



HAL
open science

Étude de la structure électronique des hydrocarbures linéaires saturés en fonction de leur taille. - I. Evolution d'un niveau électronique vers une structure de bande

J.J. Pireaux, R. Caudano, S. Svensson, E. Basilier, P.-A. Malmqvist, U. Gelius, K. Siegbahn

► To cite this version:

J.J. Pireaux, R. Caudano, S. Svensson, E. Basilier, P.-A. Malmqvist, et al.. Étude de la structure électronique des hydrocarbures linéaires saturés en fonction de leur taille. - I. Evolution d'un niveau électronique vers une structure de bande. *Journal de Physique*, 1977, 38 (10), pp.1213-1220. 10.1051/jphys:0197700380100121300 . jpa-00208689

HAL Id: jpa-00208689

<https://hal.science/jpa-00208689>

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
31.20N — 33.65

ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES HYDROCARBURES LINÉAIRES SATURÉS EN FONCTION DE LEUR TAILLE

I. Evolution d'un niveau électronique vers une structure de bande

J. J. PIREAUX (*), R. CAUDANO

Facultés Universitaires N.D. la Paix,
Laboratoire de spectroscopie électronique, 61, rue de Bruxelles, 5000 Namur, Belgique

S. SVENSSON, E. BASILIER, P-A MALMQVIST, U. GELIUS et K. SIEGBAHN

University of Uppsala, Institute of Physics, P.O. Box 530, 75121 Uppsala 1, Sweden

(Reçu le 7 mars 1977, révisé le 6 juin 1977, accepté le 13 juin 1977)

Résumé. — Les niveaux électroniques de valence des alcanes ont été étudiés en phases gazeuse et solide par spectroscopie des photoélectrons, et par calculs théoriques *ab initio*. La formation d'une structure de bande est mise en évidence pour ces molécules quasi-linéaires de taille croissante. Ainsi, nous montrons que le *n*-tridécano est un modèle fini adéquat pour simuler la structure de bande d'un solide infini. L'influence de la phase est de peu d'importance, comparée à l'influence de la variation de la distance entre les atomes constituant les molécules.

Abstract. — The valence electronic levels of the linear alkanes have been studied in the gas and solid phases by electron spectroscopy (AlK_{α}) and *ab initio* calculations. With increasing size these quasi-linear molecules show the formation of a band structure. It appears that *n*-tridecane provides a convenient finite model for simulating the band structure of an infinite solid. The influence of aggregation is found to be small compared with the variation of the interatomic distances in the molecules.

1. Introduction. — L'étude des bandes d'énergie occupées par les électrons dans les matériaux est fondamentale pour la physique de l'état solide. En effet, la répartition de ces électrons entre les différentes bandes permises et à l'intérieur d'une bande permise donnée définit les propriétés électriques (isolant, semi-conducteur, conducteur) et magnétiques des réseaux cristallins.

La notion de bande d'énergie est souvent introduite à l'aide d'un modèle simple : si deux atomes identiques s'approchent pour former une molécule, leurs nuages électroniques se chevauchent progressivement et chacun des niveaux électroniques propres à l'atome se dédouble. Cette levée de dégénérescence est plus importante pour les couches électroniques externes où le recouvrement des orbitales atomiques est le plus important. Si *N* atomes (ou groupes d'atomes)

semblables forment une molécule ou un réseau, chaque niveau quantique de l'atome isolé évolue vers une structure de bande (contenant *N* sous-niveaux), caractéristique d'un solide.

Le but de ce travail est d'analyser expérimentalement, de façon systématique, l'évolution d'un niveau électronique discret vers une bande d'énergie. Dans cette idée, nous avons étudié par spectroscopie des photoélectrons E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis [1]) les bandes de valence les plus larges d'une série de molécules linéaires de longueur croissante, les alcanes. Ces composés du carbone dans la série des hydrocarbures linéaires saturés (formule C_nH_{2n+2} ; $n = 1$, méthane jusque $n \rightarrow \infty$, polyéthylène) ont été retenus pour la structure électronique simple ($1s^2 2s^2 2p^2$) du carbone, et pour l'absence de tout effet parasite, telle la présence d'un moment dipolaire, dans les molécules. En effet, ces alcanes quasi linéaires avec *n* croissant peuvent être considérés comme autant d'étapes successives dans la construction d'un solide linéaire quasi infini.

(*) Aspirant du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

Cet article montre que les résultats expérimentaux obtenus apportent une illustration, par ailleurs très didactique, des modèles théoriques de la formation d'une structure de bande. En plus de la synthèse de résultats publiés récemment [2], les données enregistrées dans les phases solide et gazeuse sont complétées pour permettre ainsi d'en déduire par comparaison l'influence d'une transition de phase. L'influence de la distance interatomique dans les molécules sur la largeur d'une bande de valence est également mise en évidence.

2. Principes et détails expérimentaux. — En spectroscopie E.S.C.A., le matériau à étudier, qu'il soit en phase gazeuse, liquide ou solide, est soumis à un flux de rayons X. Les photoélectrons éjectés [3] et n'ayant subi aucune autre collision avant la détection donnent, après une analyse en énergie, un spectre où chaque raie est caractéristique d'un niveau atomique ou moléculaire de l'échantillon et sur lequel sont basées les applications extrêmement diversifiées de la méthode E.S.C.A. [4, 5].

