



HAL
open science

Étude de la structure électronique des hydrocarbures linéaires saturés en fonction de leur taille. - II. Mécanisme de relaxation électronique durant la photoémission

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. - II. Mécanisme de relaxation électronique durant la photoémission. *Journal de Physique*, 1977, 38 (10), pp.1221-1227. 10.1051/jphys:0197700380100122100 . jpa-00208690

HAL Id: jpa-00208690

<https://hal.science/jpa-00208690>

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

II. Mécanisme de relaxation électronique durant la photoémission

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. — L'énergie de liaison des électrons C 1s des alcanes a été mesurée en phases gazeuse et solide par spectroscopie des photoélectrons à très haute résolution. Elle décroît faiblement dans un intervalle de 0,6 eV avec l'allongement de la taille de la molécule en phase gazeuse. Ce très faible déplacement chimique est expliqué, à l'aide de différents modèles théoriques (CNDO/2 et Δ SCF *ab initio*), par la variation de l'énergie de relaxation des couches électroniques durant la photoémission. En phase solide, la réponse du milieu à la photoémission se traduit par une polarisation du solide dont l'énergie équivaut à 10 % de celle de la relaxation intramoléculaire.

Abstract. — The core electron binding energies of the alkanes have been measured in the gas and solid phases by high resolution electron spectroscopy (AlK_α). They slowly decrease over a range of 0.6 eV with the increasing size of the molecules in the gas phase. This small chemical shift is explained, with the aid of various theoretical models (CNDO/2 and Δ SCF *ab initio*), as being a consequence of the relaxation energy variations of the electronic shells during the photoemission. In the solid phase, the magnitude of the polarization or extramolecular relaxation energy amounts to about 10 % of the intramolecular relaxation energy.

1. Introduction. — L'évaluation précise du bilan énergétique du mécanisme de la photoémission demande de dépasser la loi simple de l'effet photoélectrique [1a]

$$E = h\nu - E_{\text{Cin}} \quad (1)$$

où $h\nu$ est l'énergie de la radiation incidente et E_{Cin} est l'énergie cinétique du photoélectron. Le bilan E mesuré par un spectromètre n'est pas l'énergie de liaison de l'électron dans son état fondamental dans un modèle d'orbitales gelées [1b] car il faut tenir compte de toute perturbation de l'état final du système. En effet, pour s'ajuster au nouveau potentiel central attractif résultant de la photoionisation, tout atome

ionisé évolue très rapidement vers une configuration énergétiquement plus stable; dans cette relaxation, les charges électroniques sur les différentes couches se redistribuent sous l'influence de la charge de l'ion central. Hedin et Johansson [2] ont montré que les orbitales externes au niveau ionisé contribuent pour la plus grande part à ce réajustement. En séparant arbitrairement la contribution de l'état initial et final, on redéfinit :

$$E = E_1 - E_{\text{rel}}, \quad \text{et} \quad E_1 = h\nu - E_{\text{Cin}} + E_{\text{rel}} \quad (2)$$

où E_1 est l'énergie de liaison dans l'atome *gelé*.

Le processus de relaxation atomique réduit toujours l'énergie de liaison E ($E_{\text{rel}} > 0$). Dans une molécule, l'éjection d'un photoélectron est accompagnée d'une relaxation extra-atomique supplémentaire, car des électrons extérieurs à l'atome ionisé peuvent

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

aussi former écran à la charge créée par l'intermédiaire des liaisons interatomiques. De plus, dans un solide, la relaxation extramoléculaire devra être prise en considération ; alors, l'écoulement des charges peut aussi provenir d'un large volume du solide (polarisation locale du solide).

Par ailleurs, on observe généralement que les énergies de liaison des électrons sur les niveaux de cœur sont plus importantes pour les atomes ou les molécules isolées que pour les liquides ou solides correspondants. La même constatation est faite lorsque l'on passe d'atomes libres à leurs molécules diatomiques. Les systèmes plus grands ayant plus de degrés de liberté pour la réorganisation électronique, toute variation de relaxation provoque une modification équivalente de l'énergie de liaison de l'électron étudié.

