

621.034.335

SEPARATION D'ISOTOPES PAR CONDENSATION ET PHOTODISSOCIATION
SELECTIVES, INDUITES PAR UN LASER INFRA-ROUGE
DANS UN JET DE CLUSTERS

THÈSE No 525 (1984)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE CHIMIE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Jean-Michel ZELLWEGER

Ingénieur-chimiste EPFL
Originaire de Thal (SG)
et Grandson (VD)

Oa 445 Dbt

accepté sur proposition du jury :

Prof. T. Gäumann, rapporteur
Prof. J. Troe, corapporteur
Dr. H. Van Den Bergh

Cat.



A mes parents, pour leur aide.

A Marie-Délice, pour sa patience.

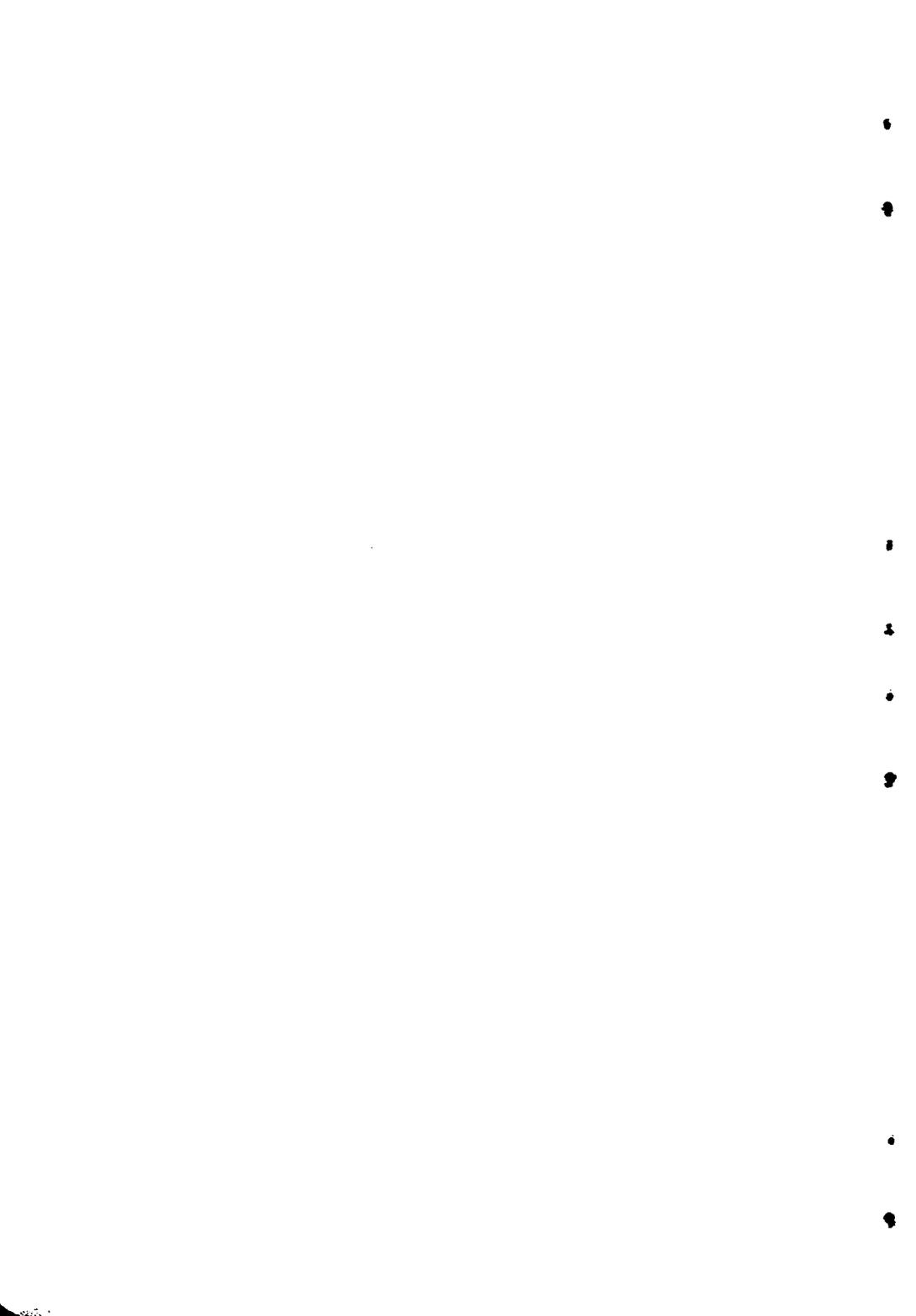


Table des matières :

Résumé du travail.....	1
Introduction.....	4
Chapitre 1 : Une description de l'appareillage.....	23
Chapitre 2 : Une description de la détente par des expressions quantitatives.....	41
Chapitre 3 : Problèmes liés à l'interaction du jet avec le laser.....	57
Chapitre 4 : Distributions de temps de vol (ou de vitesse) au sein du jet.....	81
Chapitre 5 : Spectroscopie infra-rouge de molécules de van der Waals, par prédissociation vibrationnelle et détection de masse.....	123
Chapitre 6 : Séparation des isotopes par nucléation et prédissociation vibrationnelle sélectives.....	165
Appendice :	253
Chronologie du travail :	277
Publications :	278
Remerciements :	279
Curriculum vitae :	281



RESUME DU TRAVAIL

Les méthodes de séparation de gaz par détente aérodynamique sont connues depuis fort longtemps. Ces procédés concentrent en général les masses les plus lourdes près de l'axe de détente; les masses légères, au contraire s'en éloignent plus rapidement. Il en résulte une séparation géométrique des constituants du gaz. Au cours des années soixante, on pensa appliquer de telles méthodes à la séparation d'isotopes, mais les résultats s'annoncèrent décevants, car les écarts relatifs de masse entre isotopomères lourd étaient résolument trop petits. A part quelques exceptions notables (cf. réf. 17 de l'introduction) ces travaux furent passablement abandonnés.

Dans une détente aérodynamique dont la densité génératrice est suffisante, nous assistons, par refroidissement adiabatique, à une condensation des molécules du jet en clusters. Au cours de notre étude nous avons montré qu'en appliquant au jet une irradiation monochromatique intense, issue d'un laser IR, nous pouvions créer de très intéressants facteurs de séparation isotopique. Nous obtenons ces résultats par deux démarches différentes.

Dans un premier cas, nous irradiions l'un des isotopomères du jet dès le début de la détente; celui-ci verra alors sa condensation bloquée, alors que les autres poursuivront leur condensation. A la fin de l'étape de nucléation, l'isotopomère non condensé léger côtoiera d'autres isotopomères condensés et très lourds. Il s'ensuit une amplification considérable de l'écart relatif de masse, donc des processus séparateurs classiques mentionnés plus haut. Ceux-ci peuvent aller jusqu'à centupler les facteurs de séparation connus jusqu'alors.

Ce processus global, résultant d'une condensation sélective est apparemment accompagné d'un mécanisme ne faisant pas intervenir l'écart relatif de masse. Parallèlement, la molécule isotopomérique irradiée relaxe son énergie interne excessive au "bain" de gaz froid qui l'entoure. Ce faisant elle subit un grand nombre de collisions inélastiques par lesquelles sa quantité de mouvement est fortement modifiée. Par cette série de collisions, la molécule irradiée sera expulsée du jet. Il en résulte également une modification de composition de l'axe du jet.

Par une deuxième méthode, nous avons exploité la fragilité des molécules de van der Waals. Les clusters formés dans l'expansion possèdent des spectres d'absorption IR propres, montrant dans certaines conditions une bonne sélectivité isotopique. En n'irradiant qu'un seul des clusters isotopomériques, on peut le photodissocier et l'éliminer sélectivement de l'axe, ce qui modifie la composition du centre du jet. Dans ce dernier cas, le jet est irradié hors de la zone de condensation.

Par la première méthode discutée (irradiation près de la buse), nous perturbons puissamment la dynamique de l'expansion, car les relaxations de l'énergie vibrationnelle en énergie cinétique sont fortement activées. Le chap. 3 traite des phénomènes "bruts" résultant de l'interaction jet-laser. Nous avons également cherché à élucider quelques-uns des mécanismes de transfert d'énergie que le laser induit au sein du jet. Pour cela nous avons pratiqué une série de mesures de distribution des temps de vol des particules du jet. Cette étude fait l'objet du chap. 4.

Par la deuxième méthode de séparation (irradiation loin de la buse), l'enrichissement est déterminé par les spectres d'absorption IR des clusters; à cette fin nous avons mené une étude des spectres IR de quelques-unes des espèces peuplant le jet. Cette étude fait l'objet du chap. 5.

Finalement, le compte rendu global des travaux sur la séparation isotopique est détaillée dans le chap. 6.

INTRODUCTION

1. INTRODUCTION

=====

1.1 Au cours de ce travail, nous avons étudié les interactions d'un jet moléculaire irradié par un laser à CO_2 . Par ce moyen nous recherchions trois points essentiels :

- 1 - Favoriser dans une large mesure des effets de séparation isotopiques du jet (1,2,3) que l'on rencontre habituellement dans les jets supersoniques.
- 2 - Obtenir des informations fondamentales sur la structure et la dynamique du jet en le perturbant par un violent chauffage. (2,4,5)
- 3 - Contribuer à l'étude de la spectroscopie IR des molécules de Van der Waals formées au cours de l'expansion. (6-10)

La recherche d'une séparation efficace des isotopes, par irradiation du jet a été notre principale activité, pour y parvenir nous avons adopté deux démarches indépendantes :

- A) En irradiant le jet à proximité immédiate de la buse.
- B) En irradiant le jet loin en aval de la buse.

Dans le cas A) Le laser irradie la région de "condensation" ou de "nucléation" du jet, là où la détente est soumise à un intense régime collisionnel.

(fig. I.6)

Dans le cas B) Le laser irradie la région "moléculaire" ou non "collisionnelle" du jet. Comme le terme l'indique, toute activité collisionnelle a cessé dans cette région. (fig. I.6)

CAS A. Le jet moléculaire a longtemps été étudié pour ses propriétés de séparation des masses; malheureusement ces effets sont souvent restés inefficaces pour des écarts de masse isotopiques et les procédés de séparation aérodynamiques furent le plus souvent abandonnés. Or en irradiant le jet dès le début de

la détente, il est possible, par un mécanisme que nous détaillerons plus loin, d'amplifier considérablement l'efficacité de certains processus d'enrichissement de l'axe en particules lourdes.

Nous décrivons ci-dessous quelques-uns des principaux processus de séparation aérodynamique, d'importance historique.

1) La barodiffusion (5,11) fig. I.1

La barodiffusion est un phénomène dynamique, lié à l'activité collisionnelle du jet. Sous l'effet d'importants gradients de pression qui s'établissent entre l'axe du jet (haute densité) et les bords du jet (basse densité), il apparaît une diffusion de particules dans le sens perpendiculaire au jet. La migration radiale de particules légères est plus rapide que celle de particules lourdes. Ce phénomène a été décrit pour la première fois par Becker (11), en 1954 déjà.

2) La thermodiffusion (ou le Mach Number focusing)(12) fig. I.1

Dans les conditions terminales, lorsque l'évolution du jet s'arrête, il apparaît un équilibre Maxwellien local des vitesses entre particules de masses différentes composant le jet. Toutes ayant la même vitesse moyenne de translation ($v_{hydrodynamique}$) selon l'axe de détente, leur vitesse dans l'équilibre thermique local sera par contre proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de leur masse. Ainsi les particules légères, animées de vitesses plus élevées quitteront plus rapidement le voisinage de l'axe.

Alors que la barodiffusion est considérée dans la zone des collisions, la thermodiffusion est considérée après l'établissement des conditions terminales du jet, et jusqu'à l'infini. Les deux effets discutés enrichissent l'axe en espèces lourdes.

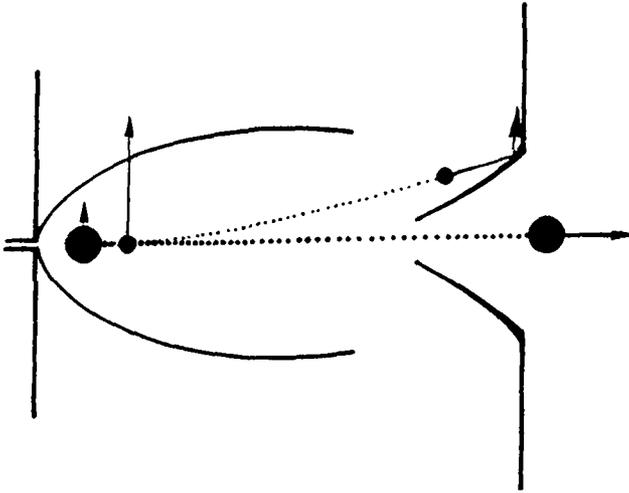


Figure I.1. Séparation par la barodiffusion ou la thermodiffusion.

3. Séparation provoquée par l'onde de choc formée par l'écorceur (13,14)
fig. I.2

Lorsque la densité du jet est assez élevée, et l'écorceur proche de la buse, le jet supersonique interagit avec les bords de l'écorceur.

Une partie du gaz est alors thermalisé et "stagne" devant l'entrée. Il apparaît alors une onde de choc devant l'écorceur, à l'endroit où le jet vient s'écraser contre le gaz, onde de choc qui obstrue partiellement le passage au jet. En traversant cette sorte de pseudo-membrane, le jet est ralenti, les molécules légères subissent une déflexion plus forte que les lourdes. Cet effet enrichit l'axe en masses élevées.

Si l'écorceur est trop éloigné de la buse, c'est le disque de Mach qui interagit avec l'écorceur, dans ce cas un effet de séparation des masses semblable au précédent apparaît (5)

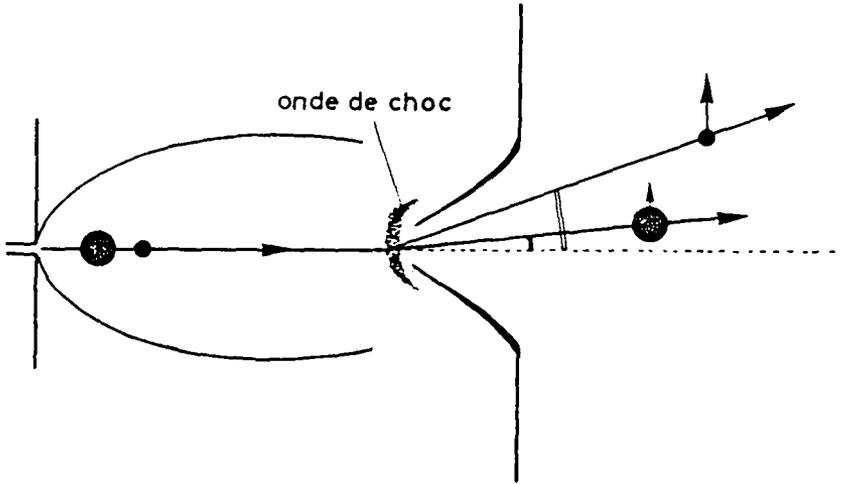


Figure I.2. Séparation causée par l'onde de choc devant l'ouverture de l'écorceur.

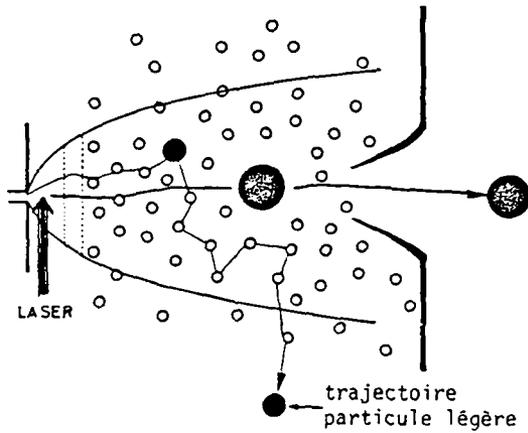


Figure I.3. Séparation provoquée par l'interaction du jet avec le gaz résiduel baignant la chambre de détente.

4. Séparation provoquée par collision du jet avec le gaz résiduel (15,21)
(ou ralentissement du jet libre.).(Fig.I.3).

Du gaz résiduel est toujours présent dans la chambre d'expansion, ce gaz peut envahir l'intérieur du jet qui est partiellement protégé par la structure d'ondes de choc entourant la détente (fig. I.7). Au cours des collisions des particules du jet avec le gaz résiduel la trajectoire des particules légères est plus amplement modifiée que celle des particules lourdes. L'axe du jet est à nouveau enrichi en espèces lourdes.

On remarque que les 4 phénomènes décrits ci-dessus contribuent souvent conjointement à un enrichissement de l'axe du jet en espèces les plus lourdes.

5. Séparation par le glissement des vitesses : (16)

Dans leur phase d'accélération, les molécules ne subissent jamais un nombre infini de collisions. Par conséquent, il arrive, surtout lorsque les densités génératrices sont réduites, que les espèces lourdes retardent sur les légères. Ce décalage bien connu des vitesses hydrodynamiques est appelé "glissement de vitesse" ou "velocity slip". Un sélecteur mécanique de vitesse permet alors de favoriser le passage de l'espèce possédant la vitesse de translation sélectionnée.

6. Autres effets exploités par d'autres méthodes :

- systèmes à buses incurvées de Becker. (3,17) ou "Trendüse"
- systèmes à buses complexes, annulaires etc. (17,3)
- systèmes à jets croisés (18)
- systèmes à jets opposés (19,3)
- entraînement du gaz résiduel par le jet, de Campargue. (20,21) etc...(22)

A.1 Inhibition sélective de condensation

Dans un mélange isotopique, les écarts de masse entre particules ne sont jamais importants, ces écarts ont souvent été trop petits pour permettre de bonnes performances séparatives par les méthodes classiques décrites ci-dessus, à l'exception des systèmes de "Trenndüse" développés par Becker (3,17). Grâce au laser, nous montrons qu'il est possible d'accroître dans une très large mesure les écarts relatifs de masse $\Delta m/m$ entre isotopomères, cet accroissement de $\Delta m/m$ favorise alors directement la concentration de l'isotope lourd à proximité de l'axe. Ainsi la séparation isotopique aérodynamique peut devenir très performante.

Nous parvenons à ce résultat grâce au procédé intitulé :

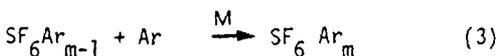
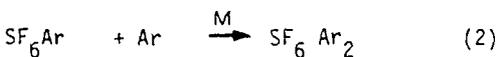
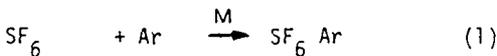
Blocage isotopiquement sélectif de la condensation du jet en molécules de Van der Waals.

que nous décrivons ci-dessous :

Lors du processus de détente isentropique, les molécules du jet subissent un refroidissement violent. Si certaines conditions sont réunies, notamment une densité suffisante, les constituants du jet peuvent être partiellement condensés en minuscules gouttelettes.

Ces gouttelettes sont des molécules de Van der Waals, appelées indifféremment "clusters", "agregats" ou "petits amas".

Par exemple : en diluant fortement du SF_6 dans de l'Ar, nous aurons une condensation de ces gaz selon la séquence :

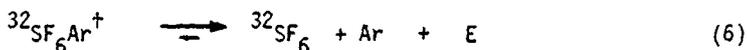
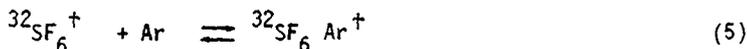


Nous obtiendrons alors des distributions de taille $X_{SF_6 Ar_m}$. Celles-ci

sont pratiquement identiques pour les 2 isotopomères $^{32,33,34}Ar$.

Si l'on parvient à chauffer un seul des 3 isotopomères SF₆ avant la condensation, on peut ralentir, voire bloquer sa condensation mixte avec des atomes d'Ar.

En chauffant par exemple la molécules ³²SF₆ dans un mélange SF₆/Ar contenant l'abondance isotopique naturelle de SF₆, par une source de lumière intense et monochromatique (laser), nous induisons la série d'évènements suivants :



La croissance des clusters est régie par la loi des collisions à trois corps (34). Pendant que dure une collision, un troisième corps doit venir emporter l'excès d'énergie (chaleur latente de condensation) dégagée lors de l'attachement des deux premiers pour former la liaison. Or dans le cas ci-dessus, l'énergie interne de SF₆⁺ dépasse de près de 3 kcal/mole (énergie d'un photon de 1000 cm⁻¹) l'énergie d'une liaison de van der Waals; qui elle est de l'ordre de 1 kcal/mole. Il faudra une succession de collisions SF₆⁺-Ar, avant que ³²SF₆ puisse se condenser à nouveau.

Par cette méthode nous obtiendrons un jet formé des populations isotopomériques suivantes :

³² SF ₆	non condensé	146 uma
³³ SF ₆ Ar _n	condensé	147 + 40·n uma
³⁴ SF ₆ Ar _n	condensé	148 + 40·n uma

L'écart relatif de masse devient ainsi considérable ; par exemple :

$^{34}\text{SF}_6\text{Ar}_{10}$ pèsera 548 uma.

Pour obtenir la condensation sélective nous devons impérativement diluer SF_6 dans un gaz porteur (Ar ou autre). Si l'on ne prend pas cette précaution , les collisions $\text{SF}_6 - \text{SF}_6$ permettent des transferts quasi résonnants de l'excitation vibrationnelle sélective. Ces transferts détruisent intégralement la sélectivité du procédé.

La réaction :



montre que l'excitation passe facilement d'un isotopomère à un autre.

La condensation des autres isotopomères est également bloquée et la sélectivité du procédé perdue.

En diluant SF_6 dans un gaz monoatomique léger, on bénéficie de l'indice adiabatique élevé ($\gamma = c_p / c_v = 1,67$) du gaz rare. La relaxation thermique de SF_6 en est améliorée . En outre , l'entraînement de SF_6 par un gaz léger et rapide améliore considérablement la collimation de SF_6 , la densité le long de l'axe devient très élevée.

Finalement la dilution de SF_6 réduit les distributions de taille $(\text{SF}_6)_n$ et simplifie la spectroscopie IR du mélange gazeux. Cette caractéristique sera indispensable pour enrichir le mélange par la méthode B.

A.2 Chauffage translationnel isotopiquement sélectif du jet (fig. I.4)

En recherchant un enrichissement isotopique par condensation sélective du jet, nous avons remarqué qu'en apportant une excitation vibrationnelle à SF_6 , nous induisons un nouveau mécanisme de séparation. Ce mécanisme étant indépendant de l'écart relatif de masse apporté par la condensation sélective.

Nous nommons cet effet :

Chauffage translationnel sélectif

Le phénomène suivant apparaît :

Une molécule de SF_6 irradiée dans la zone de collision du jet va dégrader une partie de son énergie interne excessive sous forme de translations d'orientations aléatoires au cours des collisions. Le jet supersonique possède une très grande vitesse axiale moyenne (env. 450 m/s), mais de petites vitesses radiales perpendiculaires à l'axe (plus de 15 fois inférieures). En additionnant à la vitesse hydrodynamique du jet une distribution de vitesses de symétrie sphérique, provenant des conversions d'énergie interne en énergie cinétique, on crée (cf. fig I.4.) une importante augmentation relative de la composante d'échappement à l'axe alors que la composante de vitesse colinaire à l'axe demeure peu affectée. Le jet est fortement déformé, il subit une dilatation, donc une baisse de densité. Cette baisse de densité peut-être limitée à l'isotopomère irradié qui en s'échappant du centre contribue à la séparation isotopique. Pour mieux comprendre cet effet, nous avons pratiqué une série de mesures de distribution de temps de vol dans le jet, les résultats font l'objet du chapitre 4.

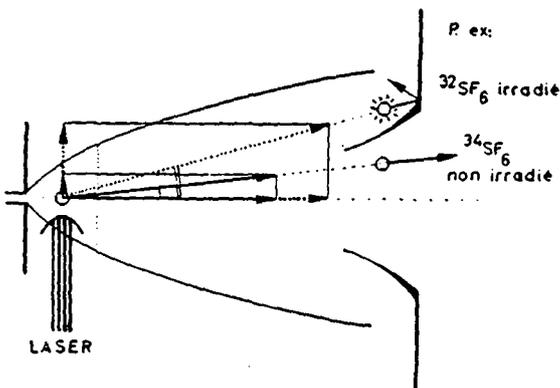


Fig.I.4. Séparation isotopique activée par le chauffage translationnel sélectif.

CAS B. Irradiation du jet supersonique en aval de la buse, dans la région moléculaire du jet.

En irradiant le jet en région collisionnelle nous n'affectons plus la dynamique collisionnelle du jet, les collisions ayant complètement cessé. Par contre nous obtenons une modification du rapport isotopique en photodissociant et en éliminant sélectivement une catégorie isotopomérique de molécules de Van der Waals du jet. (23,24) Fig. I.5.

L'absorption d'un photon de 1000 cm^{-1} par le mode ν_3 de la molécule de SF_6 est très rapidement suivie par un transfert partiel de l'énergie vibrationnelle dans la liaison de Van der Waals, via couplage entre les deux modes de vibrations. (10,25,26)

Le puit de Van der Waals est très rapidement comblé, la liaison est détruite (1). Les photofragments produits s'éloigneront alors rapidement de l'axe du jet, en emportant une partie de l'énergie vibrationnelle sous forme cinétique, qui correspond à quelques pourcents de l'énergie du photon, selon Gentry (27).

Ce processus est bien connu, il est appelé "prédissociation vibrationnelle" de molécules de Van der Waals" et a déjà fait l'objet de très nombreuses communications récentes (6,10).

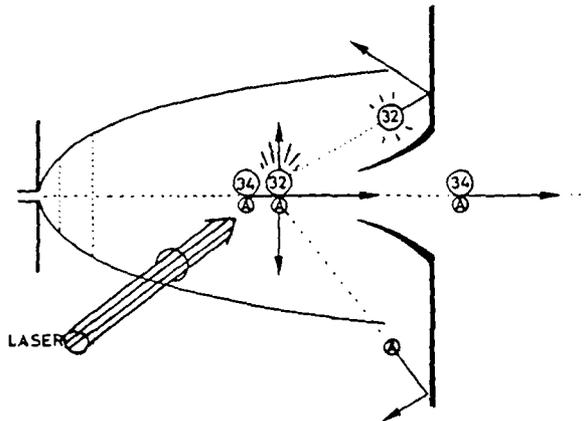
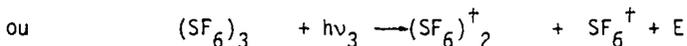
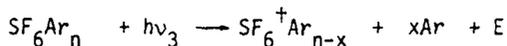


Figure I.5. Séparation isotopique par prédissociation vibrationnelle sélective du cluster $^{32}\text{SF}_6\text{Ar}$.

Nous pouvons le résumer par la réaction :

p.ex :



Un tel processus peut-être fortement sélectif si les bandes d'absorption des divers clusters isotopomériques présentent une séparation spectrale suffisante.

Le processus sera d'autant plus efficace que le jet sera riche en clusters. Par contre une importante distribution de tailles du type $(\text{SF}_6)_n$, dont les spectres diffèrent pour chaque "n" (28) risquent d'encombrer la spectroscopie globale du jet et donner lieu à des effets isotopiques contradictoires dont le bilan sera une sélectivité nulle. A cette fin, nous avons étudié les spectres IR de nombreuses espèces de petits clusters $(\text{SF}_6)_m\text{Ar}_n$, ($m = 1 \dots 3$ et $n = 0 \dots 9$), au chapitre 5.

Pour obtenir un spectre IR de cluster, nous calons la détection de masse sur un ion donné. P. ex: SF_5Ar_4^+ , puis nous enregistrons l'atténuation du signal correspondant en fonction de la longueur d'onde de la transition laser utilisée. Cette atténuation est proportionnelle à la fraction des clusters photodissociés, cette fraction étant elle-même reliée à l'absorbance des clusters.

Des problèmes provoqués par une certaine fragmentation des clusters en ions de masse inférieure gênent parfois ce type de mesures. Nous aborderons ce sujet en détails au chapitre 5.

En résumé, les méthodes exposées ci-dessus proposent les avantages suivants:

- absorption au mieux monophotonique, ou de quelques photons.
- excellente sélectivité isotopique : nous avons atteint des taux d'enrichissement supérieurs à 80% selon la méthode A et de 15% par la méthode B
- les photons sont peu énergétiques
- une faible puissance d'irradiation est requise (quelques dizaines de W)
- excellente conversion "énergie-photon" grâce à l'efficacité du laser à CO_2 .

1.2 Une description du jet supersonique

Le jet supersonique "à extraction" a été décrit par Kantrowitz et Grey en 1951(5). Il a subi par la suite des améliorations considérables à mesure que les débits des pompes furent augmentés. (11,13,14,20). Dans un jet supersonique, nous détendons fortement un gaz, qui traverse une buse de faible diamètre (10 - 300 μm typique à l'échelle du laboratoire). La pression p_0 à l'entrée de la buse peut monter à plusieurs bars, la pression à la sortie est maintenue à ($10^{-4} < p_1 < 1 \text{ m bar}$ typiquement), par un pompage conséquent. Le jet termine son expansion adiabatique à quelques millimètres de la buse; ensuite un "écorceur" prélève le gaz situé dans la partie voisine de l'axe. Au travers de l'écorceur, le jet pénètre dans une deuxième chambre pompée différentiellement de la première. Souvent le jet dispose d'une deuxième sélection, la partie très axiale franchit un "collimateur" (fig. I.6) pour pénétrer dans une troisième chambre, dite "chambre de mesure". C'est dans cette chambre que l'on dispose l'appareillage d'analyse; P. ex : un spectromètre de masse (28); une jauge de flux (30); un microcalorimètre (31);

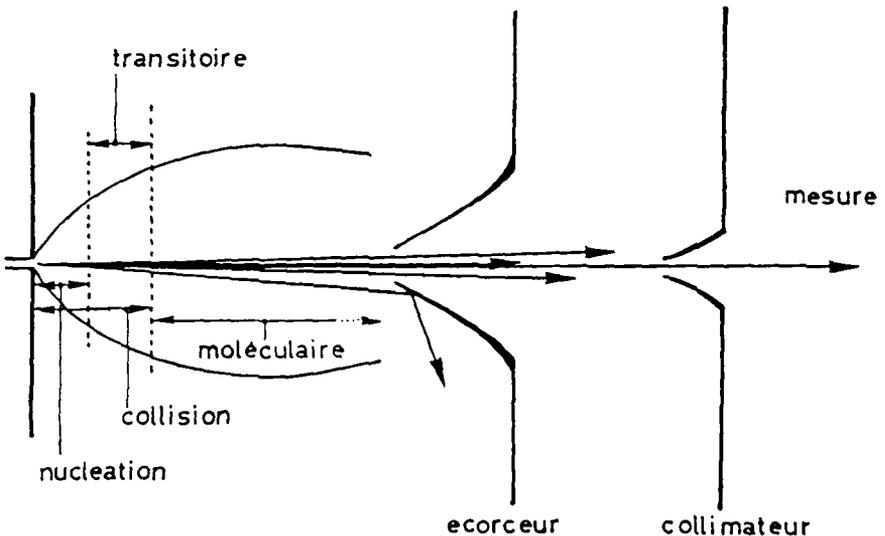


Fig.I.6. Description des diverses régions géométriques du jet et disposition des dispositifs d'extraction

ou un système de mesure par diffraction d'électrons (32). Pour cela, la pression est fréquemment maintenue à moins de 10^{-7} mbars.

Le jet supersonique se distingue de l'ancien jet "effusif" classique par un nombre de Knudsen à la buse, Kn_b , considérablement inférieur à 1. Par cette caractéristique, le gaz subit un intense régime collisionnel au cours du passage à travers la buse, puis lors de la détente isentropique.

Il s'ensuit le refroidissement largement discuté des molécules.

$$Kn_b = \frac{\text{libre parcours moyen des particules avant détente}}{\text{Diamètre de la buse}}$$

Les trois régions du jet supersonique

Sitôt quitté la buse, le gaz traverse trois régions successives dont les frontières ne sont pas définies de manière très nette. Ce sont :

- 1) la région de collisions avec nucléation
- 2) la région de collisions sans nucléation, appelée région de "transition"
- 3) la région où l'écoulement est non collisionnel (moléculaire).

1) la région de nucléation

Elle ne s'étend généralement qu'à quelques diamètres de la buse (ou unités réduites x/D) en aval de la buse. C'est dans cette région de haute densité qu'apparaît un régime de collisions à trois corps (34). L'abondance des collisions permet la condensation du gaz en microgouttelettes de quelques unités moléculaires (7,33) à plusieurs milliards de molécules (5,37) selon les conditions. Rappelons que dans une collision à trois corps, condition nécessaire à la croissance des petits clusters, un troisième corps doit venir emporter la chaleur latente de condensation des deux réactants,

pendant la durée de la rencontre. Ceci implique un rythme de collisions très rapide qui cesse dès que les particules du jet se sont éloignées de quelques x/D de la sortie.

2) La région de transition

Cette région suit la première sans frontière précise. Elle peut s'étendre facilement à plusieurs dizaines d'unités réduites de la buse. Dans cette région les collisions à trois corps ont cessé, mais il est imaginable que deux gros clusters puissent "coalescer" sans participation d'un troisième corps. Dans nos conditions, cette contribution est certainement négligeable. Lorsque de gros clusters sont créés dans la région de nucléation, la coalescence peut fortement étendre la distribution de taille des clusters. Dans la région transitoire, si la nucléation a cessé, la relaxation des molécules du jet se poursuit toujours au fil des collisions. La dérivée du nombre de Mach $dM/d(x/D)$ n'est pas nulle (5).

3) La région non collisionnelle ou moléculaire

Cette région représente l'une des plus belles caractéristiques du jet moléculaire. En quittant la zone des collisions, la pression à l'intérieur du jet a considérablement chuté, la détente adiabatique a refroidi les particules à des températures de quelques ou quelques dizaines de K. Les molécules sont isolées les unes des autres et n'interagissent plus avec aucun support. La densité demeure malgré tout élevée (de l'ordre de 10^{-7} moles/cm³ dans nos conditions habituelles). A ce sujet, G.Stein parle de "Splendid isolation of high vacuum" (35).

Processus de refroidissement par la détente

Avant l'expansion, le gaz est en équilibre thermique dans le four. En traversant la buse puis par la très brusque chute de pression qu'ils rencontrent, les trois degrés de liberté translationnels du gaz sont forcés selon la direction privilégiée de l'axe de la détente.

Comme conséquence, l'agitation thermique locale, (donc la vitesse du son à l'intérieur du gaz en déplacement) diminue, alors que la vitesse de translation moyenne du gaz, nulle dans le four, devient très élevée après. Lorsque la vitesse du son à l'intérieur du jet devient inférieure à la vitesse hydrodynamique v_h , l'écoulement du jet devient supersonique. (Fig I.7)

En cours de détente les températures translationnelles du gaz chutent ce qui les place en déséquilibre avec les températures des degrés de liberté internes des molécules. Ces dernières vont alors rattraper les températures translationnelles, causant une violente conversion de l'énergie des rotations et vibrations en énergie cinétique.

Les vitesses de refroidissement, dites de "trempe", peuvent atteindre 10^7 à 10^9 °C/s dans un jet libre.

Une telle vitesse interdit l'établissement d'un réel équilibre thermodynamique pendant l'expansion. En fin de détente il apparaît une hiérarchie des températures, dictée par l'aptitude des degrés de liberté concernés à se relaxer (5). (Fig.I.9)

$$T_{\text{trans radial}} < T_{\text{trans axial}} < T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}} < T_0$$

Dans un gaz noble, sans degrés de liberté interne, il n'est pas rare que la détente divise la température de départ par un facteur > 100 .

Les ondes de choc :

La fig. I.3, extraite de (20) montre le système des ondes de choc apparaissant dans un jet libre. La "bouteille de choc" est fermée à son extrémité aval par le "disque de Mach". Ces ondes se forment à l'endroit où le gaz émanant de la buse vient s'écraser contre le gaz résiduel baignant la chambre. Ces ondes ont une apparence de "pseudo membrane" et peuvent dans certains cas offrir une protection partielle de l'intérieur contre une contamination extérieure.

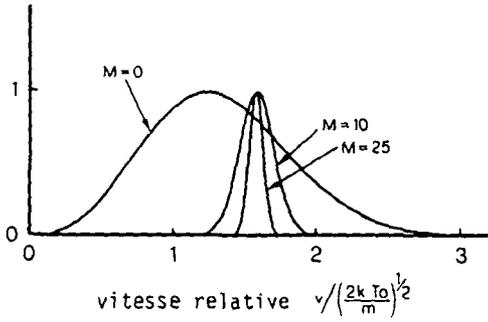


Fig. (I.7) Distribution théorique des vitesses pour une source supersonique pour différentes valeurs du nombre de Mach.

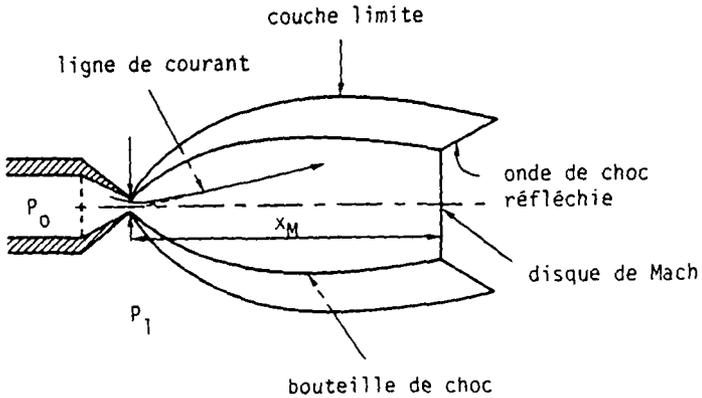


Fig. (I.8) Système d'ondes de choc associé à une détente libre.

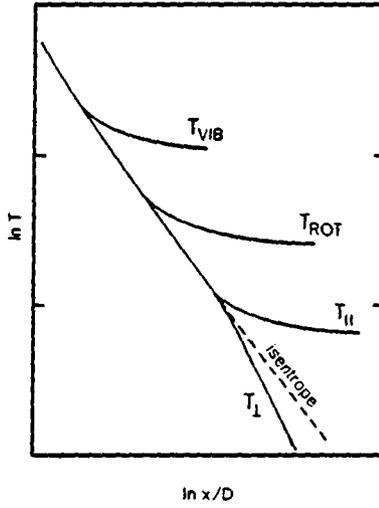


Fig. (I.9) Evolution des températures vibratoires, rotatoires et translationnelles en fonction du paramètre x/D . (5).

Bibliographie, introduction.

1. R. Duperrex, thèse EPFL no 433, 1982
2. Rarefied Gas Dynamics (RGD), no 11, 1979, vol 1, R. Campargue éd., p. 571 à 683, pour un aperçu général de la séparation isotopique aérodynamique.
3. E.W. Becker : Beitrag zur Klärung der Zukunftansichten der Laserisotopentrennung beim Uran. MPI Garching. MPQ.44.4.1981.
4. R.Rechsteiner : Thèse EPFL no 429, 1982
5. J.B. Anderson, dans Molecular Beams and Low Density Gasdynamics : P.Wegener; ed. Marcel Dekker, New-York, 1974.
6. J.Reuss et al: 3rd gen. conf. of the Condensed Matter Division of the EPS, HPA 56,1983, p. 530.
7. J. Geraedts , thèse de doctorat, université de Nimègue, Pays-Bas, 1983.
8. Y.T. Lee et R. Shen : Physics Today, nov. 1980.
9. Faraday Disc. of the Chem. Soc. no 73, 1982. Van der Waals molecules.
10. K.C. Janda : Predissociation of Polyatomic van der Waals Molecules. Adv. in Chem. Phys. En cours d'impression.
11. E.W. Becker et K.Bier : Z. Naturforsch. 9A, 1954, p.975.
12. réf. 2, p.639 et 683.
13. P.C. Watermann et S.A. Stern: J.Chem. Phys. 31,2,1959, p.405.
14. V.H. Reis et J.B. Fenn: J.Chem.Phys. 39, 12, 1963, p.3240.
15. réf. 2, p.667.
16. R.J. Cattolica et R.J. Gallagher : AIAAJ, 17,4, 1979, p.344.
17. réf. 2, p.587.
18. réf. 2, p.629.
19. réf. 2, p.601.
20. R. Campargue : Thèse de doctorat, Saclay, France, p.69.
21. R. Campargue : J.Chem.Phys. 52, 1970, p.1795.
22. réf. 2, p.573.
23. Y.T. Lee, brevet USA .
24. J.Reuss et al : Chem Phys. Let. 78,2,1981, p.49.
25. J.A. Beswick et J. Jortner: Adv. Chem.Phys, 47,1981,p.363.
26. J.A. Beswick et J. Jortner: J.Chem. Phys. 74, 12 , 1981, p.6725.
27. R. Gentry et al: Int. Symp. on Molecular Beams, 1979, p.273.

28. J. Reuss et al: ref 9, p. 375.
29. A. Kantrowitz et J. Grey: Rev. Scien. Instr. 22, 1951, p.333.
30. P. Mélinon : Thèse de doctorat, université Claude Bernard, Lyon, France, 1981.
31. T.E. Gough, R.E. Miller et G. Scoles: Appl. Phys. Lett. 30,7, 1977, p.338.
32. G.D. Stein et al: réf. 2, p.1151.
33. p.ex. W. Klemperer et al: J. Chem. Phys. 77,4,1982, p.1632.
34. P. Magnan: Thèse de doctorat, université C. Bernard, Lyon, 1983.
35. G.D. Stein : communication privée, EPFL,IPE, été 1983.
36. R. Campargue: 12 th RGD, 1980, AIAAJ éd.
37. G.D. Stein: Atoms and Molecules in small Aggregates, The Physics Teacher, nov. 1979, p.503.

CHAPITRE I

UNE DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

CHAPITRE 1

=====

1.1 Description de l'appareillage

1.1.1. Entrée du gaz et régulation des conditions génératrices

1.2 Le four

1.3 Les 3 volumes d'expansion

1.3.1 Chambre de détente

1.3.2 Chambre de collimation

1.3.3 Chambre de mesure

1.3.3' Partie du temps de vol (TDV)

1.4 L'irradiation du jet par le laser à CO_2

1.5 L'électronique associée: contrôle de détection, acquisition et traitement des résultats.

1.5.1 Analyse de rapports isotopiques

1.5.2 Analyse de spectres IR par prédissociation vibrationnelle

1.5.3 Analyse des distributions de temps de vol des particules du jet.

1.6 Récupération et stockage d'un volume gazeux enrichi

1.1 Description de l'appareillage

L'assemblage de l'appareillage est montré par la fig. 1.1. Les caractéristiques techniques des divers éléments constituant l'ensemble sont décrites, après renvoi par un chiffre, à la fin du chapitre.

1.1.1 Entrée du gaz et régulation des conditions génératrices du four.

Les gaz sont prémélangés dans un cylindre en acier de 10 l, habituellement sous une pression de 50 bars, à partir de gaz du commerce. Nous mesurons la pression par deux manomètres (1) de 0-4 atm et 0-65 atm, c1 0,6%, nous brassons ensuite le mélange jusqu'à homogénéité en chauffant la base du cylindre durant quelques heures. Les dilutions de SF₆ dans un gaz rare sont toujours exprimées en pressions partielles.

Le mélange de gaz est délivré au four, via une rampe de mélange, à travers une tubulure haute pression et un système de vannes haute pression "Nova Swiss". La pression génératrice est contrôlée par une vanne à microfuite (2) installée en amont des manomètres. (la fuite à travers la buse est trop faible pour affecter la lecture de pression par une perte de charge.)

Le four est thermostatisé par le bilan calorifique qui s'établit entre une circulation concentrique au four de N₂liq et un thermocoax pouvant délivrer une puissance de 100 W. Un système de régulation thermique (3) compare en permanence la température du four à une température de consigne imposée et délivre au thermocoax des impulsions de courant dont la durée est proportionnelle à l'écart entre les deux températures. Les températures de travail ainsi permises s'étendent de -120°C à +100°C. La valeur inférieure est limitée par la mauvaise conductibilité de l'inox du four, la valeur supérieure par la présence d'un joint en Indium.

Deux thermocouples prélèvent la température (4). L'un est placé loin de la buse et sert de point de référence à la régulation, l'autre placé à 2 mm de la buse permet la lecture immédiate de la température du gaz par un convertisseur électronique tension-température (5). Ce système assure une fluctuation thermique inférieure à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ à long terme.

1.2 Le four (ou générateur)

Le four est le réservoir contenant le gaz sous haute pression en amont de la buse. Il est suspendu à un soufflet extensible à bords soudés, ce qui permet son réglage géométrique de l'extérieur. Trois grosses vis à pas fin le retiennent contre l'écrasement. Elles permettent d'ajuster l'axe du "jet" et la translation selon l'axe z (axe de la détente), sur près de 25 mm. Deux vis micrométriques permettent des translations latérales (perpendiculaires à l'axe) selon x et y de $\pm 2,5$ mm. La buse est cylindrique (sonique) d'un diamètre de 100 μm . Elle est percée dans une feuille d'inox de 250 μm .

1.3. Les trois volumes d'expansion

Le gaz émanant de la buse va traverser trois chambres, chacune pompée différentiellement, dont les pressions diminuent successivement. Ces chambres sont communément nommées :

1.3.1) chambre de détente ou d'expansion

1.3.2) chambre de collimation

1.3.3) chambre de mesure

1.3.1) Chambre de détente

Dans cette chambre à lieu la détente du gaz, qui aboutit au jet supersonique. Une petite fraction du débit (quelques %) est prélevée au voisinage de l'axe par un écorceur (6) positionné à environ 10 mm en aval de la buse, sur l'axe.

Son diamètre d'entrée vaut 1 mm. Le gaz est ainsi acheminé dans la 2ème chambre, alors que la partie majoritaire non écorcée est évacuée par un dépresseur Roots (7) de $2150 \text{ m}^3/\text{h}$. Sous une pression génératrice d'environ 2 bars, nous pouvons maintenir une pression d'équilibre de 10^{-2} torrs dans la première chambre. La pompe Roots est elle même extraite par une pompe mécanique (8) de $250 \text{ m}^3/\text{h}$.

Ce dispositif réalise des rapports d'expansion de 1,5 à $2 \cdot 10^5$. La buse de $100 \mu\text{m}$ débite $2 \text{ cm}^3/\text{sec}$ et par atm de pression d'Ar (aux conditions TPN). Nous n'avons pas placé la pompe Roots sous l'enceinte, mais nous l'avons décalée, ceci évite des vibrations au prix d'une perte de capacité de pompage de 30%.

Autour de la chambre de détente sont ménagées 4 grandes ouvertures (normes ISO DN 160), parallèles à l'axe. Celle supérieure permet l'évacuation dans la pompe Roots, celle inférieure supporte divers dispositifs : Jauge Pirani (10), Vanne à microfuite (9) etc.

Les deux ouvertures situées dans un plan vertical supportent 2 fenêtres en KCl (Specac IR Grade) (12). Elles permettent au rayon laser d'irradier le jet, de ressortir et d'être analysé.

L'écorceur a une forme exponentielle et ses bords d'attaque sont très fins ($< 5 \mu\text{m}$), ceci minimise les ondes de chocs de bords qui peuvent détruire la qualité du jet.

A la différence d'un vrai jet écorcé, décrit par Campargue (A), notre jet est prélevé dans l'écoulement moléculaire ($90 - 100 (x/D)$ de la buse). L'écorceur devient alors semi-collimateur. Sa position résulte du meilleur compromis entre une bonne plage d'irradiation et la meilleure intensité de jet détecté.

1.3.2) Chambre de collimation (II)

Cette chambre est délimitée en amont par l'écorceur et en aval par le collimateur. Elle sert à ne laisser pénétrer dans la chambre de mesure (III) que la portion très centrale du jet et rejette le reste dans une pompe. La pression dans la troisième chambre peut ainsi être maintenue à un très bas niveau. Une sélection en une étape serait difficile, elle nécessiterait l'emploi d'un écorceur de trop petit diamètre, générateur de fortes ondes de choc à l'entrée. Dans cette enceinte prend place un dispositif de hachage mécanique du jet, les formes des disques tournants pouvant être adaptés selon les besoins expérimentaux. Une mesure de la position du disque par un dispositif électro-optique (15,16) permet de délivrer des signaux de référence de phase à un amplificateur lock'in, où de départ (t_0) des particules pour les mesures de temps de vol (15,16). Nous avons également installé un drapeau qui peut occulter le jet.

Cette chambre est évacuée par une pompe à diffusion d'huile (17), bafflée par une circulation réfrigérante à -10^0 C dont le débit se monte à 2000 l/s. Une pompe mécanique de $100 \text{ m}^3/\text{h}$ (18) assure le prévide de la pompe à haut vide. La distance écorceur-collimateur vaut 15 cm.

1.3.3) La chambre de mesure (III)

Cette chambre contient l'appareillage de détection. L'entrée est limitée par un collimateur usuel de 4 mm de diamètre, (que nous avons parfois étendu jusqu'à 30 mm). Dans la chambre plonge un spectromètre de masse quadrupolaire (QMS) de 500 uma de champ massique (19), opérant avec une résolution ultime de l'ordre de 1000. Le QMS est suspendu sur un soufflet, retenu par 3 vis faisant usage de vernier, disposées à 120^0 l'une de l'autre et qui permettent à travers une mobilité verticale de ± 10 mm et latérale de ± 20 mm de trouver sa position adéquate dans le jet. L'entrée du QMS est située à 250 mm de la buse. Deux pompes turbomoléculaires, (TM) (500 l/s) et 110 l/s (20), chacune isolable de l'enceinte par une vanne à tiroir (21), ainsi qu'un piège à $\text{N}_{2\text{liq}}$ maintiennent un vide meilleur que 10^{-7} torr sans jet. Deux jauges à ionisation (22) permettent la mesure de la pression à 2 endroits différents.

Les trois enceintes sont réalisées en acier inox, selon les normes ISO DN 100, 160 ou 250 sauf la bride du QMS contruite aux normes KF. Les joints sont en élastomère "Viton" dans le premier cas, en Cuivre dans le deuxième, un joint en Indium assure l'étanchéité de la base du support du QMS.

1.3.3' Partie temps de vol (TDV) .

En analyse du temps de vol des particules neutres, la vanne à tiroir séparant la première de la deuxième partie de la chambre de mesure est ouverte. Le jet traverse un tube d'extension et arrive sur le détecteur de masse transféré à 1,95 m du hâcheur. Le QMS est isolé de la première partie par un diaphragme de 5 mm et pompé par une pompe TM de 200 l/s (23).

A l'extrémité du montage sont placées une jauge à ionisation, une vanne et une fenêtre permettant le contrôle de l'alignement de la construction mécanique à l'aide d'un laser HeNe. Parfois, la pompe TM de 200 l/s est installée derrière la vanne séparant les deux parties de la chambre.

Le tableau ci-dessous donne une valeur indicative des pressions régnant dans les diverses enceintes, en fonction de la pression génératrice. Ces pressions sont susceptibles de variations qui dépendent de paramètres géométriques du jet ainsi que des gaz utilisés. Les pressions sont données en torr .

Four	I	II	III	TDV
0	$10^{-3,5}$	10^{-6}	$7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$ torr
760	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	--- torr
1560	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-5}$	$7-12 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$ torr

1.4 L'irradiation du jet par le laser à CO₂

Notre laser à CO₂ (24) délivre une puissance usuelle de 35-40 W sur les transitions les plus efficaces (monomode TEM₀₀). Il est alimenté par un mélange commercial de gaz ; CO₂: N₂: He/6: 18:76. Le rayon est réfléchi sur deux miroirs mobiles en Cu doré, assurant trois translations x,y,z et deux rotations (verticale et horizontale) (25), avant d'être focalisé sur le jet. Grâce à ce degré de liberté nous disposons d'un excellent contrôle du positionnement du rayon sur le jet. (mieux que 10 µm). La lentille focalisatrice en NaCl est solidaire des translations du deuxième miroir. Une distance focale de f = 20 cm produit un point focal d'environ 0,35 mm de diamètre (LMH). Le rayon laser est intercepté par des miroirs à la sortie pour être amené dans l'analyseur de spectre (14) et le puissancemètre (13).

Un shutter pneumatique (32) permet d'interrompre le rayon sans couper l'alimentation HT du laser, ceci lui assure une meilleure stabilité thermique.

1.5 L'électronique associée: contrôle de détection, acquisition et traitement des résultats.

Un schéma bloc (fig 1.2) montre le couplage des divers appareils mis en oeuvre.

Le QMS (livré avec l'électronique de contrôle) permet la détection des ions soit par cage de Faraday pour une mesure absolue du courant ionique, soit par un multiplicateur d'électrons secondaires (MES) à 21 étages de CuBe (27). Avec la cage de Faraday, le courant ionique absolu est amplifié par un électromètre électronique Keithley (28), filtré éventuellement dans un filtre actif (29) et amené au système d'acquisition et traitement des données "TRACOR/FLEXTRAN" (30).

Un tel couplage à l'avantage d'ignorer les saturations propres aux systèmes de multiplication d'électrons secondaires et permet de meilleures déterminations de rapports isotopiques; il a par contre l'inconvénient de ne produire que des signaux très lents, les constantes de temps se mesurant en secondes et rendant l'acquisition laborieuse.

Lorsque le signal est détecté par le MES, il est acheminé vers un pré-ampli puis dans un électromètre "Extranuclear" de gain moyen. Le MES possède une réponse dont la linéarité est remarquable en fonction de l'intensité détectée. Il permet de déterminer des rapports isotopiques entre isotopes d'abondances très différentes sur des plages d'intensité considérable sans discrimination visible. Une constante de temps de filtrage de quelques dizaines de millisecondes permet d'éliminer tout le bruit indésirable, avec un gain de temps significatif sur les mesures avec cage. Parfois, le signal sortant du MS est traité (après hâchage du jet) dans un amplificateur à détection de phase (lock'in), pour la recherche de très petits signaux noyés dans un bruit de fond important.

L'analyseur multicanal qui accumule les balayages est doté d'un convertisseur analogique-digital à 12 bits. Il possède 4096 canaux d'une gamme verticale de 4096 points. La dynamique verticale est de $2^{20} - 1$ points par canal. Le système de traitement de l'information "FLEXTRAN", acquis ultérieurement, permet la gestion automatique d'expériences avec une capacité de traitement importante.

Le balayage en masse du QMS est piloté à partir d'une rampe digitale 0-10V générée par l'analyseur. Le point de départ (masse la plus basse) du balayage ainsi que la pente de la rampe sont déterminés sur le système de contrôle du QMS. Un dispositif de multiplexage permet d'accumuler parallèlement plusieurs signaux issus d'origines différentes. Le système permet une intégration très précise des pics (somme) après correction des lignes de base.

1.5.1 Analyse de rapports isotopiques

Nous accumulons quelques balayages de spectres de masse résolus en espèces qui nous intéressent. L'intégration des pics permet de déterminer le rapport isotopique. Il est indispensable qu'aucun spectre de fond n'aitère la mesure.

1.5.2 Analyse de spectres IR par prédissociation vibrationnelle.

Le QMS est calé sur la masse souhaitée et le balayage du laser en fréquence produit une atténuation du signal liée à l'absorbance du cluster détruit. Nous ne corrigeons généralement pas l'amplitude de l'atténuation à la puissance du laser, le spectre est enregistré comme déficit de signal de masse en $f(\lambda)$. Le balayage en fréquence du laser est synchronisé avec le balayage en temps des mémoires de l'analyseur. La mesure peut-être directe ou par détection de phase.

1.5.3 Analyse des distributions de temps de vol des particules du jet(TDV).

Le dispositif opto-électronique repère l'ouverture de la fente mince et délivre une impulsion très courte qui commande le départ du balayage rapide des canaux de l'analyseur au moment où le gaz traverse la fente. Nous enregistrons l'intensité du signal en fonction de son temps d'arrivée. Quelques $5 \cdot 10^2$ à 10^4 balayages fournissent de belles distributions de TDV. Un prédécalage introduit dans l'appareil permet de tenir immédiatement compte des temps de transit des ions dans le QMS.

Les spectres sont mémorisés sur disquette et peuvent être reproduits sur une table traçante x,y, ou x,t, double trace (33).

1.6 Récupération et stockage d'un volume gazeux enrichi.

La récupération d'un volume gazeux devant être soumis à une analyse externe a lieu dans un montage modifié. La pompe TM de 200 l/s est alors installée après la vanne séparant les deux parties de la chambre de mesure, les deux autres pompes venant isolées des enceintes. Le jet est ainsi directement injecté dans la pompe TM. Cette pompe vient évacuée par une très petite pompe primaire à adsorption, constituée d'un tube en U contenant $25-30 \text{ cm}^3$ de zéolithe pour pompe à adsorption " Vacusorb", Varian.

Cette pompe joue ainsi le rôle de réservoir d'accumulation et de stockage du mélange gazeux contenant le SF_6 enrichi. L'adsorption du mélange SF_6/Ar est très efficace à 77K (N_{2liq}) et permet d'accumuler durant plus de 48 heures le gaz récupéré, sous une pression inférieure à 10^{-1} torr, condition nécessaire au fonctionnement de la pompe TM. Une vanne sépare les deux pompes en cas de besoin. P.ex: lors de manipulations des cellules de stockage. Un ruban chauffant, en fibre de verre, permet de désorber le tamis moléculaire, soit aux fins de purge, soit pour récupérer le gaz accumulé.

Un système de by-pass permet de connecter une pompe primaire de purge au système, ou d'envoyer le gaz dans une cellule de stockage préalablement vidée. Une jauge Pirani détermine la pression. Le volume mort est réduit au minimum pour éviter de trop grandes pertes et nous pouvons "laver" la zéolithe en injectant à l'arrière du tube en U de petits volumes d'Ar. La désorption à température ambiante, sans chauffage, à l'avantage de restituer un mélange SF_6/Ar anhydre, que l'on peut directement introduire dans une cellule IR à fenêtres en KCl de 10 cm de chemin optique. Cette cellule est introduite telle quelle après correction de pression totale d'Ar, dans un spectromètre IR; ou alors le mélange est introduit dans un spectromètre de masse à secteur magnétique et électrostatique. De telles mesures assurent la preuve d'un enrichissement isotopique effectif.

1. 2 manomètres "WIKA", C1 0,6% : 0-4 bars et 0-65 bars.
2. Vanne micrométrique à microfuite, "Nova Swiss", 2000 bars.
3. Régulation de température à écart proportionnel, "Fenwall".
4. 2 thermocouples Fe/Constantan.
5. thermomètre électronique digital, pour thermovouples, "OMEGA" 2168 A.
6. 1 écorceur "Beam Dynamics", à profil exponentiel, $\varnothing = 1\text{mm}$, bords de $5\ \mu\text{m}$.
7. 1 dépresseur Roots "Pfeiffer" WKP 2000, de $2150\ \text{m}^3/\text{h}$.
8. 1 pompe mécanique "Pfeiffer" BA 251 de $250\ \text{m}^3/\text{h}$, monoétagée.
9. Vanne à microfuite Edwards.
10. Jauge Pirani "Edwards" PRCT 10S.
11. Baratron "MKS", 0- 1torr et 0- 1000 torrs.
12. 2 fenêtres KCl "Specac", IR Grade. 3" x 6 mm.
13. Powermeter "Scientech" 0-10W.
14. Analyseur de spectre "Optical Engineering".
15. Moteur d'entraînement des disques "Portescap" L 78.219.49. (5400 t/mn)
16. Système électrooptique, photodiode-phototransistor.
17. Pompe à diffusion d'huile DIF 250 "Balzers" de 2000 l/s, avec baffle à circulation frigorifique et vanne de fermeture automatique.
18. Pompe mécanique "Balzers Pfeiffer" DUO 100 de $100\text{m}^3/\text{h}$, biétagée.
19. QMS à ions positifs "Extranuclear Laboratories", ionisation par impact électronique, type "cross beam", avec électronique standard, 0-600 uma, $\Delta m/m = 1000$.
20. Pompe turbomoléculaire de 500 l/s, "Pfeiffer" TPU 510, étuvable.
Pompe turbomoléculaire de 110 l/s, "Pfeiffer" TPH 100.
2x pompes mécaniques "Peiffer" DUO 12, de $12\ \text{m}^3/\text{h}$.
21. Jauges à ionisation "Balzers", B.A. IMR 120 ($\sim 10^{-9}$ torrs).
H.P. IMR 110 ($\sim 10^{-7}$ torrs).
22. 2 vannes à tiroir "VAT" à presse étoupe, normes ISO DN 160.
23. Pompe turbomoléculaire "Pfeiffer" TPH 200 de 200 l/s, étuvable.
24. Laser IR à CO_2 , balayable entre 9 et $11\ \mu\text{m}$, "Appollo 570", $P_{\text{max}} = 50\text{W}$, fréquence contrôlée par un inchworm "Burleigh" PZT 550.
25. Platines de support miroir, "Oriel" pour rotation et "Micro-contrôle" pour translations
26. Lentilles KCl "Specac" IR grade, $f = 20\ \text{cm}$, $\varnothing = 2"$.
27. MES "gallileo", 21 étages de CuBe, gain $> 10^8$.
28. Electromètre à haute sensibilité "Keithley", mod. 616, affichage digital.

- 29 - Filtre actif Krohn - Hite 3202 : 24 dB/octave
- 30 - Système d'acquisition de données et stockage sur disquettes, programmable + analyseur multicanal 4 K, dynamique 2^{20} point, TRACOR TN I710 + FLEXTRAN
- 31 - Amplificateur à détection de phase PAR 186 A
- 32 - Shutter pneumatique Festo
- 33 - 2 tables traçantes (x,y : Watanabe) et x,t (Philips double traçe)
- A - R Campargue thèse d'état Saclay France

GAZ COMMERCIAUX

SF ₆	Kali-chemie	N 25
Ar	Carbagaz	N 45
He	Carbagaz	N 45
Kr	Carbagaz	N 35
CF ₃ Br	Matheson	N 20
SiF ₄	Matheson	N 26

Figure 1.1. Dessin schématique de l'installation de production des jets, de détection des ions et du système d'irradiation.

Figure 1.2. Schéma bloc de l'électronique de contrôle de l'installation et détection et traitement des signaux.

Figures 1.3 a,b,c) photographies de l'installation.

- a) vue générale, les 2 grandes pompes sont logées dans le caisson en bois, derrière l'installation.
- b) détails du contrôle de positionnement et de l'entrée du rayon laser dans l'enceinte.
- c) vue rapprochée.

