

## Évolution temporelle des agrégats créés par impulsions laser courtes : évaporation et condensation

K. Gouriet<sup>1</sup>, T.E. Itina<sup>1</sup>, L.V. Zhigilei<sup>2</sup> et M. Sentis<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LP3 – UMR 6182 CNRS, Université de la Méditerranée, Case 917,  
13288 Marseille Cedex 9, France  
<http://www.lp3.univ-mrs.fr>

<sup>2</sup> Department of Material Science and Engineering, 116 Engineer's Way,  
University of Virginia, Charlottesville, Virginia 22904, USA  
<http://www.faculty.virginia.edu/CompMat>

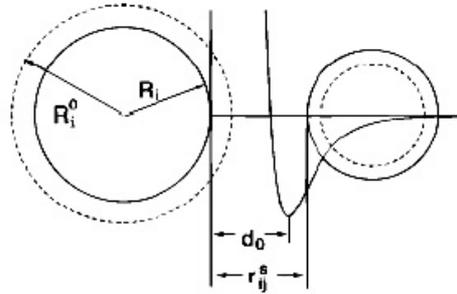
**Résumé.** L'étude numérique du comportement d'un panache gazeux et d'un nano-agrégat créés lors l'ablation laser par impulsions courtes est étudiée par la méthode de dynamique moléculaire. Lors de l'évolution d'une nanoparticule, deux phénomènes coexistent : l'agglomération (ou agrégation) et l'évaporation. La température seuil de la nanoparticule à partir de laquelle l'évaporation prédomine est ainsi déterminée. La présence du panache gazeux modifie ce comportement. D'autre part la condensation de ce gaz est un paramètre non négligeable dans la poursuite de cette étude.

### 1. INTRODUCTION

L'ablation laser en régime impulsif (ns-fs) est une des techniques de fabrication de nano-agrégats. La maîtrise des propriétés de ces agrégats, telles que la distribution en taille est importante pour le développement des applications dans la chimie, la biologie, la physique (capteurs de gaz, ...) et la médecine. L'étude des processus physico-chimiques mis en jeu lors de la synthèse des nanoparticules est nécessaire pour une meilleure compréhension des mécanismes intervenant dans le processus de fabrication. Un modèle du phénomène d'ablation a été développé en ce sens, ce modèle combine une méthode déterministe telle que la dynamique moléculaire – DM [1] avec une méthode probabiliste [2] (Direct Simulation Monte Carlo – DSMC). Le couplage des deux méthodes est obtenu à travers les conditions initiales et les taux de réactions [3, 4]. Afin d'obtenir ces taux de réactions, nous avons réalisé une série de simulations DM, et ainsi calculé le taux d'évaporation d'un nano-agrégat dans le gaz du panache plasma. Dans cette étude, l'influence de la température du panache gazeux, de la température interne et de la taille du nano-agrégat sont étudiés. La comparaison avec le modèle théorique de O. K. Rice, H. C. Ramsperger et L. S. Kassel (RRK) [5] élaboré en 1928 sur les taux de dissociations unimoléculaires nous permet de confirmer nos hypothèses sur le mécanisme d'évaporation des nanoparticules.

### 2. MODÈLE DES SPHÈRES « RESPIRANTES »

Le modèle « breathing spheres » ou sphères « respirantes » a été développé pour des matériaux moléculaires (tels que les matrices utilisées lors des expériences MALDI [5-10]). Nous utilisons ce modèle pour étudier la relaxation de la plume après ablation du matériau. Le modèle suppose que chaque molécule (ou groupe d'atomes) peut-être représentée par une seule particule qui possède un degré de liberté de translation réel et un degré de liberté interne approché. Ce mode interne (respirant) nous permet de reproduire un taux réaliste de la conversion de l'énergie interne des molécules excitées par le laser en mouvement de translation des autres molécules. Parce que les particules qui nous intéressent sont des molécules et non des atomes, la taille du système peut-être significativement



**Figure 1.** Potentiel d'interaction intermoléculaire.  $R_i^0$  et  $R_i$  sont les rayons à l'équilibre et instantané de la particule  $i$ ,  $d_0$  et  $r_{ij}^s$  sont les distances à l'équilibre et instantanée entre les bords des particules sphériques.

plus grande. Cependant, à cause des vibrations atomiques explicitées, nous ne pouvons pas prendre des pas d'intégration numérique trop long. Ci-dessous, nous décrivons les caractéristiques essentielles du modèle.

