



Comment les propriétés des agrégats dépendant de leur nucléarité créent-elles la sursaturation?

Jacqueline BELLONI et Pascal PERNOT

*Laboratoire de Chimie Physique, UMR CNRS-UPS 8000,
Bât. 349, Université Paris-Sud, 91405 Orsay (France)
jacqueline.belloni@u-psud.fr*

GDR Nucléation, Toulouse, 3-4 nov. 2010



Cristaux de neige



Cristaux de quartz



Verglas



Cristaux géants de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ des grottes de Naica (Mexique)

DIAGRAMME de PHASE

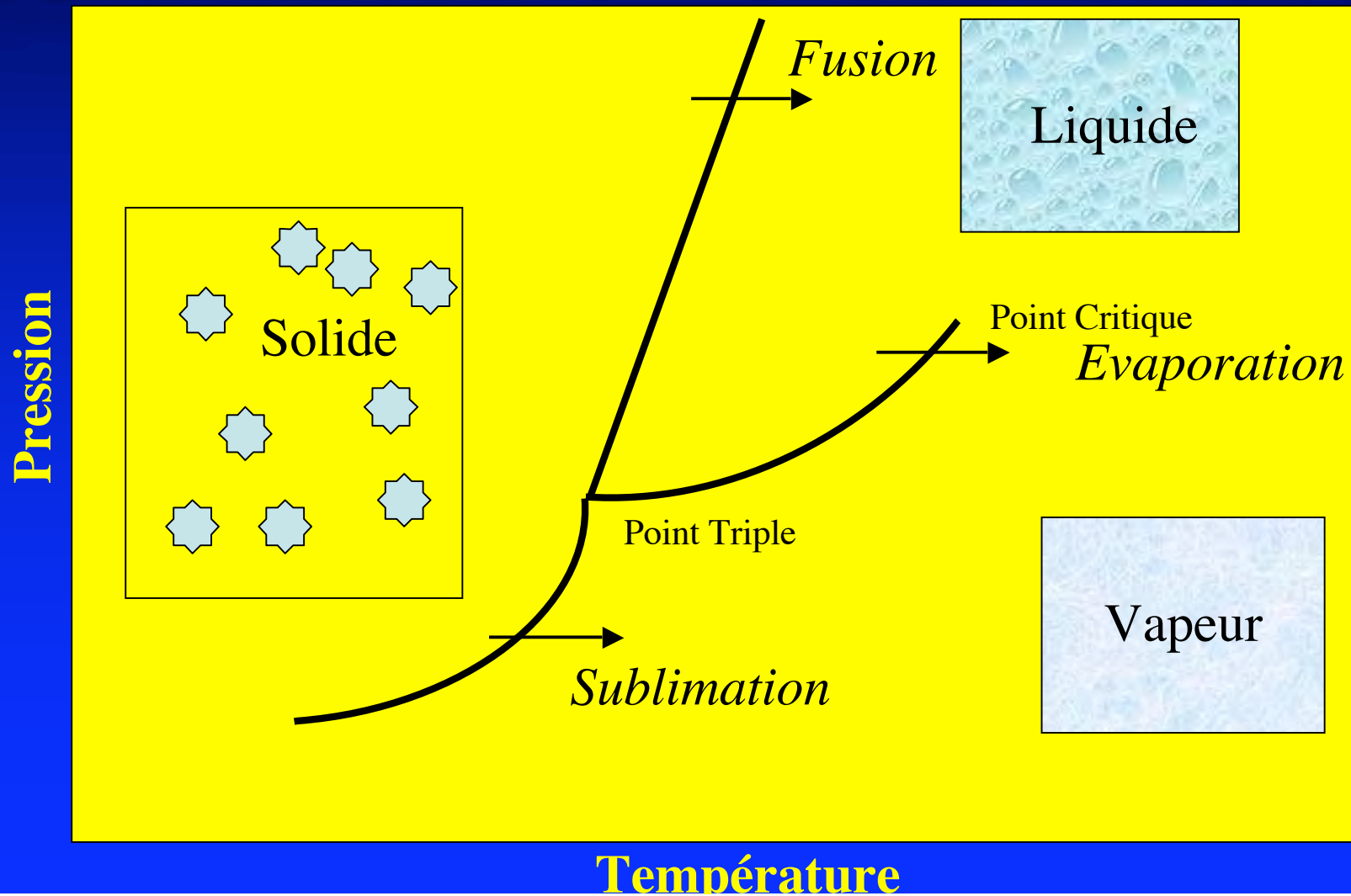
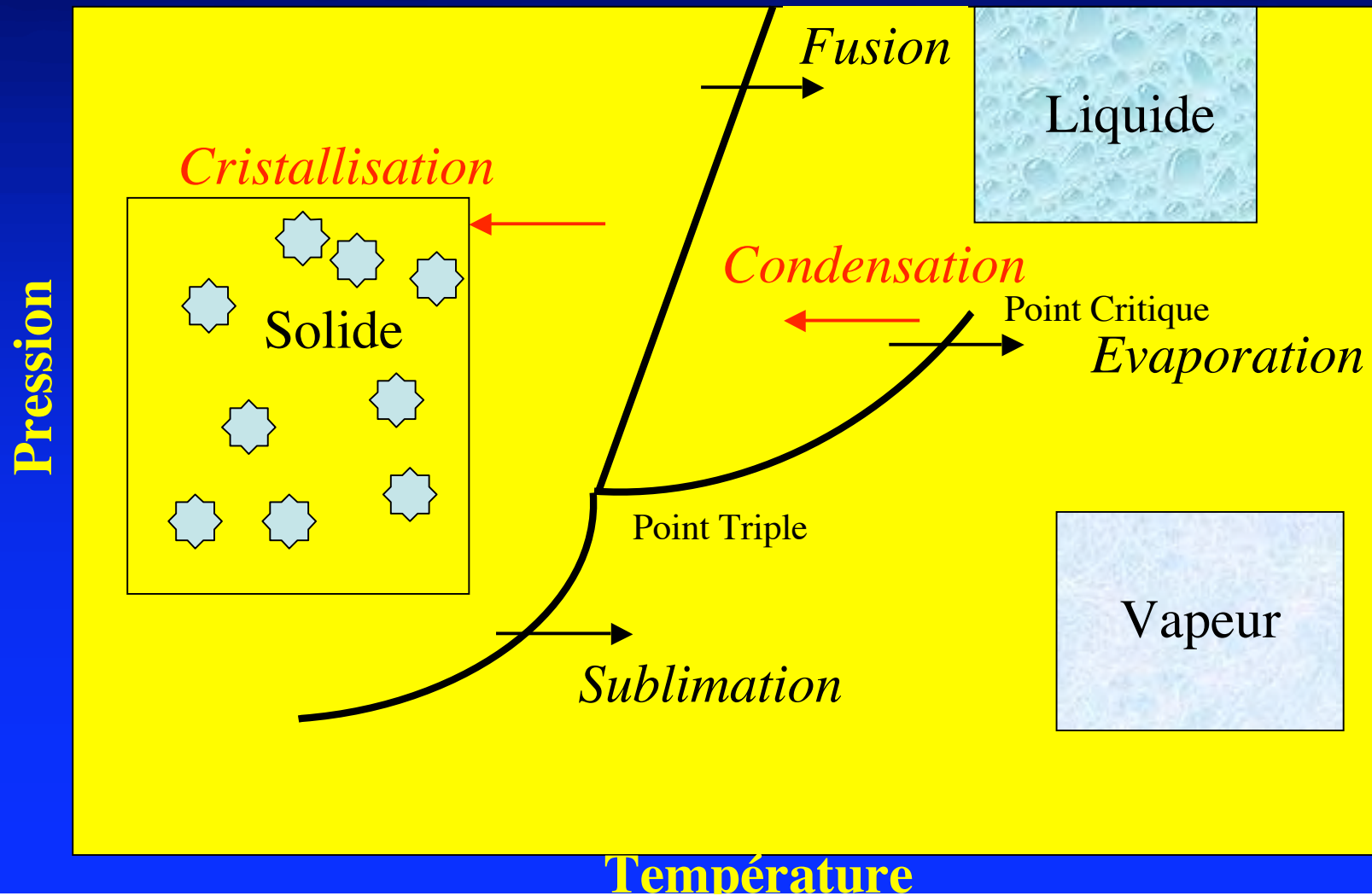
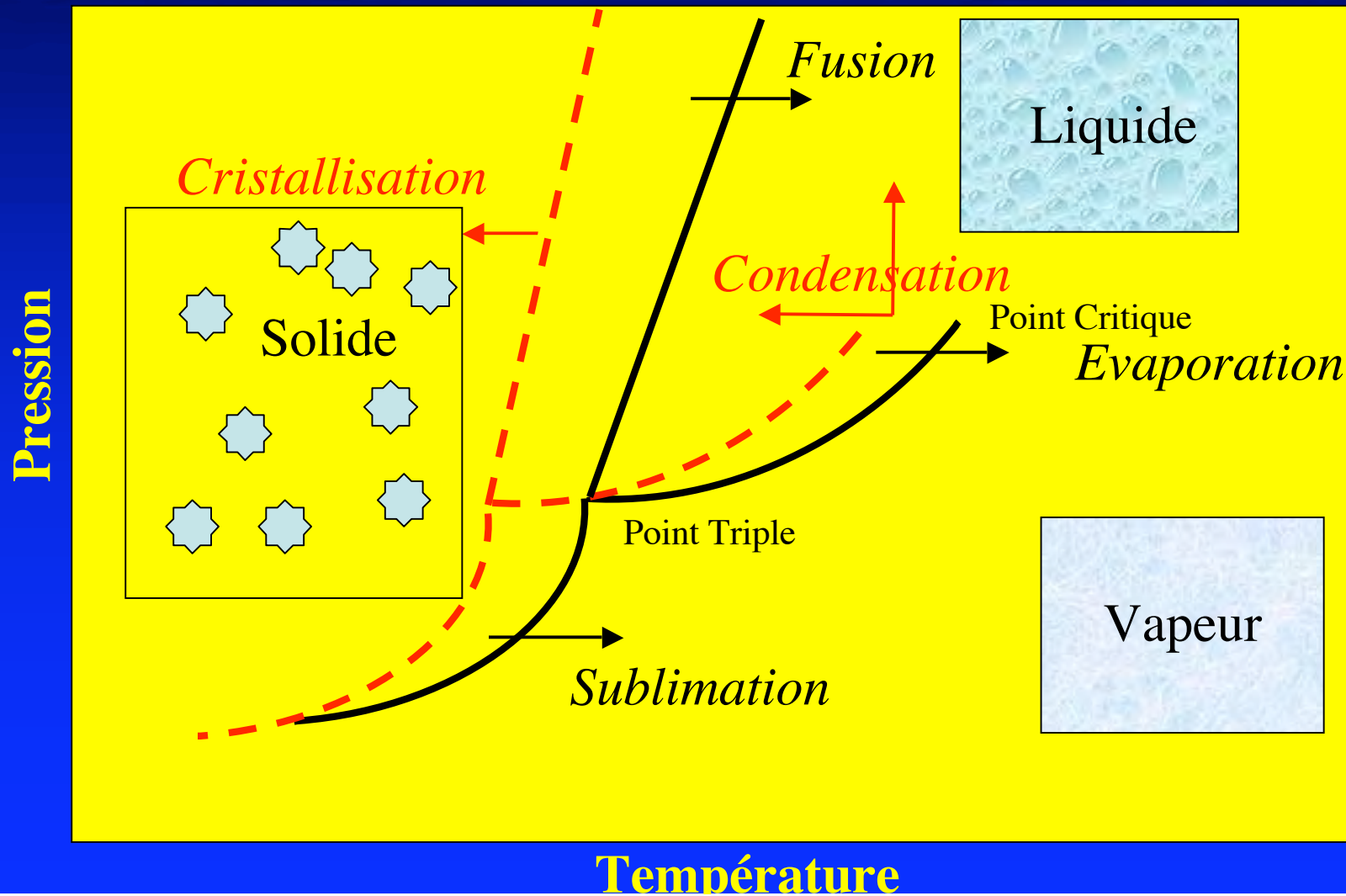