Ces mécanismes de relaxation ont été étudiés expérimentalement par spectroscopie des photoélectrons E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis [3]), en mesurant les énergies de liaison des électrons des composés du carbone dans la série des alcanes linéaires saturés (de formule C_nH_{2n+2} ; $n = 1$, méthane jusque $n \rightarrow \infty$, polyéthylène) [4]. Ces molécules quasi linéaires permettent d'étudier en détail le phénomène de relaxation électronique. La grandeur de la molécule peut en effet être augmentée progressivement (avec le nombre n d'atomes de carbone) ; un grand nombre de composés peuvent être étudiés sous forme de molécules libres, sous forme de solides condensés, ou dans les deux phases successivement ; et la relaxation peut enfin être étudiée pour les niveaux électroniques de cœur ou de valence des molécules. Ces résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide de différents modèles théoriques qui ont permis de séparer différentes contributions à la relaxation électronique.

Une première partie de ce travail donnera un très bref rappel des principes et détails expérimentaux. Ensuite, nous rapporterons et discuterons les résultats expérimentaux pour les niveaux de cœur et de valence des alcanes.

2. Principes et détails expérimentaux. — La technique expérimentale utilisée a été décrite dans un article précédent [5]. Rappelons brièvement que l'étude a été effectuée à l'aide de deux spectromètres. Le premier est un prototype construit pour étudier les gaz ; le second est un instrument commercial HP 5950A destiné à étudier les solides dans l'ultra haut vide. Les deux appareils sont caractérisés par une très haute résolution de 0,5 eV. En phase gazeuse, les énergies de liaison des niveaux de cœur des alcanes ont été calibrées en mélangeant à l'échantillon étudié un gaz de référence, en l'occurrence CO_2 , dont la position du niveau C 1s a été mesurée avec précision à $279,69 \pm 0,14$ eV [5] par rapport au niveau du vide (E_v). L'étude s'est déroulée pour une pression de gaz de 0,1 à 0,5 torr.

Pour être étudiés en phase solide, les alcanes ont

été condensés à basse température. Une calibration précise et reproductible de ces spectres E.S.C.A. a été obtenue par référence au pic Au $4f_{7/2}$ ($E = 83,8$ eV [6]) de l'or servant de support à l'échantillon. Notons que les énergies obtenues de cette façon sont mesurées par rapport au niveau de Fermi (E_f) de l'échantillon, en équilibre avec celui du spectromètre.

Les alcanes étudiés sont tous de source commerciale.

3. Energie de liaison des niveaux électroniques des alcanes. — **3.1 NIVEAUX DE CŒUR.** — Les énergies de liaison des électrons C 1s des alcanes, mesurées en phase gazeuse par rapport au niveau du vide, ainsi que les déplacements chimiques déterminés par rapport à la raie du méthane, sont reportés dans le tableau I. Par comparaison aux valeurs de plusieurs eV enregistrées pour d'autres séries de molécules [7], les déplacements chimiques des alcanes sont faibles. Ainsi la différence maximale observée entre la position du pic C 1s du n -tridécanes et celle du méthane correspond à un déplacement de 0,6 eV seulement. Cependant, les centres de gravité des pics ont été mesurés avec grande précision ($\pm 0,02$ eV), ce qui met en évidence une lente mais indiscutable diminution de l'énergie de liaison en fonction du nombre des atomes de carbone dans les molécules d'alcanes. Un effet de saturation est très net, la différence de glissement chimique entre deux molécules voisines diminuant lorsque la dimension de la chaîne s'accroît. Comme les alcanes sont des molécules tout à fait symétriques, ne possédant pas de moment dipolaire, ni de groupement polaire, le déplacement chimique est donc causé uniquement par l'addition de groupements $-CH_2-$.

