes expériences ayant étudié la fragmentation par CID, les trois principaux fragments observés sont les mêmes que ceux que nous observons aux basses énergies, à savoir les masses 70, 96, et 95 uma [112, 115, 117].

Pour chaque masse de fragment que nous avons pu observer, résumons les différentes possibilités de leur composition chimique :

- $m=96$: $C_4H_2NO_2^+$, issu de la perte par UH^+ d'une molécule d'ammoniac NH_3 [112, 117] ;
- $m=95$: $C_4H_3N_2O^+$ perte d'une molécule d'eau H_2O [112, 117] ;
- $m=70$: $C_3H_4NO^+$, perte d'acide isocyanique $HNCO$ ou d'acide cyanique $HO CN$ [112, 117] ;
- $m=69$: fragment non observé dans les autres travaux, il pourrait s'agir du fragment 70 qui perd un hydrogène ;
- $m=68$: ce fragment est assigné à la perte de CO du fragment $m=96$ [112, 115, 117], il semble qu'il puisse également provenir de la perte de cyanure d'hydrogène HCN du fragment 95 ;
- $m=44$: perte de C_3H_3NO [112], le fragment est alors CH_2NO^+ , autrement dit

4.2. FRAGMENTATION DE L'URACILE PROTONÉ

fragment d'acide isocyanique protoné [117].

- $m=43$: HNCO^+ : deux possibilités envisagées : perte de cyanure d'hydrogène HCN issu du fragment 70 [112] ou perte d'un proton du fragment d'acide isocyanique protoné HNCOH^+ [117] ;
- $m=42$: $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ perte de monoxyde de carbone CO à partir du fragment 70 [112] ;
- $m=40$: peut être $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$ [112] : perte de H_2O puis CO puis HCN mais paraît étrange dans notre cas vu que l'on observe aucun fragment pour $m=67$ (perte de CO du fragment 95)
- $m=28$: Ce fragment peut être HNCH^+ et serait issu de la fragmentation d'un premier fragment $m=70$ par perte de la molécule $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ [112, 117].

Nous retrouvons donc bien les mêmes fragments que d'autres travaux de dissociation induite par collision même si la production des agrégats dans les autres travaux et les régimes de collision sont différents. En effet les agrégats sont produits soit par électro-nébulliseur dans [117] et les collisions multiples avec des molécules d'azote, ou les agrégats sont produits par FAB dans [112] (bombardement par atomes rapides) et l'activation par des collisions multiples avec les atomes de gaz rare (Kr). Nous n'avons néanmoins pas observé certains fragments qui sont généralement observés, comme par exemple la masse 53 (C_3HO^+), qui a été obtenue dans les différentes expériences de CID [112, 115, 117]. Les fragments de plus petites masses qui apparaissent quand l'énergie de collision augmente sont issus de la fragmentation secondaire des fragments plus gros. On peut le voir sur la figure 4.5, extrait de la référence [112], qui illustre les différentes voies de fragmentation de l'uracile protoné.

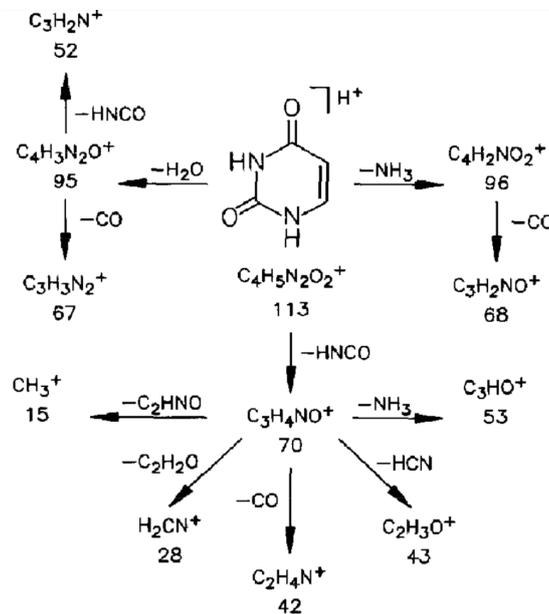


FIGURE 4.5 – Voies de fragmentation lors d'expérience de dissociation induite par collision extrait de la référence [112]. Ces voies proviennent de la fragmentation de molécules dont les sites sont identifiés par des isotopes particuliers, et les fragments secondaires sont obtenus après sélection et activation des masses 96 et 70. Cette figure recense les fragments possibles, il ne sont pas tous observés.

CHAPITRE 4. FRAGMENTATION D'AGRÉGATS MIXTES

Commentaire sur le lien entre fragments observés et tautomères de l'uracile

Un lien a été établi entre les fragments observés et la forme tautomérique de la molécule initiale [115, 116, 117].

Comme nous l'avons déjà un peu évoqué dans l'introduction, la molécule d'uracile peut adopter différentes formes tautomériques. Plusieurs travaux mêlant mesures de spectroscopie infrarouge de dissociation (IRMPD) et calculs DFT rapportent l'existence de deux formes tautomériques de l'uracile protoné UH^+ en phase gazeuse, lors de la production par source ESI [118, 119, 6]. La forme la plus abondante est la céto-énol (KE) présentée en introduction, la seconde forme, produite en moindre proportion, étant la forme di-céto également représentée au début du chapitre. Nous ne savons pas a priori quelles sont les formes tautomériques produites par notre source, nous pouvons supposer que nous avons la structure la plus stable. L'activation par collision permet d'entraîner la tautomérisation de la molécule.

Des études portent sur la relation entre les tautomères de l'uracile protoné et les fragments observés lors d'expériences de collision induite par dissociation (CID). Pour ces études les expériences sont combinées à des calculs mixtes quantique-classique (QM-MM) [117] ou de DFT [116]. Lors de l'activation collisionnelle les formes tautomériques de plus hautes énergies vont être accessibles. Cette multitude de structures accessibles permet différentes voies de réaction, différents produits de réactions. Ainsi pour que certains fragments soient observés, il faut qu'au préalable la molécule change de structure par tautomérisation.

Pour les différents fragments que nous avons obtenus, les travaux recensent entre 4 [116] et 6 [115, 117] formes tautomériques. Pour obtenir ces structures tautomériques initiales préalable à la dissociation, la barrière d'isomérisation est entre 0,1 et autour de ~ 2 eV [115, 117].

4.2.3 Évolution de la section efficace de fragmentation avec l'énergie de collision

On utilise les mêmes spectres de masse et les mêmes pics que ceux utilisés pour déduire les rapports de branchement afin de déterminer les nombres d'agrégats I_f et I_0 . Nous déduisons la section efficace de fragmentation σ_{frag} de l'uracile protoné en fonction de l'énergie cinétique E_{cm} . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.6.

On observe l'augmentation de la section efficace de fragmentation avec l'énergie, allant de 1,4 à 6,6 \AA^2 quand l'énergie de collision dans le centre de masse varie entre 4,6 et 14,5 eV.

Le rayon moléculaire qui peut être déduit de la densité macroscopique du solide [120] pour l'uracile est de $r_U = 3,23$ \AA . La section efficace de réaction attendue est donc de 85 \AA^2 si l'on considère la valeur de rayon moléculaire $r_w = 1,98$ \AA déduite de la glace ou de 100 \AA^2 si l'on considère la valeur effective déterminée expérimentalement au chapitre 2 lors des mesures concernant l'attachement d'une molécule d'eau sur un agrégat d'eau avec $r_w = 2,4$ \AA . La section efficace de fragmentation expérimentalement observée ici est donc très inférieure à la valeur géométrique de la section efficace de collision.

On peut se poser la question du transfert d'énergie qui a lieu lors de nos expériences ainsi que de l'énergie attendue pour que puissent être activées les différentes voies de fragmentation.

4.2. FRAGMENTATION DE L'URACILE PROTONÉ

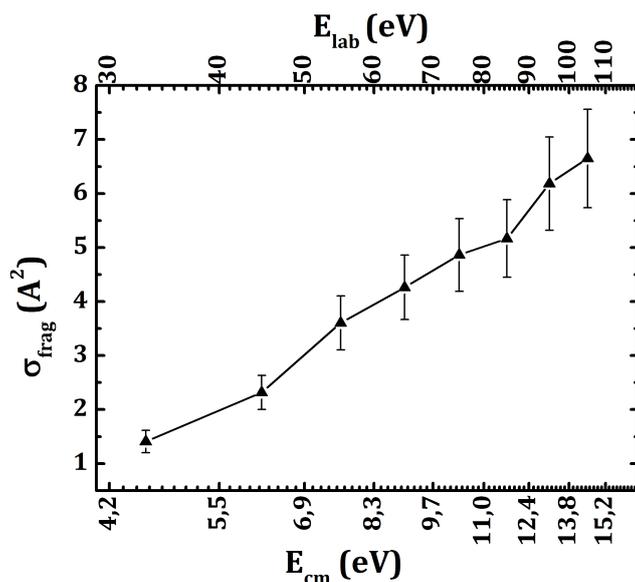


FIGURE 4.6 – Évolution avec l'énergie de collision de la section efficace de fragmentation σ_{frag} pour la molécule d'uracile protoné UH^+ en collision avec une molécule d'eau pour une pression dans la cellule de collision de 6×10^{-4} mbar.

Transfert d'énergie Lors de la collision entre la molécule d'uracile et la molécule d'eau, il y a un transfert d'une partie de l'énergie cinétique de collision à l'agrégat. Cette énergie transférée est convertie en énergie interne vibrationnelle distribuée sur l'ensemble des degrés de libertés internes de la molécule, soit $3n-6$, où n est le nombre d'atomes de la molécule. On dit alors que la molécule est activée. Pour que la dissociation selon une voie particulière ait lieu, il faut que l'énergie soit suffisante pour passer la barrière énergétique de cette dissociation.

L'énergie de collision dans le centre de masse que nous exprimons n'est pas toute l'énergie qui est transmise à l'agrégat lors de la collision. Ce transfert d'énergie dépend de façon assez complexe du paramètre d'impact et de l'orientation initiale de l'agrégat. Il est difficile de modéliser le processus de collision. Il existe certains modèles, nous allons évoquer le modèle "line-of-center" et le modèle impulsif pour estimer l'énergie ici transmise lors de la collision.

On peut utiliser un modèle simple de "line-of-center" [121] qui suppose que l'énergie transférée est l'énergie de collision E_{cm} , diminuée par l'énergie centrifuge à une distance $R = R_{ag} + r_{mol}$. Seule la composante radiale de l'énergie cinétique va être transformée en énergie interne pour la molécule qui va ensuite dissocier. Dans un modèle radial, l'énergie maximale transmise va être l'énergie de collision dans le centre de masse, si l'impact a lieu au centre de la molécule. À la distance $R = R_{ag} + r_{mol}$, le transfert d'énergie est nul. Ainsi l'énergie transmise s'exprime : $E_t = E_{cm}(1 - b^2/R^2)$, où b est le paramètre d'impact. Si on fait l'hypothèse d'une distribution équiprobable des paramètres d'impact, la valeur moyenne de l'énergie transmise est de $E_t = E_{cm}/2$. Dans nos expériences elle est comprise entre 2,3 et 7,2 eV.