## 2.1 Interactions intermoléculaires

L'interaction entre les molécules organiques est définie comme un *potentiel de Morse* [8, 9] :

$$U_r = \varepsilon_n \left[ \exp \left\{ -2\alpha(r_{ij}^s - d_0) \right\} - 2 \exp \left\{ -\alpha(r_{ij}^s - d_0) \right\} \right] \quad (1)$$

où  $r_{ij}^s = |r_j - r_i| - R_i - R_j$ ,  $d_0$  est la distance d'équilibre entre les particules. Les deux autres paramètres sont obtenus à partir de l'énergie de cohésion, des propriétés d'élasticité ou de vibration et de la taille des molécules.

Les propriétés microscopiques déterminent également les quantités macroscopiques telles que la vitesse du son, la conduction thermique, la force et la plasticité du matériau.

## 2.2 Système

Dans ce papier, nous présenterons les résultats de simulations 3D d'une taille de  $100 \times 100 \times 100$  nm. Les conditions aux limites périodiques sont imposées dans la direction parallèle à la direction  $z$ . Dans ces conditions, le rayon du faisceau laser est plus grand que la profondeur de pénétration, telle que les effets de bord du spot laser sont négligeables. En d'autres termes, nous nous intéressons aux processus qui se déroulent au centre du faisceau. Le tableau 1 rassemble les différents paramètres utilisés pour le modèle.

**Tableau 1.** Paramètres du modèle des sphères "respirantes".

$m_i$	$R_i$	$E_{\text{sub}}$	Densité
100 Daltons	1.4 Å	0.63 eV	1.2 g/cm <sup>3</sup>

## 3. SIMULATIONS

Dans cette étude, nous avons choisi de simuler le cas simple d'une nanoparticule ou cluster de 100 et de 1 000 molécules dans le gaz du panache d'ablation de densité  $2.10^{19}$  molécules/cm<sup>3</sup>, correspondant à 20 000 particules de gaz.

### 3.1 Taux d'évaporation d'une nanoparticule dans le panache d'ablation

Bien que le phénomène de collisions prédomine, nous nous intéresserons à deux types de réactions :

- (i) L'évaporation ou décomposition thermique :  

$$A_i \rightarrow A_{i-j} + A_j$$
- (ii) L'agglomération ( $j = 1$ ) ou agrégation ( $j > 1$ ) :  

$$A_i + A_j \rightarrow A_{i+j}$$

Le taux d'évaporation de particules à partir d'une nanoparticule de taille  $N$  et d'énergie interne  $E_N$  calculé avec DM est comparé avec la théorie classique RRK [5, 11, 12] :

$$\tau_N = \nu_0 g_N \left[ \frac{E_N - D(N)}{E_N} \right]^{s_N - 1} \quad (2)$$

Avec  $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  est la fréquence typique de vibration [5],  $s_N$  est le nombre de degrés de liberté vibrationnel,  $s_N = 3N - 6$ ,  $g_N$  est le nombre de molécules à la surface du cluster et  $D(N)$  l'énergie d'évaporation. Pour des clusters de taille supérieure à 50 particules, nous définissons le nombre de molécules à la surface du cluster [5, 13] :

$$g_N = (36\pi)^{1/3} (N^{1/3} - 1)^2 \quad (3)$$

Enfin, l'énergie d'évaporation unimoléculaire est donnée par :

$$D(N) = 0.6 - 0.73 [N^{2/3} - (N - 1)^{2/3}], \text{ en eV.} \quad (4)$$

### 3.2 Condensation du gaz du panache de la plume

Nous avons traduit la condensation par le critère de Stillinger [14] :  $r_{ij}^s < a(R_i + R_j)$ . Comme chaque particule représente une molécule ou un groupe d'atomes, nous prenons  $a = 2$ . Un dimère, trimère ... se forme lorsque avant et après 10 ps le critère de Stillinger est satisfait.