TABLEAU I

Energies de liaison du niveau de cœur C 1s des alcanes (en eV)

[Binding energies of the core C 1s level of the alkanes (in eV)]

Alcane (C_nH_{2n+2})	Phase gazeuse (^a)	Phase solide	Différence (éq. (7))
—	—	—	—
$n = 1$	290,83 (0,0)	—	—
$n = 2$	290,71 (– 0,12)	—	—
$n = 3$	290,57 (– 0,26)	—	—
$n = 4$	290,48 (– 0,35)	—	—
$n = 5$	290,42 (– 0,41)	284,70	5,72
$n = 6$	290,36 (– 0,47)	284,58	5,78
$n = 8$	290,31 (– 0,52)	284,47	5,84
$n = 9$	—	284,60	—
$n = 10$	290,27 (– 0,56)	284,47	5,80
$n = 13$	290,26 (– 0,57)	284,60	5,66
$n = 36$	—	284,56	—
$n \rightarrow \infty$	—	284,60	—

(^a) Avec, entre parenthèses, le déplacement chimique mesuré à partir de la raie du méthane ($n = 1$).

Les énergies de liaison des niveaux C 1s des alcanes, mesurées en phase solide par rapport au niveau de Fermi du spectromètre, sont rassemblées dans le tableau I. Suite aux problèmes de calibration propres à la phase solide [5], nous ne pouvons mettre en évidence dans ce cas un déplacement chimique significatif. Cependant, on notera que le déplacement chimique maximal mesuré en phase gazeuse, entre le *n*-pentane et le *n*-tridécanne, est de 0,16 eV seulement. Cette différence est donc dans les limites de l'écart standard (0,1 eV à 90 % de degré de confiance) des mesures en phase solide. Ces valeurs obtenues se dispersent autour d'une moyenne $E_{C1s} = 284,6$ eV. On peut estimer que la calibration est précise à mieux de $\pm 0,2$ eV en phase solide.

3.2 NIVEAUX DE VALENCE. — Nous résumons ici les données enregistrées pour les niveaux électroniques de valence des alcanes étudiés dans les phases gazeuse et solide. Le tableau II rassemble ces résultats. Ils

TABLEAU II

Energies de liaison des niveaux électroniques de valence de quelques alcanes () (en eV)*

[Binding energies of the valence levels of selected alkanes studied in the gas and solid phases (in eV)]

Molécules	Raie	Gaz	Solide	Différence (éq. (11))
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	1-2	18,70 (5)-19,87 (5)	14,2 (2)	5,1 (2)
	3	21,79 (3)	16,6 (2)	5,2 (2)
	4	23,6 (1)	18,2 (2)	5,4 (2)
	5	25,0 (2)	19,5 (2)	5,5 (2)
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	1	18,8 (1)	14,2 (2)	4,6 (2)
	2	20,2 (1)	15,2 (2)	5,0 (2)
	3	21,4 (1)	16,8 (2)	4,6 (2)
	4	22,7 (1)	18,1 (2)	4,6 (2)
	5	24,5 (1)	19,6 (2)	4,9 (2)
<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈	1	18,7 (1)	14,0 (2)	4,7 (2)
	2	24,3 (1)	19,5 (2)	4,8 (2)

(*) Pour plus de détails concernant les spectres, voir la référence [5].

ont été plus longuement commentés dans une publication précédente [5]. La différence systématique entre ces deux ensembles de valeurs reflète principalement la différence entre les niveaux d'énergie de référence utilisés, puisque les niveaux du vide (E_v) et de Fermi (E_f) sont respectivement employés en phases gazeuse et solide.

4. Analyse des déplacements chimiques. — Les déplacements chimiques des raies de cœur des spectres E.S.C.A. sont relativement bien compris [3, 7], et de nombreuses approches théoriques se sont développées pour estimer quantitativement cet effet. Nous en utiliserons quelques-unes ici pour tenter de découvrir l'origine des résultats enregistrés pour les alcanes.