DIAGRAMME de PHASE et SURSATURATION



PHASE DIAGRAM and SUPERSATURATION

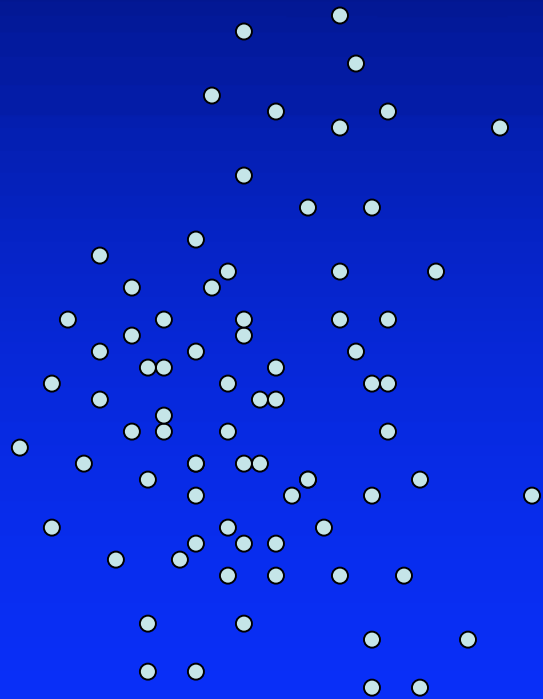




SYSTEMES SURSATURES

- * **Vapeur d'eau dans les nuages. Formation de la pluie, du brouillard, de la neige,**
- * **Formation du verglas à partir d'eau surfondue**
- * **Chambre à brouillard (vapeur sursaturée)**
- * **Cristallisation à partir de solides surfondus, ou de solutions sursaturées**
- * **Bulles dans le champagne, dans l'eau gazeuse**
- * **Atomes de métal ou sels monomères après radiolyse pulsée (en solution) ou dans jets moléculaires (gaz)**