Dans les conditions normales de température et de pression, les alcanes existent dans les trois phases d'après la longueur de leur squelette carboné. Durant notre travail, nous avons donc utilisé deux spectromètres. Le premier est un prototype construit spécialement pour analyser les gaz et il a été décrit précédemment [6]. Le second est un appareil commercial Hewlett-Packard 5950A [7] destiné à étudier des solides dans l'ultra-haut vide. Les deux instruments sont caractérisés par leur haute résolution (0,5 eV) qui résulte de la monochromatisation de la radiation X incidente (AlK_{α} d'énergie 1 486,6 eV) et de la détection des photoélectrons par une matrice de multiplicateurs d'électrons.

Les alcanes gazeux ont été étudiés à une pression typique de 0,1 à 0,5 torr. Le gaz provenait, soit d'une bouteille sous haute pression ($n = 1$ à 4) soit de la pression partielle de gaz au-dessus de liquides ($n = 5, 9, 13$), éventuellement chauffés pour augmenter celle-ci. Les énergies des niveaux électroniques de valence ont été calibrées par rapport au niveau du vide en mélangeant le gaz avec de l'argon et en utilisant les références $Ar 3s = 29,23$ eV et $Ar 3p = 15,81$ eV [8]. Pour être étudiés en phase solide, les alcanes ($n \geq 5$) ont été condensés à basse température sur un doigt froid à une pression de gaz résiduels de 10^{-8} torr, l'analyse proprement dite étant conduite sous ultra-haut vide à $1-3 \times 10^{-9}$ torr. Ces composés sont isolants et leur photoionisation charge électrostatiquement l'échantillon. Leur emploi sous forme de films très minces et l'arrosage de leur surface par un canon à électrons de basse énergie ont permis de contrôler cet effet parasite. La calibration des spectres en phase solide a été réalisée de la façon suivante : pour un film d'alcane suffisamment mince sur un support en or, nous avons supposé un bon contact électrique existant entre les deux couches et nous repérons alors

l'énergie de la raie C 1s de l'alcane par rapport à la raie $Au 4f_{7/2}$ de l'or sous-jacent ($Au 4f_{7/2} = 83,8$ eV [8]). Il est important de noter dès à présent que l'énergie des photoélectrons en phase gazeuse est mesurée par rapport au niveau du vide, alors que le niveau de Fermi sert de référence pour les échantillons solides.

Les échantillons étudiés ont été obtenus de différentes sources commerciales et utilisés sans purification ultérieure. S'il n'est pas indiqué autrement, les alcanes étaient d'une pureté d'au moins 99 + % ; ils provenaient de Phillips Petroleum Co. ($n = 1$ à 4), de Aldrich Chemicals ($n = 5, 6, 8, 10, 13, 17$ (99 %) et 36 (98 %)), Merck ($n = 7, 9$), et Eastman Kodak Co. ($n = 26$).

3. Résultats et discussion. — **3.1 LES ORBITALES MOLÉCULAIRES (O.M.) DES ALCANES.** — La structure électronique de la bande de valence des alcanes est très simple, car elle ne contient que des électrons C 2s et C 2p, avec une contribution H 1s : les $6n + 2$ électrons de valence sont groupés en deux bandes, l'une de symétrie dominante C 2s (n O.M.) et l'autre de symétrie principale C 2p ($2n + 1$ O.M.), séparées par un important intervalle d'énergie. Notons tout d'abord que le nombre de niveaux d'énergie dans la bande C 2s est égal au nombre d'atomes dans la chaîne de l'alcane linéaire ; ces orbitales moléculaires décrivent les liai-

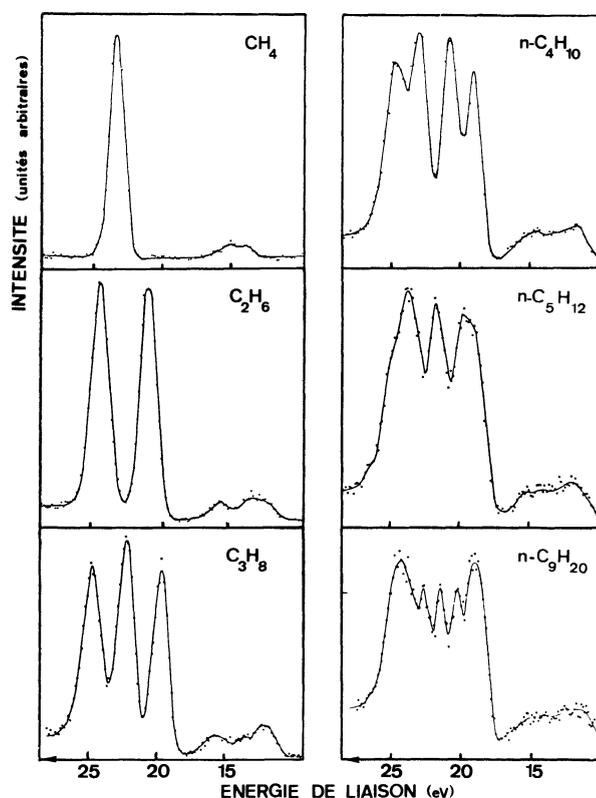


FIG. 1. — Spectres des électrons de valence des alcanes ($1 \leq n \leq 9$) enregistrés en phase gazeuse.

