



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **23 juillet 2021**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur CHEMIN Arsène**

Titre de la thèse : *Clusters et molécules dans les plasmas générés par laser : cinétique et thermodynamique*

Résumé



Les plasmas générés par laser sont des systèmes complexes. L'énergie du pulse laser conduit à une transition de phase brutale. Le plasma formé est composé de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons qui réagissent entre eux et avec l'environnement. De tels plasmas sont utilisés pour mesurer la composition d'une cible (LIBS), pour produire des clusters et des nanoparticules, pour déposer des matériaux, etc. La compréhension de la cinétique et de la thermodynamique du plasma est essentielle afin de mieux comprendre la composition du plasma, sa température et le processus de nucléation des clusters et des nanoparticules. Ce travail étudie plusieurs aspects de cette question, depuis un modèle général de nucléation capable de décrire la croissance des particules dans le plasma, jusqu'à la détermination de quantités thermodynamiques telles que la pression et la température.

Un modèle de type *complexe activé* est développé afin de décrire la nucléation des clusters. Il utilise l'approche micro-canonique de Weisskopf pour traiter la cinétique de la croissance lorsque la nature transitoire des processus met en défaut l'ensemble canonique. Ce modèle reproduit efficacement les distributions expérimentales de taille de clusters d'oxyde d'aluminium. L'énergie d'activation des réactions est abordée à l'aide de calculs DFT et de mesures expérimentales. Ces résultats, comparés au modèle, montrent que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint pendant la croissance et qu'il n'y a pas d'équipartition de l'énergie dans les clusters. L'énergie de liaison mesurée est dix fois plus faible que l'énergie donnée par les calculs DFT et que l'énergie de cohésion du cristal.

L'un des paramètres clés dans la description des plasmas générés par laser est la pression. Elle est mesurée à partir de la dynamique de l'onde de choc générée en fonction de l'énergie de l'impulsion et peut atteindre quelques dizaines de MPa. Le modèle de Taylor décrit l'évolution de la pression à partir de 20~ns après l'impulsion laser si l'on tient compte de l'anisotropie de l'explosion. La température cinétique moyenne et la composition du plasma sont calculées à partir de cette pression, de la densité électronique et des équations de la LTE. Cette température apparaît plus basse que la température mesurée à partir de l'émission atomique, ce qui pourrait être expliqué par des gradients de température ou une défaillance partielle de la LTE.

La température cinétique dans le plasma est étudiée plus en détail en utilisant des mesures spatio-temporelles de l'émission d'AlO fournissant la température vibrationnelle et rotationnelle de l'état excité des molécules. La température vibrationnelle apparaît beaucoup plus grande que la température rotationnelle, prouvant que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint dans la population excitée qui n'a pas assez de

temps pour être thermalisée. La température rotationnelle des molécules, plus sujette aux collisions, est probablement proche de la température cinétique du gaz et permet de cartographier les gradients de température dans le plasma.

La fluorescence induite par laser (LIF) est utilisée sur les molécules d'AlO afin de mesurer la durée de vie de l'état excité et la température de l'état fondamental. En raison des collisions, la durée de vie de l'état excité est beaucoup plus courte que celle de référence et doit être caractérisée lors de calculs de ratio de densités en LIBS. Les spectres de fluorescence peuvent être décomposés en deux contributions : la fluorescence directe, qui conserve la population initiale de l'état excité, et la fluorescence induite par collision, qui peuple de nombreux autres niveaux quantiques. En ajustant les spectres de fluorescence, on peut mesurer la température de rotation des molécules dans l'état fondamental. Cette température est bien estimée par celle de l'état excité à temps long mais légèrement surestimée à temps court quand la thermalisation des états rotationnels n'est pas complète.