SURSATURATION en SOLUTION



Cristallisation

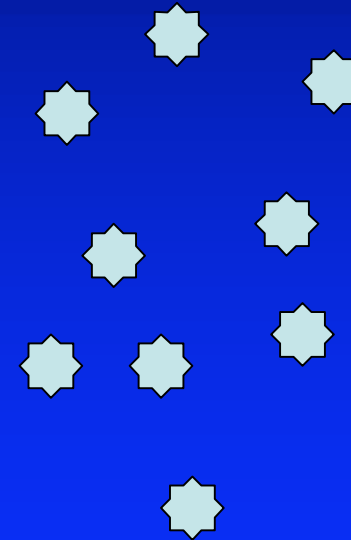


DIAGRAMME de PHASE et SURSATURATION

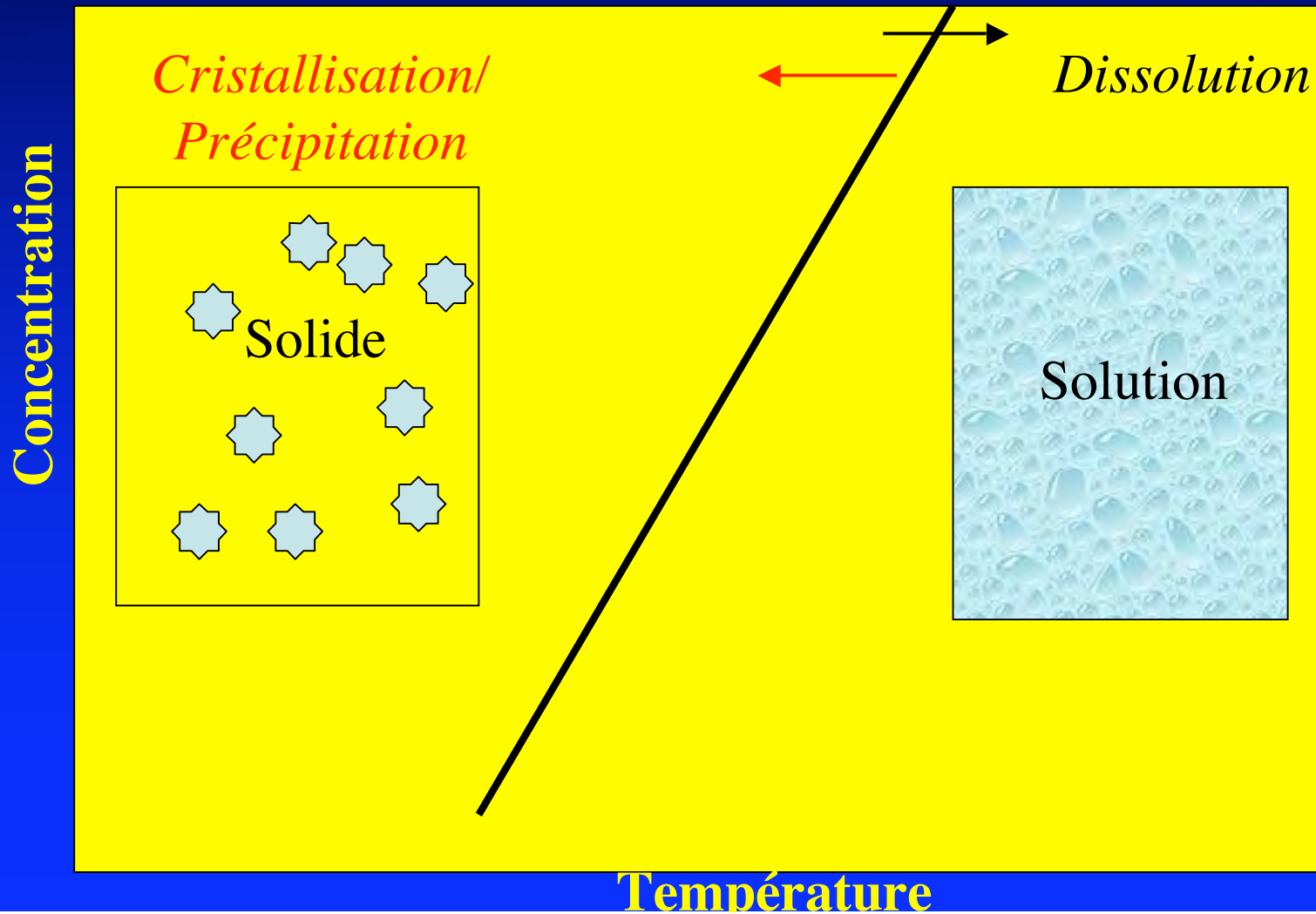
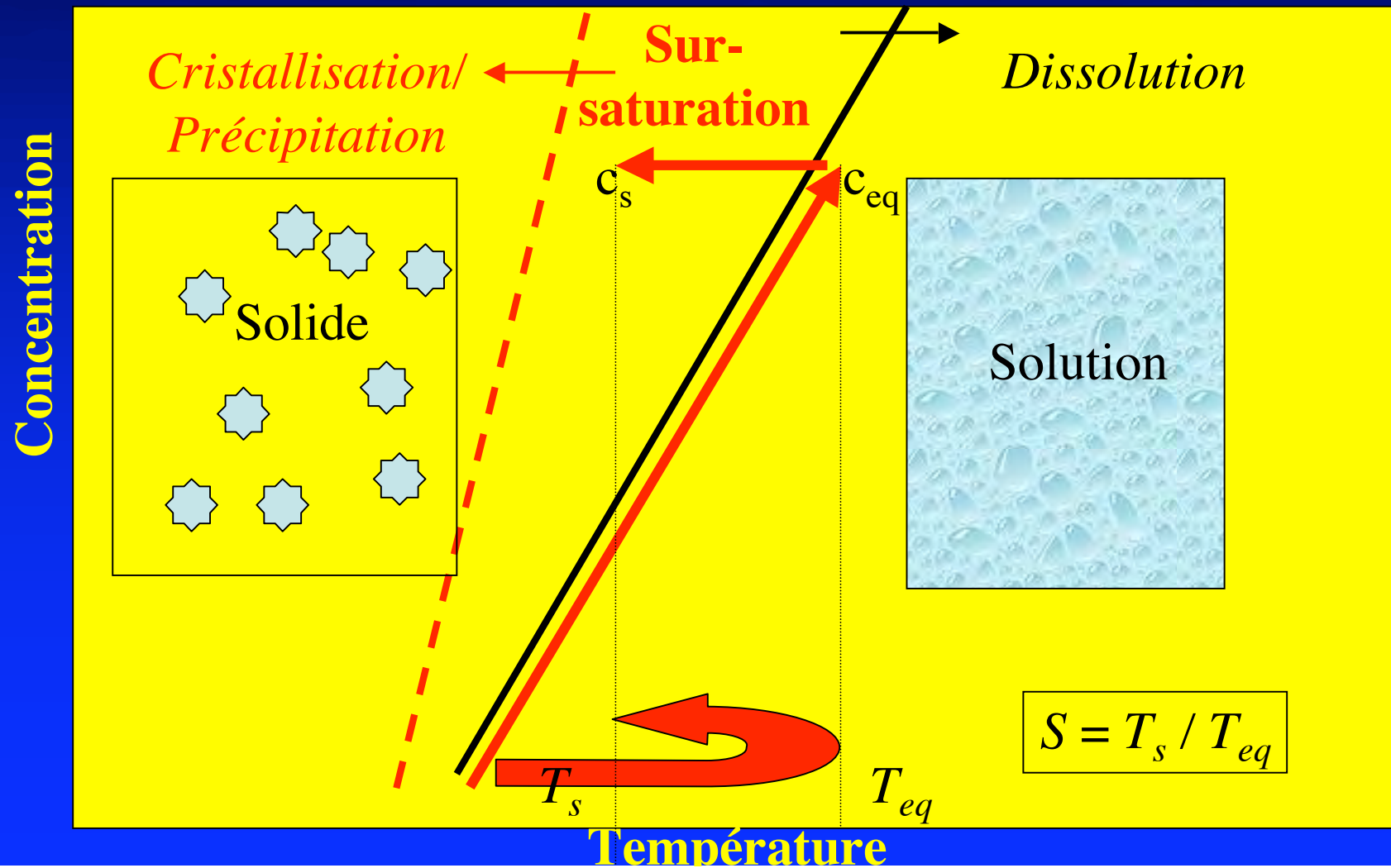
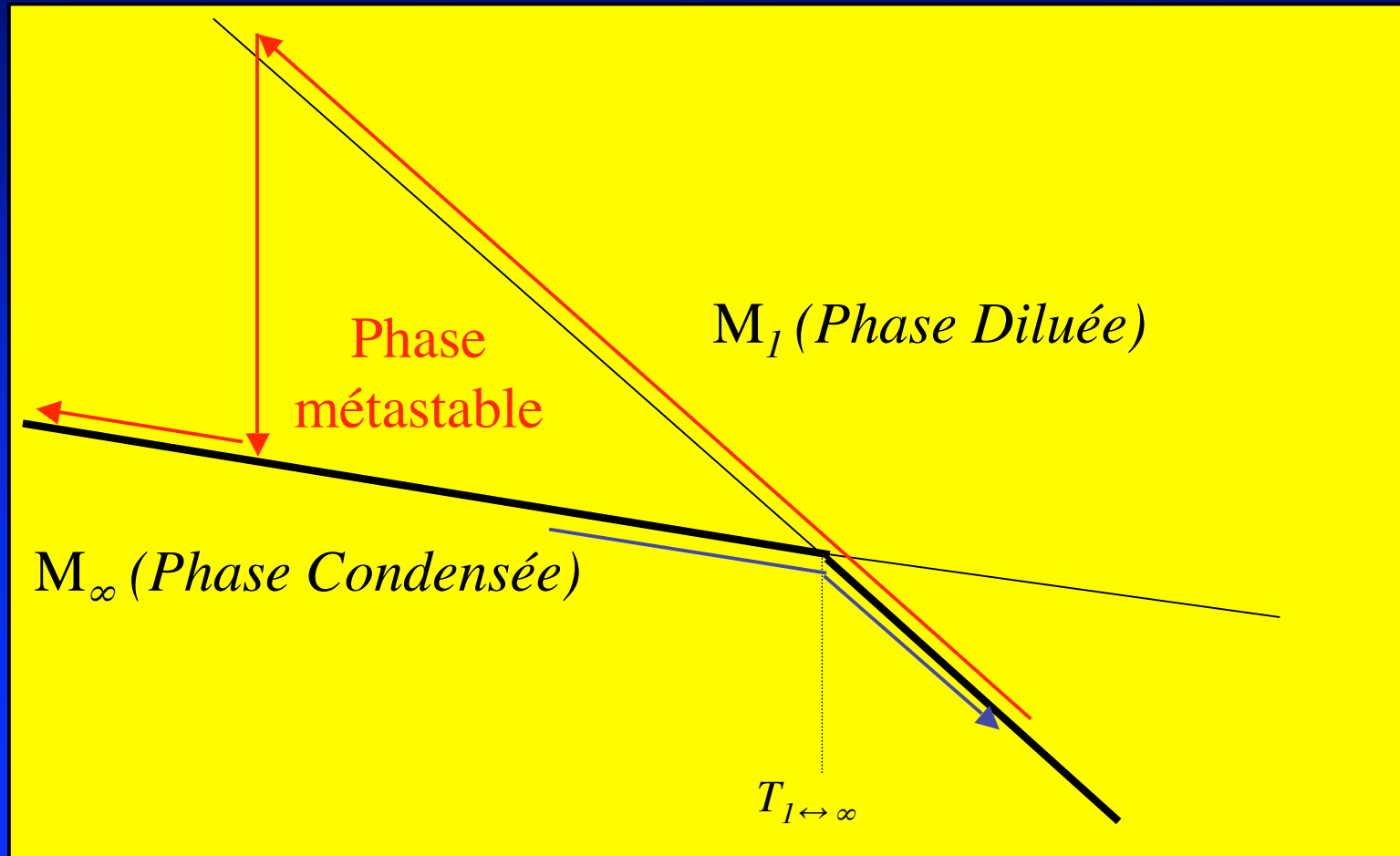