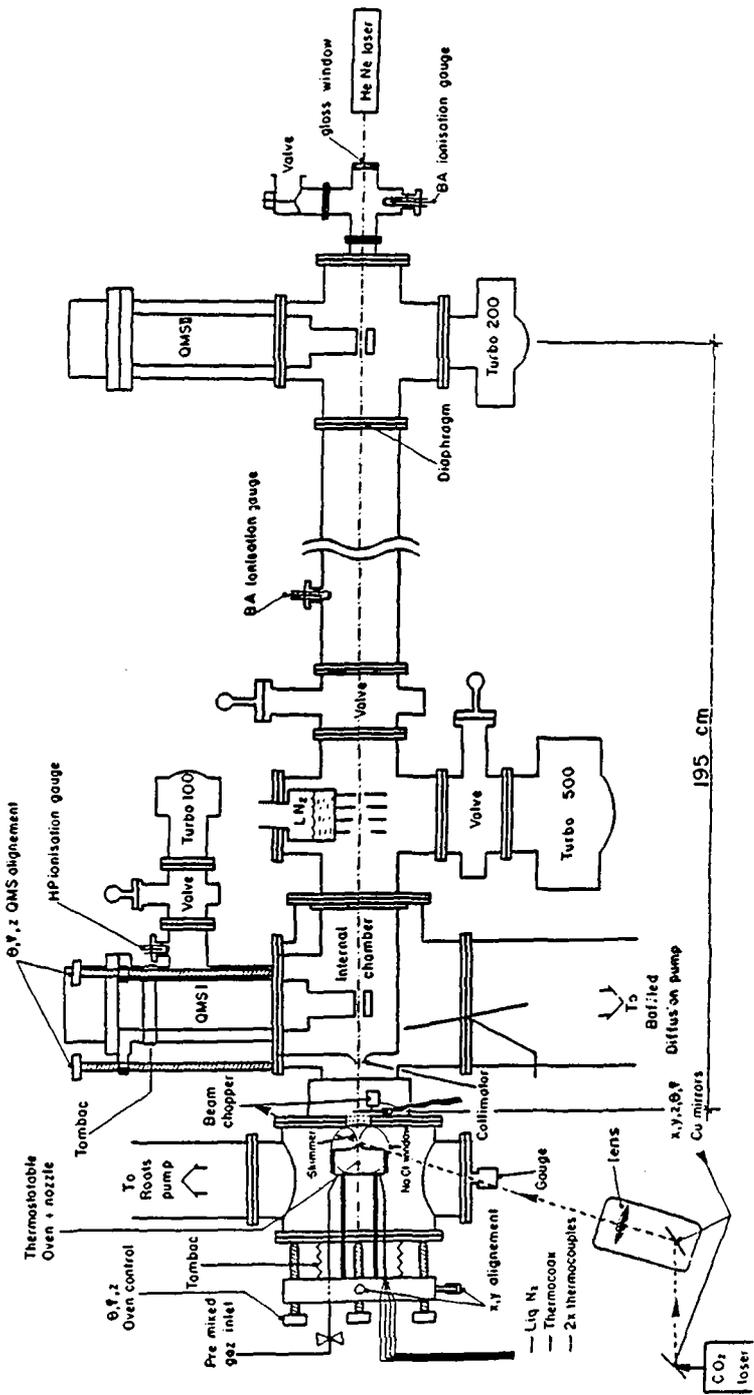


Figure 1.1

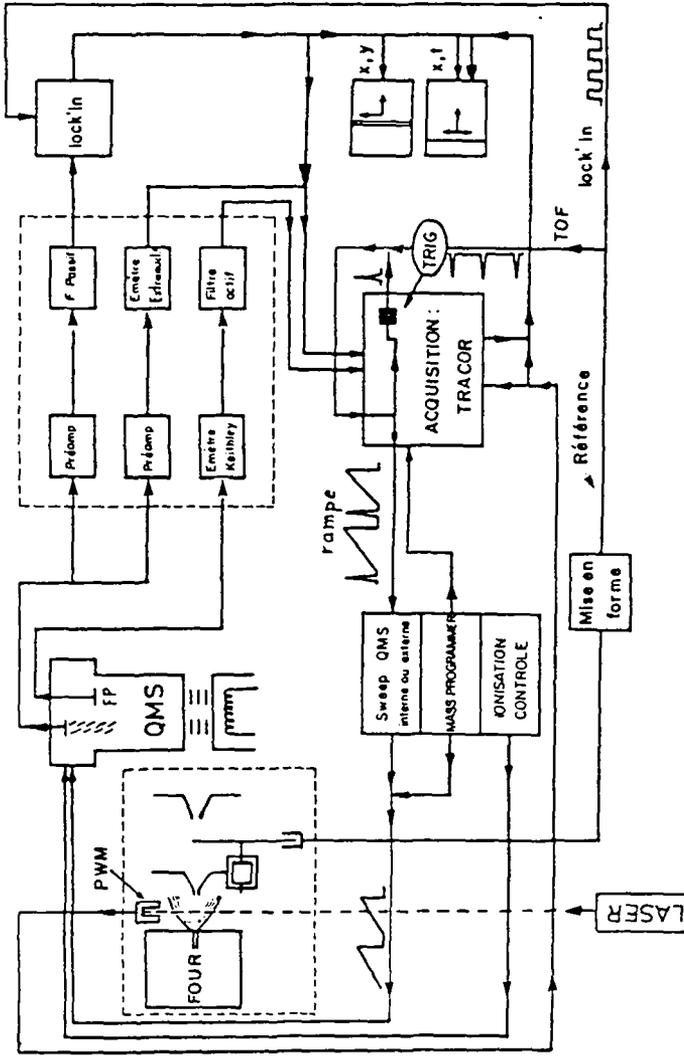


Figure 1.2

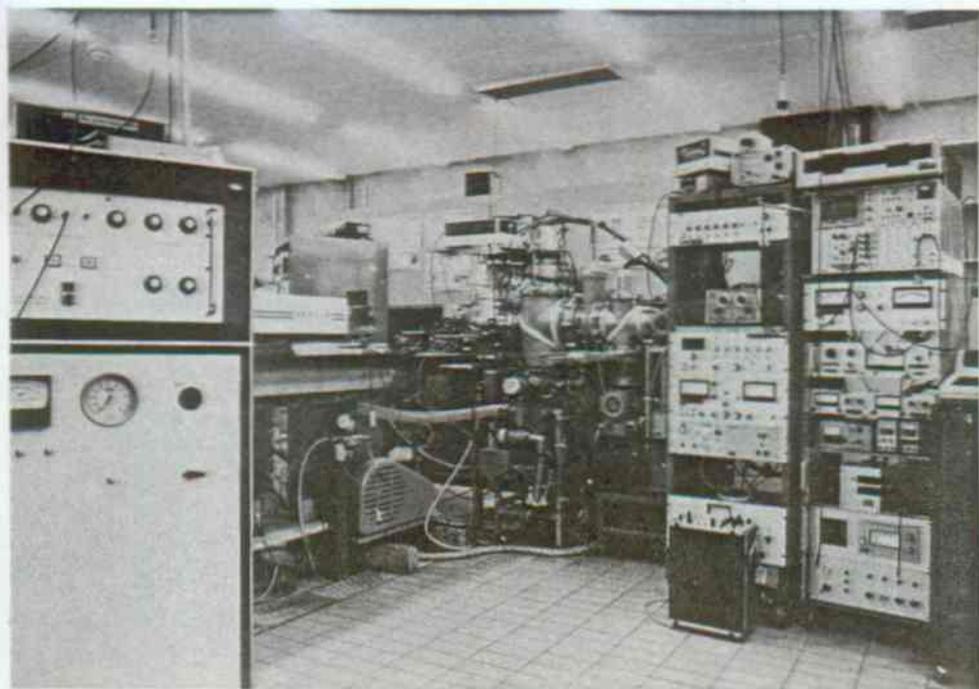
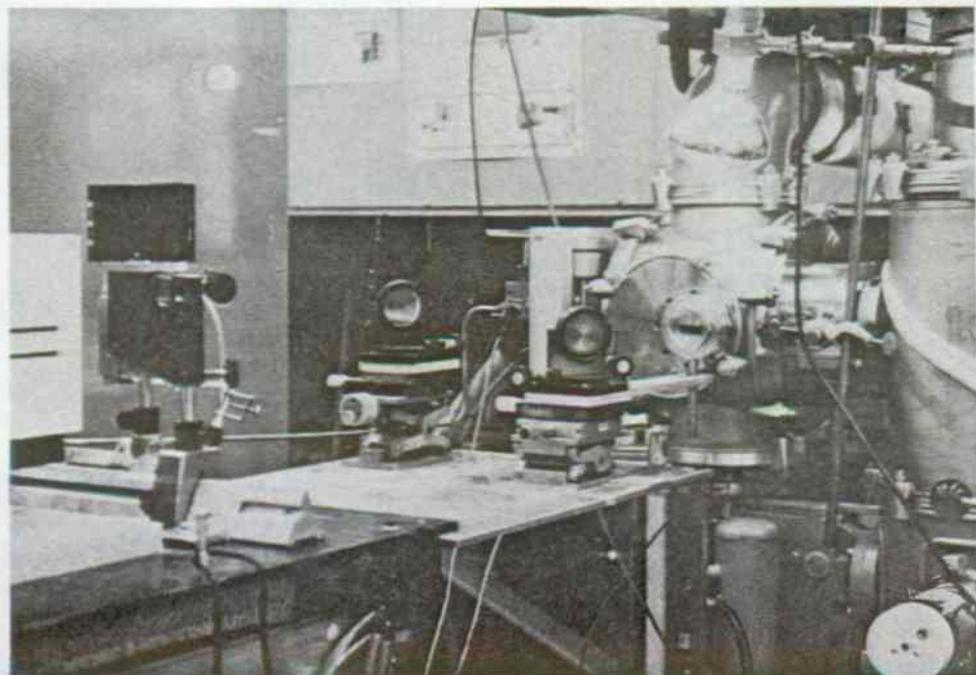


Figure 1.3.a)



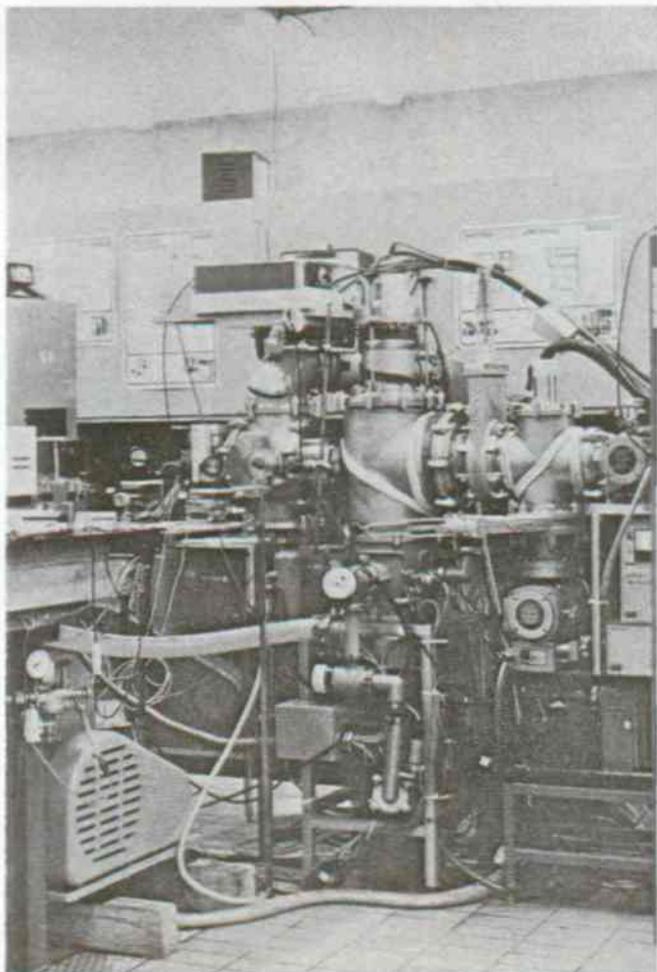
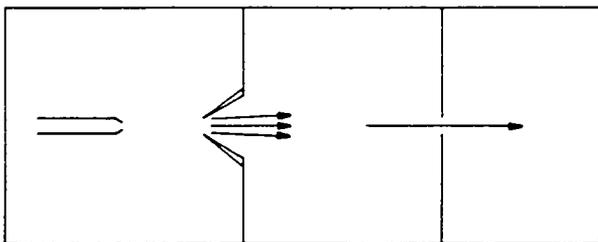
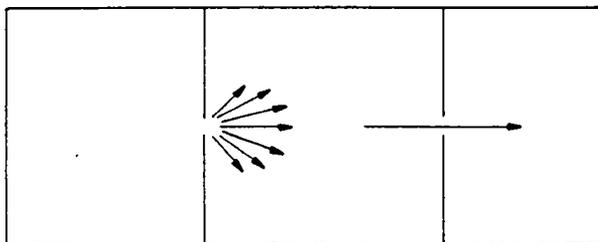


Figure 1.3.c)

CHAPITRE II

UNE DESCRIPTION DE LA DETENTE PAR DES EXPRESSIONS QUANTITATIVES



— Jet "effusif"

— Jet supersonique à "extraction"

CHAPITRE II.

Une description de la détente par des expressions quantitatives.

- 2.1.1. Les buses soniques
- 2.1.2. Les buses supersoniques
- 2.2. Les divers types de jets
- 2.3. Les équations gouvernant la détente
- 2.4. Contrôle du débit
- 2.5. Conditions limites permettant le caractère supersonique
- 2.6. Evolution des paramètres de la détente
- 2.7. Ondes de choc
- 2.8. Diamètre efficace de la buse
- 2.9. Position de l'écorceur
- 2.10. Gel de la relaxation

CHAPITRE II

=====

2.0 Description de la détente par des expressions quantitatives

Auparavant nous allons discuter les principales formes de buse et types de jets.

2.1.1 Les buses soniques:

Ce sont des buses qui ne possèdent pas de partie divergente après le col. Elles donnent lieu au "jet libre". (1,2,3) Dans une buse sonique le nombre de Mach évolue de 0 dans le four à 1 au col de la buse, puis passe en régime supersonique à partir du seuil, si le rapport de détente est suffisant. En absence de contrôle de l'expansion par un "divergent", la densité et les collisions chutent très rapidement. La nucléation demeure faible, mais les nombres de Mach terminaux M_T sont élevés et les vitesses de refroidissement atteignent $10^7 - 10^9$ °C/s.

2.1.2 Les buses supersoniques:

dités de Laval (1) ont la forme d'une tuyère classique, (convergent, col divergent), elles donnent lieu à des jets dit "forcés". Le nombre de Mach vaut en principe toujours 1 au col, mais l'écoulement passe en régime supersonique à l'intérieur de la buse, dans le divergent.

La restriction de l'expansion par des parois favorise grandement les collisions, par conséquent la nucléation (4,5). Elle assure un meilleur maintien de l'équilibre thermodynamique. Par contre le refroidissement est moindre. Les M_T sont inférieurs à ceux atteints dans les mêmes conditions par des buses soniques et les vitesses de refroidissement ne sont plus que 10^{4-5} °C/s (5) typiquement.

2.2 Les divers types de jets :

A. jets à un composant

A.1 Le jet effusif

c'est un jet de très faible débit, il s'agit d'une sélection de trajectoires thermiques par une petite ouverture, le nombre de Kn est élevé ($\gg 1$), le nombre de Mach demeure nul; aucun processus d'accélération et de relaxation par passage à travers une buse n'apparaît (abandonné à part quelques utilisations particulières).

A.2 Le jet libre

Dans un jet libre la tuyère est sonique, l'expansion a lieu dans un volume à *pression réduite*, il y a passage en régime supersonique et refroidissement.

A.3 Le jet libre écorcé

extraction de la partie axiale du jet libre pour l'amener dans une chambre à *pression encore plus réduite* (3).

A.4 Le jet à tuyère supersonique

buse divergente.

A.5 Le jet à tuyère supersonique écorcé

extraction de la partie axiale du jet à tuyère supersonique.

B. Jets à plusieurs composants :

B.1 Jetensemencé ou dopé (Seeded beam)

La nucléation est amorcée avant détente. Les 2 (ou n corps) n'ont pas la même température de départ. En général un métal est évaporé dans un four, introduit dans une chambre contenant un gaz noble, puis le mélange ainsi produit vient détendu dans une chambre à basse pression (6). Le métal est déjà fortement nucléé avant la buse, le gaz servant essentiellement à son refroidissement, un peu à poursuivre la nucléation. (7)

B.2 Jet à gaz vecteur

Les 2 ou n composants sont en équilibre thermique entre eux en conditions génératrices, la nucléation apparaît dans l'expansion après la buse; le gaz vecteur sert ici à favoriser la relaxation des molécules qu'il accélère.

Remarques :

Dans le langage courant apparaît souvent une grande confusion dans l'utilisation des termes fréquemment adoptés l'un pour l'autre, les nuances étant parfois subtiles.

On pourra consulter une abondante description de toutes ces caractéristiques dans les réf. (1,2,3).

2.3 Les équations gouvernant la détente

Si on assimile le jet à la détente d'un gaz parfait, approximation bonne dans un jet de gaz rare sans nucléation ($\gamma = 1,67$), on peut, à partir des équations générales de la mécanique des écoulements de fluides, développer des équations générales rendant compte des paramètres thermodynamiques du jet à partir des seules conditions génératrices et du Nombre de Mach.

On se ramène au cas général de linéarité où tous les états finaux sont entièrement caractérisés par les états initiaux.

A partir de l'équation des gaz parfaits, de l'équation de continuité d'un fluide (conservation de la masse) : de l'équation dynamique (conservation de la quantité de mouvement) et de l'équation thermodynamique (conservation de l'énergie totale) (1,2,9) nous aboutissons aux trois équations simples suivantes :

$$\frac{T_0}{T} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right) = f(M) \quad (2-1)$$

$$\frac{p_0}{p} = f(M)^{\gamma/\gamma-1} \quad (2-2)$$

$$\frac{\rho_0}{\rho} = f(M)^{1/\gamma-1} \quad (2-3)$$

Le nombre de Mach, "M" est défini par $M = \frac{v_h}{a}$ (2-4)

avec "a" la vitesse du son locale : $a = \left(\frac{\gamma k T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$ (2-5)

alors que la vitesse moyenne locale est définie par " u " = $\left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$ (2-6)

Le rapport des vitesses "S" est relié à "M" par la relation

$$M = \left(\frac{1}{2} \gamma \right)^{\frac{1}{2}} S \quad (2-7)$$

T = température, p = pression, ρ = densité, l'indice (0) se réfère aux conditions génératrices, dans le four.

$\gamma = c_p/c_v$ = rapport des chaleurs spécifiques

k = cte de Boltzmann

m = masse moléculaire

v_h = vitesse hydrodynamique

a = vitesse du son locale,

u = vitesse thermique moyenne locale

M = nombre de Mach

S = rapport de la vitesse hydrodynamique sur la vitesse locale

Les équations (1-1 ; 1-2 ; 1-3) proviennent de considérations idéales. Plusieurs facteurs limitatifs écartent le comportement du jet de la perfection théorique, sans quoi M tendrait vers l'infini et les paramètres d'états vers 0. Nous citons ci-dessous plusieurs sources d'altération.

1) Une transformation isentropique (réversible) est irréalisable. Des ondes de choc apparaissent à la périphérie du jet et détruisent la réversibilité par l'échange de chaleur avec le gaz résiduel de la chambre de détente. Cette perturbation affecte peu la région voisine de l'axe.

2) Le gaz est malgré tout difficilement assimilable à un gaz parfait. En outre un gaz polyatomique voit son γ augmenter à mesure que certains modes d'excitation vibrationnelle se désactivent au cours du refroidissement.

On peut voir (10) que si γ_{SF_6} vaut 1,05 à T_{amb} , il tend vers 1,33 (8/6) à basse température. Nos mesures de distributions de temps de vol nous amènent à la même conclusion.

3) Rapidement, le nombre de collisions devient insuffisant pour maintenir la détente isentropique.

4) Le nombre de Mach atteint rapidement une valeur terminale, l'écoulement de continu devient discret, lorsque le rythme des collisions tombe (ce qui n'apparaît pas dans les équations). Seul un volume infini permettrait à l'expansion d'atteindre des conditions terminales parfaites.

5) La condensation du jet, lorsqu'elle apparaît, produit "in situ" de la chaleur latente de condensation que le bain de gaz doit forcément évacuer. En plus γ d'un cluster est différent de celui de l'atome, une perte accrue de réversibilité et une variation supplémentaire de γ apparaissent.

6) Les effets de bord et la viscosité du gaz modifient l'écoulement considéré idéalement comme inviscide.

2.4 Contrôle du débit

La relation dite du "capitaine Hugoniot" valable si l'écoulement est isentropique (9);

$$\frac{dA}{A} = (M^2 - 1) \frac{dV}{V} \quad (1-8) \quad \begin{array}{l} A = \text{aire d'une section de la buse} \\ V = \text{volume} \end{array}$$

montre que $M = 1$ lorsque $\frac{dA}{A} = 0$. La vitesse d'écoulement n'est égale à la "célérité" du son qu'au col de la conduite. La buse est ainsi dite choquée.

Le débit massique n'est contrôlé que par l'aire du col et ne dépend pas de la géométrie aval de la buse. On définit un débit critique (1,3,11)

$$\frac{dm^*}{dt} = \gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \cdot \frac{A^* p_0}{(\gamma R T_0)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-9)$$

l'indice "*" se rapportant au col de la buse.

2.5 Conditions limites permettant le caractère supersonique

Elles s'obtiennent simplement en remplaçant M par 1 dans les équations isentropiques (1-1, 1-2, 1-3)

$$\frac{p_c}{p_0} = \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\gamma/\gamma-1} \quad \begin{array}{ccc} \gamma = 5/3 & \gamma = 7/5 & \gamma = 9/7 \\ 0,488 & 0,528 & 0,549 \end{array} \quad (2-10)$$

$$\frac{T_c}{T_0} = \frac{2}{\gamma+1} \quad \begin{array}{ccc} 0,75 & 0,833 & 0,88 \end{array} \quad (2-11)$$

$$\frac{\rho_c}{\rho_0} = \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{1/\gamma-1} \quad \begin{array}{ccc} 0,65 & 0,63 & 0,62 \end{array} \quad (2-12)$$

On constate qu'un rapport d'expansion voisin de 2 établit déjà une détente supersonique. Or nous utilisons souvent des rapports de détente de $1,5-2 \cdot 10^5$.

2.6 Evolution des paramètres de la détente

Dans une buse de Laval, on peut relier la variation du nombre de Mach à la variation de la section de la tuyère : (1,9)

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \left\{ \left(\frac{2}{\gamma+1} \right) \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right) \right\}^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma+1)}} \quad (2-13)$$

Par contre dans un jet libre, en créant des ondes de choc l'expansion détermine ses propres parois, mais la relation (1.13) n'est plus valable. Owen et Thornhill (12) puis Askhénas et Shermann (13) et finalement Anderson (14) ont décrit, à partir de résultats expérimentaux et par la méthode des caractéristiques, l'évolution du nombre de Mach en jet libre qu'ils expriment par la relation semi-empirique suivante : (2)

$$M(x) = A \left(\frac{x-x_0}{D} \right)^{\gamma-1} - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) \frac{-1}{A \left(\frac{x-x_0}{D} \right)^{\gamma-1}} \quad (2-14)$$

La validité de cette relation commence à partir de $x/D = 1$.

D = diamètre efficace du col de la buse

A, x_0 = constantes tabulées dépendantes de γ , résumée dans le tableau (T.2 - 1).

x_0 est la position du point de départ de la décroissance de l'intensité du jet selon une loi en x^{-2} , après la buse ; (fig.I.8)

γ	x_0/D	A
1,67	0,075	3,26
1,40	0,40	3,65
1,30	0,70	3,90
1,20	1,00	4,29
1,05	1,80	6,44

Tableau T2-1. Paramètre A, calculé pour différents γ , pour l'équation 2-14.

2.7 Ondes de choc

Nous avons cité l'existence d'ondes de choc apparaissant à l'interface du jet et du gaz résiduel de l'enceinte. Bier (15) a proposé une équation simple décrivant précisément la position du disque de Mach, indépendamment de γ

$$x_M/D = 0,67 \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-15)$$

Le domaine de validité mesuré s'étend de $15 < \frac{p}{p_0} < 1,7 \cdot 10^4$

Le diamètre du disque de Mach, D_m , demeure étonnamment constant et se trouve compris entre $(0,42 x_M < D_M < 0,48 x_M)$ pour des rapports d'expansion de $(20 < p_0/p < 1000)$ (15)

Le système d'ondes de choc ne peut apparaître que si la pression résiduelle de gaz est suffisante. Campargue (3), estime que l'effet de protection de l'intérieur de la bouteille est conservée si $(10^{-2} < p_1 < 1 \text{ torr})$. En dessous de 10^{-2} torr les ondes de choc sont trop diffuses ; au-dessus de 1 torr, la surpression provoque un fort envahissement du jet si la densité génératrice n'est pas très élevée. La protection qu'offrent les ondes de choc au jet permettent d'atteindre au voisinage de l'axe des pressions inférieures à celles existant hors de la bouteille de choc!

2.8 Diamètre efficace de la buse

Le diamètre de la buse est un paramètre important, il sert à définir le nombre de Knudsen Kn. Lui-même caractérisant entièrement la détente. Deux facteurs restreignent l'écoulement idéal d'une buse qui d'un diamètre géométrique D_g est diminuée à un diamètre efficace D_{eff} .

Ces deux facteurs sont liés à l'épaisseur non nulle de la paroi dans laquelle est creusée la buse.

2.8.1 Le facteur de Clausing K :

Ce paramètre exprime une réduction du taux d'effusion provoqué par l'épaisseur non nulle de la paroi de l'orifice

$$K = \left(1 + \frac{3}{8} \frac{L}{D_g} \right)^{-1} \quad (2-16)$$

L = longueur du tube

2.8.2 Le facteur de décharge C :

Il provient de l'épaisseur de la couche limite qui apparaît par la viscosité du fluide qui s'écoule. Le flux massique q d'un gaz inviscide s'écrit :

$$q = \rho_c A_c v_c \quad (2-17)$$

ρ = densité

A = Aire de la buse

v = vitesse de l'écoulement

l'indice "c" se réfère au col

L'apparition d'un profil d'écoulement limite le flux massique qui devient :

$$q = \rho A v \frac{1}{C} \quad (2-18)$$

Le coefficient C est calculable dans certaines conditions; on le trouve le plus souvent tabulé en fonction de Re, le nombre de Reynolds (2,16).

Le vrai diamètre d'une buse devient alors :

$$D_{\text{eff}} = D_g \left(1 + \frac{3}{8} \frac{L}{D} \right)^{-1} (\sqrt{C})^{-1} \quad (2-19)$$

2.9 Position de l'écorceur

L'écorceur, s'il prélève le gaz à proximité de l'axe introduit parfois une importante perturbation de l'écoulement (2). Le flux de gaz détecté en fonction de l'écart buse-écorceur produit une courbe bien connue (fig.6.16) qui montre qu'une position trop rapprochée produit une violente interaction pouvant aller jusqu'à détruire le caractère supersonique du jet. Au contraire, un écorceur que l'on placerait trop loin peut pénétrer dans le "disque de Mach" et écorce alors un jet partiellement thermalisé.

Hagena (17) a remarqué que l'écorceur tire à lui les ondes de choc et le disque de Mach. Il propose donc une distance buse-écorceur maximale.

$$(x_M = \text{position du disque de Mach}) \quad (2-20)$$

$$x_{\text{bé}} \approx 0,5 x_M$$

2.10 Gel de la relaxation des degrés de liberté

Les modèles de la détente reposent sur un écoulement continu et isentropique, dans lequel le gaz est maintenu en équilibre thermodynamique. Lors de la raréfaction du gaz cette condition disparaît. Le jet pénètre dans la zone moléculaire lorsque le nombre de chocs devient insuffisant pour maintenir l'évolution des caractéristiques thermodynamiques du jet. Le passage d'un régime visqueux à un régime moléculaire est caractérisé par un nombre de Knudsen dans le jet (1).

$Kn < 0,01$	écoulement continu
$0,01 < Kn < 0,1$	"slip flow", régime de glissement
$0,1 < Kn < 3,0$	régime transitoire
$3 < Kn$	régime moléculaire

$Kn = \frac{\lambda_0}{l}$ λ_0 est le libre parcours moyen et

l une grandeur caractéristique dépendant des dimensions de la particule et du nombre de Reynolds. Une approche détaillée peut être consultée dans (1, p.14).

Le gel de la relaxation de certains degrés de liberté apparaît plus tôt que celui d'autres, ainsi les vibrations cessent les premières leurs évolutions, suivies des rotations, puis des translations. On définit ce gel comme le point du jet à partir duquel la variation de température imposée à la particule par des équations de l'écoulement devient supérieur à la variation maximale effective de température que les collisions font subir à cette particule.

$$\text{soit : } - \frac{dT}{d\left(\frac{x}{D}\right)} > \epsilon \frac{dz}{d\left(\frac{x}{D}\right)} \quad (2-21)$$

z = nombre de chocs subis par la molécule

ϵ = efficacité d'abaissement de température par collision

ϵ est défini comme :

$$- \frac{dT}{d\left(\frac{x}{D}\right)} = \epsilon \cdot T \quad (0 < \epsilon < 1) \quad (2-22)$$

En d'autres termes, le point de gel apparaît lorsque la variation de température subie par une particule quitte la courbe de refroidissement théorique que lui impose l'isentropie (fig. (I.9))

On considère très qualitativement qu'il faut : (18)

- quelques collisions pour obtenir une relaxation $T \rightarrow T$
- de l'ordre de 5. à $5 \cdot 10^2$ collisions pour la relaxation $R \rightarrow T$
- 10^{3-5} collisions pour la relaxation $V \rightarrow T$

Ces conditions nous amènent en fin de détente à une séquence de température dépendant des degrés de liberté considérés.

$$T_0 > T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} > T_{\parallel} > T_{\perp}$$

T_{\parallel} = température translationnelle parallèle à l'axe

T_{\perp} = température translationnelle perpendiculaire à l'axe

Anderson et Fenn ont montré (14) que le jet atteint rapidement des conditions terminales que l'on peut caractériser par un nombre de Mach terminal M_T .

$$M_T = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \left(\frac{2}{A} \right)^{1/\gamma} \left(\frac{8}{\gamma \pi} \right)^{\frac{\gamma-1}{2\gamma}} \left(\frac{Kn_0}{\epsilon} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} \quad (2 - 23)$$

Dans le cas de l'Ar , cette relation se simplifie en :

$M_T = 1,17 Kn^{-0,4}$. Cette relation a été vérifiée avec une excellente précision pour ($5 < Kn^{-0,4} < 20$)

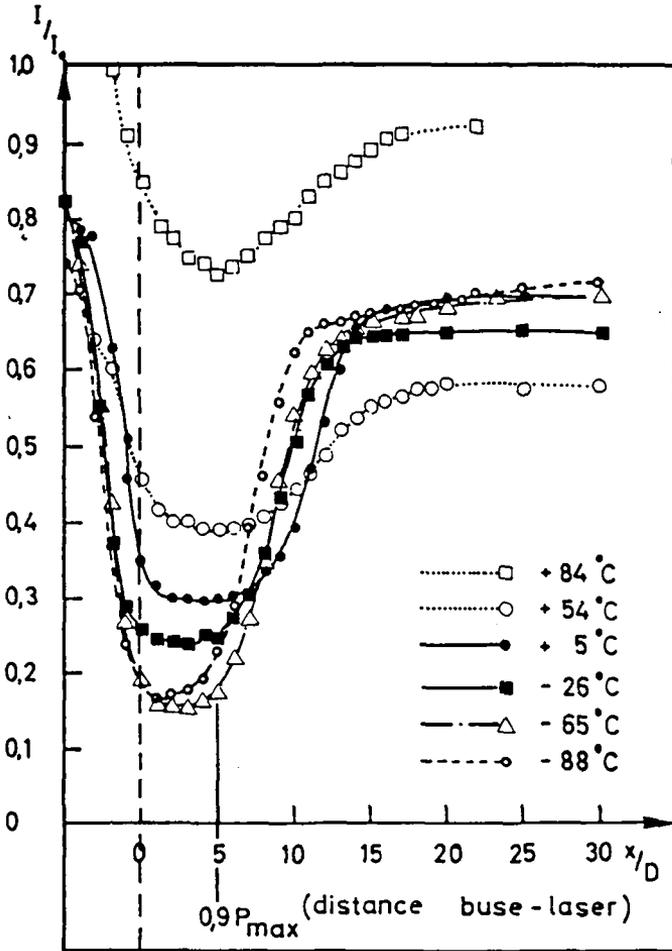
Ainsi tous les paramètres finaux sont calculables à partir des états générateurs grâce à l'équation d'Anderson.

Bibliographie, Chapitre II.

1. M.J. Zucrow et J.D. Hoffman: "Gas dynamics", John Wiley, New-York, 1976.
2. P. Wegener: "Molecular Beams and Low Density Gasdynamics", M. Dekker, New-York, 1974.
3. R. Campargue : Thèse de doctorat, Saclay, France.
(Ces trois ouvrages constituent des références d'intérêt général.)
4. G.D. Stein, J.C. Wu et P. Wegener : J.Chem.Phys. 68, 1, 1978, p. 308
5. G.D. Stein: séminaire IPE, EPFL, automne 1982.
6. K. Sattler, J. Mühlebach et E. Recknagel: Phys. Rev. Lett. 45,10,1980, p.821
7. G. Delacrétaz, G.D. Stein, L. Wöste: "production and characterisation of highly cooled alkali cluster beams".A paraître.
8. P. Mélinon: Thèse de doctorat, université C. Bernard, Lyon France, 1982.
9. R. Comolet : "Mécanique des fluides", 1961, tome 1.
10. J. Geraedts : Thèse de doctorat, université de Nimègue, Pays-Bas, 1963.
11. R. Rechsteiner : Thèse EPFL no 432, 1982.
12. P.L. Owen et K.C. Thornill : Aeron. Res. Coun. GB, 1948, p.2616.
13. H. Askhénas et F.S. Shermann: 4th. RGD, vo 2, 1964, p.84.
14. J.B. Anderson et J.B. Fenn: Phys.Fluid. 8, 1965, p.780.
15. K. Bier et K. Schmidt : Z. Angew. Phys. 13, 1961, p.34.
16. S. Tang: Ph. D. Thesis, Princeton Univ. 1969.
17. K. Bier & O.F. Hagen: Z.Angew. Phys. 14, 1962, p.658.
18. R.Berry, S.A. Rice et J. Ross: "Physical Chemistry", John Wiley, 1980,N-Y.

CHAPITRE III

PROBLEMES LIES A L'INTERACTION DU JET AVEC LE LASER.



Dispersion spatiale du jet induite par son irradiation, en fonction de la distance séparant la sortie de la buse du point d'irradiation.

CHAPITRE III

Problèmes liés à l'interaction du jet avec le laser.

- 3.1.1 propriétés spectroscopiques de SF_6 .
- 3.1.2 propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de SF_6 .
- 3.2 Le laser à CO_2 .
- 3.3.1 La détente d'un jet de SF_6 pur.
- 3.3.2 Les limites de la nucléation.
- 3.4. Jets de mélanges de gaz (ou jets à gaz vecteur).
- 3.4.1 Glissement.
- 3.4.2 Nucléation dans un jet de SF_6 accéléré par un gaz rare.
- 3.5. Interaction du jet avec le laser.
- 3.5.1 Problèmes liés au positionnement du rayon laser dans le jet.
- 3.5.2 Effets du laser sur la détente de SF_6 .
- 3.6. Conséquences physiques de l'irradiation.
- 3.6.1 Irradiation en zone de nucléation.
- 3.6.2 Irradiation en zone de transition.
- 3.6.3 Irradiation en zone moléculaire.
- 3.7.1 L'inhibition de nucléation.
- 3.7.2 Le chauffage translationel.
- 3.7.3 La photodissociation de clusters.
- 3.8. Discussion de quelques figures montrant les effets précédement décrits.
- 3.8.1 Irradiation par transition P16 résonnante avec $^{32}SF_6$.
- 3.8.2 Irradiation par transition P26 résonnante avec $^{32,32}(SF_6)_2$.
- 3.8.3 Irradiation par transition P34 résonnante avec $^{34}SF_6$.
- 3.9. Effets du laser sur jet de SF_6 dilué dans un gaz rare.
- 3.9.1 Description de la figure 3.7.

CHAPITRE III

=====

Problèmes liés à l'interaction du jet avec le laser.

Avant propos : Ce chapitre traite de divers aspects physiques et expérimentaux généraux que nous avons rencontrés au cours de mesures préliminaires des effets de l'irradiation du jet par le laser.

3.1 Propriétés spectroscopiques de SF₆

L'hexafluorure de soufre (1,2) est une molécule de symétrie élevée octaédrique, possédant $3N-6 = 15$ modes vibrationnels, ramenés à 6 indépendants par la dégénérescence de symétrie. Le mode ν_3 que nous excitions par la transition laser est le stretch antisymétrique (F + S + F). Pour l'isotope $^{32}\text{SF}_6$ la résonance a lieu à 948 cm^{-1} . (5). Ce mode triplement dégénéré possède un important moment dipolaire de transition de 0,388 D (3) responsable d'une section efficace d'absorption IR élevée de $4,6 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{mole}$ (selon Duperrex) (4).

Le déplacement isotopique de ν_3 décale l'absorption de $-8,5 \text{ cm}^{-1}$ pour $^{33}\text{SF}_6$ et -17 cm^{-1} pour $^{34}\text{SF}_6$, les bandes tombent respectivement à 939,5 et 931 cm^{-1} .

Selon Herzberg (5), il existe deux bandes de combinaison IR actives voisines de ν_3 ; $\nu_5 + \nu_6$ à 885 cm^{-1} et $\nu_4 + \nu_5$ à 1163 cm^{-1} . Les deux sont qualifiées de "very weak".

Nous avons choisi SF₆ pour ses nombreuses qualités, parmi lesquelles : sa résonance avec le laser CO₂ doublée d'une absorbance très forte; une pression de vapeur saturante élevée, même à basse température; une absence d'inconvénients chimiques et biologiques. Ainsi que son analogie avec UF₆ dans les expériences d'enrichissement isotopique.

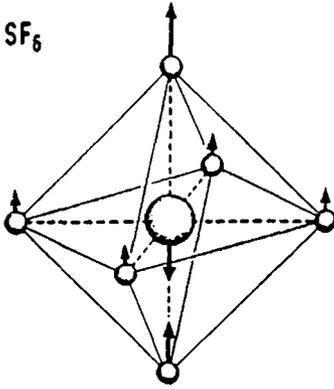


Fig. 3.1

molécules SF₆ et mode de vibration ν_3
Dessin d'après la ref.(6)

3.1.2 Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de SF₆

Masse molaire : 146,95 g/mole

Point triple : (I) T = -50,8⁰ C ; p = 2,26 bars ; (chaleur latente de fusion : 9,5 kcal/ kg

Point critique : (I) T = 45,54⁰ C ; p = 37,59 bars ; $\rho = 736 \text{ kg/m}^3$

Point de sublimation : (I) T = -63,8⁰ C à p = 1 atm

Pression de vapeur : (7) : (-50,8 < T < 48,6) ⁰C :

$$\log_{10} p = 4,357T - 889,35/T$$

$$\gamma = c_p/c_v = 1,02 \quad \text{à Tamb (8) expérimental}$$
$$= 1,07 \quad \text{à Tamb (6) calculé}$$

espèces isotopiques :		abondance naturelle	déplacement spectral $\Delta \nu$ (9.10) (cm^{-1})
S:	32	95,02	
	33	0,76	- 8,5
	34	4,21	-17,2
	36	0,017	-33

modes de vibrations : (6,11)

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
fréquence (cm^{-1})	774,5	643,4	948,0	615,0	523,5	347,0
dégénérescence	1	2	3	3	3	3
ν_{01} (D)	0	0	0,388	0,134	0	0
activité	Ram	Ram	IR	IR	Ram	inactif

Stabilité thermique jusqu'à 800°C (1)

3.2 Le laser à gaz carbonique :

Le laser à CO_2 est un appareil connu et abondamment décrit dans la littérature. (4). Le tableau T 3.1 (12) présente les transitions rotavibratoires accessibles qui nous intéressent. La puissance maximale devrait selon le catalogue avoisiner 50W sur les transitions les plus efficaces. Nous en extrayons habituellement quelques 40W en opérations CW, sur le mode de cavité TEM_{00} . Le faisceau traverse plusieurs optiques (2 miroirs, une lentille et une fenêtre) qui permettent à environ 25 W d'atteindre le jet. Nous estimons la bande passante du laser à quelques Mhz, soit de l'ordre de 10^{-3}cm^{-1} .

00 ⁰ - 10 ⁰ Vibration			
Branche R			
Rot.	Long. onde [μ]	Fréquence [cm ⁻¹]	
R 2	10.3813	963.27	
R 4	10.3651	964.78	
R 6	10.3492	966.26	
R 8	10.3336	967.72	
R 10	10.3183	969.15	
R 12	10.3033	970.56	
R 14	10.2887	971.94	
R 16	10.2743	973.30	
R 18	10.2603	974.63	
R 20	10.2465	975.94	
Branche P			
P 2	10.4232	959.40	
P 4	10.4405	957.81	
P 6	10.4531	956.20	
P 8	10.4760	954.56	
P 10	10.4944	952.89	
P 12	10.5130	951.20	
P 14	10.5320	949.49	
P 16	10.5513	947.75	- ν ₃
P 18	10.5709	945.99	
P 20	10.5909	944.21	
P 22	10.611	942.40	
P 24	10.632	940.56	
P 26	10.653	938.71	
P 28	10.675	936.83	
P 30	10.696	934.92	
P 32	10.719	933.00	
P 34	10.741	931.05	
P 36	10.765	929.07	- ν ₃
P 38	10.788	927.08	
P 40	10.812	925.06	
P 42	10.836	923.02	
P 44	10.860	920.95	

³²SF₆

³⁴SF₆

Tableau T 3.1

Longueur d'onde des transitions du laser à CO₂ dans la bande d'absorption de SF₆. (12)

3.3.1. La détente d'un jet de SF₆ pur.

La molécule de SF₆ possède 21 degrés de liberté dont chacun peut contribuer séparément à la température finale des molécules dans le jet, selon une répartition Boltzmannienne des énergies. On peut les répartir comme suit :

- 1 · $T_{\text{translationnelle}} (//)$
- 2 · $T_{\text{translationnelle}} (\perp)$
- 3 · $T_{\text{rotationnelles}}$
- 15 · $T_{\text{vibrationnelles}}$

A température ambiante, seules 30% des molécules se trouvent dans l'état vibrationnel fondamental (6). Les 18 degrés de liberté internes de SF_6 représentent une énorme charge thermique que le gaz doit relaxer avant de pouvoir nucléer. Tant que les conditions génératrices ne sont pas amenées au voisinage du point triple ($p_0 = 2,26$ bars et $T_0 = -50,8^\circ \text{C}$), la condensation ne peut avoir lieu. L'effet d'une telle chaleur a été démontré par Geraedts (6); la quantité de chaleur transportée par 0,5% de SF_6 dilué dans l'Ar suffit à abaisser le signal ionique de ions Ar_n^+ de plus d'un facteur trois, par rapport à un signal détecté dans un jet d'Ar pur émis en conditions identiques.

Le rapport adiabatique du SF_6 ne peut-être calculé exactement que par la mécanique statistique et les fonctions de partitions (13). Il est évidemment proche de 1 à T_{amb} (19/18 à haute température), mais croît vers la limite supérieure de 8/6 lorsque T tend vers 0K. La référence (2) indique un γ expérimental de 1,02 à 20°C , alors que d'autres sources citent des valeurs courantes de 1,05 à 1,08. (6).

La distribution de taille de clusters $(\text{SF}_6)_n$, $n = 1 \dots 100$ environ de la figure 3,2 qui a été obtenue par spectrométrie de masse dans l'ancien appareil à secteur magnétique (14,15) n'est visible qu'entre -43° et -58°C , sous une pression usuelle de 1500 torrs, dans du SF_6 pur. Au dessus de -43°C , la température trop élevée empêche la nucléation, ou les quelques ions clusters sont instables. En dessous de -58°C , le gaz saturé se condense déjà avant la buse.

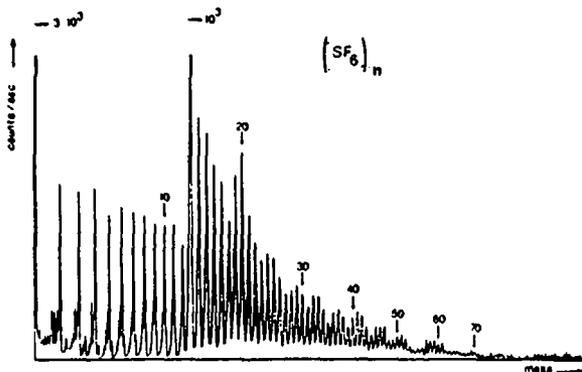


Fig.3.2 spectre de masse de clusters $(SF_6)_n$ ($n < 100$) obtenu par le spectromètre de masse à secteur magnétique (15) de l'IPE, dans une détente fortement condensée de SF_6 pur.

Au cours de son expansion, le gaz évolue théoriquement selon une isentrope. En rencontrant la courbe d'équilibre vapeur-liquide (ou solide), son chemin devrait, en cas d'équilibre thermodynamique se modifier pour évoluer le long de cette nouvelle ligne. En réalité, l'évolution ultrarapide des fonctions d'état du jet ne permet en aucune manière à l'équilibre thermodynamique d'apparaître vraiment et le refroidissement du gaz se poursuit sur l'isentrope bien au delà de la courbe d'équilibre des phases. L'expansion continue sans transition de phase jusqu'à ce que les conditions thermodynamiques atteignent un degré extrême de sursaturation. Alors seulement le gaz se trouve en état de condenser massivement, mais le rythme et l'abondance des collisions ont tellement baissé qu'ils bloquent les distributions de taille de clusters à moins de la centaine d'unités de monomères dans des conditions expérimentales telles que les nôtres. (c.f fig. 3.2).

3.3.2 Les limites de la nucléation

Pour qu'un gaz puisse traverser une buse il faut bien évidemment éviter de le condenser avant la buse. Cette condition limite les conditions génératrices maximales applicables et par là le taux de nucléation que l'on veut obtenir.

D'autre part une molécule peut jouer deux rôles : soit elle sert de centre

de nucléation et doit subir un refroidissement, soit elle sert de particule relaxatrice lors de la croissance d'un cluster, emportant l'excès d'énergie de condensation, ce qui limite son aptitude à nucléer. Dans un jet pur, ce phénomène contribue à limiter la nucléation du gaz à quelques pourcents de sa masse totale. Ainsi Silvera, dans des conditions génératrices denses (16) nucléée moins de 2 % d'un jet d'Ar pur. Au contraire, dans un jet à gaz vecteur comme le nôtre, le supplément de relaxation permet à la molécule diluée d'être rapidement condensée, soit avec elle même (nucléation homogène) soit avec le gaz vecteur (nucléation mixte). Souvent la totalité du gaz dilué est condensée.

3.4 Jets de mélanges de gaz (ou jets à gaz vecteur) "seeded Beam"

La technique consistant à accélérer un gaz polyatomique lourd par un gaz léger a été décrite puis employée pour la première fois par Becker (17) en 1954. Cette technique favorise la relaxation de la molécule lourde, son intensité le long de l'axe augmente par l'amélioration de la collimation et les conditions terminales du jet sont nettement plus froides. En général on accélère le gaz lourd dans un gaz noble léger pour disposer de l'excellente capacité de relaxation qu'amène un γ élevé de 1,67.

3.4.1 Glissement :

Si la fraction lourde est suffisamment réduite, ($x_1 < 0,02x_2$) et le nombre de Reynolds, Re , lié à la densité du gaz générateur, suffisamment élevé; ($Re > 1000$), on considère que les conditions terminales du jet sont celles d'un gaz pur, de masse moyenne :

$$\bar{m} = x_1 m_1 + x_2 m_2, \text{ et dont le rapport adiabatique, par similitude,}$$

$$\text{vaut : } \bar{\gamma} = \gamma_1 x_1 + \gamma_2 x_2$$

x_1, x_2 , sont les fractions molaires de chaque gaz, m est la masse moléculaire.

Par la technique du "seeding" Campargue est parvenu à obtenir des atomes de Xe portés à une énergie cinétique de 40 eV et dotés de rapports de vitesses $S_{//}$ de 350 en accélérant le Xe dans H_2 ou He porté à très haute température (3).

Si en revanche, la condition $x_1 < 0,02 x_2$ n'est pas respectée, le nombre non infini de collisions ne parvient pas à égaliser les vitesses des 2 gaz, l'espèce lourde accuse un certain retard sur la légère. On appelle ce phénomène "glissement des vitesses". (en anglais "velocity slip").

On peut alors corrélérer le rapport des vitesses u_{exp}/u_{max} à un nombre de Knudsen inverse, appelé Kn_{slip}^{-1} . Cette corrélation jouant très bien pour de nombreux mélanges de gaz (18).

$$Kn_{slip}^{-1} = \sqrt{2} \cdot \Pi n_0 \sigma_{lourd\ léger}^2 \Omega \left(\frac{kT_0}{\epsilon_{10/lé}} \right) D_b \frac{\bar{m}}{m_{10} \cdot m_{1é}}$$

l_0 = lourd; $l_é$ = léger

σ = section efficace de collision

Ω = section efficace de transfert de quantité de mouvement

ϵ = taux de refroidissement par collision, tel que défini au §(2.10)

3.4.2 Nucléation dans un jet de SF₆ accéléré par un gaz rare.

Dans un jet de SF₆ (ou tout autre gaz polyatomique) mélangé à une fraction majoritaire de gaz rare, comme le bain de gaz rare améliore la relaxation de l'énergie interne de SF₆, la nucléation peut avoir lieu dans un intervalle de températures génératrices très larges. (cf. chap. 5 et 6)

En même temps qu'un gaz rare favorise la nucléation de clusters homogènes de la molécule diluée; il peut, dans certains cas se condenser avec la molécule qu'il dilue, faisant apparaître des clusters mixtes (SF₆)_nX_m (X= gaz rare).

Dans une expansion d'un mélange de gaz contenant une forte majorité de gaz rare, la détente est gouvernée par les caractéristiques thermodynamiques du gaz rare très majoritaire et la nucléation mixte SF₆-X ne peut avoir lieu

tant que le gaz rare n'a pas atteint des conditions voisines de sa sursaturation où même nettement dépassé la sursaturation.

Pina et Mélinon (19) ont calculé 3 isentropes (fig.3.3) de gaz rares ($\gamma=1,67$) partant de conditions génératrices habituelles. Ils ont également calculé des courbes décrivant approximativement les conditions de l'équilibre phase vapeur-phase condensée, en fonction de p et T , pour 4 gaz rares : Xe, Kr, Ar, Ne.

L'abscisse représente la température locale du gaz; l'ordonnée, $\log_{10} p$, exprimée en torrs. Les trois isentropes sont générées à partir des conditions suivantes :

$$1) p_0 = 1450 \text{ torrs} \quad T_0 = 250 \text{ K}$$

$$2) p_0 = 1450 \text{ torrs} \quad T_0 = 300 \text{ K}$$

$$3) p_0 = 1450 \text{ torrs} \quad T_0 = 350 \text{ K}$$

Les températures finales atteintes en fin de détente sont souvent de l'ordre de 5-10K. Il en résulte, (fig.3.3) que l'on doit s'attendre à une condensation massive de SF_6 avec le Xe, à moins de démarrer l'expansion à haute température, et faible pression; que la condensation mixte avec le Kr sera excellente; que la condensation mixte dans l'Ar sera bonne, mais qu'elle restera très marginale dans le Ne, et certainement très faible voire nulle dans l'He.

Les mesures du chapitre 6 confirmeront pleinement ces considérations théoriques.

Remarques : La flèche traitillée illustre qualitativement le comportement réel du gaz ; la détente isentropique se poursuivant bien au delà de la courbe d'équilibre vapeur-liquide ou vapeur-solide, tant que les conditions de sursaturation suffisantes ne sont pas atteintes.

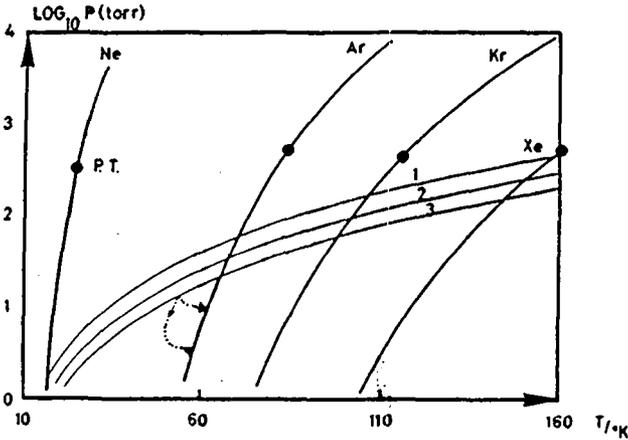


fig.3.3;3 isentropes (1,2,3) de gaz rares, calculées à partir de conditions génératrices habituelles, traversent les courbes d'équilibre de phase vapeur-liquide ou solide. Une bonne condensation ne peut apparaître que dans les 3 gaz les plus lourds au cours de la détente.

En outre, dans un jet de mélange gazeux SF_6/Ar ; SF_6 comme molécule volumineuse, peut jouer un important rôle de noyau de condensation, au sens de la théorie de Gibbs (24) dite de la condensation homogène ou du rayon critique. Par ce moyen, la fraction d'Ar en phase condensée, (ici accrescé autour de SF_6) peut être plus forte, dans des conditions moins rigoureuses que dans un jet d'Ar pur (sans vrai noyau de condensation) tel que celui de Silvera(16). Ainsi, la figure A.13 montre par photodissociation que plus de 5% de l'Ar est contenu dans des clusters mixtes, et cette mesure ne prend en compte que les clusters qui absorbent à la transition P18. Au contraire, l'expérience de Silvera (16), dans des conditions beaucoup plus favorables à la condensation de l'Ar, mais sans présence d'un autre gaz, mentionne environ 2% de l'Ar sous forme condensée.

3.5 Interaction du jet avec le laser :

3.5.1 Problèmes liés au positionnement du rayon laser dans le jet.

Le point focal a l'aspect d'une tache de 0,35 mm de diamètre LMH, (voir App. A.6.) ($3,5 \times/D$) et s'éloigne considérablement d'une "fente" idéale verticale et infiniment mince. Or la zone de nucléation est de l'ordre des dimensions de la tache. Nous avons tenté de déconvoluer certaines mesures, p. ex: les courbes de la fig. 3.6 représentant $I^*/I_0 = f(x_{\text{laser}})$ avec un profil d'énergie Gaussien de LMH de $4 \times/D$, mais la trop grande similitude du "mesurant" et du "mesuré" a systématiquement conduit le programme de traitement vers des instabilités mathématiques, restituant des courbes oscillantes sans réalité physique. Un dispositif mieux focalisé aurait exigé d'introduire une lentille à courte focale à l'intérieur de la chambre, avec d'énormes complications mécaniques imposées par un couplage avec un miroir externe.

Nous avons donc défini une position "zéro" du laser comme étant celle où la buse occulte 10% de la puissance du laser. A cette position, le chauffage de la buse est encore réduit; malheureusement la queue côté aval de la distribution d'énergie irradie déjà la fin de la zone de nucléation. Là résolution des mesures atteint donc $3-4 \times/D$.

3.6. Conséquences physiques de l'irradiation considérées dans chacune des trois régions du jet. (25)

Remarque : Nous revenons à un cas expérimental mesuré dans un jet de SF₆ pur, les effets dans un mélange SF₆/gaz rare sont généralement similaires.

3.6.1 A) Irradiation en zone de nucléation :

A1) Le chauffage des molécules du jet freine ou bloque la condensation du SF₆.
A2) L'énergie interne injectée est partiellement dégradée en énergie cinétique. Le jet est dispersé et la densité terminales ainsi réduite. (C'est le chauffage translationnel).

3.6.2 B) Irradiation en zone de transition :

B1) La conversion $E_{\text{int}} \rightarrow E_{\text{cin}}$ a lieu avec une efficacité nettement moindre.
B2) Des clusters sont photodissociés et ainsi soustraits à la détection.

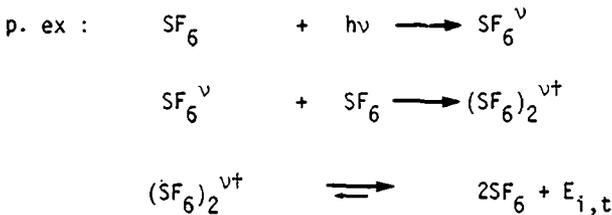
3.6.3.C) Irradiation en zone moléculaire :

C1) Les clusters sont photodissociés, le laser n'a plus d'effets à conséquence visible par spectrométrie de masse sur les monomères.

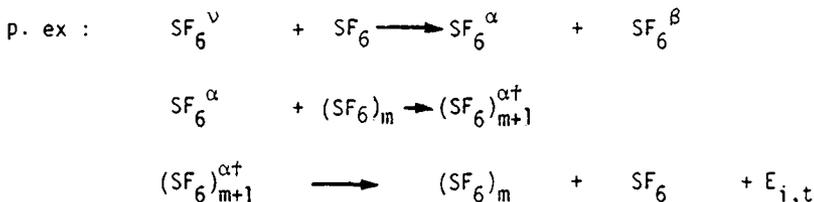
3.7. Description détaillée des 3 effets affectant l'intensité des clusters.

3.7.1. L'inhibition de la nucléation.

KT ambiant valant 210 cm^{-1} , un photon de 1000 cm^{-1} correspond en première approximation à chauffer un degré de liberté à près de 1500 K. Une fois cette énergie répartie dans les degrés de liberté internes possibles, la molécule aura subi un échauffement de dizaines voire de centaines de K si comme l'indique Bernstein (20), l'absorption de plusieurs photons est permise par un mécanisme de "up pumping". La masse gazeuse sera propulsée sur une isentrope où les conditions de sursaturation suffisantes ne seront atteinte que lorsque le régime de collisions à 3 corps sera très réduit. La nucléation sera réduite voire bloquée.

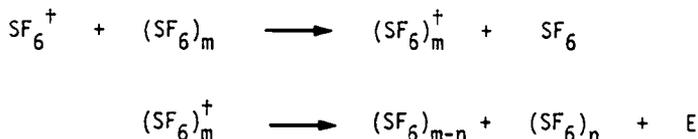


On peut imaginer qu'une énergie moindre puisse bloquer l'une des étapes; le quanta vibrationnel ayant été réparti dans plusieurs états inférieurs de plusieurs molécules, une fraction des 1000 cm^{-1} suffit à perturber la nucléation.



La redistribution de l'énergie vibrationnelle sur plusieurs molécules permet de multiplier d'autant les molécules susceptibles de bloquer la nucléation tant que le résidu d'excitation porté n'est pas trop petit.

Finalement "Toennies" (21) a proposé pour la molécule HF un processus encore plus redoutable pour les clusters, dans lequel un monomère peut détruire un ou plusieurs clusters.



Les très petites énergies Van der Waals qui lient ces molécules peuvent être sensibles à des apports thermiques minimes qui interdisent ainsi leur formation.

3.7.2 Le chauffage translationnel :

Le chauffage des translations locales du jet par dégradation $E_{\text{int}} \rightarrow E_{\text{cin}}$ a pour effet de diminuer la densité terminale du jet, le laser provoque globalement une baisse de l'intensité des ions détectés.

3.7.3 La photodissociation de clusters :

Le phénomène de prédissociation vibrationnelle a été décrit en introduction. Les monomères excités en région moléculaire n'ont aucune incidence sur une détection de masse ; la seule incidence possible serait une modification des taux de perte d'atomes de fluor dans les molécules vibrationnelles très excitées, lors de la ionisation. Mais de tels effets n'ont été constatés qu'à des fluences notablement plus élevées, 10^3 à 10^4 , par Brunner (22).

N.B. L'énergie des photons déposés sur les monomères peut par contre être détectée par microcalorimétrie (23).

3.8 Discussion de quelques figures montrant les effets précédemment décrits :

Les fig. 3.4,5,6 montrent comment varie l'intensité du signal du ion dimère SF_6SF_5^+ (cluster) en fonction de la position du laser dans le jet, ceci pour trois longueurs d'ondes différentes.

Remarque : Pour être rigoureux dans les 3 fig. qui suivent, il faudrait distinguer 2 sources d'atténuation du signal $SF_6 SF_5^+$:

- a) le blocage simple de la nucléation.
- b) l'effet de dispersion de SF_6 par chauffage translationnel.

La déconvolution des 2 effets n'est pas nécessaire, car le premier effet (a) provoque une action considérablement supérieure au deuxième effet (b), sur la baisse du signal $SF_6 SF_5^+$.

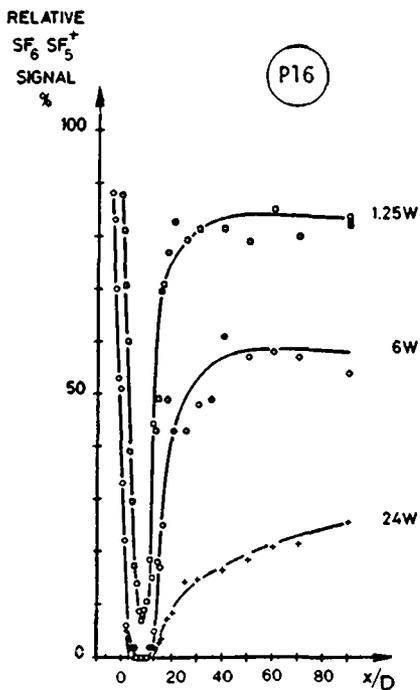


Figure 3.4.

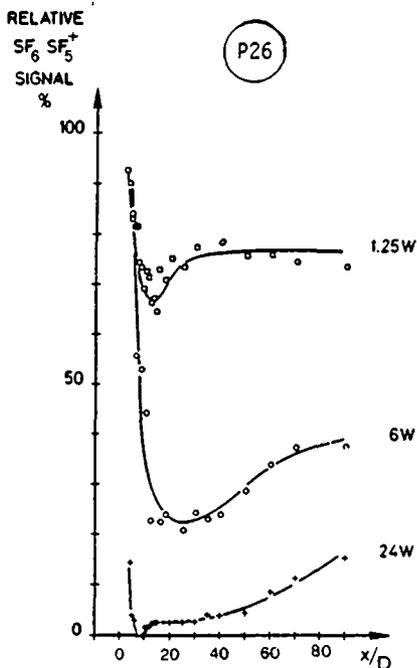


Figure 3.5.

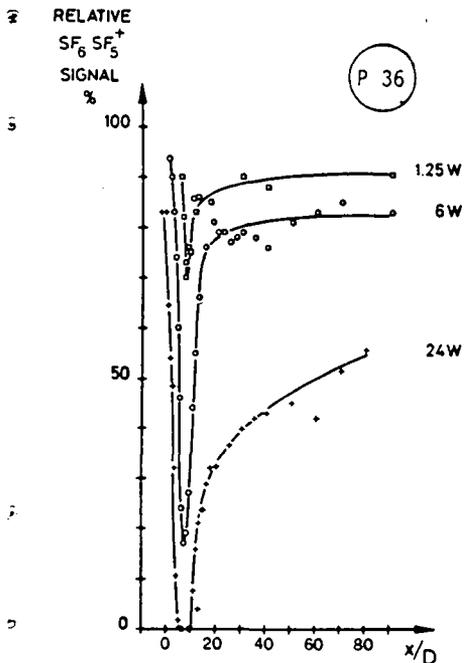


Fig. 3.4,5,6 Irradiation du jet par 3 longueurs d'onde et mesure de l'atténuation du signal $SF_6 SF_5^+$ provoquée par le laser selon la position du rayon dans le jet et la puissance rayonnée. Cette mesure décrit les 3 régions géométriques du jet.

fig. 3.4 irradiation résonnante avec $^{32}SF_6$.

fig. 3.5 irradiation résonnante avec $^{32,32}(SF_6)_2$.

fig. 3.6 irradiation résonnante avec $^{34}SF_6$.

Les conditions de cette expérience sont les suivantes : $T_0 = -51^\circ C$ et $p_0 = 1300$ torrs. Nous utilisons trois puissances de laser, $P = 1,25$ W, 6 W et 24 W. Le rayon est focalisé par une lentille de $f = 30$ cm, qui donne lieu à un peu moins de précision qu'avec la lentille habituelle de $f = 20$ cm. Par rapport à la mesure de la fig. 3.7, les régions du jet apparaissent ici un peu plus élargies. Les trois longueurs d'onde utilisées correspondent aux trois résonnances suivantes :

fig.3.4, transition P16, résonnante avec $^{32}SF_6$ (monomère)

fig.3.5, transition P26, résonnante avec le dimère $^{32,32}(SF_6)_2$ et les polymères $(SF_6)_n$. (14)

fig.3.6, transition P34, résonnante avec $^{34}SF_6$ (monomère)

3.8.1.) Irradiation par transition P16, résonnant avec $^{32}\text{SF}_6$. fig. 3.4

Cette figure met en évidence les trois régions discutées :

de 0 à 2 mm, le laser éclaire la zone de nucléation et partiellement celle de transition : (profil d'énergie du faisceau trop large). Il empêche l'apparition de clusters, même par une puissance très réduite de 1,25 W.

de 2 à 4 mm, le laser éclaire la zone de transition (frontière mal définie) la zone de nucléation est quittée, mais la destruction de clusters peut toujours être entretenue par un mécanisme type "Toennies" (3.7.1.), soit la destruction de clusters par des collisions avec des molécules chaudes, dans la région de collisions à rythme diminué.

à partir de 4 mm, l'atténuation n'est plus provoquée que par la photodissociation de clusters. La bande d'adsorption de clusters formés en jet de SF_6 pur est très large (fig. 5.2) et ceux-ci absorbent considérablement à cette longueur d'onde. Cette figure montre que la prédissociation vibrationnelle de clusters qui exige un photon par cluster au moins est nettement moins efficace que l'inhibition de la nucléation dans la disparition de ions clusters. Par conséquent, s'il faut un photon pour photodissocier un cluster. un seul photon introduit dans la zone de nucléation empêche l'apparition de très nombreux clusters, tels que le sous-entendent les mécanismes discutés au paragraphe précédent.

3.8.2.) Irradiation par transition P 26, résonnant. avec $^{32,32}(\text{SF}_6)_2 (+(\text{SF}_6)_n)$
fig. 3.5.

Sur cette figure, la discontinuité de la zone de nucléation a pratiquement disparu, la petite atténuation centrée à 2-3-mm est causée par l'absorption de $^{33}\text{SF}_6$ présent en très petite quantité (0,72%) qui absorbe à la même fréquence. La prédissociation vibrationnelle n'est guère plus efficace que sur la fig. 3.4, car les spectres de ces gros clusters sont très larges. (14).

3.8.3.) Irradiation par transition P36, résonnant avec $^{34}\text{SF}_6$ fig. 3.6

Sur cette figure nous retrouvons à nouveau un important processus de blocage de la condensation. Mais cette figure révèle de surcroît la redoutable efficacité des transferts d'énergie vibrationnelle quasi-résonnants d'un isotopomère à l'autre, (appelé scrambling). En effet, en irradiant 4,22% de la masse totale de SF_6 , soit l'isotope $^{34}\text{SF}_6$, on parvient à faire disparaître l'intégralité des ions-clusters $^{32,32}\text{SF}_6 \text{SF}_5^+$ constitués de l'autre isotopomère (le plus abondant).

3.9. Effets du laser sur un jet de SF_6 dilué dans un gaz rare fig. 3.7

Sur cette figure, nous analysons l'effet du laser sur un jet de gaz mélangés: 0,5% SF_6 est dilué dans 99,5% d'Ar. Nous mesurons ici l'intensité du ions SF_5^+ en fonction de plusieurs paramètres décrits ci-dessus, soit :

transition P 18 délivrant 25 W au jet, à des pressions relativement constantes ($1000 < P_0 < 1300$ torrs), pour les 6 températures suivantes : (le nombre de Kn indique que les conditions de source ne varient pas excessivement.)

$T_0 (^{\circ}\text{C})$	p_0 (torr)	Kn_{buse}
-88	1000	$1,79 \cdot 10^{-3}$
-65	1150	$1,75 \cdot 10^{-3}$
-26	1180	$2,03 \cdot 10^{-3}$
+ 5	1230	$2,19 \cdot 10^{-3}$
+ 54	1300	$2,44 \cdot 10^{-3}$
+ 84	1300	$2,66 \cdot 10^{-3}$

Remarque : à basse température nous sommes obligés de réduire P_0 , sinon le débit gazeux devient trop élevé. La capacité de pompage est rapidement saturée.

Ici la situation est différente de celle relatée par les fig. 3.4,5,6.

Dans le premier cas nous avons analysé la chute de condensation du jet de SF_6 pur induite par le laser, en analysant l'intensité relative d'un ion cluster. A la fig. 3.7 nous analysons le ion SF_5^+ ; celui-ci provient de 2 sources :

- 1) le monomère SF_6 simplement ionisé
- 2) des clusters $(SF_6)_m Ar$ partiellement fragmentés en SF_5^+

La composition du jet est également fort différente.

- Dans un jet de SF_6 pur la fraction de SF_6 condensé demeure minoritaire. Le monomère SF_6 représente presque toujours la partie importante de la masse totale.

- Dans un jet SF_6/Ar , avec SF_6 très dilué; d'une part les distributions de taille $(SF_6)_n$ sont très réduites ; d'autre part dès que T_0 est un peu abaissé, tout le SF_6 est condensé en clusters $(SF_6)_m Ar$

Comme conséquence, le signal SF_5^+ émane presque entièrement ou entièrement de clusters, pour des T_0 voisins de $0^{\circ}C$ déjà, cette hypothèse sera largement confirmée par des mesures de distributions de temps de vol (chap 4) et de spectroscopie IR de molécules de Van der Waals (chap 5).

3.9.1. Description de la figure 3.7

Lorsque le laser irradie la zone de nucléation, ($x_1 < 5-7 x/D$) il empêche la condensation SF_6-Ar . Si ce processus était le seul présent, il ne devrait pas affecter l'intensité de SF_5^+ détectée. Or cette densité chute notablement sur la fig 3.7. C'est donc que l'atténuation de l'intensité de SF_5^+ que l'on mesure est la conséquence d'une dispersion de SF_6 par un important processus de chauffage translationnel.

Il s'agit là d'une perturbation de la dynamique de l'expansion. Par contre, en avançant le laser en aval de la buse, nous retrouvons la prédissociation vibrationnelle de clusters, déjà mise en évidence sur les fig 3.4,5,6.