[Valence electron spectra of the alkanes ($1 \leq n \leq 9$) in the gas phase.]

sons carbone-carbone de l'alcane par combinaisons liantes et antiliantes des n orbitales atomiques [9]. D'autre part, les sections efficaces de photoionisation sont très différentes pour des orbitales atomiques de symétrie 2s ou 2p. On a montré en effet que

$$\sigma(\text{C } 2s)/\sigma(\text{C } 2p) \simeq 13$$

pour l'ionisation par la radiation X de l'aluminium [10]; cela explique que sur les spectres E.S.C.A. les bandes C 2s apparaissent (ca. 7 fois) plus intenses que les bandes C 2p. C'est pourquoi l'étude qui suit sera concentrée sur les orbitales moléculaires de caractère dominant C 2s.

Les spectres des électrons de valence des plus petites molécules ($n = 1$ à 5, 9), enregistrés en phase gazeuse, sont présentés à la figure 1. Les énergies de liaison des orbitales moléculaires C 2s sont reportées dans le tableau I, en même temps que les résultats de calculs théoriques *ab initio*. Les résultats des mesures obtenues en phase solide pour les molécules plus longues ($n = 5 \rightarrow \infty$) font l'objet de la figure 2. Pour aider à l'interprétation de ces spectres, les calculs d'orbitales moléculaires *ab initio* ont servi à simuler la forme des bandes C 2s des alcanes qui sont également rassemblées à la figure 2. A cette fin, des fonctions *delta* situées aux énergies *ab initio* (base minimale) des O.M. ont été convoluées à l'aide d'une fonction de Gauss ($2\sigma^2 \leq \text{largeur}$ à mi-hauteur expérimentale). Un poids égal a été attribué aux intensités de chaque niveau moléculaire, négligeant par là toute variation de section efficace de photoionisation à l'intérieur d'une même bande de symétrie fixée. Les données nécessaires à ce calcul sont reportées dans le tableau II.

Le spectre des photoélectrons du premier alcane de la série, le méthane (Fig. 1), révèle très distinctement les niveaux C 2s et C 2p. Le premier est le plus intense

à 23 électrons-volts (eV), tandis que le second, à 14,5 eV, subit un dédoublement Jahn-Teller [11].

Il est intéressant d'ouvrir ici une parenthèse pour commenter la notion d'hybridation appliquée au méthane. Selon cette théorie en effet, une transformation linéaire des orbitales atomiques de base est faite, pour les niveaux C 2s et C 2p proches en énergie, afin de former des orbitales moléculaires bicentriques, qui peuvent être utilisées dans une représentation en orbitales localisées de la structure électronique. Ces quatre orbitales hybrides (sp^3) équivalentes permettent d'expliquer, entre autres, la géométrie tétraédrique d'une molécule de méthane. Une expérience E.S.C.A. ne peut montrer ces quatre orbitales hybrides car les observables physiques (les énergies de liaison des orbitales moléculaires) sont basées sur la fonction d'onde totale de la molécule, qui n'est en aucun cas modifiée par une transformation unitaire des fonctions d'onde de base utilisées pour le calcul *ab initio*.

Pour la molécule d'éthane contenant deux atomes de carbone, le spectre de photoélectrons (Fig. 1) révèle deux orbitales distinctes dans la bande C 2s, situées à 23,9 et 20,4 eV; elles sont respectivement de type C-C liant et anti-liant. La bande de symétrie C 2s du propane ($n = 3$) quant à elle, contient trois pics bien résolus. L'accroissement du nombre d'atomes de carbone dans la molécule augmente proportionnellement le nombre de niveaux électroniques dans la zone de valence C 2s. Quatre structures distinctes sont enregistrées pour le *n*-butane ($n = 4$), bien qu'un recouvrement plus important entre ces pics soit marqué. Lorsque la taille de l'alcane s'accroît encore (*n*-pentane, $n = 5$), les cinq raies composant la bande C 2s se recouvrent fortement: trois pics seulement, qui peuvent être déconvolués en cinq sous-

TABLEAU I

Energies de liaison expérimentales ^(a) et calculées ^(b) des raies de photoélectrons C 2s des alcanes en phase gazeuse (en eV)

[Experimental ^(a) and calculated ^(b) binding energies of the alkanes valence levels measured in the gas phase (units in eV)]