Dans un modèle de transfert d'énergie impulsif (ICT) tel que développé par Uggerud et Derrick [94], l'hypothèse clé est que le transfert d'énergie et de moment se font entre l'atome de gaz et un seul atome de la molécule. Dans ce modèle, l'énergie moyenne transférée lors de la collision dépend de l'énergie dans le référentiel du laboratoire E_{lab} , de la masse de

CHAPITRE 4. FRAGMENTATION D'AGRÉGATS MIXTES

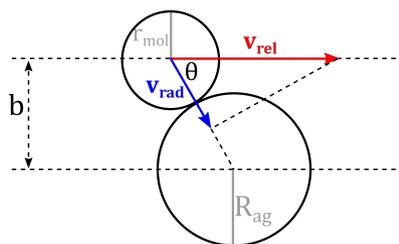


FIGURE 4.7 – Schéma illustrant le transfert d'énergie radial.

l'ion m_{ion} , de la masse de la molécule de gaz m_g et de la masse de l'atome m_a avec lequel il y a collision :

$$E_t = \frac{2E_{lab}(m_a m_g)}{(m_a + m_g)^2} m_g (m_{ion} - m_a) / m_{ion}^2$$

D'après ce modèle, l'énergie moyenne transmise est de l'ordre de 2,2 pour la plus basse énergie étudiée et de 7,2 eV pour la plus haute, selon la molécule avec laquelle la molécule d'eau entre en contact lors de la collision il n'y a pas beaucoup de différence. (Néanmoins dans le cas où l'interaction n'aurait lieu qu'avec une molécule d'hydrogène, l'énergie transférée n'est que de 0,5 à 1,7 eV).

On peut aussi prendre en considération que l'énergie échangée au cours de la collision peut également être en partie transférée en énergie de vibration de la molécule d'eau (soit trois degrés de liberté). Si on fait l'hypothèse d'une équi-répartition de l'énergie sur tous les degrés de liberté des deux molécules, l'énergie transmise à l'uracile protoné se réduit à une fourchette de 2,1 à 6,6 eV.

Énergie nécessaire à la dissociation À notre connaissance deux travaux donnent une idée des énergies nécessaires pour qu'accéder à certaines voies de fragmentation. Les travaux de Molina [117] rapportent plusieurs voies de fragmentation pour obtenir le fragment de masse 70 uma à partir de différents isomères, avec des barrières d'énergies entre 3,8 et 4,5 eV. Sadr-Arani *et al* [116] partent d'un tautomère particulier dont la barrière d'énergie est de 0,2 eV par rapport à la forme tautomérique la plus stable (KE). Ils donnent les enthalpies libres ΔG des différentes voies de fragmentation. Même s'il s'agit d'une forme initiale particulière, on a ainsi un ordre de grandeur de l'énergie nécessaires pour obtenir les fragments, qui doit être d'au moins 3 eV pour obtenir le fragment de taille 70 uma, et jusqu'à 9,4 eV pour obtenir le fragment 69.

Ainsi en considérant que l'énergie transférée lors de la collision varie entre 2,3 et 7,2, et comme certaines voies de fragmentation ne sont accessibles qu'à partir d'énergies plus élevées, l'énergie transférée à l'agrégat n'est pas suffisante pour que toutes les voies de fragmentation soient accessibles.

4.3 Fragmentation des agrégats mixtes

Après s'être intéressé à la fragmentation de la molécule d'uracile protoné lors de collision avec une molécule d'eau, nous étudions ici la fragmentation de l'uracile hydraté, contenant un nombre de molécules d'eau que nous fixons, soit des agrégats mixtes $U(H_2O)_{n-1}H^+$. Nous observons l'évolution des produits de fragmentation quand le nombre de molécules d'eau augmente. La perte de l'uracile lors du processus de fragmentation

4.3. FRAGMENTATION DES AGRÉGATS MIXTES

semble être associée à un effet conjoint de l'affinité protonique et de la structure des agrégats mixtes. Nous regarderons aussi l'évolution de la fragmentation de la molécule d'uracile avec l'hydratation. Nous présenterons finalement les sections efficaces de fragmentation.

4.3.1 Conditions expérimentales

Les agrégats mixtes $(H_2O)_{n-1}UH^+$ étudiés ont des tailles de $n = 2$ à 12, soit une à onze molécules d'eau. Les mesures ont été réalisées à une énergie de collision dans le centre de masse E_{cm} constante pour l'ensemble des tailles, de 6,2 eV. Pour avoir cette énergie constante, on fait varier l'énergie dans le référentiel du laboratoire E_{lab} de l'agrégat, de 51 ($n = 2$) à 112 eV ($n = 12$). La pression dans la cellule de collision est fixée autour de 6×10^{-4} mbar. On a ainsi un nombre moyen de collision allant de 0,7 pour $n = 2$ à 1,2 pour $n = 12$, en considérant une section efficace géométrique de collision. Les agrégats sont initialement thermalisés à une température de 25 K.

Les différentes mesures ont été répétées pour s'assurer de leur reproductibilité et les résultats présentés correspondent à la moyenne de l'ensemble de ces résultats. Les incertitudes proviennent de la dispersion des valeurs obtenues par les différentes mesures.

4.3.2 Fragments obtenus

Les fragments principaux obtenus lors de ces expériences sont soit des agrégats d'eau purs, dus à la perte de la molécule d'uracile et éventuellement d'une ou plusieurs molécules d'eau, soit des agrégats mixtes uracile-eau, où seule la perte d'une ou plusieurs molécules d'eau a lieu. Pour les plus petites tailles, c'est à dire jusqu'à $n = 3$, nous pouvons également observer des fragments de la molécule d'uracile comme nous l'avions déjà observé sur la figure 4.2 de la section 4.1.1, nous en discuterons dans une section suivante 4.3.2.

Fragments : perte d'eau et perte d'uracile

Les figures 4.8a et 4.8b nous montrent, pour chaque taille totale n de l'agrégat $(H_2O)_{n-1}UH^+$, les rapports de branchement des différents fragments. Le premier graphe 4.8a concerne les fragments ayant conservé la molécule d'uracile. Le second graphe 4.8b présente les fragments d'eau purs, l'agrégat ayant donc perdu la molécule d'uracile.

Ces figures mettent en évidence que la voie de fragmentation la plus probable est la perte de molécules d'eau. Le second graphe recensant les agrégats d'eau nous montre que ceux-ci sont peu présents, moins de 1% jusqu'à $n = 5$, puis que leur proportion augmente. Pour mieux mettre ceci en évidence, nous avons tracé le rapport de branchement des fragments constitués uniquement d'eau, présentés sur la figure 4.9. Nous n'allons pas ici discuter en détail de chacun des rapports de branchement, mais plutôt tirer un comportement global en regardant les résultats du point de vue de la perte ou non de l'uracile.

La figure 4.9 présente le rapport de branchement pour l'ensemble des agrégats d'eau purs, ayant donc dissocié la molécule d'uracile, en fonction de la taille totale n de l'agrégat initial.

On voit bien que pour un faible nombre de molécules d'eau dans l'agrégat mixte, nous n'observons quasiment que des fragments ayant conservé la molécule d'uracile, seule la perte d'eau est observée. Les fragments constitués uniquement d'eau sont en quantité négligeable, de l'ordre de 1 à 2 % de l'ensemble des fragments. À partir de $n = 5$ et plus clairement à partir de $n = 6$, on voit une augmentation des fragments d'eau purs par rapport à tous les fragments obtenus.

CHAPITRE 4. FRAGMENTATION D'AGRÉGATS MIXTES

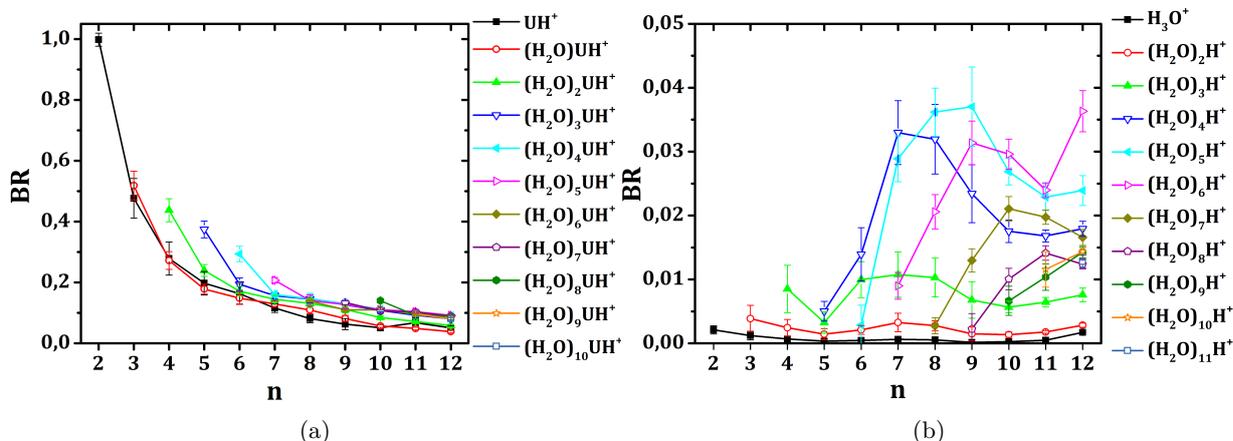


FIGURE 4.8 – Rapports de branchement de fragmentation à une énergie de collision de 6,2 eV, pour des agrégats mixtes $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{UH}^+$, en fonction de la taille. (a) présente les fragments ayant conservés la molécule d'uracile, c'est à dire ayant dissocié m molécules d'eau : $(\text{H}_2\text{O})_{n-1-m}\text{UH}^+ - m(\text{H}_2\text{O})$. (b) présente les fragments étant des agrégats d'eau purs, dont la molécule d'uracile a été dissocié et aussi éventuellement m molécules d'eau : $(\text{H}_2\text{O})_{n-1-m}\text{UH}^+ - \text{U} - m(\text{H}_2\text{O})$.

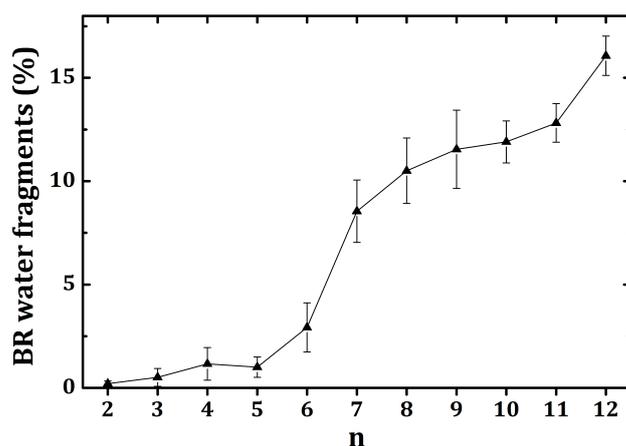


FIGURE 4.9 – Fragmentation de $\text{U}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{H}^+$ à une énergie de collision constante $E_{cm} = 6,2$ eV : Rapport de branchements de l'ensemble des fragments étant des agrégats d'eau purs, c'est à dire des fragments ayant dissocié la molécule d'uracile, en fonction du nombre de constituants initial n de l'agrégat.

Les fragments observés sont les fragments chargés, c'est par conséquent ceux qui portent le proton. L'affinité protonique indique sur quelle espèce le proton est énergétiquement favorisé. Comme l'affinité protonique des agrégats d'eau augmente avec leur taille, la probabilité d'avoir un fragment aqueux devient possible si les agrégats mixtes présentent une structure de type agrégat d'eau sur la molécule d'uracile.

Affinité protonique

En considérant l'affinité protonique de l'uracile et des agrégats d'eau, on peut supposer que nous pouvons estimer où se situe le proton, c'est à dire déterminer si le proton est

4.3. FRAGMENTATION DES AGRÉGATS MIXTES

situé sur la molécule d'uracile ou sur une molécule/agrégat d'eau.

L'affinité protonique de l'uracile, calculée par une étude théorique DFT [122], est de 8,89 eV. Pour la molécule d'eau, une affinité protonique de 7,2 eV a été expérimentalement déterminée [123] et une valeur théorique est donnée de 7,5 eV [66]. Ces deux derniers travaux évaluent également l'affinité protonique pour des agrégats d'eau. La figure 4.10 présente les affinités protoniques pour les agrégats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_{n_w}$ en fonction du nombre de molécules d'eau n_w ainsi que l'affinité protonique de la molécule d'uracile.