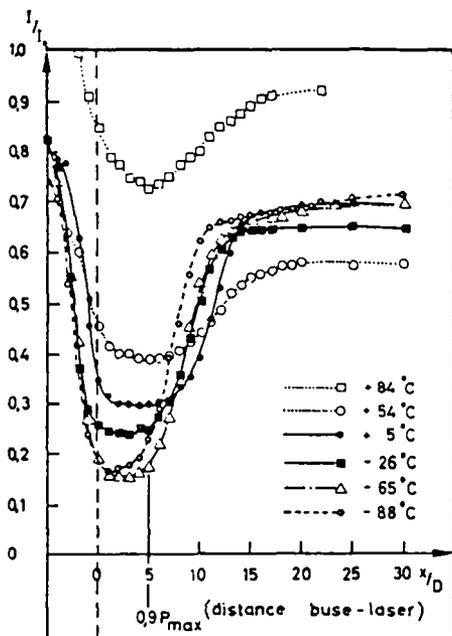


Fig. 3.7
Atténuation du signal SF_5^+ dans un jet SF_6/Ar (0,5 : 99,5) lorsque le laser balaye géométriquement le jet entre 0 et $30x/D$. 0 est ici approximativement défini comme la position de la buse.

Sur la fig.(3.7) nous remarquons que :

En zone collisionnelle ($x_1 < 10 x/D$), l'efficacité du laser croît lorsque T_0 diminue. Nous voyons deux causes à ce comportement : Une augmentation de la fluence par une diminution de la vitesse hydrodynamique, qui permet un plus long séjour des molécules dans le champ du laser. D'autre part une augmentation de la densité, donc du régime collisionnel et des relaxations $R, V+T$, ce qui favorise la dispersion du jet.

En zone moléculaire ($x_1 > 10 x/D$) l'efficacité du laser décroît lorsque T_0 diminue. (Mis à part l'expérience à $T_0 = 84^\circ C$). A la transition P 18, seuls les clusters SF_6Ar_n (n petit) absorbent, ceux-ci représentant la fraction photodissociée, $(1 - I^*/I_0)$, le reste du signal est constitué de fragments SF_5^+ de clusters transparents $(SF_6)_n Ar_m$. (cf. chap. 5) L'abais-

sement de la température génératrice favorise naturellement la nucléation mixte. Nous mettrons en évidence au chap. 5 que les atomes d'Ar liés à SF_6 ont la propriété de déplacer les spectres IR vers les basses énergies. (transitions de P élevé.). Ce phénomène dépeuple le jet en clusters photodissociables à la transition P18. Vu la restriction des distributions de taille par la dilution de SF_6 , cette fraction transparente à P18 devient importante. Ainsi, l'atténuation d'un jet à basse température est moins forte qu'à haute température, lors d'une irradiation de la région non collisionnelle.

La mesure à $T_0 = 84^{\circ}C$ fait cavalier seul; à cette température, le comportement décrit plus haut est supplanté par la baisse générale de la nucléation du jet.

La zone de nucléation est révélée par la courbe en forme de "puit" décrit par I^*/I_0 , pour $x_1 < 5-7 x/D$. La frontière avec la zone de transition est mal définie, mais on la devine bien entre 5 et 10 x/D . La région de nucléation est très exigue, elle se resserme encore avec une baisse de température génératrice.

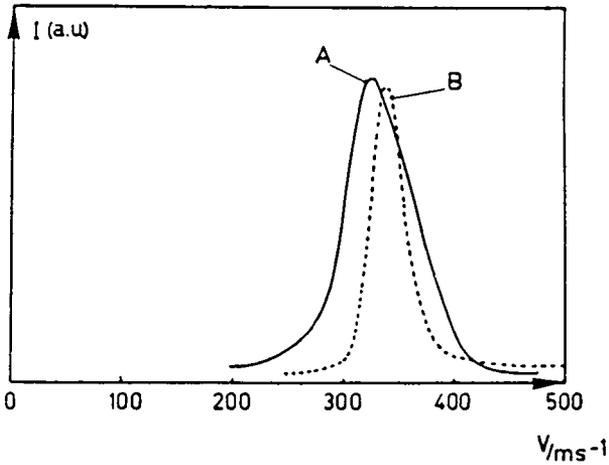
Bibliographie chapitre 3 :

1. encyclopédie des gaz, l'air liquide, Elsevier, 1976
2. Hexafluorure de soufre, Kali-Chemie, 1973.
3. K. Fox, W. Person: J.Chem.Phys. 64,5218,1976
4. R. Duperrex : thèse EPFL no 433, 1982.
5. Herzberg: Infrared and Raman spectra. (Ed. Herzberg), Van Nostrand Rheinhold Comp, N.Y. 1945.
6. Jo Geraedts : Cluster spectroscopy, thèse université de Nimègue, Pays-Bas, 1983.
7. Snell et Ettore : Encyclopedia of industrial chemical analysis.
8. I.I.Perelstein : Cholodilnaja Technika 38, 1961,3,72.
9. V.D.Klimov et E.A.Lobicov: Opt. Spectrosy. 30,1971,25.
10. V.V. Bertsev, T.D.Kohomiiitseva, N.M. Tsyganenko: Opt. spectros. 37, 1974,263.
11. D.S. Dunn, K. Scanlon, J. Overend: Spectrochimica Acta, 38A, 1982, 841.
12. Optical Engineering: mode d'emploi de l'analyseur de spectre.
13. R. Campargue: thèse de doctorat, Saclay, France. - 12th RGD . 1980.
14. R. Rechsteiner: thèse de doctorat EPFL no 429, 1982.
15. R. Rechsteiner: R.Monot, L.Wöste, J.M. Zellweger, H. van den Bergh, HPA. 54,282,1981.
16. H.P. Godfried, I.F. Silvera: Phys.Rev.Letters, 48,19,1982,1337.
17. E.W. Becker, K.Bier. Z. Naturforsch: 9A, 975, 1954.
18. N.Abuaf, J.B.Anderson, R.P.Andrès, J.B. Fenn et D.R.Miller : 5th RGD vol II, p. 1317.
19. E. Pina da Costa: travail de diplôme EPFL, 1982.
20. M.I. Lester, D.R. Coulter, L.M. Casson, G.W. Flynn, R.B. Bernstein: J.Chem.Phys. 1981, 85, 751.
21. T.Ellenbrook, J.P. Toennies, M. Wilde, J. Wanner: J.Chem.Phys. 75,(7), 1981,3414.
22. F.Brunner, T.P. Cotter, K.L. Compa, D.Proch: J.Chem.Phys. 67,1547,1977.
23. D.R.Coulter, F.Grabiner, L.M. Casson, G.W. Flynn, R.B. Bernstein: J.Chem. Phys. 73,1, 281,1980.
24. Gibbs J.W.: "The scientific papers of J.W.Gibbs", vol.1, Dover, New-York, 1961.
Reiss H: "Advances in colloïds and interface science ", (Ed. A.C. Zettlemoyer), Elsevier, Amsterdam, 1977.

25. P. Mēlinon, R.Monot, J-M. Zellweger et H. Van den Bergh: Chem.Phys. 84,
(1984), 345.

CHAPITRE IV

DISTRIBUTIONS DE TEMPS DE VOL (OU DE VITESSE) AU SEIN DU JET.



Distributions de vitesse d'un jet de SF_6 pur, mesurées sur le ion SF_5^+ (A, essentiellement le monomère) et SF_6SF_5^+ (B, polymères $(\text{SF}_6)_n$).

CHAPITRE 4

DISTRIBUTION DE TEMPS DE VOL (OU DE VITESSE) AU SEIN DU JET.

- 4.1. Introduction
- 4.2. Quelques relations utiles
- 4.3. Erreurs expérimentales et résolution du système d'analyse des temps de vol
- 4.4. Partie expérimentale (Description partielle de l'appareillage)
- 4.5. Distribution de temps de vol dans un jet de SF_6 pur
 - 4.5.1 Estimation de T_{fin} et Y_{fin} dans une détente de SF_6 pur
 - 4.5.2 Influence des collisions sur les conditions terminales
 - 4.5.3 Jet de SF_6 pur, irradié dans la région collisionnelle
 - 4.5.4 Accélération du jet par irradiation en fonction de T_0
 - 4.5.5 Effets du laser sur v_h , M_T ET I, lorsque la position du laser est avancée dans le jet
 - 4.5.6 Distribution de vitesse de clusters $(SF_6)_n$
- 4.6. Distributions de temps de vol dans un jet mixte SF_6/Ar .
 - 4.6.1 Introduction
 - 4.6.2 Distributions de vitesses dans un jet généré à très basse température
 - 4.6.3 Effets du laser sur les DV de jets de mélanges gazeux
 - 4.6.4 Jets irradiés en zone collisionnelle, refroidissement de l'Ar
 - 4.6.5 Jets irradiés en écoulement moléculaire à diverses températures
 - 4.6.5 A Génération à température ambiante
 - 4.6.5 B Génération à très basse température
 - 4.6.6 Distribution de vitesse de photofragments de clusters éjectés dans l'axe du jet.
 - 4.6.7 Perturbation du jet d'Ar par action du laser sur SF_6
 - 4.6.8 Conclusion

CHAPITRE IV

=====

DISTRIBUTION DE TEMPS DE VOL (OU DE VITESSE) AU SEIN DU JET.

Ce chapitre est consacré à l'étude des distributions de temps de vol (DTDV ou de vitesse DV), acquises par les particules en conditions terminales, après l'expansion isentropique. Une partie de ce chapitre est consacrée à déterminer les effets d'une irradiation du jet par le laser sur les distributions de vitesse des particules.

4.1 Introduction :

Nous pouvons connaître les températures finales des particules d'un jet par deux voies :

1). Si la détente a lieu dans un gaz monoatomique, on peut facilement calculer M_T à l'aide de la relation (2-23) d'Anderson et Fenn. M_T est ensuite introduit dans les relations isentropiques (1-1), la température finale ainsi calculée est alors très proche de la température réelle du gaz détendu.

2). Par contre, lorsqu'on détend un gaz polyatomique, on se heurte à de nouveaux problèmes : l'indice adiabatique γ augmente à mesure que le refroidissement désactive les modes de vibration les plus énergétiques, pour tendre vers une valeur maximale de $\gamma = 8/6$ pour SF_6 et les molécules triatomiques ou plus, à très basse température. D'autre part, dans une détente de mélange gazeux, p.ex. $SF_6 + Ar$, un glissement peut apparaître entre particules lourdes et légères. Ces conditions rendent incertaine une détermination mathématique des températures translationnelles locales de molécules polyatomiques.

De telles températures deviennent accessibles par la mesure de distribution des vitesses terminales du jet, dans un spectromètre à temps de vol de particules neutres.

De telles mesures débutèrent en 1956, lorsque Becker et Henkes (1) véri-

fièrent le caractère supersonique de particules émises par un jet tel que celui dessiné par Kantrowitz et Grey(10). Ces mesures marquèrent le début de très nombreux travaux, de nombreux groupes s'attachèrent à mesurer l'influence des états générateurs, de paramètres géométriques, des pressions résiduelles etc. sur les vitesses finales des particules. (Fenn, Campargue, Anderson, etc (2)). D'autres groupes ont admirablement décrit, au moyen d'expressions analytiques ou numériques, la dynamique de l'expansion de gaz raréfiés.(2,4,5).

Plusieurs méthodes expérimentales permettent de déterminer des distributions de vitesse. La plus couramment adoptée consiste à laisser passer une très courte "impulsion" de gaz à travers une fente très mince, ménagée dans un disque tournant.(1,5,8). On mesure alors l'étalement spatial de l'impulsion après la durée du vol. Nous avons adopté cette méthode. Reuss et al. (7) ont adopté un sélecteur de vitesses installé dans la trajectoire du jet. Mélinon (8) mesure la distribution de vitesse par déphasage du temps de parcours, au moyen d'un disque étoilé et d'un amplificateur de phase, (lock'in). Récemment, Miller(9) a obtenu les températures $T_{//}$ et T_{\perp} d'un jet en mesurant les distributions de vitesse axiales et radiales de molécules d'un jet par effet Doppler. Un laser extrêmement monochromatique et une optique très précise étant nécessaire.

4.2 Quelques relations utiles :

Kantrowitz et Grey (10) ont décrit le jet : en première approximation, ils estiment qu'on peut assimiler le jet à un gaz doté localement d'une distribution de vitesse Maxwellienne, centrée sur la vitesse hydrodynamique v_h (vitesse d'écoulement la plus probable) du flux de gaz.

$$\frac{dI}{dv} = A_s n_s \cdot \frac{1}{\pi L^2} \cdot \frac{1}{\pi v} \cdot \left(\frac{m}{2kT_s} \right)^{3/2} \cdot v^3 \cdot \exp \left(- \frac{m}{2kT_s} (v-v_s)^2 \right) \quad (4-1)$$

L'indice "s" se réfère à l'écorceur. (skimmer) ($v_s = v_h$)
dI : densité des molécules dans l'intervalle de vitesse dv.

A_s : Aire de l'ouverture de l'écorceur

n_s : densité moléculaire à l'écorceur

L : distance après l'écorceur

m : masse moléculaire; k : cte de Boltzmann; T_s : température translationnelle finale.

En introduisant le nombre de Mach M_s (2-4), la relation (4-1) se simplifie en :

$$\frac{dI}{dv} = k \left(\frac{\gamma M_s^2}{2} \right)^{3/2} \left(\frac{v}{v_s} \right)^3 \exp\left(-\frac{\gamma M_s^2}{2} \left(\frac{v}{v_s} - 1 \right)^2 \right) \quad (4-3)$$

Hagena et Morton (11) ont montré qu'à la sortie de la buse apparaissait une divergence des lignes de courant, ce qui modifiait l'expression (4-3). Celle-ci passe de la forme $Av^3 \exp(B)$ à la forme $Av^2 \exp(B)$. Dans un jet hypersonique, les vitesses deviennent très monokinétiques. Elles ne s'écartent plus guère de la vitesse la plus probable, ainsi le terme $(v/v_s)^n$ reste très voisin de 1 et l'exposant "n" perd beaucoup d'importance. C'est ce que montre le tableau T4-1 ci-dessous.

n=3	S = 1,4	3,39	5,02	9,9
n=2	S = 1,79	3,56	5,15	10,0
ΔS (%)	20	4,7	2,5	1,0

Tableau T4-1 : Rapport des vitesses de DTV fictives calculées par Hagena et Morton (11), pour $n=2$ ou 3. Ce tableau montre qu'à S élevé, l'exposant "n" de la relation (4-3) devient d'importance négligeable.

En procédant par la méthode de l'impulsion courte de gaz, le détecteur enregistre le temps d'arrivée des particules, donc les distributions de temps de vol des molécules du jet. En modifiant l'expression (4-3) pour

l'adapter au temps de vol, nous obtenons :

$$p(t) = \frac{dI}{dt} = kt^{-4} \cdot \exp(-(Lt^{-1} - v_s)^2 \cdot \frac{m}{2kT_s}) \quad (4-4)$$

L = distance séparant l'ouverture (fente) et le détecteur.

Campargue(6), calcule les vitesses correspondant aux deux demi-hauteurs de la distribution de temps de vol, à partir d'une relation identique à (4-4). En négligeant ensuite un terme $1/S^2$ devant 1, il démontre que M_T est directement accessible sur une courbe de DTV, par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$M_T = M_S = 2 \sqrt{\frac{2 \log 2}{\gamma}} \frac{t_v}{\Delta t} = \frac{2,355}{\sqrt{\gamma}} \frac{t_v}{\Delta t} \quad (4-5)$$

Nous avons toujours utilisé cette expression. Les termes t et Δt sont définis par la figure ci-dessous.

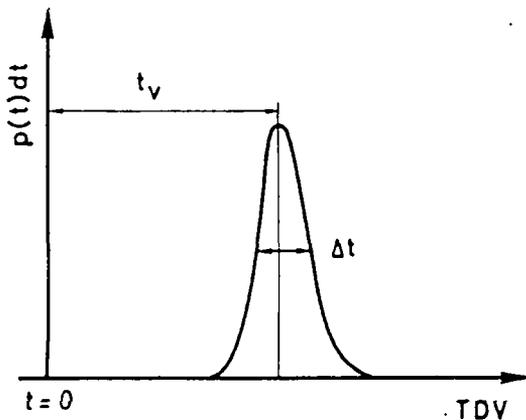


Figure 4.0. Définition des termes t_v et Δt utilisés dans l'expression (4-5)

4.3 Erreurs expérimentales et résolution du système d'analyse des temps de vol.

Le temps de l'ouverture de la fente n'est pas infiniment court, donc la DTV sera convoluée avec la durée d'ouverture de la porte. Cette convolution devient négligeable si la résolution R du système est suffisante.

$$\text{On définit :} \quad R = \Delta t' / \Delta \tilde{t} \quad (4-6)$$

$\Delta t'$ est la largeur à mi-hauteur (LMH) de la distribution des temps de vol des particules, étalées après leur voyage.

$\Delta \tilde{t}$ est la LMH de la distribution des particules définie immédiatement derrière la fente. (durée d'ouverture réelle)

Dans sa thèse, Campargue affirme, sans présenter de calcul qu'il qualifie de "long et ennuyeux", que :

$$t'_v = t_v \left(1 + 0 \left(\frac{1}{R \cdot S} \right)^2 \right) \quad (4-7)$$

$O()$ signifie "de l'ordre de"

t'_v est le temps de vol mesuré par l'appareillage.

t_v est le temps de vol réel des particules.

Avec un $R_{\text{habituel}} \geq 10$ et $S = O(10)$, la convolution introduite par la fente est négligeable.

Si la largeur de porte demeure sans effet notable sur la mesure, lorsque $R > 10$, on peut toujours considérer que la forme de la porte a une influence sur la DTV mesurée. Hagen et Varma (12) ont montré, par un calcul numérique, que la fonction "porte" devient négligeable à partir de $R > 10$.

($10^{-2} \Delta t$ pour $R = 10$). Alkalay et Knuth (13) obtiennent par calcul des conclusions tout à fait semblables. Les erreurs inhérentes à l'imperfection du système physique de mesure restent dans tous les cas inférieures à l'imprécision apportée par la durée d'ouverture d'une porte électronique d'acquisition. ($10 \mu\text{s}/\text{canal}$). De même les dimensions finies de la ionisation correspondent environ à 1 % de l'extension du paquet de particules.

4.4 Partie expérimentale. Description partielle de l'appareillage.

Un disque tournant est muni de deux fentes étroites, d'ouverture $0,6 \times 10$ mm, opposées de 180° . Il laisse périodiquement passer une courte impulsion de gaz (Dirac). Le disque d'un diamètre de 56 mm tourne habituellement à 2400 tours/min, cette vitesse assure un temps d'ouverture de 85 μ s. Le temps de vol est inférieur à 10 ms, permettant le taux de répétition de l'ordre de 14 ms. Un M_T de 10 est responsable d'un étalement de la distribution de 1200 μ s (LMH), ce qui assure au système une bonne résolution de 14 dans ce cas. A l'intérieur du conduit, nous maintenons une pression inférieure à $6 \cdot 10^{-7}$ torrs, ce qui pour une section efficace σ de 5 Å donne un libre parcours moyen λ de 31 m, pour un trajet parcouru de 1,95m. La détection est maintenue à quelques 10^{-7} torrs.

Nous avons constaté qu'en élevant la pression du tube de transit à 10^{-5} torr, nous atténuons l'amplitude de la distribution d'un facteur supérieur à 100, sans que la distribution elle-même soit vraiment altérée dans sa forme. (le nombre de Mach est conservé). Nous expliquons ce comportement par le très petit angle d'acceptance du système. ($\alpha = 0,088^\circ$) Par cette condition, seules parviennent à la détection les particules n'ayant statistiquement pas subi de collisions, alors que les autres sont irrémédiablement éloignées de l'axe et ne sont plus détectées.

La fig. 4.1 montre une trace à l'oscilloscope d'une série d'impulsions de ions SF_5^+ , produites après détente de SF_6 pur. En accumulant quelque $5 \cdot 10^2$ à 10^4 de ces traces, nous obtenons des DTV lisses très précises, comme celles de la fig 4.4. Par un prédélai introduit directement dans l'analyseur, nous pouvons soustraire approximativement le temps de transit des ions dans le filtre de masse (estimé à <1% du temps de vol des neutres). Le jet a ici été irradié par la lentille $f = 30$ cm, dont la précision est inférieure à celle de $f = 20$ cm, utilisée plus tard.

Dans un premier temps, nous avons analysé des distributions de temps de vol (DTDV) obtenues par des détentes de SF_6 pur, ensuite nous avons analysé des DTDV produites par le mélange gazeux SF_6 : Ar / 6 : 94. Le signe "**" se rapporte à un jet irradié par le laser.

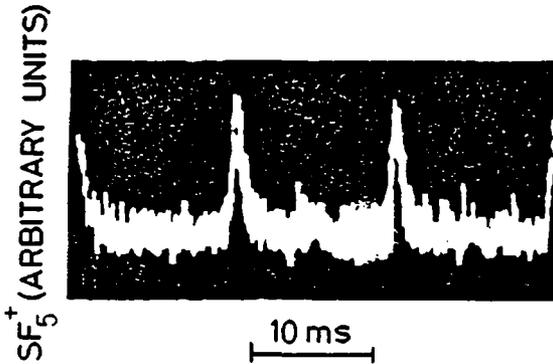


Fig. 4.1 impulsions de ions SF_5^+ détectés après le vol, sur un oscilloscope. Détente d'un jet de SF_6 pur. Nous accumulons $5 \cdot 10^2$ à 10^4 traces pour restituer une distribution de temps de vol de bonne qualité.

4.5 Distribution de temps de vol dans un jet de SF_6 pur :

4.5.1 Estimation de T_{fin} et γ_{fin} dans une détente de SF_6 pur :

Dans la relation (4-5), γ intervient à la racine carrée; de plus $\gamma(SF_6)$ n'est jamais éloigné de 1, donc γ n'a que peu d'influence sur M_T . ce dernier apparaît bien défini par la courbe de DTV. Nous mesurons $M_T = 10$ dans un jet habituel ($T_0 = -50^\circ C$ et $p_0 = 2$ bars).

Par la relation isentropique (2-1) nous pouvons calculer une série de nombres de Mach, imposés à priori par des couples $(\gamma, T_0/T)$, avec $T_0 = 223$ K. Ces chiffres sont reportés au tableau T4.2 .

Parmi les M_T calculés, nous avons entouré ceux qui sont compatibles avec nos expériences. γ n'intervenant pas dans la relation 4-4, nous pouvons ajuster des distributions de vitesses (DV) calculées pour diverses températures locales, à une DV expérimentale . Cette procédure est illustrée à la fig. 4.2. Une DV calculée avec $T_{//} = 16$ K s'ajuste bien à la distribution expérimentale. Cette température exige, d'après le tableau T4.2 un γ voisin de 1,3. La valeur de 16 K est en bon accord avec celle trouvée par Geraedts (14) . Dans les conditions $T_0 = 210$ K et $p_0 = 920$ torrs, $D_b = 30 \mu m$, mesuré par sélecteur de vitesse, il trouve $T_{//} = 23$ K. $\gamma = 1,3$ à basse température, rend bien compte de la désactivation des modes de vibration.

	16K	30K	60K
γ	M_T	M_T	M_T
1,05	23,4	17	12
1,1	16,7	12	8,5
1,2	11,7	8,5	5,05
1,3	9,52	6,9	4,83
1,4	8,3	6,0	4,15

Tableau T4.2. Série de M_T calculés à partir de γ , T imposés, pour $T_0 = 223$ K, avec l'équation (2-1). Sont entourées des valeurs M_T compatibles avec nos expériences.

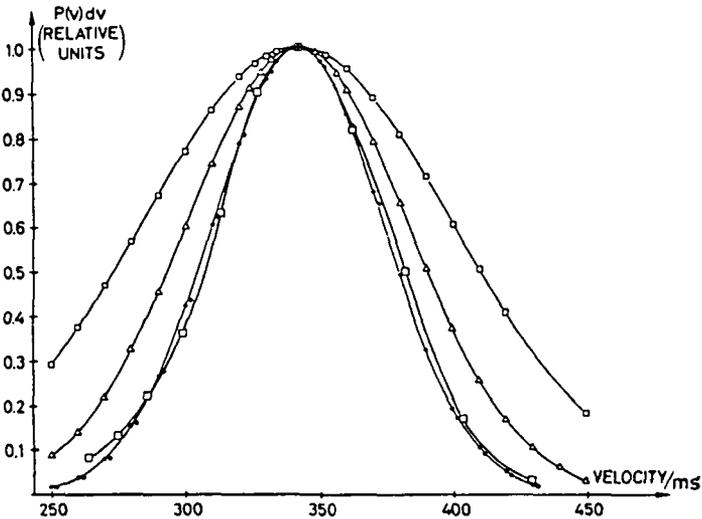


Fig.4.2. Distributions de vitesses, calculées pour $T_f = 60K$ (\square); $T_f = 30K$ (\triangle) et $T_f = 16K$ (\circ), par la relation (4-1), avec $v_h = 340$ m/s, déterminé expérimentalement. Nous comparons ces trois distributions de vitesse avec la distribution de vitesse expérimentale (\bullet), donnant $M_T = 10$ par la relation (4-5). Une température de 16K est en bon accord avec la distribution mesurée. Par le tableau T4.2, nous voyons que $T_- = 16K$ et $M_- = 10$ imposent $\gamma \approx 1,3$.

4.5.2 Influence des collisions sur les conditions terminales :

Pour augmenter les collisions du jet, il suffit d'élever la pression génératrice. Par celà, la relaxation $E_{int} + E_{cin}$ se poursuit plus longtemps. Dans le tableau T4.3, il apparaît clairement qu'en élevant p_0 dans un jet de SF_6 pur à $T_0 = 11^\circ C$, les conditions terminales sont nettement meilleures. v_h augmente et M_T également.

pression (torr)	v_h (m/s)	M_T	Intensité (I)
150	347	6,54	0,4
720	365	8,91	0,97
2200	378	10,08	1,0

Tableau T4.3 : nombre de Mach et vitesse hydrodynamique en fonction de p_0 dans un jet de SF_6 pur à $T_0 = 11^\circ C$.

(L'intensité ne suit pas l'accroissement de pression, car à cette pression génératrice, la pression monte dans la chambre de détente et dans le tube de vol, ce qui atténue l'intensité du jet sans modifier ses caractéristiques terminales.)

4.5.3 Jet de SF_6 pur, irradié dans la région collisionnelle : (fig. 4.3)

Bernstein(15,17) a montré dans des conditions voisines aux nôtres, que les niveaux rotationnels laissés vides par le pompage optique de v_3 , sont recomblés en permanence par l'activité collisionnelle du jet. (rotational hole filling). Par cette caractéristique, la molécule qui traverse le faisceau laser peut absorber jusqu' à six photons par la transition v_3 . Le processus est appelé "collision assisted up pumping". Reuss (18) a montré par analyse Raman que dans des conditions de travail très similaires, en irradiant la zone de forte densité d'un jet de SF_6 pur, on obtient une

redistribution d'énergie sur tous les modes de la molécule. L'énergie vibrationnelle accumulée correspond également à un maximum de 6 photons, l'augmentation de température rotationnelle ΔT_{rot} demeure modérée, $\Delta T_{rot} \approx 200K$.

L'irradiation de SF_6 en zone de collisions denses révèle une conversion très efficace de l'énergie interne en énergie cinétique. Cette conversion a partiellement lieu selon la direction du jet (conversion dirigée), partiellement selon une distribution de vitesses orientées aléatoirement : La première se remarque par une importante augmentation de v_h , la deuxième par une baisse de l'intensité, ($I^*/I_0 < 1$) et une altération du nombre de Mach. Si aucune conversion en énergie cinétique dirigée n'apparaissait, l'effet du laser devrait se borner à étaler la distribution de vitesses autour du même v_h .

	v_h (m/s)	M_T
SF_5^+	358	9,32
SF_5^{+*} (laser)	428	6,68

Tableau T4.4 : valeurs caractéristiques (v_h et M_T) des DV de la fig 4.3

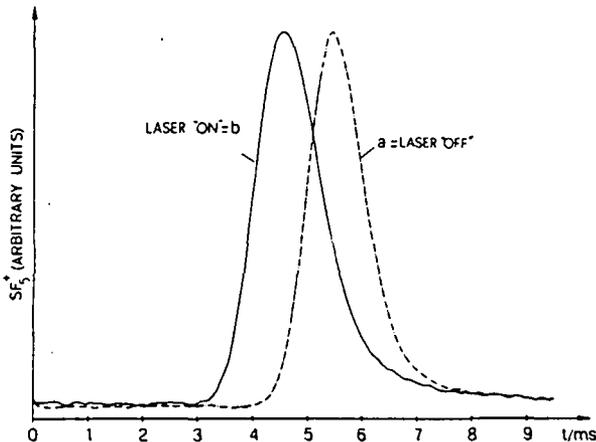


Figure 4.3. Effets du laser sur une distribution de temps de vol d'un

jet de SF_6 pur, lors d'une irradiation à $x_1 = 0x/D$, (région de haute densité du jet), par la transition P16, résonnante avec $^{32}SF_6$.

Nous avons d'autre part comparé la distribution de temps de vol d'un jet excité par laser à celle d'un jet soumis à un chauffage thermique. Pour cela, après avoir mesuré les conditions terminales d'un jet irradié, nous avons chauffé le four jusqu'à atteindre une vitesse hydrodynamique identique à celle du jet irradié. Cette expérience est relatée par la fig. 4.4. L'abscisse a été convertie en énergie, pour supprimer les distorsions d'échelles propres à la mesure de DTDV : ($t = k 1/E^2$). (noter dans ce cas l'excellente symétrie des distributions.)

Courbe A : distribution d' E_C dans un jet de SF_6 émis à $T_0 = -48^\circ C$ et $p_0 = 1520$ torrs.

Courbe B : distribution d' E_C dans un jet aux conditions A, mais excité par laser, en zone de collisions denses .

Courbe C : distribution d' E_C dans un jet dont T_0 est porté à $T_0 = +80^\circ C$, $p_0 = 1520$ torrs , pour obtenir la même énergie cinétique de translation que dans le cas B.

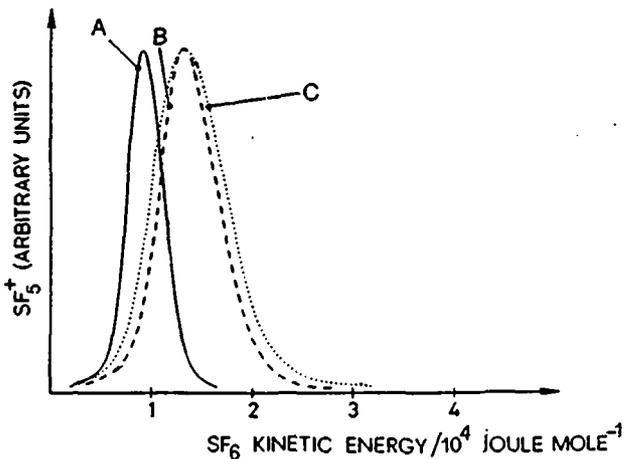


Figure 4.4. Distribution d'énergie cinétique locale de jets de SF_6 pur, aux conditions mentionnées ci-dessus.

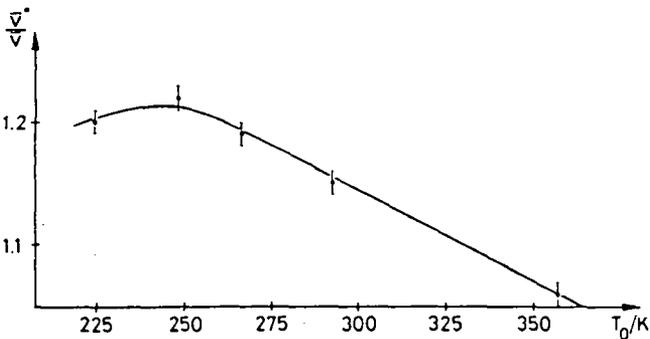
Discussion de la fig 4.4 :

Le jet irradié (B) montre une température locale inférieure à celle du jet chauffé en équilibre thermique. La conversion de l'énergie vibrationnelle en énergie cinétique dirigée est importante, le chauffage translationnel local provoqué par le laser (augmentation de l'agitation locale) en favorisant les collisions a des effets similaires à une augmentation de pression dont les effets sont discutés au §4.5.2.

Nous devons toutefois considérer cette expérience avec prudence : car d'une part nous n'avons pas accès au bilan des répartitions interne et cinétique des énergies; d'autre part, dans le cas B l'expansion démarre avec essentiellement le mode ν_3 excité, alors que dans le cas C l'expansion démarre en conditions d'équilibre thermodynamique. En outre, les deux jets ne sont pas produits par les mêmes conditions génératrices. $\Delta p_0 = 0$, mais $\Delta T_0 = 128 \text{ }^\circ\text{C}$; les conditions terminales ne seront pas forcément identiques.

4.5.4 Accélération du jet par irradiation en fonction de T_0 . (fig 4.5 a et b)

Les fig 4.5 a et b montrent comment varient respectivement les rapports (v^*/v) et (M^*/M) lorsque T_0 augmente, si toutes les autres conditions sont maintenues constantes. $p_0 = 1520$ torrs, la transition P16 délivre une puissance de 25 W à $x_1 = 0x/D$. On constate sur ces deux figures que la perturbation apportée par le laser diminue lorsque T_0 croît. Cet effet doit avoir plusieurs causes conjuguées. En élevant T_0 à p_0 constante, la densité, donc les collisions, diminuent. La relaxation R,V+T peut s'en ressentir. Lorsque T_0 croît, v_h augmente, les molécules demeurent moins longtemps dans le champ du laser, la fluence diminue.



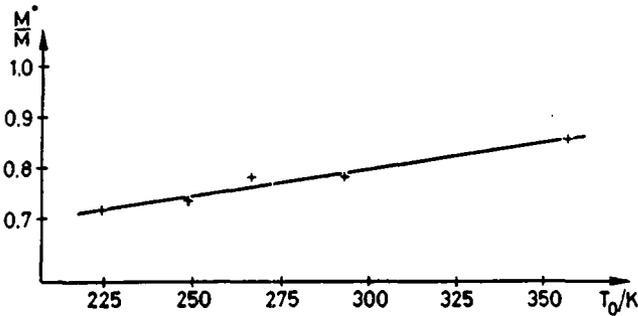


Fig. 4.5.b.

Figure 4.5 : effets du laser sur les rapports v_h^* / v_h et M_T^* / M_T dans un jet de SF_6 pur, à p_0 constant de 1520 torrs, en fonction de la température génératrice, lorsque le laser irradie à la sortie de la buse. $x_l = 0x/D$, transition P16, $P = 25$ W.

En outre nous devons considérer l'artéfact d'échelle. Par rapport au référentiel du laboratoire, une quantité d'énergie cinétique donnée provoque une augmentation de vitesse plus importante à basse vitesse qu'à haute vitesse.

4.5.5 Effets du laser sur v_h , M_T et I , lorsque la position du laser est avancée dans le jet. (fig 4.6)

Nous mesurons les effets du laser par les rapports v_h^* / v_h ; M_T^* / M_T et I^*/I_0 . Ces trois termes sont associés aux effets suivants :

- v_h^*/v_h dépend de la conversion de l'énergie interne en énergie cinétique dirigée.
- M_T^*/M_T et I^*/I_0 sont liés, mais on peut nuancer leur signification :
 - M_T^*/M_T représente plutôt la variation de température locale axiale $T_{//}$, alors que
 - I^*/I_0 relate la dégradation de l'énergie interne en énergie cinétique aléatoire, plus ou moins associée à la température radiale T_{\perp} du jet.

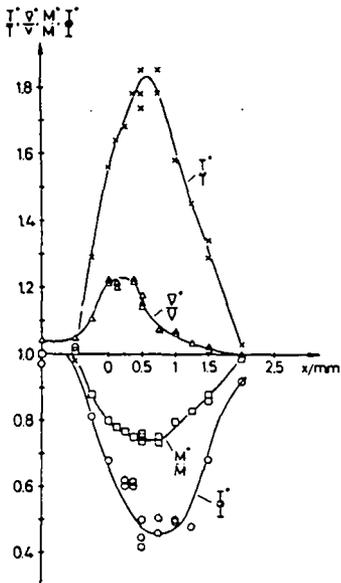


Figure 4.6. Effets du laser sur la température locale, le nombre de Mach, la vitesse hydrodynamique et l'intensité du jet, lorsque l'on avance le point d'irradiation dans le jet. (T^*/T est calculé à partir de M_T , par la relation isentropique (2-1)). Conditions : jet de SF_6 pur à $T_0 = -50^\circ C$, $p_0 = 1520$ torrs, ion SF_5^+ détecté, laser à la transition P16, $P = 25$ W, $D_{buse} = 100\mu m$.

La fig 4.6 indique que ces trois paramètres n'évoluent pas de façon parallèle. La conversion en énergie dirigée culmine très près de la buse, à $x_1 = 0x/D$, alors que les deux autres sont en pleine évolution décroissante. A $x_1 = 7 x/D$, v_h^*/v_h ne vaut plus que 25 % de sa valeur maximale, alors que les deux autres culminent à un effet maximum. Il apparaît que rapidement après la buse, le jet perd le souvenir de sa direction première et la possibilité de relaxer son énergie interne le long de l'axe. Lorsque le régime des collisions baisse, il favorise une dispersion spatiale des vitesses. Finalement, lorsque les collisions disparaissent, la conversion $E_{int} \rightarrow E_{cin}$ s' éteint naturellement.

4.5.6 Distributions de vitesses de clusters $(SF_6)_n$. (fig 4.7)

Nous avons obtenu la DV 4.7B à la masse $SF_6SF_5^+$ (représentant $(SF_6)_n$), alors que 4.7A a été obtenue sur le ion SF_5^+ (SF_6 principalement). Le signal du ion $SF_6SF_5^+$ étant très faible, nous avons lissé la courbe. La fig. 4.7 montre que:

La distribution de vitesse des clusters révèle que ceux-ci sont localement plus froids (M_T cluster > M_T monomères) et plus rapides (v_h clusters > v_h monomères) que les clusters.

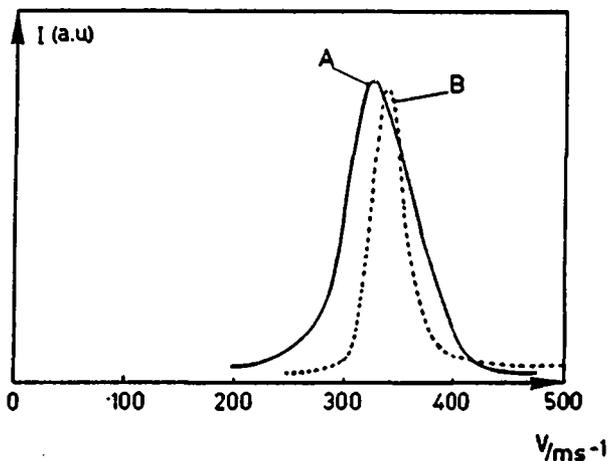


Figure 4.7. Distribution des vitesses du monomère (A, SF_5^+) et du dimère (B, $SF_6SF_5^+$), accompagné de quelques polymères, dans un jet de SF_6 pur à $T_0 = -52^\circ C$, $p_0 = 1580$ torrs. Les clusters semblent plus froids et plus rapides que les monomères.

	v_h (m/s)	M_T
SF_5^+ (A)	320	10
$SF_6SF_5^+$ (B)	335	20

Tableau T4.5. valeurs terminales des jets de la figure 4.7.

En utilisant $\gamma = 1,3$, nous calculons un M_T de clusters trop petit. En réalité γ clusters est plus petit et devrait donner conformément à (4-5) un M_T encore plus élevé.

La distribution de vitesse mesurée sur le ion SF_5^+ montre un léger épaulement du côté des vitesses rapides. Cet épaulement pourrait être provoqué par des fragments SF_5^+ de clusters, élargissant artificiellement la largeur à mi-hauteur de la distribution. Des mesures effectuées en conditions non nucléantes, montrent néanmoins que M_T demeure voisin, voire inférieur à 10.

Discussion :

A priori, les clusters apparaissant dans le jet par fusion de monomères devraient posséder les caractéristiques cinétiques de leurs parents. Il semble pourtant qu'ils acquièrent une certaine indépendance de comportement. En considérant des clusters formés dès le début de la détente, un éventuel glissement devrait les faire retarder sur leurs parents.

Or c'est le comportement contraire qui se présente. Nous pensons que ce comportement relativement paradoxal est lié au processus de relaxation. Les clusters seraient produits par les monomères les plus froids, les mieux relaxés. Ceux-ci devraient être alors ceux qui ont maximisé la conversion $E_{int} \rightarrow E_{cin}$ et qui sont devenus les plus rapides. Cette hypothèse expliquerait la différence de vitesse hydrodynamique.

Les clusters se formeraient à partir de deux particules ayant une petite différence de vitesse, (durée de la rencontre allongée et moins d'excès d'énergie cinétique à évacuer lors de la condensation). Cette hypothèse expliquerait que $M_T \text{ clusters} > M_T \text{ monomères}$.

On peut encore invoquer la séparation des molécules du jet en deux catégories, la première contenant des particules froides, relaxées, en cours de nucléation (quelques % du jet) et la deuxième, complémentaire, formée des molécules qui ont prélevé la chaleur latente de condensation et qui demeurent très agitées.

Finalement, en cas d'équilibre thermique Maxwellien local, les particules lourdes seront forcément animées par des vitesses moindres que les particules légères.

Cette caractéristique très importante révèle que les clusters ont une distribution de vitesses locales mieux centrée que celle des monomères.

C'est un indice très sérieux que le blocage sélectif de la condensation par laser aboutisse à d'importants effets isotopiques par thermodiffusion ou barodiffusion (cf. introduction).

4.6 Distributions de temps de vol dans un jet mixte SF₆ / Ar.

Remarques préliminaires.

Ces mesures proviennent toutes d'un mélange SF₆ : Ar/ 6 : 94.

La concentration de SF₆ utilisée ici est excessive, elle représente en fait une énorme quantité d'énergie interne de SF₆ que l'Ar ne peut évacuer que sous forme translationnelle. Même à partir de conditions génératrices froides, les conditions terminales de ces jets seront nettement moins bonnes que celles que nous atteindrons dans les expériences des chap. 5 et 6. Dans ces deux cas, SF₆ est couramment dilué à moins de 1% dans un gaz rare. Comme conséquence, nous aurons dans ce chapitre des clusters beaucoup plus chauds en température interne que dans les chapitres suivants. Or nous montrerons (chap.5) que les clusters "chauds" sont beaucoup plus sensibles à la prédissociation vibrationnelle et beaucoup plus fragiles à la ionisation.

Dans le chap. 4, nous aurons fréquemment des cas où les clusters sont presque intégralement fragmentés en ions SF₅⁺ et où le laser élimine quasi quantitativement tous les clusters par photodissociation. Nous montrerons au chap 5 que cette dernière situation n'est pas forcément possible dans n'importe quelles conditions.

Les distributions de taille (SF₆)_n sont ici très importantes, ces clusters n'ont pas besoin d'être très froids pour exister (point triple à T₀ = -52°C pour SF₆) ce qui ne sera pas le cas de clusters mixtes SF₆Ar_n beaucoup plus sensibles à l'énergie interne. Cette discussion sera largement reprise au chap. 5, où de nombreuses preuves de ces affirmations seront apportées. Les mesures du chap. 4 ont eût lieu à une époque où nous ignorions encore, et la possibilité effective de séparer les isotopes, et les conditions propices à obtenir de bons facteurs d'enrichissement; ceci explique la concentration mal choisie, fondée sur le choix d'autres groupes ayant travaillé avec des jets de concentration similaire. Nous reportons tout de même ces mesures, car elles apportent, malgré le mauvais choix de la concentration, une quantité d'informations utiles pour la compréhension des effets spectroscopiques et isotopiques.

4.6.1 Introduction :

Dans un jet de gaz mélangés tels que ceux que nous allons étudier, v_h et la largeur à mi-hauteur (M_T) ne représentent souvent plus les vraies caractéristiques cinétiques des molécules du jet.

Dans un jet de SF_6 pur, la fraction de SF_6 condensée est habituellement une partie faible de la masse du SF_6 , le ion SF_5^+ est donc en majorité représentant de SF_6 .

Dans un jet SF_6/Ar (p.ex.), le bain de gaz rare relaxe tellement la molécule polyatomique que la condensation de cette dernière est souvent abondante, voire totale. Dans un tel cas, le ion SF_5^+ n'est plus représentant de SF_6 , mais il est très souvent un fragment ionique de clusters.

En irradiant la détente, le laser élimine du jet certains clusters dont les fragments SF_5^+ contribuaient précédemment à la distribution de vitesse mesurée sur ce ion.

Donc, le laser n'affecte plus seulement la dynamique de l'expansion à travers des relaxations $E_{int} \rightarrow E_{cin}$, il modifie radicalement la composition de la source des ions SF_5^+ .

La dilution de SF_6 dans un gaz léger apporte une collimation importante au gaz accéléré. La fig 4.8 montre l'importance de cette collimation. Les amplitudes des impulsions de gaz détectées sur SF_5^+ sont bien plus intenses que celles détectées à la fig 4.1, (p_0, T_0 , dans des conditions voisines.). La figure 4.9 montre les avantages du jet à gaz vecteur. Les conditions terminales sont bien meilleures que dans un jet de SF_6 pur. Le tableau T4.6 montre les conditions terminales du jet de la fig 4.9, pour $T_0 = -72^\circ C$, $p_0 = 1370$ torrs, mesurées sur trois ions différents.



Figure 4.8. Impulsions de ions SF_5^+ , sur un écran d'oscilloscope, Jet mixte $SF_6 : Ar/6 : 94$. Le SF_6 est fortement collimaté par l'Ar, l'intensité du jet de SF_6 est bien plus forte que celle mesurée à la fig.4.1, dans les mêmes conditions génératrices. Ceci est une conséquence du surplus de relaxation apporté à SF_6 par le gaz vecteur léger.

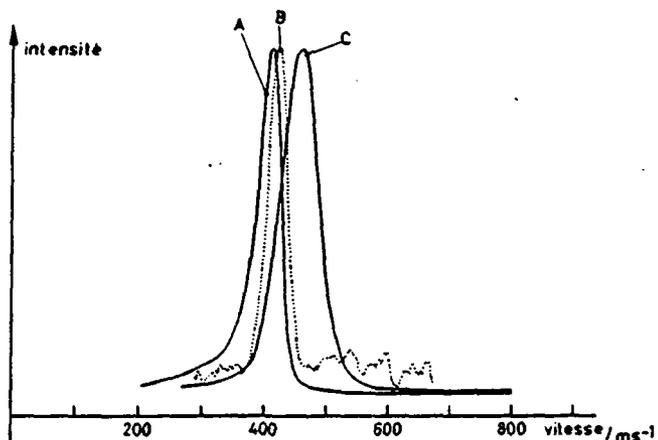


Figure 4.9. Distributions de vitesse mesurées sur trois ions différents : A) SF_5^+ ; B) SF_5Ar^+ ; C) Ar^+ . Les conditions du jet sont : Mélange $SF_6 : Ar / 6 : 94$, à $T_0 = -72^\circ C$ et $p_0 = 1370$ torrs. La conséquence du gaz vecteur est nette, SF_6 voyage beaucoup plus rapidement qu'en jet pur et les nombre de Mach déterminés sur tous ces ions sont élevés. (cf. Tableau T4.6).

ion	v_h (m/s)	M_T
SF_5^+	407	17
SF_5Ar^+	419	21
Ar^+	452	11,8

Tableau T4.6 valeurs caractéristiques de la détente illustrée sur la fig 4.9, $T_0 = -72^\circ C$, $p_0 = 1370$ torrs, $SF_6:Ar / 6 : 94$.

Discussion : conséquence du "seeding" :

- a) la vitesse hydrodynamique de SF_6 est notablement accrue.
- b) les M_T sont également plus élevés qu'en jet de SF_6 pur.
- c) le phénomène de glissement des vitesses est bien visible : $v_{SF_6} < v_{Ar}$.

La hiérarchie des v_h n'est pas égale à la hiérarchie des M_t .

$$v_{SF_5^+} < v_{SF_5Ar^+} < v_{Ar^+} \quad \text{alors que} \quad M_{Ar^+} < M_{SF_5^+} < M_{SF_5Ar^+}$$

Selon les critères de fragmentation et de stabilité des ions, SF_5^+ représente essentiellement la distribution de taille des clusters homogènes $(SF_6)_n$, éventuellement condensés avec un petit peu d'Ar. Selon le degré de condensation du SF_6 , SF_5^+ peut également représenter le monomère SF_6 .

SF_5Ar^+ représente la distribution des clusters mixtes, plus froids que les clusters homogènes, comme nous le verrons au chapitre suivant.

Ar^+ représente essentiellement le gaz Ar non nucléé ; c'est le seul ion qui ne provienne pas de clusters, à moins de très basses températures génératrices. (même dans ce cas, la fraction condensée demeure faible par rapport à la masse totale d'Ar.)

Le comportement apparaissant à la fig 4.9 est explicable par l'important flux de chaleur que l'Ar doit recueillir. Cette chaleur ne pouvant se manifester qu'en énergie translationnelle chez des atomes, les températures

finale de l'Ar, mesurées par M_T seront élevées, M_T demeurera petit. Par contre le ion SF_5^+ (fragment de clusters) produit un nombre de Mach terminal élevé, comme attendu dans les clusters froids, relaxés et ayant libéré leur chaleur latente de condensation dans le bain d'Ar.

D'après les considérations du chap 5, §5.3.3.1, les clusters mixtes, essentiellement SF_6Ar_n , ont toute chance d'être parmi les plus froids du jet; en tout cas, les ions SF_5Ar^+ , émanant de tels clusters, expriment les nombres de Mach terminaux les plus élevés.

4.6.2 Distributions de vitesse dans un jet généré à très basse température
(fig.4.10)

Un jet généré par $T_0 = -96^\circ C$ et $p_0 = 1300$ torrs possède des distributions de vitesse donnant des nombres de Mach très élevés. (Tableau T4.7)

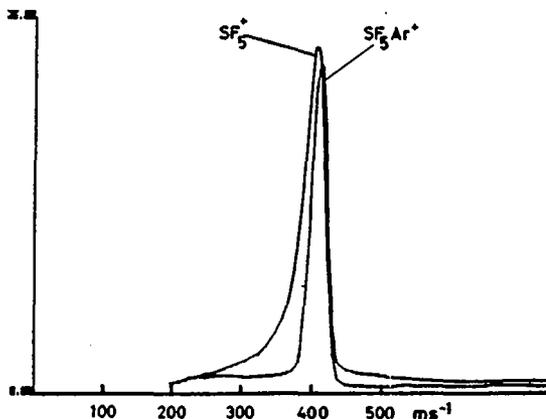


Figure 4.10. Distributions de vitesse mesurées sur 2 ions, dans un jet à T_0 très bas de $-96^\circ C$ et $p_0 = 1300$ torrs. Le nombre de Mach des clusters mixtes, $M_T = 34$ est considérable. Il correspond à des températures translationnelles de 1 à 2 K selon la valeur de γ utilisée !

ion	v_h (m/s)	M_T
SF_5^+	415	20,6
SF_5Ar^+	422	34

Tableau T4.7 . valeurs caractéristiques de la détente illustrée à la fig 4.10, $T_0 = -96^\circ C$ et $p_0 = 1300$ torrs.

La fig. 4.10 montre avec encore plus d'acuité les aspects discutés au paragraphe précédent. La distribution de vitesse produite par SF_5Ar^+ est étroite et symétrique, avec un M_T considérable de 34.

La distribution de vitesse produite par SF_5^+ est plus large et non symétrique. On remarque également que les deux flancs situés du côté rapide des distributions sont abrupts et se superposent. La petite différence montre que SF_5Ar^+ semble même provenir partiellement d'une catégorie de clusters encore plus rapide que ceux donnant SF_5^+ .

Dans des conditions identiques, le § 4.6.5.B. montrera que le monomère possède apparemment un nombre de Mach peu élevé de $M_T = 15$.

les clusters mixtes possèdent des températures translationnelles très basses, qui pourraient accompagner des températures internes également très basses.

La distribution de vitesse de SF_5^+ est beaucoup plus étalée et moins rapide que celle obtenue par le ion cluster, elle doit être le résultat moyen des vitesses d'une distribution de tailles très importante de clusters $(SF_6)_n Ar_m$, fragmentés en SF_5^+ . L'assymétrie de la courbe révèle bien cette caractéristique, la portion $v < 380$ m/s représente des clusters lents, donc chauds par rapport à v_h , que l'on ne rencontre pas sous SF_5Ar^+ .

Remarque : Avec des M_T aussi considérables, la résolution R de notre système devient insuffisante, il est probable que les M_T élevés soient sous évalués.

4.6.3 Effets du laser sur les DV de jets de mélanges gazeux.

Introduction :

Nous abordons ici l'influence d'une irradiation sur le comportement des jets mixtes SF_6 / Ar .

Nous avons mentionné au §4.6.1. que dans un jet SF_6 / Ar froid, le SF_6 est fortement, voire entièrement condensé. Par conséquent, les ions SF_5^+ ne sont souvent que des fragments de clusters, mais plus des ions de monomères. En irradiant le jet en zone de nucléation, nous inhibons la nucléation et photodissociations des clusters déjà formés. Donc la composition du jet arrivant à la détection après irradiation est considérablement différente de celle détectée en absence de laser.

La modification de v_h et M_T mesurée sur SF_5^+ , par l'irradiation du jet dans de telles conditions, n'a alors strictement plus rien à avoir avec des seules relaxations $R, V \rightarrow T$ modifiant le comportement cinétique de SF_6 , comme c'était approximativement le cas en jet de SF_6 pur. En plus, la composition de la phase condensée et sa modification par une irradiation dépend étroitement de paramètres tels que la position du laser, le nombre d'onde utilisé ou les conditions génératrices.

La situation est donc beaucoup plus complexe qu'en jet de SF_6 pur, nous devons considérer avec une extrême prudence l'interprétation que l'on fait des modifications de v_h et M_T induites par le laser.

4.6.4 Jets irradiés en zone collisionnelle, refroidissement de l'Ar. (fig 4.11a et b)

Sur les fig 4.11a et b, l'irradiation du jet émis à T_0 ambiant conduit à de surprenants effets. Les conditions sont : $T_0 = 20^\circ C$, $p_0 = 1370$ torrs, le laser délivre 25W par la transition P 16 à $x_1 = 0x/D$. Le tableau T4.8 relate les effets du laser mesurés sur Ar^+ (fig 4.11 a) et sur SF_5^+ (fig 4.11 b). Les mesures sur Ar^+ proviennent d'un gaz non condensé, donc les effets du laser sont ici une modification de la dynamique du jet d'Ar par l'intermédiaire du chauffage de SF_6 .

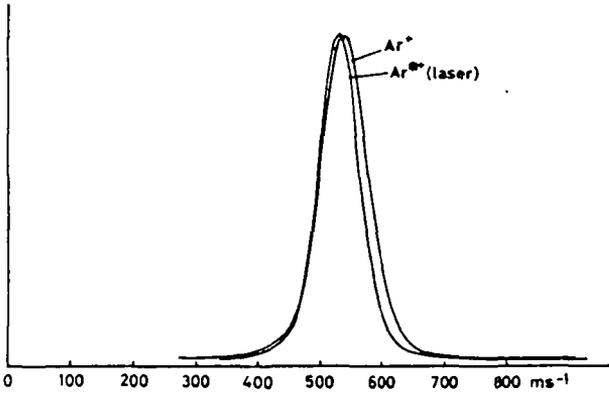


Figure 4.11.a

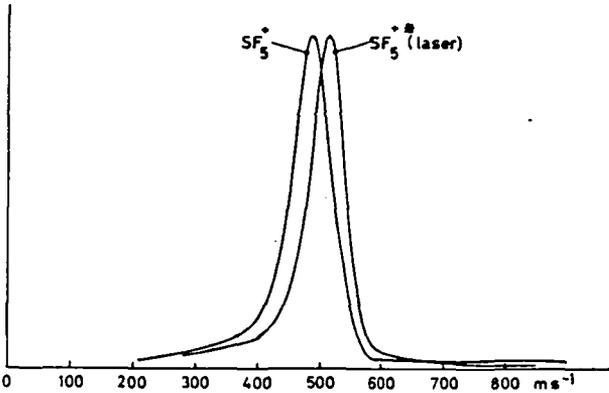


Figure 4.11.b

Figures 4.11 a et b. Conséquences de l'irradiation de la zone de haute densité d'un jet mixte SF_6 / Ar à $T_0 = 20^{\circ}C$ et $p_0 = 1370$ torrs. avec un laser à la transition P16, à $x_l = 0x/D$ et $P = 25$ W. Le laser "refroidit" indiscutablement l'Ar : $M_T^* > M_T$, avec $I^*/I_0 = 1,18$. Sur SF_6 , la situation est plus discutable. Si M_T^* apparemment croît, ceci pourrait être dû à la disparition du jet d'une catégorie de clusters précédemment présents, que le laser a empêché d'apparaître, et qui étaient fragmentés en SF_5^+ . D'autre part si le laser induit un éventuel refroidissement translationnel par activation des collisions et de la relaxation, nous ne possédons aucune indication sur l'énergie interne de SF_6 , mais

ion	v_h (m/s)	M_T	I^*/I_0	Δv
SF ₅ ⁺	491	12,14	0,43	+27 m/s
SF ₅ ^{+*}	518	14,4		
Ar ⁺	538	11,25	1,18	-7 m/s
Ar ^{+*}	531	12,86		

Tableau T4. 8 . Valeurs caractéristiques des DV des fig. 4.11a et b, pour un jet SF₆/Ar à T₀ = 20 °C et p₀ = 1370 torrs; l'irradiation a lieu par la transition P16 délivrant 25 W à x₁ = 0x/D.

Sur Ar⁺ :

On remarque que l'irradiation provoque :

- a) une élévation de M_T (qui est un refroidissement effectif de l'Ar)!
- b) une meilleure collimation du jet d'Ar qui se traduit par $I^*/I_0 > 1$!
- c) un ralentissement de v_h . (Δv = -7m/s).

sur SF₅⁺:

On remarque que l'irradiation provoque :

- a) une augmentation de M_T (refroidissement de la translation T_{//})
- b) une chute de l'intensité
- c) une augmentation de v_h . (Δv = +27 m/s).

Le laser a donc la propriété très surprenante de refroidir l'Ar!

Nous expliquons ce phénomène par les mécanismes suivants :

La relaxation de SF₆^{*} se fait par une activation importante du régime de collision. Cet effet est démontré par l'importante chute du glissement qui passe de 47 m/s sans laser à 13 m/s avec le laser. En augmentant le rythme et le nombre de collisions, la relaxation T→T de l'Ar, la seule possible, très efficace en principe (cf. § 2.10), permet à ce dernier d'accéder à des conditions terminales nettement meilleures, d'où M_T amélioré de 14% et

l'intensité de 18 % ! Ceci , malgré une baisse de vitesse hydrodynamique. La collimation est donc bien provoquée par une augmentation de densité le long de l'axe et non par un accroissement de vitesse qui permet moins au jet de se disperser.

Nous pouvons également considérer que le chauffage translationnel de SF_6 élimine une fraction importante de SF_6 du jet et améliore le γ du mélange. Par là nous pouvons atteindre de meilleures conditions terminales. Nous considérons cette hypothèse avec prudence, car un jet contenant 0,5% SF_6 dans de l'Ar (cf. app.A.8) voit son intensité augmentée de la même façon , mais pour une concentration très faible de SF_6 , lors d'une irradiation de la région de nucléation. Dans ce dernier cas, l'élimination d'une très petite quantité de SF_6 du jet ne peut modifier suffisamment γ pour justifier une pareille augmentation de la collimation du jet. Par contre, le même appendice révèle que la nucléation de clusters Ar_n est fortement augmentée par le laser. Ce comportement montre que l'augmentation du signal Ar^+ accompagne une forte augmentation de l'abondance des clusters. Or un tel effet ne peut être généré que par une probabilité de rencontre accrue entre atomes d'Ar. C'est donc une augmentation du nombre de collisions qui induisant une meilleure relaxation du jet, augmente essentiellement l'intensité de l'Ar par de meilleures conditions terminales. On constate également l'effet antiparallèle d'élimination du SF_6 du jet, malgré une meilleure collimation du gaz vecteur. Ceci indique que SF_6^* (excité), voit sa quantité de mouvement continuellement perturbée par des collisions avec les autres particules du jet, à cause de l'excitation qu'il transporte. Au contraire , l'Ar qui ne rencontre en moyenne une molécule excitée que toutes les 18 collisions, ne subit pas cette contrainte. Cet effet montre la possibilité d'induire l'élimination isotopomérique du jet d'un seul isotopomère irradié, sans conséquence notable pour l'isotopomère non irradié, phénomène que nous avons abordé en introduction sous le terme de "chauffage translationnel sélectif".

La situation de SF_6 , est plus ambiguë à discuter. Si $M_T^*/M_T > 1$, cette constatation pourrait bien n'être qu'apparente. La fig 4.12, de l'expérience du § 4.6.5.A , est conduite dans les mêmes conditions génératrices, mais ici, le laser avancé à 85x/D, n'induit plus qu'une photodissociation des clusters. Le rapport I^*/I_0 de 0,42 montre que ce jet est déjà passablement condensé.

Il se pourrait alors qu'en irradiant à la sortie de la buse, le laser empêche la croissance d'une certaine catégorie de clusters, précédemment présents, et fragmentés en SF_5^+ . D'un autre côté, on sait que le jet irradié en zone de forte densité est nettement moins condensé que le jet non irradié et que dans ce cas, la distribution de vitesse 4.11b, irradiée, est essentiellement celle des monomères. Dans un tel cas, le laser provoque bien une accélération de v_h , une atténuation de I_0 et une éventuelle croissance de M_T . (cette dernière remarque est corroborée par le fait que M_T mesuré après photodissociation d'une fraction importante de clusters, (fig.4.12) conserve M_T à 12,5, alors qu'ici, M_T^* passe à 14,4.). Il demeure une dernière incertitude, nous ne possédons aucune information sur l'énergie interne qui demeure sur SF_6 , mais d'autres travaux (17;18), mesurant ces paramètres, mentionnent que cette énergie peut être élevée.

4.6.5 Jets irradiés en écoulement moléculaire à diverses températures :

L'irradiation a lieu à $x_1 = 85 x/D$.

4.6.5.A. Génération de jets à température ambiante :(fig 4.12)

Cette figure justifie les craintes que nous avons exprimées au § 4.6.1, à savoir que l'abondante nucléation du jet est une cause de perturbation des mesures de l'effet du laser. Dans cette expérience, les conditions sont identiques à celles du § 4.6.4, sauf la position du laser qui a été avancée à $85 x/D$ de la buse. Nous provoquons ainsi uniquement une photodissociation des clusters, sans aucune influence sur la dynamique du jet. Nous reportons les effets mesurés du laser au tableau T4.9.

ion	v_h (m/s)	M_T	I^*/I_0
SF_5^+	491	11,84	0,42
SF_5^{+*}	517	11,50	
Ar^+	537	11,03	0,98
Ar^{+*}	537	11,03	

tableau T4.9, valeurs caractéristiques des DV de la fig.4.12. Les conditions sont identiques à celles de la fig 4.11, sauf $x_1 = 85 x/D$.

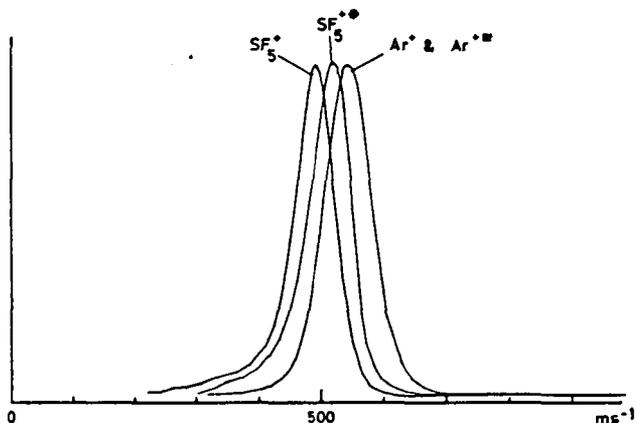


Figure 4.12. Conséquences de l'irradiation d'un jet en région moléculaire ($x_1 = 85x/D$). Dans cette expérience, seuls des clusters peuvent être photodissociés. Les autres conditions sont identiques à celles de la figure 4.11.

Comme on pouvait s'y attendre, le laser n'a aucune action sur Ar^+ , preuve que l' Ar n'est que très peu ou pas nucléé avec SF_6 . Sur SF_5^+ , le laser exerce à nouveau une action curieuse, le laser élimine du jet les clusters photodissociés, il reste donc la fraction non photodissociée ainsi que le monomère. Or cette fraction restante, possède une vitesse plus rapide que la fraction éliminée. Si nous postulons qu'il demeure essentiellement des monomères dans le jet, ces monomères sont plus rapides que les clusters, ce comportement est inverse de celui trouvé à basse température, (§4.6.2). Il est également possible qu'il demeure dans le jet des clusters non photodissociés, plus abondants que les monomères. Dans un tel cas, un jet de cette composition, dans de telles conditions génératrices, ($T_0 = 20^\circ C$) devrait avoir son SF_6 déjà presque intégralement condensé. Cette hypothèse est assez surprenante. Aucune conclusion définitive n'est possible sur SF_6 .

4.6.5 B Génération à très basse température ; $T_0 = -96^{\circ}\text{C}$; fig 4.13

Les conditions de l'expérience sont $T_0 = -96^{\circ}\text{C}$; $p_0 = 1340$ torrs, les autres conditions sont identiques à celles de la fig. 4.12.

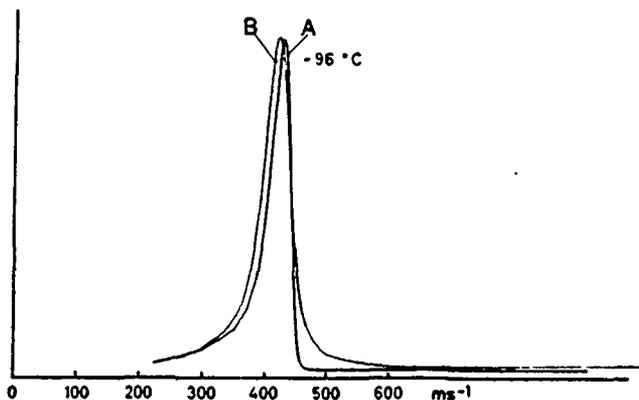


Figure 4.13. Distribution de vitesse d'un jet mixte généré à très basse température. $T_0 = -96^{\circ}\text{C}$, $p_0 = 1340$ torrs, $\text{SF}_6/\text{Ar} / 6:94$, laser irradiant le jet à $x_1 = 85 x/D$, par transition P16, délivrant 25 W. Cas (A), jet non irradié. Cas (B), jet irradié; dans ce cas l'amplitude, ici normalisée, vaut en réalité $0,06 I_0$. Noter la belle symétrie du jet irradié.