Méthane		Ethane		Propane		<i>n</i> -Butane		<i>n</i> -Pentane		<i>n</i> -Nonane			
^(a)	^(b)	^(a)	^(b)	^(a)	^(b)	^(a)	^(b)	^(a)	^(b)	^(a)	^(b)		
(1)	22,93	25,66	23,91	27,66	24,60	28,75	24,73 (5)	29,06	25,0 (2)	28,22	24,5 (1)	$\left\{ \begin{array}{l} 28,62 \\ 27,92 \\ 26,77 \end{array} \right.$	
(2)			20,42	22,74	22,08	25,25	23,00 (5)	26,63	23,6 (1)	26,35	22,7 (1)		25,24
(3)					19,57	21,84	20,81	23,37	21,79	23,63	21,4 (1)		23,44
(4)							19,11	21,53	19,87 (5)	20,88	20,2 (1)	$\left\{ \begin{array}{l} 21,58 \\ 20,34 \end{array} \right.$	
(5)									18,70 (5)	20,19	18,8 (1)	$\left\{ \begin{array}{l} 20,15 \\ 20,00 \end{array} \right.$	

^(a) L'incertitude sur les valeurs est de 0,03 eV si elle n'est pas explicitée entre parenthèses.

^(b) Pour $n = 1$ à 4, une base étendue de type STO-4,31G est utilisée.

Pour $n = 5$ et 9 une base minimale de type STO-3G est employée.

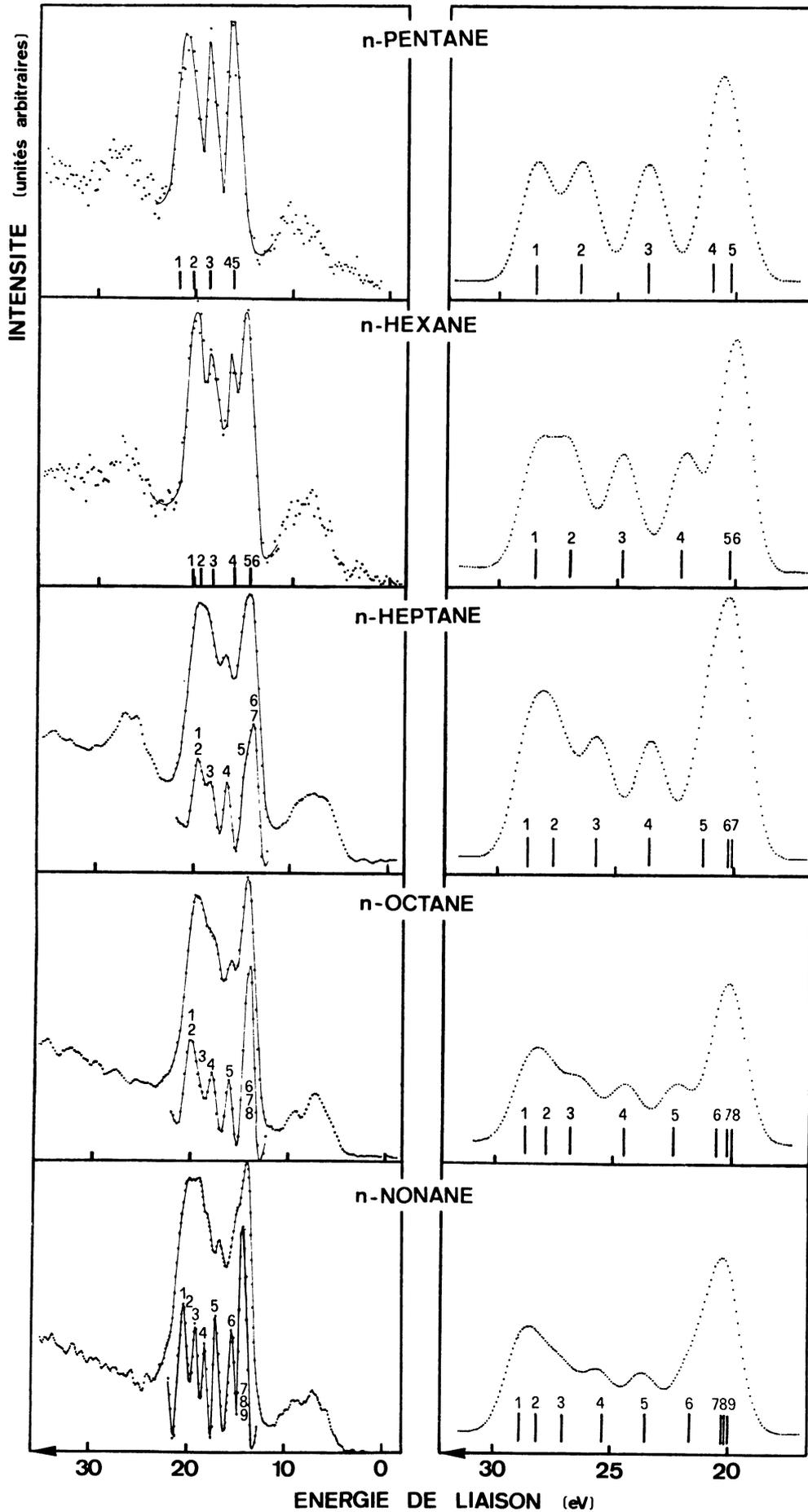


FIG. 2. — Spectres des électrons de valence des alcanes ($n \geq 5$) enregistrés en phase solide : à gauche : résultats expérimentaux ; pour $n = 7, 8, 9$, le spectre dérivé seconde est représenté sur chaque courbe inférieure ; à droite : simulation théorique de la forme de la bande C 2s à partir de calculs *ab initio*. Les niveaux électroniques sont numérotés pour la facilité de l'interprétation.