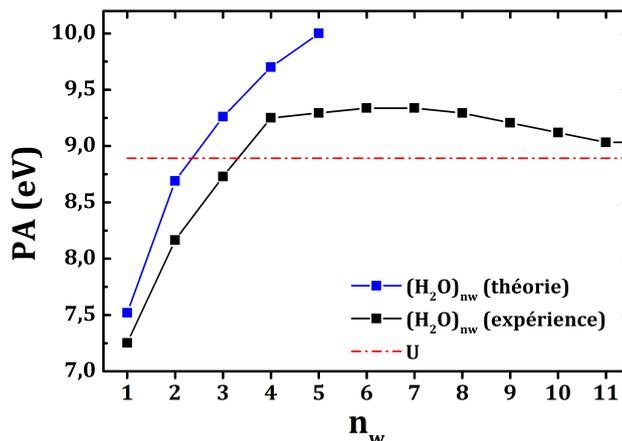


FIGURE 4.10 – Affinités protoniques PA pour la molécule d'uracile U [122] et pour des agrégats d'eau $(\text{H}_2\text{O})_{n_w}$ par Cheng [66] (théorie) et Magnera [123] (expérience).

Nous pouvons constater que l'affinité protonique de la molécule d'uracile $\text{PA}[\text{U}]$ est plus élevée que celle de la molécule d'eau $\text{PA}[\text{H}_2\text{O}]$. Ainsi, d'un point de vue énergétique, il n'est pas étonnant de constater que, dans le cas d'un agrégat d'uracile mono-hydraté, nous n'observons que des fragments contenant de l'uracile, le proton étant sur ce constituant. De plus un travail expérimental confirme qu'il n'y a pas de transfert proton de l'uracile vers la molécule d'eau dans le cas d'uracile protoné mono-hydraté [6].

De même l'affinité protonique de la molécule d'uracile $\text{PA}[\text{U}]$ est supérieure à celle d'un dimère, voire d'un trimère d'eau selon les données considérées : $\text{PA}[\text{U}] > \text{PA}[(\text{H}_2\text{O})_{n_w}]$, $n_w = 2$ ou 3 . De part ces considérations, l'observation du proton sur une molécule d'eau ne peut se faire que si, lors de l'hydratation, les molécules d'eau s'agrègent ensemble pour former un agrégat de taille au moins 3 voire 4. Si l'ajout de molécules d'eau se fait en constituant une structure où les molécules sont isolées autour de l'uracile, le proton reste sur cette dernière.

Pour $n=3$ voire 4 ($n_w = 2$ ou 3), il est cohérent que nous n'observions quasiment pas de fragments d'eau purs protonés, et ce quelque soit la structure de l'agrégat. Pour les tailles supérieures, il est nécessaire de se poser la question de la structure formée par l'hydratation de l'uracile.

Comme nous ne constatons l'apparition évidente de fragments d'eau purs qu'à partir de $n_w = 5$ voire 6 molécules d'eau dans l'agrégat, on peut donc supposer que les molécules d'eau commencent à former un agrégat de taille 3 (ou 4) attaché à la molécule d'uracile qu'à partir de ces tailles. Nous allons voir maintenant les informations que peut nous fournir la bibliographie sur les structures de ces agrégats mixtes.

CHAPITRE 4. FRAGMENTATION D'AGRÉGATS MIXTES

Structures des agrégats

Pour les complexes poly-hydratés, il n'existe que des travaux théoriques qui concernent des agrégats neutres d'uracile et d'eau [4, 113, 114, 5]. Tous ces travaux n'aboutissent pas aux mêmes structures pour une taille donnée et les résultats semblent fortement dépendre de la procédure de calcul comme le signale la référence [5]. Nous attirons l'attention sur le fait que la présence du proton H^+ dans nos agrégats implique probablement que leur structure est différente de celles des agrégats neutres.

Pour les plus petites tailles, jusqu'à $n_w=4$ ou 5, les molécules d'eau se placent dans le plan de la molécule d'uracile, autour de celle-ci, essentiellement en monomère(s), ou dimère(s), comme montré sur la figure 4.11a et sur la figure 4.12, et ce d'après les différents travaux à notre connaissance [113, 124, 114, 5].

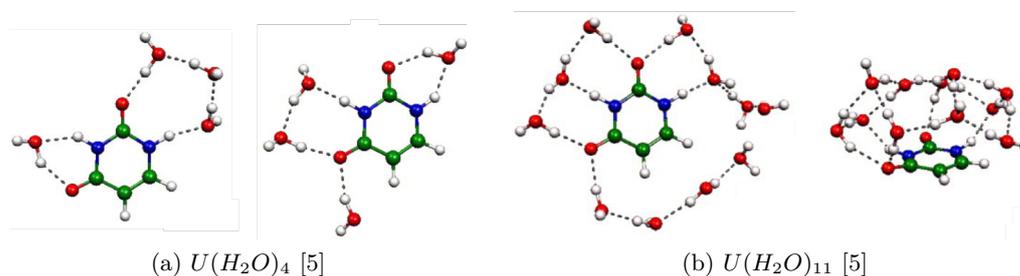


FIGURE 4.11 – Structures des agrégats mixtes hydratés (non protoné) obtenus par des calculs de DFT [5].

Pour $n > 5$, les résultats diffèrent selon les travaux, avec soit toujours une structure plane, où les molécules d'eau sont dans le plan de la molécule d'uracile, ou soit une structure où les molécules d'eau s'assemblent au-dessus de la molécule d'uracile. Ainsi pour Gaignot jusqu'à $n_w = 7$, les molécules d'eau se placent autour de la molécule d'uracile, formant des dimères voire des trimères d'eau [114]. Shishkin [4] détermine pour $n_w = 11$ une structure également plane, les 11 molécules d'eau entourent l'uracile en faisant une chaîne comme montré sur la structure de gauche de la figure 4.11a. Également pour $n_w = 11$, Danilov [5] suggère plutôt une structure avec un agrégat d'eau sur la molécule d'uracile comme montré sur la structure supérieure de la figure 4.11a de droite. Un travail qui traite une gamme d'agrégats d'uracile hydraté contenant de 1 à 15 molécules d'eau [113], suggère que la formation d'un agrégat d'eau sur U se fait à partir de 6 molécules d'eau (le calcul n'a pas été effectué pour 5) comme le montre la figure 4.12.

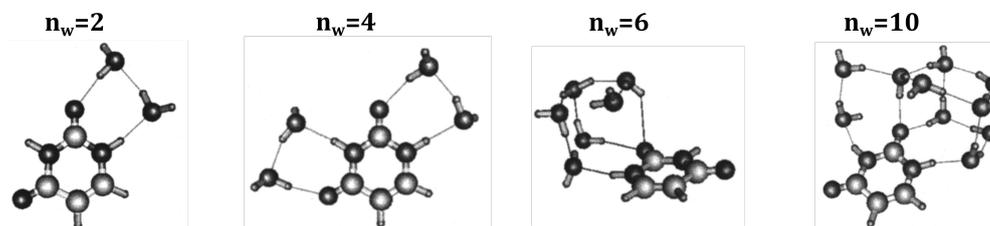


FIGURE 4.12 – Structures calculées par potentiels électrostatiques moléculaires [113]

En prenant en considération ces différentes structures, on peut supposer que le proton reste sur la molécule d'uracile quand la structure de l'agrégat se présente comme de l'uracile avec monomère ou dimère d'eau, puisque $PA[U] > PA[(H_2O), (H_2O)_2]$. Les fragments observés conservent alors la molécule d'uracile. En revanche à partir du moment où les

4.3. FRAGMENTATION DES AGRÉGATS MIXTES

molécules d'eau s'assemblent pour former un agrégat au-dessus de la molécule d'uracile, agrégat de taille au moins trois voire quatre, on doit alors voir apparaître des fragments d'eau purs, la proton ayant une plus forte affinité pour cette unité que pour la molécule d'uracile. Si l'on en croit les résultats de [113], ceci a lieu quand il y a 6 molécules d'eau, soit $n = 7$, ce qui semble en accord avec nos observations des fragments d'eau.

Bilan sur le lien affinité protonique-structure de l'agrégat et fragments observés

L'étude des fragments obtenus peut nous donner des indices sur les structures prises par les agrégats mixtes. En effet en mettant en lien l'affinité protonique et les structures théoriquement estimées pour des agrégats d'uracile neutre hydratés, nous pouvons observer que l'apparition de fragments d'eau purs est lié à la formation d'agrégats d'eau sur l'uracile, avec un nombre minimum de 6 molécules d'eau d'après les calculs, peut-être à partir de 5 molécules d'eau au vu de nos résultats.

Fragmentation de la molécule d'uracile

Pour les plus petites tailles, contenant une à trois molécules d'eau ($n = 2$ et 3) nous observons toujours des produits provenant de la fragmentation de la molécule d'uracile.

À cette énergie, comme nous l'avons observé lors de la fragmentation de l'uracile protoné seul, les fragments principaux sont les masses 70, 95 et 96. Nous avons tracé sur la figure 4.13 l'évolution du nombre de ces fragments par rapport au nombre initial d'agrégats (soit le rapport I_{frag}/I_0) et en fonction du nombre de molécules d'eau $n_w = n - 1$. On peut constater que la présence de ces différents fragments après collision diminue quand le nombre de molécules d'eau augmente.

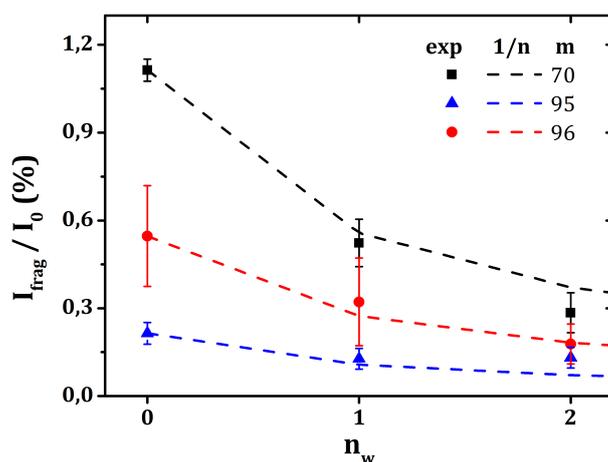


FIGURE 4.13 – Évolution du nombre de fragments issus de l'uracile par rapport au nombre initial d'agrégats lors des collisions avec une molécule d'eau pour des agrégats d'uracile hydratés protonés $U(H_2O)_{n-1}H^+$ avec $n = 1 - 3$, en fonction du nombre de molécules d'eau n_w . Les points pleins sont les résultats expérimentaux et les points ouverts avec la courbe pointillée les résultats attendus en considérant une probabilité de collision de U statistique en $1/n$.

Si l'on fait l'hypothèse simple que la probabilité de collision d'un constituant particulier (U ou H_2O) de l'agrégat est liée au nombre total n de constituants de l'agrégat, alors elle

CHAPITRE 4. FRAGMENTATION D'AGRÉGATS MIXTES

varie comme l'inverse de n . Ainsi la probabilité pour la collision ait lieu avec la molécule d'uracile est : $P_{col}(U) = 1/n$.

Sur la figure 4.13 a été indiquée en pointillé l'évolution attendue du rapport I_{frag}/I_0 pour nos trois fragments en considérant la probabilité de collision avec la molécule d'uracile $P_{col}(U)$. Nous pouvons voir que l'évolution observée du rapport suit globalement une telle loi en $1/n$. Pour les tailles au dessus de $n = 3$, les pics des fragments deviennent trop faibles pour être observés.