## 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

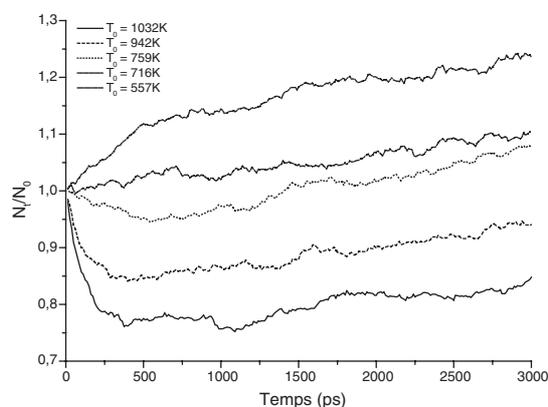
Dans cette section, nous allons présenter les résultats des simulations de dynamique moléculaire de l'évolution temporelle d'une nanoparticule dans le panache d'ablation laser d'une part, et de la condensation du gaz dans le panache d'ablation d'autre part. Dans un premier temps, nous avons calculé le taux d'évaporation d'une nanoparticule contenant initialement  $N_0$  particules, ayant une température interne initiale  $T_0$  différente, pour une durée de 3ns. Pour ces simulations, la température initiale du gaz est  $T_G = 542 \text{ K}$ . Les résultats de ce premier travail sont présentés dans la section 4.1. Nous avons ensuite regardé la condensation du gaz du panache d'ablation initialement sans présence d'agrégats, pour différentes températures du gaz et pendant une durée de 15 ns. Les résultats de ces simulations sont présentés dans la section 4.2.

### 4.1 Évolution temporelle d'un nano-agrégat dans un milieu gazeux

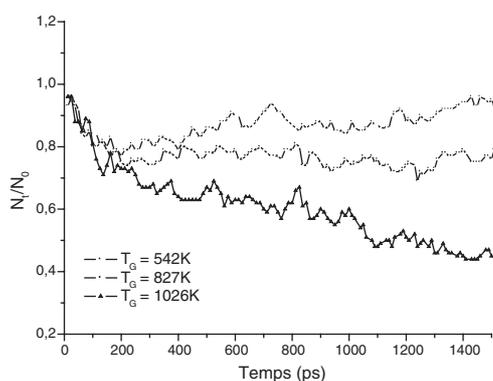
La figure 2 décrit le changement de la taille du cluster, calculé en fonction du temps et pour différentes températures internes  $T_0$ . La taille finale  $N_t$  à l'instant  $t$  du cluster dépend du nombre de particules éjectées  $N_{ejc}(t)$  et du nombre de particules injectées  $N_{inj}(t)$  dans le cluster.

$$N_t = N_0 - N_{ejc}(t) + N_{inj}(t) \quad (5)$$

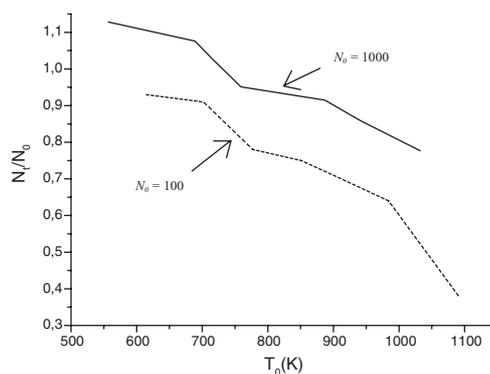
La relative décroissance de la taille du cluster en fonction du temps dépend fortement de sa température interne initiale. Plus celle-ci est grande, plus le cluster a tendance à s'évaporer. Nous trouvons ainsi la



**Figure 2.** Changement relatif de la taille  $N_t$  d'un nano-agrégat ( $N_0 = 1000$ ) en fonction du temps et de sa température interne initiale  $T_0$ .



**Figure 3.** Changement relatif de la taille finale  $N_t$  d'un nano-agrégat ( $N_0 = 100$ ,  $T_0 = 702$  K) en fonction du temps et de la température  $T_G$  du gaz du panache plasma.

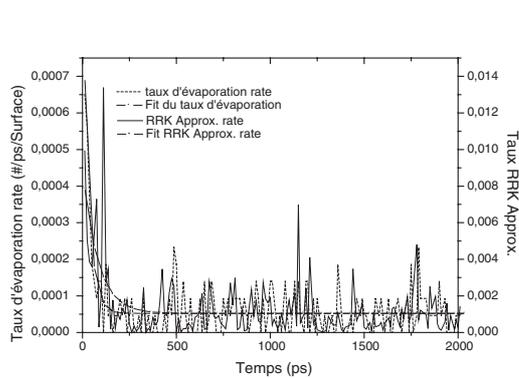


**Figure 4.** Changement relatif de la taille finale  $N_t$  d'un nano-agrégat en fonction de sa température interne initiale  $T_0$  et de sa taille initiale, à  $t = 750$  ps.

