



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale et théorique de l'émission secondaire d'ions moléculaires. Cas des éléments du groupe IV-B

M. Leleyter, P. Joyes

► **To cite this version:**

M. Leleyter, P. Joyes. Étude expérimentale et théorique de l'émission secondaire d'ions moléculaires. Cas des éléments du groupe IV-B. *Journal de Physique*, 1975, 36 (5), pp.343-355. 10.1051/jphys:01975003605034300 . jpa-00208260

**HAL Id: jpa-00208260**

**<https://hal.science/jpa-00208260>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification  
 Physics Abstracts  
 5.422 — 8.920

## ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE L'ÉMISSION SECONDAIRE D'IONS MOLÉCULAIRES. CAS DES ÉLÉMENTS DU GROUPE IV-B

M. LELEYTER (M<sup>11e</sup>) (\*) et P. JOYES

Laboratoire de Physique des Solides (\*\*), Bâtiment 510,  
 Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(Reçu le 27 novembre 1974, accepté le 14 janvier 1975)

**Résumé.** — Les spectres de masse des ions moléculaires secondaires émis sous bombardement de cibles constituées d'éléments du groupe IV-B présentent les caractéristiques suivantes : les intensités  $I(C_n^+)$  sont renforcées pour  $n$  impair,  $I(C_n^-)$  pour  $n$  pair,  $I(Si_n^+)$  et  $I(Ge_n^+)$  pour  $n$  pair ; les  $I(Si_n^-)$  et  $I(Ge_n^-)$  ne présentent pas d'alternances. Pour interpréter ces phénomènes, nous faisons d'abord un examen des théories de l'émission secondaire d'amas qui nous permet de conclure à la validité d'une règle qualitative reliant intensités d'émission mesurées et constantes physiques des amas (énergie de liaison pour les ions positifs, affinité électronique du neutre correspondant pour les ions négatifs). La partie théorique de l'article est le calcul de ces constantes physiques. Il est mené dans l'approximation de Hückel adaptée aux orbitales hybridées. Les différents paramètres de cette méthode sont fixés par référence à des calculs en *liaisons fortes* des structures de bandes des solides correspondants. Nos résultats nous permettent de déterminer d'abord entre toutes les hybridations et les formes d'amas possibles lesquelles sont les plus stables pour un nombre d'atomes  $n$ , une ionisation et un élément donnés. Ne conservant que ces dernières géométries, nous comparons les constantes physiques pour différents  $n$ . Dans l'approximation où on s'est placé, ces comparaisons ne sont possibles que pour  $n < 6$  pour le carbone ; elles donnent l'effet attendu, à savoir énergie de liaison des ions positifs plus grande pour  $n$  impair et affinité électronique plus forte pour  $n$  pair. Dans le cas du silicium et du germanium, on a aussi accord avec l'expérience pour  $n \leq 4$ . Le léger désaccord qui apparaît pour  $n \geq 5$  est dû sans doute à l'imprécision du calcul ou à celle des mesures, en particulier pour les ions négatifs qui ne sont plus détectables. Nous avons de plus conduit la même étude expérimentale et théorique sur les ions  $C_nH^+$  et  $C_nH^-$ . Des résultats de calculs CNDO sont aussi présentés pour  $C_n$  et  $C_nH$  qui, dans l'ensemble, confirment les résultats Hückel.

**Abstract.** — The mass spectra of secondary molecular ions emitted by group IV-B element targets present the following features : the intensities  $I(C_n^+)$  are enhanced for odd  $n$ ,  $I(C_n^-)$  for even  $n$ ,  $I(Si_n^+)$  and  $I(Ge_n^+)$  for even  $n$  ; the intensities  $I(Si_n^-)$  and  $I(Ge_n^-)$  do not present any alternation. To interpret these phenomena we first examine the theoretical models of the secondary emission of clusters, which allows us to conclude that a qualitative rule connecting the measured intensities and the physical constants of the cluster is valid (the constants are the binding energy for positive ions and the electronic affinity for negative ions). The theoretical part of the paper is the calculation of these physical constants. We use the Hückel approximation modified to take hybridization into account. The various parameters of the method are taken from tight-binding band structure calculations on solids. Our results allow us to determine the most stable hybridization and shape of clusters among all the possibilities when the number of atoms  $n$ , the ionization and the element are fixed. Keeping only these stable geometries, we next compare the physical constants for various  $n$ . For carbon, in our approximation, these comparisons are possible only for  $n < 6$  ; they give the expected effect, that is : binding energy of positive ions larger for odd  $n$  and electronic affinity larger for even  $n$ . In the case of silicon and germanium, our results also agree with experiment for  $n \leq 4$ . There is a small discrepancy for  $n \geq 5$  which comes from the inaccuracy of the calculation or of the measurements (negative ions are indeed undetectable for  $n > 4$ ). Moreover we have undertaken the same experimental and theoretical studies on  $C_nH^+$  and  $C_nH^-$ . Some CNDO results are also presented for  $C_n$  and  $C_nH$  ; they confirm the Hückel results.

(\*) Cet article constitue une partie d'une thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences qui sera soutenue à la Faculté des Sciences d'Orsay.

(\*\*) Laboratoire associé au CNRS.

1. **Introduction.** — Le bombardement de cibles conductrices par des ions incidents argon  $A^+$ , d'environ 6,5 keV, conduit, entre autres phénomènes, à l'émission secondaire d'ions moléculaires. Cette question a déjà été étudiée des deux points de vue expérimental et théorique pour des cibles pures : lithium [1], cuivre, argent [2], aluminium [3] ou des alliages, CuAl, CuBe [4], CrAl.

Qualitativement, on peut dire que deux caractères essentiels régissent l'émission de paquets d'atomes :

— D'une part, les constantes physiques des paquets émis (énergie de dissociation  $D$ , affinité électronique  $AE$ ) dont nous précisons le rôle plus loin en énonçant une règle reliant constantes physiques et intensités mesurées.

— D'autre part, les conditions de mise en mouvement de l'agglomérat émis. On conçoit en effet que, pour qu'ils quittent la cible ensemble avec une probabilité notable, les constituants d'un amas doivent être situés à la surface de la cible, à proximité les uns des autres et recevoir, au cours des cascades de chocs, sensiblement la même impulsion.

Tous ces facteurs sont difficiles à prendre en compte dans un modèle ; on peut cependant prévoir que, dans le cas d'amas homonucléaires  $X_n^+$  ou  $X_n^-$  émis à partir d'une cible  $X$ , la condition énoncée plus haut, de similitude des impulsions reçues, va se manifester par une diminution de la probabilité d'émission des gros amas et ceci d'une façon monotone à mesure que la taille de l'agglomérat croît. Partant de cette remarque, on voit que, dans le cas où les intensités  $I$  mesurées présentent des caractéristiques marquées, par exemple : courbe  $I(X_n^+)$  en dents de scie avec renforcements systématiques pour  $n$  impair ( $Li_n^+$ ,  $Cu_n^+$ ) ou pour  $n$  pair ( $Si_n^+$ ,  $Ge_n^+$ ), peu importe la forme analytique exacte que revêt cette condition, le phénomène d'alternance observé sur les  $I(X_n^+)$  traduit un phénomène d'alternance sur le premier facteur énoncé plus haut, c'est-à-dire sur les constantes physiques des amas. Nous verrons plus loin que cette constante est, pour les ions positifs, l'énergie de dissociation, et pour les ions négatifs, l'affinité électronique de la molécule neutre correspondante.

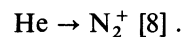
Tel est donc le but de ce travail : vérifier que les alternances observées sur les intensités des ions moléculaires secondaires constitués d'atomes du groupe IV-B (carbone, silicium, germanium) correspondent bien à des alternances de leurs propriétés physiques. Cette correspondance, physiquement très vraisemblable, trouve d'ailleurs une confirmation dans les modèles proposés jusqu'alors pour décrire le phénomène, modèles que nous allons examiner maintenant.

2. **Modèles décrivant l'émission d'amas.** — 2.1 **SIMULATION SUR ORDINATEUR.** — Plusieurs groupes de chercheurs s'attachent à comprendre dans quelles circonstances se fait le départ d'amas d'atomes par

des calculs sur ordinateur, de type Monte Carlo, où l'on détermine à chaque instant la position de tous les atomes (de l'ordre de plusieurs centaines) d'un cristal irradié, les conditions d'impact des ions incidents étant prises au hasard.

Dans ce type de calcul, on suit de quelle façon l'énergie cinétique remonte, par les cascades de chocs, vers la surface et l'on constate que l'événement *départ de deux atomes ensemble* se produit quelques fois [5, 6]. Ces programmes sont à notre connaissance en cours de mise au point.

2.2 **APPROCHES ANALYTIQUES.** — 2.2.1 *Départ causé par une seule particule.* — Dans le modèle proposé par Joyes [7], la particule diatomique, située à la surface de la cible, reçoit au cours des cascades de collisions l'impact d'un troisième atome. On montre qu'alors la probabilité pour que la particule diatomique, d'énergie de liaison de l'ordre de 1 eV, soit mise en mouvement avec une énergie cinétique relativement importante (de l'ordre de 10 eV) sans se rompre, est notable. Ceci rejoint d'ailleurs la conclusion d'un autre calcul effectué pour le système



2.2.2 *Départ causé par plusieurs chocs simultanés.* — Un autre modèle vient d'être récemment développé par Können *et al.* [9] suivant lequel tous les atomes de l'amas reçoivent au cours d'une des cascades de chocs, et donc pratiquement en même temps, un impact, l'ensemble se mettant en mouvement sans forcément se dissocier.

La distribution en énergies  $E$  et en directions de mouvement des impacts individuels est donnée par l'expression habituelle [9] :

$$F(E, \mathbf{u}) = NE(E + E_b)^{-(p+1)} f(\mathbf{u}) \quad (1)$$

où  $N$  est une constante de normalisation,  $E_b$  l'énergie de liaison de l'atome en surface,  $f(\mathbf{u})$  la probabilité d'émission par unité d'angle solide dans la direction définie par le vecteur unitaire  $\mathbf{u}$ ,  $p$  une constante de l'ordre de l'unité.