Nous constatons ici que lors de collision, il n'y a pas d'effet protecteur de l'eau quand à la fragmentation de la molécule d'uracile. En tout cas pas d'autre effet protecteur qu'un effet statistique dû à l'augmentation du nombre de constituants.

4.3.3 Étude de la section efficace de fragmentation

Nous avons évalué les sections efficaces de fragmentation des agrégats mixtes $U(H_2O)_{n-1}H^+$ pour une énergie de collision de 6, 2 eV. La figure 4.14 montre les sections efficaces de fragmentation σ_{frag} expérimentalement obtenues en fonction de la taille n de l'agrégat. Nous mettons également les sections efficaces obtenues par l'équipe de Armentrout [125] pour des agrégats d'eau $(H_2O)_nH^+$ de taille 2 à 6 ainsi que des sections efficaces de fragmentation obtenues avec notre dispositif expérimental [126] pour des agrégats d'eau deutérée $(D_2O)_nD^+$ pour les tailles 5 et 10. Les sections efficaces géométriques sont obtenues à partir de la formule 4.2 et pour des rayons moléculaires déduit des propriétés macroscopiques de $r_U = 3,2 \text{ \AA}$ pour l'uracile et de $r_w = 1,98 \text{ \AA}$ pour l'eau.

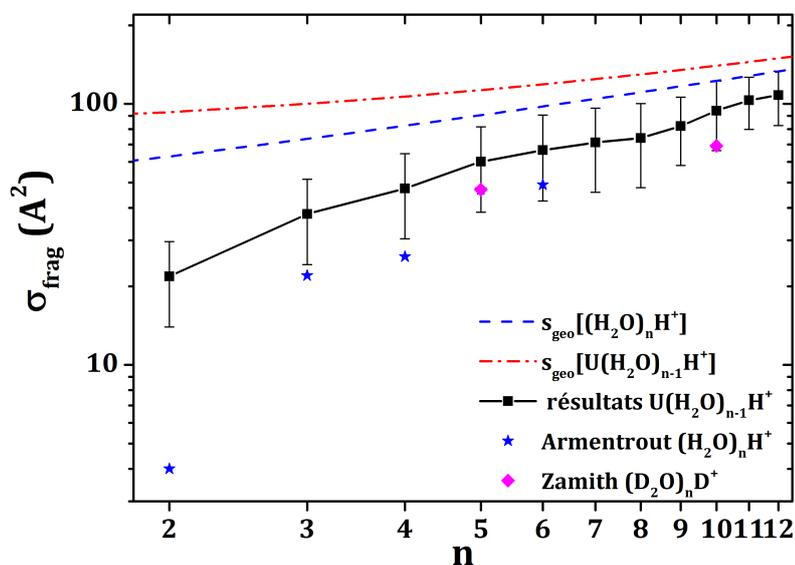


FIGURE 4.14 – Évolution de la sections efficaces de fragmentation pour des agrégats d'uracile hydraté protonés $U(H_2O)_{n-1}H^+$ en fonction de la taille n en noir. Résultats expérimentaux pour des agrégats d'eau obtenus par l'équipe de Armentrout [125] (étoiles bleues) et des agrégats d'eau deutérée obtenus par notre équipe [126] (carrés magenta). Les sections efficaces géométriques de collision sont indiquées en pointillé pour les agrégats purs (bleu) et les agrégats mixtes (rouge).

Les sections efficaces de fragmentation obtenues augmentent avec le nombre de constituants de l'agrégat et semblent tendre vers la section efficace géométrique de collision.

Les valeurs des sections efficaces obtenues ici sont de même ordre de grandeur que

4.4. CONCLUSION

celles obtenues pour des agrégats d'eau deutérée protonés $(D_2O)_nH^+$ pour $n=5$ et 10 à une énergie similaire dans le centre de masse et mesurées avec le même dispositif expérimental [126]. Elles ont néanmoins l'air systématiquement supérieures pour les agrégats mixtes par rapport aux agrégats d'eau purs. Ces variations sont du même ordre que les variations prédites par les sections géométriques de collision.

Les sections efficaces de fragmentation obtenues pour des agrégats d'eau protoné par l'équipe de Armentrout [125] sont également de même ordre de grandeur au moins pour les tailles $n=4$ et 5 . La section efficace de $(H_2O)_2^+$ est en revanche notablement faible en comparaison de l'agrégat $U(H_2O)H^+$.

Cette différence entre les sections efficaces de fragmentation pour les deux agrégats de taille $n=2$ n'est néanmoins pas surprenante. En effet l'énergie de dissociation entre la molécule d'eau et l'hydronium H_3O^+ est de $1,35$ eV. Pour l'agrégat mixte l'énergie de dissociation a été estimée entre $0,73$ eV [6] et $0,54$ eV [7]. En se basant sur l'écart de ces énergies de dissociation, on s'attend bien à voir une fragmentation plus favorable avec l'uracile qu'avec l'hydronium.

De même avec deux molécules d'eau, les énergies de dissociation sont de $D[(H_2O)_2H^+ - H_2O] = 0,86$ eV [125] $>$ $D[U(H_2O)H^+ - H_2O] = 0,49$ eV [7], donc la dissociation de la molécule d'eau est favorisée pour l'agrégat mixte par rapport à l'agrégat pur. Ainsi si on considère comme toujours un taux de dissociation unimoléculaire proportionnel à $e^{-D_n/E}$, et que nous avons la même énergie transmise à l'agrégat : le taux de dissociation est plus élevé pour une plus faible énergie de dissociation.

4.4 Conclusion

Notre dispositif expérimental nous a permis d'observer la fragmentation de l'uracile protoné et l'apparition de différents fragments quand on augmente l'énergie de collision dans le centre de masse. À partir des différentes masses observées, les fragments ont été identifiés à l'aide de travaux expérimentaux existants [112, 117], employant de molécules dont les sites peuvent être identifiés par des isotopes particuliers. Aux plus faibles énergies de collision, les principaux fragments sont la perte d'acide cyanique (ou isocyanique) et la perte d'ammoniaque. Quand l'énergie de collision augmente, on observe des fragments issus de la fragmentation secondaire de ces premiers.

Nous avons également observé la fragmentation d'agrégats mixtes d'uracile hydratés $(H_2O)_{n-1}UH^+$, contenant de 1 à 11 molécules d'eau. On constate que majoritairement les fragments conservent la molécule d'uracile jusqu'à 5 molécules d'eau, puis que nous commençons à observer des fragments d'eau purs, ayant dissocié la molécule d'uracile. Cette observation permet de dégager des indices sur une observation indirecte de l'affinité protonique et de la structure prise par les agrégats, déduites par différentes études théoriques sur des agrégats mixtes d'uracile hydraté neutres [4, 113, 114, 5]. Nous n'avons pas observé d'effet particulier de la présence de l'eau sur la fragmentation de la molécule d'uracile.

Nous avons également été en mesure de déterminer des sections efficaces totales de fragmentation. Dans le cas de l'uracile protoné seul, la section efficace observée est très faible comparée à la section efficace géométrique déduite d'un modèle de sphères dures. Pour ce qui est des sections efficaces de fragmentation des agrégats mixtes, elle tend vers la section efficace géométrique. La différence observée pour un agrégat constitué de deux molécules, soit contenant une molécule d'eau et une molécule d'uracile, soit contenant deux molécules d'eau [125] se justifie par la différence des énergies de dissociation d'une

CHAPITRE 4. FRAGMENTATION D'AGRÉGATS MIXTES

molécule d'eau selon la molécule.

Les perspectives envisagées peuvent être l'étude d'autres agrégats de type biologique. Nous pourrions par exemple nous intéresser à une autre base azotée de l'ARN (et de l'ADN), la thymine $C_5H_6N_2O_2$. Elle présenterait aussi une structure constituée d'un agrégat d'eau sur la molécule de thymine [5] quand l'hydratation comprend 11 molécules d'eau. Nous pourrions vérifier que l'effet conjoint affinité protonique et structure de l'agrégat présente le même comportement quant aux fragments observés.

4.4. CONCLUSION

CHAPITRE 4. FRAGMENTATION D'AGRÉGATS MIXTES

Conclusion

Au cours de cette thèse nous avons pu voir comment les processus induits par des collisions agrégat-molécule peuvent permettre d'observer le comportement des agrégats. Nous nous sommes plus spécifiquement intéressé aux agrégats homogènes d'eau, d'alcools ou à des agrégats hétérogènes comprenant une molécule biologique hydratée. Nous avons pu étudier le processus d'attachement d'une molécule neutre sur un agrégat chargé et avons effectué la mesure de sections efficaces absolues d'attachement. Nous avons observé la dissociation de molécules induite par la collision en observant les différents fragments et en déterminant des sections efficaces de fragmentation. Finalement nous utilisons ces deux processus pour nous intéresser aux transitions de phase des agrégats d'eau.

Le dispositif expérimental développé au Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité permet de réaliser des collisions entre des agrégats et les molécules d'une vapeur. La source d'agrégats permet la production d'agrégats moléculaires chargés, homogènes ou hétérogènes, de taille allant jusqu'à 200 unités. Ces agrégats sont thermalisés, sélectionnés en masse et focalisés en énergie grâce à un dispositif original avant d'effectuer des collisions avec les molécules d'une vapeur. Les énergies de collision peuvent être comprises entre le dixième et la dizaine d'électronvolt. Les produits issus de collision avec les molécules d'une vapeur sont observés par spectrométrie de masse à temps de vol. Une partie du travail que j'ai mené à bien sur le dispositif expérimental a consisté à l'amélioration et au développement de celui-ci. Outre les opérations d'entretien inhérentes à un tel dispositif, j'ai notamment installé et optimisé une nouvelle source à agrégation gazeuse permettant la production d'agrégats mixtes. J'ai utilisé ce dispositif expérimental au cours de mes trois années de thèse pour effectuer les différentes expériences décrites dans ce manuscrit, effectuant l'acquisition des données et l'analyse des résultats.

Les sections efficaces absolues d'attachement ont été mesurées pour des agrégats d'alcools protonés en collision avec des molécules d'alcools. Ces processus d'attachement unimoléculaire sont observés pour de basses énergies de collision, de l'ordre du dixième d'électron-volt. Nous avons vérifié que, lors de ces mesures, l'évaporation thermique n'a pas lieu, qui le cas échéant peut conduire à des artefacts de mesures. Ce travail sur les sections efficaces d'attachement fait suite à des mesures effectuées par l'équipe sur l'attachement de molécules d'eau sur des agrégats d'eau. Pour les plus petites tailles on observe que la section efficace d'attachement est inférieure à la section efficace géométrique. Elle augmente avec la taille pour tendre vers cette section efficace géométrique à partir de $n \approx 100$. Un modèle dynamique simple permet de reproduire ces données expérimentales dans le cas des réactions homogènes. Celui-ci met en évidence que si la durée de la collision est inférieure à la période principale de vibration de surface de l'agrégat, l'énergie de collision ne peut être totalement absorbée par l'agrégat et la probabilité de collage de la molécule

Conclusion

est diminuée. La période principale de vibration de surface correspond au mode de pliage O..O..O dans le cas de l'eau. Dans le cas des alcools, le mode de pliage intermoléculaire de surface semble également être le mode de principal excité lors de la collision. Cette période principale de vibration déduite de notre modèle évolue qualitativement avec la masse du constituant de l'agrégat comme prédit par un modèle harmonique. Ce modèle dynamique échoue en revanche à reproduire les données expérimentales obtenues lors de réactions inhomogènes, c'est à dire quand la molécule est chimiquement différente des constituants de l'agrégat.