DIAGRAMME de PHASE et SURSATURATION



POTENTIEL CHIMIQUE de la PHASE

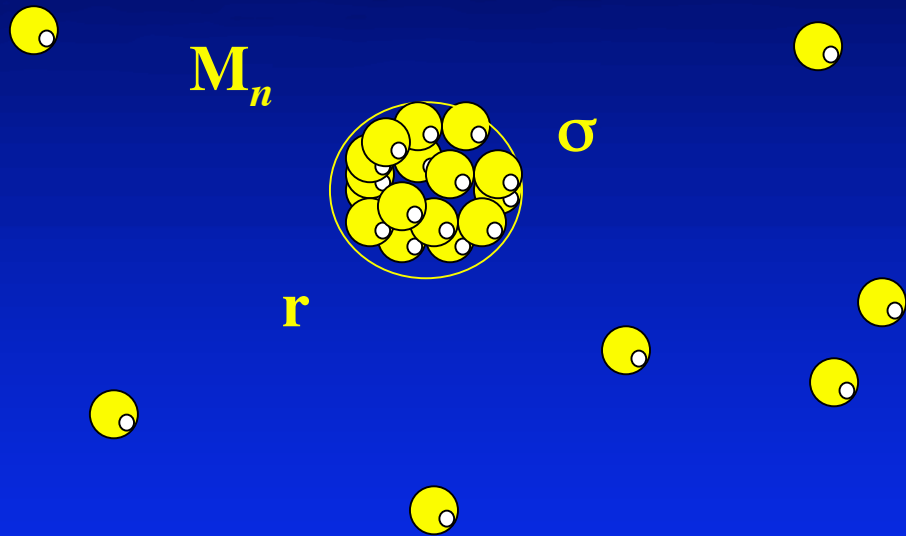
$$\mu = \Delta H_n - T \Delta S_n$$



T (K)



THEORIE CLASSIQUE de la NUCLEATION (CTN)



Volmer, 1934
Zeldowitch, 1942

$$\Delta G_n = 4\pi r_n^2 \times \sigma - (4\pi r^3/3) \times \kappa_B T / v_m \ln(p/p_0)$$

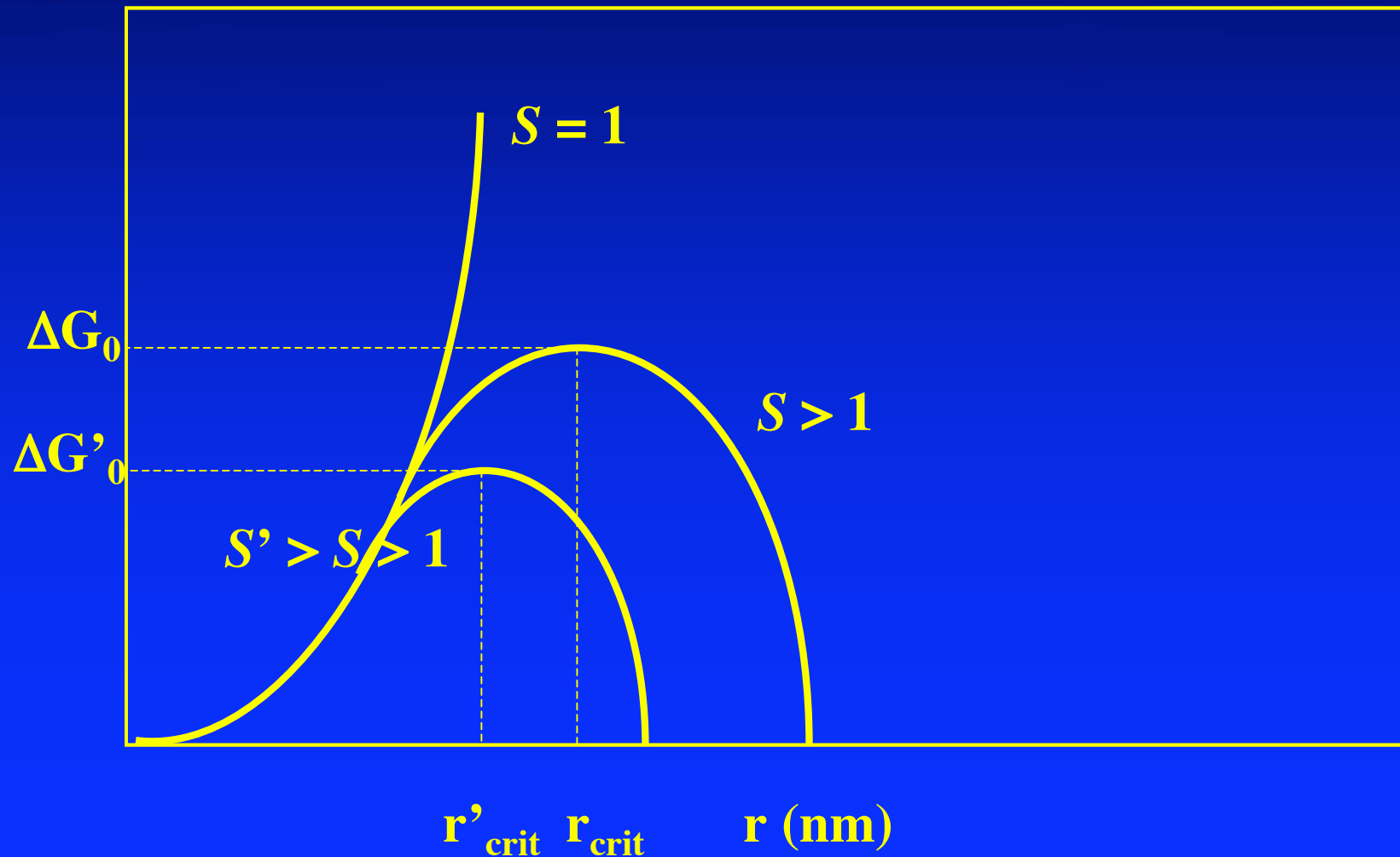
Différence d'énergie libre
à l'interface