-Le cas A est une mesure laser off

-le cas B est une mesure laser on

A basse température, la nucléation mixte $\text{SF}_6\text{-Ar}$ devient très importante; les distributions de tailles $(\text{SF}_6)_n$ sont étendues. Une grande majorité des clusters possèdent des bandes d'absorption à la transition P16. Le laser peut alors photodissocier une part importante de clusters.

La courbe A est étroite et très asymétrique, elle contient les distributions de vitesse de nombreuses sortes de clusters fragmentés en SF_5^+ .

La courbe B (avec laser) a été normalisée à A ; en réalité son amplitude ne vaut que 6% de l'amplitude de A. Ici, la grande majorité des clusters ont été éliminés de l'axe du jet par photodissociation et il ne subsiste pratiquement plus sous la courbe B que la distribution de vitesse des monomères SF₆, sur lesquels le laser n'a aucun effet.

Contrairement à la distribution de vitesse sans laser (A) qui est étroite mais pas symétrique, la distribution de vitesse après irradiation possède une belle symétrie. C'est un signe que cette DV est causée par une catégorie précise de particules, les monomères. Dans ces conditions, M_T doit être assez rigoureux, il vaut 15 et demeure inférieur à celui des clusters. On constate également que v_h (clusters) > v_h (monomères) dans la limite des hypothèses avancées.)

C'est le comportement qui a déjà été trouvé aux paragraphes 4.5.6 et 4.6.2, dans des jets froids et condensés.

Cette figure révèle à nouveau que les clusters possèdent des distributions de vitesses différentes de celles des monomères, et qu'il est possible d'envisager par ce comportement une séparation isotopique efficace par blocage sélectif de nucléation.

4.6.6. Distribution de vitesse de photofragments de clusters éjectés dans l'axe du jet.(fig 4.14, a-g).

Dans cette série de mesures nous présentons 7 couples de distributions de vitesses ; obtenues à des températures comprises entre $T_0 = + 4^{\circ}\text{C}$ et $- 71^{\circ}\text{C}$

- La distribution en traits gras a été obtenue sans laser
- La distribution en traits fins a été obtenue avec laser

Les conditions de l'expérience sont $p_0 = 1350$ torrs ; $P = 25$ W ; transition P16 ; $x_1 = 80$ x/D ; Le laser n'affecte donc le jet que par photodissociation. Les températures sont reportées sur les figures 4.14. Le tableau T4.10 résume les valeurs caractéristiques terminales de chaque cas.

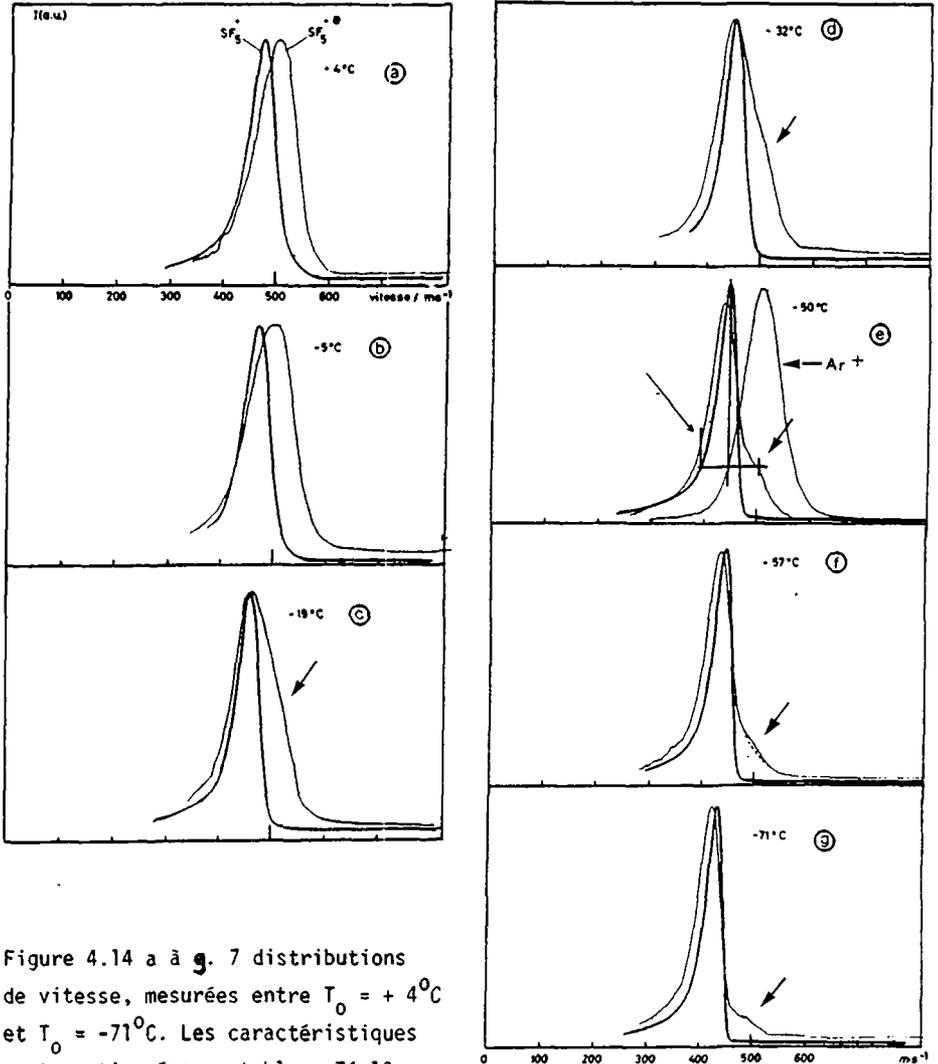


Figure 4.14 a à g. 7 distributions de vitesse, mesurées entre $T_0 = +4^{\circ}\text{C}$ et $T_0 = -71^{\circ}\text{C}$. Les caractéristiques sont mentionnées au tableau T4.10.

Les distributions en trait mince sont des distributions non irradiées, les distributions en traits gras sont des distributions irradiées en zone moléculaire, à $x_1 = 85 \text{ x/D}$. La fig e) mentionne la distribution de vitesse mesurée sur le ion Ar^+ , en provenance d'atomes non condensés, elle demeure symétrique. L'épaule mentionnée par la flèche devrait provenir de photofragments de clusters irradiés, accélérés dans l'axe du jet.

Figure 14.	T_o	SF_5^+		Ar^+		Δv slip	SF_5^+ I/I_o	Ar^+ I/I_o
		v_h	v_h^*	v_h	v_h^*			
a	+4°C	475	501	532	532	10,7%	0,15	0,95
b	-5	469	494	525	525	10,6	0,07	1,04
c	-19	460	464	522	522	11,87	0,055	0,93
d	-32	454	452	513	513	11,5	0,05	0,98
e	-50	444	437	505	505	12,07	0,048	0,98
f	-57	439	431	498	496	11,84	0,02	0,92
g	-71	429	419	493	489	12,98	0,05	0,94

Tableau T 4.10 Valeurs caractéristiques des DV de la fig. 4.14 , a-g pour $p_o = 1350$ torrs, $P = 25$ W, transition P16, $x_1 = 80$ x/D, v_h donné en m/s .

Distributions de vitesse de SF_5^+ sans laser

Ces distributions deviennent de plus en plus monocinétiques et perdent leur symétrie lorsque T_o baisse. Ces distributions proviennent de clusters de plus en plus lourds, à mesure que T_o décroissant favorise la condensation. Elles répondent aux mêmes critères que ceux décrits au § 4.6.2.

A titre de comparaison, on peut constater qu'une distribution de vitesse de vrais monomères, relatés par le ion Ar^+ , demeure parfaitement symétrique à $T_o = -50^\circ C$, fig 4.14 e, et n'accuse aucune des distorsions vues sur les ions SF_5^+ .

Distributions de vitesse de SF_5^+ avec laser :

L'amplitude des distributions de vitesses de SF_5^+ des jets irradiés est en réalité considérablement réduite. (cf. tableau T 4.10). En arguant de l'hypothèse que $SF_5^+^*$ représente à peu près la distribution de vitesse de SF_6 après éjection des clusters, on voit que les clusters semblent plus lents que les monomères à haute température mais que les clusters sont plus rapides que les monomères à basse température (après inversion des vitesses vers $-20^\circ C$).

La discussion de ces 7 figures est difficile, plusieurs facteurs parasites, liés à la nucléation partielle, ne permettent pas une analyse rigoureuse des effets du laser pour $T_0 > -20^\circ\text{C}$. Par contre à partir de $T_0 \leq -19^\circ\text{C}$ (4.14 C) on voit distinctement pointer un épaulement sur le flanc droit des distributions SF_5^{+*} (laser). Nous pensons que cet épaulement représente la fraction des clusters photodissociés (selon une symétrie sphérique par rapport à v_n) et qui demeurent le long de l'axe du jet, comme Gentry (16) l'a déjà observé délibérément sur d'autres clusters. La partie accélérée (flanc rapide) est bien distincte; la partie ralentie (flanc lent) n'est que peu visible. Nous avons 2 raisons à cela :

- 1) comme la durée du vol des photofragments retardés est plus longue, la dispersion de ces derniers augmente.
- 2) le traitement par digitalisation numérique, de conversion d'échelles (DTDV + DV) fait perdre géométriquement l'information, mais sur les spectres originaux, la partie ralentie est plus distincte.

Nous estimons très grossièrement que les photofragments sont éloignés avec une vitesse moyenne de 50 m/s (fig. 4.14.e), par rapport à v_n (centre de gravité), ainsi nous calculons facilement que l'énergie cinétique transportée par 2 photofragments SF_6 provenant de la décomposition d'un dimère $(\text{SF}_6)_2$, correspondrait à 3,5% de l'énergie du photon.

L'ordre de grandeur des énergies est en bon accord avec les mesures de Gentry, mais nous devons considérer que par l'abondance des tailles des clusters présents et les possibilités de photodissociation, cette valeur n'a qu'une signification indicative.

Nous avons calculé l'abondance théorique qu'auraient les clusters photodissociés, avec 50 m/s de vitesse relative sur v_n , nous comparons cette valeur à l'amplitude mesurée de l'épaulement.

Amplitude calculée des photofragments :

A) Munis d'une survitesse locale de 50 m/s, les photofragments seront répartis sur une sphère de 23 cm de rayon lorsque leur centre de gravité (CG) arrivera à la détection. Une correction tenant compte de l'avance du front par rapport au CG aboutit à ce qu'un diamètre d'entrée dans le QMS de 3 mm laisse pénétrer $1,4 \cdot 10^{-5}$ du total des photofragments, par le premier front.

Amplitude mesurée des photofragments :

B) A la fig. 6.14 f ; le rapport I^*/I_0 , de 0,02, représente le reste de SF_6 détectés ; l'amplitude de la bosse de photofragments valant elle-même 2% de l'amplitude de la DV avec laser elle représente $4,2 \cdot 10^{-4}$ du signal total de SF_6 .

Le dernier chiffre est surévalué , notamment par le fait que de gros clusters irradiés peuvent survivre à la trajectoire en donnant plus de SF_5^+ à la ionisation (cf chap. (5))

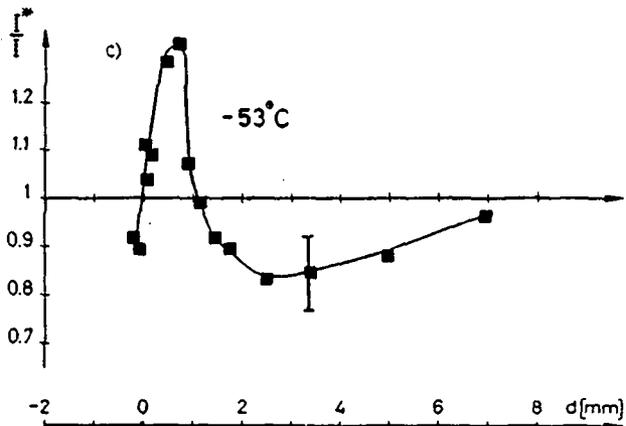
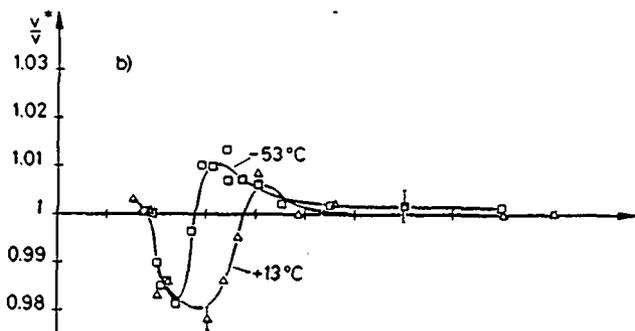
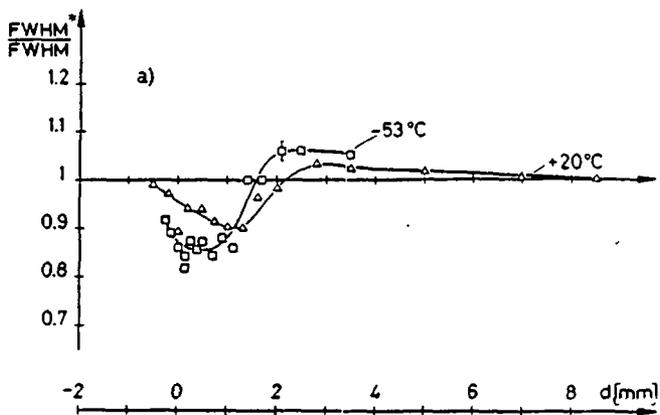
Ces 2 chiffres sont en apparence assez différents, mais compte tenu des approximations utilisées : I^*/I_0 difficile à estimer exactement, il peut demeurer une certaine fraction de clusters non photodissociés. Δv des photofragments pas très précis, ce dernier provient en outre d'une distribution de tailles. L'amplitude de l'épaulement n'est pas précise, l'estimation du volume de gaz entrant dans la ionisation (calcul théorique) est également peu précise, la concordance apparaît relativement bonne. En outre, il est difficile d'entrevoir un autre phénomène pouvant être à l'origine d'un tel épaulement.

4.6.7 Perturbation du jet d'Ar par action du laser sur SF_6 (fig. 4,15)

Dans cette expérience, nous analysons l'action du laser sur les conditions terminales de l'Ar, en fonction de la position d'irradiation. Les conditions expérimentales sont : $p_0 = 1370$ torrs, le laser délivre $P = 25$ W à la transition P16.

- Nous notons que le refroidissement de l'Ar ($F_{WHM}^*/F_{WHM} < 1$) n'apparaît que pour un laser positionné en zone de densité très élevée.

En arrière de $x_1 = -5 x/D$, la buse est chauffée par le laser, l'effet est perdu. Au delà de $x_1 = 15 - 20$. La dispersion de l'Ar est augmentée, signe que l'Ar est chauffé. Entre deux, l'Ar bénéficie d'une augmentation de relaxation dans la région des collisions denses. I^*/I_0 atteint 1,35 à $x_1 = 5x/D$. L'augmentation d'intensité du jet, $I^*/I_0 > 1$, à $T_0 = -53^\circ C$, ainsi que l'effet de conversion en énergie cinétique dirigée ($v^*/v > 1$), culminent à distance plus rapprochée de la buse que l'effet de rétrécissement de la LMH ($F_{WHM}^*/F_{WHM} < 1$). Un comportement analogue à celui-ci avait été observé



Figures 4.15 a, b et c.

Figures 4.15 a,b et c. Effets du laser sur v_h, M_T et I de l'Ar, vu à la masse Ar^+ , pour un jet de SF_6 : Ar / 6 : 94, à $p_0 = 1370$ torrs. Le laser délivre $P = 25$ W à la transition P 16, sa position est variée de $x_T = -5 x/D$ à $+60 x/D$. Comme l'Ar n'est pas condensé, les signaux mesurés ne sont pas altérés par la fragmentation de clusters. Les variations de v_h et M_T sous l'action d'une irradiation sont donc rigoureusement mesurées par les rapports v_h^* / v_h et M_T^* / M_T . Cette figure démontre encore l'effet de refroidissement indirectement induit sur l'Ar par l'excitation vibrationnelle de SF_6 . Le phénomène est strictement limité à la zone de forte densité du jet. Dès l'éclairement de la zone transitoire, le refroidissement cède sa place à un simple chauffage de l'Ar, visible par décroissance de M_T .

Remarque : La mesure de I^*/I_0 n'est pas précise, car elle fait intervenir non seulement le nombre d'accumulation de spectres (amplitude du pic), mais également sa forme (intégrale) qui varie fortement de l'irradiation à la non irradiation. Toutefois, I^*/I_0 présente des caractéristiques très anti-parallèles aux deux autres.

Il est impossible de décrire, de façon similaire, le comportement de SF_6 à partir du ion SF_5^+ , en fonction de la position du laser. La multiplicité des effets rend la situation tout à fait indescriptible.

4.6.8 Conclusion :

— Dans un jet de SF_6 pur, pas ou peu nucléé, le ion SF_5^+ est principalement issu du monomère SF_6 . Déterminer une modification de DV sur des ions SF_5^+ revient à déterminer avec une bonne précision une modification des conditions terminales du SF_6 , par le laser.

— Dans un jet de SF_6 fortement dilué dans un gaz porteur, (Ar p. ex :) la nucléation du SF_6 est forte, voire totale (sans que la masse nucléée soit une importante fraction de la masse du jet).

Le ion SF_5^+ est alors principalement un fragment de cluster, dont il porte l'information. Il en résulte que 1), la mesure de DV sur SF_5^+ donne un mélange des caractéristiques terminales des clusters dont ces ions sont issus et 2), l'irradiation du jet par laser modifie radicalement la compo-

sition du contenu du jet. Donc les caractéristiques terminales v_h et M_T mesurées sans irradiation et avec irradiation proviennent de jets de compositions différentes. Comparer v_h^* et v_h ainsi que M_T^* et M_T est souvent parfaitement irréaliste.

- Dans certaines conditions, la photodissociation par le laser de presque tous les clusters présents dans le jet permet de révéler la vraie distribution de vitesse du SF_6 resté sous forme de monomère, et in affectée par le laser, en écoulement moléculaire.

- L'irradiation du jet en région de nucléation peut conduire à un refroidissement de l'Ar accompagné d'une augmentation sensible de son intensité.

- L'irradiation d'un jet très froid, en région moléculaire, fait apparaître les DV des photofragments Van der Waals éjectés le long de l'axe et permet d'estimer la fraction de l'énergie du photon converti en Ec.

- A haute température génératrice, les clusters sont apparemment plus lents que les monomères (cette affirmation demeure spéculative et faite sous réserve de mesures complémentaires).

Mais à basse température génératrice, les clusters sont plus rapides et sans doute plus froids que les monomères.

- L'irradiation du jet en région de nucléation est rapidement suivie de transferts d'énergie interne en énergie cinétique au cours des collisions. Cet effet que nous nommons "chauffage translationnel" pourra avoir une sélectivité isotopique importante, si la dilution du SF_6 est suffisante.

Nous proposons de poursuivre l'étude des distributions de vitesse dans des conditions de détection isotopiquement sélective. En connaissant " à priori " des conditions expérimentales aptes à produire une excellente séparation isotopique , Par cela. les problèmes de détection, très pointus dans une configuration TDV pourraient être beaucoup réduits.

Il devrait être possible alors de mettre en évidence (ou non) l'accélération sélective d'un isotopomère irradié, suite à la conversion de l'énergie interne en énergie dirigée.

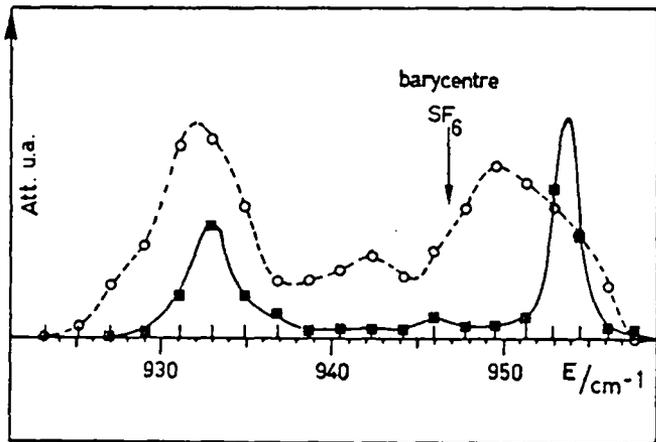
Un résultat positif apporterait la démonstration absolue qu'il est possible de favoriser l'enrichissement isotopique par voie aérodynamique, sans nécessairement passer par une augmentation de l'écart relatif de masse; donc sans passer par la condensation sélective du jet. Nous aurons ainsi découvert une nouvelle voie originale de séparation isotopique aérodynamique.

Bibliographie du chapitre 4.

1. E.W. Becker et W. Henkes : Z. Phys. 146, 1965, p.333.
2. 1) J.B. Anderson: dans "Molecular Beams from Nozzle Sources" ; Molecular Beams and Low Density Gasdynamics. P. Wegener, 1974, Marcel Dekker, New-York, 1974.
2). Rarefied Gas Dynamics, (RGD), proceedings des premières années en général.
3. H. Askhénas et F.S. Shermann: 4th RGD, vol 2, p.84. (1964)
4. R.A. Oman, Phys.Fluid: 6, 1963, p.1030.
5. J.B. Anderson et J.B. Fenn: Phys. Fluid. 8, 1965,p.780.
6. R. Campargue, thèse de doctorat, Saclay, France.
7. J. Geraedts, S. Stolte et J. Reuss: Z. Phys. A. 304, 1982, p.167.
8. P. Mélinon: Thèse de doctorat, université C. Bernard, Lyon, France, 1982.
9. R.E. Miller: Thèse de doctorat, université de Waterloo, Canada 1983.
10. A. Kantrowitz et J. Grey : Rev. Sci. Instr. 22,1951,p.333.
11. O.F. Hagen et H.S. Morton : 5th RGD, vol 2, 1966, p.1369.
12. O.F. Hagen et A.K. Varma : Rev. Sci. Instr. 39, 1968, p.47.
13. J.A. Alcalay et E.L. Knuth : Rev. Sci. Instr. 40, 1968, p.438.
14. J. Geraedts : Thèse de doctorat, université de Nimègue, Pays-Bas, 1983.
15. R.B. Bernstein et al : J.Chem. Phys. 85, 1981, p.751.
16. W.R. Gentry , M.A. Hoffbauer et F.C. Giese : Int. Symp. on Molecular Beams, 1979, p.273.
17. R.B. Bernstein et al: J.Phys. Chem. 85, 1981, p.571.
18. G. Luiks, J. Timmermann, S. Stolte et J. Reuss : Chem. Phys. 77, 1983, p. 169.

CHAPITRE V

SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DE MOLECULES DE VAN DER WAALS, PAR PREDIS- CIATION VIBRATIONNELLE ET DETECTION DE MASSE.



Spectres IR de clusters condensés dans de l'Argon (---)
ou du Néon (—) .

CHAPITRE V

Spectroscopie IR de molécules de Van der Waals $(SF_6)_n Ar_m$ par prédissociation vibrationnelle.

5.1. Introduction

5.2. Notions théoriques : calcul de spectres de polymères $(SF_6)_n$

5.3. Partie expérimentale

5.3.1 Mise en évidence de la zone de croissance des clusters

5.3.2 Mise en évidence du refroidissement et de la croissance de clusters mixtes, en avançant le laser dans l'expansion.

5.3.3. Déplacement vers le rouge des spectres de clusters monomériques en fonction du nombre d'Ar attachés à SF_6

5.3.4 Stabilité des ions clusters en fonction de T_0

5.3.5 Effets de la concentration de SF_6 sur les spectres de prédissociation vibrationnelle

5.3.6 Effets du type de gaz vecteur utilisé sur la nucléation du jet

5.3.7 Spectres IR de polymères $(SF_6)_n Ar_m$

5.3.8 Limites de la prédissociation vibrationnelle dans de grosses molécules de Van der Waals.

5.3.9 Discussion générale.

CHAPITRE V

=====

Spectroscopie IR de molécules de Van der Waals (SF_6)_n Ar_m par prédissociation vibrationnelle.

5.1 Introduction :

5.1.1 Généralités :

Les molécules de Van der Waals sont formées au cours du refroidissement que subissent les atomes ou molécules dans une détente adiabatique. Les puits de potentiel responsables de leur cohésion étant bien souvent de l'ordre de grandeur de 1 kcal/mole, ces molécules sont très fragiles. Récemment, elles ont été le sujet de recherches spectroscopiques assez poussées. (1,6)

Dans un petit cluster Van der Waals, des atomes ou des molécules sont attachés par de faibles interactions. Les distances entre les particules sont relativement élevées, comparées aux liaisons chimiques. Il en résulte des amplitudes de vibration élevées, dans des puits de potentiel peu profondset fortement anharmoniques.

Le nombre d'onde de ces vibrations est souvent inférieur à 30 cm^{-1} , voire 10 cm^{-1} (1,2). Les constantes de rotation correspondent à de grands moments angulaires et demeurent par conséquent très petites.

Les basses fréquences de vibration des liaisons Van der Waals ne permettent pas d'employer des méthodes conventionnelles de spectroscopie d'absorption IR à transmission. Ainsi Silvera (3) a étudié des dimères Ar_2 directement par spectrométrie Raman, dans un jet, intracavité. Klemperer et ses collaborateurs sont passés maîtres dans l'étude de la structure de dimères de Van der Waals ($Ar-N_2O$, $Ar-HF$, etc) (30),

par spectroscopie RF défléchissant certains états quantiques du jet. Ces méthodes donnent directement accès aux constantes spectroscopiques des molécules étudiées.

La prédissociation vibrationnelle (PV) de molécules de Van der Waals est moins performante, mais plus aisée à mettre en oeuvre que les méthodes décrites ci-dessus. Elle renseigne en particulier sur les perturbations mutuelles que se font subir les molécules entre elles et sur certaines de leur bandes d'absorption moléculaires classiques (1,5).

Le processus de prédissociation vibrationnelle a été considérablement décrit ailleurs (7,8). En résumé, l'absorption d'un photon par une des molécules du cluster est rapidement suivie du transfert partiel de l'énergie vibrationnelle dans la liaison de Van der Waals, par l'intermédiaire de couplages internes entre liaison chimique et Van der Waals. Cette énergie déborde rapidement le puits Van der Waals, menant à la rupture du cluster. Les photofragments s'éloignent alors en général de l'axe du jet en emportant une petite fraction de l'énergie du photon sous forme cinétique. Selon de nombreux auteurs, la durée de vie très courte du processus (quelques 10^{-13} s) est responsable d'un élargissement spectral homogène de la bande d'absorption lié à la relation d'incertitude (8,1) . $\tau = (2\pi c \cdot \text{LMH} (\text{cm}^{-1}))^{-1}$.

Cette idée a apparemment été émise il y a une quarantaine d'années déjà (11). Ce cas semble typique avec des dimères tels que $(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}$, X=gaz rare, etc, où l'élargissement homogène peut atteindre une LMH de 15 cm^{-1} . Dans d'autres cas, la durée de vie du complexe excité est beaucoup plus longue et c'est alors une structure spectrale sous jacente qui dicte la largeur de bande (9).

Gaeraedts estime p.ex. qu'un cluster $(\text{SF}_6)_2$ excité pourrait survivre à quelques 40000 vibrations (10) avant de se rompre. Miller (9) a calculé une structure rotationnelle: de 10^5 raies pour un cluster $(\text{CO}_2)_2$, dont l'enveloppe est analogue au spectre IR mesuré par PV du même cluster. La durée de vie prédissoiciative associée à un élargissement homogène serait dans ce cas de 2.3ps.

On pense également que parfois c'est un couplage très rapide au sein du monomère qui absorbe, qui soit à l'origine d'un élargissement homogène du spectre.

La question de l'origine de la LMH reste aujourd'hui encore très controversée (1). La PV est souvent mesurée avec des lasers IR puissants, aux transitions malheureusement très discrètes. Parfois avec des lasers continuellement balayables (9) de faible puissance, (les méthodes de détection sont alors plus subtiles).

L'intervalle de l'ordre de $1,5 \text{ à } 2 \text{ cm}^{-1}$ entre deux transitions très monochromatiques, permis par le laser à CO_2 , est à ce titre un gros handicap pour la résolution des spectres.

Le principe d'une analyse de spectres IR par prédissociation vibrationnelle a semble-t'il été proposé pour la première fois par Klemperer en 1974 (12). Scoles & al. (13) ont obtenu les tout premiers spectres IR par cette méthode en 1977, en irradiant un jet contenant des dimères $(\text{N}_2\text{O})_2$. Terminons en citant Reuss (1) : " The method is still in its infancy ".

5.1.2 Utilité des spectres de prédissociation vibrationnelle de clusters mixtes $(\text{SF}_6)_m \text{Ar}_n$.

Remarque :

En détectant un spectre IR de prédissociation vibrationnelle par mesure de la variation de l'intensité d'un ion, on convolue la spectroscopie IR avec un effet néfaste inhérent à la ionisation. Etant délicats, les clusters VdW, lors de la ionisation, se fragmentent facilement en ion-clusters de masse inférieure à celle du cluster, par perte d'unités monomériques. Ainsi toute la distribution de taille $(\text{SF}_6)_n$ produit avec une certaine probabilité le ions SF_5^+ . Donc l'intensité du ion SF_5^+ est dictée par la variation d'intensité de nombreux clusters. Or chacun de ces clusters possède son propre spectre, différent de celui de ses voisins. Ainsi, le ion SF_5^+ transporte l'information spectroscopique de toute la distribution de taille, $(\text{SF}_6)_n$ et $(\text{SF}_6)_n \text{Ar}_m$ dans notre cas.

Pour éviter que cet effet ennuyeux ne détruise trop la qualité des spectres de clusters que l'on recherche, la nucléation est habituellement sévèrement restreinte. Gaeraedts p. ex : emploie un jet de SF_6 accéléré par de l'He (nucléation faible, car les collisions demeurent peu nombreuses en détente), détendu à travers une buse de petit diamètre ; $D = 30 \mu\text{m}$, qui ne favorise pas la nucléation (5).

La spectroscopie par prédissociation vibrationnelle montre que dans un tel jet n'apparaissent essentiellement que des dimères $(SF_6)_2$. Les mesures de spectres pris à la masse SF_5^+ sont donc assez rigoureuses. A l'opposé, Rechsteiner (14,15) a détendu du SF_6 pur pour obtenir un jet très condensé, détectant $(SF_6)_{100}$ par spectrométrie de masse. Dans ce cas, le spectre IR obtenu à une masse donnée est le résultat global de l'absorption de la population de clusters de masse supérieure à celle du ion détecté, $(SF_6)_i SF_5^+$.

Nous avons été confrontés à des contraintes expérimentales apparemment inconciliables : Nous avons postulé en introduction, qu'une abondante phase condensée était une condition impérative pour obtenir de bons facteurs de séparation. Cette hypothèse étant posée, il importait malgré tout de connaître les spectres IR des diverses espèces condensées produites dans notre jet. Il y avait pour cela au moins deux raisons importantes :

Premièrement, les spectres de distribution de taille tels que celui de l'appendice A.2 sont trop dépendants de facteurs intrinsèques à la détection de masse pour représenter la vraie distribution de taille des clusters du jet. En particulier, l'intensité des ions dépend de la section efficace de ionisation du cluster, de la discrimination de masse importante du QMS, des chemins suivis par la fragmentation et de la stabilité propre des ions clusters. De plus, certains de ces paramètres dépendent plus ou moins fortement de T_0 et p_0 .

Ensuite, l'enrichissement isotopique par PV sélective est également un procédé séparatif envisagé. Nous devons alors connaître les spectres d'absorption des divers types de clusters, ainsi que leur sensibilité à des paramètres tel que T_0 , p_0 , le type de gaz porteur, le nombre d'atomes d'Ar attachés, etc. Ceci nous permet de rechercher les meilleurs rendements de séparation et savoir d'autre part quel cluster photodissocié est responsable d'un enrichissement donné.

Ainsi, contrairement à l'habitude d'autres laboratoires qui cherchent à minimiser la nucléation du jet pour réduire les perturbations spectroscopiques engendrées par la fragmentation ionique, nous avons délibérément forcé la

nucléation du jet en adoptant de très basses températures génératrices. Nous avons alors constaté que la présence d'atomes de gaz rares autour de SF_6 augmentait la stabilité du ion cluster à la fragmentation et celle du cluster à la prédissoiation vibrationnelle. Nous nous attachèrons à démontrer ces caractéristiques au cours de ce chapitre.

5.2 Notions théoriques :

Calcul de spectres de polymères $(SF_6)_n$, selon Geraedts (17) :

Le mode de vibration ν_3 caractérise le stretch antisymétrique F-S-F selon trois directions perpendiculaires, la symétrie octaédrique de la molécule entraîne une triple dégénérescence du mode. Le spectre du dimère possède deux bandes, l'une est déplacée de $+\Delta$ (vers le "bleu"), sa force oscillatrice (l'intensité) valant le double de celle de l'autre bande, qui elle est déplacée de -2Δ vers le "rouge". Les deux par rapport à la bande du monomère. Celui-ci joue le rôle de barycentre. 3Δ valent expérimentalement $20,5\text{ cm}^{-1}$. (fig. 5.9)

Geraedts et al. (16) en 1980 ont les premiers constaté cette séparation qu'ils ont interprétée en 1982 comme la levée d'une dégénérescence de ν_3 , (17) par une forte interaction dipolaire d'un monomère sur l'autre. Cette interaction est provoquée par un moment dipolaire de transition élevé de $\mu=0,388D$. (18).

La haute symétrie de SF_6 permet aux trois modes ν_3 d'agir comme un oscillateur harmonique tridimensionnel isotropique. Les perturbations telles que les forces de Coriolis et les rotations propres des molécules sont petites par rapport à 20 cm^{-1} et sont négligées.

Dans un dimère, Geraedts et al. considèrent que chaque élément de matrice de transition dipolaire agit sur un mode de vibrations parallèle et deux modes perpendiculaires de l'autre molécule. Ceci produit l'importante séparation en 2 bandes avec les intensités et les amplitudes déjà discutées.

(Le même phénomène apparaît également dans $(\text{SiF}_4)_2$ (5)). Le calcul du modèle est bien expliqué dans la référence (17). Geraedts et al. utilisent l'Hamiltonien d'interaction dipolaire, que l'on trouve dans (19).

$$H_{DD} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} R_{ij}^{-3} \{ \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j - 3 (\vec{\mu}_i \hat{R}_{ij}) (\hat{R}_{ij} \mu_j) \}$$

avec R_{ij} La distance entre les molécules i et j du cluster

\hat{R}_{ij} Le vecteur unitaire selon l'axe ij

$\vec{\mu}_i$ L'opérateur moment dipolaire

Les déplacements de bandes observés correspondent aux valeurs propres de l'hamiltonien d'interaction contenant seulement les termes dipolaires. Geraedts et al ont généralisé le traitement décrit ci-dessus jusqu'à un cluster de 8 unités (17), les résultats sont résumés sur le tableau (T.5.1) qui donne la position et l'intensité relatives des raies. Ce tableau montre que les bandes des gros clusters ont tendance à sortir du champ spectral du laser du côté bleu et demeurer au voisinage de -2Δ du côté rouge.

L'intensité des transitions est proportionnelle au carré du moment dipolaire de transition S_{nm} entre l'état fondamental du cluster noté $|0\rangle$ et le vecteur propre $|u_{nm}\rangle$.

$$S_{nm} \propto | \langle u_{nm} | \vec{\mu} | 0 \rangle |^2$$

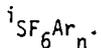
et Δ , unité d'énergie de séparation par rapport à ν_3 monomère :

$$\Delta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \mu_{01}^2 \cdot R^{-3} \text{ vaut expérimentalement } 6,8 \text{ cm}^{-1} \text{ (dimère).}$$

avec $\mu_{01} = 0,388 D$ et $D = 5,0 \text{ \AA}$ (2) nous calculons $\Delta = 6,05 \text{ cm}^{-1}$. Si $5,0 \text{ \AA}$ est une valeur appropriée, il existe sans doute une petite pénétration des sphères de Van der Waals, qui est responsable de la différence constatée

5.2.1 Dimères isotopiques :

La dimérisation n'engendre que 2 bandes IR actives, 2 demeurent IR inactives, une de chaque est doublement dégénérée, le total vaut bien 6. Dans un dimère isotopiquement mixte, le décalage spectral isotopique de 17 cm^{-1} fait apparaître un spectre à 4 bandes (17). Cette caractéristique permet d'étendre les possibilités de séparation isotopique par prédissociation vibrationnelle à des dimères $^{32,34}(\text{SF}_6)_2$ et non seulement à des clusters monomériques



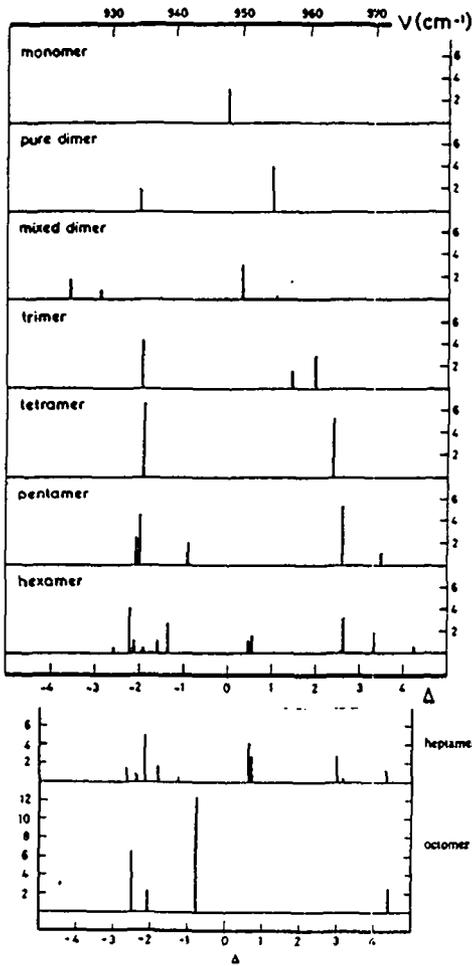


Fig. 5.1 spectre de raies calculées par Geraedts pour des clusters groupant jusqu'à 8 molécules de SF₆ (20), la séparation spectrale est mentionnée en unités de $\Delta = (4\pi\epsilon_0)^{-1} \mu_{01}^2 (R^{-3})$. L'ordonnée reporte les intensités relatives donnés par $g_{n,m}$ le facteur de dégénérescence, multiplié par $S_{n,m}$ l'intensité de la transition.

n	J _{n,m}	K _{n,m}	S _{n,m} · S _{0,0}	d _{1,m} [cm ⁻¹]
monomer, n=1				
1	+0.00	3	3.00	
dimer, n=2				
1	-2.00	1	2.00	
2	-1.00	2	0	
3	+1.00	2	4.00	
4	+2.00	1	0	
mixed dimer, n=2				
1	-24.7±0.5	1	1.84	
2	7.5±0.3	1	0.16	
3	-19.6±0.3	2	0.76	
4	2.4±0.1	2	3.24	
trimer, n=3				
1	-2.50	1	0	
2	-1.93	2	4.34	
3	-1.00	2	0	
4	-1.43	2	1.66	
5	+2.00	1	3.00	
6	+3.50	1	0	
tetramer, n=4				
1	-2.50	3	0	
2	-1.89	3	6.70	
3	+0.50	2	0	
4	+2.39	3	5.30	
5	+5.00	1	0	
pentamer, n=5				
1	-3.09	2	0	
2	-2.50	1	0	
3	-2.04	2	2.66	
4	-1.97	1	4.46	
5	-1.80	1	0	
6	-0.86	2	1.99	
7	+1.86	2	0	
8	+2.63	2	5.15	
9	+3.51	1	0.54	
10	+5.76	1	0	
hexamer, n=6				
1	-3.34	1	0	
2	-3.32	1	0.0015	
3	-2.88	1	0.011	
4	-2.56	1	0.38	
5	-2.21	1	4.13	
6	-2.12	1	1.07	
7	-1.90	1	0.44	
8	-1.57	1	0.94	
9	-1.47	1	0	
10	-1.36	1	2.70	
11	+0.54	1	1.06	
12	+0.59	1	1.60	
13	+2.54	1	0.10	
14	+2.61	1	0	
15	+2.63	1	3.31	
16	+3.36	1	1.47	
17	+4.24	1	0.38	
18	+6.25	1	0.00014	

Tableau T 5-1

intensité et position des bandes d'absorption de clusters calculées par Geraedts, valeurs quantitatives de la fig. 5.1 provenant de la ref. (17)

5.3. Partie expérimentale :

Avant propos :

Nous consacrons ce chapitre à l'étude de spectres IR de la bande ν_3 perturbée dans les clusters. Ces spectres sont obtenus par prédissociation vibrationnelle des clusters et détection du signal de masse manquant, lorsque les clusters sont éliminés de l'axe. Rappelons que la détection de masse perturbe considérablement la pureté spectrale IR attendue de la méthode, car la fragmentation des clusters en masses inférieures est parfois considérable après la ionisation.

Cette caractéristique inévitable entraîne que des spectres ainsi mesurés ne sont pas spectroscopiquement purs, mais résultent souvent d'un mélange d'origines. En règle générale, la forme des spectres IR provient de l'absorption globale d'une distribution de clusters de masse plus élevée que celle du ion détecté.

Nous avons mis en évidence au cours de cette étude, que les clusters très argonnés voient leur fragmentation fortement stabilisée. Cette caractéristique peut considérablement limiter la perturbation causée par la fragmentation. Ainsi p.ex: un cluster $(SF_6)_2Ar_n$ donne avec une très forte probabilité un ion cluster de même ordre, $SF_6SF_5Ar_{n-x}^+$, conservant ainsi l'identité du cluster qu'il représente.

Nous adopterons dans ce chapitre une terminologie apparemment contradictoire, mais très pratique.

Nous nommerons "clusters monomériques", la famille des clusters SF_6Ar_n ne contenant qu'une molécule de SF_6

Nous nommerons "clusters dimériques", la famille des clusters $(SF_6)_2Ar_n$ contenant deux molécules de SF_6

Les termes monomères et dimères sont réservés aux molécules SF_6 , $(SF_6)_2$, ne contenant pas d'Ar.

Spectres IR de la bande ν_3 de $(SF_6)_n$, $n = 1, 2$.

La fig. 5.2 est extraite de la réf (5), elle montre les spectres de la bande ν_3 , (1000 cm^{-1}) de SF_6 dans diverses conditions physiques.

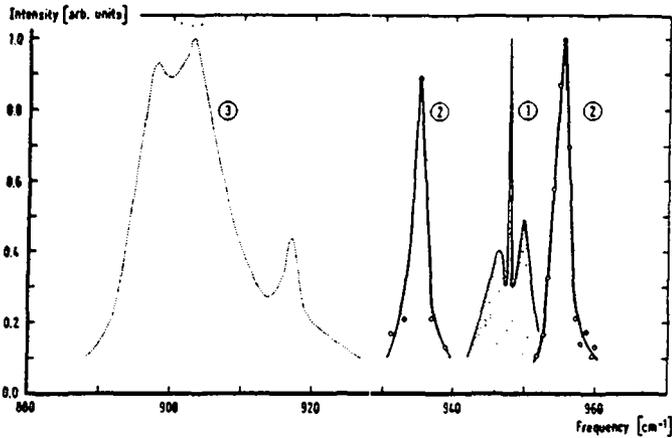
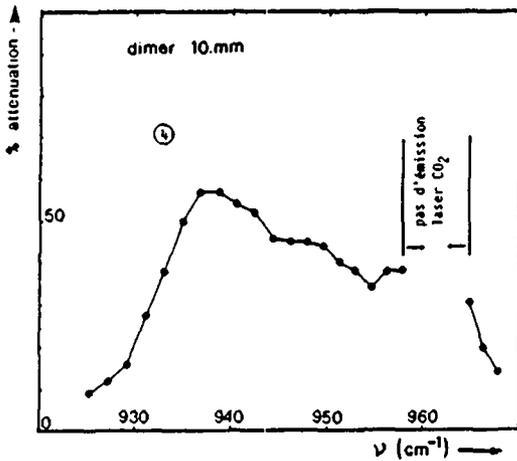


fig. 5.2 spectres de SF₆ obtenus dans diverses conditions.



1) spectre IR classique obtenu par un spectromètre à réseau dans une cellule contenant du SF₆ à 150 K. Le spectre est centré à 948 cm⁻¹.

2) Spectre de PV du dimère obtenu dans un mélange SF₆/He. p₀ = 900 torrs, T₀ = 233 K, D₀ = 30 μm. F = 3,3 J/m². Le spectre est très ressemblant à celui que nous avons obtenu dans un mélange SF₆/Ne, fig (5.9), le dimère possède deux bandes dont l'absorption du monomère représente théoriquement le barycentre. (NB ici, la transition est saturée par une forte puissance du laser, le rapport 1:2 des pics du dimère n'est plus conservé.)

3) Absorption de ν_3 dans du SF_6 cristallin (21).

4) Spectre de PV observé par Rechsteiner (14,15) sur la masse $SF_6SF_5^+$, dans un jet de SF_6 pur condensé, ce spectre contient en réalité les spectres de tous les clusters de la distribution de taille $(SF_6)_n$ de n élevé, qui se fragmente en ions dimères. $T_0 = -50^\circ C$ et $p_0 = 2,2$ bars. Ces conditions produisent une distribution de tailles telle que celle mesurée par MS à la fig 3.2.

5.3.1 Mise en évidence de la zone de croissance des clusters

La fig. 5.3 représente une série de spectres IR provenant de l'irradiation du jet à des distances successivement plus éloignées de la buse. Nous détectons l'intensité du ion SF_5^+ en fonction de la transition laser utilisée, pour une distance fixe. La composition du mélange est $SF_6 : Ar : He / 1 : 5 : 94$. $T_0 = -90^\circ C$ et $p_0 = 1000$ torrs. Les conditions permettent à la sursaturation et à la condensation d'apparaître très rapidement dès le début de la détente, c'est la raison pour laquelle un spectre de prédissociation vibrationnelle de clusters apparaît déjà lorsque le laser éclaire à raz la buse ($x_1 = -3x/D$). Le spectre de prédissociation vibrationnelle est représenté par les 2 bras latéraux (935 et 956 cm^{-1}) alors que la bande centrale (948 cm^{-1}) est provoquée par l'activation des collisions lorsque SF_6 est excité. Rappelons que SF_6 excité dans la région de collisions subit un accroissement de relaxation $R, V \rightarrow T$ au cours de collisions contre le bain de gaz vecteur et contre lui-même, ce qui induit une baisse de densité du jet par dispersion du SF_6 . Nous nommons cet effet "chauffage translationnel du jet", cf introduction. Dans un bain d'He, cet effet est très défavorisé par le faible nombre de collisions et la légèreté de l'He. C'est la raison pour laquelle nous rajoutons 5% d'Ar au mélange.

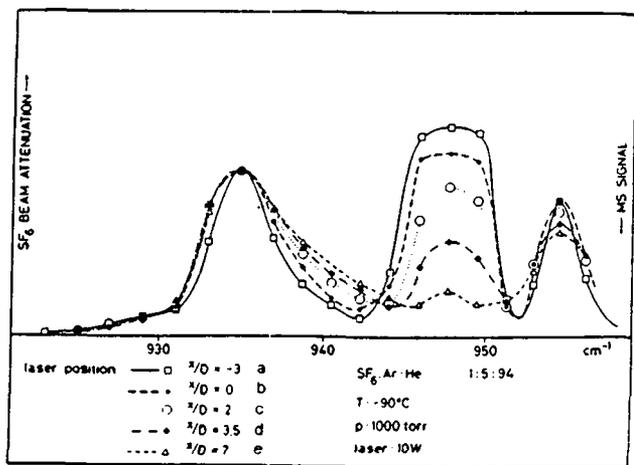


Fig. 5.3. Spectre IR par prédissociation vibrationnelle d'une famille de

clusters fragmentés en SF_5^+ , (deux bras latéraux) et mise en évidence de la zone de nucléation et de collisions (pic central) par dispersion du jet sous l'effet du chauffage translationnel produit par le laser. Des conditions génératrices très froides favorisent la condensation.

Dans un tel mélange, quelques clusters mixtes $(SF_6)_n Ar_m$ peuvent alors croître, alors que les clusters mixtes $SF_6 He_n$ sont (presque) (5) inexistants.

5.3.1.1 Spectre IR obtenu en irradiant le jet à $x/D = -3$ (□) (fig. 5.3.)

Le laser irradie presque en retrait de la buse. Ainsi seule une portion étroite du rayon, éclaire le jet à la sortie exacte de la buse. La puissance utilisée est faible et ne devrait pas trop chauffer la buse. Le spectre montre trois grandes bandes d'atténuation du signal. (935; 948; et 955 cm^{-1}).

Les deux bras latéraux proviennent de la PV de polymères $(SF_6)_n$, photodissociés conformément aux spectres calculés par Geraedts (tableau T 5.1). La seule contribution du dimère devrait donner un pic à 935 cm^{-1} valant la moitié de celui à 955 cm^{-1} mais l'ensemble des $(SF_6)_n$ présents dans le jet décrit le spectre au rapport $I(935)/I(955)$ différent de 1:2.

La bande à 948 cm^{-1} manifeste la baisse de densité du jet sous l'influence des relaxations $V,R \rightarrow T$. Au raz de la buse, l'amplitude de la bande centrale est maximale, plus le laser avance, plus elle diminue. Cette bande corrobore très bien un spectre $\nu_3 SF_6$.

5.3.1.2 Spectre IR obtenu en irradiant le jet à $x/D = + 3,5$ (◆) (fig. 5.3)

Dans ce cas, le laser irradie déjà la fin de la zone de nucléation

- On remarque que l'importance relative du pic à 935 cm^{-1} par rapport au pic à 955 cm^{-1} a notablement augmenté. Ceci démontre la croissance de nouveaux polymères $(SF_6)_n$ ($n < 6$) en cours de détente.

-On remarque également un comblement de vallée à $938 - 942 \text{ cm}^{-1}$. Cette nouvelle bande est causée par l'absorption de clusters mixtes SF_6Ar_n nouvellement créés. (confirmation sera apportée ultérieurement du déplacement vers les faibles énergies des spectres de clusters contenant de l'Ar). La contribution de ces clusters demeure faible, car la rencontre $\text{SF}_6\text{-Ar}$ est défavorisée par la dilution. Par contre la basse température génératrice favorise cette croissance de clusters mixtes dès le début de la détente.

- L'intensité du pic central a fortement chuté, ceci confirme la brusque diminution du régime collisionnel intense et la sortie de la zone de nucléation.

En comparant les spectres obtenus à $x/D = 3,5$ et 7 , on constate de surcroît qu'à une chute drastique du chauffage translationnel du jet, (948 cm^{-1}) il correspond une augmentation quasi nulle, (voire nulle après correction de la ligne de base) du comblement de vallée à 942 cm^{-1} . La zone de nucléation ne s'étend donc guère au delà de $3-4 x/D$, dans un jet SF_6/He .

5.3.1.3. Spectre IR obtenu en irradiant le jet à $+7 x/D$. (Δ), fig.5.3.

Le spectre confirme que nous avons quitté la zone de nucléation et même la zone transitoire. Le pic résiduel très réduit à 948 cm^{-1} n'est plus provoqué que par une convolution de la région transitoire avec une tache laser de $3-4 x/D$ de diamètre.

5.3.2 Mise en évidence du refroidissement et de la croissance de clusters mixtes, en avançant le laser dans l'expansion . (fig. 5.4)

La fig 5.4 est un spectre IR produit par la détection d'un ion cluster : SF_5Ar^+ . Le jet est irradié à des distances successivement plus éloignées de la buse. Les conditions sont : $T_0 = -10^0 \text{ C}$ (sauf E où $T_0 = -57^0\text{C}$) et $p_0 = 950 \text{ torrs}$. Le mélange $\text{SF}_6 : \text{Ar} / 1 : 99$ est irradié à diverses fréquences par $P = 10 \text{ W}_{\text{max}}$.

La forme du spectre montre que l'essentiel de la contribution au signal SF_5Ar^+ est produite par des clusters monomériques; ceux-ci sont responsables de l'absorption monobande centrale. La contribution de petits clusters polymériques, faible, provoque les 2 petites bandes latérales (933 et 953 cm^{-1}).

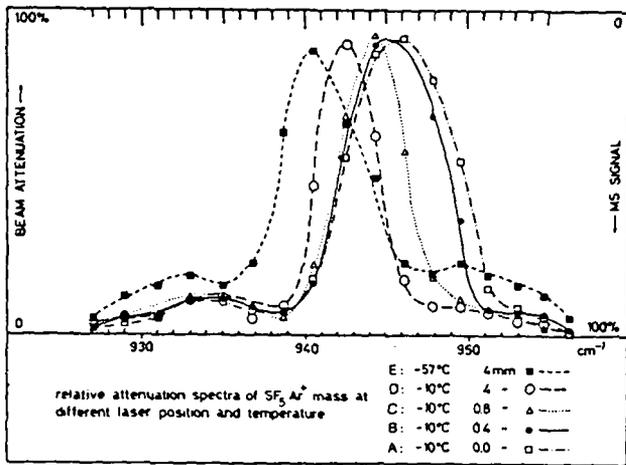


Fig. 5.4.

Spectre de prédissociation vibrationnelle de clusters vu à la masse SF_5Ar^+ , le laser étant successivement éloigné de la buse. Avec $p_0 = 950$ torrs, $P_1 = 10W$, mélange $SF_6:Ar / 1:99$.

A $x_1 = 0$ x/D, le spectre IR est proche de celui obtenu par chauffage translationnel du monomère SF_6 (fig. 5,3) Le spectre est causé par deux effets :

1) une inhibition de la nucléation par le chauffage du SF_6 , qui cause une baisse d'intensité de SF_5Ar^+ .

2) Un chauffage translationnel qui baisse la densité de SF_6 du jet.

Ce spectre est donc clairement lié à l'absorbance du monomère SF_6 .

En avançant le point d'irradiation, nous constatons un resserrement d'au moins 50% de la LMH et un déplacement moyen des spectres vers le rouge : (vers les basses énergies), de $-3,5 \text{ cm}^{-1}$.

Lorsque le laser est avancé en aval dans le jet, il rencontre une concentration grandissante de clusters, par contre le jet contient toujours moins de monomères et épuise sa réserve de collisions. Il se produit un remplacement des effets à l'origine du spectre. Si à proximité de la buse, l'inhibition de condensation et le chauffage translationnel du jet, passant par l'absorption du monomère, décrivent la diminution de densité de SF_5Ar^+ par un spectre d'absorption de SF_6 (fig. 5.4.A), plus on avance le laser et plus la prédissociation de clusters monomériques prend de l'importance. Finalement, lorsque le laser

quitte la zone de nucléation (fig. 5.4 D,E), seule la photodissociation de clusters reste à l'origine du spectre décrit.

Nous pensons dans ce cas qu'en excitant le jet à des éloignements successifs de la buse, le laser rencontre des clusters contenant de plus en plus d'Ar.

La fig. 5.4. montre donc la croissance de clusters SF_6Ar_n , avec n de plus en plus grand, en avançant dans la détente ceci se traduit par le resserrement et le décalage de bande vers le rouge de la source de ions SF_5Ar^+ que nous détectons

5.3.3 Déplacement vers le rouge des spectres de clusters monomériques en fonction du nombre d'Ar attachés à SF_6 . (fig. 5-5)

Dans cette mesure, les conditions génératrices sont déjà proches de la saturation, par la basse température génératrice adoptée. Elles permettent d'isoler de gros ions monomériques, tels ceux mentionnés dans la fig5.5,

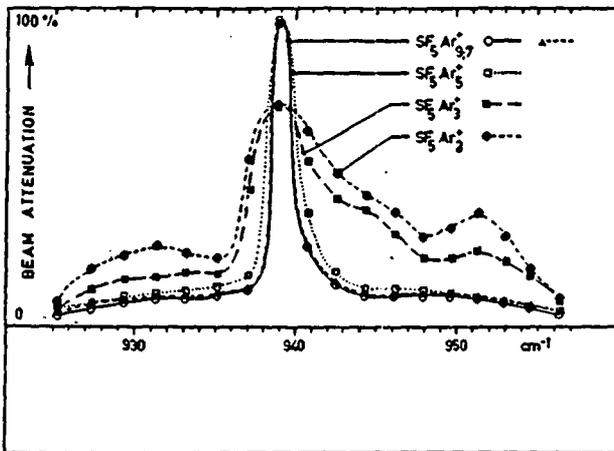


fig. 5.5 Spectres IR obtenus à diverses masses monomériques.

$SF_5Ar_n^+$, $T_0 = -93^\circ C$,
 $p_0 = 750$ torrs, $SF_6:Ar$
1:99, $P_{max} = 10W$.

atteignant $SF_5Ar_9^+$, (527 um). Les conditions sont : $T_0 = -93^\circ\text{C}$, $p_0 = 750$ torrs, dans un mélange $SF_6:Ar / 1:99$. Le laser délivre $P = 10W_{\text{max}}$, sur les transitions les plus efficaces.

Par ces spectres, nous pouvons définir l'origine des ions monomériques détectés.

Les petits ions monomériques, $SF_5Ar_n^+$, $n < 4$, sont issus de nombreuses sortes de clusters, car ces ions restituent des bandes IR mal définies et larges. Au contraire, les ions clusters monomériques fortement argonnés, $SF_5Ar_n^+$, $n > 4$, sont presque exclusivement issus de clusters monomériques lourds, ils possèdent tous une bande d'absorption unique et étroite. Le déplacement de la bande est impressionnant, il atteint près de 10 cm^{-1} , pour être centré à 939 cm^{-1} . Cette bande étroite enveloppe parfaitement un spectre de 8 petites raies mesurées dans une matrice de SF_6 dans de l'Ar, à 10K. (fig 5.6, ref 22). L'intervalle séparant deux transitions laser limite la résolution à environ $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Cette expérience semble montrer qu'une dizaine d'atomes d'Ar englobant une molécule SF_6 suffit à reproduire les conditions d'une matrice. Nous entrevoyons ici la possibilité de réaliser des spectres de matrices produites en phase gazeuse, sans l'interaction du support, grâce à une technique de jet moléculaire. Il apparaît également possible de produire des spectres de matrices de di-ou poly- mères par la même technique, ce qui est impossible à de rares exceptions (dimères stables p.ex.) en technique de matrice standard.

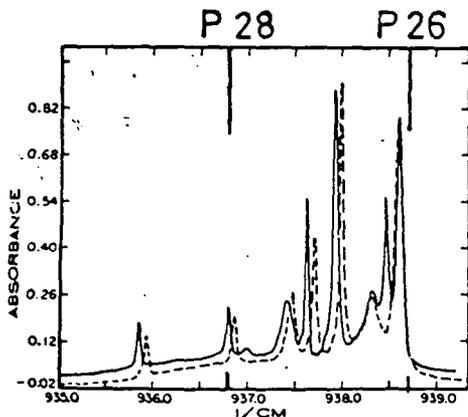


fig. 5.6, Spectre de la région ν_3 de SF_6 en matrice d'Ar, extrait de la réf. 22.

FIG. 1. The ν_3 region of SF_6 isolated in argon at $Ar/SF_6 = 10\ 000$ (solid line = 8 K, dashed line = 20 K).

Un tel effet a déjà été signalé, mais avec beaucoup moins d'informations sur le type de cluster produisant ce décalage spectral, par Geraedts (5,28), (spectrométrie de masse sur SF_6Ar^+) et Gough et al (29) (détection bolométrique de l'intensité du jet).

5.3.3.1 Discussion

On peut comparer ce décalage spectral de $9-10\text{ cm}^{-1}$ dans l'Ar à celui obtenu dans une matrice de Xe à 7 K (23). Pour une température très comparable, le spectre ν_3 dans le Xe est plus fortement décalé encore, à $932-934\text{ cm}^{-1}$, soit un déplacement de 17 cm^{-1} . D'un autre côté, le refroidissement de la matrice d'Ar de 20 K à 8 K, laisse le spectre ν_3 centré à 939 cm^{-1} après un déplacement spectral (fig. 5.6) insignifiant de $-0,1\text{ cm}^{-1}$. Ces comparaisons semblent indiquer que le décalage spectral dépend beaucoup plus fortement du type, de la masse et du nombre d'atomes de gaz rare attachés à SF_6 que de la température interne du cluster.

Chakraborti (24) a mesuré des températures rotationnelles de SF_6 dans un jet à $T_0 = 300\text{ K}$, $p_0 = 1000\text{ torrs}$ et $D_0 = 75\text{ }\mu\text{m}$, donc à des conditions expérimentales proches des nôtres. Selon cette référence, une détente de SF_6 pur atteint $T_{rot} = 35\text{ K}$; 30% de SF_6 dans l'Ar atteint $T_{rot} = 14\text{ K}$ et 10% de SF_6 dans l'Ar atteint $T_{rot} = 9\text{ K}$. L'auteur affirme qu'en diluant encore SF_6 , T_{rot} continue à baisser. Ces conditions sont en fait moins favorables au refroidissement que les nôtres, où une dilution à 1% du gaz, détendu à basse température, laisse entrevoir la possibilité d'atteindre des températures rotationnelles de l'ordre de quelques K.

En fin de jet, la limite de la température du SF_6 est généralement imposée par les nombreux modes de vibration qui déterminent la température vibrationnelle terminale. Celle-ci demeure de loin la plus élevée (25). La température finale des atomes d'Ar est au contraire directement déterminée par la mesure de M_T . Un M_T de 15 donne une température du bain d'Ar de 2,6K. C'est l'ordre de grandeur sans doute aussi de la température finale que devraient posséder des clusters d'Ar. Si l'on considère une molécule de SF_6 noyée dans un enrobage d'Ar, tel que ce pourrait être le cas dans un cluster SF_6Ar_{10} p.ex; le SF_6 va être attaché à un réservoir de froid disposant d'une importante capacité calorifique,

car l'Ar solide possède l'une des températures de Debye les plus élevées connues, 80K, avec un H_0^{sub} de 1,85 kcal/mole à 0K. (2).

Un cluster SF_6Ar_n dispose donc de plusieurs us entre le moment où il se forme définitivement et le point d'irradiation, pour évacuer son reste d'énergie vibrationnelle dans un réservoir d'Ar solide avec lequel il est en contact étroit .

Il est de ce fait probable que la température finale du SF_6 enrobé dans de l'Ar soit très voisine de celle de l'Ar, de l'ordre de quelques K et que le spectre de la fig. 5.5. soit obtenu dans des conditions thermodynamiques voisines de celles du spectre en matrice de la fig. 5.6.

Parallèlement à l'hypothèse développée ci-dessus, il existe un autre critère de température des clusters.

Si la température vibrationnelle de grosses molécules polyatomiques demeure fatidiquement la moins bien relaxée dans un jet moléculaire classique non condensé, l'apparition de clusters par une collision à trois corps ne devrait pas être possible sans un énorme refroidissement vibrationnel du SF_6 . Le mode de vibration possédant l'énergie la plus petite est ν_6 vibrant encore à 374 cm^{-1} (8), cette énergie est élevée face à l'énergie petite de la liaison Van der Waals $SF_6 - Ar$ et devrait laisser peu de probabilité à la survie d'un cluster SF_6-Ar tant que SF_6 n'est pas à l'état vibrationnel fondamental.

Finalement, les mesures du chap.4 ont montré que les nombre de Mach terminaux de clusters mixtes représentés par le ion SF_5Ar^+ étaient très élevés, ce qui est un critère de basse température. ($M_T = 34$ à $T_0 = -96^\circ C$) Si les hypothèses développées ci-dessus sont vraies, il apparaît judicieux de considérer que la température interne des clusters mixtes se rapproche grandement de la température finale du bain d'Ar, spécialement chez les clusters monomériques et quelles que soient les dimensions de ces clusters.

Il apparaît donc que les clusters mixtes semblent de toute façon très froids, donc le déplacement spectral vers le rouge que nous enregistrons ne devrait pas être une conséquence de la température interne froide des clusters, mais bien plutôt de la perturbation de la bande ν_3 de SF_6 par un agencement d'atomes (d'Ar) entourant la molécule, dans un cluster nécessairement froid.

5.3.3.2. Effets spectraux liés à divers gaz nobles entourant SF₆ (Ne, Ar, Xe).

En comparant nos mesures de spectres de ν_3 de SF₆ obtenus dans le jet, (fig. 5.5(Ar) et 5.9(Ne)), avec des spectres de ν_3 en matrices de gaz rares, extraites de la littérature, on constate que dans les deux cas, le décalage spectral vers les basses énergies croît avec la masse et avec le nombre d'atomes de gaz rares liés à SF₆.

Dans un modèle rudimentaire, on peut imaginer que le couplage Van der Waals d'un atome de F avec un atome de gaz rare augmente la masse réduite de l'oscillateur harmonique S-F. La liaison S-F devrait alors vibrer d'autant plus lentement que l'oscillateur Van der Waals F-X possède une constante de force élevée et que X est plus lourd. Le modèle est conforme avec les effets de décalage spectral enregistrés dans la succession des gaz Ne, Ar, Xe.

D'autre part, lorsqu'un petit nombre d'atomes X entourent SF₆, seuls 1 ou 2 des 3 modes ν_3 peuvent être perturbés, la dégénérescence est alors partiellement levée et l'on enregistre des spectres larges (fig. 5.5) correspondant à un mélange de spectres d'espèces diversément perturbées. Lorsque X devient grand, les 3 modes deviennent identiquement perturbés et les spectres ν_3 sont à nouveau dégénérés. Les populations rotavibrationnelles de SF₆ ayant singulièrement décru, les bandes deviennent étroites, mais décalées à 939 cm^{-1} (fig. 5.5.)

Cette explication est en accord avec de nombreux indices trouvés, mais demeure purement spéculative.

5.3.4 Stabilité des ions clusters en fonction de la température génératrice

Nous avons mis en évidence un excellent critère de température interne des clusters, c'est la stabilité des ions clusters en fonction de la température génératrice du jet.