La composition des distributions, du type (1), de chaque constituant, donne la probabilité d'obtenir un amas de taille donnée à une énergie et un angle donnés. Dans ce calcul, on impose une condition sur les impulsions initiales des atomes qui ne doivent évidemment pas trop diverger. Les résultats prennent une forme analytique assez complexe, du moins à basse énergie ; cependant, la théorie rend bien compte de deux faits expérimentaux qui méritent d'être cités :

— Les distributions angulaires des ions émis à partir d'un monocristal sont d'autant plus pointées suivant les axes de focalisation que le nombre d'éléments de l'amas est élevé [10, 11].

— Les distributions énergétiques sont d'autant plus concentrées vers les basses énergies que le nombre d'éléments dans l'amas est élevé [12 à 15].

Physiquement, ces deux succès s'expliquent. Nous avons vu plus haut que les impulsions individuelles ne doivent pas trop s'écarter les unes des autres. Lorsque l'énergie d'émission croît, cette condition devient de plus en plus restrictive car le moindre écart au parallélisme des diverses impulsions conduit à des énergies cinétiques suivant l'axe des liaisons aisément supérieures aux énergies de liaison. En conséquence, à la limite des hautes énergies, tous les constituants d'un agglomérat doivent pratiquement partir avec la même impulsion, les distributions énergétiques et angulaires d'un amas de  $n$  atomes seront donc approximativement proportionnelles à :

$$[F(E, \mathbf{u})]^n. \quad (2)$$

Par rapport à la distribution (1), cette répartition favorise bien le contraste des pics de focussions et les basses énergies. Ces tendances ont été établies ici pour les hautes énergies d'émission mais les calculs précis [9] montrent qu'elles sont valables à toute énergie.

Quoique nous n'ayons pas insisté sur ce point jusqu'ici, il est clair que dans chacun des mécanismes envisagés une forte énergie de dissociation des amas, en permettant un écart plus grand entre les impulsions initiales, augmente la probabilité d'émission. Cette conclusion apparaît d'ailleurs explicitement dans les formules de Können [9], et elle justifie la règle de correspondance entre constantes physiques et intensités que nous nous proposons de vérifier.

**2.3 REMARQUE SUR LE TAUX D'IONISATION ÉLEVÉ DES PARTICULES POLYATOMIQUES.** — Il convient de discuter aussi un autre fait d'expérience. Alors que le taux d'ionisation est de l'ordre de  $10^{-3}$  pour les monoatomiques, il est nettement plus élevé pour les polyatomiques. Par exemple, pour le cuivre, on a [16, 17] :

$$\frac{I(\text{Cu}^+)}{I(\text{Cu})} \sim 10^{-3}; \quad \frac{I(\text{Cu}_2^+)}{I(\text{Cu}_2)} \sim 10^{-2}; \quad \frac{I(\text{Cu}_3^+)}{I(\text{Cu}_3)} \sim \infty.$$

Nous pensons qu'il y a là l'évidence d'une transformation d'énergie de vibration en énergie d'excitation électronique. Prenons l'exemple simple des particules diatomiques. Les courbes d'énergies potentielles de  $\text{Cu}_2$  et  $\text{Cu}_2^+$  sont données en [18]; on voit que lorsqu'une distance d'approche de l'ordre de 3 u.a. est atteinte,  $\text{Cu}_2$  se dissocie lors de la séparation des noyaux car l'énergie potentielle maximale atteinte est supérieure à l'énergie de  $(\text{Cu} + \text{Cu})$ . Or, pour ces distances faibles, les courbes de  $\text{Cu}_2$  et  $\text{Cu}_2^+$  sont très proches (l'état  $^1\Sigma_u^+$  de  $\text{Cu}_2$  croise même la courbe de  $\text{Cu}_2^+$ ); une transition de  $\text{Cu}_2$  vers  $\text{Cu}_2^+$  peut donc se produire avec émission d'un électron. Dans cette éventualité, l'ion  $\text{Cu}_2^+$  ainsi produit ne se rompra pas car l'énergie potentielle maximale est inférieure à l'énergie de  $(\text{Cu} + \text{Cu}^+)$ . Ce processus permet donc de comprendre l'importance du taux d'ionisation

des particules polyatomiques. Une particule diatomique, qui finalement sort à l'état d'ion positif par ce processus, est donc, dès le premier rapprochement des atomes l'un vers l'autre, à l'état d'ion. L'ion n'est donc pas formé à partir d'une molécule neutre qui s'ioniserait par la suite, et, conformément à la règle donnée plus haut, c'est d'emblée l'énergie de dissociation de l'ion qui intervient et qui régit les intensités d'émission.

Les ions moléculaires négatifs que le processus précéderait détruirait, et qui ont effectivement, la plupart du temps, des intensités nettement plus faibles que les ions positifs, seraient plutôt produits par ionisation par les électrons du métal de molécules qui, sans cela, partiraient neutres, d'où le rôle important de l'affinité électronique dans l'émission des ions négatifs (1).

Cette mise au point sur les développements récents de la théorie de l'émission secondaire d'amas étant faite, nous entamons l'étude plus spécifique des ions des éléments du groupe IV-B par un exposé des résultats expérimentaux. Nous interprétons ensuite ces derniers en utilisant la méthode de Hückel, modifiée pour tenir compte de l'hybridation des orbitales. Pour un élément et un nombre d'atomes donnés nous recherchons le type d'hybridation et la forme de l'agrégat donnant la plus grande stabilité. Nous étudions aussi les ions hétéronucléaires  $\text{C}_n\text{H}^+$  et  $\text{C}_n\text{H}^-$ . Dans une dernière partie, nous contrôlons les résultats de la méthode de Hückel par comparaison à ceux fournis par l'approximation CNDO [20].

**3. Résultats expérimentaux.** — Nos résultats ont été obtenus à l'aide du microanalyseur ionique de Slodzian [21], appareillage qui a déjà été décrit dans d'autres articles.

**3.1 IONS HOMONUCLÉAIRES.** — La figure 1 montre le comportement des intensités relatives des ions polyatomiques de carbone (échantillon de graphite), silicium (monocristal 110) et de germanium.

On constate que le carbone se distingue des deux autres éléments. Il présente, pour les ions négatifs qui exceptionnellement sont très abondants, des alternances très marquées dues à un renforcement des ions de rang pair (Fig. 1). En particulier, l'ion  $\text{C}_2^-$  est environ 20 fois plus intense que  $\text{C}^-$ . Les ions positifs présentent aussi des alternances avec la parité du nombre d'atomes mais ce sont alors les ions de rang impair les plus abondants (Fig. 2).

Ces mesures sont confirmées par celles de Honig [22] et celles de Satkiewicz [23], ce dernier auteur obtenant les mêmes résultats par bombardement de plusieurs formes allotropiques du carbone.

(1) Le rôle de l'énergie de liaison du neutre semble moins important que celui de l'affinité électronique; nous en verrons une preuve dans cet article. Le cas des ions  $\text{Ag}_n^-$  en fournit une autre; en effet les intensités de ces ions présentent les mêmes alternances que celles de l'affinité électronique qui l'emportent donc sur celles des énergies de liaisons des  $\text{Ag}_n$ , qui leur sont contraires [19, 2].

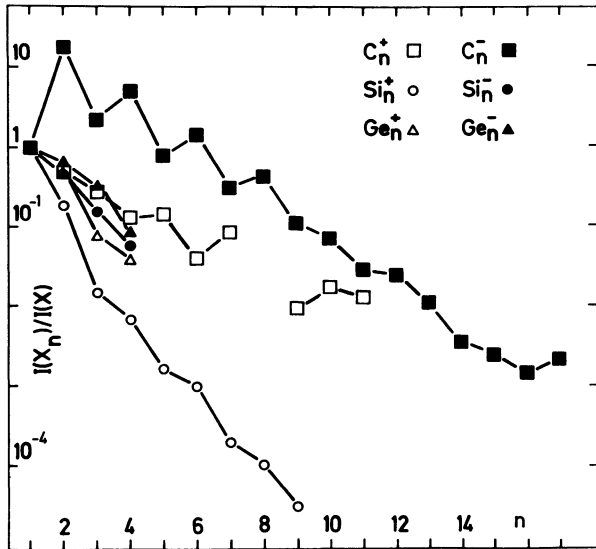


FIG. 1. — Intensités relatives en fonction de  $n$  des ions polyatomiques positifs et négatifs obtenus par émission ionique secondaire d'échantillons de carbone, silicium, germanium, sous bombardement par des ions primaires  $A^+$  de 6,5 keV (densité de bombardement du faisceau primaire :  $\sim 50 \mu A/mm^2$ ).

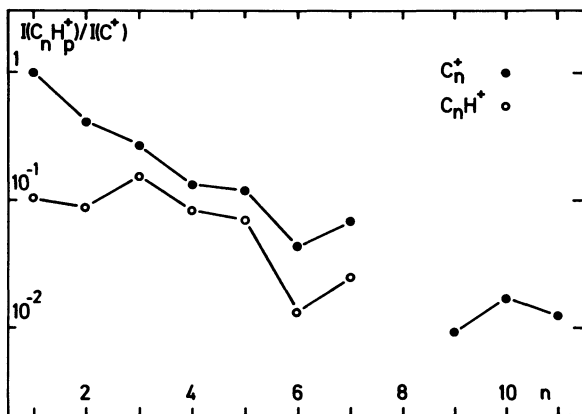


FIG. 2. — Intensités, rapportées à  $I(C^+)$ , des ions moléculaires secondaires  $C_n^+$  et  $C_nH^+$  émis par un échantillon de graphite sous bombardement primaire par des ions  $A^+$  de 6,5 keV, en fonction du nombre d'atomes de carbone  $n$ . ( $I(C_3^+)$  n'a pu être déterminée par suite d'une interférence avec un ion étranger).