[Valence electron spectra of the alkanes ($n \geq 5$) in the solid phase : left : experimental results. For the molecules with $n = 7, 8$ and 9 , the second derivative of each spectrum is also shown on the lower curve ; right : theoretical simulation of the C 2s band shape (*ab initio* calculations).]

TABLEAU II

Energies de liaison expérimentales ^(a) et calculées ^(b) des raies de photoélectrons C 2s des alcanes en phase solide (en eV)

[Experimental ^(a) and calculated ^(b) binding energies of the alkanes valence levels measured in the solid phase (units in eV)]

<i>n</i> -Pentane		<i>n</i> -Hexane		<i>n</i> -Heptane		<i>n</i> -Octane		<i>n</i> -Nonane				
(^a)	(^b)	(^a)	(^b)	(^a)	(^b)	(^a)	(^b)	(^a)	(^b)			
(1)	19,5	28,22	20,0	28,40	19,1	{	28,50	19,4	{	28,62		
(2)	18,2	26,35	19,3	26,99							27,41	27,71
(3)	16,6	23,63	18,0	24,82	17,9	25,69	17,5	{	26,31	18,1		
(4)	14,2	{	15,8	22,26	16,3	23,51					24,49	16,8
(5)							20,89	14,4	{	20,30		
(6)	20,19	20,18	13,7	{	20,20	20,07	14,0				{	20,21
(7)												
(8)												
(9)												

^(a) L'incertitude sur les valeurs expérimentales est de 0,2 eV.

^(b) Calculs *ab initio* en base minimale de type STO-3G.

structures (Tableau I), se distinguent sur le spectre expérimental. Remarquons, en comparant les spectres *n* = 4 et *n* = 5, que l'orbitale moléculaire C 2s associée à l'allongement par un atome de C de la chaîne alcane pour un total impair d'atomes de carbone, se manifeste au centre de la bande C 2s. La densité des orbitales moléculaires s'accroît identiquement sur les côtés de haute et basse énergies de la bande C 2s. Ces constatations se vérifient encore sur le spectre du *n*-nonane (*n* = 9), où seulement cinq structures sont visibles dans la bande C 2s. A chacune des trois structures plus fines au centre de la bande est associée une seule orbitale moléculaire, alors que les pics extrêmes de la bande, plus larges, correspondent à trois niveaux électroniques. Les raies E.S.C.A. des orbitales moléculaires des alcanes deviennent si concentrées dans une étroite zone d'énergie que le spectre ressemble déjà à une structure de bande plutôt qu'à un ensemble de raies distinctes.

A partir du *n*-pentane, nous avons pu étudier les alcanes en phase solide (Fig. 2). Pour les molécules les plus légères (*n* = 5, 6, 7) la condensation s'obtient à très basse température (110-150 K) et les spectres E.S.C.A. présentent une contamination par l'eau adsorbée en surface des échantillons ; cette raie O 2s apparaissant à 26 eV n'interfère heureusement pas avec la bande C 2s des alcanes. En accord avec les formes des bandes C 2s du *n*-pentane et du *n*-hexane simulées à partir des résultats *ab initio*, les structures fines 1 et 2 ont été résolues à l'aide d'une méthode graphique [12] employant des profils gaussiens, et la largeur à mi-hauteur du pic 3 comme référence. En phase solide également on note que l'allongement de la chaîne alcane s'accompagne d'une augmentation du nombre des niveaux électroniques dans la bande

C 2s, ce qui se traduit par une disparition progressive de toute structure dans cette bande d'énergie. C'est pourquoi la dérivée seconde des spectres expérimentaux a été calculée pour les molécules *n* ≥ 7 : cette manipulation facilite la mesure correcte des énergies de liaison des pics, et révèle partiellement certaines sous-structures prévues par la théorie [13] (Fig. 2).

Pour des alcanes de longueur plus importante, la résolution de l'analyseur E.S.C.A. n'est plus suffisante pour distinguer les niveaux électroniques de plus en plus nombreux dans la bande C 2s. Les spectres des molécules avec *n* > 10 se révèlent tous très semblables entre eux et à celui du polyéthylène présenté à la figure 3. La bande C 2s est composée de deux

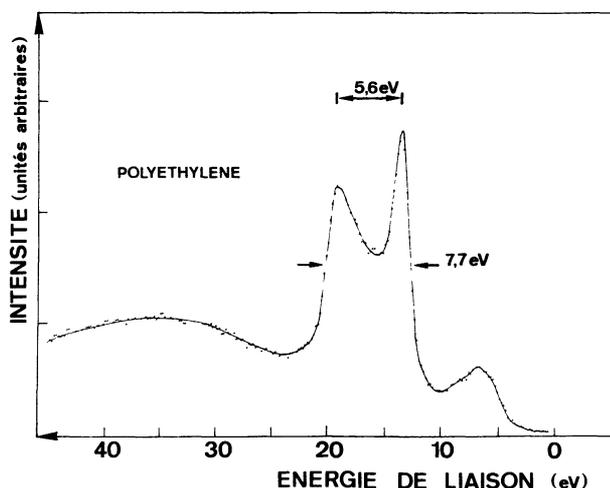


FIG. 3. — Spectre des électrons de valence du polyéthylène (phase solide).