Les mesures des capacités calorifiques d'agrégats d'eau protonés $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ et déprotonés $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^-$ ($20 < n < 118$) ont été effectuées en utilisant notre méthode de nanocalorimétrie. Pour cette technique, les énergies de collision sont de l'ordre du dixième d'eV, pour provoquer l'attachement de molécules mais nous sommes dans un régime de collisions multiples permettant d'atteindre l'évaporation. Les capacités calorifiques déterminées présentent un changement de pente duquel est déduit une température de transition. Nous pouvons observer des comportements différents en fonction de la charge de l'agrégat. Pour des tailles inférieures à $n \approx 35$, les agrégats protonés présentent des variations marquées des températures de transition de taille en taille. Les variations sont moins marquées pour les agrégats déprotonés. En corrélant les températures de transitions aux énergies de dissociation déterminées par Hansen [48], il apparait que les agrégats protonés présentent des structures assez ordonnées pour ces petites tailles alors que les structures des agrégats déprotonés sont plus désordonnées. Pour les plus grosses tailles étudiées (entre $n \approx 35$ et $n=118$) et pour les deux types de charge, les variations des températures de transition sont régulières et les structures suggérées plutôt amorphes. Des calculs réalisés par une équipe du Laboratoire de Chimie et Physique Quantique pour les tailles autour de $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ sont en accord avec nos résultats expérimentaux et mettent en évidence un changement structural d'un état ordonné vers un état de type liquide lors de la transition.

Le dernier processus étudié concerne la fragmentation d'uracile protoné hydraté, pour des énergies de collision comprises entre 5 et 15 électron-volts. L'observation de la fragmentation de l'uracile protoné seul avec l'énergie de collision montre l'apparition des différentes voies de fragmentation. Les fragments obtenus quand on augmente le nombre de molécules d'eau hydratant la molécule d'uracile suggère que le proton se situe sur cette dernière jusqu'à 6 molécules d'eau. À partir de cette taille, l'affinité protonique d'un agrégat d'eau devient plus élevée que celle de la molécule d'uracile, et l'on commence à observer des fragments chargés constitués uniquement de molécules d'eau.

Perspectives

Afin de tester un peu plus le modèle dynamique utilisé pour interpréter les résultats sur l'attachement moléculaire, il serait intéressant de poursuivre les expériences avec d'autres alcools de masses plus élevées. On pourra vérifier si l'évolution avec la masse de la période de vibration principale du mode de surface prédite par l'approximation harmonique est toujours observée. Des recherches approfondies, notamment théoriques, sont nécessaires pour confirmer que les collisions non-collantes observées sont bien dues à un effet dynamique. Des simulations pour le cas des collisions inhomogènes sont également attendues afin d'affirmer ce modèle dynamique.

En profitant de la facilité de production d'agrégats mixtes de notre source, nous pouvons engager les recherches vers des systèmes d'intérêt atmosphérique, en incluant des

impuretés tels que l'acide sulfurique. De premiers résultats ont pu être obtenus pour les mesures d'attachement de molécule d'eau sur un agrégat d'eau contenant une molécule d'acide sulfurique. Nous n'observons pas d'augmentation de la section efficace d'attachement due à la présence d'une impureté dans l'agrégat. Il peut être intéressant de regarder s'il existe un nombre critique d'impureté qui induit une augmentation claire de la section efficace d'attachement.

De premiers essais ont également été engagés pour mesurer la transition de phase dans ces agrégats mixtes eau-acide sulfurique mais la prise de données des agrégats d'eau purs et des agrégats mixtes faite en parallèle pour réaliser les comparaisons implique qu'il faut améliorer la quantité de signal. Les efforts se concentrent actuellement sur la partie transmission du jet d'agrégats entre la partie thermalisation et la partie de vide secondaire où se font les manipulations électrostatiques. L'équipe MAD du LCPQ a également la possibilité d'effectuer des calculs de capacité calorifique pour ces agrégats, il sera donc intéressant de comparer les résultats expérience et théorie.

Nous pouvons étudier d'autres molécules d'intérêt biologique hydratées. Nous avons vu que nous pouvons facilement produire des agrégats contenant de la glycine, et nous pourrions tester d'autres bases azotées de l'ARN/ADN. Leur étude peut s'orienter vers la fragmentation induite par collision, comme déjà effectuée avec l'uracile. Nous pourrions également nous intéresser à de la fragmentation par impact électronique à basses énergies de ces molécules hydratées. En effet, ces électrons sont responsables de la destruction des matériaux biologiques, notamment ADN et ARN [127]. Nous avons déjà effectué des tests avec l'équipe I2M, interaction ion-matière, du LCAR. Nous avons placé un canon à électrons fourni par Patrick Moretto-Capelle à la place de la cellule de collision. Ce canon peut produire des électrons d'énergies de l'ordre de 100 eV. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de fragmentation dans ces conditions, probablement en raison d'un trop faible taux de collision. L'optimisation expérimentale du faisceau d'électrons et/ou du faisceau d'ions est donc nécessaire pour mener à bien ce type de mesures.

Conclusion

Annexe A

Modèle pour l'évaporation unimoléculaire

NOUS traitons ici du modèle utilisé pour effectuer les simulations de l'évaporation. C'est un modèle pour l'évaporation unimoléculaire. Il s'agit de déterminer le taux d'évaporation utilisé dans les simulations Monte-Carlo afin de décrire l'évaporation unimoléculaire d'agrégats d'eau, ou d'alcools.

On considère un agrégat parent de taille n ayant une énergie interne initiale E_0 . Cet agrégat va évaporer un constituant qui part avec une énergie cinétique ϵ . L'agrégat après évaporation (agrégat-fille) est de taille $(n - 1)$ et son énergie interne est E .

La réaction qui nous intéresse est donc : $X_n \rightarrow X_{n-1} + X$

Après une évaporation, l'énergie interne de l'agrégat fille est :

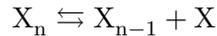
$$E = E_0 - D_n - \epsilon \quad (\text{A.1})$$

avec E_0 : énergie interne initiale de l'agrégat de taille n ;
 D_n : énergie de dissociation d'un agrégat de taille n ;
 ϵ : énergie cinétique du fragment.

Pour étudier ce type de réaction, l'idée de base vient de la physique nucléaire, du modèle de Weisskopf [39] qui traite l'évaporation de neutrons à partir de noyaux excités, et qui peut être adaptée aux agrégats.

Micro-réversibilité

En considérant un système en régime stationnaire (à l'équilibre thermodynamique), l'hypothèse de micro-réversibilité pour la réaction suivante :



suppose que la probabilité pour que la réaction ait lieu dans un sens est la même que la probabilité qu'elle ait lieu dans l'autre sens. Autrement dit la probabilité pour un procédé est la même que pour le procédé inverse. Nous définissons ici le procédé allant de gauche à droite l'évaporation et celui inverse allant de droite à gauche la formation.

On peut écrire les taux comme suit :

$$\frac{\omega_p(E)}{\omega_p(E) + \omega_r(E)} k_{form} = \frac{\omega_r(E)}{\omega_p(E) + \omega_r(E)} k_{evap} \quad (\text{A.2})$$

ANNEXE A. MODÈLE POUR L'ÉVAPORATION UNIMOLÉCULAIRE

avec k_{form} : taux de formation ;
 k_{evap} : taux d'évaporation ;
 $\omega_p(E)$: densité d'état pour les produits ;
 $\omega_r(E)$: densité d'état pour les réactifs.

Connaissant un des deux taux et les densité d'états, on doit pouvoir déduire le taux inverse. Nous cherchons ici à déterminer le taux d'évaporation unimoléculaire, le taux de formation s'exprime :

$$k_{form} = \rho \sigma(v) v \quad (\text{A.3})$$

avec k_{form} : taux de formation ;
 ρ : densité volumique de particule ;
 v : vitesse relative entre les deux réactifs ;
 σ : section efficace d'attachement molécule-agrégat.

Ainsi on peut exprimer le taux d'évaporation comme suit :

$$k_{evap} = \rho \sigma(v) v \frac{\omega_p(E)}{\omega_r(E)} \quad (\text{A.4})$$

Dans notre cas, comme nous nous intéressons à l'évaporation, le réactif est l'agrégat de taille n et d'énergie E_0 et les produits sont un agrégat de taille $(n - 1)$, d'énergie $E = E_0 - D_n - \epsilon$ et un fragment f , d'énergie ϵ , ici atome ou molécule libre. La densité d'état du réactif est $\omega_n(E)$ et celle des produits est $\omega_p(E) = \omega_f(\epsilon) \times \omega_{n-1}(E_0 - D_n - \epsilon)$. On peut ainsi exprimer k_{evap} comme :

$$k_{evap}(E_0, \epsilon) d\epsilon = \rho \sigma(v) v \frac{\omega_f(\epsilon) \times \omega_{n-1}(E_0 - D_n - \epsilon)}{\omega_n(E_0)} d\epsilon \quad (\text{A.5})$$

Nous cherchons maintenant à exprimer les densités d'états pour les différents constituants.

Densités d'états

Le fragment est un atome (une molécule) libre d'énergie cinétique ϵ , sa densité d'état $\omega_f(\epsilon)$ s'exprime :

$$\omega_f(\epsilon) = \frac{V\mu}{2\pi^2\hbar^3} (2\mu\epsilon)^{1/2} = \frac{4\pi\mu^{3/2}(2\epsilon)^{1/2}}{\rho\hbar^3} \quad (\text{A.6})$$

ρ la densité est égale à $1/V$, V étant le volume moyen occupé par l'atome libre, et μ est la masse réduite du système agrégat-atome car nous travaillons sur un problème à deux corps.

Or $\epsilon = 1/2\mu v^2$ où v est la vitesse relative agrégat-atome. On peut réexprimer le taux d'évaporation avec les formules A.5 et A.6 :

$$k_{evap}(E_0; \epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi\mu}{h^3} \sigma(\epsilon) \epsilon \frac{\omega_{n-1}(E_0 - D_n - \epsilon)}{\omega_n(E_0)} d\epsilon \quad (\text{A.7})$$

Cette dernière équation est l'équation de Weisskopf pour l'évaporation.

Intéressons nous maintenant aux agrégats. On modélise l'agrégat de taille n comme un ensemble de s oscillateurs harmoniques de fréquence ν . s correspond au nombre de degrés de liberté.

Pour l'agrégat d'eau parent de taille n , le nombre de degrés de liberté est s et son énergie interne initiale est E_0 , sa densité d'état est approximée par l'expression suivante :

$$\omega_n(E_0) = \frac{\partial N(E_0)}{\partial E_0} \approx \frac{E_0^{(s-1)}}{(s-1)!(h\nu)^s} \quad (\text{A.8})$$

Pour ces expressions et dans la gamme d'énergie qui nous concerne, il convient de prendre en compte l'énergie interne E_0 de l'agrégat initial comme la somme de l'énergie de point zéro E_{pz} et de l'énergie thermique E_{th} [128].

Pour l'agrégat d'eau fille de taille $n-1$, le nombre de degrés de liberté est s' et son énergie interne initiale est $E = E_0 - \epsilon - D_n$

$$\omega_{n-1}(E_0 - D_n - \epsilon) \approx \frac{(E_0 - D_n - \epsilon)^{(s'-1)}}{(s'-1)!(h\nu)^{s'}} \quad (\text{A.9})$$

On arrive à la nouvelle expression pour k_{evap} :

$$k_{evap}(E_0; \epsilon)d\epsilon \approx \frac{8\pi\mu}{h^3} \sigma(\epsilon) \epsilon (h\nu)^{s-s'} \frac{(E_0 - D_n - \epsilon)^{(s'-1)}}{(E_0)^{(s-1)}} \frac{(s-1)!}{(s'-1)!} d\epsilon \quad (\text{A.10})$$

Si nous considérons un agrégats constitué d'atomes, le nombre de liberté est de $3n-6$ mais le cas moléculaire est plus complexe. Il y a les degrés de liberté interne de la molécule. Pour les molécules telle que l'eau, le nombre de degrés de liberté actif varie avec la température. Ainsi par exemple, à partir de la capacité calorifique de la glace entre 0°C et -100°C , le nombre de degrés de liberté que l'on peut déduire va de 4,4 à 3. On suppose que le nombre de degré de liberté s'écrit $s = \alpha n - 6$ en considérant un nombre effectif de degrés de liberté.