On peut voir sur la fig. 5.7 que le spectre IR détecté à la masse SF₅⁺ montre que le SF₆ du jet est encore nucléé en SF₆Ar_n dans un mélange 0,25 : 99,75 SF₆ : Ar porté à T₀ = 102°C, sous p₀' = 1825 torrs. Le spectre révèle un jet contenant des SF₆Ar_n (bande centrée à P20, qui représente I/I₀ = 0,75, attribuée aux clusters monomériques). A notre très grande surprise pourtant, malgré la preuve spectroscopique que ces clusters peuplent abondamment le jet, il est absolument impossible même en adoptant les conditions de détection les plus sensibles, de détecter des ions clusters par simple spectrométrie de masse.

Nous en déduisons que la température interne de clusters formés à haute T₀ est trop élevée pour permettre la survie de ions clusters après la ionisation. Märk(26)

a noté un comportement très semblable en mettant en évidence une sensibilité accrue de ions-clusters Ar_n^+ et autres à la fragmentation lorsque T_0 est élevé, pourtant les spectres de tels clusters, réputés chauds, présentent déjà un décalage vers le rouge, par les SF_6Ar_n de n forcément réduit. Ce décalage, apporte un indice supplémentaire (mais non pas la preuve) que le décalage spectral dépend du nombre d'atomes de gaz rares attachés au cluster (ici forcément réduit) plutôt que de la température interne du cluster.

5.3.5 Effets de la concentration de SF₆ sur les spectres IR par PV

Nous comparons ici, deux spectres obtenus l'un dans un mélange concentré, fig. 5.8, de 3% de SF₆ dans de l'Ar, et l'autre dans un mélange dilué de 0,5 % de SF₆ dans l'Ar, (fig. 5.7).

La fig. 5.8 montre donc un spectre de pré-dissociation vibrationnelle dans un mélange concentré contenant 3 % de SF₆ dilué dans de l'Ar. T₀ = -50°C et p₀ = 1100 torrs.

La puissance du laser est homéopathique (P = 3W), Ceci permet d'éviter une distorsion des pics par saturation des transitions. Nous détectons le ion SF₅⁺.

La structure du spectre est très large, la prééminence de la bande à 935 cm⁻¹ indique la présence de nombreux polymères (SF₆)_n, (n > 2), dont la nucléation est permise par la faible dilution de SF₆. La largeur de la bande atteint 30 cm⁻¹ la forme du spectre est semblable à celles des spectres obtenus par Rechsteiner dans une détente de SF₆ pur condensé. (14,15), symptomatique d'une distribution de tailles très large.

Au contraire, la fig. 5.7. est obtenue à partir d'un mélange dilué, SF₆ : Ar/ 0,5 : 99,5. La température génératrice de 102°C n'empêche pas d'utiliser ces deux figures (5.7 et 5.8) pour comparer les effets de la dilution. (cf.app.9). sur la nucléation homogène et par conséquent sur l'allure des spectres IR globaux (ensemble des clusters) que l'on obtient. Le ion SF₅⁺ est détecté.

La courbe C montre que dans un jet dilué, il existe une majorité de clusters monomériques, révélés par la bande centrale P18, P20, P22, accompagnés de très peu de clusters d'ordre supérieur. (P10 et P32).

Remarque : La courbe D est une mesure parallèle à la courbe C, elle représente la puissance émise par le laser en fonction du balayage du réseau d'accord de la cavité laser. On constate que l'atténuation du ion ne dépend pas du mode de la cavité (dents de scie serrées). L'atténuation est très stable vis à vis d'une variation de puissance pour une transition donnée. Mais l'atténuation du jet est par contre très sensible à une modification de la longueur d'onde émise par le laser. (voir chute de I*/I₀ entre

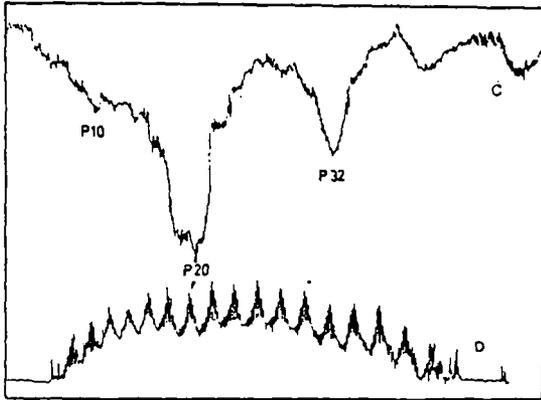


Fig. 5.7C. Spectre IR de pré-dissociation vibrationnelle de clusters générés par une haute température. $T_0 = 102^\circ\text{C}$ et $p_0 = 1325$ torrs, dans un mélange assez dilué de $\text{SF}_6:\text{Ar}/\text{O}$, 5:99, 5. Cette figure fournit la preuve que le jet contient une part importante de clusters. $I^*/I_0 = 0,75$ à la transition P20. (attribuée à des clusters monomériques SF_6Ar_n avec peu d'Ar.). Malgré la certitude de l'existence de clusters,

il est impossible de détecter des ions de clusters par spectrométrie de masse. Dans de telles conditions génératrices, les clusters sont sans doute trop chauds pour que leurs ions soient stables. Fig.5.7D : spectre de la puissance d'émission du laser, associée au spectre de PV. (enregistrement simultané, ces spectres sont ceux que l'on recueille directement à l'enregistrement.

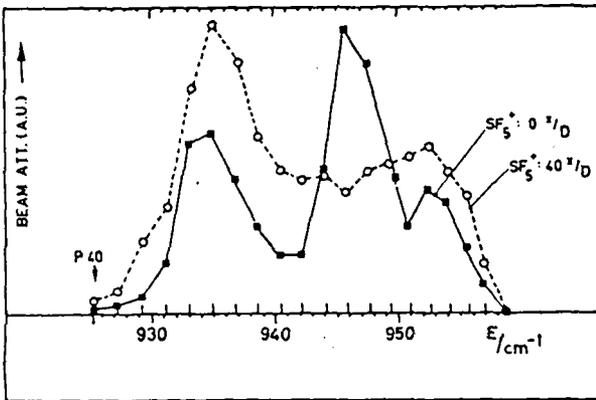


Fig. 5.8. Spectre de pré-dissociation vibrationnelle obtenu dans un mélange peu dilué. $\text{SF}_6:\text{Ar}/3:97$. Le spectre obtenu sur SF_5^+ à $x_1 = 40x/D$ (O) montre une forme voisine des spectres obtenus dans une détente de SF_6 pur fortement condensée. (14,15). La distribution de taille est très large. La mesure

obtenue à $x_1 = 0x/D$ fait apparaître, en plus des bandes de clusters, une pointe à 946 cm^{-1} . Elle résulte du chauffage translationnel du jet, provoquée par les transferts d'énergie en région de collision. $T_0 = -50^\circ\text{C}$, $p_0 = 1100$ torrs, $P_1 = 3\text{W}$.

P 20 et P 22). Par la considération de ces trois facteurs, nous sommes dispensés de la nécessité de normaliser l'intensité des atténuations à la puissance d'émission. Ce mode de faire permet un gain de temps considérable.

5.3.6 Effets du type de gaz vecteur utilisé sur la nucléation du jet : fig.5.9

La fig. 5.9 montre comment la nucléation de SF_6 dépend à des conditions génératrices très voisines, du type de gaz vecteur utilisé. Les gaz sont l'Argon et le Neon.

1) Argon : La courbe (○) montre le rapport I^*/I_0 de SF_5^+ obtenu après irradiation de la zone moléculaire d'un jet $SF_6:Ar / 0,7:99,3$ à $T_0 = -54^\circ C$ et $p_0 = 835$ torrs, avec une puissance maximale de 2W, pour éviter la saturation des transitions et l'élargissement artificiel des LMH.

2) Néon : La courbe (■) montre le rapport I^*/I_0 de SF_5^+ obtenu après irradiation de la zone moléculaire d'un jet $SF_6:Ne / 0,5 :99,5$, à $T_0 = -55^\circ C$ $p_0 = 900$ torrs, avec une puissance maximale de 2W. Les conditions expérimentales sont donc très voisines.

Mélange dans l'Ar : L'argon relaxe et nuclée fortement SF_6 , sous forme de polymères homogènes ou mixtes. Le spectre est à nouveau patatoïdal, l'élargissement est provoqué par un éventail de polymères mixtes diversement argonnés : $925-935$ et $945-955$ cm^{-1} . La bande large à 943 cm^{-1} provient de la PV de clusters monomériques.

Mélange dans le Ne : Le néon est plus léger, plus rapide que l'Ar. Il atteint moins facilement un état sursaturé que l'Ar. Le nombre de collisions est aussi diminué, par le passage très rapide du Néon dans l'expansion. Tous ces paramètres concourent à baisser la nucléation.

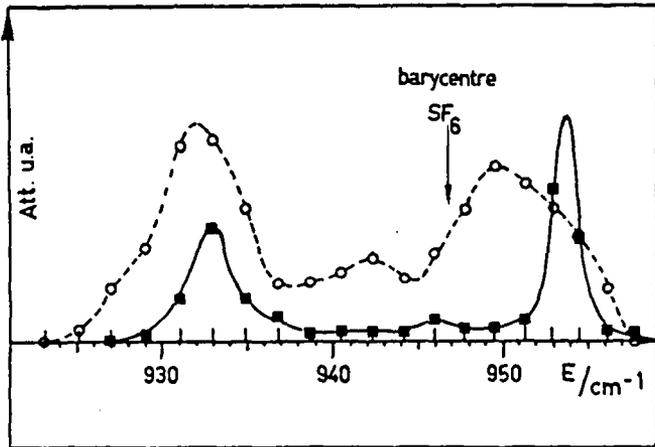


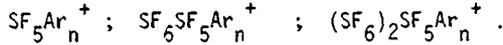
Fig 5.9. Spectre IR de prédissociation vibrationnelle, mesuré sur SF_5^+ , dans deux gaz vecteurs différents, aux mêmes conditions génératrices. Le jet SF_6 :Ar (○) possède une forte nucléation, autant mixte qu'homogène. Le jet SF_6 :Ne (■) lui, contient essentiellement des dimères $(SF_6)_2$. Dilution : env 0,5 : 99,5. $T_0 = \text{env. } -55^\circ\text{C}$ et $p_0 = \text{env } 870 \text{ torrs}$. $P = 2W$.

On distingue la présence d'une petite fraction de clusters mixtes SF_6Ne_n !

Dans un jet de Néon. Le spectre enregistré est un magnifique spectre de dimère, tel que calculé par Geraedts et al (17). Le spectre montre également l'existence de clusters mixtes SF_6Ne_n (n certainement petit) à notre connaissance jamais encore détectés ; par le petit pic à 946 cm^{-1} . Cette petite bosse ne présente aucun décalage de spectre vers le rouge, contrairement aux spectres de clusters contenant de l'Ar. La bande à 946 cm^{-1} joue le rôle de barycentre du spectre de dimère et la séparation vaut bien $20,5 \text{ cm}^{-1}$. Les LMH sont limitées à environ 3 cm^{-1} à 933 cm^{-1} et $1,5 \text{ cm}^{-1}$ à $953,5 \text{ cm}^{-1}$. Une étude attentive de la spectroscopie de clusters monomériques condensés avec du néon, à des conditions génératrices beaucoup plus nucléantes, pourrait contribuer à confirmer l'origine du décalage spectral vers le rouge.

En conclusion; à des conditions génératrices aux paramètres thermodynamiques identiques, un gaz léger défavorise la nucléation, un gaz lourd permet au contraire une nucléation mixte et homogène abondante.

5.3.7 Spectres de polymères $(SF_6)_n Ar_m^+$, nous étudions successivement les ions :



En mesurant de nombreux spectres de PV obtenus sur un éventail varié de masses, nous avons mis en évidence des voies de fragmentation privilégiées ainsi qu'une stabilisation de la fragmentation ionique lorsque les clusters contiennent beaucoup d'Ar. La spectroscopie IR des clusters est donc moins perturbée par la fragmentation et gagne en précision.

Conditions expérimentales : Ces spectres (fig. 5.10 à 5.12) proviennent d'une série de mesures faites dans un mélange $SF_6 : Ar : He / 1 : 50 : 50$. (la présence d'He diminue quelque peu la nucléation mixte), émis à $T_0 = -62^\circ C$, $p_0 = 1100$ torrs. Le laser délivre une puissance maximale de 10W à $x_1 = 40 \times D$.

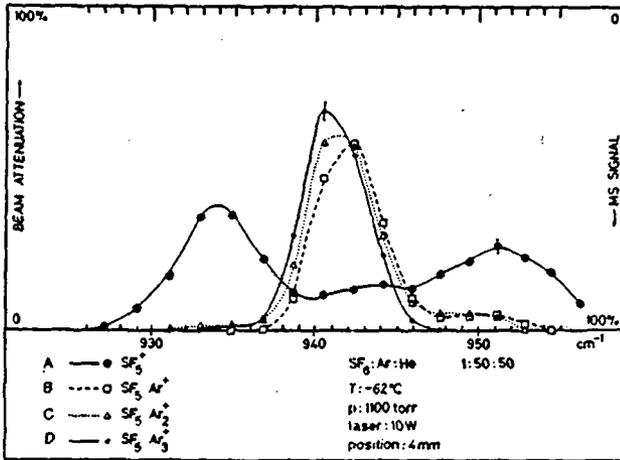


fig. 5.10
Spectres de pré-dissociation vibrationnelle obtenus sur les masses $SF_5 Ar_n^+$ ($0 \leq n \leq 3$) Les conditions sont sur le graphique.

Il existe visiblement une grande différence de forme selon que le spectre est obtenu sur SF_5^+ , ion sans argon, ou sur $SF_5Ar_n^+$, ion avec Ar. La masse SF_5^+ démontre une origine très "cosmopolite", le spectre obtenu sur elle montre que cette masse est un fragment provenant de toute une distribution de taille de polymères $(SF_6)_n$, faiblement argonnés : (334 et 951 cm^{-1}), ou pas argonnés (936 et 953-54 cm^{-1}) ainsi que de clusters monomériques (943 cm^{-1}).

Au contraire, les masses $SF_5Ar_n^+$ sont presque exclusivement issues de clusters monomériques argonnés. Ils représentent une structure monobande, centrée à environ 941 cm^{-1} , à l'exception d'un petit résidu dimérique à 950 cm^{-1} , qui disparaît totalement avec $SF_5Ar_3^+$. Un léger déplacement vers le rouge apparaît en fonction du nombre des atomes d'Ar attachés. Une largeur à mi-hauteur importante (environ 5 cm^{-1}) indique que ce sont une famille de petits clusters monomériques qui sont à l'origine des fragments analysés.

La comparaison avec la fig. 5.3E montre le rôle de l'He. Dans le cas 5.10B dilué dans 50% d'He le spectre est moins déplacé de 2 cm^{-1} que dans le mélange $SF_6: Ar$, 5.3E ; alors que les conditions génératrices sont très proches. Ceci ne peut être que la conséquence de moins d'atomes d'Ar attachés autour du SF_6 lorsque le jet contient de l'He, Cette constatation corrobore encore le rôle du gaz rare attaché dans le décalage spectral de clusters.

5.3.7.2 Spectres provenant de la détection des ions $SF_6SF_5Ar_n^+$, ($0 \leq n \leq 3$)

fig. 5.11.

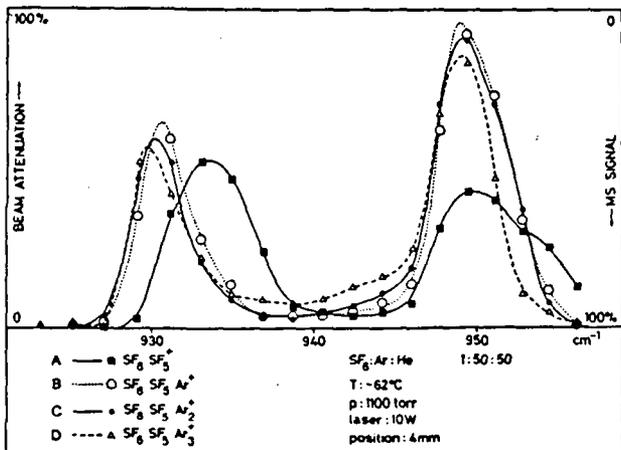
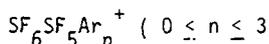


fig. 5.11 Spectres de prédissociation vibrationnelle obtenus sur les masses



Comparons le spectre 5.10A (SF_5^+) au spectre 5.11A ($SF_6SF_5^+$), tout deux étant obtenus sur des ions sans Argon.

1) ils sont très voisins, à la différence que sur 5.11 A la bande centrale à 943 cm^{-1} a disparu. En effet cette bande est attribuée à des clusters SF_6Ar_n trop légers pour donner un ion $SF_6SF_5^+$.

2) dans les deux cas, 5.10 et 5.11, les spectres de ions clusters sans argon sont très différents des spectres obtenus avec des ions contenant de 1 Ar. Par contre les ions clusters contenant de 1'Ar sont, dans une catégorie donnée, $SF_5Ar_n^+$, (10 BCD) ou $SF_6SF_5Ar_n^+$ (11 BCD) tous semblables entre eux. Nous en déduisons que les fragments $SF_6SF_5^+$, comme les fragments SF_5^+ , proviennent d'une distribution de tailles de polymères $(SF_6)_n$ supérieurs ou égaux à $n = 2$, apparemment très fragile à la ionisation, ne contenant pas, ou peu d'Argon.

Au contraire sur la fig. 5.11 les ions dimériques contenant de 1'Ar : $SF_6SF_5Ar_n^+$ présentent les caractéristiques spectrales de dimères : ΔE vaut bien 20 cm^{-1} et le rapport des intensités des raies est conforme aux prévisions théoriques. Un effet semblable à celui discuté pour $SF_6SF_5Ar_n^+$ a été montré pour $SF_5Ar_n^+$. Nous en déduisons que les ions contenant beaucoup d'Ar sont vraisemblablement issus de clusters résistants à la ionisation, ne perdant par conséquent que de 1'Ar. Par rapport au spectre de dimère non décalé vers le rouge, tel que celui de la fig. 5.9. (■) le déplacement spectral est ici assez élevé. Il atteint $4,5-5\text{ cm}^{-1}$. Le rapport Ar/ SF_6 de près de 10/1 que nous atteignons à la fig. 5.15 n'est pas suffisant ici pour permettre le décalage spectral de 10 cm^{-1} mesuré sur $SF_5Ar_9^+$. Estimer une largeur à mi-hauteur des bandes est dangereux, car chacun de ces spectres est malgré tout issu d'une famille de clusters variablement condensés avec 1'Ar, dont les spectres sont variablement déplacés vers le rouge.

5.3.7.3 Spectres provenant de la détection des ions $(SF_6)_2SF_5Ar_n^+$ ($n=0,1$)
 fig. 5.12

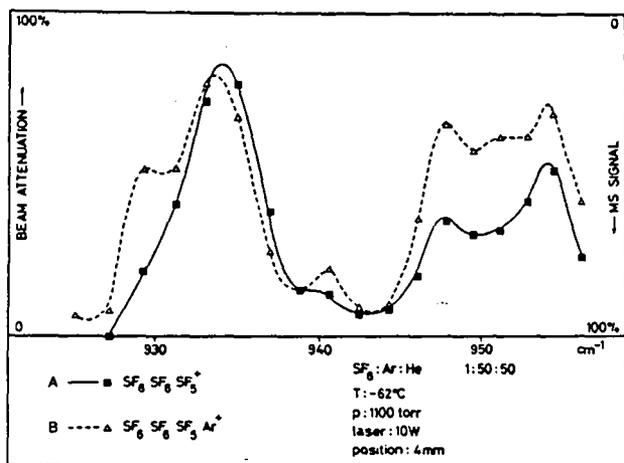


Fig. 5.12
 Spectres de prédissociation vibrationnelle obtenus sur les masses $(SF_6)_2SF_5Ar_n^+$ $n=0,1$

Ces spectres sont malheureusement obtenus à des masses atteignant la limite massique du QMS ($(SF_6)_2SF_5Ar^+ = 459 \text{ uma}$). Il est dès lors impossible d'obtenir des spectres à des masses de ions trimères $(SF_6)SF_5Ar_n^+$ contenant beaucoup d'Ar.

Nous retrouvons malgré tout la différence constatée plus haut entre ions porteur d'Ar et ions non porteurs d'Ar. La différence est par contre plus fine. En effet, de la masse sous observation ont disparu toutes les masses monomériques et dimériques, qui ne perturbent plus le spectre IR. D'autre part ce ion lourd est évidemment moins perturbé par des fragments de clusters très lourds, car ceux-ci deviennent rares et ont statistiquement de plus en plus de chemins de fragmentation en masses inférieures à leur disposition.

- Le spectre $SF_6SF_5^+$ (fig. 5.11 A) se superpose à nouveau bien avec le spectre $(SF_6)_2SF_5^+$, (fig. 5.12.A) et montre par voie de conséquence que $SF_6SF_5^+$ est abondamment issu de trimères et de tétramères au moins.

- Les deux bandes dimériques $(SF_6SF_5Ar_n^+)$ des fig. 5.11 BCD ont évidemment disparu à la fig. 5.12, car ces clusters ne peuvent que donner des ions trop légers pour la détection.

Ceci démontre indirectement que les courbes 11 BCD sont exclusivement d'origine dimérique.

- Sous réserve de la possibilité de détecter des ions beaucoup plus argonnés, donnant des spectres mieux résolus, nous pensons pouvoir affecter quelques bandes visibles à la fig. 5.12 à certaines transitions calculées par Geraedts (cf. tableau T 5 :1).

trimère :	-1,93 Δ à	929 cm^{-1}
	+1,43 Δ à	948 cm^{-1}
	+2,0 Δ à	956 cm^{-1}
tétramère :	-1,89 Δ à	929 cm^{-1}

Le tout est susceptible d'être accompagné d'un peu de pentamère $(-0,86 \Delta$ à $941 \text{ cm}^{-1})$, cette fois avec grande réserve.

Conclusions :

Nous avons mis en évidence (fig. 5.10,11,12) un important effet de stabilisation de l'Ar lorsque des molécules de Van der Waals se fragmentent en constituants de plus petite masse ($\sim SF_6$) lors de l'impact électronique. Il en résulte que les spectres IR obtenus par la PV de clusters, détectés sur des masses sans Ar ont une mauvaise fiabilité ; alors que les spectres de ions clusters contenant beaucoup d'Ar sont bien ceux des clusters de même ordre, mais n'ayant perdu que quelques atomes d'Ar.

Cette méthode devrait donner accès à la mesure de spectres IR de gros clusters, à l'aide de spectromètres de masse de plus haute gamme massique.

Remarque : Au cours de mesures de distributions de tailles, nous avons mis en évidence (app.A.2) que si les clusters sans argon donnent après ionisation l'ensemble des ions $(SF_6)_n SF_m^+$ ($0 \leq m \leq 5$), les clusters contenant de l'Ar perdent exclusivement 1 atome de fluor. Cette caractéristique intéressante pourrait par extension s'avérer une source de simplification de spectres de masse classiques lorsque des molécules organiques fragiles se fragmentent fortement.

En résumé, la présence d'atomes d'Ar, liés par une faible intraction de Van der Waals à du SF_6 stabilise fortement la cohésion et la stabilité de la liaison de Van der Waals, ainsi que la liaison chimique (cf. app. A.2) S-F lors du processus de ionisation.

5.3.8 Limites de la prédissociation vibrationnelle dans de grosses molécules de Van der Waals.

5.3.8.1 Serie de spectres obtenus sur $SF_6SF_5Ar_n^+$ ($n \leq 6$), générés dans des conditions hautement nucléantes : fig. 5.13.

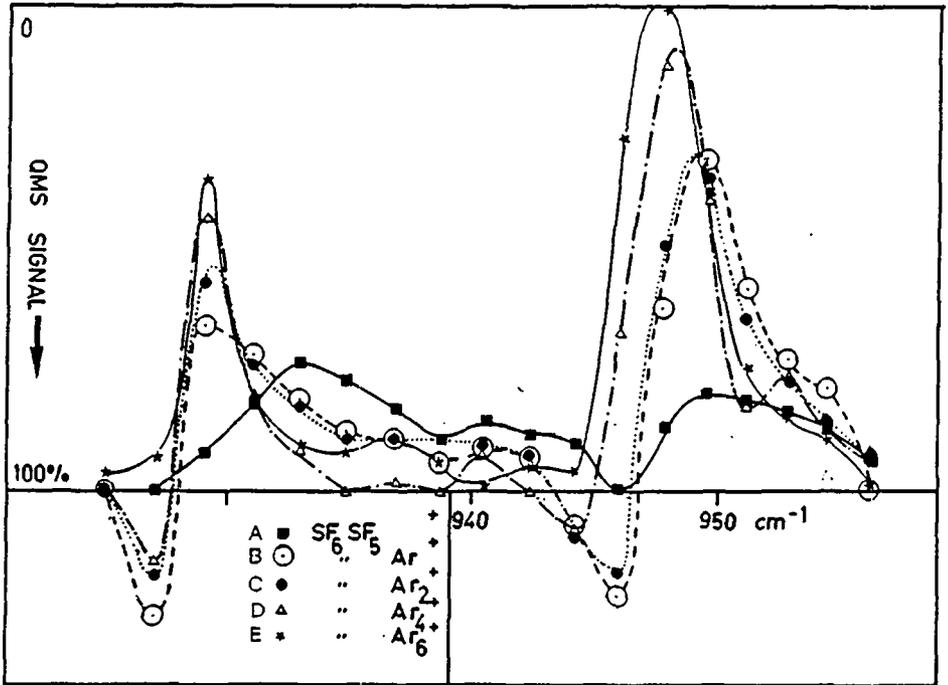


Fig. 5.13. Spectres de prédissociation vibrationnelle obtenus sur les masses $SF_6SF_5Ar_n^+$. Les conditions sont : mélange $SF_6 : Ar/1 : 99$, à $T_0 = -91^\circ C$ et $p_0 = 750$ torr. $x_1 = 40 x/D$ et $P = 25$ W. La nucléation mixte est très favorisée par la très basse température génératrice. On remarque que le laser induit une augmentation de l'intensité des ions contenant peu d'Ar à 926 et 945 cm^{-1} . Ce comportement apparemment paradoxal fait l'objet de la discussion du paragraphe 5.3.8.

Nous avons obtenus les 5 spectres de la fig. 5.13 à $T_0 = -91^{\circ}\text{C}$ et $p_0 = 750$ torrs, dans un mélange $\text{SF}_6:\text{Ar}/1:99$. Le laser délivre une puissance maximale de 25 W à $x_1 = 40 \text{ x/D}$. Cet état générateur, dans lequel SF_6 doit être considérablement saturé dès le début de l'expansion, est propice à l'apparition de ions clusters volumineux, tels que $\text{SF}_6\text{SF}_5\text{Ar}_6^+$ (513 uma). Nous notons dans ce cas encore, que le spectre obtenu par la détection de SF_6SF_5^+ est très différent de ceux engendrés par les ions dimériques argonnés.

La fig. 5.12 présente une anomalie surprenante: à 925 cm^{-1} et 945 cm^{-1} , le laser produit un accroissement du signal des ions dimériques légers de près de 25% ($I^*/I_0 = 1,25$ pour $\text{SF}_6\text{SF}_5\text{Ar}^+$) alors qu'il irradie le jet en écoulement moléculaire. Le phénomène est paradoxal, car en vertu des principes de la prédissociation vibrationnelle, l'irradiation d'un cluster en région non collisionnelle ne devrait conduire qu'à une diminution de la population de clusters. D'autre part, il est difficile d'envisager un phénomène collisionnel activant une nucléation secondaire à de telles distances de la buse.

Nous pensons que dans de très gros clusters, tels que ceux produisant $\text{SF}_6\text{SF}_5\text{Ar}_6^+$, l'énergie du photon est rapidement redistribuée aux états d'énergie inférieurs des molécules, en particulier aux états de Van der Waals, sans que localement, à cause de l'abondance des états Van der Waals à disposition, l'énergie dépasse un seuil capable de briser une liaison de Van der Waals. Ainsi cette apparente anomalie serait la preuve de la survie de gros clusters irradiés, à la prédissociation vibrationnelle.

Mais l'irradiation des clusters ne reste pas sans effets :

Cette énergie va chauffer le cluster, et le rendre fragile. Il sera par conséquent beaucoup plus fragmenté par la ionisation, ce qu'ont déjà montré des mesures de stabilité des ions clusters en fonction des conditions génératrices (fig. 5.7.C). D'après le schéma de fragmentation que nous avons mis en évidence, la fragmentation a lieu par évaporation préférentielle d'Ar. (fig. 5.10,11,12). L'excitation photonique d'un gros cluster dimérique se traduit donc après ionisation par une production accrue de petits ions dimériques.

Ce sont ceux détectés à 927 et 946 cm^{-1} , donnant un rapport $I^*/I_0 > 1$

Nous allons démontrer cette hypothèse surprenante par la série d'arguments que nous développons ci-dessous.

5.3.8.2 Arguments mécaniques :

Un calcul simple de conservation peut montrer qu'au cas où la prédissociation vibrationnelle a lieu dans un gros cluster dimérique, p.ex. dans l'amas : $(\text{SF}_6)_2\text{Ar}_8$, l'émission de 1 ou 2 atomes d'Ar emportant 10% de l'énergie du photon n'arrive plus à communiquer une vitesse de recul suffisante aux gros photofragments pour les soustraire au détecteur. Un gros photofragment s'éloigne très peu de l'axe et vient toujours ionisé dans la détection.

5.3.8.3 Arguments spectroscopiques :

Rappelons le décalage spectral vers le rouge de spectres de clusters, en fonction du nombre d'atomes d'Ar attachés.

Cas de petits clusters dimériques :

Suivons le spectre 5.13 B, $(\text{SF}_6\text{SF}_5\text{Ar}^+)$. A 950 cm^{-1} ce sont les petits clusters dimériques qui absorbent, leurs spectres ne sont que peu déplacés vers le rouge. Dans les petits clusters, la densité d'états Van der Waals est encore insuffisante à répartir l'énergie du photon avant que n'intervienne une dissociation. Les petits dimères sont photodissociés et éliminés de l'axe, la densité (donc le signal) baisse. A supposer qu'ils survivent, ce qui est peu probable, à l'absorption de 1000 cm^{-1} , la fragmentation se charge de les réduire à de trop petites entités pour être détectées aux masses dimériques

A cette fréquence, l'irradiation ne peut conduire qu'à une baisse de signal de masse.

A 945-946 cm^{-1} , les petits clusters dimériques sont transparents (fig. 5.9) donc insensibles au laser. Les gros clusters dimériques, aux spectres décalés vers le rouge, sont à leur tour résonnants avec le laser. La forte densité d'états à disposition, Van der Waals (et rotations), permet de répartir l'énergie du photon dans l'ensemble du cluster, sans dégâts apparents pour le cluster. Mais, après leur vol,

en pénétrant dans la ionisation avec un surplus d'énergie interne, les clusters irradiés se fragmentent davantage, évaporent plus d'Ar, ce qui cause une augmentation de signal de masse de petits ions dimériques.

Les gros clusters dimériques irradiés contribuent à élever le signal de masse des petits ions dimériques, tels $SF_6SF_5Ar^+$, à une fréquence d'absorption de grands clusters dimériques.

Cas de gros clusters dimériques :

Remarque préliminaire : Le signal des petits ions dimériques provient des fragments d'une famille nombreuse de gros clusters plus lourds. Les gros ions dimériques au contraire ont statistiquement moins de contribution à leur masse de fragments de clusters encore plus gros. D'autre part, les gros clusters dimériques sont relativement plus stables à la fragmentation que les petits.

Suivons maintenant la forme du spectre 5.13 E ($SF_6SF_5Ar^+$). Nous notons un sensible déplacement vers le rouge des 2 bandes dimériques. A $947-948\text{ cm}^{-1}$ les gros dimères sont excités par le laser. La chute du signal est normale elle est provoquée par la décomposition totale des clusters, dans la ionisation principalement.

La fragmentation importante de gros clusters excités fait disparaître le ion $SF_6SF_5Ar^+$, au profit de l'accroissement d'intensité de petits ions dimériques, tels que $SF_6SF_5Ar^+$. Il faut noter qu'à 946 cm^{-1} , un maximum d'atténuation des ions $SF_6SF_5Ar^+$ correspond exactement à un maximum d'accroissement de ions légers $SF_6SF_5Ar^+$.

Le spectre du ion dimère pur $SF_6SF_5^+$ (13 A) amène un argument supplémentaire. Ce ion est en principe issu des clusters dimériques les moins argonnés. Il montre un spectre possédant un "creux" à 946 cm^{-1} correspondant à un maximum de présence du ion. Ce "creux" est encore moins déplacé vers le rouge que les spectres de clusters faiblement argonnés, il prouve donc que le ion $SF_6SF_5^+$ est en partie produit par des clusters très faiblement ou pas du tout argonnés.

En outre, nous remarquons exactement le même comportement général des spectres mesurés sur la bande -2Δ du spectre des dimères, à $925-930\text{ cm}^{-1}$.

Ce comportement prouve encore que tous ces effets sont liés à la décomposition de dimères exclusivement. (à l'exception du spectre de $SF_6SF_5^+$ naturellement).

5.3.9 Discussion générale

5.3.9.1 Effets de l'Ar

Ce chapitre a montré que l'Ar possède une action stabilisatrice de molécules de Van der Waals. Cette action s'exerce de la manière suivante :
Dans de gros clusters mixtes :

- 1) la prédissociation vibrationnelle est limitée , des atomes d'Ar sont préférentiellement éliminés du cluster . (§5.3.7)
- 2) la fragmentation des ions qui suit la ionisation semble également éliminer préférentiellement des atomes d'Ar. (§5.3.8) .

Cette double action à l'avantage considérable de favoriser l'indentité spectroscopique du cluster ionisé. Ainsi le précurseur d'un ion n-mérique est avec une grande probabilité un cluster n-mérique.

- 3) les pertes multiples de fluor n'apparaissent plus avec les ions clusters argonnés. (cet effet que nous avons encore rencontré sera discuté en détail à l'appendice (A.2)). Contrairement à la ionisation de clusters homogènes pour lesquels nous trouvons la distribution des masses $(SF_6)_n SF_{0...5}$. Les ions clusters argonnés ne produisent que la perte d'un seul fluor $(SF_6)_n SF_5 Ar^+_k$ ($n > 0$).

Ce chapitre révèle encore les limites expérimentales de la spectroscopie IR par prédissociation vibrationnelle de molécules de Van der Waals. Car même si le résultat apparent d'une irradiation d'un cluster se traduit toujours par une modification de l'intensité du ion détecté, nous avons montré que le "révélateur" des spectres IR de clusters massifs devient la décomposition ionique accrue de clusters fragilisés par le photon absorbé et non plus l'élimination, hors de l'axe du jet, des fragments photodissociés. On peut néanmoins considérer que ce comportement apporte une extension de la portée de la spectroscopie IR par "pseudo prédissociation vibrationnelle", à de grosses

molécules de Van der Waals.

5.3.9.2 Origine des spectres étroits de gros clusters

L'origine de la largeur des spectres de molécules de Van der Waals est encore très controversée, si certains cas sont indiscutablement liés à des durées extrêmement courtes (10^{-13} s) d'états pré-dissociatifs, tel les spectres de $(C_2H_4)_2$ (8), nous avons apparemment mis en évidence (§ 5.3.8) des clusters excités possédant des durées de vie très longue. Ainsi p. ex : l'élargissement spectral homogène qui résulte d'une vie de $5 \cdot 10^{-4}$ s, déterminée par la durée de vol de l'espèce excitée jusqu'à la ionisation ($5 \cdot 10^{-4}$ s) n'atteint que $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, alors que les spectres ont une largeur de $2-3 \text{ cm}^{-1}$ (mal résolus par l'écart entre 2 transitions laser.).

A défaut de connaître la vraie structure du spectre de SF_6 contenu dans des petits clusters mixtes, nous pouvons spéculer sur cette dernière.

Première hypothèse : Le spectre de cluster possède une structure discrète de raies comparable à celles que l'on trouve dans le spectre en matrice, (fig. 5.6) de Swanson (22) mais dont les positions varient pour chaque type de clusters, le spectre enregistré est alors le résultat moyen des spectres IR de la distribution de taille SF_6Ar_n mais toujours centrés autour de 939 cm^{-1} dans le cas de la fig. 5.9.

Deuxième hypothèse : Le spectre de cluster a très rapidement, avec un petit nombre d'Ar, la structure du spectre en matrice de la fig. (5.6), les deux transitions du laser, P26 et P28 sont résonnantes avec 2 des bandes étroites du spectre en matrice. Ces 2 transitions laser ont en tous cas bien un effet maximum sur la disparition des ions $SF_5Ar_9^+$ de la détection de masse (fig. 5.5)

Troisième hypothèse : L'énergie du photon peut être relaxée intramoléculairement dans les modes inférieurs de SF_6 , sans pré-dissociation vibrationnelle mais avec une rapidité suffisante pour induire un élargissement homogène de la bande ν_3 .

L'expérience de la fig. 5. 13 cautionne cette hypothèse, en tout cas dans des clusters dimériques. Le laser permet ici d'atténuer 100% du signal du ion cluster lourd $SF_6SF_5Ar_6^+$, (E). Or si l'élargissement spectral n'était pas homogène, mais dû à une population d'états permettant une résonance avec la transition du laser, l'atténuation devrait tendre vers une saturation n'atteignant pas 100% des clusters. (en zone moléculaire, un processus "rotational hole filling" est exclu) et ceci malgré la distribution étroite des niveaux de rotation, imposée par la basse température. La fig. 5. 13 relate donc bien un élargissement homogène du spectre, mais elle montre également que des clusters irradiés peuvent demeurer stables après absorption d'un photon. Il faut donc conclure que: soit l'élargissement spectral trouve son origine dans un processus de relaxation rapide intramoléculaire, soit par évaporation très rapide d'un ou de quelques atomes d'Ar. Mais il semble peu probable qu'un cluster excité, entouré de beaucoup d'Ar, puisse évaporer un ou quelques Ar en 10^{-13} s, en ne perdant qu'une part infime de l'énergie interge, pour ensuite demeurer stable durant les 10^{-4} s. le séparant de la ionisation. Nous devons en outre considérer qu'en additionnant des atomes d'Ar autour de SF_6 , nous tendons vers une structure de matrice, dans laquelle le spectre de phonons du réseau cristallin peut à lui seul absorber l'excès de chaleur de SF_6 , diminuant par là la probabilité d'induire une prédissociation vibrationnelle.

En utilisant un laser accordable en continu, ainsi qu'un système optique permettant une irradiation multipassage du jet (9); le tout couplé à une détection de masse sensible à la phase, permettant de détecter de très faibles variations de signaux, nous pourrions analyser la région $936-939\text{ cm}^{-1}$ avec une excellente résolution spectrale. D'autre part, en adoptant un jet très dilué, à une température génératrice très froide, et dont la composition bien contrôlée recèle une majorité de clusters monomériques SF_6Ar_n et dimériques $(SF_6)_2Ar_n$ fortement condensés avec l'Ar, nous disposerions des avantages d'une détection de masse à fragmentation réduite, telle que nous l'avons décrite plus haut. Il devrait être possible ainsi d'apporter quelques réponses à des questions qui sont toujours sans réponse, et pour lesquelles de nombreux laboratoires travaillent aujourd'hui.

Bibliographie du chapitre 5.

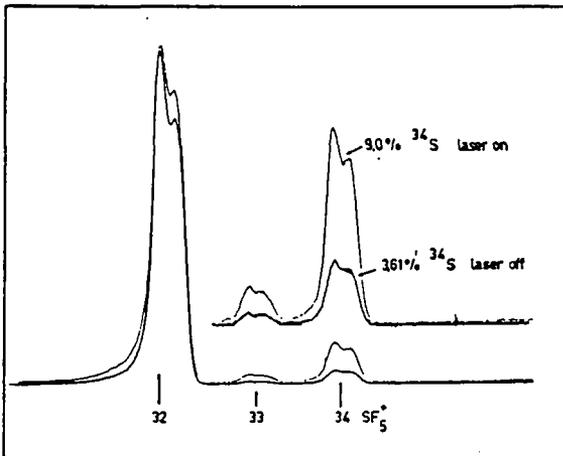
1. Pour une revue du sujet. (1) J.Reuss; HPA. Vol.56 1983 p.529;
(2) K.C.Janda : Predissociation of polyatomic Van der Waals Molecules.
Adv. in Chem. Phys. 1983-1984. In press; (3) Faraday discussions
of the Chemical Society no73, 1982; Van der Waals Molecules.
2. Hirschfelder, Curtiss, Bird: "Molecular Theory of Gases and Liquids"
John Wiley N.Y. 1954
3. H.P.Godfried et I.Silvera: Phys. Rev. Lett. 48, 19, 1337, 1982
4. P.ex. F.A.Baiocchi, T.A.Dixon et W.Klemperer; J. Chem. Phys. 77, 4, 1632, 1982
5. Jo Geraedts: Thèse Université de Nimègue, 1983 : Cluster spectroscopy
6. Y.T.Lee et Y.R.Shen: Physics Today Nov. 1980
7. J.A.Beswick, J.Jortner: J. Chem. Phys. 74(12), 6725, 1981
8. M.P.Cassassa, F.G.Celli, K.C.Janda: J.Chem. Phys. 76, 11, 5295, 1982;
J.Chem. Phys. 74, 9, 1981, 5044
9. R.E.Miller: thèse de doctorat, Université de Watérloo, Canada, 1983
10. J.Geraedts: communication privée EPFL, IPE 1983
11. B.I.Stepanov: Nature, Londres 157, 808, 1946
12. W.Klemperer: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 128, 1974
13. T.E.Gough, R.E.Miller, G.Scoles; J.Chem. Phys. 1978, 69, 1588
14. R.Rechsteiner: thèse EPFL no432, Lausanne 1982
15. R.Rechsteiner: R.Monot, L.Wöste, H. van den Bergh et J.M.Zellweger,
HPA, 54, 282, 1981
16. J.Reuss et al: Chem. Phys. Lett, 78, 277, 1981
17. J.Reuss et al: Zeit für Physik A. Atom and Nuclei 304, 167, 1982
18. K.Fox, W.Person: J.Chem. Phys. 64, 5218, 1976
19. C.Cohen Tannoudji, B. Diu, F.Laloë: Mécanique quantique Vol.II
éd. enseignement des sciences, Hermann, Paris

20. J.Geraedts, M.Waayer, S.Stollte, J.Reuss. Faraday Disc. of Chem. Soc. 1982, 73, 375.
21. D.A.Dows, G.M.Wieder; Spectrochim. Acta 18, 1962,1567.
22. B.I.Swanson, L.H.Jones, J.Chem. Phys. 73(2), 1980, 986.
23. L.Abouaf-Marguin; P.Boissel; B.Gauthier-Roy. J.Chem. Phys.75(1),1981,495.
24. Chakraborty et al. Chem. Phys. Lett. 101,(4-5) 397, 1983.
25. J.B.Anderson : Molec. Beam and Low Density Gasdynamics, P.Wegener. édit. M.Dekker N.Y. 1974.
26. K.Stephan et D.Märk, Chem. Phys.Lett. 90(1),1982, 51.
27. G.Luiks, J.Timmermann, S.Stollte, J.Reuss, Chem. Phys. 77, (1983), 169.
28. Ref. 1-(3) p. 416 .
29. Ref. 1-(3) p. 183.
30. p.ex. T.A. Dixon, C.H. Joyner et F.A. Baiocchi et W. Klemperer. J. Chem. Phys. 74, 12, 1981, p. 6539.

CHAPITRE VI

SEPARATION DES ISOTOPES PAR NUCLEATION SELECTIVE ET PREDISOCIATION

VIBRATIONNELLE SELECTIVE.



Spectre de masse typique de $^{32,33,34}\text{SF}_5^+$, enregistré par notre QMS. La valeur "on" est sujette à un artefact de mesure, qui double à peu près la valeur réelle de l'enrichissement.

CHAPITRE VI

=====

- 6.1 Introduction.
- 6.2 Discussion de quelques problèmes expérimentaux.
- 6.3 Recherche systématique d'effets isotopiques par chauffage sélectif près de la buse.
 - 6.3.2.1 SF₆ + He.
 - 6.3.2.2 SF₆ + Ne.
 - 6.3.2.3 SF₆ + Ar.
 - 6.3.2.4 SF₆ + Kr.
- 6.3.3 Comparaison des propriétés trouvées dans les 4 gaz étudiés.
- 6.4 Laser et nucléation sélective.
 - 6.4.1 Condensation sélective de clusters mixtes SF₆Ar_n.
 - 6.4.2 Condensation non sélective de clusters homogènes (SF₆)_{2,n}.
 - 6.4.3 Amélioration de la sélectivité par interaction du jet avec un gaz immobile.
- 6.5 Spectres S₂₀ et S₁₀ = f (λ).
- 6.6 Enrichissements isotopiques de CF₃Br et SiF₄
- 6.7 Séparation des isotopes par prédissociation vibrationnelle sélective de molécules de Van der Waals
- 6.8 Effets de T₀ sur les spectres S₂₀ = f (λ)
- 6.9 Attributions d'enrichissements à des spectres connus de clusters
- 6.10 Vérification absolue de l'enrichissement dans un gaz SF₆
 - 6.10.2 a) S₂₀ par prédissociation vibrationnelle
 - 6.10.2 b) S₂₀ par irradiation près de la buse
- 6.11 Dépendance du facteur de séparation à plusieurs variables
 - 6.11. a) en fonction de la position d'éclairement X₁ du jet
 - 6.11. b) en fonction de la distance buse-écorceur x_{b-éc}
 - 6.11. c) en fonction de l'éloignement à l'axe du jet
 - 6.11. d) en fonction de la dilution de SF₆
 - 6.11. c) en fonction de la puissance émise par le laser

- 6.12 Enrichissement par simple détente sans laser
- 6.13 Enrichissement par chauffage translationnel uniquement
- 6.14 Estimation du flux gazeux traversant l'écorceur
- 6.15 Facteurs responsables de l'erreur de mesure du rapport isotopique dans le jet
- 6.16 Détermination absolue des taux d'enrichissement isotopiques par mesures externes.
 - 6.16.1 IR
 - 6.16.2 MS
- 6.17 Conclusion au chapitre.

CHAPITRE VI
=====

6.0 Séparation d'isotopes par nucléation sélective et prédissociation vibrationnelle sélective.

6.1 Introduction

Rappelons que nous avons distingué en introduction 2 méthodes d'interaction jet-laser indépendantes, aboutissant chacune à un enrichissement isotopique du gaz irradié.

1ère méthode : Par irradiation du jet au voisinage de la buse. Nous pensons alors provoquer les deux effets couplés suivants :

a) un blocage isotopiquement sélectif de la condensation des molécules du jet., ce qui a pour effet d'augmenter la différence de masse entre isotopomères et favoriser l'expulsion des particules légères hors de l'axe de la détente, par les processus de séparation décrits en introduction.

b) Un chauffage translationnel de la molécule irradiée. Cette augmentation d'agitation thermique locale, limitée au seul isotope irradié, provient d'une conversion accrue de l'énergie interne nouvellement introduite par le photon en énergie cinétique d'orientation quelconque. La dispersion des molécules irradiées est ainsi favorisée au détriment des isotopes transparents qui demeurent mieux centrés autour de l'axe.

2ème méthode : Par irradiation du jet loin en aval de la buse.

En irradiant le jet dans la région où l'écoulement est réputé non collisionnel, nous pouvons provoquer une photodissociation des molécules de Van der Waals précédemment apparues par condensation. Cette photodissociation par voie de prédissociation vibrationnelle montre une sélectivité isotopique lorsque les spectres d'absorption des clusters présentent une séparation isotopique suffisante. Les isotopomères photodissociés sont éliminés de l'axe du jet par une petite énergie de recul qu'ils ont puisée dans l'énergie interne des molécules de Van der Waals.

6.2.1 Méthodes de mesure, discussion de quelques problèmes expérimentaux.

Les méthodes brutes d'acquisition des données sont décrites au chapitre 1. Ci-dessous, nous passons en revue quelques problèmes expérimentaux essentiels pouvant conduire à des erreurs d'appréciation de la modification du rapport isotopique induite par le laser.

Nous déterminons le contenu isotopique de la molécule irradiée par spectrométrie de masse quadrupolaire à l'intérieur du jet.

Cette méthode a l'inconvénient de présenter une discrimination massique importante (1). Ainsi le rapport naturel de ^{34}S , donné à 4,22% (2) est habituellement mesuré entre 3,65 et 3,90% selon les conditions d'extraction des ions demandées au QMS. Chaque mesure de modification du rapport isotopique a été déterminée par rapport à une série de mesures de l'abondance naturelle du SF_6 du jet, sans laser, servant de référence et obtenue dans les conditions du moment.

Dans les conditions expérimentales les plus favorables, une accumulation de quelques spectres de masse (3 - 8), avec une résolution massique de l'ordre de 350 à 500, nous offre une dispersion moyenne de l'amplitude du pic de $^{34}\text{SF}_5^+$ meilleure que 10^{-3} , sans laser. Mais lorsque le laser en irradiant le jet, atténue l'intensité de SF_5^+ par un facteur voisin de 10, la précision tombe à 10^{-2} .

La détermination du rapport isotopique modifié est alors souvent possible avec une dispersion expérimentale de l'ordre du pourcent, ce qui est largement suffisant. Des fluctuations plus importantes apparaissent dans des cas de haute dilution, mais ces cas sont associés à de très grands facteurs de séparation qui peuvent alors compenser l'imprécision en maintenant un rapport signal/bruit élevé.

La position du faisceau laser focalisé doit être rigoureusement contrôlée et stabilisée avec grand soin. Le moindre déplacement (de quelques dizaines de μm) modifie l'intensité du jet et le taux d'enrichissement.

Il importe d'éviter donc des secousses ou des vibrations mécaniques et de prévenir de lentes dérives optiques que peuvent causer des dilatations thermiques amplifiées par les long trajets du rayon.

Par contre, grâce à la saturation de l'atténuation du jet à haute puissance d'irradiation, l'atténuation et l'enrichissement isotopique ne sont que très peu sensibles aux fluctuations de puissance éventuelle du laser. (fig. 5.7).

6.2.2 Influence du spectre de gaz résiduel :

Un spectre de gaz résiduel, même présent en intensité limitée, constitue une gêne considérable pour la détermination exacte de petites variations des rapports isotopiques, essentiellement parce que le laser atténue globalement l'intensité du jet d'un facteur de 5 à 10.

Ainsi considérons par ex. qu'une masse parasite ait une intensité correspondant à 1% de celle du ion $^{32}\text{SF}_5^+$ ($m/e = 127$). Cette même intensité, de par l'abondance isotopique très faible des autres isotopes, représente 25 % de l'intensité du ion $^{34}\text{SF}_5^+$ et 140% de l'intensité de $^{33}\text{SF}_5^+$. Mais en divisant l'intensité du jet par 10 après irradiation, la même intensité parasite représentera 2,5 fois celle de $^{34}\text{SF}_5^+$ et 14 fois celle de $^{33}\text{SF}_5^+$. Il est alors possible d'interpréter comme enrichissement isotopique ce qui n'est en réalité que l'émergence d'une masse du spectre de fond, dont l'importance relative est accrue par la décroissance de SF_5^+ ($I^*/I_0 < 1$) induite par le laser.

Une détection de phase d'un jet haché n'apporte aucun avantage réel. L'intensité du jet est inévitablement diminuée de 50%. Du gaz thermalisé à la suite du hachage peut se piéger dans la construction du hâcheur et interagir avec le jet. Finalement, le signal émanant d'un lock'in est toujours statistiquement bruyant; seules des constantes de temps longues et pas toujours compatibles avec les longues durées d'acquisition que cela implique, parviendraient à compenser le bruit statistique de telles mesures. De telles constantes de temps rendent longues les durées d'acquisition et nous nous heurtons alors à des phénomènes de dérive à long terme, plus graves que les erreurs que nous voulions compenser. Il s'avère en fait beaucoup plus raisonnable de baisser l'intensité du gaz résiduel par un pompage très efficace de la troisième chambre, pour ensuite mesurer le spectre de masse directement dans le jet, sans artifice de détection et

Un pompage par 800 l/s, accompagné d'un gros piège à N_2 liq, permet d'abaisser le niveau du spectre de fond à une valeur moyenne inférieure à 10^{-3} de l'intensité de $^{34}SF_5^+$ (sans laser), ceci dans un jet habituel: (0,5% SF_6/Ar ; $T_0 = -50^{\circ}C$; $p_0 = 1000$ torrs). La pression résiduelle, jet coupé, doit être alors voisine de $7-8 \cdot 10^{-8}$ torrs, dans notre installation. Un arrêt prolongé du QMS impose un temps de pompage très long, dû à la désorption de condensats qui se sont accumulés sur ses parois, notamment sur la source de ions.

6.2.3 Détection des ions :

Dans un premier temps, tous nos rapports isotopiques furent déterminés par une détection "absolue" par cage de Faraday. Cette condition étant nécessaire pour rendre crédible nos premières mesures d'enrichissement isotopique, (absence de discrimination d'intensité propre à un système de multiplication d'électrons secondaires). La cage de Faraday apporte une importante perte de temps inhérente à la lenteur de réaction de l'électromètre. Nous avons ensuite vérifié le parfait comportement linéaire de la réponse du multiplicateur d'électrons, (MES), dans une plage d'amplitudes bien plus grandes que celles couramment détectées. Le gain de temps considérable, par une vitesse d'acquisition multipliée par 10 à 50, a fortement accéléré le rythme et surtout la précision des mesures dans les conditions difficiles.

6.2.4 Mesures du rapport isotopique.

La mesure de vraies modifications du rapport isotopique est très ambiguë. Dans les deux cas (inhibition de nucléation ou prédissoiation vibrationnelle PV), l'un des isotopes parvient à la détection comme monomère, alors que les autres sont analysés comme clusters. Il en résulte de nombreuses causes d'erreur, que nous discuterons en détail au § 6.15, pouvant conduire à interpréter comme modification du rapport isotopique ce qui n'est peut-être qu'un vulgaire artéfact de mesure.

Nous considérons en fait le ion SF_5^+ comme la meilleure entité représentant la population isotopique réelle à l'intérieur du jet. Malheureusement pour les raisons citées plus haut, ceci constitue toujours une mauvaise approximation. Le ion SF_5^+ a été choisi pour son intensité maximale parmi la distribution des fragments SF_i^+ .

Plusieurs balayages successifs de $^{32,33,34}SF_5^+$, convenablement résolus sont accumulés dans l'analyseur. Le rapport isotopique est ensuite calculé après correction de la ligne de base et intégration des pics mesurés.

L'intensité d'un pic $^{32}SF_5^+$ est typiquement estimée par un total de $5 \cdot 10^7$ points ce qui réduit considérablement la dispersion statistique de la conversion analogue-digitale, déjà faible grâce à une dynamique de 4K.

Le taux d'enrichissement est défini par la formule couramment adoptés (3) :

$$\alpha = S_{AB} - 1 \quad , \text{ avec} \quad (6.1)$$

$$S_{AB} = \frac{x_e (1 - x_n)}{x_n (1 - x_e)} \quad (6.2)$$

avec S_{AB} = facteur de séparation de A par rapport à B.

$$0 = ^{32}S \quad , \quad 1 = ^{33}S \quad , \quad 2 = ^{34}S.$$

α = taux d'enrichissement

x_e = fraction isotopique enrichie

x_n = fraction isotopique appauvrie

Nous assimilons x_n au rapport naturel, cette approximation est permise par la faible fraction de la masse totale qui traverse l'écorceur et qui ne modifie pas sensiblement la composition du rejet.

6.3. La recherche systématique d'une modification du rapport isotopique par chauffage sélectif du gaz près de la buse.

(NB. Les paragraphes 6.3 à 6.7 sont consacrés à l'étude du chauffage du jet à proximité immédiate de la buse.)

6.3.1 Introduction : mesures préliminaires :

Nous avons mené nos premières mesures avec un écorceur trop étroit de 0,5mm de diamètre d'entrée.

Il semble que le diamètre d'entrée trop petit provoquait de fortes ondes de choc à l'entrée de l'écorceur, la perturbation du jet n'a alors jamais permis de dépasser $S_{20} = 1,05$ dans ces conditions.

Nous avons par la suite remplacé l'écorceur de 0,5 mm par un écorceur plus large de 1 mm de diamètre. Dès ce moment, nous avons pu "cultiver", peu à peu, d'importants effets isotopiques. Ces effets isotopiques sont très fortement dépendants de nombreux facteurs tels que les états générateurs des gaz vecteurs et leur susceptibilité à nucléer. c_p/c_v du gaz vecteur; la dilution du gaz; la position du laser dans le jet; ainsi que la puissance et la longueur d'onde utilisées, etc.

Parmi toutes ces variables, les chemins conduisant aux effets les plus efficaces étaient très difficiles à deviner.

Pourtant des résultats préliminaires ont montré qu'une bonne dilution du SF_6 dans l'Ar favorisait bien l'enrichissement, ce que nous attendions. Mais il s'est surtout avéré que : l'enrichissement isotopique est généralement plus ou moins proportionnel au taux d'atténuation (dispersion du jet), $(I^*/I_0 < 1)$ de SF_5^+ provoqué par le laser, lors d'une irradiation de la zone de nucléation.

Cette caractéristique très importante a permis d'entreprendre une recherche systématique de conditions favorisant l'efficacité séparatrice par une voie beaucoup moins laborieuse que la longue procédure de mesure des rapports isotopiques, c'est à dire par la simple recherche de conditions génératrice favorisant une bonne dispersion spatiale du jet. Ces premiers résultats apparaissent dans les figures 6.1 et 6.2.

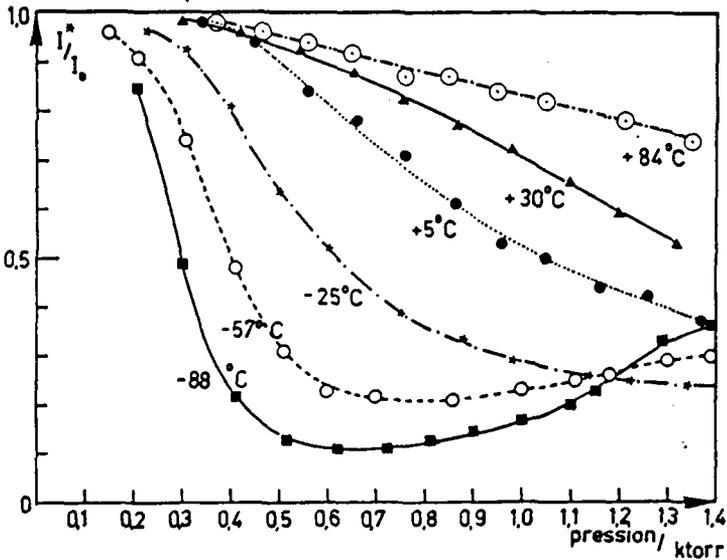


Fig. 6.1 isothermes montrant le rapport I^*/I_0 d'un jet de SF_6/Ar irradié en zone de nucléation en fonction de p_0

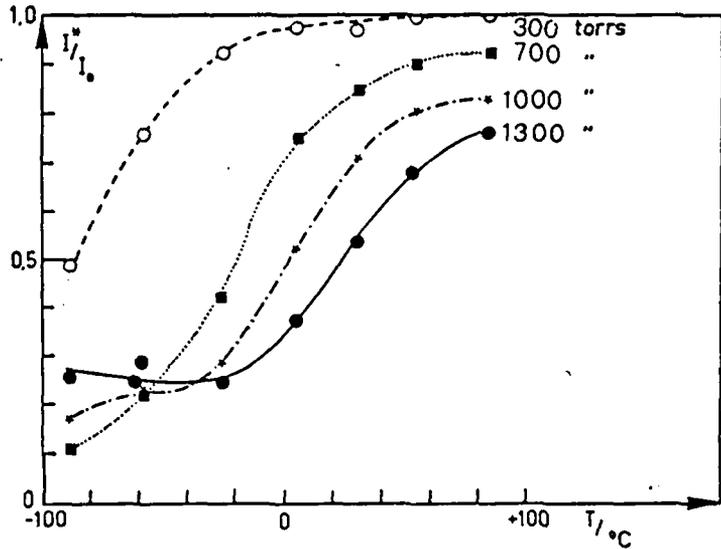


Fig. 6.2 isobares montrant $I^*/I_0 = f(T_0)$, irradiation d'un jet $SF_6:Ar$ dans la région de nucléation.

Les fig. 6.1. et 6.2 montrent le rapport I^*/I_0 mesuré sur SF_5^+ dans les conditions suivantes : mélange $SF_6:Ar$ /1 : 99 à transition P18 délivrant 25 W dans la zone d'effet maximum, ($x_1 \approx 0x/D$); elles permettent d'emblée de cerner les meilleures conditions de travail qui vont produire des facteurs de séparation élevés.

Le comportement des courbes des deux figures s'explique de la façon suivante :

Cas à haute température: ($T_0 = +84^{\circ}\text{C}$).

Ici, la densité du jet est faible, donc les collisions sont peu nombreuses, même pour une pression élevée. Pour cela, les relaxations R,V-T demeurent peu efficaces. La dilatation du jet, donc la baisse d'intensité par chauffage translationnel demeure très faible, pour les pressions utilisées.

Cas à moyenne température : ($T_0 = -25^{\circ}\text{C}$).

Dans ce cas, la densité du gaz et le nombre des collisions sont plus élevés, ils se traduisent par un renforcement du chauffage translationnel du jet.

I^*/I_0 décroît plus efficacement avec p_0 croissant. (NB. On remarque déjà un amortissement de l'effet d'atténuation par irradiation, vers $p_0 = 1300$ torrs.)

Cas à basse température: ($T_0 = -88^{\circ}\text{C}$).

Ici, I^*/I_0 passe par un palier inférieur net, vers $p_0 = 650$ torrs, au-delà duquel, un surcroît de pression cause une apparente baisse de l'efficacité de perturbation du jet par le laser.

Partie faible pression.

Dans cette partie du diagramme, les effets sont analogues à ceux décrits à $T_0 = -25^{\circ}\text{C}$, avec une évolution encore plus rapide.

Partie pression élevée.

Au dessus de 600 torrs, le jet devra faire face à plusieurs phénomènes.

Dans ces conditions, le SF_6 du jet est totalement condensé, le ion SF_5^+ ne provient donc pratiquement plus que de clusters, (cf. chap. 4 et 5).

Mais en augmentant p_0 , la condensation se poursuit par accretion d'atomes d'Ar autour de SF_6 . Ces clusters formés dès la sortie de la buse, par les conditions favorables à la condensation deviennent transparents à la transition P18 du laser. (cf. chap. 5), ce qui d'une part dépeuple le jet en espèces pouvant absorber des photons.

Mais d'autre part, la relaxation du jet est telle que:

- 1) les molécules excitées se refroidissent suffisamment avant la sortie de la zone de condensation, pour pouvoir entreprendre à leur tour une nucléation, nous montrerons d'autres signes évidents de ce comportement au par. 6.3.3.
- 2) de gros clusters, contenant beaucoup d'Ar, peuvent absorber l'énergie

interne de SF_6 excité, d'abord comme chauffage du réseau cristallin, puis dans une transition de phase solide-liquide capable d'absorber beaucoup d'énergie.

Nous invoquons ces raisons pour expliquer la remontée de la courbe à $T_0 = -88^\circ C$, à partir de $p_0 = 600$ torrs. Cet effet apparaît également pour $T_0 = -57^\circ C$, à une pression naturellement plus élevée de 850 torrs et s'amorce pour $T_0 = 25^\circ C$ à $p_0 > 1400$ torrs.

Mélinon a proposé un modèle quantitatif, expliquant le comportement des courbes I^*/I_0 des figures 6.1 et 2, sur la base d'une absorption de l'énergie introduite dans le jet par le laser, par une transition de phase de l'Ar, dans un milieu extrêmement sursaturé. (17). Mais ce modèle ignore deux paramètres très importants, soit la fragmentation des clusters en SF_5^+ , et la dépopulation du jet en entités susceptibles d'absorber l'énergie lumineuse, par la condensation de SF_6 avec Ar.

6.3.2 Effets isotopiques en fonction du gaz porteur :

Nous avons étudié l'enrichissement isotopique en diluant SF_6 dans 4 gaz rares, pour bénéficier de l'excellent γ de ces derniers, qui favorise la relaxation de SF_6 . Nous avons utilisé He, Ne, Ar, Kr.

Dans l'He le SF_6 est très accéléré, donc très collimaté. Dans les gaz plus lourds et plus lents, la collimation, donc l'intensité du SF_6 diminue. Au contraire, dans l'He la nucléation mixte est faible voire nulle, mais elle apparaît de mieux en mieux en élevant la masse du gaz. Le Xe a été abandonné, par manque d'apport d'éléments intéressants au vu de son coût excessif.

6.3.2.1 Mélange SF_6 - He :

L'He est réputé ne pas pouvoir donner une nucléation mixte efficace avec SF_6 ou tout autre gaz. Bien que Reuss (4) affirme avoir détecté des clusters mixtes SF_6He_n par fragmentation, cette contribution demeure marginale, car la condensabilité de l'He n'apparaît qu'à trop basse température.

(cf. fig 3.3)

En d'autres mots, la profondeur du puits de van der Waals très faible, $\epsilon/k=10,8K$ selon (5) ; ne permet une liaison van der Waals qu'à température extrêmement basse.

La nucléation mixte SF_6He_n , en outre, ne conduira jamais à de grands écarts de masse entre isotopomères après inhibition sélective d'une nucléation hypothétique, car l'He est beaucoup trop léger. Si le mélange $SF_6 : He$ est un candidat au potentiel de séparation nul par condensation sélective, il pourrait en revanche mettre en évidence un processus de séparation par chauffage translationnel sélectif, discuté en introduction.

Discussion :

Les tableaux (T6.1 et T6.2) montrent que pour $T_0 > -23^{\circ}C$ et $p_0 < 1220$ tcrrs,

I^*/I_0 (SF_5^+)	1220 torrs	2280 torrs	3040 torrs
-23°C	0,99		
-66°C	0,96	0,87	0,79
-72°C			0,78

Tableau T6.1 , atténuation du ion SF_5^+ dans unjet SF_6 : He / 0,5 : 99,5; lors d'une irradiation de la zone de haute densité du jet, par la transition P 18 délivrant $P = 25$ W. à $x_1 = 0x/D$.

I^*/I_0 (He^+)	1220 torrs	2280 torrs	3040 torrs
-23°C	1,00	1,00	0,99
-66°C	0,99	0,98	0,98
-72°C			0,98

Tableau T6.2 , même que T6.1, mais pour le ion He^+ .