Les spectres de sources à étincelles donnent aussi les abondances relatives des divers ions moléculaires et malgré les différences existant sur le mécanisme même d'émission, il est certain que l'argument selon lequel à forte énergie de cohésion correspond une forte abondance est là aussi valable. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'examen des résultats obtenus pour les ions positifs par cette technique qui donne les mêmes alternances que l'émission ionique secondaire [24].

Les deux autres éléments, silicium et germanium, montrent pour les ions positifs un comportement légèrement oscillant avec renforcement des ions de rang pair. Par contre, les intensités des ions négatifs décroissent régulièrement quand le nombre d'atomes augmente (Fig. 3).

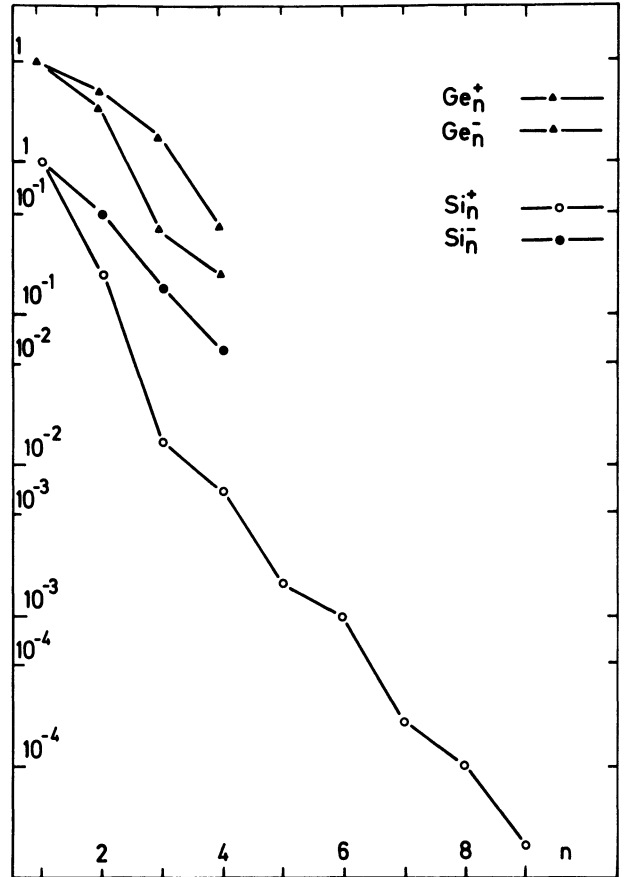


FIG. 3. — Intensités relatives  $I(X_n^+)/I(X^+)$  et  $I(X_n^-)/I(X^-)$  des ions polyatomiques secondaires ( $X = Si, Ge$ ) émis sous bombardement ionique primaire (ions  $A^+$  de 6,5 keV), en fonction de  $n$  (pour plus de clarté, l'échelle relative au silicium a été décalée vers le bas par rapport à celle relative au germanium).

Nos mesures sont confirmées, pour les ions positifs du silicium, par celles de Bourguillot *et al.* [25] et Chupakhin *et al.* [26] obtenues par spectrométrie de source à étincelles.

Les résultats peuvent donc être récapitulés ainsi :

- ions  $C_n^+$  : renforcement des impairs
- ions  $C_n^-$  : renforcement des pairs
- ions  $Si_n^+$  et  $Ge_n^+$  : renforcement des pairs
- ions  $Si_n^-$  et  $Ge_n^-$  : pas d'alternances.

3.2 IONS HÉTÉRONUCLÉAIRES. — Les ions  $C_nH^-$  et  $C_nH^+$  présentent respectivement les mêmes alternances (Fig. 4 et 2) que les ions  $C_n^-$  et  $C_n^+$ . Le comportement des ions  $C_nH^-$  a déjà été signalé par Zandberg *et al.* [27].

4. Modèle de Hückel. — Nous ne détaillerons pas ici les diverses approximations qui conduisent à l'hamiltonien de Hückel à partir d'un hamiltonien moléculaire général; ce passage est décrit dans de nombreux travaux [28]. D'une façon générale, on peut dire que la méthode de Hückel est une technique à un électron où l'on suppose que chaque électron se meut dans le même potentiel moyen censé représenter les noyaux et les autres électrons. Ce potentiel effectif

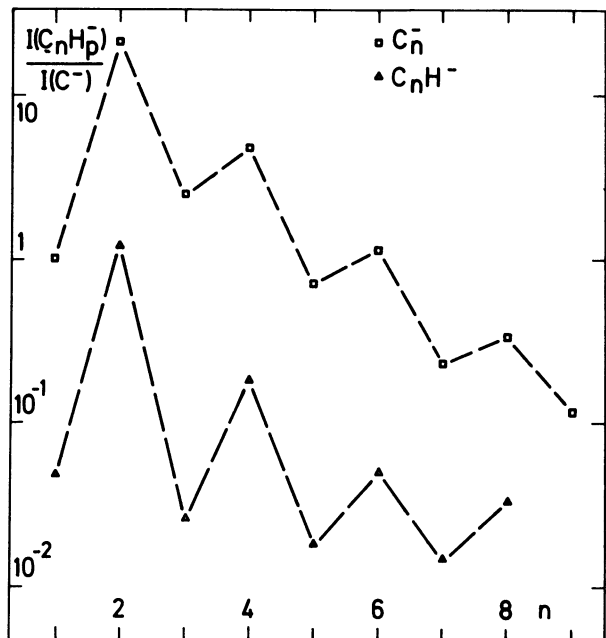


FIG. 4. — Intensités, rapportées à I(C<sup>-</sup>), des ions polyatomiques secondaires C<sub>n</sub><sup>-</sup> et C<sub>n</sub>H<sup>-</sup> émis par un échantillon de graphite sous bombardement primaire (ions A<sup>+</sup> de 6,5 keV), en fonction de n.

V<sub>eff</sub> est difficile à obtenir et l'on se contente de l'utiliser par l'intermédiaire d'intégrales de transfert β du type :

$$\beta_{i,i+1} = \int \varphi_i^*(r) [V_{\text{eff}}(r) + V_{i,\text{at}}(r)] \varphi_{i+1} \, d\tau$$

où φ<sub>i</sub> est une fonction d'onde atomique et V<sub>i,at</sub> le potentiel atomique centré sur le site i. On évalue ainsi une énergie électronique totale E<sub>e</sub> fonction des β. Pour obtenir la partie électronique D<sub>e</sub> de l'énergie gagnée dans le rapprochement des atomes, on doit soustraire l'énergie des constituants atomiques infiniment séparés. Par exemple, dans le cas d'un amas neutre de n atomes, on aura

$$D_e = E_e - nE_{\text{at}}$$

(<sup>2</sup>) On a

$$\beta_{2s} = \int \varphi_{2s,i}^* V_{\text{eff}} \varphi_{2s,i+1} \, d\tau.$$

Supposons que l'on puisse écrire V<sub>eff</sub> sous la forme

$$V_{\text{eff}} \sim \frac{Z_{\text{eff}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}$$

et évaluons Z<sub>eff</sub> à partir de β<sub>2s</sub> ~ 5 eV pour le carbone. On obtient ainsi (en unités atomiques)

$$Z_{\text{eff}} = \beta_{2s} \cdot [0,58 \zeta \langle \varphi_{2s,i} | \varphi_{2s,i+1} \rangle]^{-1}$$

où ζ est l'exposant de l'orbitale de Slater φ<sub>2s</sub>. Ce calcul donne, pour une distance R = 2,29 u.a. et ζ = 1,28 u.a., Z<sub>eff</sub> ~ 0,53, donc une énergie de répulsion entre ces potentiels effectifs de l'ordre de 3,2 eV. Ce même ordre de grandeur peut être utilisé pour les deux autres éléments, Si et Ge.

où E<sub>at</sub> est l'énergie électronique de l'atome. Il n'est pas tenu compte dans cette méthode de l'énergie de répulsion entre noyaux D<sub>c</sub> (dont on peut évaluer l'ordre de grandeur à approximativement 3 eV par liaison (<sup>2</sup>)) et on ne prend pas clairement en considération les forces de corrélation diélectroniques. Rappelons que l'énergie de liaison totale D est donnée par

$$D = D_e + D_c.$$

Ces faiblesses de la méthode vont obliger à ne l'appliquer que de façon comparative. D'abord pour déterminer la forme des amas : entre deux géométries à même nombre d'atomes n et même nombre de liaisons, on ne conservera que celle qui a la plus forte énergie D<sub>e</sub>. Lorsque par contre seul le nombre d'atomes est le même, on ne choisira celle qui a le nombre de liaisons le plus élevé que si son énergie électronique D<sub>e</sub> est nettement plus élevée (d'approximativement 3 eV par liaison en plus). Grâce à ces règles, les formes les plus stables pourront être déterminées pour les diverses valeurs de n ; voyons comment pourront être mises en évidence les alternances de stabilité.

L'examen des énergies de liaison entraîne une première remarque : en effet, à l'énergie de répulsion entre noyaux près, le gain d'énergie dans une liaison est donné par :

$$D_e(n) - D_e(n - 1)$$

et cette quantité est, comme nous le verrons plus loin, toujours de l'ordre de 15 eV pour le carbone. C'est là un défaut souvent rencontré des méthodes approchées, défaut que l'on retrouve même dans les techniques plus perfectionnées de type CNDO où les énergies de liaison sont aussi trop importantes ; ainsi pour C<sub>2</sub>, la valeur obtenue est de 27,30 eV [20]. De même que pour les méthodes CNDO, on ne pourra pas utiliser les énergies de liaison obtenues d'une manière absolue, mais seules seront significatives les variations relatives de ces énergies. La grandeur que l'on examinera sera donc la fonction de n

$$\Delta_n = D(n) - D(n - 1).$$

Dans les passages de n - 1 à n, l'accroissement du nombre de liaisons est, comme nous le verrons, la plupart du temps égal à l'unité. Supposant que la différence D<sub>e</sub>(n) - D<sub>e</sub>(n - 1) est alors toujours la même, la comparaison des Δ<sub>n</sub> se ramènera à celle des

$$\Delta_{en} = D_e(n) - D_e(n - 1).$$

On cherchera donc si cette dernière grandeur présente des alternances avec n. On introduira aussi pour les ions les quantités correspondantes Δ<sub>en</sub><sup>+</sup> et Δ<sub>en</sub><sup>-</sup>.