[Valence electron spectrum of polyethylene (solid phase).]

structures : le pic de droite est étroit alors que la raie de gauche est plus large et asymétrique. Une étude plus spécialement approfondie de la bande de valence du polyéthylène (la dernière molécule de la série des alcanes) a déjà été publiée [14].

3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION DE PHASE. —

Les spectres E.S.C.A. des bandes de valence des alcanes enregistrés dans les phases gazeuse et solide peuvent être comparés afin de mettre en évidence un effet de transition de phase. On peut ainsi évaluer l'influence des interactions intermoléculaires et de champ cristallin dans la phase solide se traduisant par une modification de spectre des photoélectrons de la molécule isolée. Les spectres du *n*-pentane et du *n*-nonane sur les figures 1 et 2 par exemple, se révèlent très semblables. Les enregistrements effectués dans les deux phases montrent en effet le même nombre de structures dans la bande C 2s ; la différence la plus marquante consiste en un élargissement des niveaux enregistrés en phase solide. Comme les alcanes ne contiennent ni groupe polaire ni moment dipolaire, on comprend aisément que les interactions intramoléculaires ne modifient pas de façon appréciable les spectres d'état solide.

La comparaison détaillée des énergies de liaison des orbitales moléculaires des alcanes dans les deux phases permet cependant d'évaluer les effets de relaxation extra-moléculaire ou polarisation du solide durant la photoémission. Cette étude sera effectuée dans une publication postérieure.

3.3 FORMATION D'UNE STRUCTURE DE BANDE. —

3.3.1 Evolution d'un niveau électronique vers une structure de bande. — La figure 4 illustre schématiquement la formation d'une structure de bande telle que nous l'avons calculée par la méthode de Hückel étendue pour des alcanes de taille croissante, molécules qui sont autant d'étapes progressives dans la formation d'un solide quasi linéaire et infini : le polyéthylène. On remarque l'accroissement progressif du nombre de sous-niveaux disponibles dans une même bande C 2s lorsque le nombre d'interactions avec les atomes voisins augmente. On observe ainsi que le niveau unique C 2s du méthane se démultiplie en deux composantes dans l'éthane, en trois composantes dans le propane, etc. Cette levée de dégénérescence se poursuit lorsque la longueur de la chaîne alcane grandit. Cependant, comme la bande C 2s

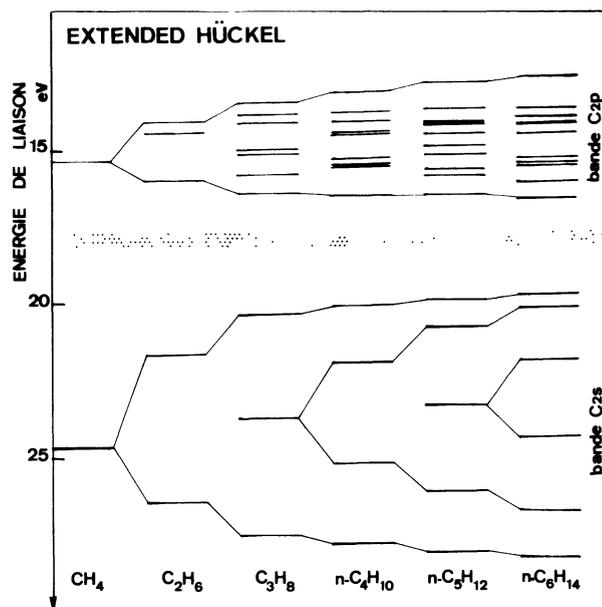


FIG. 4. — Diagramme de la formation d'une structure de bande pour les orbitales moléculaires de valence des alcanes, telle qu'elle est calculée par la méthode de Hückel étendue.

[Formation of a band structure in the valence molecular orbitals of the alkanes, according to extended Hückel calculations.]

s'étend en un domaine d'énergie de 7 à 8 eV seulement, la séparation en énergie entre les orbitales moléculaires diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone s'accroît. Progressivement, les orbitales se recouvrent et forment une structure de bande, dont la largeur maximale est rapidement atteinte (Tableau III).

3.3.2 Influence de la distance interatomique. —

L'amplitude de la levée de dégénérescence des niveaux électroniques lors de la formation d'une molécule (ou d'un solide) est fonction du recouvrement des fonctions d'onde électroniques d'une même orbitale sur deux atomes voisins. Elle dépend donc de la distance interatomique, dans le sens que la démultiplication d'une raie doit s'intensifier avec le rapprochement des atomes formant la molécule.