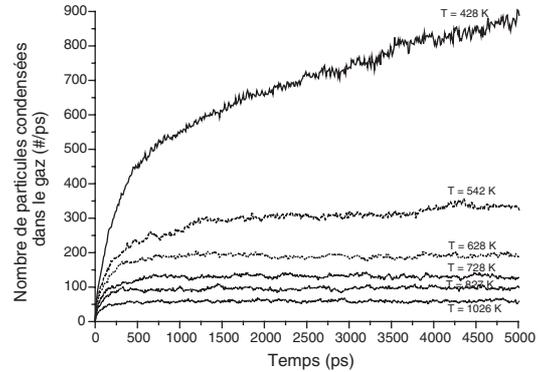
température interne à laquelle le phénomène d'évaporation est prédominant par rapport à la réaction d'agrégation.

Dans le cas d'un agrégat de 1000 particules, si  $T_0$  est inférieure à 760 K, sa taille augmentera et inversement. L'influence de la température  $T_G$  du gaz ambiant sur l'évaporation d'un nano-agrégat de 100 molécules ( $T_0 = 702$  K) en fonction du temps est montrée sur la figure 3. Plus le gaz est chaud, plus l'évaporation domine le phénomène d'agrégation. D'autre part, l'évaporation du cluster dépend non seulement de sa température interne initiale  $T_0$ , mais aussi de sa taille initiale, comme nous pouvons le voir sur la figure 4. L'agrégat s'évapore rapidement jusqu'à environ 500 ps (figure 5), l'évaporation ralentit ensuite.

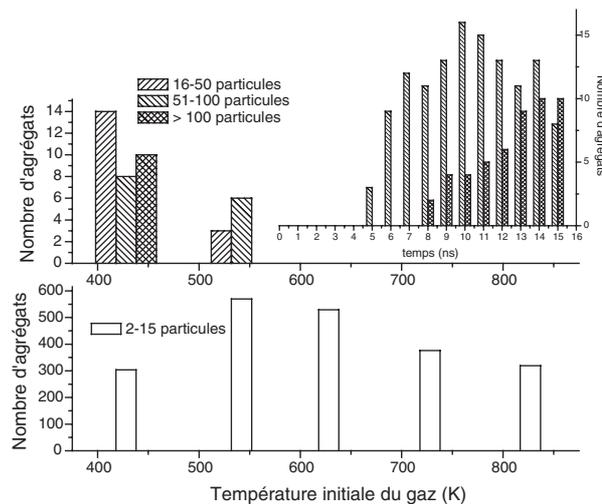
Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus pour l'évaporation du cluster calculée au cours de nos simulations avec les résultats obtenus par la théorie RRK. Lorsque le phénomène d'évaporation est prédominant, le cluster s'évapore suivant une loi exponentielle décroissante en accord avec la théorie RRK (figure 5) pour les nanoparticules d'une taille supérieure à 50 molécules.



**Figure 5.** Comparaison des taux d'évaporation simulé (pointillé) et théorique (continu) d'un agrégat ( $N_0 = 100$ ,  $T_0 = 984$  K) en fonction du temps.



**Figure 6.** Condensation relative du panache gazeux initialement sans présence de nanoparticules, en fonction du temps et de la température initiale du gaz.



**Figure 7.** Distribution en taille des nanoparticules (2-15, 16-50, 51-100 et > 100) formées après 15 ns lors de la condensation du gaz en fonction de la température initiale du gaz et (en haut à droite) pour  $T_G = 428$  K en fonction du temps.