Différence d'énergie libre du bulk
entre la phase stable et la métastable

$$S = p/p_0$$

THEORIE CLASSIQUE de la NUCLEATION (CTN)

Potentiel de Gibbs ΔG





FAIBLESSE du MODELE

Modèle macroscopique

Rayon critique du noyau trop grand

Fluctuations requises irréalistes

Applicable à la nucléation hétérogène et à la croissance

Tension superficielle non applicable aux clusters

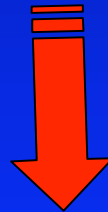
Energie de liaison dépendant de la nuclearité



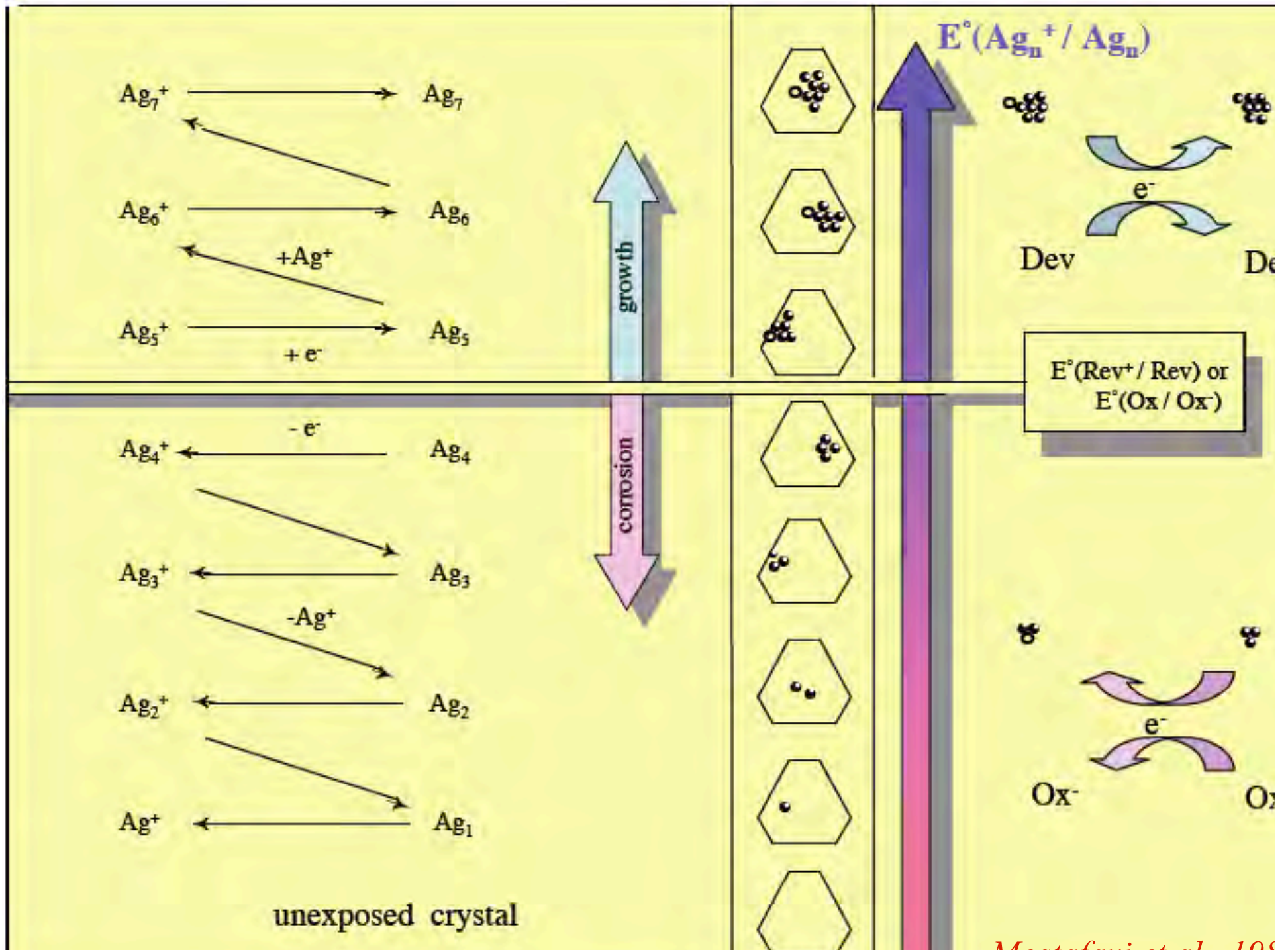
COMPARAISON avec la TAILLE CRITIQUE dans le DEVELOPPEMENT PHOTO

Le potentiel de réduction de Ag_n^+ croît avec n .

Le potentiel constant du révélateur ne peut thermodynamiquement agir que sur les agrégats de potentiel supérieur au sien, d'où :



Un **nombre critique minimum d'atomes n_c** dans l'agrégat Ag_n est requis pour permettre le développement.





MODELE MOLECULAIRE de la NUCLEATION

- * Phases transitoires oligomériques
- * La première étape de la nucléation est la dimérisation

$$n_c = 2$$

- * L'énergie moyenne de liaison croît avec n
($K_{n,nucl/dissoc.}$ croît avec n , ΔG_n décroît)

$$\Delta G_2 = kT_c$$

Belloni & Pernot, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 1799



CINETIQUE de la NUCLEATION (CLASSIQUE)





CINETIQUE de la NUCLEATION (MOLECULAIRE)



kT



ENERGIE de LIAISON DEPENDANT de la NUCLEARITE

Méthodes *ab initio*, DFT, MD :

$$E_{b,n} = \Phi + 2^{1/3} [1/2 E_{b,n=2} - \Phi] n^{-1/3}$$

avec :