Ce mode opératoire va être appliqué aux éléments du groupe IV-B dont la particularité est de former des hybrides du fait de la proximité des énergies atomiques E<sub>s</sub> et E<sub>p</sub> des niveaux s et p. En règle générale,

le carbone existe sous deux variétés allotropiques : le graphite (hybridation  $sp^2$ ) et le diamant (hybridation  $sp^3$ ). Par contre le silicium et le germanium cristallisent tous deux dans le réseau cubique diamant. Ces données nous aideront à contrôler nos résultats sur les formes les plus stables. Signalons aussi que pour  $C_3$  et  $C_4$  des calculs *ab initio* donnent une forme linéaire en hybridation  $sp$  [29, 30]; pour  $C_3$ , ceci est d'ailleurs en accord avec les résultats expérimentaux [31].

4.1 HAMILTONIENS. — 4.1.1 *Liaisons  $\sigma$* . — Si l'on dénote  $|iJ\rangle$  [32] l'orbitale atomique  $sp^v$  qui pointe à partir du site  $i$  le long de la liaison  $J$ , on écrira les fonctions d'onde moléculaires  $\sigma$  sous la forme

$$|\psi\rangle = \sum_{i,J} a_{iJ} |iJ\rangle$$

et, l'origine des énergies étant prise au zéro du vide, l'hamiltonien s'écrira :

$$\mathcal{H}_\sigma = E_m \sum_{i,J} |iJ\rangle \langle iJ| + \Delta_\sigma \sum_{\substack{i,J \\ J' \neq J}} |iJ\rangle \langle iJ'| + \beta_\sigma \sum_{i,i' \neq i,J} |iJ\rangle \langle i'J| \quad (3)$$

où  $E_m$  est l'énergie moyenne

$$E_m = \frac{E_s + vE_p}{v+1}$$

et où la troisième somme inclut tous les sites  $i$  et  $i'$  liés entre eux.  $\beta_\sigma$  est l'intégrale de transfert,  $\Delta_\sigma$  l'intégrale de promotion; on montre que l'on a avec une bonne approximation [32]

$$\Delta_\sigma = \frac{E_s - E_p}{v+1} \quad (4)$$

relation qui permet d'obtenir  $\Delta_\sigma$  à partir des énergies atomiques.

4.1.2 *Liaisons  $\pi$* . — Dans une approximation à un électron, hamiltoniens  $\sigma$  et  $\pi$  sont complètement dissociés. L'hamiltonien  $\pi$  s'écrit :

$$\mathcal{H}_\pi = E_p \sum_i |i\rangle \langle i| + \beta_\pi \sum_{i,i' \neq i} |i\rangle \langle i'| \quad (5)$$

où  $|i\rangle$  représente l'orbitale  $\pi$  centrée sur l'atome  $i$ . Ce niveau, non dégénéré en hybridation  $sp^2$ , l'est doublement en hybridation  $sp$ .  $\beta_\pi$  est l'intégrale de transfert pour les niveaux  $\pi$ .

4.2 DÉTERMINATION DE  $\beta_\sigma$ . — Pour un cristal infini, on montre [32] que la largeur  $g$  de la bande interdite entre bandes de valence et de conduction, est liée à  $\Delta_\sigma$  et  $\beta_\sigma$  par

$$g = |-2\beta_\sigma + (v+1)\Delta_\sigma|. \quad (6)$$

Connaissant les valeurs mesurées de  $g$  dans les trois cas étudiés [33], le mode d'hybridation et la valeur de  $\Delta_\sigma$  donnée par (4), on peut en déduire  $\beta_\sigma$ . Les résultats ainsi obtenus figurent dans le tableau I. Nous admettrons que l'on peut utiliser ces valeurs pour les molécules de taille finie que nous considérons.

4.3 DÉTERMINATION DE  $\beta_\pi$ . — 4.3.1 *Carbone*. — Nous avons fixé la valeur de  $\beta_\pi$  en utilisant le même rapport  $\beta_\pi/\beta_\sigma = 0,436$  que celui employé par Pitzer et Clementi [35] dans leur calcul sur les  $C_n$  en hybridation  $sp$ . La valeur de  $\beta_\pi$  obtenue ainsi, soit  $-3,07$  eV, se situe bien dans la gamme des  $\beta_\pi$  trouvés dans la littérature [28].

4.3.2 *Silicium et germanium*. — Il n'existe pas, à notre connaissance, de calculs relatifs aux petits agrégats de silicium ou de germanium. Cependant, Bortolani *et al.* [36] ont fait un calcul de la structure de bande du silicium cristallisé dans une approximation de type liaisons fortes. A partir de leurs constantes on peut obtenir la valeur de  $\beta_\pi$ ; on trouve ainsi  $\beta_\pi = -0,73$  eV; nous avons utilisé par la suite une valeur proche de celle-ci,  $\beta_\pi = -0,8$  eV, qui rend mieux compte des faits expérimentaux.

Par ailleurs, nous avons employé pour le germanium la même constante  $\beta_\pi$  que pour le silicium, nous fondant sur la grande similitude des propriétés électroniques de ces deux éléments.

4.4 FORME DES AGRÉGATS ÉTUDIÉS ( $n \leq 8$ ). — Nous n'avons considéré que les formes qui respectent strictement les angles entre orbitales hybrides; en effet, ce type d'orbitale étant fortement dirigé, les intégrales de recouvrement et de transfert décroissent très

TABLEAU I

Paramètres  $\beta_\sigma$  et  $\Delta_\sigma$  utilisés dans la méthode de Hückel pour les trois types d'hybridation :  $sp$  ( $v = 1$ ),  $sp^2$  ( $v = 2$ ),  $sp^3$  ( $v = 3$ );  $g$  : largeur de bande interdite du cristal infini.

Élément	$g$ (a) (eV)	$E_s$ (b) (eV)	$E_p$ (b) (eV)	$E_p - E_s$ (eV)	$ \beta_\sigma $ (eV)	$ \Delta_\sigma $ (eV)		
						$v = 3$	$v = 2$	$v = 1$
C	5,33	19,45	10,74	8,70	7,03	2,18	2,90	4,35
Si	1,14	14,96	7,75	7,20	4,17	1,80	2,40	3,60
Ge	0,67	15,64	7,48	8,16	4,42	2,04	2,72	4,08

(a) Référence [33].

(b)  $E_s$  et  $E_p$  : énergies atomiques des niveaux s et p données par la référence [34].

rapidement lorsque, dans une liaison, l'axe d'une des hybrides s'écarte de l'axe de l'autre et les  $\beta$  à utiliser seraient beaucoup plus faibles.

Ainsi en hybridation  $sp$ , nous n'avons considéré que les formes linéaires ouvertes, rejetant les anneaux. Les diverses formes possibles en  $sp^2$  et  $sp^3$  sont représentées figures 5 et 6 avec en pointillé les liaisons coupées (on appellera  $N_c$  le nombre de liaisons

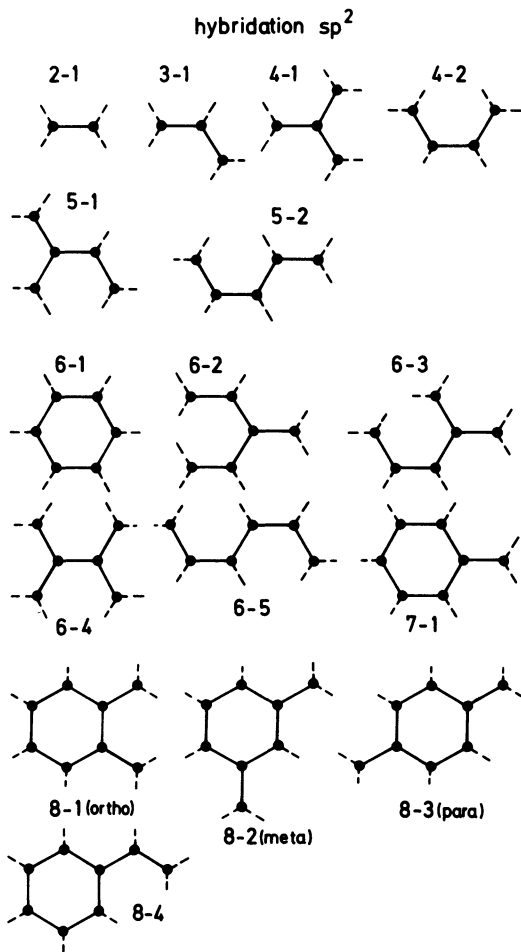


FIG. 5. — Hybridation  $sp^2$  : formes des agrégats  $X_n$  étudiés ( $n \leq 8$ ) respectant les angles des hybrides  $sp^2$ . Pour  $n \leq 6$ , les formes étudiées sont toutes les formes possibles des amas  $X_n$ . Pour  $n \geq 7$ , les seules formes retenues sont celles comportant l'hexagone de base du graphite (voir texte). Les formes sont repérées par 2 numéros dont le premier rappelle le nombre d'atomes de l'amas considéré.

coupées). Dans la recherche des formes les plus stables, il est évident que dès que le nombre d'atomes devient grand, la variété des formes possibles augmente énormément. Nous avons alors procédé de manière systématique. Par exemple, le calcul montre que pour  $n = 6$ , en hybridation  $sp^2$ , l'hexagone est bien plus stable que n'importe quelle chaîne ramifiée ouverte, ceci compte tenu de l'énergie de répulsion des noyaux; éliminant alors ces dernières, nous n'avons conservé, pour  $n > 6$ , que les agglomérats contenant un hexagone.