## 4.2 Condensation du panache gazeux

Pour mieux comprendre le processus d'agrégation du cluster, nous avons effectué des calculs pour le panache gazeux initialement sans présence d'agrégats (100% de monomères). Nous avons ainsi calculé la condensation du gaz du panache plasma, pour différentes températures  $T_G$  initiales. Plus la température initiale du gaz est faible, plus le gaz se condense (figure 6). Le gaz se condense rapidement jusqu'à 0.5 ns, puis sature. Pour des températures initiales inférieures à 500 K, nous pouvons remarquer que ce phénomène est très important. En effet, après un délai de 15 ns et pour un gaz initialement à  $T_G = 542$  K, il se forme des agrégats de taille supérieure à 50 particules (figure 7). D'autre part, la taille des nanoparticules augmente lorsque la température initiale du gaz diminue. Ainsi lorsque la température du gaz est inférieure à 500 K, la formation de particules de taille supérieure à 100 molécules

est observée. La figure 7 montre en fonction du temps la distribution en taille des nanoparticules formées lors de la condensation du gaz à  $T_G = 428$  K.

## 5. CONCLUSIONS

L'évolution temporelle d'un nano-agrégat dans un milieu gazeux dépend principalement des caractéristiques de l'agrégat (température interne, taille) mais la température du gaz ambiant est également un paramètre non négligeable dans cette étude. Ainsi de bonnes conditions initiales (températures du gaz, de l'agrégat) et réalistes sont nécessaires pour l'obtention des taux d'évaporation d'une nanoparticule. Cette étude montre que l'évolution temporelle d'un agrégat suit la théorie RRK. D'autre part, la température interne seuil, à laquelle le phénomène d'agrégation est dominé par l'évaporation de l'agrégat, est obtenue en fonction des paramètres de l'agrégat et du gaz.

Dans un second temps, nous avons étudié la condensation du gaz du panache plasma, contenant initialement 100% de monomères, en fonction de sa température initiale. Lorsque le gaz à densité constante se refroidit, il se condense sous forme de nanoparticules dont la taille dépend fortement de la température initiale du gaz. La condensation du gaz s'accroît pour des températures initiales inférieures à 500 K. Cette étude est importante puisqu'elle montre la formation de nanoparticules de taille supérieure à 50 particules.

## Remerciements

Ce travail est soutenu par la région Provence Alpes Côte d'Azur. Ces travaux ont bénéficié d'un soutien financier du CNRS-NSF, au travers de la collaboration France USA. Les auteurs remercient Elodie Leveugle et l'équipe de Leonid Zhigilei (Université de Virginie, USA) pour leur aide sur la méthode de dynamique moléculaire.

## Références

- [1] Frenkel D., Smit B., *Understanding Molecular Simulations: From algorithms to applications*, Academic Press, 1996.
- [2] Bird G. A., *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [3] Itina T. E., Gouriet K., Zhigilei L. V., Noël S., Hermann J., Sentis M., Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short pulse laser ablation, E-MRS proceedings, Applied Surface Science, soumis en 2006.
- [4] Itina T. E., Zhigilei L. V., Generation of nanoparticles by laser ablation: Combined MD-DSMC computational study, *J. Phys.: Conference Series*, (COLA'05 proceedings), à paraître.
- [5] Kassel L. S., *Kinetics of homogeneous Gas Reactions*, Reinhold, New York, N. Y. 1932.
- [6] Zeifman M. I., Garrison B. J., Zhigilei L. V., *J. Appl. Phys.* **92**(4) (2002) 2181-2193.
- [7] Zhigilei L. V., Garrison B. J., *J. Appl. Phys.* **88**(3) (2000) 1281-1298.
- [8] Zhigilei L. V., Kodali P. B. S., Garrison B. J., *J. Phys. Chem.* **B 101** (1997) 2028-2037.
- [9] Zhigilei L. V., Kodali P. B. S., Garrison B. J., *J. Phys. Chem.* **B 102** (1998) 2845-2853.
- [10] Zhigilei L. V., Leveugle E., Garrison B. J., et al, *Chem. Rev.* **103** (2003) 321-347.
- [11] Brady J. W., Doll J. D., *J. Chem. Phys.* **71**(6) (1979) 2467-2472.
- [12] Malakhovskii A. V., Ben-Zion M., *J. Chem. Phys.* **264** (2001) 135-143.
- [13] Lümnen N., Kraska T., *Nanotechnology* **15** (2004) 525-533.
- [14] Zhong J., Zeifman M. I., Levin D. A., *J. Thermophysics and Heat Transfert* **20**(1) (2006) 41-51.