Enrichissements obtenus à $T_0 = -72^\circ C$ et $p_0 = 3040$ torrs

Laser off : $\bar{x} = 3,84 \pm 0,24$

laser on : $\bar{x} = 3,93 \pm 0,20$

(test de student sur 5 mesures à 95% de confiance)

Le laser n'induit aucune atténuation du signal de masse, ni sur SF_5^+ , ni sur He^+ .

L'He se comporte apparemment comme un mauvais relaxant des degrés de liberté excités de SF_6 , il se révèle en tout cas incapable de prélever efficacement l'excédent d'énergie vibrationnelle introduite par le laser, pour l'évacuer sous forme de translations de sens aléatoire, dans des conditions génératrices habituelles.

(On pourrait obtenir des informations sur l'efficacité des transferts $V \rightarrow T$, en comparant les relaxations $T \rightarrow T$ (glissement) avec des relaxations $R, V \rightarrow T$ que l'on peut induire avec le laser, lors de mesures de distribution de temps de vol de mélanges He/ SF_6 .)

En forçant les conditions génératrices à $T_0 = -72^\circ C$ et $p_0 = 3040$ torrs, la dilatation du jet de SF_6 par relaxation $R, V \rightarrow T$ de l'énergie du photon demeure modérée, elle est même quasi nulle sur l'He. L'enrichissement isotopique, s'il existe, demeure réduit à très peu de chose et noyé dans le bruit statistique.

Même en conditions génératrices bien plus extrêmes que celles jamais atteintes dans de l'Ar, aucun enrichissement significatif par chauffage translationnel sélectif n'apparaît. Nous envisageons plusieurs explications à cela :

- Un important glissement causé par la très grande différence de masse apparaît lors de l'accélération du SF_6 . Tant que les conditions génératrices ne sont pas suffisamment denses, les atomes d'He quittent très rapidement la région de collision sans interagir avec SF_6 .

- Le nombre de collisions SF_6 -He est défavorisé par la petite section efficace de collisions de l'He.

- La masse faible de l'He n'assure pas une bonne efficacité de relaxation des énergies vibrationnelles, et n'incurve donc pas beaucoup la trajectoire de SF_6 .

Ainsi, à $T_0 = -72^\circ C$ et $p_0 = 3040$ torrs, lorsque l'atténuation prend de l'importance, $I(SF_5^+)$ est toujours beaucoup plus atténué que $I(He^+)$, qui reste pratiquement non atténué. Malgré l'atténuation de 22% de SF_5^+ , aucune séparation isotopique n'apparaît mesurable. Dans l'Ar, une telle

atténuation amène déjà $S_{20} = 1,1$; dans le Kr, une telle atténuation est responsable d'un facteur de séparation $S_{20} = 1,20$.¹⁾

Nous pensons alors que dans cette situation, l'He ne constitue pas encore une barrière efficace entre les molécules SF_6 et l'atténuation que l'on constate à conditions génératrices denses pourrait bien venir de collisions $SF_6 - SF_6$ et non de collisions $SF_6 - He$. Ceci implique une destruction de sélectivité par transferts quasi résonnants de l'énergie vibrationnelle d'un isotopomère à l'autre et pourrait expliquer le manque de pouvoir séparatif du mélange.

D'autre part, nous devons considérer que SF_6 accéléré dans de l'He peut être très rapide, car un glissement des vitesses, inévitable avec de pareilles différences de masses, peut être réduit en appliquant des conditions génératrices très denses. Si l'on veut donc décollimater le jet de SF_6^* par des relaxations $R, V \rightarrow T$ (chauffage translationnel) pour éloigner SF_6 de l'axe du jet, il faut lui communiquer des vitesses radiales bien plus importantes que celles nécessaires dans un jet SF_6/Ar ou Kr, p.ex: où les vitesses axiales sont nettement plus petites. Cette caractéristique explique en partie les raisons du manque d'efficacité apparent du chauffage translationnel du SF_6 et de l'He dans un mélange SF_6/He .

Conclusions :

A moins peut être de travailler avec des états générateurs encore beaucoup plus denses, le mélange $SF_6 : He$ n'apporte aucun effet isotopique décelable. Une étude approfondie des effets du laser sur les distributions de vitesse de tel mélange, pourrait apporter des éclaircissements quant à la validité des hypothèses proposées, sur les raisons d'un tel échec. L'absence d'effet isotopique dans l'He nous a incités à abandonner une étude prospective des mêmes effets dans de l' H_2 , dont les propriétés physico-chimiques (γ , condensabilité, masse etc) sont relativement semblables à He.

1) En outre nous devons envisager une importante séparation naturelle des masses, lorsque le gaz vecteur est si léger. Becker (18) montre qu'un gaz vecteur tels que H_2 peut disparaître de près de 99% de l'axe du jet, au profit du gaz accéléré qui est au contraire fortement collimaté.

6.3.2.2 Melange SF₆ - Ne :

Nous avons mis en évidence l'existence de clusters mixtes SF₆ Ne_n par pré-dissociation vibrationnelle (fig.5.9). Le mélange est donc susceptible de procurer un enrichissement isotopique par la condensation sélective. Les quantités restreintes de Ne à notre disposition n'ont pas permis de pousser loin les investigations. Nous présentons les résultats d'expériences ponctuelles sous forme de tableaux numériques.

Le tableau (T6.3) relate l'atténuation du signal SF₅⁺ par le laser, alors que le tableau (T6.4) montre le facteur de séparation S₂₀ obtenu dans les mêmes conditions. Nous irradiions dans ce cas un mélange SF₆ : Ne/0,5 : 99,5 par P = 25 W à la transition P18, à x₁ = 0x/D

Discussion des effets relatifs par les deux tableaux :

- Il est nécessaire d'atteindre un rapport I*/I₀ voisin de 0,5 avant que n'apparaisse un facteur de séparation qui n'est que modeste, ce rapport I*/I₀ de 0,5 n'étant possible que pour des conditions génératrices denses.

- Ce facteur de séparation n'intervient que lorsque les conditions génératrices permettent la nucléation mixte SF₆Ne_n (cf. chap. 5 fig.5.9), que nous avons mise en évidence par des mesures spectroscopiques. C'est un sérieux indice que la condensation sélective est nécessaire à la séparation efficace des isotopes.

Il apparaît dans ces mesures que le chauffage translationnel du jet demeure inefficace à basse densité génératrice. Il ne devient efficace que pour des conditions génératrices qui permettent également la condensation. Il est dès lors impossible de connaître l'origine du processus de séparation et de séparer les contributions respectives des phénomènes liés au chauffage translationnel sélectif, où à la condensation sélective.

- L'extrapolation de la tendance de S₂₀ montre qu'un surcroît de refroidissement ou de pression devrait augmenter le facteur de séparation. Mais à trop baisser T₀, on court le risque de condenser SF₆ avant la détente. Accessoirement le Ne est un gaz onéreux et le coût d'un tel refroidissement deviendrait commercialement prohibitif.

I^*/I_0 SF_5^+	(torr)				
	610	760	840	990	1140
-57°C		0,96			0,84
-78°C	0,93				
-100°C			0,76		0,47
-114°C				0,53	

Tableau T 6.3. : $I^*/I_0 = f(p_0, T_0) SF_6:Ne / 0,5 : 99,5$. Irradié à $x_1 = 0x/D$, par la transition P 18 délivrant P = 25W.

S_{20}	(torr)				
	610	760	840	990	1140
-57°C		1,0			1,0
-78°C	1,0				
-100°C			1,03		1,07
-114°C				1,09	

Tableau T 6.4. : $S_{20} = f(p_0, T_0) SF_6/Ne$. Idem tableau T6.3.

Remarque : $T_0 = -114^\circ C$ et $p_0 = 1140$ torrs sont des conditions génératrices trop denses, qui saturent la capacité du pompage de la première enceinte.

- La relative légèreté du Ne ne pourra jamais former des clusters très lourds, à moins d'une nucléation massive difficile à réaliser avec un tel gaz. Les écarts relatifs de masse créés par la condensation sélective demeureront par conséquent modestes par rapport à des gaz comme Ar ou Kr, par ailleurs bien mieux condensables.

- Le rôle de la rapidité du jet joue également en défaveur d'une séparation efficace, comme le cas a été discuté pour l'He.

6.3.2.3 Mélange SF₆ - Ar

Les mesures de spectroscopie de clusters formés dans l'Ar ont relevé une abondance de clusters mixtes de toutes tailles, les mesures de distributions de taille de ions-clusters également. Le mélange devrait donc convenir pour une séparation par nucléation sélective. Il est ici un peu concentré; SF₆:Ar/ 1,5 : 98,5, et les taux maximaux d'enrichissement demeureront par là réduits.

La fig. 6.3 est une mesure, d'une part du facteur de séparation (S₂₀ partie supérieure), et d'autre part de l'atténuation du signal du ion ³²SF₅⁺, (I*/I₀ partie inférieure). Ces paramètres sont obtenus en fonction de la pression à diverses températures. La fig 6.4 montre le facteur de séparation S₂₀ évoluant comme fonction de T₀, à 5 pressions. Les conditions de l'expérience sont : transition P18 délivrant 25 W à la position d'effet maximum du laser (x₁ ≅ 0 x/D).

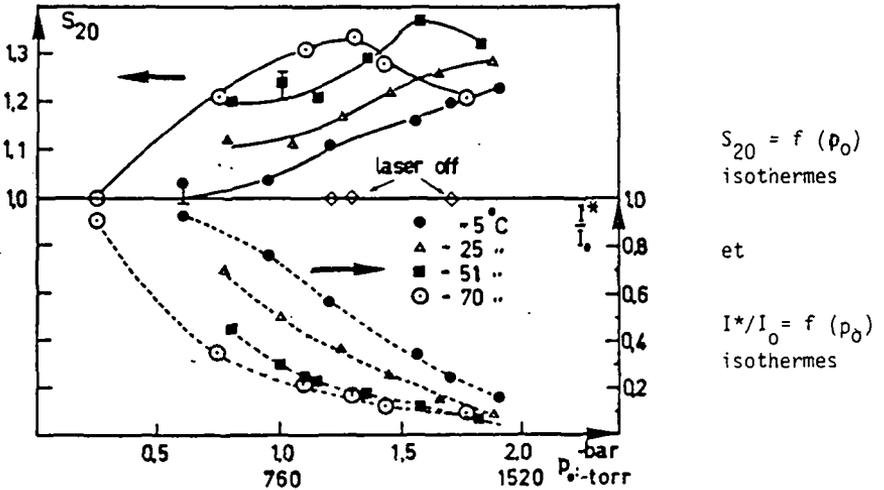


fig. 6.3 isothermes du facteur de séparation et de l'atténuation du jet de SF₆, obtenues par irradiation d'un mélange SF₆:Ar/ 1,5 : 98,5 excité devant

la buse ($x_1 = 0 \text{ x/D}$) par la transition P18 délivrant 25 W

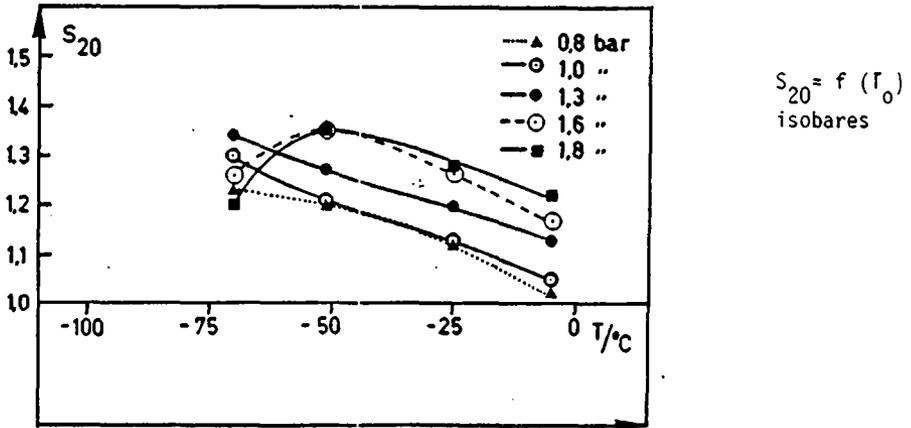


fig. 6.4 isobares du facteur de séparation ($S_{20} = f(T_0)$), pour l'irradiation d'un mélange SF_6 : Ar / 1,5 : 98,5 excité devant la buse ($x_1 = 0 \text{ x/D}$) par la transition P18 délivrant 25 W.

Discussion des figures :

Il faut noter le déplacement successif des courbes $S_{20} = f(p_0)$ (fig. 6.3) vers le côté droite à mesure que T_0 s'élève. A basse pression l'enrichissement optimum apparaît à basse température. A haute pression, l'enrichissement apparaît à haute température. Nous avons un comportement similaire à la fig.6.4.

On peut également remarquer que le relatif excès de SF_6 dans le mélange, responsable d'un $S_{20,max}$ faible, contribue par contre à atténuer très fortement l'intensité du jet aux conditions génératrices les plus denses. (fig. 6.3)

Car d'un côté le laser peut déposer beaucoup d'énergie électromagnétique dans le jet lui-même, et d'un autre côté, la dispersion de cette énergie est assurée par un très grand nombre de collisions.

Dans cette expérience, la règle expérimentale discutée au § 6.3.1, qui veut qu'à une atténuation maximale corresponde un facteur de séparation maximum est ici apparemment violée. Nous reviendrons sur ce point après l'étude du mélange dans le Kr. Le mélange $SF_6 : Ar$ conduit à un net enrichissement en $^{34}SF_6$ par l'application de conditions qui selon nos hypothèses, devraient mener à la condensation sélective.

La mise en évidence de grand ions-clusters (fig. A.3) $SF_5Ar_{10}^+$, issus sans doute de clusters encore plus gros, est un bon indice que la condensation sélective est un important moteur du processus séparatif et nous avons vu (cf. intro) que des clusters contenant de l'Ar permettent d'obtenir des écarts relatifs de masse très importants.

Nous discuterons plus avant des contributions respectives de l'inhibition sélective de condensation et du chauffage translationnel sur le facteur de séparation obtenu (§ 6.13) dans de telles conditions.

6.3.2.4 Mélange $SF_6 - Kr$.

Le mélange $SF_6 : Kr/0,5 : 99,5$ nettement plus dilué que le mélange $SF_6 : Ar$ permet d'atteindre des taux d'enrichissement plus élevés, car le scrambling est forcément plus réduit par une meilleure dilution. (Rem : le taux de dilution dans les limites d'une forte dilution n'a que peu d'influence sur le couple (p_0, T_0) produisant un facteur de séparation maximum). A l'exception de la dilution du SF_6 et des états générateurs, les autres conditions sont identiques à celles du mélange $SF_6 : Ar$, § 6.3.2.3.

Les fig. 6.7; (isobares), et 6.5,6; (isothermes) de S_{20} , montrent qu'à l'instar du mélange $SF_6 : Ar$, nous retrouvons un déplacement des conditions génératrices qui apportent un facteur de séparation maximum, lorsque p_0 ou T_0 varie.

Mais à la seule différence importante que dans le mélange Kr: SF₆, pour un p₀ donné, toutes les courbes sont fortement décalées vers de plus hautes températures génératrices que dans le mélange Ar : SF₆.

Ainsi, p. ex:

pour p₀ = 1,5 bars, le mélange Ar donne S_{20max} à T₀ = -51⁰C
le mélange Kr donne S_{20max} à T₀ = +25⁰C.

La différence de température correspond approximativement à la différence de température des courbes d'équilibre phase vapeur-phase condensée (fig.3.3) des deux gaz.

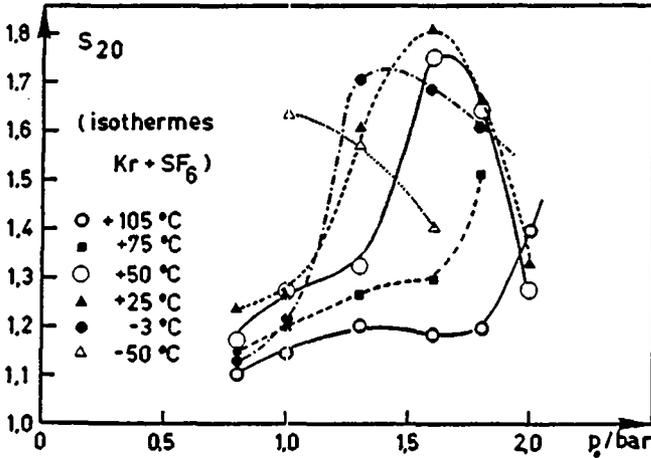


fig. 6.5 isothermes du facteur de séparation pour un mélange SF₆: Kr/0,5: 99,5 ; irradié à x₁ = 0 x/D, par P = 25 W à la transition P18.

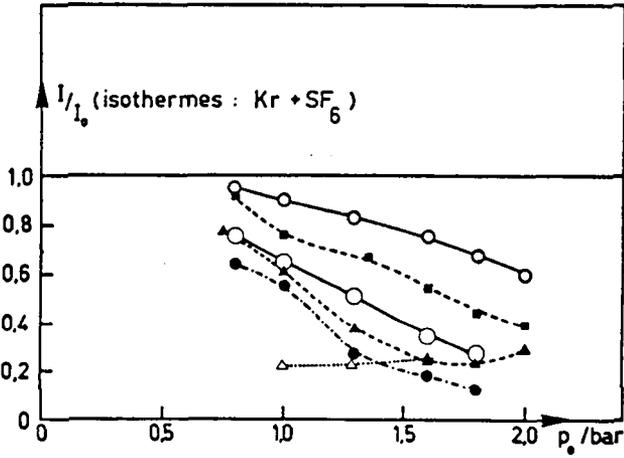


Fig. 6.6 isothermes de I^*/I_0 , mêmes conditions que la fig. 6.5.

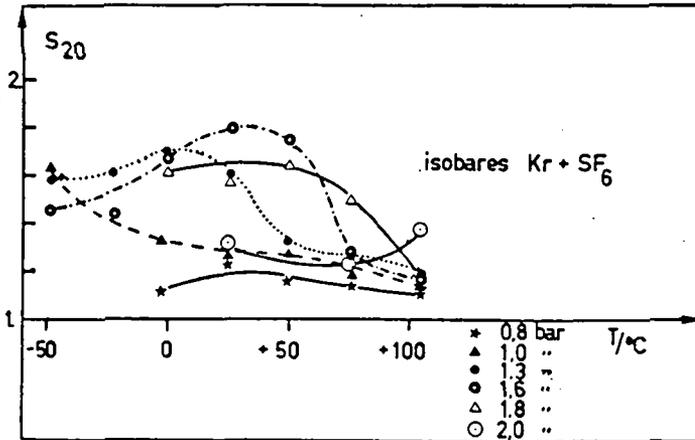


fig. 6.7 isobares du facteur de séparation $S_{20} = f(T_0)$ pour les mêmes conditions que la fig. 6.5.

Discussion :

Le Kr est un gaz qui condense rapidement au cours de la détente, ce que révèle bien la fig. 3.3. Très rapidement l'isentrope traverse la courbe d'équilibre vapeur-phase condensée et amène une très forte sursaturation dans la détente. Cette sursaturation apparaît dans une gamme de conditions génératrices très larges, la plage de température utilisée s'étend de ($- 50^{\circ}\text{C} < T_0 < + 105^{\circ}\text{C}$) sans que nous ayons atteint les limites, ainsi que le montrent les fig. 6.5;6;7. Les fig. 6.5 et 6.6 révèlent que dans le Kr, il n'est pas nécessaire d'atteindre de fortes atténuations du jet pour générer un facteur de séparation élevé, ainsi p.ex $T_0 = 105^{\circ}\text{C}$ et $p_0 = 2,0$ bars donnent $S_{20} = 1,4$ pour $I^*/I_0 = 0,6$. On voit d'autre part qu'à une pression supérieure à 1,5 bars, il convient de chauffer le mélange, donc de diminuer la nucléation, pour favoriser le facteur de séparation.

L'effet de masse du Kr est intéressant à discuter. La relative lenteur du Kr permet un temps de séjour long dans la région de nucléation, avec une grande section efficace de collision et une condensabilité élevée. La nucléation mixte est très favorisée. Par contre la collimation est pauvre, l'intensité du jet (SF_5^+ absolu) reste très faible.

Nous constatons, par comparaison des fig. 6.5 et 6.6, qu'une petite atténuation de SF_5^+ confère déjà au jet de bonnes caractéristiques de séparation. Nous pouvons interpréter cet effet en terme "d'effet cage" (14). La cage formée d'atomes de Kr lourds est plus efficace qu'une cage formée de gaz légers tels que de l'He. Elle laissera moins facilement s'échapper le SF_6 . En même temps, le contact SF_6-SF_6 serait sévèrement limité, ce qui préviendrait la dégradation de la sélectivité par scrambling de l'excitation vibrationnelle. Par cet effet, on peut imaginer que le chauffage translationnel de SF_6 demeure beaucoup plus sélectif, la nucléation mixte également. Nous aurons alors des S_{20} plus élevés, pour des taux d'atténuation d'intensité bien moindres que dans un jet SF_6 /gaz léger.

Le mélange étudié permet d'atteindre d'excellents facteurs de séparation, même à partir de T_0 ambiant. Nous devons considérer que le coût du Kr constitue un sérieux handicap à un emploi industriel.

6.3.2.5 Mélange SF_6 + Xe :

La tendance bien marquée de l'évolution des effets selon la masse du gaz rare utilisé comme gaz vecteur nous a incités à abandonner une recherche dans un mélange SF_6 : Xe. La masse élevée du Xe et son point triple élevé suggèrent que la condensation devienne rapidement massive si les conditions génératrices ne sont pas chauffées. Les vitesses thermiques voisines des 2 gaz empêcheront le Xe d'accélérer et de collimater SF_6 , la densité sera faible. Le coût prohibitif du Xe ne justifiait en aucun cas la recherche de données ne montrant que peu d'intérêt.

6.3.3 Discussion générale : Comparaison des propriétés apportées par les 4 gaz étudiés.

L'étude comparative des effets mécaniques et isotopiques induits par le laser dans différents mélanges gazeux a montré que dans l'He ou dans le Ne, nos conditions génératrices ne sont en tous cas pas assez denses pour parvenir à un effet isotopique intéressant. Nous n'avons pas la possibilité de dépasser 3000 torrs dans l'He. Le mélange SF_6 dans l'Ar est sans doute optimal pour des conditions génératrices telles que les nôtres ($p_0 D = 15$ torrs.cm). Le Chap.5 avait déjà montré une excellente nucléation mixte, cette nucléation doit être à la base des facteurs de séparation élevés que l'on a mesuré. Les mesures de la fig. 6.3 suggèrent qu'en augmentant la pression génératrice nous pourrions atteindre un maximum de facteur de séparation à température ambiante même. Le coût modéré de l'Ar est un facteur à considérer dans une application commerciale.

Le mélange Kr/ SF_6 possède certaines qualités identiques à celles du mélange Ar/ SF_6 , par contre la bonne condensabilité du premier exige de réchauffer le mélange dans le four si l'on veut atteindre de bons taux de séparation sous des flux élevés. De plus le Kr est onéreux.

Les isothermes (fig. 6.3 et 6.5) passent toutes par un maximum. Ce maximum étant systématiquement décalé vers des températures plus élevées lorsque les pressions génératrices sont plus élevées. En d'autres termes à température plus élevée, la baisse de condensabilité du gaz soit être compensée par une augmentation de pression susceptible de retrouver les conditions de nucléation initiales. Nous pensons que le point maximum $dS_{20}/dp_0 = 0$ représente des conditions génératrices à partir desquelles, en augmentant encore p_0 , les molécules excitées par le laser sont tellement relaxées par les collisions subséquentes qu'elles subissent, qu'elles parviennent quand même à se condenser en molécules de Van der Waals. Si la pression continue à croître ou la température à baisser, la nucléation devient trop forte elle comble l'écart relatif de masse créé par la condensation sélective. L'effet isotopique se perd, ainsi que le relatent les figures 6.3 et 6.5

Nous expliquons qualitativement cette idée par la fig. 6.8 : sur cette figure, l'ordonnée reporte la taille moyenne des clusters mixtes $SF_6 X_n$. L'abscisse reporte la température génératrice à une pression donnée. Les courbes montrent ce que pourrait être la nucléation mixte sans laser, (ligne continue) et avec le laser, (ligne brisée). Le laser agit comme un retardateur de la nucléation ; lorsque les conditions génératrices deviennent trop denses, l'excès d'énergie vibrationnelle du SF_6 excité est quand même dégradée à un point où la nucléation peut démarrer avant que le gaz ait quitté la région de condensation. Il apparaît donc un écart de masse maximum entre isotopomères nucléés et non nucléés à une température critique T_c . Pour $T_0 > T_c$, l'isotope irradié ne condense pas, mais l'isotope non irradié n'a pas atteint une taille maximale. Pour $T_0 < T_c$, les deux isotopomères peuvent nucléer et l'écart relatif de masse diminue. Le "potentiel de séparabilité" baisse. Cette interprétation des effets du laser sur la condensation sélective cautionne directement l'idée que la différence de masse est essentielle à l'efficacité de séparation.

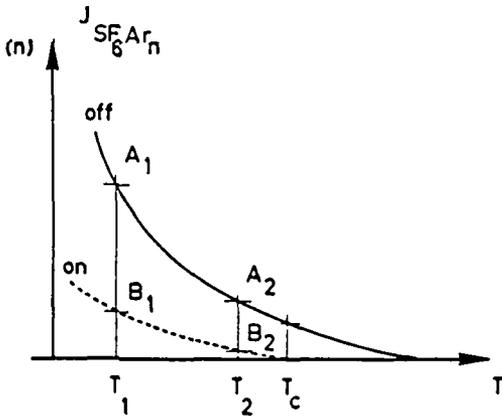


Fig. 6.8 Taille moyenne des clusters mixtes SF_6-Ar_n en fonction de la température génératrice du mélange gazeux; $p_0 = cte.$
 off : nucléation sans laser
 on : nucléation avec laser

Il est d'autre part évident, qu'à partir du moment où une molécule irradiée est suffisamment relaxée pour débiter une condensation, le chauffage translationnel sélectif disparaît.

Les conditions terminales d'un jet étant déterminées théoriquement par le nombre de Kn_b , ou pourrait suspecter trouver une relative constance des effets du laser sur l'atténuation du jet et son pouvoir enrichissant, à nombre de Kn égal.

Nous avons calculé Kn_b pour les 4 gaz rares, dans des conditions génératrices standards : $T_0 = -53^{\circ}C$ et $p_0 = 1,5$ bars.

	He	Ne	Ar	Kr
$Kn_b =$	$2,17 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$

Dans le cas de l'He, à $T_0 = -72^{\circ}C$ et $p_0 = 4,0$ bars, nous calculons :

$$Kn_b = 7,39 \cdot 10^{-4}$$

Ce petit calcul montre que l'He à 4,0 bars (3040 torrs) donne un Kn_b plus petit que les quatres autres , à des conditions standards. Alors que l'amélioration de S_{20} et la décroissance de I^*/I_0 dans une séquence de gaz de m croissant aux mêmes conditions, va dans le sens d'une diminution de Kn_b . Malgré ce fait, le mélange SF_6/He à 4,0 bars n'apporte qu'une faible diminution d'intensité et aucun enrichissement décelable. C'est donc qu'il n'y a pas de relation simple entre Kn_b et S_{20} et I^*/I_0 , mais que la masse du gaz vecteur ainsi que d'autres paramètres, tels que les température de condensation etc influencent les paramètres que nous mesurons.

6.4 Effets détaillés du laser sur la nucléation sélective :

6.4.1 Inhibition sélective de croissance de clusters mixtes :(15)

Dans l'expérience relatée par la figure 6.9, nous avons mis en évidence la possibilité de réduire fortement la condensation d'un isotopomère du jet , en l'excitant sélectivement par le laser.

L'expérience a été menée avec le ion SF_5Ar^+ . Celui-ci provient dans une large mesure de la distribution de taille du type SF_6Ar_n (cf. chap. 5). L'inhibition sélective de croissance par irradiation monochromatique est démontrée à la fig. 6.9. Les conditions de l'expérience sont un mélange $SF_6:Ar$ 0,25 : 99,75 ; $T_0 = 48^{\circ}C$; $p_0 = 1150$ torrs ; $x_j = 0$ x/D. Le laser délivre une puissance maximale pour chaque transition. Sur la fig. 6.9 nous voyons que :

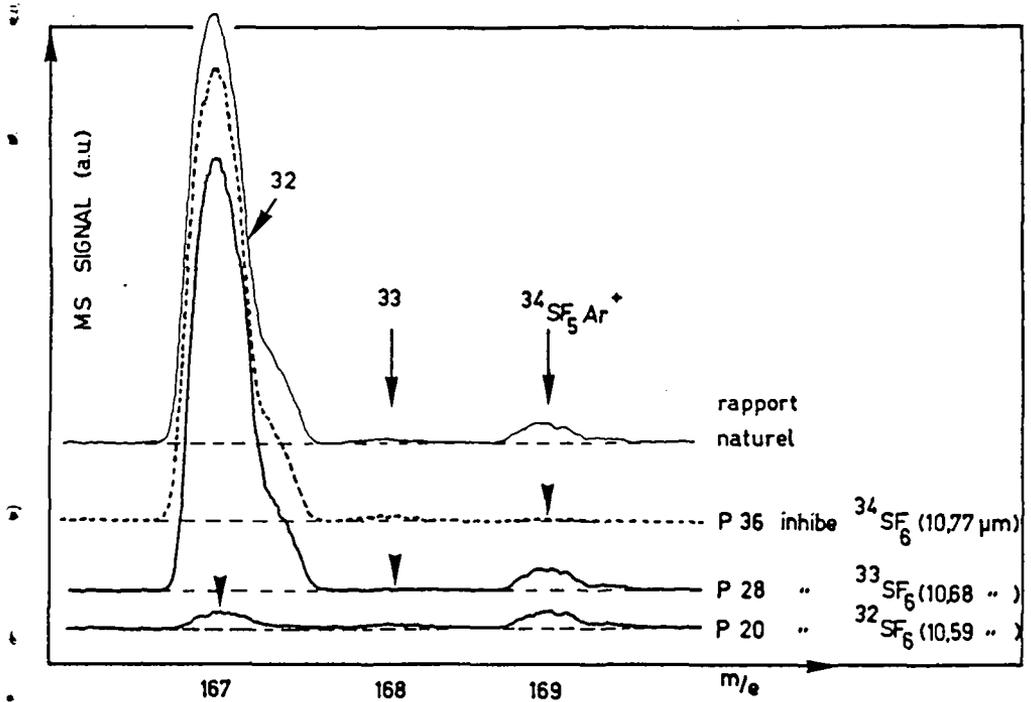


fig. 6.9 Inhibition sélective de la condensation $^1\text{SF}_6\text{-Ar}$ par irradiation monochromatique; les ions $^{32,33,34}\text{SF}_5\text{Ar}^+$ sont analysés. Jet SF_6 : Ar/0,25 99,75 à $T_0 = -48^\circ\text{C}$ et $p_0 = 1150$ torrs ; $x_1 = 0$ x/D ; (15 W < P < 25 W)

Les spectres sont normalisés; les amplitudes réelles sont mentionnées sous I^*/I_0 au tableau(T6.5. a)

- 1) La transition P20 (10, 59 μm) parvient à atténuer d'un facteur de près de 40 la nucléation de $^{32}\text{SF}_6$ avec l'Ar.
- 2) La transition P28 (10, 68 μm) rend presque indétectable l'intensité des clusters mixtes $^{33}\text{SF}_6\text{Ar}_n$.
- 3) La transition P36 (10,77 μm) agit de même avec $^{34}\text{SF}_6\text{Ar}_n$.

- Une mesure identique sur le ion $SF_5Ar_2^+$, non reproduite ici, montre que la croissance de clusters plus argonnés est encore plus sensible à l'excitation sélective du laser.

La fig. 6.9 est une belle évidence du blocage très efficace de la nucléation mixte d'un isotopomère de SF_6 , réalisé par une excitation suffisamment sélective de la molécule.

6.4.2 Inhibition non sélective de condensation de clusters homogènes $(SF_6)_2, \dots, n$

L'apparition dans le jet de clusters homogènes $(SF_6)_n$ prouve l'existence de collisions nombreuses entre des molécules de SF_6 , collisions que l'on doit à tout pris empêcher. Dans le cas contraire on ruine l'effet isotopique par échange de l'excitation vibrationnelle entre deux isotopomères du SF_6 . Par conséquent, les clusters homogènes $(SF_6)_n$ ne peuvent pas prétendre participer au processus de séparation par la condensation sélective. Seuls les clusters monomériques mixtes SF_6Ar_n jouent un rôle, ce que montrent les tableaux comparatifs (T6-5 a et b) ci-dessus. Les conditions sont celles de l'expérience précédente (fig. 6.9). Nous décrivons la modification du rapport isotopique intervenant dans SF_5Ar^+ et $SF_6SF_5^+$; l'un des ions provenant de clusters monomériques et l'autre de clusters polymériques, sous l'action du laser.

Remarque : Le petit signal $SF_6SF_5^+$ et le manque de résolution avec lequel nous le détectons, nous à incités à grouper les masses en 2 sections :

1) 32,32 ; (32,33) et 2) 32,34 ; (33,34 ; 34,34). La contribution des masses entre parenthèses demeure insignifiante.

isotopomère	SF_5Ar^+ abondance isotopique			I^*/I_0	$SF_6SF_5^+$ abondance isotopique		I^*/I_0
		laser off	on		laser off	on	
	irradié : →						
^{32}S	94,85	42,5	0,023	(32,32)			
^{33}S	0,84	11,21	0,60	92,58	89,14	0,038	
^{34}S	4,30	46,25	0,54	7,42	10,81	0,05	(32,34)

Tableau T 6-5 a

Tableau T 6-5 b

Tableau T 6.5 Comparaison des rapports isotopiques de clusters mixtes SF_6Ar_n (par SF_5Ar^+) et homogènes $(SF_6)_2, \dots, j$ (par $SF_6SF_5^+$), lorsque l'isotopomère $^{32}SF_6$ est irradié, conditions expérimentales de la fig. 6.9.

Commentaires :

T 6.5 a, SF_5Ar^+ : le tableau relate numériquement la fig. 6.9. On voit que les clusters de l'isotopomère irradié sont atténués de $(1-I^*/I_0) = 97,7\%$ alors que les deux autres isotopomères transparents ne diminuent que de 40% et 46%. La modification du rapport isotopique des clusters est donc énorme.

T 6.5. b, $SF_6SF_5^+$: Ici d'une part la modification du rapport isotopique demeure réduite, mais d'autre part les deux groupes isotopiques ont une intensité diminuée (pareillement) de plus de 95%, après irradiation de $^{32}SF_6$. Leur éventuelle contribution à la séparation des isotopes, resterait donc de toute façon ridicule. Il est évident que l'excitation vibrationnelle de $^{32}SF_6$ empêche autant la condensation en $^{32,32}(SF_6)_2$ qu'en $^{32,34}(SF_6)_2$. Quant au cluster homogène $^{34,34}(SF_6)_2$, son abondance naturelle très réduite rend très faible sa contribution au rendement isotopique.

La comparaison des deux tableaux montre donc que la séparation isotopique est principalement apportée par la nucléation en clusters monomériques SF_6Ar_n

6.4.3. Amélioration de la sélectivité, par collision du jet avec un gaz immobile.

L'inhibition de nucléation montrée à la fig. 6.9. ne représente évidemment pas en elle même une modification effective du contenu isotopique, elle ne crée qu'un potentiel de séparation lié à l'écart relatif de masse entre clusters et monomères. Ce potentiel doit être activé par un processus mécanique (collisionnel) pour promouvoir la modification de composition au voisinage de l'axe. Nous avons à cette fin montré que la collision du jet avec le gaz résiduel qui stagne dans la chambre de détente peut devenir un important facteur de séparation isotopique, parmi d'autres effets sans doute (cf. introduction). Ce principe est nommé "Ralentissement du jet libre" (6) ou RJL (fig. 6.10 et 6.11).

Dans cette expérience, nous avons introduit une surpression d'Ar directement dans la chambre de détente au moyen d'une microfuite. La pression absolue est mesurée par une jauge Barocell. Les autres conditions étaient les suivantes: mélange SF₆ : Ar / 0,5 : 99,5 ; T₀ = - 53°C, p₀ = 1215 torrs, transition P18 délivrant 25 W à la zone de nucléation (0 x/D). Nous analysons le ion SF₅⁺. Sur la fig. 6.10, le point A (■) indique la pression d'équilibre régnant dans l'enceinte par l'arrivée du seul jet, contrebalancée par le pompage. La courbe (○) reporte le facteur de séparation S₂₀ comme fonction de la surpression d'Ar p₁ introduite dans la chambre de détente, exprimée en mbars.

La courbe (■), indiquée par η reporte une estimation du rendement de la séparation. Ce rendement est défini comme le produit

$$\eta = (S_{20} - 1) \times I / I_0 \quad (6.3)$$

avec I = intensité du jet à la pression p₁

I₀ = intensité du jet sans surpression p₁ d'origine externe.

On constate que dans un premier temps l'introduction de gaz favorise S₂₀ le rendement augmente. Puis lorsque p₁ devient excessif, l'interaction entre le jet et le gaz casse le flux. La fig. 6.11 montre que I/I₀ tombe à partir de 0,25 mbars surtout.

Le rendement défini par la relation (6.3) suit forcément. Dans ces mêmes conditions, la fig. 6.11 révèle que les collisions cluster-Ar thermalisent et détruisent finalement ces derniers (chute drastique de SF_5Ar^+ , beaucoup plus rapide que SF_5^+ à la fig. 6.11). Par les collisions, l'écart relatif de masse apporté primitivement par la condensation sélective s'amenuise et S_{20} dégringole à son tour. (fig. 6.10).

Cette expérience montre que le RJL peut contribuer activement à améliorer le facteur de séparation, dans les limites d'une surpression p_1 raisonnable.

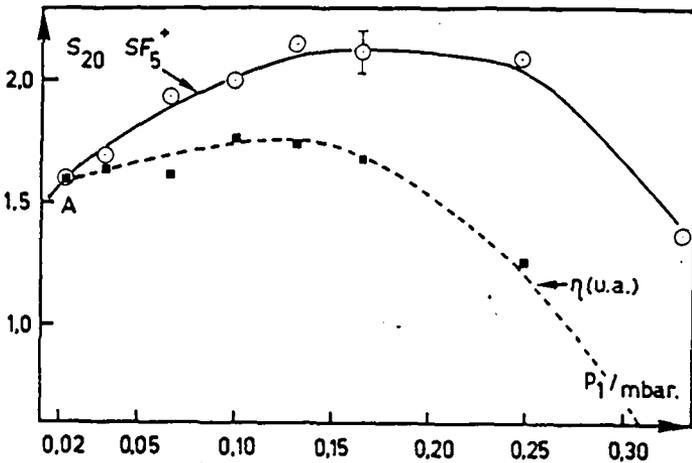
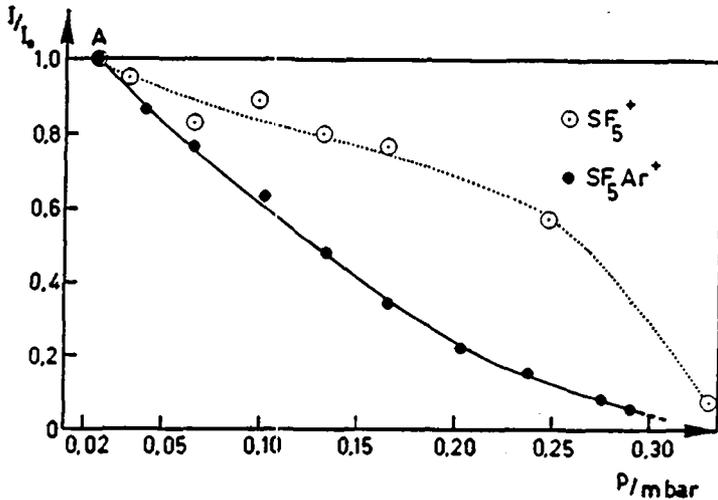


fig. 6.10 Effet séparateur d'une surpression de gaz introduite dans la chambre d'expansion et rendement η de la séparation défini comme $(S_{20}^{-1}) I/I_0$; I_0 est l'intensité du jet sans surpression. SF_6 : Ar/0,5 : 99,5 ; $T_0 = -53^\circ C$; $p_0 = 1215$ torrs. Laser à la transition P18 délivrant 25 W à $x_1 = 0x/D$.



6.11 étouffement du jet (\odot) et thermalisation des clusters (\bullet) sous l'effet d'une surpression p_1 d'Ar introduite dans la chambre de détente (conditions de la fig. 6.10 sans laser).

Remarque : Il n'est en fait pas certain que la surpression p_1 fasse disparaître les clusters aussi intensément du jet que la fig. 6.11 semble le montrer. Il est probable que la thermalisation de clusters favorise d'abord la fragmentation des ions à la ionisation avant que les clusters ne soient réellement détruits par des collisions avec le gaz. (Cette remarque n'enlève en rien le sens de l'expérience).

Discussion :

Cette mesure révèle que des collisions du jet avec un gaz résiduel peuvent améliorer le facteur de séparation (mais au prix d'une chute de l'intensité) Cette mesure ignore pourtant un paramètre important. En introduisant une forte pression résiduelle dans la chambre de détente, nous rapprochons le disque de Mach de la buse, donc de l'écorceur.

Le disque de Mach pourrait alors interférer avec l'écorceur et participer activement au processus de séparation. Mais dans les conditions de travail habituelles, sans surpression p_1 , nous montrerons au § 6.11, malgré quelques imprécisions de mesure que S_{20} est indépendant de l'écart buse-skimmer, au moins pour ($60 x/D < x_{b-éc} < 140 x/D$). Ce comportement laisse peu de place à l'hypothèse d'une séparation activée par une interaction jet-gaz, puisqu'en augmentant l'écart buse-écorceur, donc les probabilités de rencontre jet-gaz, nous ne notons aucune augmentation significative de S_{20} . Cette expérience privilégie au contraire un effet principal de séparation induit par thermodiffusion ou barodiffusion à l'intérieur de la zone des collisions, l'effet de séparation par ralentissement du jet libre n'apparaissant que pour une surpression p_1 plus importante que celle maintenue habituellement par le pompage de la chambre I.

En extrapolant la courbe (○) fig. 6.10, à $p_1 = 0$, on s'aperçoit qu'une pression p_1 nulle permet toujours une bonne séparation des isotopes. (Même si p_1 mesurée par un capteur à 20 cm de la buse n'indique pas forcément la pression réelle régnant au voisinage du jet, l'extrapolation à zéro n'est pas dépourvue de sens). Cet indice est également favorable aux processus de séparation décrits ci-dessus.

Cette discussion montre qu'il est difficile de mettre en évidence l'un ou l'autre des effets de séparation discutés en introduction, tous demeurent susceptibles d'activer la séparation isotopique potentiellement mise en place par la condensation sélective, mais avec des efficacités respectives variables.

On peut suggérer une étude par Ralentissement du jet libre dans un gaz léger, He ou H_2 ; ou en utilisant un écorceur de 2mm de \varnothing p. ex, défavorisant les ondes de choc à son entrée ; ces expériences pourraient apporter quelques indices supplémentaires sur l'activité séparatrice respective des phénomènes envisagés.

Complément à la discussion :

A ce stade de l'exposé, nous devons révéler une perturbation expérimentale indépendante de notre volonté.

Au cours d'une modification récente de la construction de l'appareillage, postérieure au présent travail, nous avons découvert une fuite accidentelle de gaz s'échappant directement du four dans l'enceinte de la détente. Cette fuite s'est avérée responsable de l'accroissement exponentiel de p_1 lorsque p_0 dépassait 2,2 bars, et qui détruisait les qualités du jet. Mais il est apparu que cette fuite demeurait très marginale pour des pressions génératrices habituellement appliquées ($p_0 < 1,6 - 1,8$ bars)

Cette fuite n'enlève en rien l'essence et les conditions de ce travail, puisque la modification du rapport isotopique a été démontré sans ambiguïté. Elle aurait pu par contre affecter les valeurs absolues de S_{20} mesurées, en troublant la séparation par collision jet-gaz résiduel.

Plusieurs indices montrent que tel n'a pas été le cas.

- 1) nous avons toujours travaillé avec des conditions génératrices pour lesquelles p_1 avant et après réparation de la fuite n'a pas été modifiée. Tel n'était plus le cas pour $p_0 > 2,2$ bars !
- 2) la fig 6.10 montre qu'il faut une pression p_1 beaucoup plus élevée que celle produite par la fuite pour affecter S_{20} par ralentissement du jet libre.
- 3) le § 6.11 b montrera que S_{20} est indépendant de la distance buse-écorceur, donc que l'interaction du jet avec un peu de gaz résiduel est sans incidence sur S_{20} , dans les conditions normales de pompage de p_1 .
- 4) la maison Balzers a calculé le débit effectif de la pompe Roots, en tenant compte des pertes de conductance et de l'efficacité du pompage à la pression de travail, ce débit valant 800 - 850 m³/h. Le débit de la buse, sans fuite, est de 4 cm³ atm/s, à 2,0 bars, ce débit maintient une pression p_1 de $1,5 \cdot 10^{-2}$ torrs, pour lequel nous calculons une capacité de pompage de 720 m³/h. La bonne concordance des 2 débits volumiques montre que la fuite ne peut-être qu'une fraction faible du débit de la buse.

6.5. Dépendance du facteur de séparation à la longueur d'onde utilisée.

La fig. 6.12 relate cette dépendance :

La partie supérieure de la figure montre comment varient les facteurs de séparation S_{10} (X) et S_{20} (O) ($^{33}\text{SF}_5^+$ et $^{34}\text{SF}_5^+$) en fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}$. La partie inférieure de la figure montre l'atténuation I/I_0 du signal $^{32}\text{SF}_5^+$ en fonction de $\bar{\nu}$.

Les conditions expérimentales sont : mélange SF₆ : Ar / 0,25 : 99,75.

T₀ = - 50°C ; p₀ = 1215 torrs ; le laser délivre 25 W sur les transitions les plus efficaces à x₁ = 0 x/D.

La courbe S₁₀ est nettement plus bruyante que la courbe S₂₀, car l'abondance isotopique de ³³SF₆ est petite.

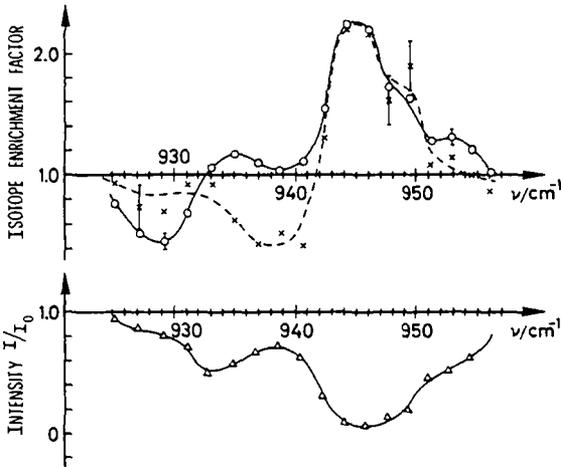


fig. 612. Dépendance de S₁₀ (x) et S₂₀ (o) à la longueur d'onde utilisée et Atténuation de ³²SF₅⁺ (Δ) à la longueur d'onde utilisée.

SF₆ : Ar / 0,25 : 99,75
 T₀ = - 50°C p₀ = 1215 torrs
 X₁ = 0 x/D . P = 25 W.
 à P18. max

Discussion :

Les transitions comprises entre 942-950 cm⁻¹ : bloquent la nucléation de ³²SF₆, qui absorbe fortement. L'atténuation du jet est très forte, (I*/I₀ < 0,1 à 945 cm⁻¹) mais l'énergie introduite dans le jet permet d'atteindre S₁₀ et S₂₀ = 2,3.

Les transitions comprises entre 935-940 cm^{-1} : bloquent la nucléation de $^{33}\text{SF}_6$ on note un appauvrissement en $^{33}\text{SF}_6$ ($S_{10} = 0,4$) et un petit enrichissement en $^{34}\text{SF}_6$, ($S_{20} = 1,2$).

Les transitions comprises entre 926-930 cm^{-1} : bloquent la nucléation de $^{34}\text{SF}_6$, on note un appauvrissement de 60% en $^{34}\text{SF}_6$. Cette région du spectre correspond malheureusement à une baisse très rapide de la puissance émise par le laser et l'efficacité n'est plus maximale, pour les transitions de P élevé.

Conclusion :

Cette expérience montre l'universalité et la souplesse de notre procédé. Il permet d'enrichir ou d'appauvrir l'isotope désiré de n'importe quelle molécule gazeuse résonnante avec un laser qui bloquerait la nucléation de clusters. Il se distingue en cela de nombreux procédés classiques, dont la modification du rapport isotopique n'est possible que dans un seul sens, de manière efficace, alors que la composition du rejet demeure voisine de la composition naturelle.

6.6. Extension du procédé à d'autres molécules gazeuses .

Nous avons généralisé la portée de l'expérience en modifiant le rapport isotopique d'autres molécules gazeuses résonnantes avec une transition du laser à CO_2 . Nous avons utilisé CF_3Br ($^{79,81}\text{Br}$) et SiF_4 ($^{28,29,30}\text{Si}$).

CF_3Br :

Mélange CF_3Br : Ar/0,5 : 99,5 à $T_0 = -52^\circ\text{C}$ et $p_0 = 1200$ torrs, transition 9R30 (faible puissance). Nous détectons CF_2Br^+ .

Nous avons obtenus une augmentation de $S_{10} = 1,25$ en ^{81}Br .

SiF_4 :

Les conditions sont identiques à celles de CF_3Br , sauf : transition 9P34, à puissance très réduite. Le mélange est enrichi d'un facteur 1,12 en ^{29}Si et ^{30}Si .

6.7. Séparation des isotopes par prédissociation vibrationnelle (PV) de molécules de Van der Waals:

Rappel : La séparation des isotopes par PV a lieu par irradiation du jet à plusieurs dizaines d'unités réduites en aval de la buse, dans la région où l'écoulement est moléculaire. (cf. intro.)

L'enrichissement est donc lié aux spectres IR des clusters.

Les résultats obtenus par cette méthode sont illustrés par les fig, 6.13 a) b), c). Dans les trois cas, nous irradiions le jet à $x_1 = 30-40 x/D$. Le mélange 0,5 : 99,5/SF₆ : Ar est émis aux conditions suivantes :

	T ₀	P ₀
a)	-36 ⁰ C	1,5 bars
b)	-46 ⁰ C	1,4 bars
c)	-80 ⁰ C	1,1 bars (NB. pression diminuée à cause des limites de capacité de pompage.)

Discussion :

Le rendement de séparation montré par les trois figures 6.13 semble dépendre fortement des conditions génératrices et de la longueur d'onde employée. Dans le cas d'une condensation sélective, nous avons montré que seuls des clusters monomériques pouvaient activement participer au processus de séparation. Au contraire, par prédissociation vibrationnelle, tous les clusters photodissociables sont susceptibles de participer à l'enrichissement isotopique. Donc pour augmenter le rendement, il est important de favoriser la présence de clusters au sein du jet. Pourtant plusieurs limites contraignantes s'opposent à cette option si elle devient exagérée :

1). Par le chapitre 5, nous avons vu que des clusters pas nécessairement très massifs, ((SF₆)₂Ar₆ p.ex.), mais très froids, sont susceptibles d'absorber un photon sans grand dommage pour leur stabilité ou leur trajectoire. Nous devons donc limiter "n" des distributions de taille XAr_n, par des conditions génératrices pas trop rigoureuses, pour éviter que de tels clusters volumineux n'apparaissent en surnombre.

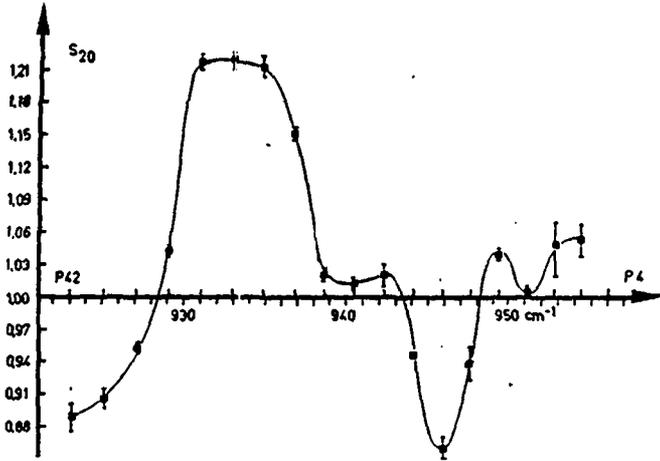


Figure 6.13 a, $T_0 = -36^{\circ}\text{C}$
et $p_0 = 1,5$ bars.

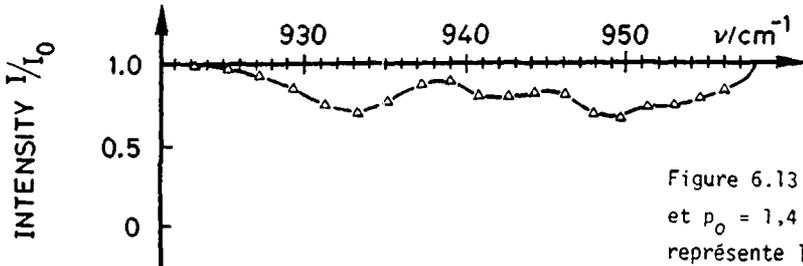
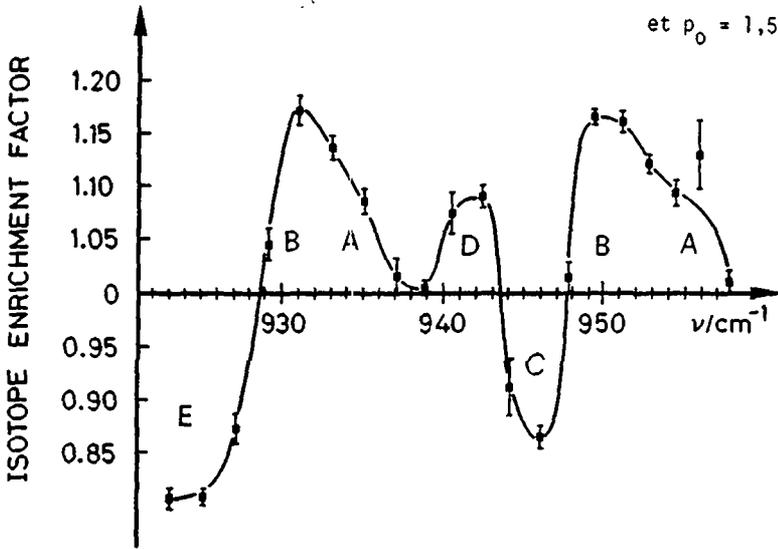


Figure 6.13 b, $T_0 = -48^{\circ}\text{C}$
et $p_0 = 1,4$ bars. (Δ)
représente l'atténuation
rencontrée sur le ion
 $^{32}\text{SF}_5^+$.

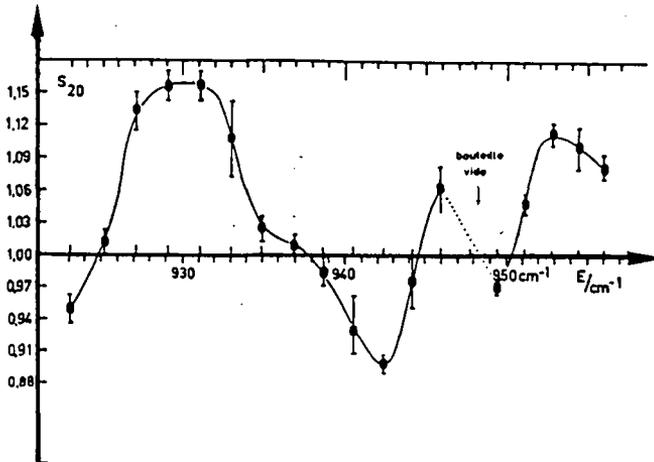


Figure 6.13 c
 $T_0 = -80^\circ\text{C}$ et
 $p_0 = 1,1$ bars.

Fig. 6.13 dépendance de S_{20} à la longueur d'onde du laser, lors d'un enrichissement par prédissociation vibrationnelle sélective de clusters, à 3 conditions génératrices différentes. (cf. conditions au § 6.7)

2) Nous devons également empêcher l'apparition de trop grandes distributions de tailles de clusters homogènes $(\text{SF}_6)_n$, par une bonne dilution de SF_6 . Chaque polymère a son spectre propre, avec de multiples bandes peu séparées. (cf T5,2)

Or, rappelons que si une bonne partie de la masse nucléée est contenue dans de gros clusters, le mélange de spectres créé va être responsable de photodissociations sélectives multiples aux effets isotopiques antagonistes et la perte de sélectivité sera totale. Nous avons montré (app. . A-2) qu'un mélange contenant 2% de SF_6 dilué dans l'Ar révèle en conditions normales des clusters homogènes s'étendant jusqu'à $(\text{SF}_6)_7$.

Le mélange de spectres produit par la distribution de taille $(\text{SF}_6)_n$ est encore aggravé par la nucléation mixte XAr_n , qui déplace tous les spectres vers le rouge, en proportion du nombre d'atomes d'Ar attachés. (cf chapitre 5)

Nous avons à cette fin testé un mélange de 3% SF₆ dilué dans 97% d'Ar. Par prédissoiation vibrationnelle à plusieurs longueurs d'onde, le facteur de séparation a toujours été de 1.

On pourrait par contre imaginer qu'un jet de SF₆ pur compense une très faible sélectivité par un débit de gaz plus élevé, puisque non dilué. Nous pensons que ceci ne sera jamais possible, car dans un jet pur, la distribution de taille s'étend très loin, (cf fig.3.2). Dans ce cas le spectre global devient extrêmement large (fig 5.2) et tend vers celui d'un liquide. Dans un tel jet, une partie importante de la masse condensée est située dans de gros clusters, le rôle statistique d'un isotopomère ³⁴S devient extrêmement faible dans un grand cluster, son spectre perturbé par les innombrables interactions dipolaire n'offre plus aucune sélectivité. En outre, l'isotopomère rare aura toute chance d'être prisonnier à l'intérieur du cluster et pourra difficilement s'échapper de l'axe lors d'une éventuelle photodissociation, puisque demeurant statistiquement dans un photofragment lourd.

6.8. Effets spectroscopiques globaux sur la sélectivité de la prédissoiation vibrationnelle, en fonction de T₀.

Sur les trois figures 6.13, on note un déplacement assez net de toutes les bandes vers les basses énergies, en abaissant T₀. Nous attribuons cet effet au déplacement vers le rouge des spectres des clusters fortement entourés d'atomes d'Ar, (chap. 5). Il est possible que la croissance de "n" dans un cluster SF₆Ar_n n'évolue pas parallèlement à la croissance de "n" dans un cluster (SF₆)₂Ar_n, à cause des différences d'énergies internes que peuvent transporter ces clusters. Ceci pourrait être une raison de la variation de l'allure des spectres S₂₀ = f(λ), par variation de T₀.

6.9. Relation entre le sens de l'enrichissement et les spectres IR des espèces isotopomériques photodissociées.

Les dilutions que nous adoptons provoquent probablement des chevauchements de spectres de clusters isotopiques. Ainsi, les effets antagonistes qui en résultent n'assurent pas les sélectivités maximales envisageables par prédissoiation vibrationnelle sélective. Les effets de T_0 sur les spectres des fig 6.13 le démontrent. Néanmoins, la dilution de SF_6 dans 99,5 % d'Ar permet de réduire les distributions de tailles aux composants principaux suivants : SF_6Ar_n et $(SF_6)_2Ar_n$. La contribution de plus gros clusters $(SF_6)_n$ est assez faible. (cf. A-2).

Ci-dessous, nous tentons de relier le spectre $S_{20} = f(\bar{\nu})$ aux spectres des clusters que nous avons traités au chapitre 5. La figure 6.13b apparaît la mieux appropriée pour cette démarche, que nous tentons malgré tout avec un peu de réserve.

A) Les deux bandes (932-936 cm^{-1}) et (953-956 cm^{-1})

Elles provoquent un enrichissement net en $^{34}SF_6$, par élimination favorable de $^{32}SF_6$. En vertu du spectre (fig. 5.9) cet enrichissement est imputable à la photodissociation de dimères non argonnés ou très peu argonnés. Les deux bandes sont bien séparées par env. 20 cm^{-1} et ne manifestent aucun déplacement vers le rouge.

B) Les deux bandes contiguës aux deux premières, (929 -933 cm^{-1}) et (948-953 cm^{-1})

Elles proviennent de la photodissociation de dimères richement argonnés et nettement déplacés vers le rouge. Nous conservons une séparation spectrale de 20 cm^{-1} . La contribution des nombreux dimères variablement argonnés donne une séparation isotopique efficace., (cf fig. 5.11) voisine de $S_{20} = 1,18$.

C) La bande à 946 cm^{-1}

Cette bande appauvrit en $^{34}SF_6$, elle devrait provenir de la photodissociation de dimères isotopomériques $^{32,34}(SF_6)_2Ar_m$, dont une bande (cf tabl. T 5.1) absorbe dans cette région. Dans ce cas, l'élimination conjointe d'un isotope ^{32}S et d'un isotope ^{34}S conduit, par la petite abondance naturelle de ^{34}S , à un appauvrissement du jet en ce dernier.

D) la bande à 942 cm^{-1}

Cette bande enrichit en $^{34}SF_6$, elle est causée par la photodissociation de $^{32}SF_6Ar_n$. Le spectre de SF_6 est à nouveau décalé vers le rouge par la pré-

sence d'Ar autour du monomère. (il y a sans doute compétition entre les cas C) et D), ceci pourrait expliquer la disparition de cette bande dans les fig. 6.13 a et c) prises à températures génératrices différentes.

E) La bande à 922-926 cm^{-1}

Elle provient de la photodissociation de $^{34}\text{SF}_6\text{Ar}_n$. Le spectre est bien décalé en moyenne de 17 cm^{-1} par rapport au spectre de $^{32}\text{SF}_6\text{Ar}_n$ (D). Nous notons un autre indice important : la courbe (Δ) relate l'atténuation du $^{32}\text{SF}_5^+$ en fonction du nombre d'onde. Elle montre qu'à 925 cm^{-1} , $^{32}\text{SF}_5^+$ ne subit plus aucune atténuation par le laser. Malgré cela le jet est fortement appauvri en $^{34}\text{SF}_6$. Ceci constitue la preuve que seuls des isotopomères $^{34}\text{SF}_6\text{X}_n$ absorbent.

Discussion :

On devrait facilement confirmer ces hypothèses en répétant les mêmes mesures à plus haute dilution du SF_6 . Si nos hypothèses sont exactes, la disparition des dimères par la dilution du SF_6 devrait entraîner une baisse des contributions A,B,C et faire émerger de forts enrichissements aux seules bandes attribuées à des clusters monomériques : D et E .

Les effets de superposition de spectres entraînant des photodissociations sélectivement compétitives sont visibles à travers les modifications des formes des figures a), b) et c). La nucléation mixte variant avec T_0 agit sur les spectres des diverses distributions de tailles.

6.10 Vérification absolue de l'enrichissement isotopique par la thermalisation et la destruction intégrale des clusters.

La présence de clusters au sein du jet introduit un doute sur la valeur exacte de l'enrichissement mesuré par spectrométrie de masse. Nous reviendrons ultérieurement sur les causes probables d'erreur, nous nous attachons ici à l'aspect expérimental de la vérification.

Nous avons pour cela mesuré l'enrichissement isotopique non plus dans le jet, mais par spectrométrie de masse d'un gaz de SF_6 thermalisé, introduit dans la chambre de mesure après modification supposée du rapport isotopique par laser, mais en absence totale de clusters. Pour ce faire, nous avons partiellement obstrué l'entrée dans la troisième chambre par un dispositif que nous avons nommé " collimateur à plaques " (fig. 6.14). Les clusters du jet, piégés à l'intérieur du cylindre, ont été entièrement thermalisés et détruits par des milliers de collisions avec les parois, avant de ressortir par simple diffusion. La continuité ainsi rompue du jet baisse considérablement l'intensité des ions détectés et il convient de diminuer la capacité de pompage pour faire remonter la pression partielle de SF_6 à un seuil mesurable. Ce faisant il apparaît un spectre de fonds de grande intensité avec lequel les déterminations de rapports isotopiques doivent compter. (fig. 6.15).

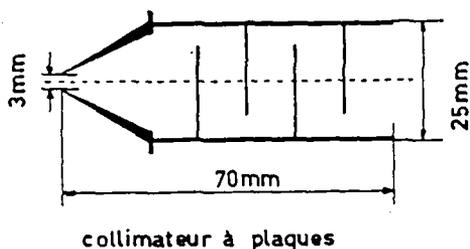


fig. 6.14 coupe du collimateur à plaque servant à thermaliser et détruire les clusters.

6.10.1 Traitement du spectre de fond :

La procédure permettant de nous affranchir de ce spectre de fonds est très laborieuse. Nous devons tout d'abord attendre patiemment une forme stationnaire du spectre de fonds après diminution drastique de la capacité de pompage.

Puis le spectre de fond était mémorisé pour être soustrait du spectre ($^1\text{SF}_5^+$ + spectre de fond.) (fig. 6.15). L'opération avait lieu avec laser, puis sans laser. La pollution de la chambre avec du SF_6 nécessitait l'attente d'au moins une à deux heures avant la mesure suivante. De plus la forme du spectre de fond évoluait lentement avec le temps, nécessitant la remémoration d'une nouvelle référence chaque fois qu'une soustraction (signal + fonds) - (fonds) laissait une intensité résiduelle de masse $m/e \geq 130$ dépassant 15% de l'intensité de $^{33}\text{SF}_5^+$. Cette situation apparaissait chaque 2-3 mesures. Nous avons également vérifié l'absence de variation du rapport isotopique naturel en fonction de l'intensité du signal détecté, pour exclure la participation d'une éventuelle masse cachée sous l'une des masses $^1\text{SF}_5^+$. Nous avons à cette fin occulté progressivement le jet par un drapeau et nous avons constaté que le rapport isotopique naturel demeurait invariable, quelle que soit l'intensité du signal détecté. Les résultats sont résumés ci-dessous.

I/I_{max}	$\%^{34}\text{SF}_5^+$
occultation nulle : 100%	3,86
60%	3,90
40%	3,78
occultation totale: 20%	3,82

La valeur résiduelle à occultation totale provient de la simple diffusion de SF_6 de la chambre 2 dans la chambre 3.