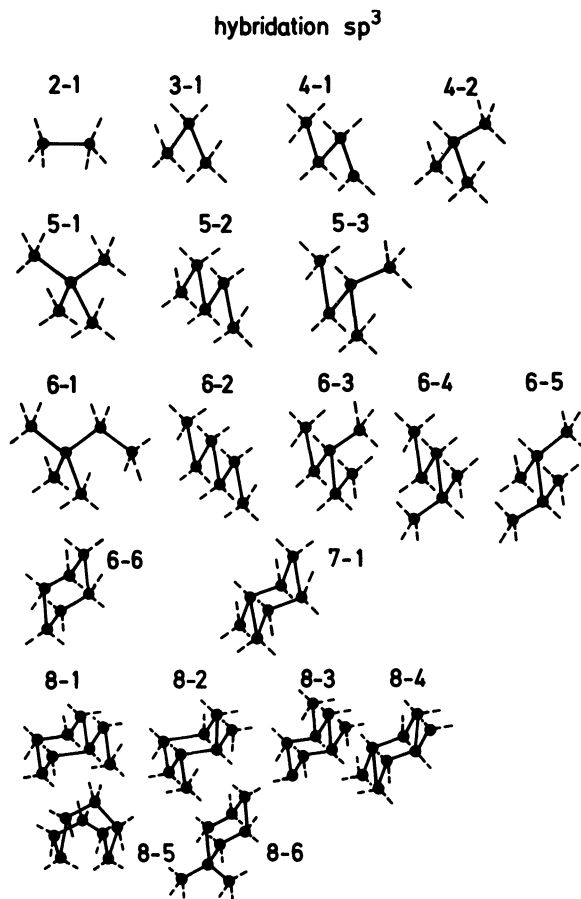


FIG. 6. — Hybridation  $sp^3$  : formes des agrégats  $X_n$  étudiés ( $n \leq 8$ ) respectant les angles des hybrides  $sp^3$ . Pour  $n \geq 7$ , seules les formes comportant un cycle (de 6 ou 8 chaînons) ont été retenues (voir texte). Les diverses formes sont repérées par 2 numéros dont le premier indique le nombre d'atomes de l'amas.

**5. Résultats.** — Nous avons établi un programme qui construit, pour chaque forme, la matrice de Hückel des liaisons  $\sigma$ , la diagonalise et donne ainsi les niveaux d'énergie  $\sigma$ . On construit en outre la matrice  $\pi$  (si  $\nu = 1, 2$ ) conduisant aux niveaux  $\pi$ . Les diverses énergies sont alors classées par valeurs croissantes et l'énergie électronique totale de la molécule ou de l'ion en est déduite en remplissant ces niveaux avec les  $4n$  (ou  $4n - \text{charge de l'ion}$ ) électrons de valence.

**5.1 FORMES LES PLUS STABLES.** — **5.1.1 Carbone.** — Pour les neutres, les ions positifs et négatifs, la géométrie la plus stable est, pour  $n \leq 5$ , obtenue pour la chaîne ouverte en hybridation  $sp$ . Pour  $n \geq 6$  et pour les trois états de charge, on ne peut plus déterminer laquelle des hybridations  $sp$  ou  $sp^2$  est la plus stable puisqu'un écart net de l'ordre de 3 eV en faveur des forme  $sp^2$  qui présentent une liaison supplémentaire n'est pas respecté (tableau II).

**5.1.2 Silicium et germanium.** — Les hybridations et formes les plus stables sont données tableau III. Ce sont les mêmes pour les deux éléments.



TABLEAU II

Amas de  $n$  atomes de carbone étudiés par la méthode de Hückel pour  $\beta_\pi = -3,07$  eV (voir texte). Toutes les grandeurs du tableau sont définies dans le texte. Au-delà de  $n = 5$ , on donne les énergies des deux hybridations en compétition (voir texte). Les numéros des formes correspondent à la figure 5. Pour l'hybridation sp, les agrégats sont linéaires.

$n$	$\Delta_{en}^+$ eV	$PI_n$ eV	$\Delta_{en}$ eV	$AE_n$ eV	ion +	Hybridations neutre	ion -
2	-14,26	13,71	-17,23	-13,02	sp <sup>2</sup>	sp	sp
3	-17,02	13,95	-17,26	-10,74	sp	sp	sp
4	-14,68	12,64	-13,36	-12,64	sp	sp	sp
5	-15,57	13,81	-16,75	-10,74	sp	sp	sp

$n \geq 6$	Ions positifs		Neutres		Ions négatifs	
	Hybridation (Forme)	$D_c^+(n)$ eV	Hybridation (Forme)	$D_c(n)$ eV	Hybridation (Forme)	$D_c^-(n)$ eV
6	{ sp sp <sup>2</sup> (F 6-1)	{ -76,65 -76,28	{ sp sp <sup>2</sup> (F 6-1)	{ -78,02 -79,35	{ sp sp <sup>2</sup> (F 6-1)	{ -79,38 -81,10
7	{ sp sp <sup>2</sup> (F 7-1)	{ -91,70 -91,87	{ sp sp <sup>2</sup> (F 7-1)	{ -94,05 -94,36	{ sp sp <sup>2</sup> (F 7-1)	{ -94,45 -96,12
8	{ sp sp <sup>2</sup> (F 8-2)	{ -106,58 -106,89	{ sp sp <sup>2</sup> (F 8-2)	{ -107,64 -109,33	{ sp sp <sup>2</sup> (F 8-2)	{ -108,71 -110,96

On vérifie ici que les tendances auxquelles on pouvait s'attendre compte tenu du mode d'hybridation du cristal infini sont bien réalisées. En effet, lorsque le nombre d'atome croît, l'hybridation sp<sup>2</sup> devient d'énergie comparable à sp pour le carbone, et le silicium et le germanium passent nettement de sp<sup>2</sup> à sp<sup>3</sup>. Pour le carbone, notons aux faibles nombres d'atomes, l'accord avec les résultats des calculs *ab initio* déjà rappelés plus haut [29, 30].

5.2 REMARQUES SUR LES NIVEAUX D'ÉNERGIE. — Les niveaux d'énergie des amas de carbone en hybri-

dation sp ont une disposition très analogue à celle supposée par Pitzer et Clementi dans leur schéma simplifié [35]. Ces auteurs supposaient en effet que par ordre d'énergie croissante, on trouve :

- une bande de  $(n - 1)$  états  $\sigma$  liants,
- deux niveaux de *bout de chaîne* situés de part et d'autre de la valeur  $E_m = (E_s + E_p)/2$ ,
- $n$  niveaux  $\pi$ ,
- enfin  $(n - 1)$  états  $\sigma$  antiliants.

Notre calcul montre (voir Fig. 7) qu'en fait les positions des trois derniers types de niveaux s'inter-

TABLEAU III

Amas de  $n$  atomes de silicium et de germanium étudiés par la méthode de Hückel pour  $\beta_\pi = -0,8$  eV (voir texte). Les grandeurs  $\Delta_{en}^+$  et  $AE_n$  (définies dans le texte) sont relatives à l'hybridation et la forme les plus stables. Les numéros des formes, indiqués entre parenthèses, correspondent aux figures 5 et 6.

$n$	Silicium		Silicium et Germanium			Germanium	
	$\Delta_{en}^+$ eV	$AE_n$ eV	Hybridations et formes les plus stables			$\Delta_{en}^+$ eV	$AE_n$ eV
			Ions positifs	Neutres	Ions négatifs		
2	-7,20	-7,75	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>	-7,56	-7,48
3	-6,49	-7,75	sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>	-6,92	-7,48
4	-6,79	-8,25	sp <sup>3</sup> (F 4-1)	sp <sup>2</sup> (F 4-2)	sp <sup>2</sup> (F 4-2)	-7,16	-7,97
5	-6,78	-8,18	sp <sup>3</sup> (F 5-2)	sp <sup>2</sup> (F 5-1)	sp <sup>2</sup> (F 5-2)	-7,16	-8,03
6	-11,92	-7,75	sp <sup>3</sup> (F 6-6)	sp <sup>3</sup> (F 6-6)	sp <sup>3</sup> (F 6-6)	-12,53	-7,48
7	-6,96	-7,75	sp <sup>3</sup> (F 7-1)	sp <sup>3</sup> (F 7-1)	sp <sup>3</sup> (F 7-1)	-7,34	-7,48
8	-6,84	-7,75	sp <sup>3</sup> (F 8-6)	sp <sup>3</sup> (F 8-5)	sp <sup>3</sup> (F 8-5)	-7,19	-7,48

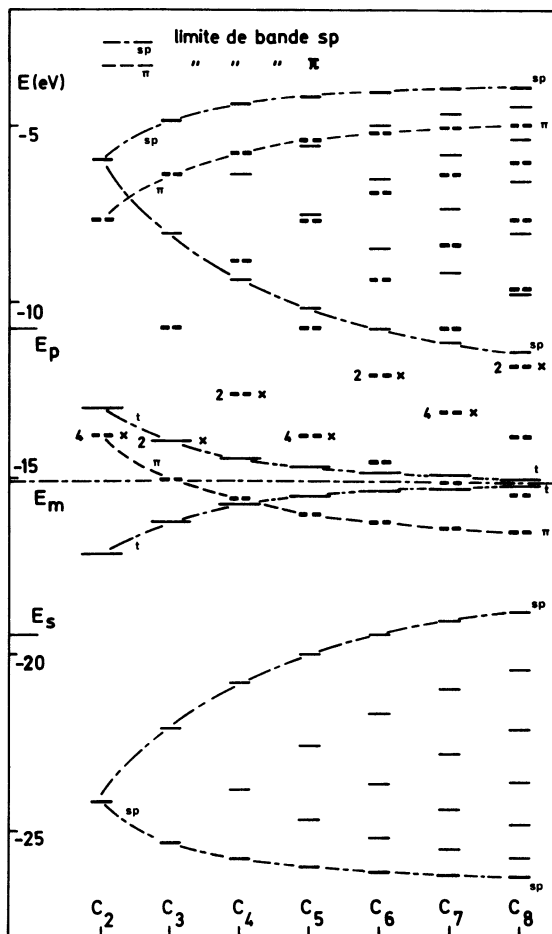


FIG. 7. — Niveaux d'énergie en hybridation sp des chaînes linéaires de carbone  $C_n$  ( $2 \leq n \leq 8$ ) : en trait plein, niveaux sp, en pointillés gras, niveaux  $\pi$ . Le dernier niveau occupé est repéré par une croix et le nombre placé à sa gauche indique sa population. Les limites de bandes sp liante et antiliante et de la bande  $\pi$  sont tracées en pointillés. « t » indique les 2 orbitales sp de bout de chaîne qui tendent toutes deux vers  $E_m$  quand  $n$  augmente.  $E_p$ ,  $E_s$  et  $E_m$  sont définies dans le texte.

pénètrent ; cependant, du point de vue de l'énergie totale, les deux dispositions sont équivalentes car dans les deux schémas les mêmes niveaux sont occupés ; en particulier, il y a toujours  $(2n - 2)$  électrons dans la bande  $\pi$  (pour les agrégats neutres) et le dernier niveau occupé est bien un niveau  $\pi$ .