$E_{b,n}$: énergie de liaison du cluster n

Φ : énergie de liaison de la phase condensée massive

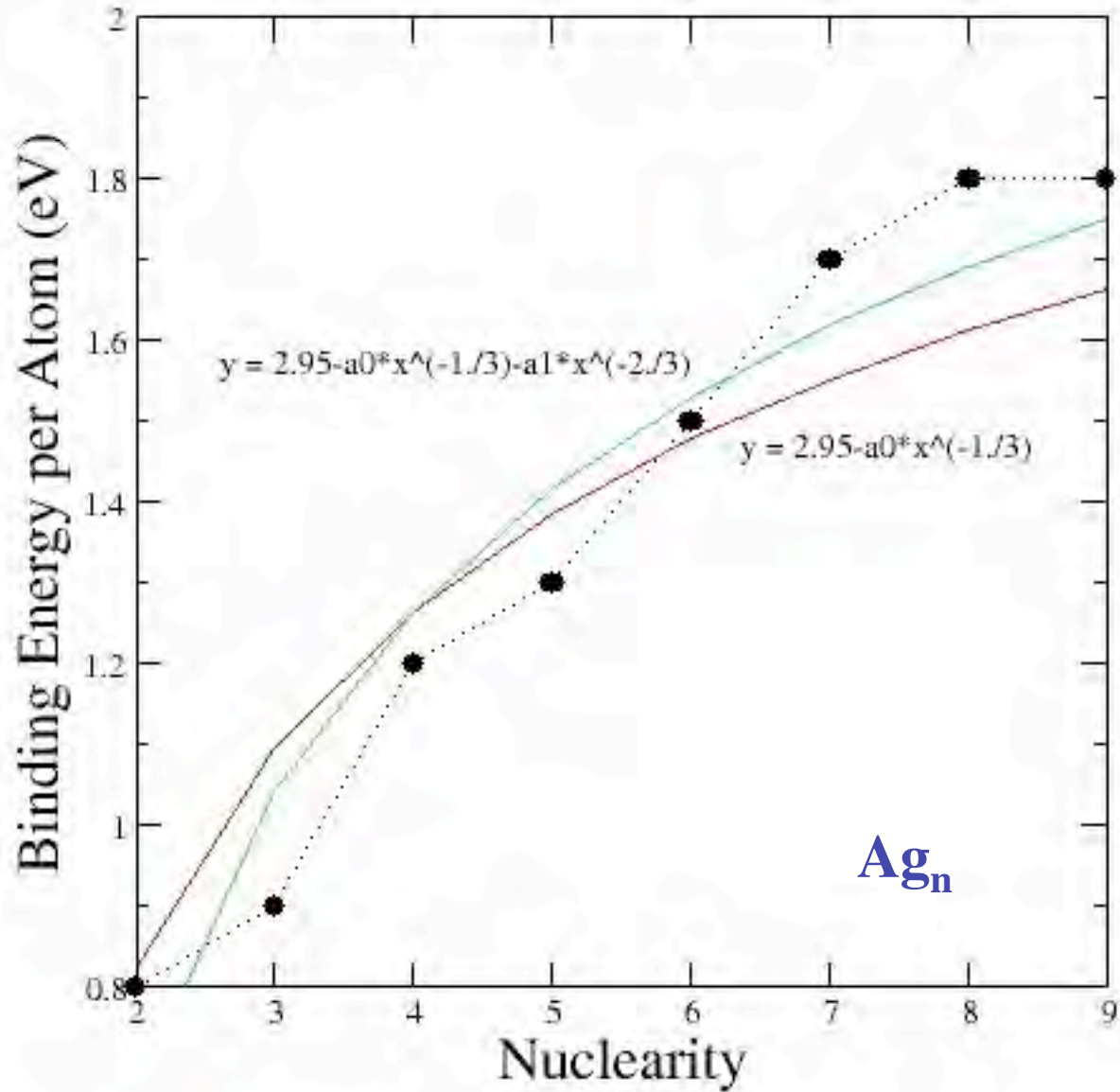
$E_{b,n=2}$: énergie de liaison du dimère.

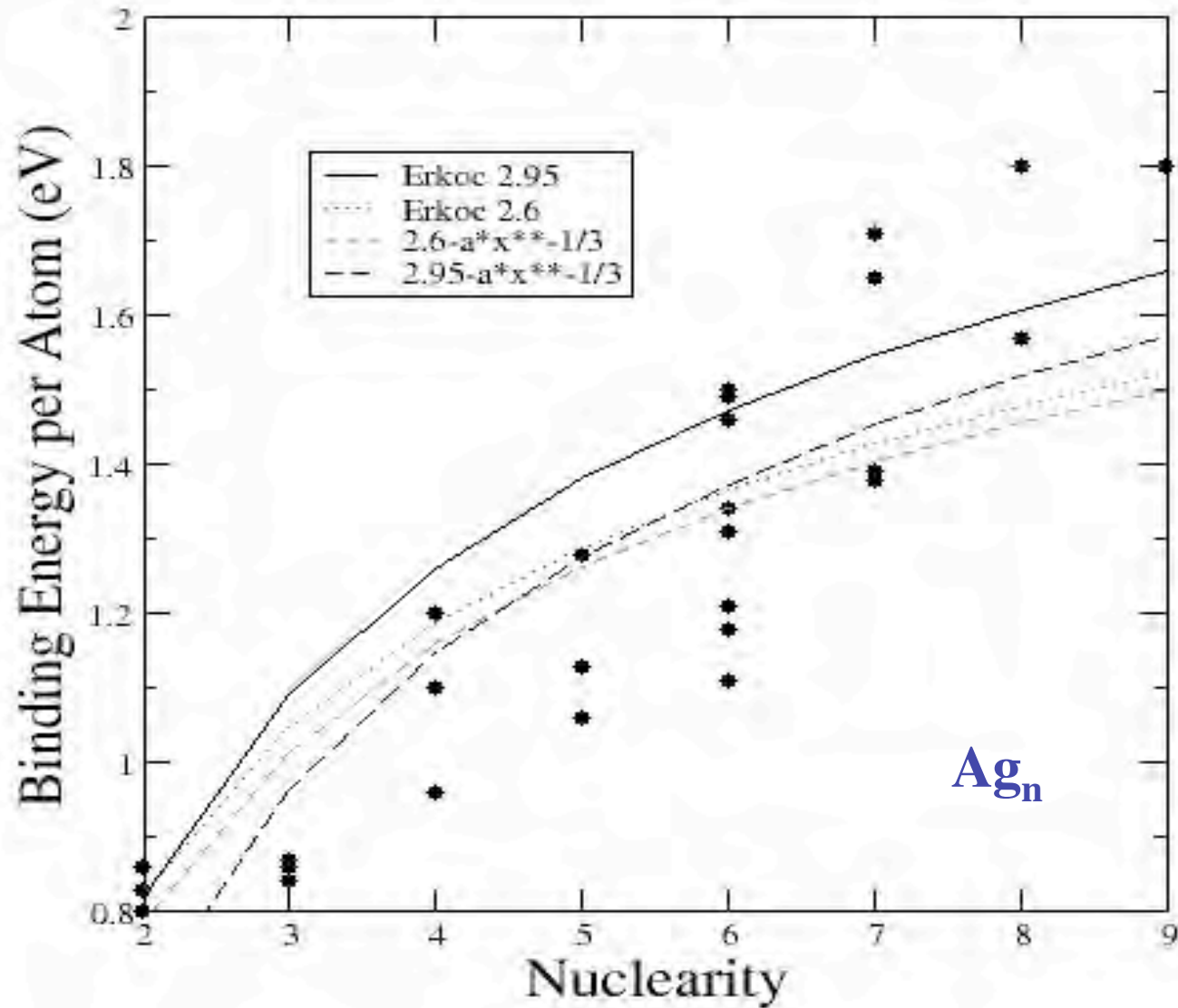
Bonacic-Koutecky et al., Z. Phys. D, 1993