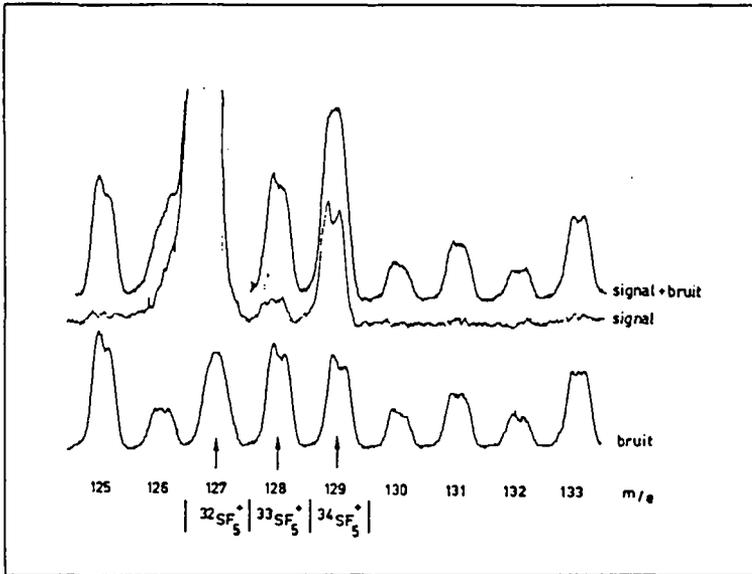


fig. 6.15 effet de la soustraction du spectre de fond lors de la détermination de S₂₀ dans un gaz résiduel (collimateur à plaque, jet cassé).

Nous avons mesurés les enrichissements présumés réels par les 2 méthodes, prédissociation vibrationnelle et condensation sélective. Nous aboutissons aux résultats suivants :

6.10.2.a) Enrichissement par prédissociation vibrationnelle sélective :

Les résultats apparaissent à la figure 6.16, qui est une récédive de l'expérience relatée à la figure 6.13 b, mais conduite avec le "collimateur à plaques".

On retrouve avec plus de dispersion, une allure voisine du spectre des effets isotopiques enregistrés directement dans le jet de clusters, mais avec un taux réel de séparation amoindrit d'environ 30%. Cette figure prouve la réalité de l'enrichissement isotopique par prédissociation vibrationnelle.

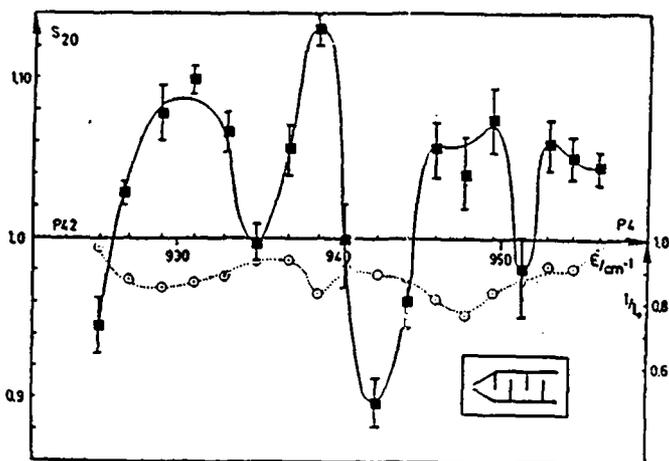


fig. 6.16: $S_{20} = f(\lambda)$, par prédissociation vibrationnelle, lors d'une mesure avec le collimateur à plaque. La dispersion provient de petits signaux accompagnés d'un fond important. (cf. fig.6.15.) Les conditions sont celles de la fig. 6.13.b. Chaque point provient de 2-3 mesures.

6.10.2 b) Enrichissement par irradiation au voisinage de la buse :

Nous avons également, par une procédure identique, vérifié l'enrichissement isotopique obtenu en irradiant la zone collisionnelle. Deux mélanges (0,5 et 0,25% SF_6 dans l'Ar) ont été étudiés à diverses conditions génératrices; les résultats sont résumés dans le tableau T 6.6 ci-dessous.

Errata : L'abscisse de la fig. 6.16 est fausse. Il faut la déplacer d'une unité de transition laser vers la gauche, ou déplacer les points expérimentaux d'une unité de transition vers la droite. Ex : le point (P6;1,22) doit être déplacé à P4.

0,5% SF₆ dans l'Ar, (P18, 25 W à x₁ = 0 x/D).

T ₀ (°C)	p ₀ (Torrs)	S ₂₀ (coll. pl.)	S ₂₀ (direct)
-2	1520	1,24	----
-5	1520	1,24	----
-4	1440	1,30	----

0,25 % SF₆ dans l'Ar, (P18, 25 W à x₁ = 0 x/D)

T ₀ (°C)	p ₀ (Torrs)	S ₂₀ (coll.pl.)	S ₂₀ (direct)
-6	1440	1,61	-----
-28	625	1,19	-----
-28	835	1,27	-----
-28	1140	1,55	-----
-53	680	1,37	-----
-53	950	1,66	-----
-53	1140	1,66	2,60
-53	1370	1,84	-----

0,25% SF₆ dans l'Ar, (P34, excitation de ³⁴SF₆) :

-53	1280	0,81	-----
-----	------	------	-------

Tableau T 6.6 Enrichissements absolus mesurés par le " collimateur à plaque " pour les conditions mentionnées.

Conclusions :

La modification du rapport isotopique en irradiant le jet à proximité de la buse est également prouvée.

6.11 Dépendance du facteur de séparation à plusieurs paramètres du jet :

Nous allons étudier comment varie S_{20} lors :

- a) d'un déplacement du point d'irradiation en aval le long du jet
- b) d'une modification de la distance buse-écorceur
- c) d'un déplacement latéral du détecteur (coupe en large du jet)
- d) d'une variation de concentration du SF_6
- e) d'une variation de puissance du laser.

(remarque : nous réinstallons le collimateur de 4 mm de diamètre .)

6.11 a) Facteur de séparation en fonction de la position d'éclairement dans le jet : $S_{20} = f(x_1)$ (avancement du point d'irradiation en aval)

Cette expérience est relatée par la fig. 6.17. Plusieurs courbes apparaissent sur cette figure.

- (●) représente S_{20} en fonction de x_1 (échelle de gauche)
- (▲) représente I^*/I_0 mesuré sur $^{32}SF_5^+$ en fonction de x_1 (échelle de droite)
- (⊙) est une estimation du rendement séparatif exprimé par la valeur absolue du produit :

$$\eta = |(S_{20} - 1) \times (I^*/I_0)|$$

Les conditions expérimentales sont : $T_0 = -48^{\circ}C$, $p_0 = 1216$ torrs, un mélange 0,5 : 99,5 / SF_6 : Ar est irradié par la transition P18 avec une puissance de 25W.

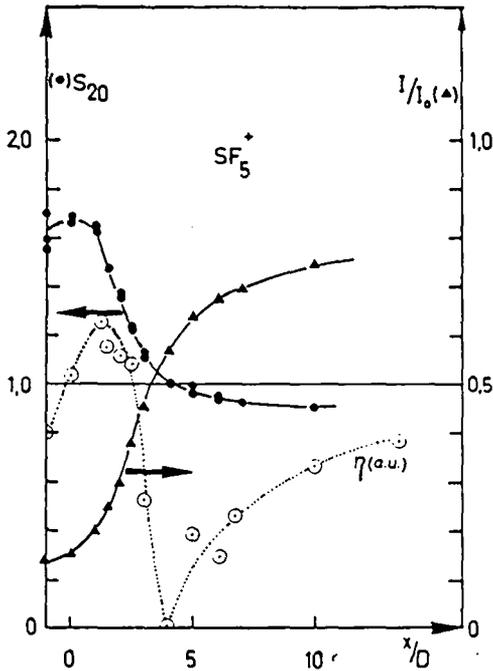


Fig. 6.17
 Divers effets obtenus
 par un déplacement du
 point d'irradiation en
 aval dans le jet
 (●) $S_{20} = f(x_1)$
 (▲) $I^*/I_0 = f(x_1)$
 (○) $\eta = f(x_1)$

Discussion :

La région d'efficacité maximale est très localisée, le facteur de séparation tombe très rapidement dès que le laser est éloigné de la buse. A $5 x/D$, la compétition entre les mécanismes propres à une irradiation sélective en zone collisionnelle et la prédissociation vibrationnelle sélective rendent la sélectivité isotopique globale du jet nulle à la transition P18. Au delà de $x_1 = 5-6 x/D$, le facteur de séparation n'est pratiquement plus dicté que par la PV. Il faut noter que l'appauvrissement en $^{34}\text{SF}_6$, détecté à partir de $5 x/D$ ($S_{20} = 0.9$) correspond presque exactement à celui enregistré sur la fig.

6.13 b à la transition P18, pour des conditions génératrices très voisines. (bande C)

Rendement : la comparaison des rendements obtenus à partir des deux principes est intéressante : les rendements sont voisins, mais à la différence fondamentale que :

- La prédissociation vibrationnelle suscite un enrichissement faible, mais l'intensité du jet demeure élevée.

- L'irradiation de la zone de nucléation produit un facteur de séparation élevé mais l'intensité du jet est très affaiblie. Dans ce cas le meilleur rendement est très précisément obtenu par l'irradiation à la sortie de la buse, en zone de nucléation à haute densité.

6.11 b) Facteur de séparation en fonction de la distance buse-écorceur :
(fig. 6.18-20)

Les conditions de l'expérience sont : $T_0 = -48^{\circ}\text{C}$; $p_0 = 1215$ torrs ; transition P18 délivrant 25 W ; $x_1 = 0$ x/D, Mélange 0,25 : 99,75/ SF_6 : Ar. détection de SF_5^+ . La distance ($x_b - x_e$) est variée de 60 à 140 x/D.

Nous n'avons pas noté d'effets significatifs de la distance buse-écorceur sur le taux de séparation. Cette mesure est difficile, car elle requiert à chaque fois une modification de la géométrie du jet et un réalignement de celui-ci. Cette manoeuvre introduit une dispersion importante des mesures. En outre l'intensité du jet dépend fortement de la distance buse-écorceur (7), ce que montre la fig. 6.18, obtenue en variant la distance buse-écorceur sans intervention du laser.

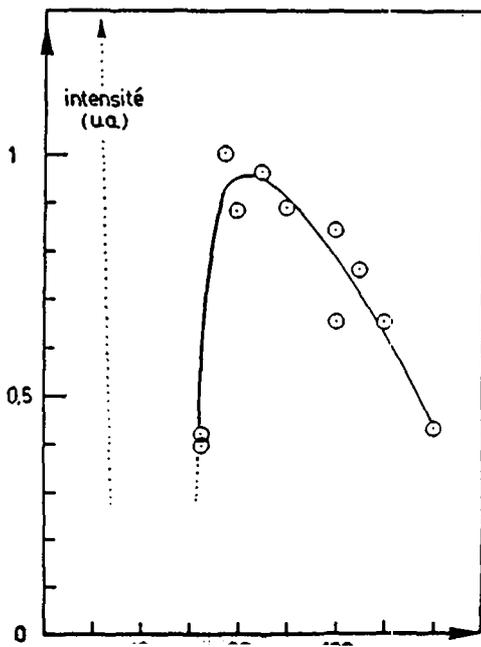


Fig. 6.18.
Intensité du jet en fonction de l'écartement buse-écorceur. La ligne brisée simule l'intensité du jet lorsque l'écorceur est très rapproché de la buse. Dans cette configuration géométrique, le jet est appelé : type "Campagne". Il produit une pression trop élevée dans la troisième chambre pour la détection de masse. (7).

Les facteurs de séparation mesurés aux fig. 6.19 et 6.20 ne montrent aucune tendance véritable de l'évolution de S_{20} en fonction de la géométrie du jet. Les points 1,2,3 (fig. 6.19) sont éloignés de la valeur moyenne, mais s'expliquent facilement en consultant la courbe d'atténuation I^*/I_0 associée. Le point 1, faiblement atténué conduit à un enrichissement faible, au contraire, les points 2 et 3 fortement atténués conduisent un enrichissement fort. L'origine de ces erreurs systématiques est strictement expérimentale. La fig. 6.21 montre le facteur de séparation du $^{33}\text{SF}_6$, les mesures sont très dispersées, mais la valeur moyenne S_{10} est très voisine de S_{20} .

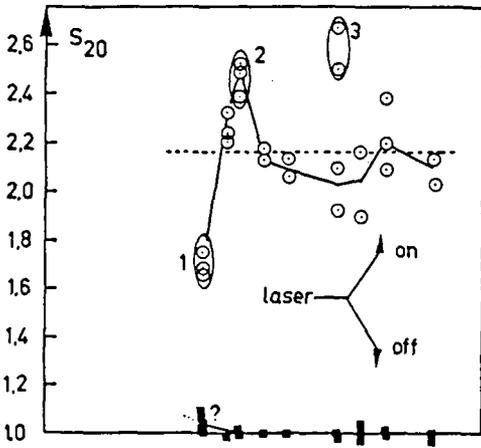
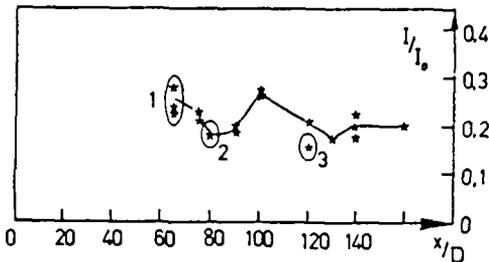


fig. 6.19
facteur de séparation
en fonction de l'écar-
tement buse-écorceur
(○) $S_{20} = f(x_{b-éc})$
(■) rapport isotopique
naturel mesuré sans
laser
(★) $I^*/I_0 = f(x_{b-éc})$



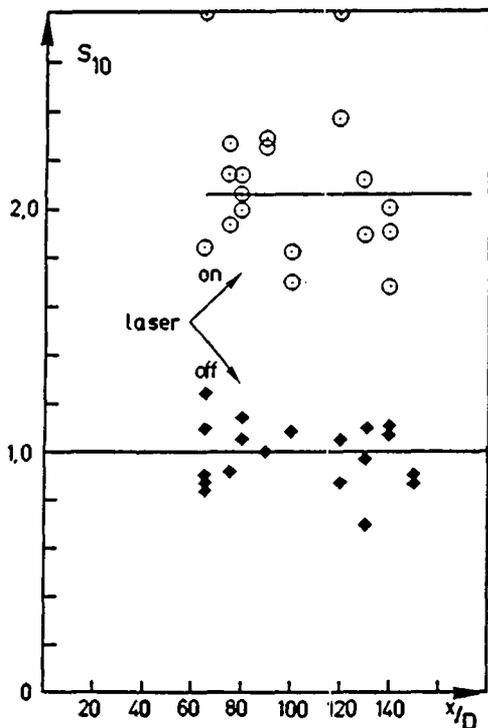


Fig. 6.20

$$S_{10} = f(x_{b-\acute{e}c})$$

comme fig. 6.19, mesurée pour $^{33}\text{SF}_5^+$

En étendant la zone de collision de $60 x/D$ à $140 x/D$, donc en augmentant fortement les dimensions de la région d'interaction du jet avec le gaz résiduel, aucune modification évidente de S_{20} n'apparaît. Cette mesure semble indiquer que le processus de séparation par ralentissement du jet libre, montré au paragraphe 6.4.3, n'apparaît que pour une pression \hat{p}_1 élevée, que nous avons introduite indépendamment du débit de la buse.

Par contre nous pouvons deviner des effets compétitifs : Il est envisageable d'augmenter p_1 en augmentant le débit de la buse. Mais cette condition doit alors tenir compte des conditions génératrices offrant le meilleur taux de séparation (§ 6.2.3). Un point optimal doit être trouvé.

De cette expérience nous déduisons que les effets séparatifs sont entièrement déterminés dès que le jet a quitté la zone de collision ($x > 60 x/D$). Ces effets ne devraient alors être que la barodiffusion, la thermodiffusion, et le chauffage translationnel sélectif, étroitement liés au milieu collisionnel. On peut raisonnablement penser que la densité d'une onde de choc présente devant le skimmer dépende de l'éloignement de la source de gaz et qu'en cas d'existence de cette onde de choc, on doit trouver une relation non constante $S_{20} = f(x_{b-éc})$ ce qui n'est pas le cas. Ce comportement laisse supposer que l'onde de choc d'un skimmer de 1 mm est relativement diffuse et ne participe pas au processus séparatif dans les conditions génératrices décrites.

Effets de l'écorceur

Un Skimmer de 0,5 mm de diamètre a montré son incapacité à produire un bon enrichissement, par la présence probable d'une forte onde de choc à l'entrée. Un skimmer de 1 mm procure une nette amélioration, toutes nos mesures du chap. 6 proviennent de son utilisation.

Au cours de la discussion, nous avons mentionné des indices montrant que l'onde de choc éventuellement présente devant l'écorceur de 1 mm n'a pas une influence importante sur le taux de séparation.

Nous devons évidemment trouver un diamètre d'entrée dans l'écorceur optimal. Si 0,5 mm est trop étroit; 1mm diminue déjà sensiblement l'importance de l'épaisseur des bords d'attaque de l'écorceur, relativement au diamètre de l'ouverture. Or, c'est principalement le gaz retenu sur ces bords, qui est responsable de l'onde de choc apparaissant devant l'entrée.

Il serait utile de pratiquer quelques mesures à l'aide d'un gros écorceur de 1,5 ou 2 mm de diamètre, ceci permettrait de cerner un diamètre optimal permettant les meilleurs S_{20} , ceci permettrait également de se prononcer sur l'importance de l'effet des ondes de choc à l'entrée de l'écorceur. En dehors de telles expériences, nous ignorons si 1 mm est vraiment le diamètre le plus adéquat, mais il est probable qu'un écorceur de 2 mm n'a plus à son entrée d'onde de choc suffisamment dense pour affecter la trajectoire des particules.

6.11 c) profil de l'enrichissement, dans un plan perpendiculaire à l'axe du jet. fig. 6.21

Conditions expérimentales : $T_0 = -30^{\circ}\text{C}$, $p_0 = 1215$ torrs, transition P18 délivrant 25 W à un mélange 0,25 : 99,75/SF₆ : Ar, à $x_1 = 0$ x/D.

Le jet pénètre dans la troisième chambre par un collimateur spécialement large, de 20 mm de diamètre. Ainsi les angles solides délimités d'une part par la buse et les lèvres de l'écorceur, d'autre part par la buse et les lèvres du collimateur, sont à peu près identiques. Toute la fraction écorcée du jet, pénètre à l'intérieur de la chambre de mesure. Nous pouvons balayer la position du QMS, perpendiculairement à l'axe de la détente, sur une latitude de ± 13 mm. Le diamètre d'entrée dans le QMS de 3mm de diamètre, peut être considéré comme petit par rapport à l'ouverture déterminée par le collimateur, une déconvolution des géométries n'est ainsi pas nécessaire.

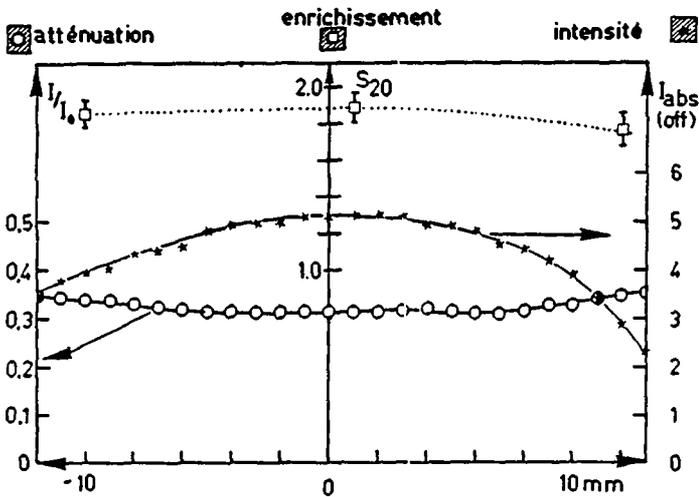


fig. 6.21 profil du jet
 (□) facteur de séparation ; (★) flux de SF₆ sans laser et (○) atténuation de SF₆ par le laser, en fonction de l'éloignement du point de prélèvement du spectromètre de l'axe de la détente.

Conditions : SF₆:Ar/ 0,25 : 99,75 ; $T_0 = -30^{\circ}\text{C}$; $p_0 = 1215$ torrs, laser à $x_1 = 0$ x/D; délivrant $p = 25$ W à la transition P18, collimateur de 20 mm de diamètre :

La fig. 6.21 montre trois courbes :

- (\square) représente le facteur de séparation en fonction de l'éloignement du point de prélèvement à l'axe de la détente . ($S_{20} = f(y)$)
- (\star) représente le flux absolu de gaz (sans laser) en fonction de l'éloignement du point de prélèvement à l'axe de la détente. ($I_{\text{abs.}} = f(y)$)
- (\circ) représente l'atténuation du jet par le laser en fonction de l'éloignement du point de prélèvement à l'axe de la détente ($I^*/I_0 = f(y)$)

La fig. 6.21 révèle que la modification du rapport isotopique peut s'étendre très loin de l'axe du jet, et le profil d'enrichissement est large; il n'est pas seulement limité au voisinage proche de l'axe, c'est un bon indice que le procédé peut être très efficace.

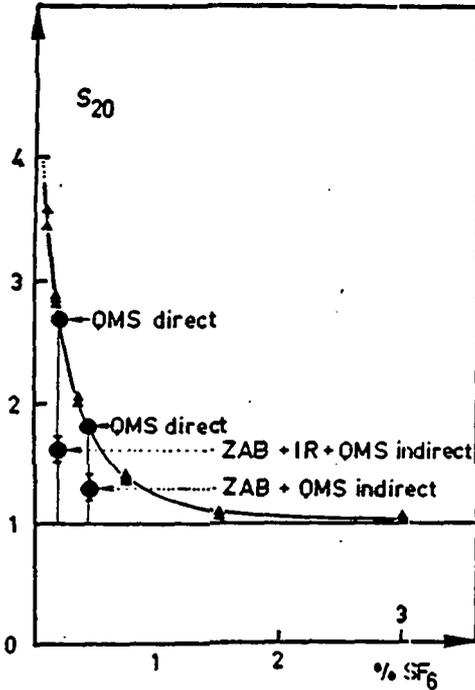
Remarque : Dans ces conditions, l'atténuation du jet demeure moindre qu'avec un collimateur classique de 4 mm ($I^*/I_0 \text{ min} = 0,3$). Ceci est causé par le très important flux de SF_6 qui pénètre dans la chambre 3 et qui constitue un fond important.

6.11 d) Facteur de séparation en fonction de la dilution du SF_6 (fig. 6.22,23,24)

Conditions expérimentales : $T_0 = -50^\circ C$, $p_0 = 1200$ torrs, la transition P18 délivre 25 W. SF_5^+ est détecté, la dilution varie de 3 à 0,1 % de SF_6 dans l'Ar.

La fig. (6.22) révèle l'importance d'une bonne dilution sur les performances de la séparation isotopique. (courbe continue). Les points (\bullet) appartiennent à une série de mesures absolues de l'enrichissement, ces valeurs sont systématiquement moindres que les facteurs de séparation déterminés directement par QMS dans le jet, mais ne contredisent en rien les effets d'une dilution de SF_6 dans l'Ar.

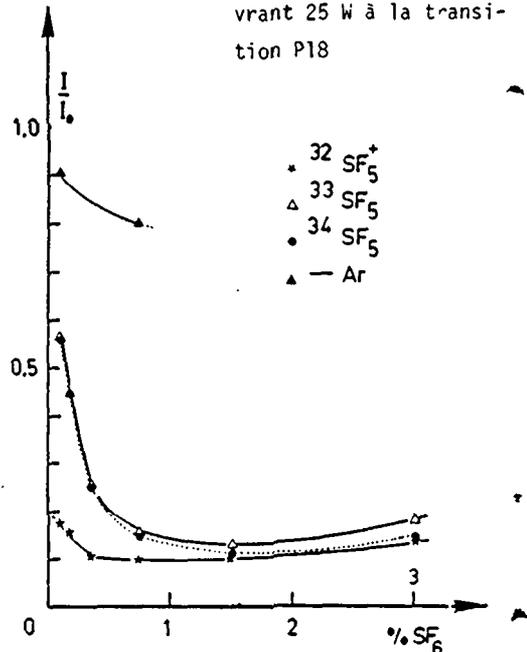
La fig. (6.23) montre l'atténuation relative de chaque ion : $^{32,33,34}SF_5^+$. On distingue en dessous de 1% de SF_6 , lorsque le facteur de séparation croît, que les ions de molécules irradiées demeurent toujours très atténués alors que les ions de molécules isotopomériques transparentes sont de moins en moins atténués par l'irradiation ($^{33,34}SF_5^+$).

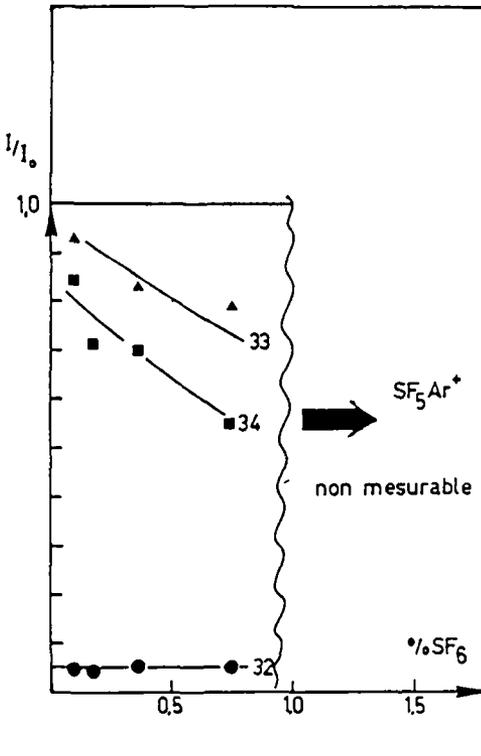


← fig. 6.22 taux de séparation en fonction de la dilution de SF₆ dans l'Ar.

(▲) = détermination directe de S₂₀ dans le jet de clusters
 (●) = détermination absolues de S₂₀ par destruction des clusters du jet ou par analyse externe, comparées à la détermination directe 1) de S₂₀ au sein du jet.
 T₀ = -50°C ; p₀ = 1200 torrs
 laser à x₁ = 0x/D délivrant 25 W à la transition P18

→ fig. 6.23 atténuations des intensités respectives des 3 ions isotopiques ⁱSF₅⁺ en fonction de la dilution de SF₆, lorsqu'on excite ³²SF₆. L'écartement des courbes à partir de {SF₆} < 1,5% est directement lié au facteur de séparation. Conditions comme fig. 6,22





fig, 6.24

Atténuations des intensités respectives des 3 ions-clusters isotopomériques ${}^i\text{SF}_5\text{Ar}^+$, lorsque l'on irradie ${}^{32}\text{SF}_6$. A haute dilution, l'intensité des ions de clusters transparents (33,34) n'est pratiquement plus affectée par le laser. Pour $\{\text{SF}_6\} > 1\%$, la concentration de ions SF_5Ar^+ est trop petite pour obtenir une résolution suffisante, car la nucléation homogène $(\text{SF}_6)_n$, trop favorisée, dépeuple le jet en SF_6 et restreint l'apparition de clusters SF_6Ar_n .

Conditions comme fig. 6.22

Les effets d'une dilution de SF_6 sur la condensation sélective sont également spectaculaires. La fig (6.24) présente l'atténuation du signal de ions clusters ${}^i\text{SF}_5\text{Ar}^+$ en fonction de la dilution de SF_6 . A haute dilution, les mesures révèlent que les clusters formés à partir d'isotopomères non irradiés (33,34) subissent une atténuation extrêmement faible ($I^*/I_0 \approx 1$) alors que les clusters formés à partir de ${}^{32}\text{SF}_6$ irradié sont toujours considérablement atténués. ($I^*/I_0 = 0,05$).

Discussion des effets de la dilution :

En diluant la molécule de SF_6 nous dressons une barrière aux collisions $SF_6 - SF_6$. Nous avons vu que ces collisions permettent l'échange d'énergie interne interisotopique qui tue la sélectivité du processus de condensation sélective. (scrambling).

Parallèlement, la baisse de concentration de SF_6 diminue la chaleur que l'Ar doit relaxer en translation. Les conditions terminales du jet sont améliorées et la nucléation favorisée par de plus basses températures. Les écarts de masse que l'on peut réaliser par l'irradiation sélective deviennent sans doute potentiellement plus importants. La sélectivité du chauffage translationnel augmente sans doute aussi, car on peut imaginer qu'à travers une séquence de relaxations $SF_6^* \rightarrow Ar \rightarrow Ar \rightarrow \dots \rightarrow Ar \rightarrow SF_6$, la relaxation de SF_6 excité va finalement aboutir à expulser du jet un isotopomère SF_6 non irradié. En augmentant la séparation $SF_6 - SF_6$, on évite qu'un SF_6 excité n'emporte avec lui, par un relais de collisions Ar-Ar successives, un isotopomère iSF_6 non excité.

Ces figures, mais spécialement la figure 6.22 justifient l'idée que nous avons adoptée, à savoir que l'on peut optimiser S_{20} en mesurant les taux d'enrichissement directement dans le jet de clusters. Malgré la valeur trop élevée en mesure dans le jet, S_{20} mesuré absolument par des méthodes très lourdes et longues évolue parallèlement à S_{20} mesuré en jet de cluster.

6.11 e) Facteur de séparation en fonction de la puissance du laser : fig. 6.25

Les conditions expérimentales sont toujours habituelles, nous irradiions un mélange 0,5 : 99,5/SF₆ : Ar par la transition P18 délivrant une puissance variable à $x_1 = 0x/D$. $T_0 = -50^{\circ}C$, $p_0 = 1215$ torrs. La fig 6.25 présente 3 courbes distinctes.

- (○) représente I^*/I_0 en fonction de P_{laser} (échelle de droite)
- (◆) représente S_{20} en fonction de P_{laser} (échelle de gauche)
- (□) est le produit $(S_{20}-1) \times I^*/I_0$, qui estime le rendement séparatif (en unités arbitraires).

La fig. 6,25 permet de voir qu'une puissance faible, de l'ordre de quelques W atténue le jet en produisant déjà un enrichissement isotopique. Le rendement séparatif η est assez constant entre 7 et 23 W, avec un léger plafond vers 12 W. Par contre le facteur de séparation S_{20} augmente toujours avec une augmentation de la puissance et une décroissance de l'intensité du jet.

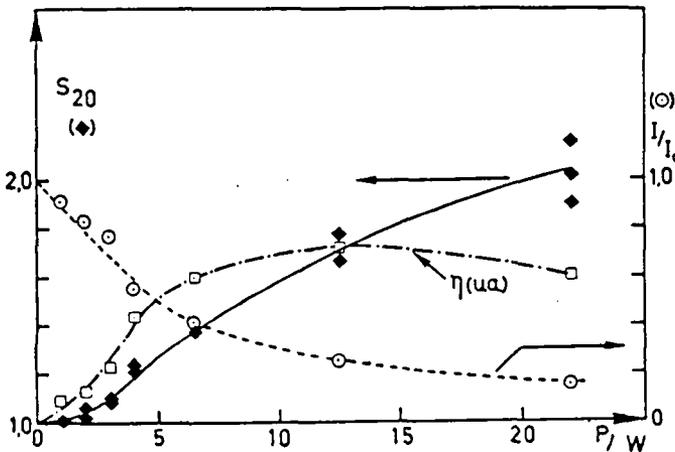


fig. 6.25

Effets de la puissance du laser sur :

- (◆) S_{20} , le facteur de séparation.
- (○) I^*/I_0 le taux d'atténuation.
- (□) η , le rendement de la séparation.

Conditions : $T_0 = -50^{\circ}\text{C}$; $p_0 = 1215$ torrs ; SF_6 : Ar/0,5 : 99,5, transition P18 à $x_1 = 0$ x/D (NB contrairement à l'illusion, η décroît. bien pour $P > 12\text{W}$!)

Discussion :

Cette mesure montre une nouvelle souplesse d'emploi de notre méthode. Si l'on s'attache à la stricte recherche de facteurs de séparation S_{20} élevés, on distingue clairement qu'on peut progresser encore en élevant la densité de puissance irradiant le jet. Pour cela nous pouvons soit augmenter la puissance émise, soit ce qui revient au même, adopter une focalisation encore meilleure. Par contre ce mode de faire à une action dramatique sur I^*/I_0 qu'il faut considérer. Sur la fig. 6.25,

lorsque la puissance dépasse 12 W dans nos conditions, le rendement η commence à tomber, car la baisse de densité du jet l'emporte sur l'accroissement de S_{20} . En fait, entre 12 et 20 W, la différence de rendement η n'est pas énorme, mais le taux de séparation S_{20} s'accroît dans une large mesure. Comme le facteur S_{20} est en principe le plus coûteux à produire dans une installation commerciale, nous pouvons penser raisonnable d'améliorer encore l'optique d'irradiation, quitte à encore affecter le débit produit dans une plus large mesure.

6.12 recherche d'un enrichissement isotopique produit par simple détente du mélange gazeux (en absence de laser). (fig. 6.26)

Nous avons comparé le rapport isotopique du SF_6 mesuré dans le jet, avec celui trouvé en introduisant, par diffusion, du SF_6 directement dans la chambre de mesure.

Pour éviter des erreurs expérimentales inhérentes au principe de détection, nous avons mesuré nos rapports isotopiques à partir de signaux ayant les mêmes intensités et détectées avec les mêmes résolutions, dans les deux cas.

Procédure :

Nous avons diminué la capacité de pompage tout en nous assurant de l'existence d'un spectre de fond négligeable, voire nul. Nous avons ensuite introduit par une microfuite diverses pressions de SF_6 directement dans la chambre de mesure. Nous avons alors reporté la fraction mesurée de $^{34}\text{SF}_5^+$ en fonction de l'intensité du signal SF_5^+ détecté par le QMS.

Puis nous avons mesuré la fraction de $^{34}\text{SF}_5^+$ détectée dans un jet contenant 0,25% SF_6 dans l'Ar à $T_0 = -21^\circ\text{C}$, émis à plusieurs pressions. Nous avons également reporté cette fraction en fonction de l'intensité détectée par le QMS. La fig. 6.26 appelle plusieurs remarques :

1) la dérive du rapport isotopique constatée à basse intensité provient de la participation au signal d'un spectre de fond dont l'influence devient négligeable dès que la pression de SF_6 est suffisante.

2) la mesure en jet ne permet pas d'atteindre de plus hauts signaux, car le jet est limité par la capacité de pompage.

La mesure semble vérifier un très petit effet d'enrichissement de l'axe en isotope lourd dans le gaz détendu. Nous pouvons en tout cas exclure une erreur expérimentale provoquée par un spectre de fond caché dans la mesure du SF_6 gaz, causé par un pompage diminué.

Si un tel cas devait se présenter, un spectre de fonds, dont les pics possèdent généralement des amplitudes comparables, ajouté au spectre de SF_6 diffusant dans l'enceinte de mesure, devrait produire un rapport isotopique à teneur en $^{34}\text{SF}_6$ trop élevé. Ceci n'est manifestement pas le cas à partir du rapport stationnaire, pour une intensité dépassant environ 1 unité arbitraire (abscisse >1). Malgré cette assurance, nous considérons ce résultat avec une certaine prudence.

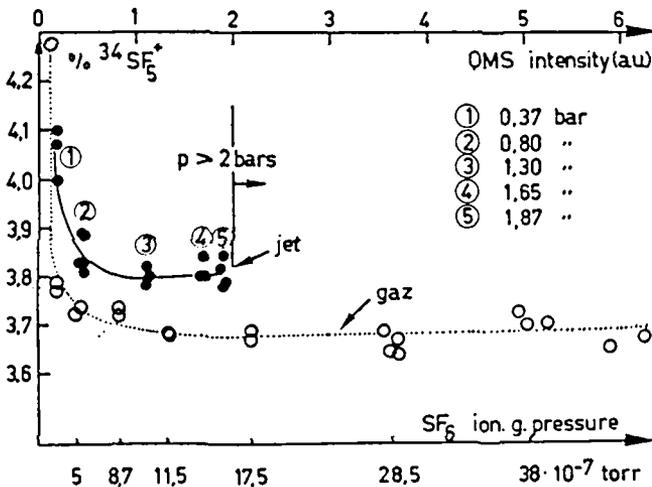


Figure 6.26, voir description page suivante.

fig. 6.26. Recherche d'un facteur de séparation isotopique, produit par simple détente.

(●) fraction de l'isotope $^{34}\text{SF}_6$ mesurée en jet,

(○) fraction de l'isotope $^{34}\text{SF}_6$ mesurée dans du gaz SF_6 en diffusion.

L'ordonnée réelle est l'intensité de SF_5^+ détectée par le QMS (échelle horizontale supérieure). Sur l'échelle horizontale inférieure, nous avons noté la pression de SF_6 introduite dans la chambre 3 par diffusion.

Conditions : $T_0 = -21^\circ\text{C}$; SF_6 : Ar / 0,25 : 99,75 pour le jet, SF_6 pur introduit dans la chambre 111 pour le gaz.

6.13. Recherche d'un enrichissement isotopique par le seul chauffage translationnel, sans condensation du jet.

A cette fin nous avons utilisé un mélange gazeux de 0,5% SF_6 dilué dans l'Ar et fortement chauffé à $T_0 = 102^\circ\text{C}$, dans le but de produire un jet à forte densité, mais ne contenant aucun cluster.

Un tel jet émis à $p_0 = 2,4$ bars ne permet pas de déceler des ions clusters par spectrométrie de masse. La masse la plus élevée encore détectable est $^{34}\text{SF}_5^+$, à $m/e = 129$, (même dans les conditions de détection les plus sensibles).

Par contre par prédissociation vibrationnelle et détection des fragments SF_5^+ nous constatons l'apparition de spectres IR dès 1,3 bars déjà (fig. 6.27), dans lesquels on observe distinctement des clusters monomériques par la bande IR centrée à 946 cm^{-1} , accompagnés d'une faible quantité de clusters polymériques, (bandes latérales). A 2,4 bars, l'atténuation de la bande à 946 cm^{-1} représente 25 % du signal SF_5^+ . Nous tirons deux conclusions de ces remarques :

- 1) Dans un jet à gaz vecteur, des clusters se forment encore, malgré une température élevée, même à des pressions génératrices relativement basses.
- 2) La température interne de ces clusters est élevée. Ils ne supportent pas la ionisation et sont intégralement fragmentés en leurs constituants monomériques.

3) des conditions permettant une séparation isotopique sans participation de la condensation sélective s'avèrent difficile à trouver.

Nous essayons pourtant de trouver de telles conditions dans la série de mesures de fig. (6.28). Sur cette figure, trois courbes apparaissent :

- (▲) représente S_{20} en fonction de p_0
- (○) représente l'atténuation du jet (I^*/I_0) que l'on obtient en irradiant le jet dans la région de nucléation.
- (■) représente la fraction de SF_6 condensé sous forme $SF_6 \cdot Ar_n$, estimée par la décroissance du signal SF_5^+ après PV de ces clusters à 946 cm^{-1} . ($1 - I^*/I_0$) mesuré 946 cm^{-1} sur la fig. 6.27.

Nous divisons la fig. 6.28 en trois domaines de pressions dans lesquels les effets sont différents.

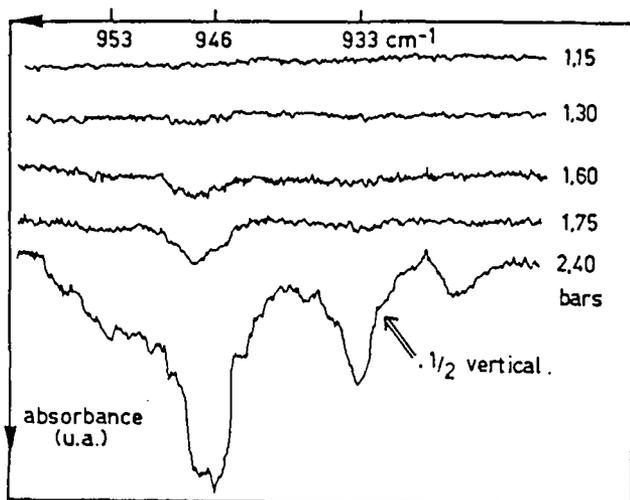


fig. 6.27
spectre de prédissociation vibrationnelle d'un jet $SF_6 : Ar$ (0,5:99,5 à diverses pressions et à température génératrice élevée de $T_0 = 102^\circ C$. Malgré cette température élevée, le jet parvient à créer des molécules de Van der Waals en quantité importante, à une pression raisonnable

NB L'échelle verticale de la mesure 2,4 bars est à diviser par 2 pour être comparée aux autres).

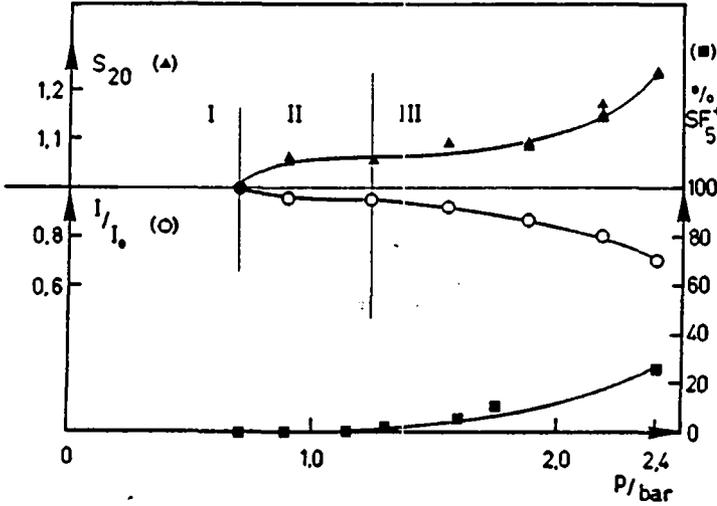


fig. 6.28

Recherche d'un effet isotopique en absence de clusters, par irradiation de la zone de nucléation d'un jet SF_6 : Ar / 0,5 : 99,5 $T_0 = 102^\circ\text{C}$, en fonction de p_0 . (▲) = S_{20} en fonction de p_0 ; (○) = atténuation I^*/I_0 de SF_5^+ par le laser ($x_1 = 0x/D$); (■) détermination du contenu du jet en clusters SF_6Ar_n par prédissociation vibrationnelle à $x_1 = 30x/D$.

Domaine I : région du jet à basse pression. ($p_0 < 0,8$ bars). La densité de particules est faible, le nombre de collision est faible, la nucléation n'apparaît pas et la dilatation du jet sous l'effet des relaxations $R, V \rightarrow T$ est nulle, ($I^*/I_0 = 1$), (le laser ne modifie pas la dynamique du jet de façon visible). Aucune modification du rapport isotopique n'apparaît.

Domaine II : région de pression moyenne. ($0,8 < p_0 < 1,2$ bars). La pression est plus élevée, donc un plus grand nombre de collisions autorisent une meilleure relaxation de l'excitation vibrationnelle du SF_6 . Le jet subit une dilatation ($I^*/I_0 < 1$), mais la figure 6,27 ne montre pas encore de nucléation.

Dans ces conditions, le petit enrichissement que nous mesurons ($S_{20} = 1,06$) pourrait bien être provoqué par le seul chauffage translationnel sélectif de $^{32}\text{SF}_6$.

Domaine III : région de pression élevée ($p_0 > 1,2$ bars). La pression est très élevée, par conséquent un grand nombre de collisions permettent une relaxation suffisante de SF_6 pour que des clusters apparaissent. La phase condensée devenant même rapidement une fraction importante du SF_6 du jet. Dans ces conditions les collisions abondantes permettent également une importante dilatation du jet irradié, qui va croissant avec la pression. A partir de 1,2 bars, les 2 mécanismes, chauffage translationnel et condensation sélective, évoluent conjointement sans que leurs contributions respectives soient quantifiables.

Remarque :

Une série de mesures de distribution des vitesses sous irradiation de la zone collisionnelle, conduites avec une sélectivité isotopique et bénéficiant de la connaissance des meilleures conditions génératrices possibles exigées pour une telle mesure, devrait être à même de lever tout doute sur l'efficacité du chauffage translationnel sélectif dans la production d'effets isotopiques importants.

6.14 Estimation du flux de gaz traversant l'écorceur.

Pour se faire une idée globale du rendement, il importe de trouver le débit de gaz traversant l'écorceur.

Campargue propose une bonne approximation (7) du flux traversant l'écorceur, valable si $x_E \gg D_E$. (x_E = position de l'écorceur, D_E = diamètre de l'écorceur.) Cette condition est ici respectée.

$$I_E = n_0 \left(\frac{\gamma k T_0}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{A_E}{2\pi} \cdot \frac{M_E (\gamma M^2 + 3)}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M_E^2 \right)^{\gamma+1/2\gamma-1}} \quad (6-4)$$

A = aire de l'écorceur, M_E = nombre de Mach à l'entrée de l'écorceur.

L'intensité du jet traversant l'écorceur n'est en fait déterminée que par les états générateurs du gaz : n_0 , T_0 , D_b . Ces valeurs sont implicitement contenues dans le nombre de Kn à la buse, Kn_b ; ainsi que par l'aire d'entrée dans l'écorceur.

En assimilant ce jet à une détente d'Ar pur, ce qui au vu des dilutions est raisonnable, nous pouvons estimer M_E par la relation expérimentale d'Anderson et Fenn :

$$M_E = 1,17 Kn_b^{-0,4} \quad (6-5)$$

$$\text{En introduisant } Kn_b = \frac{1}{D_b \sqrt{2} (\sigma)^2 n_0} = \frac{\lambda}{D_b} \quad (6-6)$$

Avec $\sigma_{Ar} = 3,42 \text{ \AA}$ (5), la section efficace de collision, le libre parcours moyen dans le four est de $\lambda = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$, pour $T_0 = -53^\circ\text{C}$, $p_0 = 1,5 \text{ bars}$ et $D_b = 100 \text{ }\mu\text{m}$. Par la relation (6-5), nous calculons alors $M_E = 17,2$. (ce qui est très conforme à nos mesures du chap. 4.) En remplaçant dans (6-4), nous calculons un flux molaire de

$$I_E = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol/st}\cdot\text{s}$$

rappelons que cette valeur est vraie pour un angle solide petit. Les bords de l'écorceur délimitent avec la buse un angle solide de $8 \cdot 10^{-3} \text{ st}$.

($x_E = 10 \text{ mm}$ et $D_E = 1 \text{ mm}$). L'écorceur laisse donc pénétrer un flux de

$$i_E = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ moles/s}$$

le ion (Ar^+) formé perd l'information du cluster qu'il était censé représenter.

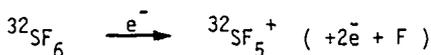
Cet effet fausse la détermination du rapport isotopique en défaveur des isotopomères nucléés.

6.15:2 Fragmentation non totale des clusters ionisés.

L'existence de ions clusters nous a été indispensable pour déterminer les spectres IR de molécules de Van der Waals. Par contre ces mêmes ions clusters deviennent une gêne importante lorsqu'il faut déterminer un rapport isotopique directement dans le jet de cluster sélectivement condensé. Car si une fraction de ces ions-clusters sont stables lorsque le jet est produit à basse température génératrice, on ne les retrouve plus sous forme de SF_5^+ . En outre il apparaît que les conditions génératrices favorisant S_{20} sont souvent celles qui permettent en même temps la survie de ion clusters en quantité abondante.

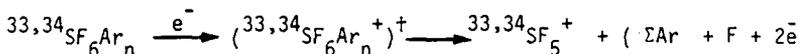
Ionisation de molécules non condensées, p. ex : $^{32}SF_6$

Tous les ions $^{32}SF_5^+$ sont issus de la ionisation directe de $^{32}SF_6$, selon la réaction :



Ionisation de molécules condensées, p. ex: $^{33,34}SF_6Ar_n$

Les seuls ions SF_5^+ produits par la ionisation de clusters, sont les fragments SF_5^+ provenant de la décomposition des ions, selon la réaction :



Pour que le bilan isotopique mesuré sur SF_5^+ soit respecté, il est absolument indispensable que la totalité des clusters soient fragmentés en ions SF_5^+ .

Or la détection de ions clusters ($SF_6)_nSF_5Ar_m^+$ ($n=0, \dots, n$) prouve que cette condition n'est pas toujours respectée. Nous avons heureusement constaté que

l'intensité de signaux de ions clusters demeure fréquemment une petite fraction de l'intensité de SF_5^+ (SF_4^+). Reuss et al ont abouti à des conclusions similaires dans une étude quantitative de la fragmentation (4). La fragmentation de clusters est donc importante quelles que soient les conditions et cette perturbation demeure de faible importance. Elle contribue néanmoins à fausser le rapport isotopique en défaveur des isotopomères condensés.

6.15.3. Probabilité de pertes différentes de F entre clusters et monomères :

Par le processus de la fragmentation une partie parfois importante du signal SF_5^+ est produite par des clusters. En dehors des effets discutés plus haut, le rapport isotopique est exact, si la nucléation n'affecte pas le taux de perte d'atomes de F, lors d'une ionisation. En d'autres termes, la distribution de ions SF_i^+ ($0 < i < 5$) produite par la ionisation de SF_6 doit être la même que la distribution de ions SF_i^+ produite par des clusters. Si ces probabilités de pertes ne sont pas les mêmes, le rapport isotopique mesuré à partir de ions SF_5^+ , n'aura plus aucune signification exacte.

Le rapport isotopique sera alors affecté d'une façon inconnue. Or les mesures de distribution de taille ($A-2$), révèlent que la fragmentation de clusters contenant de l'Ar est fort différente de la fragmentation de monomères SF_6 ou de clusters homogènes (SF_6)_n. Entre autres, SF_6 donne lieu à toute la distribution de tailles SF_i^+ ($0 < i < 5$) alors que les clusters $(SF_6)Ar_n$ ne donnent lieu qu'à des ions clusters $XS F_5^+ Ar_{n-x}$, ne perdant qu'un seul atome de F. Si ce comportement n'affecte que la production de ions clusters, il n'a aucune importance pour la détermination de rapports isotopiques, mais si ce comportement affecte aussi la production de ions SF_i^+ originaires de clusters, l'effet peut être dangereux. Nous avons mis en évidence certains indices cautionnant un tel comportement (App. A.3 et A.4)

6.15.4. Surfragmentation de gros clusters irradiés n'ayant pas subit de photodissociation.

Le chap (5) a montré la survie possible de gros clusters irradiés à la prédissociation vibrationnelle. Ces clusters irradiés subissent lors de la ionisation une fragmentation plus intense que s'ils étaient demeurés froids. En pratiquant l'enrichissement isotopique par prédissociation vibrationnelle, il devient dès lors possible de favoriser la décomposition d'un grand cluster irradié, en un ion SF_5^+ . Un tel processus, néfaste, permet

Le débit de la buse, mesuré, vaut $2 \text{ cm}^3 \text{ atm/s}$ et atmosphère d'Ar. Le débit est peu sensible à T_0 . Un rapide calcul montre donc que 6,6% du flux traversant la buse, soit $0,26 \text{ cm}^3 \text{ atm (TPN)/s}$ traversent l'écorceur.

Le flux de SF_6 , tenant compte d'une dilution à 0,5%, avec un I^*/I_0 de 0,15, vaut donc approximativement $1,65 \cdot 10^{-8}$ moles de SF_6/s .

Cette valeur est sous estimée, elle ignore entre autres l'effet de concentration des espèces lourdes (donc du SF_6) près de l'axe. D'autre part, la fig 6.21 à montré que l'enrichissement isotopique apparaît dans un cône plus large que celui défini par la buse et l'écorceur.

Autre méthode de calcul :

Nous pouvons estimer les débits gazeux par le bilan des pressions et des capacités de pompage.

Nous approximations que tout le flux qui traverse l'écorceur est retenu dans la pompe à diffusion d'huile de 2000 l/s. La pression de travail dans cette chambre se monte à $4 \cdot 10^{-5}$ torrs sous $p_0 = 1,5$ bars et $T_0 = -50^\circ\text{C}$. Cette pression est mesurée par une jauge à cathode froide, IMR Balzers, calibrée à l'Ar. Nous en déduisons un débit de $0,1 \text{ cm}^3 \text{ atm (TPN)/s}$. Soit une valeur 2,5 fois inférieure a celle calculée. Compte tenu des approximations introduites et des imprécisions de mesure de pression, la concordance est bonne.

Nous en déduisons un flux moyen de l'ordre de quelques 10^{-8} moles de SF_6/s dans nos conditions de travail typiques.

6.15 Sources d'erreur dans la mesure directe (en jet de clusters) du rapport isotopique par MS

Quatre effets au moins sont susceptibles de fausser la mesure du rapport isotopique lorsque ce rapport est mesuré en jet sélectivement condensé, par spectrométrie de masse, à partir de l'intensité de la masse SF_5^+ . Ce sont :

- 1a) : la section efficace de ionisation qui croît avec la dimension du cluster ionisé . (4)
- 1b) : la probabilité de ioniser un atome d'Ar au lieu d'une molécule de SF₆, qui est d'autant plus élevée que le cluster possède plus d'Ar.
- 2) : la fragmentation non intégrale des clusters.
- 3) : une modification des probabilités de perte de F par rapport à la ionisation de SF₆, lorsque le cluster possède de l'Ar. (A.4)
- 4) : la fragmentation favorisée de gros clusters excités, qui n'ont pas subi de prédissociation vibrationnelle. (cf chap. 5)

Ces phénomènes agissent conjointement l'un sur l'autre, nous les présentons séparément sans tenir compte de leurs interactions mutuelles.

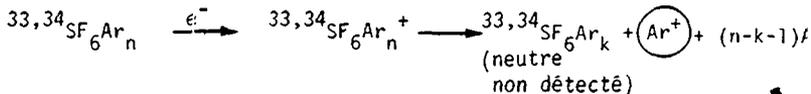
6.15.1a) Section efficace de ionisation :

Dans un jet de clusters, sélectivement condensé par une irradiation monochromatique, l'isotopomère irradié se présente à la ionisation comme molécule simple p.ex : ³²SF₆, alors que les isotopomères se présentent à la ionisation comme clusters : ^{33,34}SF₆Ar_n.

La plus grande section efficace de ionisation des clusters pourra donc favoriser l'apparition de ions ^{33,34}SF₅⁺, sans qu'il n'apparaisse nécessairement de modification réelle de la composition isotopique du mélange détecté. Cet effet fausse la détermination du rapport isotopique en faveur des isotopomères nucléés.

6.15.1b) Probabilité de ionisation de l'Ar au détriment de SF₆ :

La probabilité de ioniser un atome d'Ar augmente avec le nombre d'atomes d'Ar entourant une molécule ce SF₆. Si la fragmentation du ion a lieu selon une réaction du type : p.ex:



donc d'augmenter sélectivement la proportion d'un ion isotopomérique $^{1}\text{SF}_5^+$ détecté, sans que le laser ne provoque la moindre modification du rapport isotopique par prédissoociation vibrationnelle, au sein du jet.

Cette erreur est limitée aux gros clusters excités mais non photodissociés. Les petits clusters qui sont toujours photodissociables participent à l'enrichissement par prédissoociation vibrationnelle sans causer cet artéfact.

Mentionnons encore l'existence possible de réactions ions-molécules, par l'abondance du gaz du jet piégé dans les structures mécaniques du ionisateur, ces réactions sont hypothétiques et n'ont fait l'objet d'aucune étude.

6.16 Détermination absolue du taux d'enrichissement isotopique par des mesures physiques externes :

Nous avons vérifié le taux de séparation isotopique en prélevant du gaz enrichi que nous avons analysé quantitativement par spectrométrie d'absorption infra-rouge, ainsi que par spectrométrie de masse à secteur magnétique et électrostatique.

Toutes les sources d'erreur de la détermination du rapport isotopique en jet de cluster que nous avons discutées sont liées à la coexistence d'une population isotopomérique condensée avec une autre population isotopomérique non condensée. Nos expériences de mesure du rapport isotopique à l'aide du " collimateur à plaques " (§ 6.10) visaient déjà à exclure ce genre d'artéfact de mesure. Ce moyen de contrôle s'est révélé bon par comparaison avec les mesures qui suivent, mais nous avons souhaité apporter une garantie absolue de l'efficacité de notre méthode séparative en vérifiant le résultat par deux méthodes de mesures physiques différentes, menées à l'extérieur de notre enceinte.

Nous avons donc mesuré le rapport isotopique par spectrométrie IR à transmission, du gaz récolté; puis en analysant un échantillon gazeux dans le spectromètre de masse à double secteur Zab 2F de l'ICP. Ces opérations ont nécessité une accumulation, un transfert puis un stockage du gaz manipulé à T_{amb}.

En outre, la preuve de l'enrichissement obtenue par deux méthodes physiques différentes, (IR et MS), apporte la garantie de l'absence d'effets vicieux produits par un bruit de fonds caché et non soupçonné.

6.16.1. Méthode IR :

6.16.1.1. Accumulation et stockage .

Pour obtenir une absorption IR mesurable servant à une détermination quantitative, nous devons recueillir au moins 20 mtorr de SF_6 dans une cellule de 10 cm de chemin optique.

Nous avons employé beaucoup de temps à rechercher un moyen capable de récolter, sans pertes, une quantité de cet ordre sous des débits aussi petits, pour ensuite restituer ce gaz sous une forme analytiquement exploitable. Le simple trappage à 77 K de SF_6 dilué dans plus de 99,5% d'Ar est inopérant, la tension de vapeur et la dilution de SF_6 sont tout deux trop élevés. Nous avons finalement trappé le mélange gazeux directement dans une zéolithe (Vacusorb) utilisée dans une pompe à adsorption. Nous avons utilisé un très petit volume de cette zéolithe, d'environ 20-30 cm³, comme pompe primaire à la pompe turbomoléculaire de 210 l/s, seule en opération. Ce petit volume a permis à notre étonnement de maintenir le pompage primaire durant 48 h à un vide inférieur à 10^{-1} torrs, pression nécessaire pour maintenir le régime de la pompe secondaire, pendant un temps permettant d'accumuler la quantité de SF_6 souhaitée.

Cette expérience exige 48 h. de contrôle permanent des caractéristiques, nous contrôlions fréquemment l'efficacité de l'enrichissement par la mesure classique, (QMS), pour nous assurer le maintien des meilleures performances. La moindre dérive optique ou mécanique de l'installation pouvant avoir des conséquences désastreuses sur la qualité de la mesure. En outre, T_0 , p_0 et le mélange devaient être maintenus les plus stables possibles. A la fin de la période d'accumulation, un système de by-pass permet de transférer le récipient contenant le SF_6 à une rampe de très faible volume et de recoupler le système de pompage à la pompe primaire.

Le mélange gazeux vient alors désorbé par simple chauffage du tube contenant la zéolithe puis transféré quasi quantitativement dans la cellule optique. En ne réchauffant pas trop la zéolithe, on parvient à désorber le mélange $SF_6 + Ar$ anhydre. Ceci permet de transférer le gaz directement dans la cellule à fenêtres KCl, sans séchage préalable.

6.16 1.2 Mesure IR :

Nous avons mesuré l'absorbance de deux échantillons dans la même cellule. L'un des échantillons contenant du SF_6 naturel alors que l'autre était rempli par du gaz présumé enrichi en ^{34}S . Les deux échantillons ont contenu la même quantité de SF_6 , déterminée par une absorbance identique. Dans les deux cas, la pression totale a été amenée à 500 torrs par un complément d'Ar. Le spectre de la bande ν_3 de SF_6 ($900-1000\text{ cm}^{-1}$) a été mesuré sur le spectrophotomètre IR à transmission Perkin-Elmer 169 de l'ICP. Ce dernier a été couplé pour l'occasion à notre analyseur multicanal Tracor TN 1710, pour accumuler le signal à résolution maximale, (bruyante). 10 accumulations successives

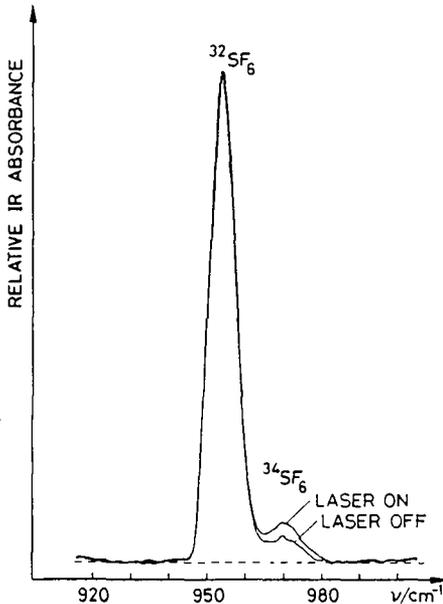


fig. 6.29

Spectre IR montrant l'enrichissement isotopique de SF_6 dans un mélange 0,25% SF_6 dans l'Ar, irradié à $x_1 = 0$ x/D

Le mélange a été trappé dans une zéolithe à 77K pendant 48 heures d'accumulation, puis transféré dans une cellule pour analyse spectrométrique IR quantitative.

à la résolution maximale de $1,5 \text{ cm}^{-1}$, ont permis d'obtenir le spectre IR présenté à la fig. 6.29. L'enrichissement isotopique apparaît évident dans un jet de SF_6 dilué dans 99,75% d'Ar, irradié dans la région de nucléation. Il est ici voisin de 70%. La valeur réelle de l'enrichissement est certainement supérieure, pour les conditions utilisées, mais comme les réglages optimaux très pointus ne peuvent être maintenus stables durant 48 h, S_{20} subit une légère altération. Nous commentons cette figure au tableau T6.6

6.16.2. Mesure MS :

Le même échantillon ainsi qu'un deuxième provenant d'une mesure de SF_6 dilué à 0,5% dans l'Ar, donc plus concentré que le précédent, ont été analysés dans le spectromètre de masse à secteur magnéto électrostatique: inversé, ZAB II F de l'ICP.

L'enrichissement détecté à la masse $^{34}\text{SF}_5^+$ est ici aussi évident, La figure 6.31 montre même l'enrichissement en $^{33}\text{SF}_5^+$

Les résultats montrés au tableau T 6.6 sont résumés à la fig 6.22

Il apparaît que les trois méthodes absolues :

- a) jet cassé par le collimateur à plaque.
- b) IR.
- c) MS indirect.

apportent des valeurs très semblables et prouvent la validité du concept du collimateur à plaque pour obtenir une estimation rapide du taux d'enrichissement directement dans le jet, sans introduction de perturbation analytique notable.

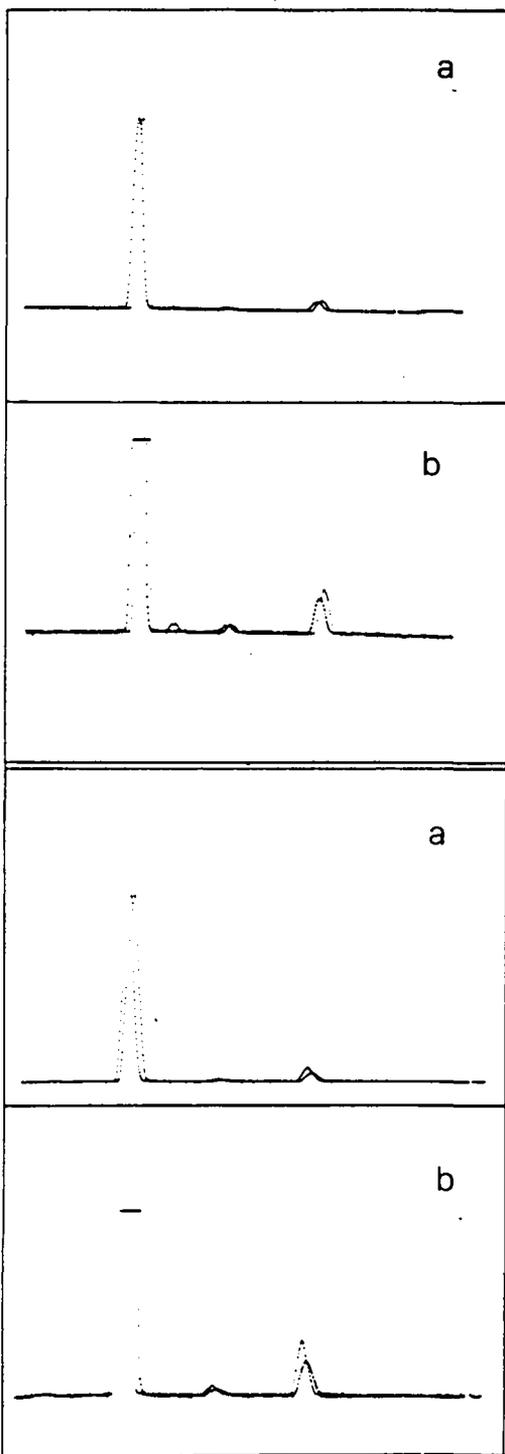


fig. 6.30 a) et b)
Spectre de masse de ${}^i\text{SF}_5^+$ d'un mélange 0,5% SF_6 dans l'Ar irradié à $x_1 = 0x/D$, accumulé puis analysé dans le spectromètre de masse ZAB II F de l'ICP.
b) agrandissement

Fig. 6.31 a) et b)
spectre de masse du mélange de la fig. 6.29 0,25 % SF_6 dans de l'Ar.

Tableau (T) Comparaison des résultats obtenus par les diverses mesures :

méthode analytique mélange	QMS direct	QMS jet cassé	MS ZAB II F		IR Perkin-Elmer	moyenne	facteur d'optimisme
			hauteur	intégrale			
Ar + 0,5 SF ₆	1,81	1,30 (-5°C)	1,33	1,26	----	1,30	1,66
Ar + 0,25% SF ₆	2,77	1,62 ± 0,03	1,68	1,85	1,67	1,70	1,53

Remarques : Les conditions sont difficilement stabilisables pendant 48 heures, les fluctuations moyennes sont les suivantes :

$$T_0 = -25 \pm 10^{\circ}\text{C} \text{ (instabilités provoquées par le changement du Dewar de } N_{2\text{liq}} \text{)}$$

$$P_0 = 1,7 \pm 0,1 \text{ bars (lié à } T_0 \text{)}$$

transition P18, P = 25 (-10W); instabilité à long terme, dilatation de la cavité, positionnement etc., le laser étant souvent réoptimalisé.

- Les mesures " QMS jet cassé " ont été obtenues à d'autres dates, dans un autre mélange de gaz (contrôle de concentration : ± 20% à 0,25 % SF₆/Ar lors du mélange).

- Le "facteur d'optimisme" mesure la surévaluation de l'enrichissement par mesure " QMS direct " par rapport aux mesures réelles.

6. 17 Améliorations potentielles de la méthode :

Notre appareillage a été dessiné pour permettre un maximum de souplesse d'emploi, permettant de varier un nombre de paramètres considérables. Ces conditions, ainsi que la nécessité de maintenir de très faibles pressions dans une chambre d'analyse par spectrométrie de masse ont imposé les limites expérimentales, notamment la densité génératrice et des flux gazeux pas trop élevés.