Compte tenu de cette remarque, on pourra, pour interpréter les résultats sur les  $C_nH$ , partir du schéma simplifié de Pitzer et Clementi.

Notre deuxième remarque porte sur les résultats obtenus en hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$  où l'on voit apparaître un niveau  $(N - n')$  fois dégénéré à l'énergie  $E_p$  ( $n' = n - s_a$  si  $s_a$  est le nombre d'atomes saturés). Nous montrons en appendice que ce résultat était prévisible par des considérations simples sur l'hamiltonien  $\mathcal{H}_\sigma$ .

Examinons maintenant plus en détail les valeurs des constantes physiques des amas et comparons-les aux résultats expérimentaux.

### 5.3 CONSTANTES PHYSIQUES DES AMAS DE CARBONE.

— En raison de l'incertitude rencontrée plus haut sur la forme des amas de  $n \geq 6$ , notre discussion va être limitée aux cas  $n \leq 5$ .

5.3.1 Ions positifs. — Les quantités  $\Delta_{en}^+$ , portées tableau II, sont plus élevées lorsque  $n$  est impair (valeurs en italiques). Ce résultat qui exprime que la construction d'un amas de rang impair est plus facile est en accord avec la règle énoncée précédemment puisqu'on a bien une plus forte abondance des ions  $C_{2n+1}^+$  dans le spectre de masses.

On peut aussi rapprocher nos résultats de mesures de potentiels d'ionisation des  $C_n$  [37]. Ces derniers sont en général plus faibles pour  $n$  pair et les potentiels d'ionisation calculés donnent bien le même comportement (tableau II).

Remarquons aussi que les alternances obtenues sont dues aux seuls électrons  $\pi$  ; en effet, lorsque  $n$  croît, la bande  $\sigma$  liante ainsi que les deux niveaux de bout de chaîne, au total  $n + 1$  niveaux, sont toujours complets et donnent donc une contribution à l'énergie électronique qui évolue continûment. Cette remarque sera utilisée par la suite.

5.3.2 Ions négatifs ( $n \leq 5$ ). — Les valeurs des affinités électroniques  $AE_n$  du tableau II sont plus élevées pour les particules à nombre pair d'atomes (valeurs en italiques), ce qui est bien en accord avec le résultat expérimental.

On peut d'ailleurs rappeler à ce propos que les mesures d'affinité électronique faites sur  $C_2$  [38] donnent une valeur de 3,54 eV beaucoup plus élevée que l'affinité de C [38] (0,5 eV), ce qui explique bien une intensité des ions secondaires  $C_2^-$  vingt fois plus forte que celle des  $C^-$ .

Les énergies de dissociation des  $C_n$  neutres sont plus élevées pour  $n$  impair (tableau II). Il n'est donc pas possible de leur imputer les alternances très nettes observées sur les  $C_n^-$ .

### 5.4 CONSTANTES PHYSIQUES DES AMAS DE SILICIUM ET DE GERMANIUM.

— On remarque d'abord que lors du passage de  $n = 5$  à  $n = 6$ , le nombre de liaisons s'accroît de deux unités : la comparaison de  $\Delta_{e6}^+$  avec  $\Delta_{e5}^+$  et  $\Delta_{e7}^+$  n'est donc pas significative. Pour les ions positifs, on constate (tableau III) que pour  $n \leq 4$ , on obtient bien le comportement attendu (émission des ions de rang pair favorisée) puisque

$$\begin{aligned} \Delta_{e3}^+ &< \Delta_{e2}^+ \\ \Delta_{e4}^+ &> \Delta_{e3}^+ . \end{aligned}$$

Aux plus grands nombres d'atomes, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta_{e5}^+ &\sim \Delta_{e4}^+ \\ \Delta_{e7}^+ &\gtrsim \Delta_{e8}^+ \end{aligned}$$

résultats contredits par l'expérience.

En ce qui concerne les ions négatifs, on voit, tableau III, que les affinités électroniques ne varient pas pour  $n < 4$ . Ceci est en accord avec l'expérience

qui montre une décroissance continue de l'émission, diminution qui traduit alors, comme signalé dans le premier chapitre, la décroissance de la probabilité de transmettre à tous les atomes la même impulsion. Pour  $n \geq 4$ , l'affinité électronique calculée est plus élevée que pour  $n < 4$ . Ce phénomène n'est cependant pas observé; la raison peut être ici d'ordre expérimental car les intensités de ces ions sont très faibles.

Nous allons maintenant vérifier que l'on peut, à partir du même modèle, expliquer les résultats correspondant à des ions hétéronucléaires carbonés.

### 5.5 IONS HÉTÉRONUCLÉAIRES $C_nH^+$ et $C_nH^-$ .

On ne discutera ici encore que les cas  $n \leq 5$ . Au paragraphe 5.2 un schéma simplifié de la structure de niveaux des molécules  $C_n$  en hybridation  $sp$  a été donné. Supposons maintenant qu'un atome d'hydrogène (orbitale  $|s\rangle$ , énergie  $E'_s$ ) vienne former une liaison avec une des hybrides de bout de chaîne  $|n, N\rangle$ . Le nouvel hamiltonien s'écrira alors :

$$\mathcal{H}'_\sigma = \mathcal{H}_\sigma + E'_s |s\rangle \langle s| + \beta'_\sigma \{ |s\rangle \langle nN| + |nN\rangle \langle s| \} \quad (7)$$

où  $\mathcal{H}_\sigma$  est donné par (3) et  $\beta'_\sigma$  est l'intégrale de transfert relative à la liaison C—H. Si l'on se fonde par ailleurs sur le fait que  $E_s \sim E_m$ , et que, avant la fixation de

l'atome d'hydrogène, il existait un niveau concentré sur chacun des atomes de bout de chaîne, les deux termes ajoutés dans l'hamiltonien vont avoir pour seul effet de remplacer le niveau de bout de chaîne voisin de l'hydrogène par un niveau liant ( $\sigma_{LH}(C-H)$  Fig. 8) situé à  $\beta'_\sigma$  de  $E_m$  et un niveau antiliant ( $\sigma_{ALH}(C-H)$  Fig. 8) situé à  $-\beta'_\sigma$  de  $E_m$ . Ces modifications entraînent donc que, pour  $C_nH^+$ , on aura à disposer sur les niveaux  $\pi$ , qui, comme on l'a remarqué précédemment, permettent à eux seuls de rendre compte des effets d'alternance, non plus  $2n - 3$  électrons comme pour  $C_n^+$ , mais  $2n - 2$ . Les  $\Delta_{en}^+$  obtenus présentent bien les mêmes alternances que ceux calculés pour les  $C_n^+$ . Par ailleurs, les affinités électroniques des  $C_nH$  montrent la même évolution que celles des  $C_n$ . Ces résultats de calcul (M. Leleyter, à paraître) sont bien en accord avec ceux de l'expérience rappelés dans le chapitre 3.2.

### 6. Utilisation des méthodes semi-empiriques CNDO.

Pour tenter de contrôler les résultats obtenus par la méthode de Hückel, nous avons appliqué aux agrégats linéaires de carbone la méthode CNDO [20] qui présente un degré d'approximation intermédiaire entre les calculs *ab initio* les plus précis et la méthode de Hückel.

6.1 AGGLOMÉRATS  $C_n$ . — 6.1.1 Analyse des valeurs propres. — La figure 9 montre le schéma comparatif de la disposition des niveaux  $\pi$  Hückel et CNDO

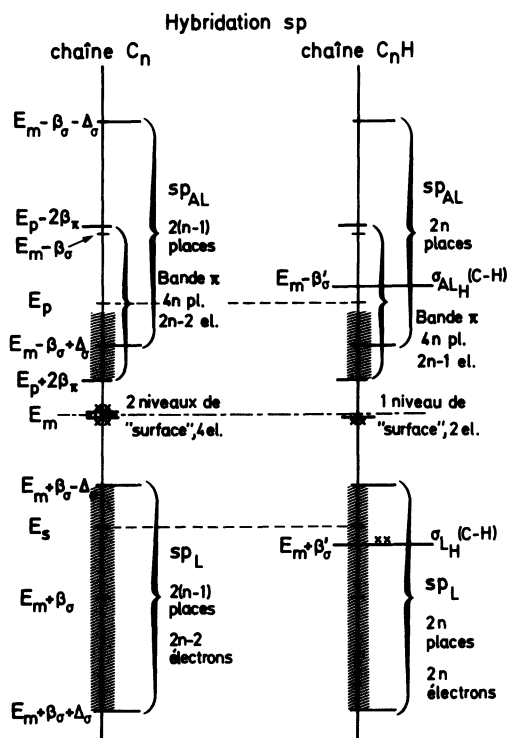


FIG. 8. — Comparaison des niveaux d'énergie en hybridation  $sp$ , des chaînes linéaires  $C_n$  et  $C_nH$ . En hachures, les niveaux occupés : bande  $sp$  liante ( $sp_L$ ) et une partie de la bande  $\pi$  ainsi que les niveaux de surface dont l'occupation est indiquée par le nombre de croix. Le nombre d'électrons peuplant les bandes est également mentionné.  $C_n$  comporte 2 niveaux de surface voisins de  $E_m$ . Pour  $C_nH$ , un des niveaux de surface donne naissance dans la liaison C—H à un niveau  $\sigma$  liant ( $\sigma_{LH}$ ) doublement occupé et un niveau  $\sigma$  antiliant ( $\sigma_{ALH}$ ) vide.