Les molécules simples d'éthane (C_2H_6), d'éthylène (C_2H_4) et acétylène (C_2H_2) forment un ensemble adéquat pour étudier cet effet, puisque leurs distances carbone-carbone valent respectivement 1,54, 1,33 et 1,21 Å. Les spectres E.S.C.A. des électrons de valence de ces molécules sont schématiquement représentés à la figure 5 et l'on y remarque que la différence d'énergie entre les deux composantes de la bande C 2s croît

TABLEAU III

Evolution de la largeur de bande C 2s en fonction de la longueur de la chaîne alcane (en eV)

[C 2s band width of the alkanes (in eV) as a function of the molecule chain length]

Molécule	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n-C_4H_{10}$	$n-C_5H_{12}$	$n-C_{13}H_{28}$	$n-C_{36}H_{74}$	Polyéthylène
Largeur de bande	1,3	5,0	6,5	7,1	7,4	7,5	7,6	7,7

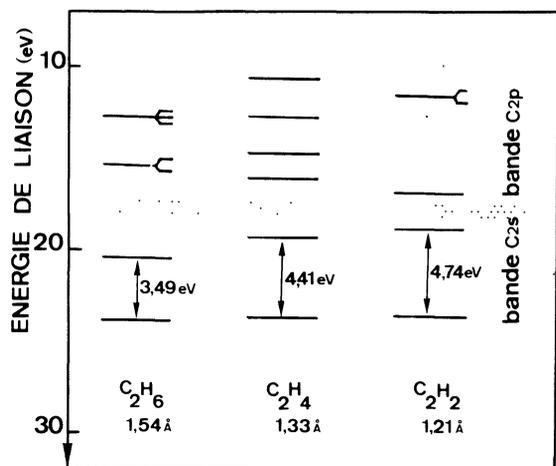


FIG. 5. — Energie de liaison des électrons de valence pour les molécules d'éthane, d'éthylène et d'acétylène. La distance en énergie séparant les deux composantes de la bande C 2s augmente lorsque la distance carbone-carbone dans ces molécules diminue.

[Binding energies of the valence electrons of ethane, ethylene and acetylene. The energy separation between the components in the C 2s band increases with decreasing carbon-carbon distance in these molecules.]

avec le raccourcissement de la distance carbone-carbone puisque cette séparation augmente de 3,49 à 4,41 [15] et 4,74 [16] eV.

3.3.3 *Modèle fini d'un solide infini.* — Les spectres E.S.C.A. des alcanes permettent de déterminer pour quel nombre n , c.-à-d. pour quelle dimension physique minimale du système étudié, la structure de bande C 2s d'une molécule de taille finie devient indiscernable du spectre du polymère, de longueur de chaîne infinie. Sur l'enregistrement du n -tridécanne de la figure 6,

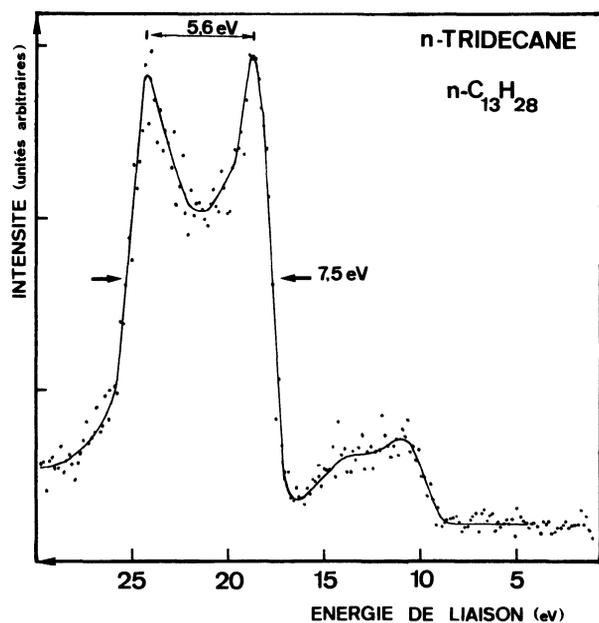


FIG. 6. — Spectre des électrons de valence du n -tridécanne ($n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$) (phase gazeuse).

[Valence electron spectrum of n -tridecane (gas phase).]

on note qu'aucune sous-structure ne peut plus être résolue dans la bande C 2s. D'autre part, ce spectre montre une ressemblance frappante avec celui du polyéthylène de la figure 3 : les largeurs à mi-hauteur des deux bandes C 2s sont identiques, de même que les distances entre les deux structures dominant cette bande. On peut donc conclure qu'une douzaine d'atomes (taille critique = 12) de carbone dans la chaîne de l'alcane sont suffisants pour simuler les propriétés électroniques d'un solide infini.

Récemment, Mason et Baetzold [17] ont étudié par spectroscopie des photoélectrons les bandes électroniques 4d de petits agrégats d'atomes d'argent de taille variable. Pour de grandes dimensions de ces particules, des bandes d'énergie caractéristiques de l'argent métallique sont observées. Il est cependant difficile d'évaluer exactement la taille critique pour ces grains d'argent ; une estimation pourrait être d'une demi-douzaine d'atomes par amas.

Certains calculs $X\alpha$ ont également été effectués sur la structure de bandes de particules de métaux (Cu, Ni, Pt, Pd) de taille variable. Messmer *et al.* [18] ont ainsi montré que la largeur de bande et les principales structures de la densité des états du solide peuvent déjà être obtenues pour des particules contenant une douzaine d'atomes. Notre analyse des alcanes vient donc compléter positivement ces deux résultats.