Il vient :

$$k_{evap}(E_0; \epsilon)d\epsilon \approx \frac{8\pi\mu}{h^3} \sigma(\epsilon) \epsilon (h\nu)^\alpha \frac{(E_0 - D_n - \epsilon)^{\alpha(n-1)-7}}{(E_0)^{\alpha n-7}} \prod_{i=\alpha(n-1)-6}^{\alpha n-7} i d\epsilon \quad (\text{A.11})$$

Pour obtenir le taux total d'évaporation, il faut intégrer sur l'ensemble de énergies cinétiques relatives ϵ possibles, de 0 à $E_0 - D_n - E_{pz}$, où E_{pz} est l'énergie de point zéro.

Nous faisons l'hypothèse que la section efficace ne dépend que de la taille et pas de l'énergie.

On obtient l'expression suivante pour le taux total d'évaporation k_{tot} :

Pour $E_{th} > D_n$:

$$k_{tot} \approx \frac{8\pi\mu}{h^3} \sigma_n (h\nu)^\alpha \prod_{i=\alpha(n-1)-6}^{\alpha n-7} i \times \frac{1}{E^{\alpha n-7} [\alpha(n-1) - 6]} \times \left[\frac{(E_0 - D_n)^{\alpha(n-1)-5} - E_{pz}^{\alpha(n-1)-5}}{\alpha(n-1) - 5} - (E_0 - D_n - E_{pz}) E_{pz}^{\alpha(n-1)-6} \right] \quad (\text{A.12})$$

Pour $E_{th} \leq D_n$: $k_{tot} = 0$

Dans les simulations présentées dans la section 2.3.3, nous avons utilisé $\alpha = 3$ donc un nombre de liberté de $s = 3n - 6$ de sorte que tout les degrés de liberté internes des molécules sont gelés. Cette hypothèse semble confirmée par des calculs théoriques[129] pour des capacités calorifiques d'agrégats d'eau dans la même gamme de température que celle que nous étudions.

ANNEXE A. MODÈLE POUR L'ÉVAPORATION UNIMOLÉCULAIRE

Énergie interne initiale

Il faut également estimer l'énergie initiale interne de l'agrégat à la température T_{th} . Comme nous l'avons déjà mentionné, cette énergie comporte l'énergie de point zéro E_{pz} plus l'énergie thermique.

Pour un oscillateur harmonique quantique, l'énergie minimale, l'énergie de point zéro, E_{pz} pour un oscillateur est de :

$$E_{pz} = s \frac{1}{2} h\nu \quad (\text{A.13})$$

Pour prendre en compte l'énergie thermique, on peut utiliser le modèle d'Einstein qui donne pour un oscillateur harmonique :

$$E_{th} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T_{th}} - 1} \quad (\text{A.14})$$

Quand T_{th} varie entre 20 et 150 K, cette énergie thermique pour un oscillateur harmonique varie entre 0,29 et 10,6 meV. Si l'on s'intéresse à la variation d'énergie interne par molécule déterminée à partir de la glace macroscopique [98], elle va de 0,26 à 16,9 meV. Ce modèle semble donc donner un bon ordre de grandeur de l'énergie thermique, l'écart relatif par rapport aux valeurs du solide macroscopique varie sur la gamme de température qui nous intéresse de 0 à 35%.

Finalement l'énergie interne initiale de l'agrégat, constitué de s oscillateurs harmoniques donnée par :

$$E = s \times h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/k_B T_{th}} - 1} \right) \quad (\text{A.15})$$

En pratique cependant, dans les expériences, à la sortie du thermaliseur les agrégats ne sont plus en équilibre thermique avec le gaz tampon.

On a donc un ensemble d'agrégats, chacun avec son énergie interne bien définie. L'énergie interne moyenne de l'ensemble des agrégats est bien donnée par la température du thermaliseur mais leur évolution après thermalisation a lieu dans l'ensemble microcanonique.

Afin de reproduire au mieux la situation expérimentale, on tire donc au hasard pour chaque agrégat son énergie interne, telle que la moyenne sur l'ensemble des agrégats nous donne bien l'énergie moyenne donnée par la formule A.15.

ANNEXE A. MODÈLE POUR L'ÉVAPORATION UNIMOLÉCULAIRE

Bibliographie

- [1] Joshua Jortner. Cluster size effects. *Zeitschrift fur Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 24(3), September 1992.
- [2] Walt A. de Heer. The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics*, 65(3) :611–676, July 1993.
- [3] Sergey Kazachenko and Ajit J. Thakkar. Water nanodroplets : Predictions of five model potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 138(19) :194302, May 2013.
- [4] Oleg V. Shishkin, Leonid Gorb, and Jerzy Leszczynski. Modeling of the hydration shell of uracil and thymine. *International Journal of Molecular Sciences*, 1(2) :17–27, March 2000.
- [5] Victor I. Danilov, Tanja van Mourik, and Valery I. Poltev. Modeling of the 'hydration shell' of uracil and thymine in small water clusters by DFT and MP2 methods. *Chemical Physics Letters*, 429(1–3) :255–260, September 2006.
- [6] Joost M. Bakker, Rajeev K. Sinha, Thierry Besson, Maurizio Brugnara, Paolo Tosi, Jean-Yves Salpin, and Philippe Maître. Tautomerism of Uracil Probed via Infrared Spectroscopy of Singly Hydrated Protonated Uracil. *J. Phys. Chem. A*, 112(48) :12393–12400, December 2008.
- [7] Henryk Wincel. Microhydration of Protonated Nucleic Acid Bases and Protonated Nucleosides in the Gas Phase. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 20(10) :1900–1905, October 2009.
- [8] J. Lengyel, J. Kočišek, V. Poterya, A. Pysanenko, P. Svrčková, M. Fárník, D. K. Zaouris, and J. Fedor. Uptake of atmospheric molecules by ice nanoparticles : Pickup cross sections. *The Journal of Chemical Physics*, 137(3) :034304, July 2012.
- [9] Martin Schmidt, Robert Kusche, Werner Kronmüller, Bernd von Issendorff, and Hellmut Haberland. Experimental determination of the melting point and heat capacity for a free cluster of 139 sodium atoms. *Physical review letters*, 79(1) :99, 1997.
- [10] Gary A. Breaux, Damon A. Hillman, Colleen M. Neal, Robert C. Benirschke, and Martin F. Jarrold. Gallium Cluster "Magic Melters". *Journal of the American Chemical Society*, 126(28) :8628–8629, July 2004.
- [11] Gary Breaux, Colleen Neal, Baopeng Cao, and Martin Jarrold. Melting, Premelting, and Structural Transitions in Size-Selected Aluminum Clusters with around 55 Atoms. *Physical Review Letters*, 94(17), May 2005.
- [12] C. Hock, M. Schmidt, R. Kuhnen, C. Bartels, L. Ma, H. Haberland, and B. v.Issendorff. Calorimetric Observation of the Melting of Free Water Nanoparticles at Cryogenic Temperatures. *Physical Review Letters*, 103(7), August 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [13] M. Schmidt and B. von Issendorff. Gas-phase calorimetry of protonated water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 136(16) :164307, 2012.
- [14] Jer-Lai Kuo and Michael L. Klein. Structure of protonated water clusters : Low-energy structures and finite temperature behavior. *The Journal of Chemical Physics*, 122(2) :024516, January 2005.
- [15] N. Jiten Singh, Mina Park, Seung Kyu Min, Seung Bum Suh, and Kwang S. Kim. Magic and Antimagic Protonated Water Clusters : Exotic Structures with Unusual Dynamic Effects. *Angewandte Chemie*, 118(23) :3879–3884, June 2006.
- [16] Fabien Chirof. *Processus élémentaires de nucléation : un outil pour l'étude des transitions de phases dans les agrégats*. PhD thesis, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2007.
- [17] F. Chirof, S. Zamith, P. Labastie, and J.-M. L'Hermite. New device to study unimolecular cluster nucleation. *Review of Scientific Instruments*, 77(6) :063108, 2006.
- [18] D. W. Oxtoby. Homogeneous nucleation : theory and experiment. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 4(38) :7627, 1992.
- [19] I. J. Ford. Nucleation theorems, the statistical mechanics of molecular clusters, and a revision of classical nucleation theory. *Physical Review E*, 56(5) :5615–5629, November 1997.
- [20] Fabien Chirof, Pierre Feiden, Sebastien Zamith, Pierre Labastie, and Jean-Marc L'Hermite. A novel experimental method for the measurement of the caloric curves of clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 129(16) :164514, 2008.
- [21] Sébastien Zamith, Grégoire de Tournadre, Pierre Labastie, and Jean-Marc L'Hermite. Attachment cross-sections of protonated and deprotonated water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 138(3), January 2013.
- [22] Hellmut Haberland. *Clusters of atoms and molecules*, volume 52 of *Chemical Physics*. Springer-Verlag Berlin, 1994.
- [23] Paolo Milani and Salvatore Iannotta. *Cluster beam synthesis of nanostructures materials*. Cluster Physics. Springer-Verlag Berlin, 1999.
- [24] Ian M. Goldby. *Dynamics of Molecules and Clusters at Surfaces*. PhD thesis, University of Cambridge, April 1996.
- [25] P. Feiden, J. Leygnier, Ph. Cahuzac, and C. Bréchnignac. Impurity driven clustering in a gas aggregation source. *Chemical Physics Letters*, 432 :230–234, December 2006.
- [26] P. Feiden, J. Leygnier, Ph Cahuzac, and C. Bréchnignac. Homogeneous and heterogeneous clustering in the accretion regime. *The European Physical Journal D*, 43(1-3), May 2007.
- [27] A. Hirsikko, T. Nieminen, S. Gagné, K. Lehtipalo, H. E. Manninen, M. Ehn, U. Hörrak, V.-M. Kerminen, L. Laakso, P. H. McMurry, A. Mirme, S. Mirme, T. Petäjä, H. Tammet, V. Vakkari, M. Vana, and M. Kulmala. Atmospheric ions and nucleation : a review of observations. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(2) :767–798, January 2011.
- [28] L. Laakso, J. M. Mäkelä, L. Pirjola, and M. Kulmala. Model studies on ion-induced nucleation in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 107(D20) :4427, October 2002.