Dans une perspective d'avenir commercial, toute une chaîne d'optimisations de l'efficacité serait nécessaire, optimisations que nous pouvons discuter un peu.

De ce travail, nous déduisons que dans un jet libre il est possible de réaliser la condensation sélective de molécules de Van der Waals, et que cette condensation sélective active dans une très importante mesure les processus de séparation de masses aérodynamiques.

D'autre part un chauffage translationnel sélectif est également envisagé. Par contre le jet libre n'est pas le procédé le plus efficace permettant d'obtenir des facteurs de séparations importants à partir d'un écart de masse donné. D'autres méthodes aérodynamiques sont nettement plus performantes, en particulier celles exploitant des effets centrifuges dans des buses courbes, développées par Becker (8 et 11).

Pour un avenir commercial viable, il serait également indispensable d'augmenter fortement les débits à traiter, sans que cela se traduise par une baisse sévère du facteur de séparation. Nous pouvons l'envisager de plusieurs façons.

Augmenter fortement p_0 , dans un jet X/Y (X = gaz à séparer, Y = gaz vecteur) en compensant la surnucléation ainsi obtenue par un chauffage à T_0 élevée. Nous pouvons adopter une buse à symétrie plane, très allongée, ce dessin facilite considérablement l'irradiation de jets à débits élevés.

Si ce principe ne convient pas nous pouvons combiner une matrice de buses, dont les jets peuvent être récoltés par une matrice d'écorceurs. Il existe également la possibilité d'utiliser des buses de très grand diamètre, associées à de puissants lasers.

L'emploi de buses supersoniques divergentes, transparentes, à l'IR à l'intérieur desquelles on pourrait irradier directement, mérite une discussion plus étendue. Nos mesures ont déterminé des conditions optimales de condensation à ne pas dépasser, sous peine de diminuer l'écart relatif de masse de la condensation sélective (6.3.3 fig. 6.8)

Or une buse supersonique a la caractéristique essentielle de moins refroidir le jet mais de mieux le condenser en augmentant les collisions. L'irradiation à l'intérieur d'une buse supersonique verrait sans doute se concurrencer divers effets.

Premièrement, le contact d'un gaz chaud avec les parois de la buse et avec lui-même risque d'avoir une influence désastreuse sur la sélectivité. Il faudra sans doute augmenter la dilution de SF_6 (déjà élevée) de façon proportionnelle à l'augmentation de collisions, sous peine de voir réapparaître le scrambling de l'excitation vibrationnelle sélective. En outre, si les parois restreignent l'expansion du jet, elles restreignent d'autant plus la dilatation du jet par chauffage translationnel.

L'un des effets de séparation largement suspecté va être tué. De plus nous renvoyons vers le centre du jet des molécules excitées, qui ajoutent d'autant plus à la perte de sélectivité par scrambling.

Sans vouloir présager absolument de l'utilité d'une buse transparente, qui devrait être vérifiée expérimentalement, nous appuyons nos argumentations par les mesures de Bernstein(9,10). Ce dernier a montré qu'en irradiant un jet de SF_6 à l'intérieur d'une buse sonique transparente, il simule un chauffage du bulk, produisant un équilibre thermique approximatif entre tous les degrés de liberté (9). Dans une autre expérience similaire, il mentionne qu'il est très difficile de connaître la répartition des excitations vibrationnelles, qui peuvent s'étendre de la totalité de l'énergie (plusieurs photons) dans v_3 , à une répartition obéissant à une statistique Boltzmannienne.(10). Le chauffage vibrationnel de SF_6 peut être énorme, montant à plus de 400K sur la base d'une répartition Boltzmannienne de l'énergie. Par contre, il mentionne que à des transitions ou SF_6 absorbe, la buse subit un fort chauffage, par simple échange thermique gaz- parois. Les pressions sont par contre inférieures aux nôtres et le jet constitué de SF_6 pur, ce qui modifie quand-même passablement les conditions.

De telles caractéristiques, seront sans doute à la base d'une perte de sélectivité, éventuellement importante.

Pour améliorer le rendement défini par le produit " flux gazeux " x " facteur de séparation ", on peut imaginer d'appliquer le principe de la condensation sélective à l'une ou l'autre des autres méthodes de séparation aérodynamiques classiques que l'on trouve décrites dans la réf. (11).

On peut par exemple séparer les isotopes d'un jet sélectivement condensé par la méthode des jets croisés dans une buse de symétrie plane pour gagner en efficacité (12). Ou adopter les effets centrifuges de Becker (8) et les améliorer par la condensation sélective.

(Dans ce dernier cas, les buses centrifuges exploitent de faibles rapports de détente, en jets faiblement supersoniques, ce qui fait leur principal attrait énergétique. Il faudrait alors concilier cette exigence aérodynamique avec la nécessité d'obtenir une nucléation abondante, généralement obtenue par des densités et des rapports de détente élevés).

6.18 Coûts :

A priori la méthode fait appel à des technologies rudimentaires de coûts modérés (laser relativement classique et techniques de pompage de gaz à pressions peu réduites). Pour notre cas nous maintenons des rapports de détente élevés qui exigent de fortes capacités de pompage. Ainsi la pompe Roots et la pompe primaire consomment environ 16 kW , alors que la puissance absorbée par le laser demeure très modérée relativement à cette valeur, (environ 500W). La puissance électrique de pompage est le facteur de coût principal. Nous devons considérer ces rapports de détente dans une perspective de travail de recherche, il est parfaitement envisageable de les réduire sans perdre les qualités du principe, pour une application commerciale optimisée.

Le principal critère est la nucléation qui ne peut apparaître que si la densité génératrice est élevée (mais cette condition n'est pas forcément assujétie à des rapports de détente aussi élevés que ceux utilisés). Ainsi nous pourrions générer un jet à haute pression et haute température (à fort débit) avec une pression p_1 de plusieurs torrs tout en jouissant de l'effet protecteur des ondes de choc de Campargue (7).

Ensuite en abandonnant la pompe primaire qui travaille contre l'atmosphère et en utilisant une batterie de pompes Roots en circuit fermé, qui recompressent le gaz séparé, avec de faibles taux de compression et le réalimentent au four, la demande de pompage tombe fortement. Par ces artifices, nous pouvons faire tomber la consommation électrique à une puissance bien plus faible que celle actuellement utilisée, pour des débits bien plus considérables.

6.19. Extension des procédés à UF₆:

Il ne fait certainement doute à personne que la similitude SF₆ - UF₆ n'est pas gratuite. L'idée de découvrir une méthode de séparation isotopique efficace de l'Uranium hante les laboratoires depuis de très nombreuses années.

UF₆ possède une structure identique à SF₆, les caractéristiques spectroscopiques sont conservées, mais simplement déplacées à d'autres domaines spectraux.

Entre autres, la bande ν_3 passe de 948 cm⁻¹ pour SF₆ à 625 cm⁻¹ pour UF₆. La séparation spectrale entre deux isotopomères, qui vaut 17 cm⁻¹ entre ³²SF₆ et ³⁴SF₆, tombe à 0,6 cm⁻¹ pour ²³⁵UF₆ et ²³⁸UF₆ (8) .

Becker (8,16) mentionne que les deux bandes ν_3 ²³⁵UF₆ et ²³⁸UF₆ sont convoluées à température ambiante, mais très bien séparée à 80K, en jet moléculaire.

L'extension du procédé de séparation par condensation sélective à UF₆ amène de nouveaux problèmes, provoqués par les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Hormis la question d'un laser efficace à 625 cm⁻¹ (13) la pression de vapeur de UF₆ est faible, déjà à T_{amb}. Il est donc certain que les conditions génératrices optimales seront très différentes de celles que nous avons adoptées avec SF₆.

Par exemple, une condensation sélective pourrait être efficace avec des conditions génératrices à p₀ et T₀ élevés; d'une part la pression de vapeur de UF₆ serait importante, d'autre part les débits seraient élevés.

L'usage d'un gaz rare lourd devrait être recommandé pour des questions mécaniques, permettant un écart relatif de masse élevé avec une forte condensabilité. Son coût par contre constitue un handicap sérieux.

Mais par contre, une telle attitude va directement à l'encontre des exigences spectroscopiques de UF₆; La faible séparation isotopique $\Delta\nu$ de 0,6 cm⁻¹ nécessite des molécules d'UF₆ froides pour qu'une sélectivité soit efficace. Ces 2 contraintes sont opposées, elles sont difficilement conciliables.

D'autre part UF₆ sera chauffé par des photons moins énergétiques que SF₆, mais se condensera beaucoup plus facilement que SF₆. La condensation sélective sera plus difficile à réaliser.

C'est ici que l'on peut envisager l'emploi d'une buse supersonique transparente.

Dans une première partie de l'expansion, le gaz serait refroidi à partir de conditions génératrices à T₀ élevé, puis lorsque la sélectivité spectroscopique deviendrait suffisante, sans que la condensation soit trop avancée, le laser pourrait irradier le jet en un point optimal hypothétique, dans la buse.

Un tel procédé devrait mettre en oeuvre des mélanges de gaz judicieux, contrôlant très bien la condensation, He ou H₂, léger p. ex: pour permettre le refroidissement adiabatique sans condensation, mélangé à Ar et Kr, pour permettre quand même la condensation à partir d'un point souhaité.

On pourrait également rechercher la possibilité d'une séparation par chauffage translationnel sélectif sans nécessairement passer par la condensation sélective.

Par prédissoociation vibrationnelle, le poids de UF₆ est un handicap au procédé; le photofragment de cluster sera fortement maintenu sur sa trajectoire, à moins d'être condensé avec des atomes très lourds, à cause de la conservation de la quantité de mouvement. D'autre part la liaison Van der Waals UF₆ - X sera plus forte que SF₆ - X, pour un photon d'énergie inférieure. Ces paramètres concourent à une baisse sérieuse de l'efficacité.

Le champ spectral à disposition avec UF₆ semble apparemment bien plus restreint qu'avec SF₆. Nous ne connaissons pas l'effet d'une interaction dipolaire sur la séparation des 2 bandes du dimère (UF₆)₂ mais nous pouvons espérer étendre à UF₆ le phénomène de décalage spectral vers le rouge découvert dans les clusters mixtes SF₆Ar_n. Nous aboutirions alors à une solution de compromis : inhibition sélective + prédissoociation vibrationnelle. Dans une première étape, nous créons une condensation sélective mixte UF₆X_n, dans la mesure du possible; ensuite cette population, en espérant que le décalage spectral vers le rouge soit suffisant, pourrait être photodissociée très sélectivement à une longueur d'onde assez différente de celle utilisée pour prévenir la condensation. Un deuxième laser serait requis. Cette solution pourrait bien améliorer la sélectivité.

Cette courte discussion montre à l'évidence qu'un énorme travail de développement resterait à faire pour aboutir à un procédé économiquement viable exploitant pour UF₆ les effets que nous avons étudié avec SF₆. Par contre nous avons montré la possibilité de séparer facilement d'autres isotopes que les éternels 235,238 UF₆, autres isotopes qui présentent également des intérêts.

Terminons cette discussion par une note philosophique sur la responsabilité morale du chercheur. Nous devrions peut-être accepter avec une certaine sérénité les difficultés physiques de mise en oeuvre du procédé pour UF₆. En effet,

notre méthode a permis d'améliorer considérablement la sélectivité de procédés qui ont été abandonnés pour manque d'efficacité. Ces procédés aérodynamiques ont été étudiés pour l'essentiel à cause de leur simplicité à mettre en oeuvre. (absence de pièces mobiles dans le système de séparation). Il ne demanderaient sans doute qu'à connaître une deuxième jeunesse grâce à l'amélioration de sélectivité que nous avons montrée. Or si le passage $SF_6 - UF_6$ était simple, nous courrions le risque de mettre à disposition de personnes aux intentions parfois pas claires, des moyens très simple de fabrication d'isotopes d'U, sans aucun contrôle de dissémination du matériel. (pompes à gaz d'usage très général et matériel pour laser pas vraiment sorcier (8). Ainsi ne considérons pas comme trop décevantes, les difficultés qui empêcherons certains chefs d'états aux ambitions douteuses de se doter trop facilement d'armements nucléaires.

Bibliographie, chapitre 6.

1. P.ex. P.H. Dawson, N.R. Whetten : "QMS Spectrometry", dans "Dynamic Mass Spectrometry". vol.2. D. Price ed; Heyden & sons, 1970, p.1.
2. Handbook of Chemistry and Physics, The CRC.
3. P.ex. J.B. Anderson: dans "Molecular Beams and Low Density Gasdynamics", P. Wegener ; Marcel Dekker, New-York 1974.
4. J. Geraedts, S. Stolte and J. Reuss: Zeit. Phys. A. 304, 1982, p.167.
5. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss et R.B. Bird : " Molecular Theory of Gases and Liquids". J. Wiley, New-York, 1964.
6. N.K. Thuan et R.P. Andr s : 11th RGD, ed. R. Campargue, 1978, p.667.
7. R. Campargue: Thèse d' tat, Saclay, France.
8. F.S. Becker : "Beitrag zur Klärung der Zukunftsaussichten der Laserisotopentrennung beim Uran. MPQ 44,4,1981. MPI Garching.
9. R.B. Bernstein et al: J.Phys. Chem.85, 1981, p.751.
10. R.B. Bernstein et al: J.Chem. Phys. 80, 4, 1984, p. 1499.
11. 11th RGD, edR. Campargue, 1978, p. 573 à 690.
12. J. L. Potter:   partir de p. 183, dans la réf. 3.
13. réf. 8, p. 57.
14. J.C. Dutoit, J.M. Zellweger et H. van den Bergh : J. Chem. Phys. 78,1983, p. 1825.
15. J.M. Zellweger, J.M. Philippoz, P. Mélinon, R. Monot et H.van den Bergh: Phys. Rev. Lett. 52, 7, 1984, p.522.
16. R.J. Jensen et C.P. Robinson : Progress in Laser Enrichment at Los Alamos, LA-UR-76, 1976, p.1652.
17. P. Mélinon : séminaire interne, EPFL, IPE, automne 1982.
18. E.W. Becker, R. Klingelh fer et P. Lohse, Z. Naturforsch. A. 17, 1962, p. 432.

APPENDICE

- A.1. Distribution de tailles $(SF_6)_n$ en fonction de la dilution de SF_6 dans l'Ar.
- A.2. Distribution de tailles de ions dans un jet SF_6/ Ar .
- A.3. Pertes apparentes d'atome de fluor, chez les ions homogènes (sans Ar), en fonction de T_0 .
- A.4. Effets de la fragmentation sur les mesures isotopiques.
- A.5. Effets de la densité de puissance sur la dispersion du jet.
- A.6. Le profil énergétique du laser.
- A.7. Extension de la zone de collision en fonction de p_0 dans un jet de SF_6 pur.
- A.8. Croissance de clusters et délimitations des régions de collision et de nucléation.
- A.9. Effet de T_0 sur la nucléation et les spectres IR.

A.1. Distribution de tailles $(SF_6)_n$ en fonction de la dilution du SF_6 dans l'Ar.

La dilution de SF_6 dans un gaz rare a une influence primordiale sur l'étendue des distributions de taille du gaz dilué. A ce sujet nous avons analysé par spectrométrie de masse les distributions de taille produites par 2 mélanges gazeux :

fig A-1 : mélange 0,5 % SF_6 dans l'Ar

fig A-2 : mélange 2,0 % SF_6 dans l'Ar

Les ions $(SF_6)_k SF_5^+$ ($k \geq 0$) ont été détectés par modulation du jet et détection de phase; les conditions sont voisines de celles utilisées en enrichissement isotopique :

$$T_0 = -43^\circ C \quad \text{et} \quad p_0 = 1100 \text{ torrs.}$$

Le mélange 0,5 % SF_6 fait clairement apparaître une distribution de taille très réduite, le ion trimère est encore visible, la présence d'un ion tétramère est déjà discutable.

Le mélange 2,0 % SF_6 montre une distribution de taille déjà plus étendue, le ion heptamère est apparemment détecté.

(Remarque : ces mesures ont été obtenues sur le nouveau QMS 0-1500 uma, acquis ultérieurement au travail général de la thèse)

En comparant ces mesures avec celles relatées par les figures 6.22 et 6.23 ($S_{20} = f(\text{dilution de } SF_6)$), on remarque que S_{20} commence à prendre de l'importance dans des mélanges qui par ailleurs ne permettent plus l'apparition de polymères $(SF_6)_n$, créés par des collisions à 3 corps. Cette comparaison suggère que la disparition des méfaits du scrambling de l'excitation vibrationnelle accompagne étroitement la disparition des polymères $(SF_6)_n$. Or nous savons que la probabilité d'une rencontre $SF_6 - SF_6$ n'aboutissant pas à une nucléation est bien plus élevée que celle mettant en jeu 2x2 collisions très peu différées, permettant la condensation en $(SF_6)_2$. Cette mesure semble montrer que le transfert quasi-résonnant de l'excitation sélective pourrait être lié à une interaction plus complexe que la simple rencon-

tre éphémère de 2 SF_6 , rencontre d'une probabilité peut être comparable à celle permettant la condensation. Cette discussion est purement spéculative, elle pourrait faire l'objet d'une étude comparant plus profondément la sélectivité isotopique avec les distributions de taille et l'intensité des polymères, en fonction de la dilution de SF_6 .

D'autre part, il est clair que ces distributions de tailles dépendent d'autres paramètres, en particulier de p_0 (nombre de collisions) et T_0 (température finale des clusters).

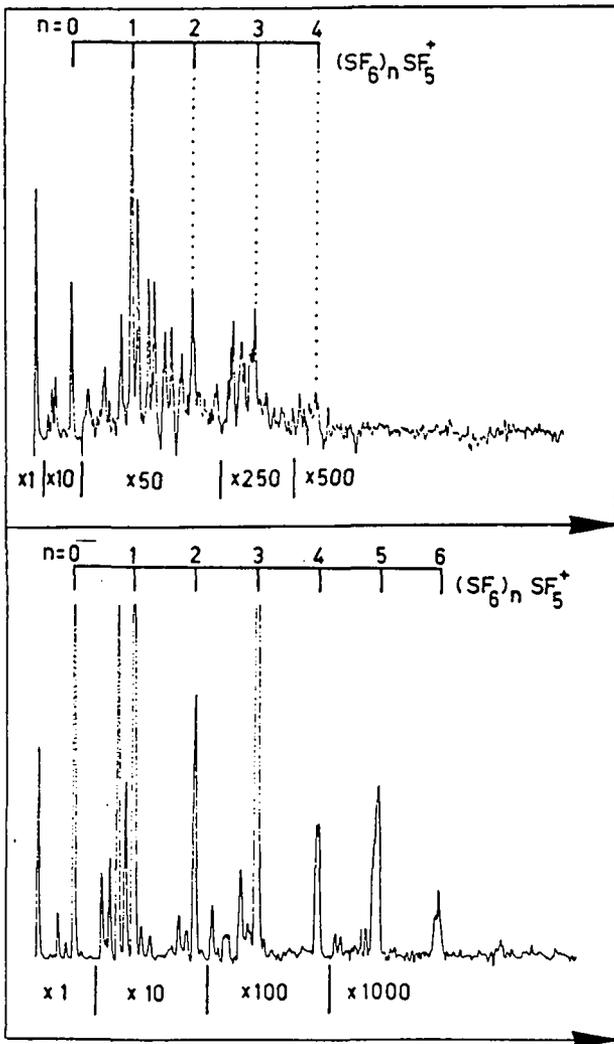


Figure A.1. Spectre de masse des ions clusters $(\text{SF}_6)_n \text{SF}_5^+$, en mode lock'in, dans un mélange 0,5 % SF_6 dilué dans de l'Ar.

Figure A.2. Spectre de masse des ions clusters $(\text{SF}_6)_n \text{SF}_5^+$, en mode lock'in, dans un mélange 2 % SF_6 dilué dans de l'Ar.

A.2. Distributions de taille de ions dans un jet SF₆ - Ar.

Remarque préliminaire.

Au cours de ce mémoire, nous avons mentionné quelques problèmes inhérents à la spectrométrie de masse de molécules fragiles de Van der Waals, dont les masses croissent en progression arithmétique. Ces problèmes sont principalement issus de pertes très variables d'atomes de F, selon les conditions physiques de ces molécules, ainsi que de la rupture des liaisons de Van der Waals, lors du processus de ionisation. Par ces comportements, il est souvent difficile de définir quelle particule neutre est à l'origine des ions que l'on mesure.

Ci-dessous, nous passons en revue les principaux aspects de ces problèmes, d'une façon purement phénoménologique. Nous nous sommes attachés à connaître les incidences de ces perturbations sur les paramètres qui nous intéressaient (S_{20} , I^* / I_0 de ions clusters etc.), mais n'avons jamais étudié l'origine physique du comportement parfois surprenant de ces ions clusters. D'une part car tel n'était pas notre but, d'autre part parce que nous n'avions pas les moyens de le faire.

La fig A.3 est un spectre de masse classique de ions-clusters, dans un jet fortement condensé. Nous avons obtenu ce spectre par $T_0 = -83^\circ\text{C}$ et $p_0 = 900$ torrs, dans un mélange 0,6 % SF₆ dilué dans de l'Ar.

Dans ce spectre nous avons découvert plusieurs familles de ions, que nous groupons un peu arbitrairement par la relation ions-fils et cluster-paren que celui-ci est censé représenter si nous ignorons la fragmentation. (Seules perte d'atomes de F).

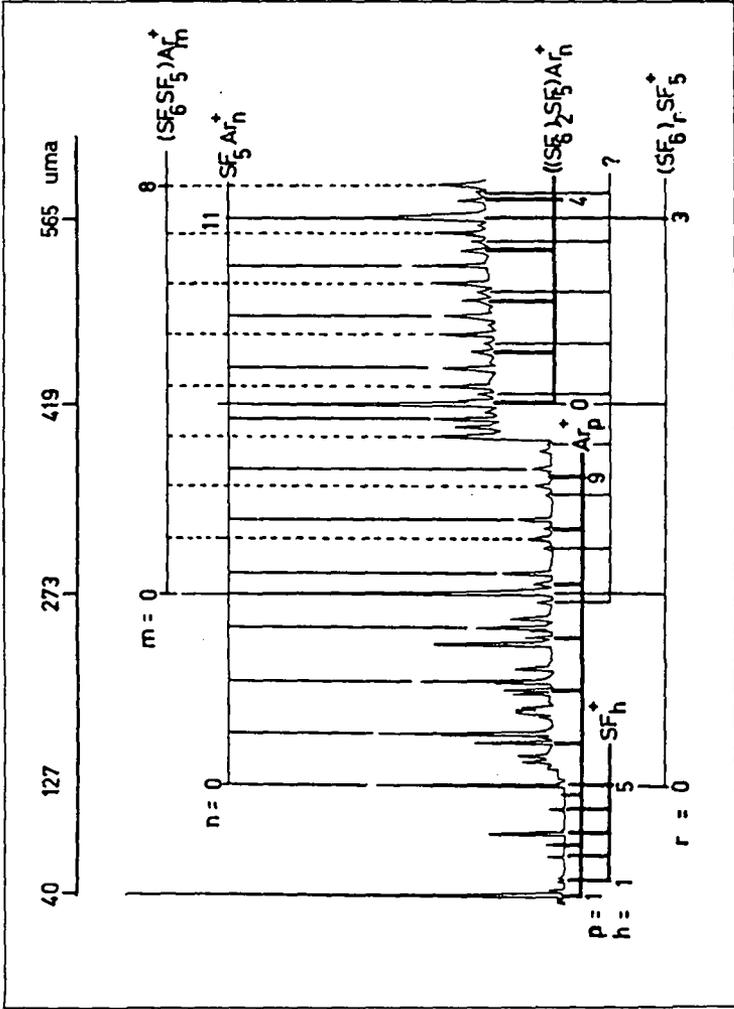


Figure A.3. Distribution de tailles de ions clusters dans un jet de clusters à $T_0 = -83^\circ\text{C}$,

$P_0 = 900$ torrs, et 0,6% SF_6 dilué dans de l'Argon. (spectre digitalisé a partir de l'original.)

	Cluster	ion-fils théorique	n
1	$(SF_6)_n$	$(SF_6)_{n-1}SF_k^+$	$n=1, \dots, 4 ; k=1, \dots, 5$
2	Ar_n	Ar_n^+	1-9
3	SF_6Ar_n	$SF_5Ar_n^+$	1-11
4	$(SF_6)_2Ar_n$	$SF_6SF_5Ar_n^+$	1-8
5	$(SF_6)_3Ar_n$	$(SF_6)_2SF_5Ar_n^+$	1-4
6	$266m/eAr_n$	$266m/eAr_n^+$	0-9

Remarque. La masse 266 donnant lieu à une séquence de clusters, à une origine inconnue, elle ne correspond à aucun cluster plausible, multiionisé etc. (huile?).

Discussion :

Dans le comportement de l'abondance des pics de masse à disposition, nous pouvons déduire plusieurs règles empiriques :

- Cas des ions SF_k^+ , $SF_6SF_k^+$, $(SF_6)_2SF_k^+$, dépourvus d'Ar.

Ils donnent tous lieu à la perte de 1 à 6 atomes de fluor, produisant l'ensemble des ions :

$$(SF_6)_n \cdot SF_k^+ \quad (n \geq 0) \quad (0 \leq k \leq 5)$$

=====

Les distributions $SF_6 \cdot SF_k^+$ et $(SF_6)_2 \cdot SF_k^+$ sont très voisines, par contre elles sont les deux très différentes de la distribution des SF_k^+ .
(nous reviendrons plus tard sur la raison de cette différence)

- Cas des ions $SF_5Ar_n^+$, $SF_6SF_5Ar_n^+$, $(SF_6)_2SF_5Ar_n^+$. (possédant de l'Ar).

Les ions possédant de l'Ar semblent stabiliser fortement les pertes d'atomes de fluor.

Les clusters apparemment ne perdent plus qu'un seul atome de fluor par la ionisation. (Nous n'avons pas noté d'autres ions clusters argonné que les ions XSF_5Ar^+ .)

L'effet des atomes de gaz rare sur la décomposition des ions-clusters est considérable; nous en avons déjà notés quelques-uns au chap.5. Mentionnons également, qu'au cours de mesures de jets $SF_6 + Kr$, nous avons remarqué pour la première fois et sans ambiguïté la présence d'un ions SF_6Kr^+ et SF_6^+ . (ce dernier étant sans doute un fragment de clusters).

Le comportement des ions $XSF_5Ar_n^+$ explique la différence des distributions de taille des ions SF_k^+ d'une part et $(SF_6)_n \cdot SF_k^+$ d'autre part. Comportement déjà mentionné plus haut. Ceci est un effet de la fragmentation des molécules de Van der Waals. SF_5^+ reçoit des fragments de clusters très nombreux, ce qui est statistiquement beaucoup moins le cas de $(SF_6)_n \cdot SF_k^+$.

Croissance des clusters en fonction de T_0 .

Nous présentons ci-dessous 2 figures montrant la croissance de clusters en fonction de T_0 décroissant. Ces 2 figures doivent être considérées comme semi-quantitatives, elles ne représentent la distribution de taille du jet que par l'intermédiaire de la ionisation dont nous avons mentionné les facteurs d'erreur qu'elle apporte. (section efficace de ionisation, stabilité des ions en fonction de T_0 , chemins de fragmentation etc.)

La fig A.4 représente l'abondance des ions-clusters $SF_5Ar_n^+$ en fonction de T_0 , pour $p_0 = 900$ torrs, dans un mélange 0,6 % SF_6 dilué dans de l'Ar. (Cette figure a été obtenue à partir d'une série de spectres de masse tels que celui de la fig A.3, obtenus dans un éventail très large de températures.)

La fig A.5 représente les mêmes caractéristiques pour le ion dimère et le ion trimère. Les points "normalisés" sont les intensités des ions-clusters rapportées à l'intensité de SF_5^+ (pour tenir compte de l'intensité réelle du jet à la détection). Cette mesure est ainsi moins inexacte, mais n'en demeure pas moins très semi-quantitative.

Ions
echelle log

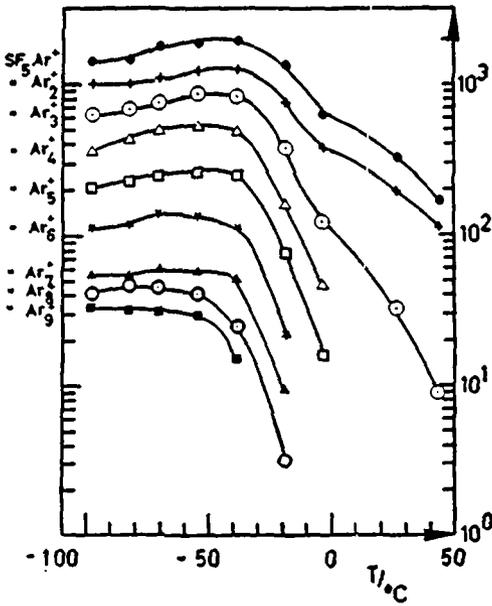


Figure A.4. Intensité des ions clusters du type $SF_5Ar_n^+$, en fonction de T_0 , dans un jet à $p_0 = 900$ torrs et 0,6 % SF_6 dans de l'Ar. (courbes semi-quantitatives, par les distortions de ionisation.)

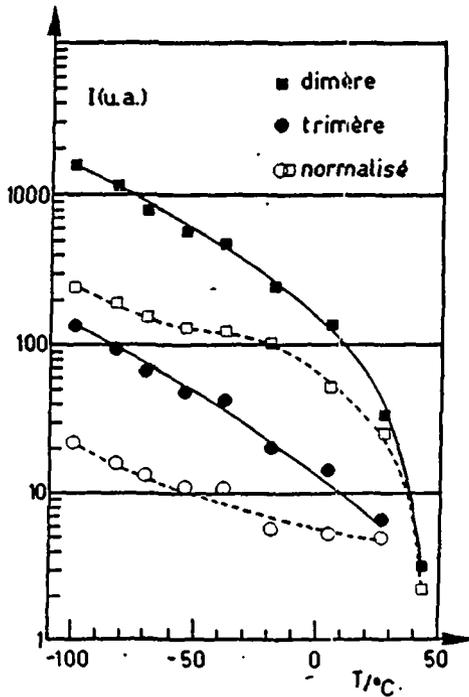


Figure A.5. Intensité des ions clusters du type $SF_6SF_5^+$ et $(SF_6)_2SF_5^+$, dans un jet identique à celui de la figure A.4. Les courbes "normalisées", l'on été par rapport à l'intensité absolue du jet mesuré sur le ion SF_5^+ . Malgré cela, les distortions inhérentes au principe de la ionisation doivent faire considérer ces courbes comme semi-quantitatives.

Le comportement des deux catégories de ions, (avec Ar ou sans Ar), n'est pas semblable en fonction de T_0 . Nous risquons une explication de ces comportements divergents, explication avancée sous toute réserve. Nous avons mentionné comme conséquence de nos mesures du chap. 5 que les clusters SF_6Ar_n devaient sans doute être très froids et que d'autre part, la stabilité des ions de ces clusters devait fortement dépendre de leur température interne. Il est possible alors, que le plateau de la fig. A.4, pour $T_0 < -50^\circ C$, illustre des conditions terminales pour lesquelles la stabilité des ions clusters devient grande, donnant lieu à une stabilisation de la fragmentation. Il apparaît même une décroissance de l'intensité des petits ions clusters, celle-ci pourrait être due à une dépopulation du jet en clusters faiblement argonnés, par la nucléation mixte qui devient très importante. Il faut se garder de penser que la fragmentation de clusters mixtes devient nulle, car d'une part, une expérience telle que 5.3.3, montre que cette fragmentation existe, mais limitée essentiellement à des pertes d'Ar, d'autre part, si la fragmentation devenait nulle, les mesures d'enrichissement isotopiques subiraient d'énormes distorsions. (cf. par. 6.15.2).

Au contraire, les ions dimères et trimères sans argon, fig. A.5, montrent une croissance continue avec T_0 décroissant. Les clusters $(SF_6)_n$ à la différence de SF_6Ar_n , ont la possibilité de condenser en conservant une importante réserve d'énergie interne, cette énergie interne en condition terminale décroît avec la décroissance de T_0 , de façon continue et la stabilité à la fragmentation augmente d'autant; nous en déduisons le comportement constaté : l'intensité des ions clusters homogènes est inversement proportionnelle à T_0 , sans effet de plateau aussi prononcé qu'avec les ions $SF_5Ar_n^+$.

Cette argumentation est corroborée par le fait que les distributions de tailles du type $(SF_6)_n$, $n > 0$, doivent sans doute déjà être fortement gelée, à partir de quelques dizaines de degrés sous zéro. Si la forme des distributions de taille est relativement constante, seule la stabilité des ions peut modifier l'allure de la distribution des ions-clusters en $f(T_0)$.

En outre nous devons considérer comme une vraie chance que la présence d'Ar diminue les pertes d'atomes de F. Sans cette caractéristique fort agréable, la distribution de tailles fig. A.3 serait devenue si dense et si complexe que les mesures spectroscopiques du chap.5 auraient été sinon impossibles, du moins beaucoup moins précises.

A.3. Pertes apparentes d'atomes de fluor, chez les ions homogènes
(sans Ar), en fonction de T_0 .

Les fig. A.6 et A.7 représentent respectivement :

A.6 distribution des ions SF_i^+ ($0 \leq i \leq 5$) en fonction de T_0

A.7 distribution des ions $(SF_6)_{1,2}SF_i^+$ ($0 \leq i \leq 5$)

Les 2 figures montrent qu'en principe les pertes de F des ions XSF_i^+ dépendent de T_0 , donc de la température interne des clusters. Sur la

Fig. A.6 la distribution des ions SF_i^+ est sensible à T_0 , on note essentiellement une décroissance de SF_5^+ au profit d'une croissance de SF_3^+ (pour T_0 décroissant). Les intensités des autres ions demeurent relativement stable.

Fig. A.7 la distribution des ions $(SF_6)_nSF_i^+$ est rigoureusement la même pour $n = 1$ ou $n = 2$ elle semble beaucoup plus sensible à T_0 que ne l'étaient les SF_i^+ . Ainsi, pour $T_0 = +50^\circ C$, il n'apparaît que le ion $(SF_6)_nSF_5^+$ (100 %), ensuite nous assistons à l'émergence de la séquence des ions XSF_3^+ , XSF_4^+ , XSF_2^+ , XSF^+ et finalement XS^+ . Notons la chute drastique de la contribution de XSF_5^+ à $-100^\circ C$: (40 %) au profit de XSF_3^+ (env. 30 %). Nous pensons que la distribution des ions SF_i^+ , provenant de monomères ionisés est relativement indépendante de T_0 ($T_{interne}$). L'apparente variation (fig A. des intensités relatives de ces ions devrait être causées par des fragments SF_i^+ de clusters, qui sont apparemment beaucoup plus sensibles à T_0 . Nous notons une relative constance de l'abondance des ions SF_4^+ , SF_2^+ et SF^+ . Alors que les deux ions les plus sensibles à la fig A.6, (SF_5^+ et SF_3^+) ont un comportement analogue, mais bien plus prononcé sur la fig. A.7.

Une telle hypothèse est facile à vérifier. Il suffirait de répéter la mesure A.6, dans des conditions où la polymérisation homogène est absente, malgré un bon refroidissement adiabatique. P.ex. dans un mélange SF_6/He très dilué ($< 1 : 1000$) avec une petite buse. (On pourrait vérifier que la nucléation est absente en montrant qu'une irradiation du jet par laser, en zone moléculaire, ne modifie pas la forme de la distribution des ions SF_1^+ . (cf. exp. A.4)).

On devrait alors constater que $I(SF_i^+) / I(SF_k^+)$ est indépendant de T_0 , ce qui n'est pas le cas ici.

Si tel est le cas, nous pourrions avoir là une méthode d'estimation assez précise des fragmentations des clusters Van der Waals lors de leur ionisation

en comparant une mesure type A.6 avec une mesure type A.7.

Brunner (1) a montré que le chauffage de SF_6 par un laser de moyenne puissance, tel que le nôtre, n'est de loin pas suffisant pour que l'excitation vibrationnelle induise une modification des pertes de F par la ionisation. C'est un bon indice, mais à l'envers, que les pertes de F de SF_6 ne dépendent pas de T_0 . Par contre, le voisinage d'atomes ou de molécules, même faiblement liés à une action considérable sur ces pertes.

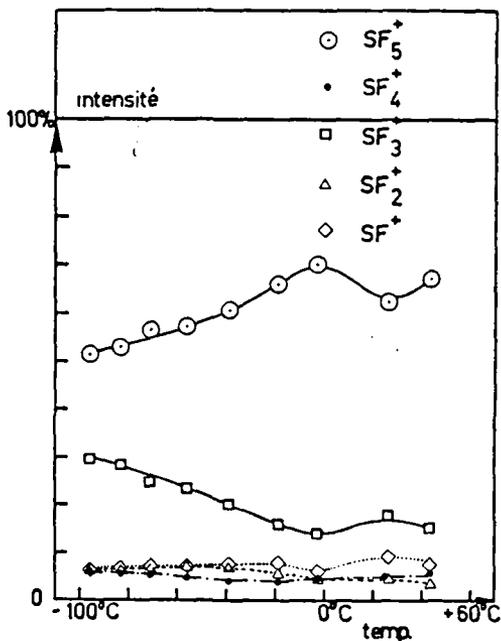


Figure A.6. Distribution des ions SF_i^+ en fonction de T_0 , dans les conditions des fig A.4 et A.5.

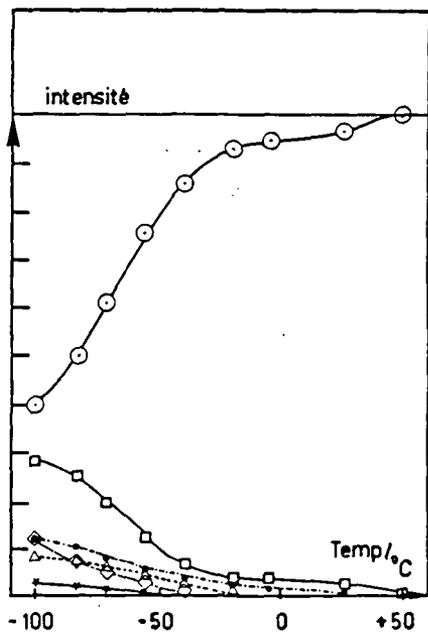


Figure A.7. Distribution des ions clusters de type $(SF_6)_{1,2} SF_5^+$, en fonction des mêmes conditions que la figure A.6. (* = S^+).

A. 4 Effets de la fragmentation sur les mesures isotopiques.

Nous avons utilisé l'intensité du ion SF_5^+ pour déterminer les enrichissements isotopiques. Nous avons mentionné (§ 6.15) que cette pratique pouvait s'avérer dangereuse lorsque la fragmentation était rendue isotopiquement sélective par le laser.

Rappelons que les masses SF_i^+ sont issues de la ionisation de SF_6 autant que de la ionisation de clusters.

La fig. A.8 montre l'influence de la fragmentation de clusters sur les rapports SF_i^+ / SF_k^+ . Elle résulte de l'expansion d'un mélange 0,5 % SF_6 dans l'Ar à $T_0 = -51^\circ C$ et $p_0 = 1350$ torrs. La mesure avec laser à lieu par irradiation à $x_1 = Cx/D$, transition P18 délivrant $P = 25$ W, nous inhibons la nucléation.

Cette figure montre que les rapports SF_i^{+*} / SF_i^+ sont différents pour chaque ion. La cause en est la suivante. Chaque ion SF_i^+ récolte des fragments en provenance de clusters, mais les pertes de F de ces clusters sont différentes des pertes de F des monomères, en éliminant les clusters par le blocage de la condensation, nous obtenons ces rapports I^*/I_0 variés.

L'excitation sélective bloque la condensation d'un isotopomère. P. ex: $^{32}SF_6X$ aura disparu du jet, mais $^{33}SF_6X$ et $^{34}SF_6X$ seront toujours présents. Par le mécanisme décrit ci-dessus, la contribution de $^{32}SF_6X$ à SF_i^+ aura disparu, alors que la contribution de 33 et $^{34}SF_6X$ à SF_i^+ sera toujours présente.

Par ce principe, on peut mesurer une modification apparente des rapports isotopiques sans que celui-ci soit réel ; par un artéfact de spectrométrie de masse!

Nous pourrions minimiser ce facteur d'erreur en mesurant S_{20} sur le ion SF_i^+ où la fragmentation est la plus faible.

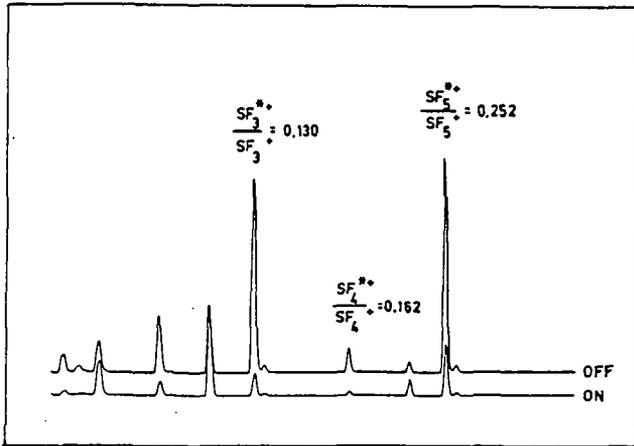


Figure A.8. Atténuations relatives de ions SF_i^+ , par une irradiation laser de la zone de nucléation. $T_0 = -51^\circ C$, $p_0 = 1350$ torrs, laser à la transition P18, délivrant 25 W à $x_1 = 0x/D$. $SF_6:Ar/ 0,5:99,5$. Les rapports non constants I^*/I_0 des ions observés sont dus à des fragments de clusters, participant variablement à l'intensité de SF_i^+ , et absents lors d'une irradiation.

A.5. Effets de la densité de puissance sur la dispersion du jet :

A la figure A.9, nous pouvons voir l'évolution du rapport I^*/I_0 , sur un jet de SF_6 pur à $T_0 = -50^\circ C$ et $p_0 = 1520$ torrs, en fonction de la puissance émise par le laser, avec deux focalisations différentes. Le laser irradie le jet à $x_1 = 2,5 x/D$, par la transition P18.

Nous découvrons par cette figure l'importance d'une bonne focalisation, qui permet d'atteindre une atténuation considérable de l'intensité du jet par des puissances relativement faibles. La fig. A.10 montre le comportement logarithmique de I^*/I_0 en $f(P)$. Geraedts (2) a établi un modèle simple qui décrit bien le comportement logarithmique. de l'atténuation de clusters en fonction de P, lors d'une irradiation de la zone moléculaire, comportement que nous avons retrouvé pour de nombreux clusters.

Dans le cas ci-dessus, bien que le comportement $I^*/I_0 = k \cdot \log P$ soit retrouvé, l'atténuation est provoquée par des effets dynamiques de collisions inélastiques, bien plus difficile à traiter que la simple probabilité de photodissociation d'un cluster hors de la zone de collision.

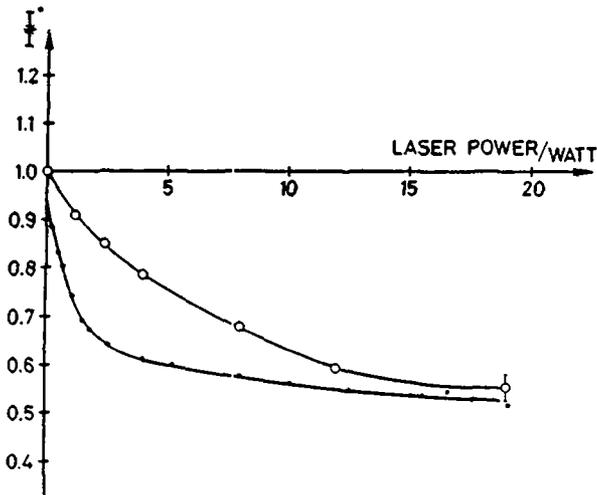


Figure A.9. dépendance de I^*/I_0 dans un jet de SF_6 pur irradié en zone de

nucléation. (○) lentille de $f = 30$ cm, (●) lentille de $f = 20$ cm.

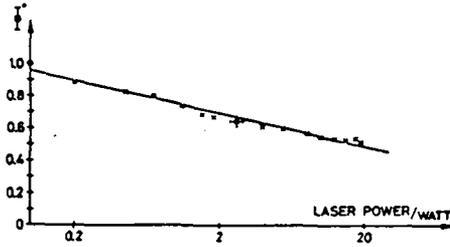


Figure A.10. Comportement $I^*/I_0 = k \log P$, cas de la lentille $f = 20$ cm.

A.6. Le profil énergétique du laser.

Nous avons mesuré le profil de distribution énergétique du rayon au point focal par deux méthodes,

1) par la fusion d'un bloc de Plexiglas posé au point focal, le laser émettant une radiation pulsée pour éviter une surfusion locale. Une lentille de $f=20$ cm perce un trou d'un diamètre de 0,3 à 0,4 mm de diamètre, une lentille de $f=30$ cm perce un trou aux contours nettement moins précis, d'un diamètre approximatif de 0,6 à 0,7 mm.

2) En ouvrant au point focal une fente d'épaisseur variable, l, figure A.11, et en mesurant la puissance qui traverse. Nous notons que le rapport P/P_{\max} ne tend pas vers zéro à fente très mince. Ceci est provoqué par la diffraction du rayon sur les bords de la fente, à ouverture étroite. La courbe "traitillée" est le résultat d'un calcul exprimant la fraction de puissance traversant la fente, variablement ouverte, pour un profil énergétique Gaussien, d'une largeur à mi-hauteur de 0,35 mm. On constate qu'une lentille de $f = 20$ cm permet à plus de 70% de l'énergie lumineuse de traverser une fente de l'ordre de 0,4 mm. Cette lentille apporte une densité de puissance de l'ordre de 300 W/mm^2 , alors que la lentille de $f = 30$ cm atteint environ 100 W/mm^2 . Le profil du rayon est très voisin de la gaussienne que l'on peut attendre d'un mode de cavité TEM_{00} .

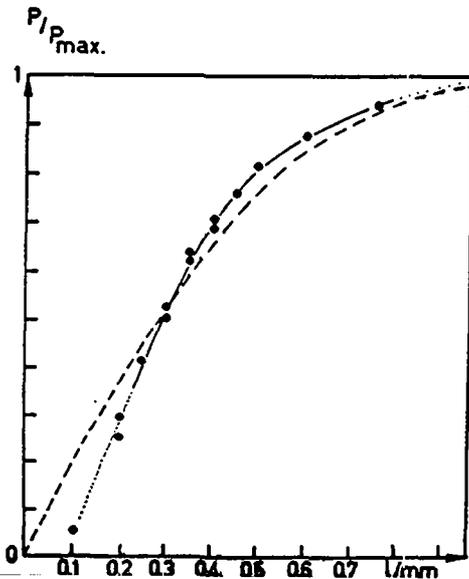


Figure A.11. Mesure du profil énergétique du laser. (---) rapport calculé de P/P_{\max} d'un profil gaussien de 0,35 mm de LMH, traversant une fente d'ouverture "l", variable. (●●) Courbe mesurée des mêmes paramètres.

A.7 Extension de la zone de collision en fonction de p_0 dans un jet de SF_6 pur.

Cette mesure relate l'évolution du point où le laser à une action maximale sur l'atténuation du jet, lors d'une irradiation de la zone collisionnelle. $T_0 = -50^{\circ}C$, SF_6 pur, le laser irradie avec $P = 25$ W sur la transition P16.

Sous très faible pression, le meilleur endroit apparaît être exactement à la sortie de la buse. Pour $x_1 < 0$ x/D , le laser frappe partiellement la buse, d'où sans doute la partie non linéaire de la courbe. Ensuite, nous assistons à un déplacement de ce point, avec p_0 croissant. La linéarité demeure remarquable. A p_0 élevé, il semble que le point optimal soit situé déjà un peu en aval de la buse et non plus juste à la sortie.

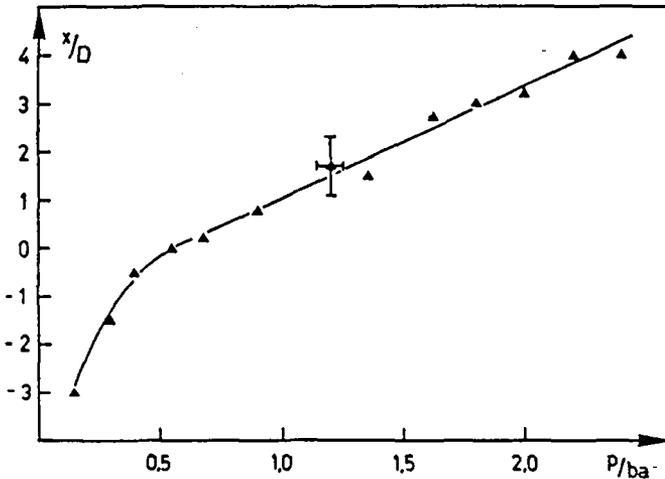


Figure A.12. Extension de la zone de collision en fonction de p_0 ,

montré par la position de laser à effet de dispersion du jet maximum. Jet de SF_6 pur à $T_0 = -50^{\circ}C$. Transition P16,

A.8. Croissance de clusters et délimitation de la région de collision et de nucléation.

Rappelons que la croissance des amas est gouvernée par le mécanisme des collisions à trois corps (cf intro). Tant que le temps entre deux collisions est plus court que la durée de vie moyenne du complexe chaud (approximativement la durée d'une rencontre), la nucléation se perpétue, mais cette condition disparaît rapidement lorsque la pression tombe. Le jet pénètre alors dans la région dite transitoire où des collisions parviennent encore à relaxer les molécules sans qu'il y ait nucléation. ($dM/d(x/D) \neq 0$). La fig. A.13 relate l'une des expériences qui mettent en évidence les dimensions respectives des zones de condensation et de collision. Le laser irradie ici un jet $SF_6 : Ar$ au rapport 0,25: 99,75 à diverses distances de la buse.

Le laser induit indirectement une surrelaxation de l'Ar en augmentant le régime collisionnel en phase sursaturée, ce qui cause une importante augmentation de la nucléation.

En irradiant à proximité de la buse, les ions Ar_2^+ et Ar_3^+ subissent un important accroissement de leur intensité. A partir de $6-8 x/D$ l'évolution est bloquée, ici le laser photodissocie une quantité invariable de clusters mixtes $(SF_6)_m Ar_n$ responsables du rapport $I^*/I_0 = 0,83$ pour Ar_3^+ et $I^*/I_0 = 0,93$ pour Ar_2^+ , à partir d'environ $8 x/D$. Ces deux cas montrent que la nucléation est bloquée depuis cette distance de la buse, nous avons quitté la zone de nucléation.

Le laser augmente également le signal Ar^+ , cette augmentation apparemment curieuse de la densité de monomère détecté provient d'une accélération locale de l'Ar, induit indirectement par le laser et confirme les mêmes effets déterminés lors de mesures de distribution des temps de vol (cf chap 4). Contrairement aux ions issus de clusters, l'intensité de l' Ar^+ décroît lentement de $I^*/I_0 = 1,1$ à $0 x/D$ à $I^*/I_0 = 0,95$ à $40 x/D$.

Le comportement ne devrait pas être lié à une photodissociation puisqu'il n'apparaît pas sur les ions clusters, Ar_3^+ et Ar_2^+ , il ne peut être provoqué que par une interaction collisionnelle entre atomes et molécules excités.

Cette figure démontre l'extension de la zone collisionnelle jusqu'à plusieurs dizaines d'unités réduites de la buse. Elle confirme des mesures effectuées en cours de chapitre. Elle cautionne bien les expressions bien connues d'Anderson et Fenn (chap. 2) qui délimitent la fin du régime collisionnel à de telles distances.

La fig A.14. présente une dernière évidence du phénomène paradoxal de refroidissement de l'Ar par une irradiation. En activant les collisions Ar-Ar, par relaxation de SF₆ excité, nous favorisons les rencontres Ar-Ar, ceci se traduit concrètement par l'augmentation de ions de clusters d'Ar, p.ex. Ar₄⁺, qui voit son abondance multipliée par près de trois. Mais parallèlement, un cluster contenant du SF₆, (SF₅Ar⁺) a une intensité divisée par 2, à cause de l'excitation vibrationnelle qu'il transporte. Les conditions sont T₀ = -53°C, p₀ = 1200 torrs, dans un mélange de 0,5% de SF₆ dilué dans de l'Ar. SF₆ est irradié par la transition P 18, délivrant 25 W à x₁ = 0x/D.

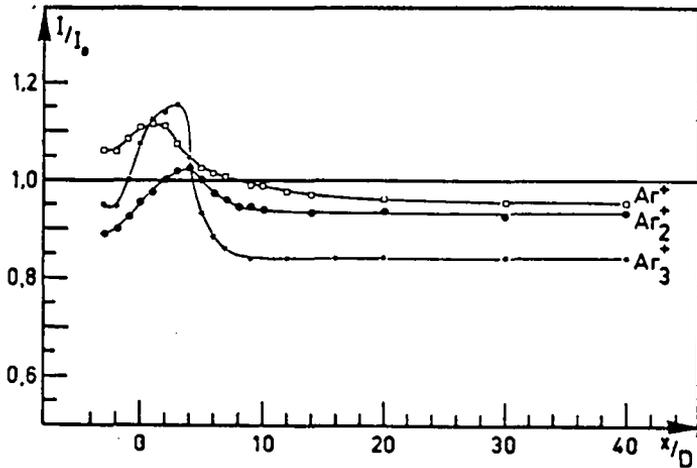


Figure A.13. Effets du laser sur l'Ar du jet, dans un jet de SF₆ : Ar / 0,25:99,75; irradié par la transition P18, de P = 25 W, à des distances variables de la buse. Mise en évidence de plusieurs effets à travers l'action du laser sur les ions Ar⁺, Ar₂⁺, Ar₃⁺.

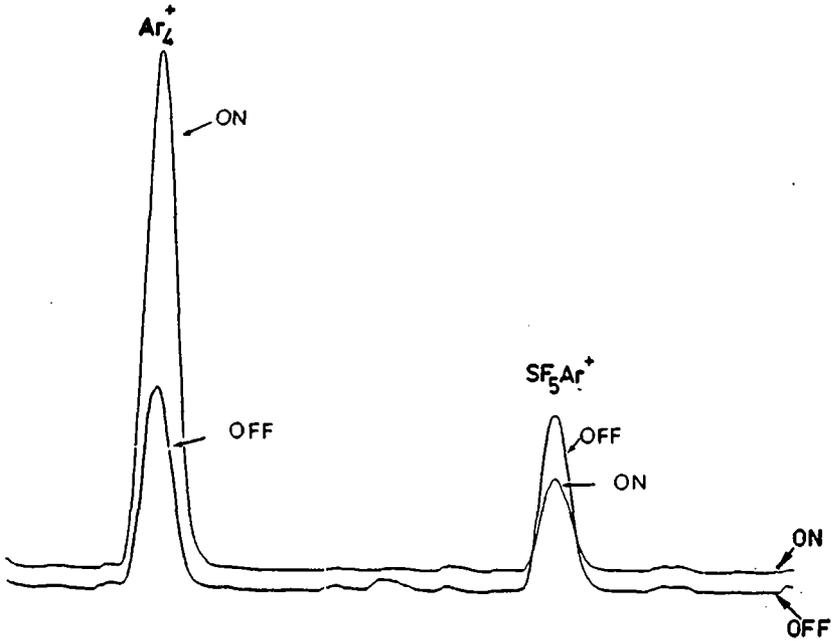


Figure A.14. Augmentation de l'intensité du ion cluster Ar_4^+ , accompagnant une décroissance du ion SF_5Ar^+ , dans des conditions semblables à celles de la fig A.13, pour une irradiation très optimisée de la région de nucléation

Appendice A.9

Effet de T_0 sur la nucléation et les spectres IR

La fig. A 15 représente des spectres IR par prédissociation vibrationnelle obtenus dans le même mélange à des températures génératrices comprises entre ($+7^{\circ}\text{C} < T_0 < +98^{\circ}\text{C}$). Le mélange contient SF_6 : Ar / 1 : 99, à $p_0 = 1300$ torrs, $x_1 = 40$ x/D, $P = 25$ W. Nous analysons le ions SF_5^+ .

Ce spectre à une forme intermédiaire à ceux des fig, 5.7 et 5.8, obtenus à des concentrations plus basses et plus élevées de SF_6 dans l'Ar.

Son analyse est instructive. Elle montre que l'allure générale des spectres ne se modifie guère pour ($+7^{\circ}\text{C} < T_0 < +98^{\circ}\text{C}$) donc que la distribution de taille demeure très constante. L'amplitude (l'abondance des clusters) varie beaucoup plus. Ce mélange donne lieu à un spectre montrant déjà la présence de quelques polymères ($I(P\ 32) > I(P\ 10)$). En augmentant T_0 , la présence de polymères (SF_6)_n $n > 2$ semble baisser, car la branche P 32 décroît relativement à l'importance de la branche P10. Malgré ces petits effets, le comportement cautionne l'affirmation du § 5.3.5 selon laquelle, nous pouvons comparer l'allure générale de spectres, même si les températures génératrices sont très différentes.

Remarque : 1) l'ordonnée de cette figure n'est pas constante, l'échelle se resserre un peu pour T_0 élevé.

2) à $T_0 = 98^{\circ}\text{C}$ l'abondance de clusters est ici faible alors qu'elle est beaucoup plus forte à la fig. 5.7. C, ceci provient de la différence de p_0 utilisé.

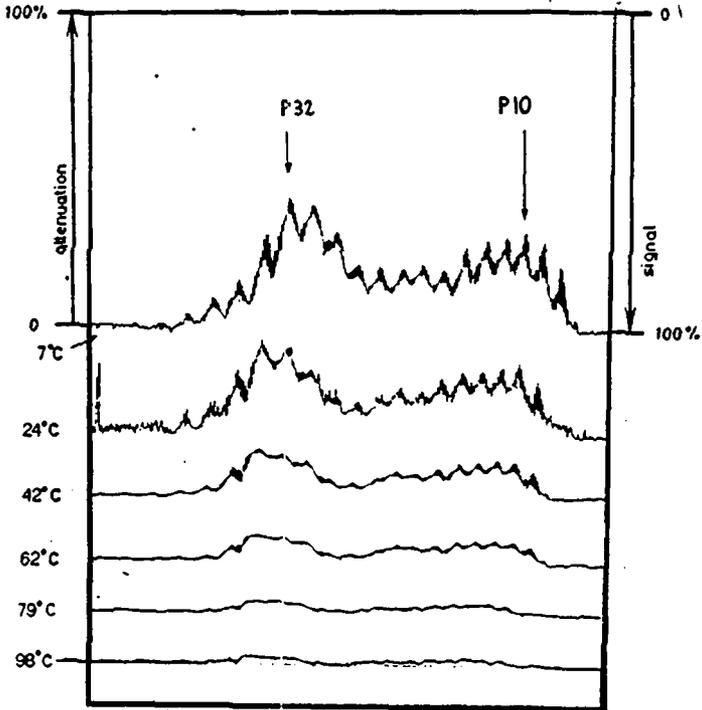


Figure A.15. Spectres de prédissociation vibrationnelle de clusters, vus à la masse SF_5^+ , en fonction de T_0 . L'ordonnée est la même pour les 6 spectres. Mélange $SF_6:Ar/1:99$, $p_0 = 1300$ torrs, $x_1 = 40$ x/D, $P = 25$ W. Les transitions sont repérées, les spectres sont reproduits tels qu'ils sont obtenus sur le traceur.

Bibliographie Appendice :

1. F. Brunner, T.P. Cotter, K.L. Compa, D. Proch. J.Chem.Phys. 67, 1547, 1977.
2. J. Geraedts, S. Stolte, J. Reuss. Z.Phys.A. 304, 167.

Chronologie du travail.

- 15 octobre 1979 : Début du travail à l' ICP
mesures d'effet cage, lors de la photodissociation de I_2
dans des gaz, ayant abouti à 2 publications (2,3 p. 278)
- janvier 1981 : Début de la collaboration avec l'IPE, travail avec R.
Rechsteiner sur l'interaction jet de SF_6 pur-laser
(spectrométrie de masse à secteur magnétique).
- juin 1982 : Déménagement à Ecublens, reconstruction du spectro-
mètre de masse.
- janvier 1982 : Collaboration avec P.Mélinon. Construction du
nouveau générateur de jet, mesures de distribution
de temps de vol en attendant de disposer de l'appar-
eillage définitif.
- été 1982 : Mise en route du nouveau générateur de jet, mise
en place du détecteur quadrupolaire; premières
mesures isotopiques sans succès; mesures
spectroscopiques.
- début hiver
- 1982-1983 : Arrivée de J.M.Philippo, départ de P.Mélinon.
Mesures de séparations isotopiques après avoir
placé un écorceur de 1mm de diamètre.
- été 1983 : Fin du travail de recherche; interprétation géné-
rale des résultats et rédaction du présent manuscrit.

Publications.

1. A.A.Pinkerton, A.E.Storey et J.M.Zellweger. Dithiophosphinate Complexes of the actinides. Part.1. J. Chem. Soc. Dalt. Trans 1981,1475
2. J.M.Zellweger et H. van den Bergh. The photolytic cage effect of iodine in gases. J. Chem. Phys. 72, 5405, 1980
3. J.C.Dutoit, J.M.Zellweger et H. van den Bergh. The photolytic cage effect of iodine in gases and liquids. J. Chem. Phys. 78, 4, 1983, 1825
4. R.Rechsteiner, R.Monot, L.Wöste, H. van den Bergh et J.M.Zellweger HPA 54, 282, 1981
5. G.Delacrétaz et al : Laser Probing of cluster formation and dissociation in molecular beams. Proc. on 14th RGD. Novosibirsk URSS 1982
6. P.Mélinon, R.Monot et J.M.Zellweger et H. van den Bergh. Infrared action on the spatial, velocity and cluster size distribution in an SF₆ free jet. Chem. Phys. 84, 3, 1984, 345
7. J.M.Zellweger, J.M.Philippos, P.Mélinon, R.Monot et H. van den Bergh. "Infrared, vibrational predissociation spectroscopy of van der Waals clusters"
Laser Spectroscopy VI. Ed. H.P.Weber et W.Lüthy;
Springer Verlag, p.271 (1983)
8. J.M.Zellweger, P.Mélinon. R.Monot et H. van den Bergh
Infrared Laser isotope separation in a van der Waals cluster beam
4th. int. symp. on atomic and surface physics, Hintermoos, Autriche 1984.
9. J.M.Zellweger, J.M.Philippos, P.Mélinon et H. van den Bergh.
Isotopically selective Condensation and Infrared-Laser
Assisted Gas-Dynamic Isotope separation
Phys. rev. letters, 52, 7, 1984, 522
10. Les mêmes :
Séparation isotopique par prédissociation vibrationnelle sélective de clusters, à paraître.

Remerciements.

Par ordre alphabétique, je voudrais exprimer ma reconnaissance aux personnes suivantes :

A M. le Dr. H. van den Bergh, l'instigateur et le guide de ce projet. Je le remercie pour son aide permanente, pour l'enthousiasme qu'il m'a communiqué et sa disponibilité, ainsi que pour sa compétence. Je le remercie encore pour la clairvoyance de ses conseils.

Je remercie également M. C.Blanc, mécanicien émérite et dévoué, à qui nous devons la réalisation et l'amélioration constante de notre installation.

A. M. le Prof. J.P.Borel, ancien directeur de l'IPE va toute ma reconnaissance, pour m'avoir intégré durant 6 mois à son institut, pour avoir mis à ma disposition le plus beau local, l'équipement et le personnel du laboratoire.

Je remercie Mme Chevalier, qui de ses dix doigts et beaucoup de perspicacité a transformé des hiéroglyphes en un ouvrage dactylographié.

Je remercie M. le Prof. T.Gäumann, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie tout particulièrement M. le Dr. P.Mélinon, de l'Université de Lyon. Compagnon de route, de fortunes et d'infortunes et de quelques week-end en mer. Son savoir encyclopédique des jets est pour une part importante à l'origine de la réussite de ce projet.

Ma reconnaissance va encore au Dr. R.Monot. Son enthousiasme et son aide permanente, sa patience et ses conseils, son soutien moral dans quelques moments difficiles ont été très profitables à l'élaboration de ce travail.

Je remercie M. J.M.Philippo, mon homonyme successeur. Je lui exprime ma gratitude pour son assistance très "professionnelle" et lui souhaite un plein succès dans la poursuite de ses travaux.

Je ne voudrais pas terminer sans mentionner les rôles importants de Ms. R.Rechsteiner et L.Wöste. Au premier je lui dois de m'être familiarisé avec les jets moléculaire et les techniques de détection par MS; au deuxième je salue son enthousiasme communicatif et sa contribution lors de la gestation du projet.

Finalement je voudrais remercier le personnel de l'IPE, en particulier, les 2 électroniciens Ms. Vonnez et Doy pour leur disponibilité sans limite, ainsi que le personnel du laboratoire et ses assistants, avec qui j'ai pu entretenir des contacts très fructueux et amicaux.

Je remercie encore le FNSRS pour sa participation financière au projet.

Je remercie également mes deux frères Alain et Claude, ainsi que leur femmes pour la correction de ce travail et pour quelques dessins.

De même j'exprime toute ma gratitude à Marie-Délice pour s'être dévouée sans compter.

Je remercie encore le Pr. G.D. Stein, spécialiste es-SF₆, pour les discussions passionnantes que nous avons eues lors de sa visite.

CURRICULUM VITAE

=====

- ZELLWEGER Jean-Michel : Né le 1^{er} avril 1955 à Yverdon,
fils de Harold-Réginald et
Mariangela née Bozzetto.
Originaire de Thal (SG) et
Grandson (VD).
Célibataire.
- 1962 - 1965 Ecole primaire à Grandson
- 1965 - 1971 Collège secondaire d'Yverdon,
section math-sciences.
- 1971 - 1973 Gymnase scientifique de la Cité,
Lausanne. Baccalauréat et
maturité scientifiques.
- 1973 - 1978 Ecole polytechnique fédérale de
Lausanne. Diplôme d'ingénieur-
chimiste.
- 1978 - 1979 Assistant du Prof. Brunisholz à
l'UNIL. (travail sur des complexes
dithiophosphinates de lanthanides).
- 1979 - 1984 Assistant - Doctorant du Prof.
T.Gäumann. Travail de Thèse en
collaboration avec le Dr. Van den Bergh.
et collaboration avec le laboratoire
de physique expérimentale du
Prof. Borel.