Poteau, Heully, Spiegelman, Z. Phys. D, 1997

Santamaria et al, Chem. Phys, 1994

Erkoç and Yilmaz, Physica E, 1999





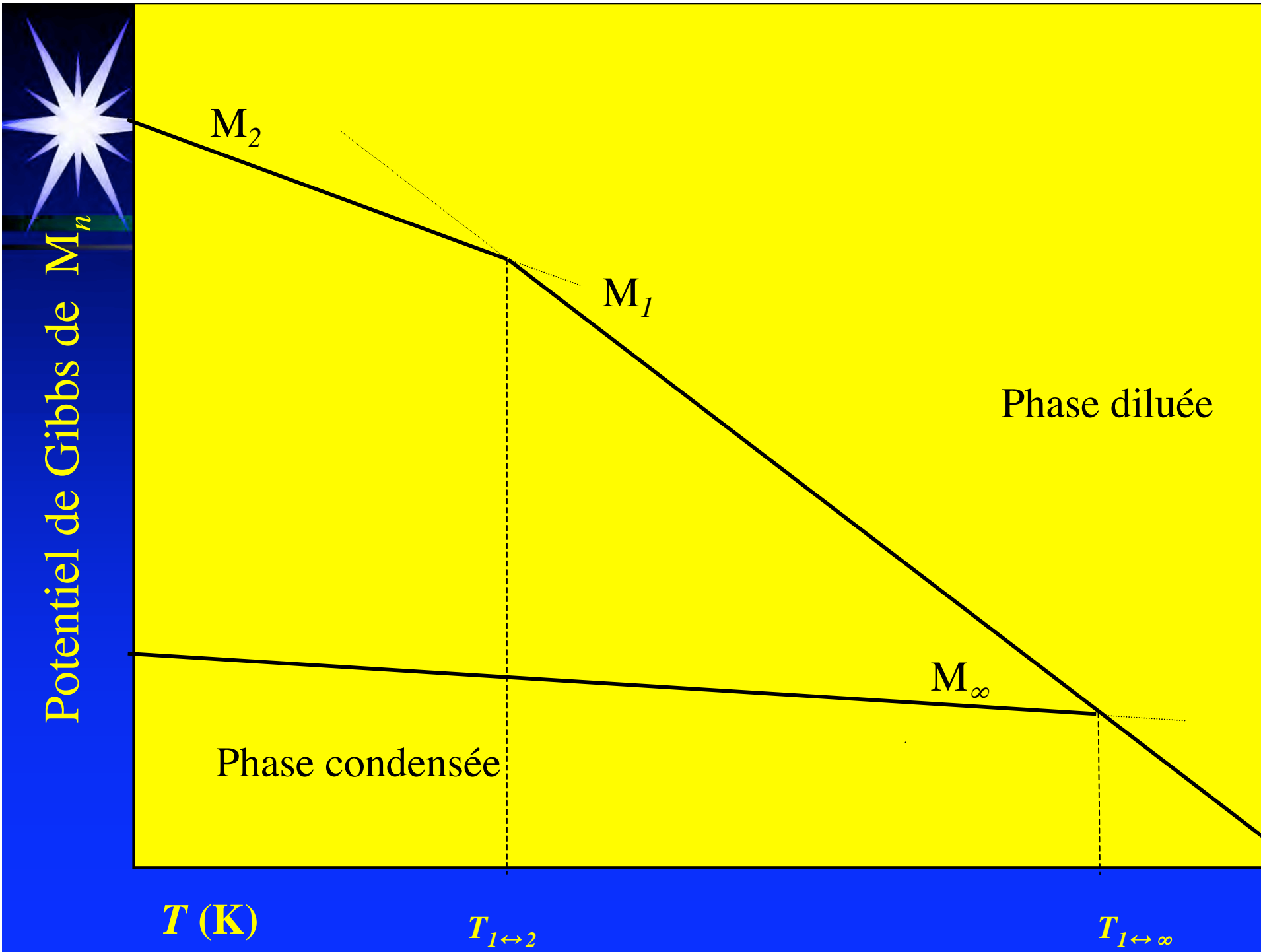
Bonacic-Koutecky et al., Z. Phys. D, 1993
Poteau, Heully, Spiegelman, Z. Phys. D, 1997
Santamaria et al, Chem. Phys, 1994
Erkoç and Yilmaz, Physica E, 1999

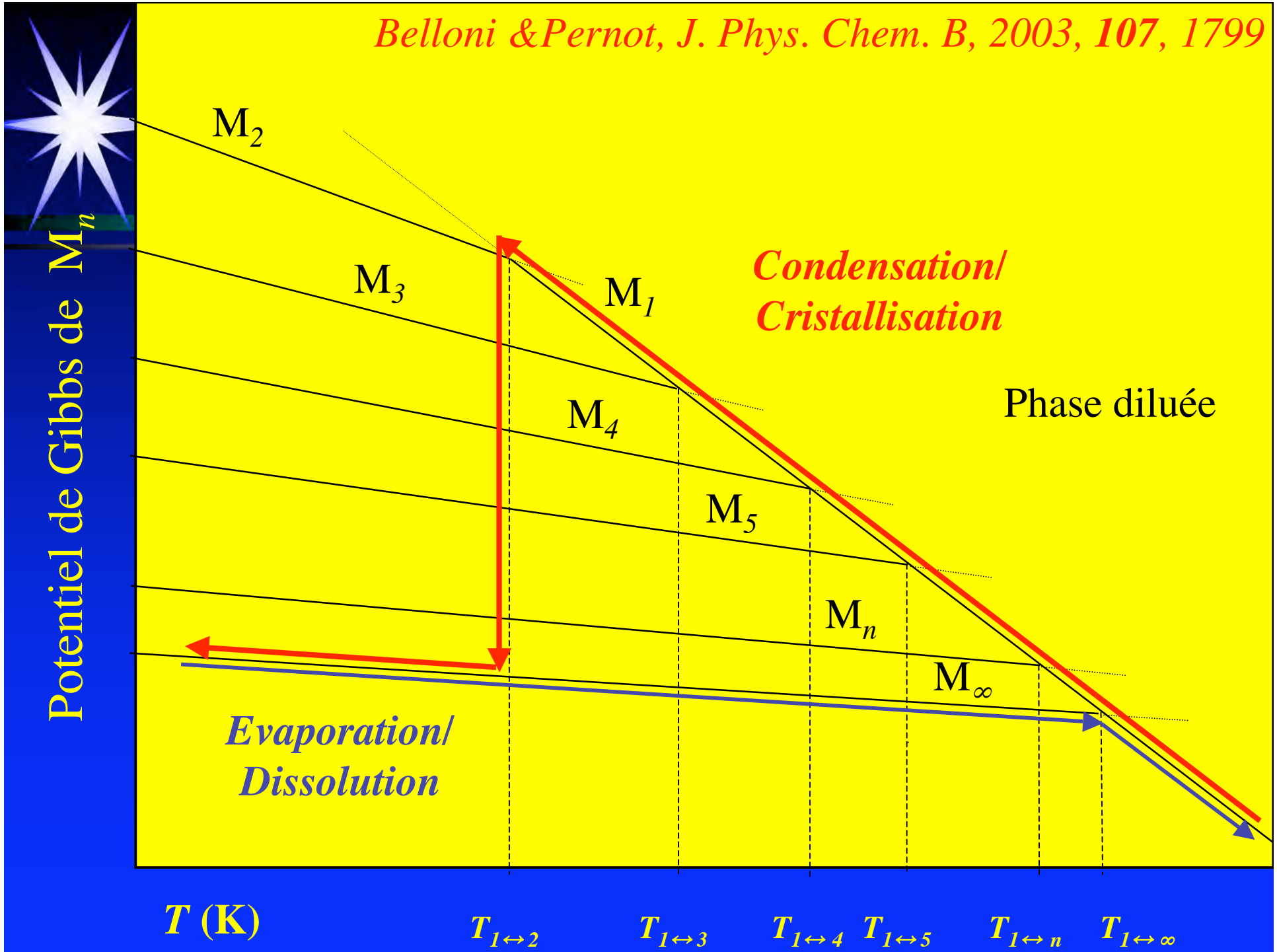


CINETIQUES DEPENDANT de la NUCLEARITE

$$\Delta G_{n-1 \leftrightarrow n} = \Delta H_{n-1 \leftrightarrow n} - T_{n-1 \leftrightarrow n} \Delta S_{n-1 \leftrightarrow n}$$

$$\ln K_{\text{eq}, n-1 \leftrightarrow n} / RT = \ln \frac{k_{,n-1 \leftrightarrow n}}{k_{,n \leftrightarrow n-1}} = - \Delta G^0_{n-1 \leftrightarrow n}$$