BIBLIOGRAPHIE

- [29] Bruce E. Poling, George H. Thomson, Daniel G. Friend, Richard L. Rowley, and W. Vincent Wilding. *Perry's Chemical Engineers' Handbook 8th edition*. Section 2 : Physical and Chemical Data. The McGraw-Hill Companies, Inc., 2008.
- [30] Dale Dean Clyde and Harry Svec. Vapor pressures of some amino acids. *Ames Laboratory Technical Reports*, 51, 1963.
- [31] Bruno Brunetti, Vincenzo Piacente, and Gustavo Portalone. Sublimation enthalpies of some methyl derivatives of uracil from vapor pressure measurements. *J. Chem. Eng. Data*, 45(2) :242–246, March 2000.
- [32] Jan Westergren, Henrik Grönbeck, Seong-Gon Kim, and David Tománek. Noble gas temperature control of metal clusters : A molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*, 107(8) :3071–3079, August 1997.
- [33] Jan Westergren, Henrik Grönbeck, Arne Rosén, and Sture Nordholm. Statistical theory of cluster cooling in rare gas. I. Energy transfer analysis for palladium clusters in helium. *The Journal of Chemical Physics*, 109(22) :9848–9858, December 1998.
- [34] J. Borggreen, K. Hansen, F. Chandezon, T. Døssing, M. Elhajal, and O. Echt. Absolute separation energies for Na clusters. *Phys. Rev. A*, 62(1) :013202, June 2000.
- [35] Jesko Bruderemann, Petra Lohbrandt, Udo Buck, and Victoria Buch. Surface vibrations of large water clusters by He atom scattering. *Physical review letters*, 80(13) :2821, 1998.
- [36] W. C. Wiley and I. H. McLaren. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26(12) :1150–1157, December 1955.
- [37] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin. The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 64 :82–89, 1973.
- [38] B. P. Mathur, J. E. Field, and S. O. Colgate. Calculations of effusive-flow patterns. III. Scattering chambers with thin circular apertures. *Phys. Rev. A*, 11(3) :830–833, March 1975.
- [39] V. Weisskopf. Statistics and nuclear reactions. *Physical Review*, 52(4) :295–303, August 1937.
- [40] Paul C. Engelking. Determination of cluster binding energy from evaporative lifetime and average kinetic energy release : Application to $(\text{CO}_2)_n^+$ and Ar_n^+ clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 87(2) :936–940, July 1987.
- [41] Bruce D. Kay and A. W. Castleman. Molecular beam electric deflection study of the hydrogen-bonded water, methanol, and ethanol clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_3\text{OH})_n$, and $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$. *J. Phys. Chem.*, 89(22) :4867–4868, October 1985.
- [42] Alexey B. Nadykto and Fangqun Yu. Uptake of neutral polar vapor molecules by charged clusters/particles : Enhancement due to dipole-charge interaction. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D23) :4717, December 2003.
- [43] R. Genin, H. Beil, C. Signarbieux, P. Carlos, R. Joly, and M. Ribrag. Détermination des sections efficaces d'absorption et de diffusion des gaz rares pour les neutrons thermiques. *Journal de Physique et le Radium*, 24 :21–26, 1963.
- [44] Sébastien Zamith, Pierre Feiden, Pierre Labastie, and Jean-Marc L'Hermite. Attachment cross sections of protonated water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 133(15) :154305, October 2010.

BIBLIOGRAPHIE

- [45] Neil C. Lang, H. V. Lilenfeld, and James L. Kinsey. Velocity Corrections for Total Scattering Cross Sections. *The Journal of Chemical Physics*, 55(7) :3114–3115, October 1971.
- [46] Takaaki Orii, Yoshiki Okada, Kazuo Takeuchi, Masahiko Ichihashi, and Tamotsu Kondow. Reaction cross section for incorporation of ND_3 into $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ ($n=3-9$) at very low energy collision. *The Journal of Chemical Physics*, 113(18) :8026–8035, November 2000.
- [47] Masahiko Ichihashi, Charlotte A. Corbett, Tetsu Hanmura, James M. Lisy, and Tamotsu Kondow. Size-specific reactions of copper cluster ions with a methanol molecule. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(35) :7872–7880, September 2005.
- [48] K. Hansen, P. U. Andersson, and E. Uggerud. Activation energies for evaporation from protonated and deprotonated water clusters from mass spectra. *The Journal of chemical physics*, 131 :124303, 2009.
- [49] Sébastien Zamith, Pierre Feiden, Pierre Labastie, and Jean-Marc L’Hermite. Sticking Properties of Water Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 104(10) :103401, March 2010.
- [50] Jesko Brudermann, Petra Lohbrandt, Udo Buck, and Victoria Buch. Surface vibrations of large water clusters by helium atom scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 112(24) :11038, 2000.
- [51] K. J. Tauer and W. N. Lipscomb. On the crystal structures, residual entropy and dielectric anomaly of methanol. *Acta Crystallographica*, 5(5) :606–612, September 1952.
- [52] P. G. Jönsson. Hydrogen bond studies. CXIII. The crystal structure of ethanol at 87 K. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 32(1) :232–235, January 1976.
- [53] Oleg V. Vasil’ev and Howard Reiss. Effect of the attractive potential of a drop in vapor phase nucleation. *Physical Review E*, 54(4) :3950–3954, October 1996.
- [54] Jasper Kirkby, Joachim Curtius, João Almeida, Eimear Dunne, Jonathan Duplissy, Sebastian Ehrhart, Alessandro Franchin, Stéphanie Gagné, Luisa Ickes, Andreas Kürten, Agnieszka Kupc, Axel Metzger, Francesco Riccobono, Linda Rondo, Siegfried Schobesberger, Georgios Tsagkogeorgas, Daniela Wimmer, Antonio Amorim, Federico Bianchi, Martin Breitenlechner, André David, Josef Dommen, Andrew Downard, Mikael Ehn, Richard C. Flagan, Stefan Haider, Armin Hansel, Daniel Hauser, Werner Jud, Heikki Junninen, Fabian Kreissl, Alexander Kvashin, Ari Laaksonen, Katrianne Lehtipalo, Jorge Lima, Edward R. Lovejoy, Vladimir Makhmutov, Serge Mathot, Jyri Mikkilä, Pierre Minginette, Sandra Mogo, Tuomo Nieminen, Antti Onnela, Paulo Pereira, Tuukka Petäjä, Ralf Schnitzhofer, John H. Seinfeld, Mikko Sipilä, Yuri Stozhkov, Frank Stratmann, Antonio Tomé, Joonas Vanhanen, Yrjö Viisanen, Aron Vrtala, Paul E. Wagner, Hansueli Walther, Ernest Weingartner, Heike Wex, Paul M. Winkler, Kenneth S. Carslaw, Douglas R. Worsnop, Urs Baltensperger, and Markku Kulmala. Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. *Nature*, 476(7361) :429–433, August 2011.
- [55] Timothy Su and Michael T. Bowers. Theory of ion-polar molecule collisions. comparison with experimental charge transfer reactions of rare gas ions to geometric isomers of difluorobenzene and dichloroethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 58(7) :3027–3037, April 1973.

BIBLIOGRAPHIE

- [56] Timothy Su, Elkie C. F. Su, and Michael T. Bowers. Ion–polar molecule collisions. Conservation of angular momentum in the average dipole orientation theory. The AADO theory. *The Journal of Chemical Physics*, 69(5) :2243–2250, August 2008.
- [57] Mathieu Marciante and Florent Calvo. Communication : Nucleation of water on ice nanograins : Size, charge, and quantum effects. *The Journal of Chemical Physics*, 142(17) :171104, May 2015.
- [58] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 2004-2005 : A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. CRC press, 2004.
- [59] Timothy Su, Elkie C. F. Su, and Michael T. Bowers. Ion–polar molecule collisions. conservation of angular momentum in the average dipole orientation theory. The AADO theory. *The Journal of Chemical Physics*, 69(5) :2243–2250, August 1978.
- [60] Grit Kummerlöwe and Martin K. Beyer. Rate estimates for collisions of ionic clusters with neutral reactant molecules. *International Journal of Mass Spectrometry*, 244(1) :84–90, June 2005.
- [61] Juha Kangasluoma, Alexander Samodurov, Michel Attoui, Alessandro Franchin, Heikki Junninen, Frans Korhonen, Theo Kurtén, Hanna Vehkamäki, Mikko Sipilä, Katrianne Lehtipalo, Douglas R. Worsnop, Tuukka Petäjä, and Markku Kulmala. Heterogeneous Nucleation onto Ions and Neutralized Ions : Insights into Sign-Preference. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(13) :7444–7450, April 2016.
- [62] K. J. Oh, G. T. Gao, and X. C. Zeng. Nucleation of Water and Methanol Droplets on Cations and Anions : The Sign Preference. *Physical Review Letters*, 86(22) :5080–5083, May 2001.
- [63] C. T. R. Wilson. On the Condensation Nuclei Produced in Gases by the Action of Rontgen Rays, Uranium Rays, Ultra-Violet Light, and Other Agents. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 192(0) :403–453, January 1899.
- [64] Shawn M. Kathmann, Gregory K. Schenter, and Bruce C. Garrett. Ion-Induced Nucleation : The Importance of Chemistry. *Physical Review Letters*, 94(11) :116104, March 2005.
- [65] Alexey B. Nadykto, Anas Al Natsheh, Fangqun Yu, K. V. Mikkelsen, and J. Ruuskanen. Quantum Nature of the Sign Preference in Ion-Induced Nucleation. *Physical Review Letters*, 96(12), March 2006.
- [66] Hai-Ping Cheng. Water clusters : Fascinating hydrogen-bonding networks, solvation shell structures, and proton motion. *J. Phys. Chem. A*, 102(31) :6201–6204, July 1998.
- [67] Ma'an H. Amad, Nadja B. Cech, George S. Jackson, and Christie G. Enke. Importance of gas-phase proton affinities in determining the electrospray ionization response for analytes and solvents. *Journal of Mass Spectrometry*, 35(7) :784–789, July 2000.
- [68] J. Lengyel, A. Pysanenko, V. Poterya, P. Slavíček, M. Fárník, J. Kočíšek, and J. Fedor. Irregular Shapes of Water Clusters Generated in Supersonic Expansions. *Physical Review Letters*, 112(11) :113401, March 2014.
- [69] Isabelle Braud, Julien Boulon, Sébastien Zamith, and Jean-Marc L'Hermite. Attachment of Water and Alcohol Molecules onto Water and Alcohol Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 119(23) :6017–6023, June 2015.

BIBLIOGRAPHIE

- [70] Mikko Sipilä, Torsten Berndt, Tuukka Petäjä, David Brus, Joonas Vanhanen, Frank Stratmann, Johanna Patokoski, Roy L. Mauldin, Antti-Pekka Hyvärinen, Heikki Lihavainen, and Markku Kulmala. The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation. *Science*, 327(5970) :1243–1246, March 2010.
- [71] A. Jaecker-Voirol, P. Mirabel, and H. Reiss. Hydrates in supersaturated binary sulfuric acid–water vapor : A reexamination. *The Journal of Chemical Physics*, 87(8) :4849–4852, October 1987.
- [72] A. Jaecker-Voirol and P. Mirabel. Nucleation rate in a binary mixture of sulfuric acid and water vapor. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(12) :3518–3521, June 1988.
- [73] M. Noppel, H. Vehkamäki, and M. Kulmala. An improved model for hydrate formation in sulfuric acid–water nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 116(1) :218–228, January 2002.
- [74] Martin Schmidt, Robert Kusche, Bernd von Issendorff, and Hellmut Haberland. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters. *Nature*, 393(6682) :238–240, May 1998.
- [75] Matthew P. Hodges and David J. Wales. Global minima of protonated water clusters. *Chemical Physics Letters*, 324(4) :279–288, July 2000.
- [76] Mitsuhiko Miyazaki, Asuka Fujii, Takayuki Ebata, and Naohiko Mikami. Infrared Spectroscopic Evidence for Protonated Water Clusters Forming Nanoscale Cages. *Science*, 304(5674) :1134–1137, May 2004.
- [77] Kenta Mizuse, Naohiko Mikami, and Asuka Fujii. Infrared Spectra and Hydrogen-Bonded Network Structures of Large Protonated Water Clusters $H^+(H_2O)_n$ ($n=20-200$). *Angewandte Chemie International Edition*, 49(52) :10119–10122, December 2010.
- [78] J.-W. Shin, N. I. Hammer, E. G. Diken, M. A. Johnson, R. S. Walters, T. D. Jaeger, M. A. Duncan, R. A. Christie, and K. D. Jordan. Infrared Signature of Structures Associated with the $H^+(H_2O)_n$ ($n = 6$ to 27) Clusters. *Science*, 304(5674) :1137–1140, May 2004.
- [79] Sang-Won Lee, Patrick Freivogel, Thomas Schindler, and J. L. Beauchamp. Freeze-dried biomolecules : FT-ICR studies of the specific solvation of functional groups and clathrate formation observed by the slow evaporation of water from hydrated peptides and model compounds in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society*, 120(45) :11758–11765, November 1998.
- [80] Arshad Khan. Theoretical studies of large $(H_2O)_{32-35}$ clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(9) :1260–1264, March 1999.
- [81] G. Torchet, P. Schwartz, J. Farges, M. F. de Feraudy, and B. Raoult. Structure of solid water clusters formed in a free jet expansion. *The Journal of Chemical Physics*, 79(12) :6196–6202, December 1983.
- [82] Christoph C. Pradzynski, Richard M. Forck, Thomas Zeuch, Petr Slavicek, and Udo Buck. A Fully Size-Resolved Perspective on the Crystallization of Water Clusters. *Science*, 337(6101) :1529–1532, September 2012.
- [83] Jan K. Kazimirski and Victoria Buch. Search for Low Energy Structures of Water Clusters $(H_2O)_n$, $n = 20-22, 48, 123,$ and 293 . *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(46) :9762–9775, November 2003.