4. **Conclusions.** — Les spectres E.S.C.A. des électrons de valence des alcanes linéaires saturés ont été enregistrés en phase gazeuse et solide. Les différentes molécules de la série ont été considérées comme autant d'étapes progressives dans la formation d'un solide quasi linéaire et infini, pour mettre en évidence l'évolution d'un niveau électronique discret C 2s vers une structure de bande. Nous avons montré que la configuration des électrons de valence d'une chaîne moléculaire de taille finie et relativement courte ($n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$) simule déjà parfaitement la bande de valence d'une molécule de longueur pratiquement infinie, le polyéthylène. De la comparaison des spectres enregistrés dans les deux phases, nous avons conclu que, pour la série des alcanes, l'influence d'une transition de phase est réduite à un élargissement des raies. Enfin, nous avons montré que pour les molécules d'éthane, éthylène et acétylène un raccourcissement de la distance interatomique résulte en une augmentation de l'amplitude de la levée de dégénérescence des composantes de la bande C 2s.

Remerciements. — Nous tenons à remercier le Professeur J. M. André (Facultés Universitaires de Namur) de nous avoir communiqué les programmes de calcul de Hückel et *ab initio*. Un des auteurs (J. J. P.) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique Belge pour l'aide financière accordée durant ce travail.

Bibliographie

- [1] SIEGBAHN, K., NORDLING, C., FAHLMAN, A., NORDBERG, R., HAMRIN, K., HEDMAN, J., JOHANSSON, G., BERGMARK, T., KARLSSON, S. E., LINDGREN, I. et LINDBERG, B., *ESCA. Atomic, molecular and solid state structures studied by means of Electron Spectroscopy* (Almqvist and Wiksells, Uppsala) 1967.
- [2] a) PIREAUX, J. J., SVENSSON, S., BASILIER, E., MALMQVIST, P-A, GELIUS, U., CAUDANO, R. et SIEGBAHN, K., *Phys. Rev. A* **14** (1976) 2133.
b) PIREAUX, J. J. et CAUDANO, R., *Phys. Rev. B* **15** (1977) 2242.
- [3] EINSTEIN, A., *Ann. Phys.* **17** (1905) 132; **20** (1906) 199.
- [4] CAUDANO, R. et VERBIST, J. (Ed.), *Electron Spectroscopy-Progress in Research and Applications* (Elsevier, Amsterdam) 1974.
- [5] ABÉLARD, P. et GABIS, V., *L'actualité chimique* (Oct. 1975) 24; HOLLINGER, G. et TRAN MINH DUC, *L'actualité chimique* (Nov. 1975) 15; GRIMBLOT, J., *L'actualité chimique* (Déc. 1975) 10; DESSOLIN, M., *L'actualité chimique* (Jan. 1976) 16.
- [6] GELIUS, U., BASILIER, E., SVENSSON, S., BERGMARK, T. et SIEGBAHN, K., *J. Electron Spectrosc.* **2** (1973) 405.
- [7] SIEGBAHN, K., HAMMOND, D., FELLNER-FELDEGG, H. et BARNETT, E. F., *Science* **176** (1972) 245.
- [8] JOHANSSON, G., HEDMAN, J., BERNDTSSON, A., KLASSON, M. et NILSSON, R., *J. Electron Spectrosc.* **2** (1973) 295.
- [9] HOFFMAN, R., *J. Chem. Phys.* **40** (1963) 2047.
- [10] GELIUS, U., *Electron Spectroscopy*, D. A. Shirley (Ed.) (North-Holland, Amsterdam) 1972, p. 311.
- [11] TURNER, D. W., BAKER, C., BAKER, A. D. et BRUNDLE, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy* (Wiley, London) 1970.
- [12] SIEGBAHN, K., NORDLING, C., JOHANSSON, G., HEDMAN, J., HEDEN, P. F., HAMRIN, K., GELIUS, U., BERGMARK, T., WERME, L. O. et BAER, Y., *ESCA applied to free molecules* (North-Holland, Amsterdam) 1969.
- [13] PIREAUX, J. J., *Appl. Spectrosc.* **30** (1976) 219.
- [14] DELHALLE, J., ANDRÉ, J. M., DELHALLE, S., PIREAUX, J. J., CAUDANO, R. et VERBIST, J. J., *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 595.
- [15] BERNDTSSON, A., BASILIER, E., GELIUS, U., HEDMAN, J., KLASSON, M., NILSSON, R., NORDLING, C. et SVENSSON, S., *Phys. Scr.* **12** (1975) 235.
- [16] MALMQVIST, P-A, BASILIER, E., GELIUS, U., PIREAUX, J. J., SVENSSON, S. et SIEGBAHN, K., à paraître.
- [17] MASON, M. G. et BAETZOLD, R. C., *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 271.
- [18] MESSMER, R. P., KNUDSON, S. K., JOHNSON, K. H., DIAMOND, J. B. et YANG, C. Y., *Phys. Rev. B* **13** (1976) 1396.
-