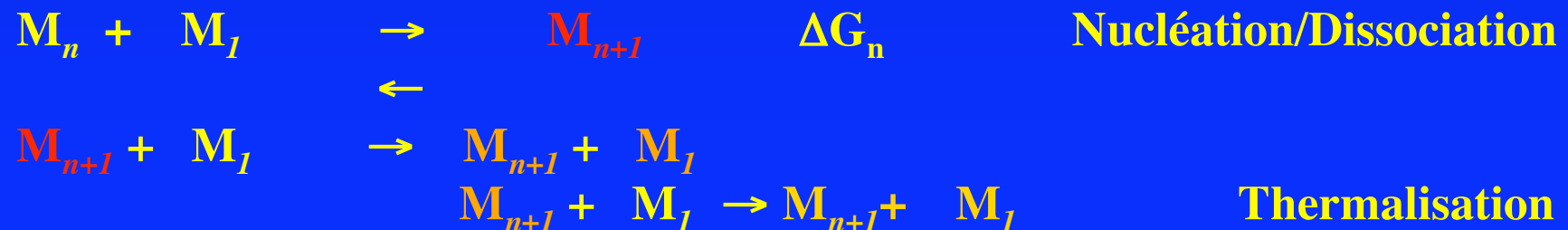
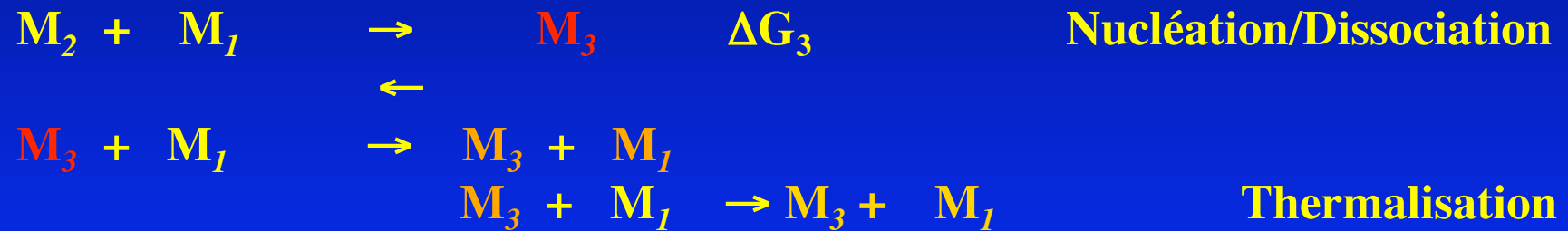
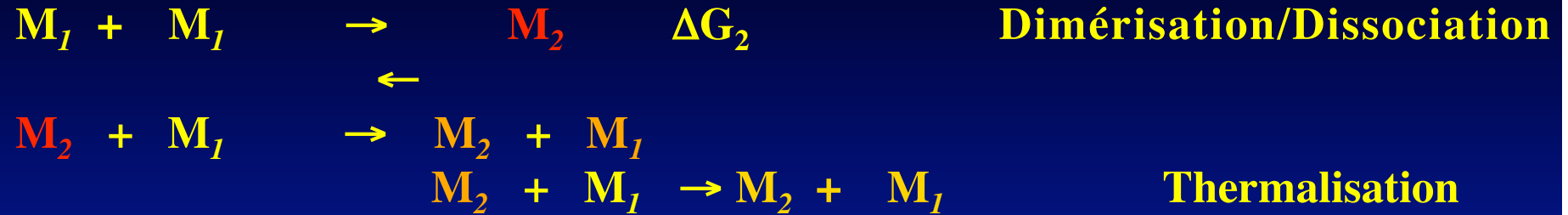
CINETIQUE de NUCLEATION



CINETIQUE de NUCLEATION



CINETIQUE de NUCLEATION





VARIATION de l'ENERGIE de LIAISON entre n et $n+1$

$$\Delta H_{n \leftrightarrow n+1} = E_b + \alpha [(n+1)^{2/3} - n^{2/3}]$$

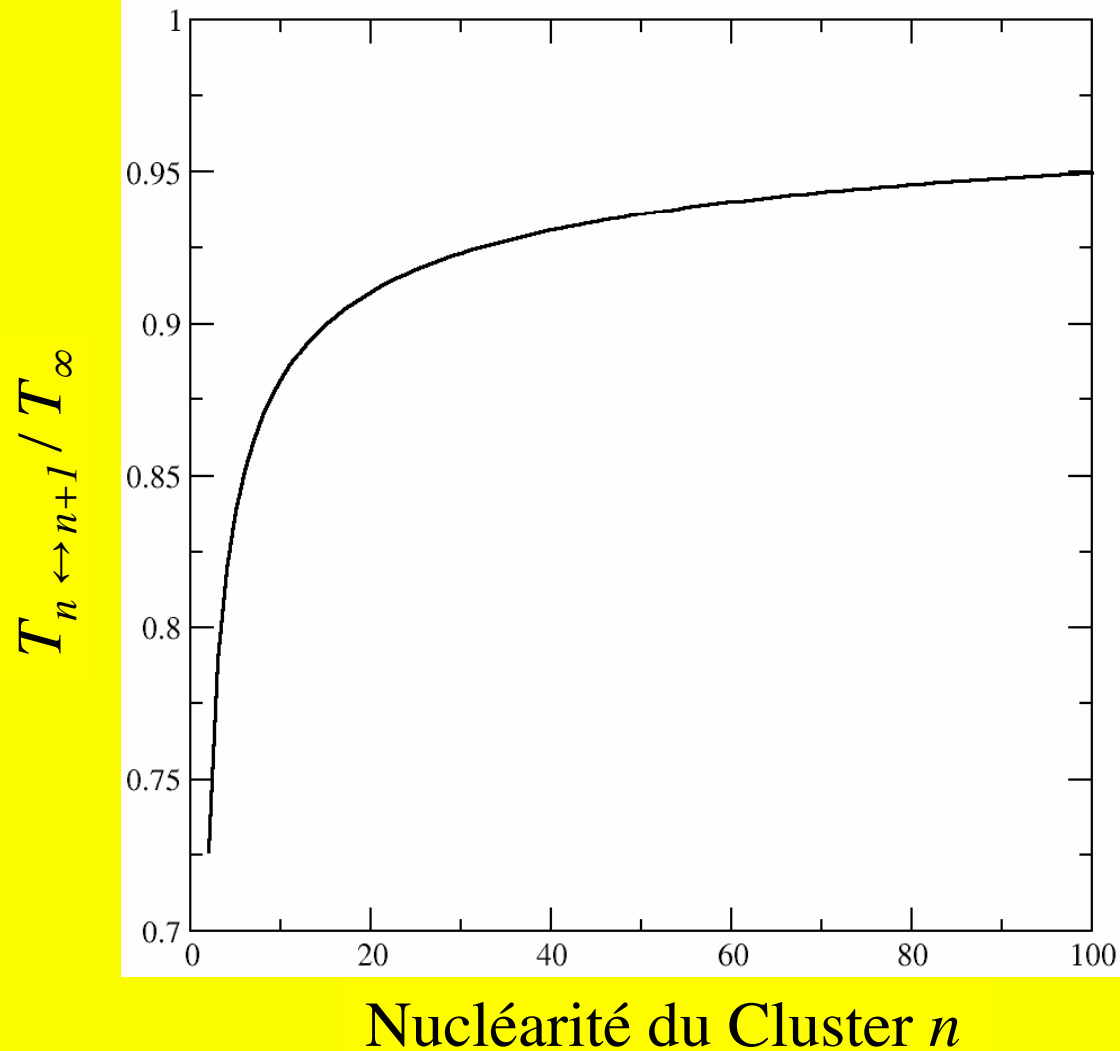
avec E_b : énergie de cohésion de la phase condensée
et $\alpha = 2^{1/3} (\Delta H_{1 \leftrightarrow 2} / 2 - \Phi)$

$\Delta H_{1 \leftrightarrow 2}$ énergie de liaison du dimère.

De même ::

$$T_{n \leftrightarrow n+1} = \Delta H_{n \leftrightarrow n+1} / \Delta S_{n \leftrightarrow n+1}$$

VARIATION de la TEMPERATURE de TRANSITION avec la NUCLEARITE



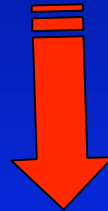
*Belloni & Pernot,
JPC B, 2003*



CONCLUSION

Etant donné que :

- 1) La nucléation de monomères commence cinétiquement par la dimérisation,*
- 2) Et l'énergie moyenne de liaison dans l'agrégat diminue avec n ,*



Le domaine de métastabilité de la phase sursaturée est borné (à pression constante) par:

- la température de transition macroscopique (borne sup.)**
- la température de dimérisation du monomère (borne inf.)**