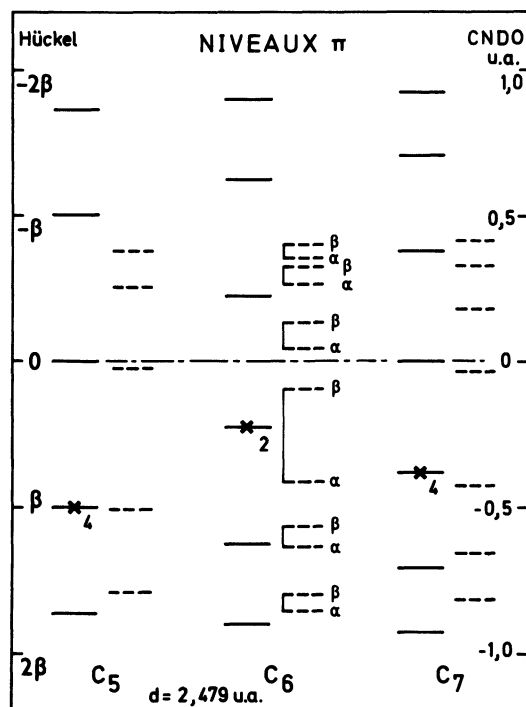


FIG. 9. — Comparaison des niveaux d'énergie  $\pi$  des agrégats linéaires  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$  obtenus par la méthode de Hückel (traits pleins; échelle de gauche : énergies en unités  $|\beta_\pi|$ ) et par la méthode CNDO (en pointillés; échelle de droite : énergies en u.a.; 1 u.a. = 27,21 eV) pour une distance C—C de 1,312 Å (= 2,479 u.a.). Le dernier niveau occupé est repéré par une croix et sa population est indiquée. Pour les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  de  $C_6$  en CNDO voir le texte.

pour  $C_5$ ,  $C_6$  et  $C_7$ . Le calcul CNDO a été réalisé avec le paramètre  $\beta_0 = -21$  eV<sup>(3)</sup> donné par Pople [20] et pour une distance C-C fixe de 1,312 Å donnée par Herzberg pour  $C_2$  [39].

Pour  $n$  pair, les molécules se mettent dans un état à couche ouverte  ${}^3\Sigma_g^-$ , et les deux principales variantes qui apparaissent (Fig. 9) sont, d'une part un fractionnement de chaque niveau  $\pi$ , et d'autre part une dissymétrie de ces niveaux par rapport à l'énergie de référence. Interprétons ces différences.

Le fractionnement des niveaux  $\pi$  provient des effets de corrélation. Dans le cas d'une couche ouverte, on utilise, dans l'approximation CNDO, deux opérateurs de Fock  $F^\alpha$  et  $F^\beta$  différents dont la diagonalisation donne les vecteurs et valeurs propres pour les spins  $\alpha$  et  $\beta$ . La configuration de  ${}^3\Sigma_g^-$  et de  $S_z$  maximum s'écrit comme un seul déterminant et comporte deux électrons, disons de spin  $\alpha$ , de plus que de spin  $\beta$ . On a donc une relation entre les indices de liaison [20]  $P_{ij}$  du type

$$\sum_{i,j} P_{ij}^\alpha = 2 + \sum_{i,j} P_{ij}^\beta$$

qui se traduit par un terme de corrélation entre électrons plus négatifs dans  $F^\alpha$  que dans  $F^\beta$ . Ceci explique que les niveaux obtenus à partir de  $F^\alpha$  soient plus stables qu'à partir de  $F^\beta$ . On rencontre cette séparation d'une manière générale dans les traitements Hartree-Fock.

<sup>(3)</sup> La correspondance entre  $\beta_0$  et le  $\beta_\sigma$  de la théorie de Hückel est  $\beta_\sigma = \beta_0 S_{ij}$  où  $S_{ij}$  est l'intégrale de recouvrement entre sites voisins. En utilisant cette relation, on trouve  $S_{ij} \sim 0,25$  ce qui est bien l'ordre de grandeur de cette intégrale.

La dissymétrie des niveaux peut aussi se comprendre. Les valeurs propres de l'hamiltonien de Hückel (5) pour un système linéaire de  $n$  atomes, en l'absence d'intégrales de recouvrement sont de la forme

$$\varepsilon_k^\pi = \beta_\pi \left( 2 \cos \frac{k\pi}{n+1} \right) = \beta_\pi A_k \quad k = 1, 2, \dots, n.$$

Si on suppose maintenant l'intégrale de recouvrement  $S$  non nulle, il est aisé de voir [28] que les énergies des orbitales moléculaires deviennent

$$\varepsilon_k^\pi = \beta_\pi \frac{A_k}{1 + SA_k}.$$

Suivant le signe de  $A_k$ , le dénominateur est tantôt inférieur, tantôt supérieur à l'unité. Les niveaux seront donc plus serrés que les niveaux Hückel habituels (obtenus avec  $S_{ij} = \delta_{ij}$ ) pour  $A_k > 0$  et au contraire, plus espacés pour  $A_k < 0$ , c'est-à-dire aux grandes énergies.

6.1.2 *Comparaison des constantes physiques obtenues.* — Le tableau IV donne les valeurs des  $\Delta_{en}^+$  et  $\Delta_{en}$  des agrégats  $C_n$  linéaires ( $n \leq 5$ ) ainsi que les potentiels d'ionisation et les affinités électroniques ( $n \leq 8$ ).

On retrouve les grandes lignes des résultats Hückel avec forte stabilité des  $C_{2k+1}^+$  (valeurs en italiques). Par ailleurs, les affinités électroniques des neutres sont bien plus fortes pour les amas à nombre d'atomes pair que pour ceux à nombre d'atomes impair (valeurs en italiques).

On remarque de plus que lorsque  $n$  augmente, les affinités électroniques tendent en moyenne vers

TABLEAU IV

*Chaînes linéaires de n atomes de carbone, étudiées par la méthode CNDO pour une distance C-C de 1,312 Å, un paramètre de liaison  $\beta_0(C) = -21$  eV et un exposant  $\zeta$  du carbone donné par les règles de Slater (réf. [20]). Toutes les grandeurs du tableau sont définies dans le texte.*

*On a pris comme références pour obtenir les énergies électroniques de liaisons  $D_e(n)$ ,  $D_e^+(n)$  et  $D_e^-(n)$ , l'énergie atomique de C (réf. [20])  $E(C) = -161,488\ 72$  eV, l'énergie de  $C^+$ ,  $E(C^+) = E(C) + PI(C)$ , et l'énergie de  $C^-$ ,  $E(C^-) = E(C) + AE(C)$ , où  $PI(C) = -10,74$  eV (réf. [34]) et  $AE(C) = +2,459\ 8$  eV (énergie du premier niveau inoccupé dans un calcul INDO de l'atome de C).*

Approximation CNDO — Hybridation sp					
$n$ (chaîne linéaire)	$\Delta_{en}^+$ eV	$PI_n$ eV	$\Delta_{en}$ eV	$AE_n$ eV	
2	- 17,921 0	16,943 5	- 24,122 5	- 1,137 4	
3	- 25,300 6	12,924 6	- 21,318 0	- 0,413 6	
4	- 21,579 6	9,958 8	- 18,580 0	- 2,876 1	
5	- 23,859 1	11,150 6	- 25,052 1	- 1,319 7	
$n \geq 6$	$D_e^+(n)$ eV	$PI_n$ eV	$D_e(n)$ eV	$AE_n$ eV	$D_e^-(n)$ eV
6	- 108,991	10,840 4	- 109,091	- 3,020 3	- 114,571
7	- 132,860	9,787 3	- 131,908	- 2,394 5	- 136,762
8	- 150,357	13,085 2	- 152,704	- 2,955 0	- 158,118

une limite de l'ordre de 3 eV. Les potentiels d'ionisation, de manière analogue, tendent aussi vers une limite  $\sim 11-12$  eV. A la différence du lithium [1], les deux limites sont différentes, ce qui est une préfiguration de la bande interdite du solide.

6.2 AGRÉGATS  $C_nH$ . — Nous avons calculé dans l'approximation CNDO les énergies des molécules et des ions  $C_nH$  dans les mêmes hypothèses qu'au paragraphe 5.5, c'est-à-dire pour des molécules linéaires avec l'atome d'hydrogène en bout de chaîne. Les résultats en sont : plus grande stabilité des ions  $C_{2k+1}H^+$ , affinités électroniques plus fortes pour les  $C_{2k}H$  (M. Leleyter, à paraître). Ces conclusions sont donc les mêmes que celles du calcul Hückel.

7. Conclusion. — Ce travail a eu pour but de vérifier sur les éléments du groupe IV-B une règle de correspondance entre les intensités des ions moléculaires secondaires ( $C_n^+$ ,  $C_n^-$ ,  $C_nH^+$ ,  $C_nH^-$ ,  $Si_n^+$ ,  $Si_n^-$ ,  $Ge_n^+$  et  $Ge_n^-$ ) et leurs constantes physiques, règle dont on a montré le bien-fondé dans une première partie consacrée à une mise au point sur les modèles de l'émission secondaire d'amas.

En général, la correspondance attendue s'est trouvée réalisée et les écarts enregistrés pour certains résultats relatifs au silicium et au germanium doivent plutôt être imputés à un manque de précision des expériences et du modèle de Hückel utilisé. Les résultats donnés par ce modèle simple sont cependant suffisants pour expliquer la plus grande partie des faits expérimentaux obtenus par émission ionique secondaire ou par des mesures directes des potentiels d'ionisation, et donner le comportement attendu en ce qui concerne le mode d'hybridation pour les molécules dont le nombre d'atomes avoisine la dizaine. Par ailleurs, les résultats Hückel et CNDO concordent dans leurs grandes lignes.