BIBLIOGRAPHIE

- [84] Chih-Che Wu, Chih-Kai Lin, Huan-Cheng Chang, Jyh-Chiang Jiang, Jer-Lai Kuo, and Michael L. Klein. Protonated clathrate cages enclosing neutral water molecules : $H^+(H_2O)_{21}$ and $H^+(H_2O)_{28}$. *The Journal of Chemical Physics*, 122(7) :074315, 2005.
- [85] Bernhard Bandow and Bernd Hartke. Larger water clusters with edges and corners on their way to ice : Structural trends elucidated with an improved parallel evolutionary algorithm. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(17) :5809–5822, may 2006.
- [86] Martin Armbruster, Hellmut Haberland, and Hans-Georg Schindler. Negatively Charged Water Clusters, or the First Observation of Free Hydrated Electrons. *Physical Review Letters*, 47(5) :323–326, August 1981.
- [87] Pierre Labastie and Florent Calvo. *Les nanosciences : 2. Nanomatériaux et nanochimie*. Belin, 2006.
- [88] Ph. Buffat and J-P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, 13(6) :2287–2298, June 1976.
- [89] M. Bixon and Joshua Jortner. Energetic and thermodynamic size effects in molecular clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 91(3) :1631, 1989.
- [90] Colleen M. Neal, Anne K. Starace, and Martin F. Jarrold. Melting transitions in aluminum clusters : The role of partially melted intermediates. *Physical Review B*, 76(5) :054113, August 2007.
- [91] S. Zamith, F. Chiro, and J.-M. L’Hermite. A two-state model analysis of the melting of sodium clusters : Insights in the enthalpy-entropy compensation. *EPL (Europhysics Letters)*, 92(1) :13004, October 2010.
- [92] Anne K. Starace, Colleen M. Neal, Baopeng Cao, Martin F. Jarrold, Andres Aguado, and José M. Lopez. Correlation between the latent heats and cohesive energies of metal clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 129(14) :144702, October 2008.
- [93] Gary A. Breaux, Baopeng Cao, and Martin F. Jarrold. Second-Order Phase Transitions in Amorphous Gallium Clusters. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(35) :16575–16578, September 2005.
- [94] Einar Uggerud and Peter J. Derrick. Theory of collisional activation of macromolecules. Impulsive collisions of organic ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(3) :1430–1436, February 1991.
- [95] Martin F. Jarrold and Eric C. Honea. Dissociation of large silicon clusters : the approach to bulk behavior. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(23) :9181–9185, November 1991.
- [96] Colleen M. Neal, Anne K. Starace, and Martin F. Jarrold. Ion Calorimetry : Using Mass Spectrometry to Measure Melting Points. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18(1) :74–81, January 2007.
- [97] Sébastien Zamith, Pierre Labastie, and Jean-Marc L’Hermite. Heat capacities of mass selected deprotonated water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 138(3) :034304, January 2013.
- [98] D. M. Murphy and T. Koop. Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 131(608) :1539–1565, April 2005.
- [99] C. Austen Angell. Insights into Phases of Liquid Water from Study of Its Unusual Glass-Forming Properties. *Science*, 319(5863) :582–587, January 2008.

BIBLIOGRAPHIE

- [100] Hans R. Pruppacher and James D. Klett. *Microphysics of clouds and precipitation*. Springer, 1997.
- [101] S. Jähnert, F. Vaca Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff, and G. H. Findenegg. Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(39) :6039, 2008.
- [102] Andrés Aguado and Martin F. Jarrold. Melting and Freezing of Metal Clusters. *Annual Review of Physical Chemistry*, 62(1) :151–172, 2011.
- [103] J. Douady, F. Calvo, and F. Spiegelman. Effect of an ionic impurity on the caloric curves of water clusters. *The European Physical Journal D*, 52(1-3) :47–50, January 2009.
- [104] Kseniia Korchagina, Mathias Rapacioli, Aude Simon, Fernand Spiegelman, Jean-Marc L’Hermite, Isabelle Braud, Sébastien Zamith, and Jérôme Cuny. Coupled experimental and theoretical investigation of the solid-liquid phase transition in protonated water clusters. en preparation.
- [105] Kseniia Korchagina. *Étude par dynamique moléculaire des propriétés structurales, dynamique et thermodynamique d’agrégats moléculaires*. PhD thesis, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2016.
- [106] Luiz Fernando L. Oliveira, Jérôme Cuny, Maxime Morinière, Léo Dontot, Aude Simon, Fernand Spiegelman, and Mathias Rapacioli. Phase changes of the water hexamer and octamer in the gas phase and adsorbed on polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(26) :17079–17089, 2015.
- [107] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, 58(11) :7260–7268, September 1998.
- [108] Yuji Sugita and Yuko Okamoto. Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding. *Chemical Physics Letters*, 314(1–2) :141–151, November 1999.
- [109] Pierre Labastie and Robert L. Whetten. Statistical thermodynamics of the cluster solid-liquid transition. *Physical review letters*, 65(13) :1567, 1990.
- [110] Julien Boulon, Isabelle Braud, Sébastien Zamith, Pierre Labastie, and Jean-Marc L’Hermite. Experimental nanocalorimetry of protonated and deprotonated water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 140(16) :164305, April 2014.
- [111] J. Duplissy, J. Merikanto, A. Franchin, G. Tsagkogeorgas, J. Kangasluoma, D. Wimmer, H. Vuollekoski, S. Schobesberger, K. Lehtipalo, R. C. Flagan, D. Brus, N. M. Donahue, H. Vehkamäki, J. Almeida, A. Amorim, P. Barmet, F. Bianchi, M. Breitenlechner, E. M. Dunne, R. Guida, H. Henschel, H. Junninen, J. Kirkby, A. Kürten, A. Kupc, A. Määttänen, V. Makhmutov, S. Mathot, T. Nieminen, A. Onnela, A. P. Praplan, F. Riccobono, L. Rondo, G. Steiner, A. Tome, H. Walther, U. Baltensperger, K. S. Carslaw, J. Dommen, A. Hansel, T. Petäjä, M. Sipilä, F. Stratmann, A. Vrtala, P. E. Wagner, D. R. Worsnop, J. Curtius, and M. Kulmala. Effect of ions on sulfuric acid-water binary particle formation : 2. Experimental data and comparison with QC-normalized classical nucleation theory. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(4) :2015JD023539, February 2016.
- [112] Chad C. Nelson and James A. McCloskey. Collision-induced dissociation of uracil and its derivatives. *J Am Soc Mass Spectrom*, 5(5) :339–349, May 1994.

BIBLIOGRAPHIE

- [113] Shridhar R. Gadre, K. Babu, and Alistair P. Rendell. Electrostatics for Exploring Hydration Patterns of Molecules. 3. Uracil. *J. Phys. Chem. A*, 104(39) :8976–8982, October 2000.
- [114] Marie-Pierre Gageot and Mahmoud Ghomi. Geometrical and vibrational properties of nucleic acid constituents interacting with explicit water molecules as analyzed by density functional theory calculations. 1. uracil + $n_w\text{H}_2\text{O}$ ($n_w = 1, \dots, 7$). *J. Phys. Chem. B*, 105(21) :5007–5017, May 2001.
- [115] Daniel G. Beach and Wojciech Gabryelski. Revisiting the Reactivity of Uracil During Collision Induced Dissociation : Tautomerism and Charge-Directed Processes. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 23(5) :858–868, February 2012.
- [116] Leila Sadr-Arani, Pierre Mignon, Henry Chermette, and Thierry Douki. Theoretical and experimental study of the fragmentation of protonated uracil. *Chemical Physics Letters*, 605–606 :108–114, June 2014.
- [117] Estefania Rossich Molina, Daniel Ortiz, Jean-Yves Salpin, and Riccardo Spezia. Elucidating collision induced dissociation products and reaction mechanisms of protonated uracil by coupling chemical dynamics simulations with tandem mass spectrometry experiments. *J. Mass Spectrom.*, 50(12) :1340–1351, December 2015.
- [118] Ronghu Wu and Terry B. McMahon. Investigation of Proton Transport Tautomerism in Clusters of Protonated Nucleic Acid Bases (Cytosine, Uracil, Thymine, and Adenine) and Ammonia by High-Pressure Mass Spectrometry and Ab Initio Calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(3) :569–580, January 2007.
- [119] Jean-Yves Salpin, Sébastien Guillaumont, Jeanine Tortajada, Luke MacAleese, Joël Lemaire, and Philippe Maitre. Infrared Spectra of Protonated Uracil, Thymine and Cytosine. *ChemPhysChem*, 8(15) :2235–2244, October 2007.
- [120] Richard L. Myers. *The 100 Most Important Chemical Compounds, A Reference Guide*. Greenwoodn Press, 2007.
- [121] Raphael D. Levine and Richard B. Bernstein. *Molecular reaction dynamics and chemical reactivity*. Oxford University Press, 1987.
- [122] Jill K Wolken and Frantisek Turecek. Proton affinity of uracil. A computational study of protonation sites. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 11(12) :1065–1071, December 2000.
- [123] Thomas F. Magnera, Donald E. David, and Josef Michl. The first twenty-eight gas-phase proton hydration energies. *Chemical Physics Letters*, 182(3–4) :363–370, August 1991.
- [124] Tanja van Mourik, Sarah L. Price, and David C. Clary. Diffusion Monte Carlo simulations on uracil-water using an anisotropic atom-atom potential model. *Faraday Discussions*, 118 :95–108, 2001.
- [125] N. F. Dalleska, Kenji Honma, and P. B. Armentrout. Stepwise solvation enthalpies of protonated water clusters : collision-induced dissociation as an alternative to equilibrium studies. *Journal of the American Chemical Society*, 115(25) :12125–12131, December 1993.
- [126] Sebastien Zamith, Pierre Labastie, and Jean-Marc L’Hermite. Fragmentation cross sections of protonated water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 136(21) :214301, 2012.

BIBLIOGRAPHIE

- [127] Badia Boudaiffa, Pierre Cloutier, Darel Hunting, Michael A. Huels, and Léon Sanche. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, 287(5458) :1658–1660, 2000.
- [128] Wendell Forst. *Unimolecular reactions : a concise introduction*. Cambridge University Press, 2003.
- [129] Hongshan Chen and Klavs Hansen. Low temperature heat capacity of water clusters. *Chemical Physics Letters*, 610–611 :369–374, August 2014.