Il serait intéressant de poursuivre les calculs dans ce domaine pour tenter de lever certains points laissés dans l'ombre par ce travail, comme par exemple la géométrie et le mode d'hybridation des amas  $C_6$ ,  $C_7$  et  $C_8$ .

Appendice. — Existence d'un niveau  $N_c - n'$  fois dégénéré, de type p, à l'énergie  $E_m - \Delta_\sigma$ .

Nous allons faire ici la démonstration de l'existence de ce niveau pour une hybridation  $sp^3$ , mais elle s'étendrait sans difficulté à  $sp^2$ .

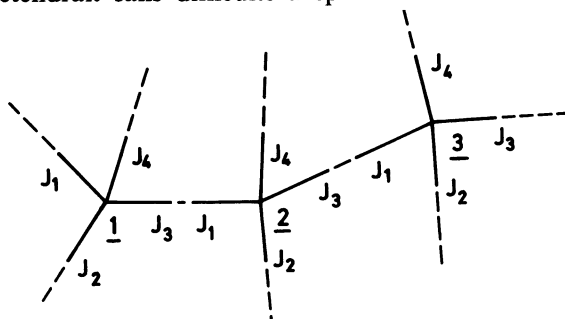


FIG. 10. — Chaîne de 3 atomes en hybridation  $sp^3$ .  $J_1, J_2, J_3$  et  $J_4$  repèrent sur chaque site les 4 orbitales hybrides.

Une valeur propre apparaissant à l'énergie  $E_m - \Delta_\sigma$ , nous allons déterminer son degré de dégénérescence en cherchant le nombre de jeux de coefficients  $a_{iJ}$  qui satisfont à

$$\mathcal{H}_\sigma |\psi\rangle = (E_m - \Delta_\sigma) |\psi\rangle. \quad (A.1)$$

Pour cela, projetons (A.1) sur tous les types d'orbitales. Prenons d'abord un atome à une seule liaison engagée comme l'atome 1 de la figure 10; on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta_\sigma(a_{1J_2} + a_{1J_3} + a_{1J_4}) &= -\Delta_\sigma a_{1J_1} \\ \Delta_\sigma(a_{1J_1} + a_{1J_3} + a_{1J_4}) &= -\Delta_\sigma a_{1J_2} \\ \Delta_\sigma(a_{1J_1} + a_{1J_2} + a_{1J_3}) &= -\Delta_\sigma a_{1J_4} \end{aligned} \quad (A.2)$$

$$\Delta_\sigma(a_{1J_1} + a_{1J_2} + a_{1J_4}) + \beta_\sigma a_{2J_1} = -\Delta_\sigma a_{1J_3}.$$

Pour un atome à deux liaisons (atome 2), on a :

$$\begin{aligned} \Delta_\sigma(a_{2J_1} + a_{2J_2} + a_{2J_3}) &= -\Delta_\sigma a_{2J_4} \\ \Delta_\sigma(a_{2J_1} + a_{2J_3} + a_{2J_4}) &= -\Delta_\sigma a_{2J_2} \end{aligned} \quad (A.3)$$

$$\Delta_\sigma(a_{2J_2} + a_{2J_3} + a_{2J_4}) + \beta_\sigma a_{1J_3} = -\Delta_\sigma a_{2J_1}$$

$$\Delta_\sigma(a_{2J_1} + a_{2J_2} + a_{2J_4}) + \beta_\sigma a_{3J_1} = -\Delta_\sigma a_{2J_3}.$$

Les trois premières équations de (A.2) sont vérifiées si  $\sum_J a_{1J} = 0$ , la quatrième si  $\sum_J a_{1J} = 0$  et  $a_{2J_1} = 0$ .

De même, les relations (A.3) sont vérifiées si

$$\sum_J a_{2J} = 0, a_{1J_3} = 0, a_{3J_1} = 0.$$

On voit que les conditions à remplir sont, quel que soit  $i$  :

$$\sum_J a_{iJ} = 0 \quad \text{et} \quad a_{iJ_i} = 0$$

où  $|iJ_i\rangle$  est une liaison saturée.

Considérons par exemple l'atome 2 (Fig. 10). On peut construire une solution propre de l'hamiltonien (3) en supposant tous les  $a_{iJ}$  nuls sauf les  $a_{2J}$  et en imposant à ces derniers de satisfaire à

$$\sum_J a_{2J} = 0 \quad a_{2J_1} = 0 \quad a_{2J_3} = 0.$$

Cette solution propre aura pour valeur propre  $E_m - \Delta_\sigma$ ; d'autre part, elle sera (avec la condition de normalisation) déterminée de manière unique.

On voit de même que pour l'atome 1 de bout de chaîne, en supposant tous les  $a_{iJ}$  avec  $i \neq 1$  nuls et en cherchant les conditions sur les  $a_{iJ}$  qui permettent d'obtenir la valeur propre  $E_m - \Delta_\sigma$ , on arrive, compte tenu de la condition de normalisation, à trois conditions pour quatre inconnues, donc deux solutions indépendantes. Au total, le nombre de racines à  $E_m - \Delta_\sigma$  sera bien égal à  $N_c - n'$  où  $N_c$  est le nombre de liaisons non saturées et  $n'$  le nombre d'atomes ayant au moins une liaison coupée.

## Bibliographie

- [1] JOYES, P., LELEYTER, M., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B*, **274** (1972) 751-4.  
LELEYTER, M., JOYES, P., *Rad. Effects* **18** (1973) 105-110.
- [2] JOYES, P., *J. Phys. & Chem. Solids* **32** (1971) 1269-75.
- [3] LELEYTER, M., JOYES, P., *J. Physique Lett.* **35** (1974) L 85-8.
- [4] LELEYTER, M., JOYES, P., *J. Phys. B* **7** (1974) 516-528.
- [5] HARRISON, D. E., Jr, US Naval Postgraduate School, Monterey, Ca. 93921, USA ; communication privée.
- [6] JACKSON, D. P., Atomic Research of Canada Ltd, Chalk River, Ontario, Canada ; communication privée.
- [7] JOYES, P., *J. Phys. B* **4** (1971) L 15-8.
- [8] BAUDON, J., *J. Phys. B* **6** (1973) 850-61.
- [9] KÖNNEN, G. P., Thèse (1974) Amsterdam, FOM Instituut voor Atoom en Molecuulfysica, Kruislaan 407, Pays-Bas.
- [10] STAUDENMAIER, G., *Proc. Int. Conf. Ion Sputtering and Related Phenomena*, Garching (Munich) (1972), 181-4.
- [11] BERNHEIM, M., *Rad. Effects* **18** (1973) 231-4.
- [12] HERZOG, R. F. K., POSCHENRIEDER, W. P., SATKIEWICZ, F. G., — NASA Report CR 683 (1967); — *Proc. Int. Conf. Ion Sputtering and Related Phenomena*, Garching (Munich), (1972) 173-179.
- [13] JURELA, Z., PEROVIĆ, B., *Can. J. Phys.* **46** (1968) 773-8.
- [14] JURELA, Z., *Proc. Int. Conf. Ion Sputtering and Related Phenomena*, Garching (Munich), (1972) 161-166.
- [15] BLAISE, G., SLODZIAN, G., *Revue Phys. Appl.* **8** (1973) 105-116.
- [16] WOODYARD, J. R., COOPER, C. B., *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 1107-1117.
- [17] OECHSNER, H., GERHARD, W., *Surf. Sci.* **44** (1974) 480-488.
- [18] JOYES, P., LELEYTER, M., *J. Phys. B* **6** (1973) 150-4.
- [19] HORTIG, G., MÜLLER, M., *Z. Phys.* **221** (1969) 119.
- [20] POPLE, J. A., BEVERIDGE, D. L., *Approximate Molecular Orbital Theory* (McGraw-Hill, New York) 1970.
- [21] SLODZIAN, G., *Ann. Phys.* **9** (1964) 591.
- [22] HONIG, R. E., *Advances in Mass Spectrometry* (Pergamon Press, Oxford) **2** (1962) 25-37.
- [23] SATKIEWICZ, F. G., GCA Technology Division, Bedford, Mass. USA, communication privée.
- [24] HINTENBERGER, H., FRANZEN, J., SCHUY, K. D., *Z. Naturforsch.* **18a** (1963) 1236-7.
- [25] BOURGUILLOT, R., CORNU, A., MASSOT, R., PELLET, J., Rapport CENG/DPC/IS/SSM 63-235 JG (1964), Grenoble, France.
- [26] CHUPAKHIN, M. S., GLAVIN, G. G., FISTUL, V. I., *Chemical Bonds in Semiconductors and Solids* (1967) édité par N. N. Sirota, Académicien, 103-106.
- [27] ZANDBERG, É. Ya., PALEEV, V. I., *Sov. Phys. Tech. Phys.* **17** (1972) 671-3.
- [28] SALEM, L., *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems* (New York, Benjamin) 1966.
- [29] CLEMENTI, E., MCLEAN, A. D., *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 45-7.
- [30] CLEMENTI, E., *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4501-5.
- [31] HERZBERG, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, tome III : *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (D. Van Nostrand Co, New York) 1966 p. 591.
- [32] FRIEDEL, J., LANNOO, M., *J. Physique* **34** (1973) 115-121.  
FRIEDEL, J., LANNOO, M., *J. Physique* **34** (1973) 483-493.
- [33] KITTEL, C., *Introduction à la Physique de l'état solide*, (Dunod, Paris) 2<sup>e</sup> édition, 1970 p. 302.
- [34] SLATER, J. C., *Phys. Rev.* **98** (1955) 1039-45.
- [35] PITZER, K. S., CLEMENTI, E., *J. Amer. Chem. Soc.* **81** (1958) 4477-4485.
- [36] BORTOLANI, V., CALANDRA, C., KELLY, M. J., *J. Phys. C* **6** (1973) L 349-L 353.
- [37] National Bureau of Standards, *Ionization Potentials*, NSRDS-NBS 26.
- [38] FELDMANN, D., *Z. Naturforsch.* **25a** (1970) 621-626.
- [39] HERZBERG, G., *loc. cit.* réf. [31], tome I : *Spectra of Diatomic Molecules*, 1966 p. 513.