4.1 LE MODÈLE DE POTENTIEL. — L'énergie de liaison d'un électron de cœur d'un atome est fortement influencée par la charge effective de cet atome. Toute modification sensible de la distribution électronique change cette énergie de liaison. Un des premiers modèles élaborés pour corrélérer un déplacement chimique positif (ΔE , vers une plus grande énergie de liaison), pour un atome A d'une molécule, par rapport à une énergie de référence, et la distribution des charges dans la molécule, est le modèle de potentiel :

$$\Delta E = K_A q_A + V_A + L \quad (3)$$

où q_A est la charge sur l'atome avant la photoionisation ; V_A est le potentiel de Madelung = $\sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}}$, c'est-à-dire la distribution des charges sur tous les autres atomes B de la molécule, distants de r_{AB} .

K_A et L sont des constantes empiriques à traiter comme paramètres. Nous utiliserons ici la valeur théorique [8] : $K_A = 22,1$ eV/unité de charge, et donc L sera une constante déterminée par le choix du niveau d'énergie de référence.

En utilisant les charges déduites d'un calcul CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlaps), nous obtenons pour les déplacements chimiques calculés

TABLEAU III

Déplacements chimiques pour la raie C 1s des alcanes observés et calculés par différentes méthodes (en eV)

[Chemical shifts of the C 1s level of the alkanes (in eV)]

Molécule	Expérience	Modèle de potentiel (éq. (3))	Potentiel de transition (éq. (5))	Δ SCF STO-3 G	Δ SCF STO-4.31 G
—	—	—	—	—	—
CH ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ H ₆	- 0,12	0,37	- 0,40	- 0,32	- 0,17
C ₃ H ₈	- 0,26	0,50	- 0,62	- 0,60	- 0,42
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	- 0,35	0,57	- 0,82	- 0,68	- 0,39
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	- 0,41	0,66	- 0,93	—	—
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	- 0,47	0,68	- 1,00	—	—
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	- 0,56	0,70	- 1,09	—	—

des alcanes les valeurs reportées à la 3^e colonne du tableau III. Le modèle échoue complètement puisqu'il prévoit pour le déplacement chimique un signe et une tendance opposés aux valeurs mesurées.

4.2 LA RELAXATION ÉLECTRONIQUE INTRAMOLÉCULAIRE. — Le déplacement chimique n'est pas déterminé uniquement par la distribution des charges dans l'état fondamental de la molécule. L'influence de l'état final, c'est-à-dire un atome ionisé avec redistribution des charges sur les autres atomes de la molécule, est généralement incluse dans un terme appelé relaxation.

Le réarrangement de la distribution des charges dans la molécule durant la photoémission peut être décrit comme un effet double : une contraction des orbitales locales autour de la charge positive centrale, et un écoulement de charges dans toute la molécule vers cet atome ionisé [9] :

$$E_{\text{rel}} = E_{\text{contraction}} + E_{\text{écoulement}} \quad (4)$$

Le premier terme est proportionnel à la charge dans l'état fondamental de l'atome ionisé ; il est essentiellement atomique et implicitement contenu dans le modèle de potentiel. Le second terme provient de la redistribution de la densité électronique dans le reste de la molécule. Il peut être développé en deux parties, comme dans le modèle de potentiel, i.e. en terme de la quantité de charge qui s'est écoulée vers l'atome ionisé et en un potentiel moléculaire créé par les autres atomes qui ont subi un réarrangement de charges. Généralement, le terme $E_{\text{écoulement}}$ est, de très loin, plus petit que l'autre facteur. Cependant, dans notre étude des alcanes nous devons conclure que cette contribution ne peut être négligée, c'est-à-dire qu'il faut prendre en considération tous les termes de la relaxation électronique.

4.3 LE MODÈLE DE POTENTIEL DE TRANSITION. — Le modèle de potentiel de transition tient implicitement compte de la relaxation électronique [10] :

$$\Delta E = K_A^T q_A^T + V_A^T + L^T \quad (5)$$

où la charge q_A^T et le potentiel moléculaire V_A^T sont calculés pour un état transitoire fictif, à mi-chemin entre les états fondamental et ionisé de la molécule. Les charges CNDO sont obtenues selon le schéma conventionnel du champ auto-cohérent. L'un des avantages de l'opérateur de transition [10] est de permettre de travailler avec un système électronique à couches fermées, évitant ainsi un calcul sur un état ionisé (avec couche ouverte) dont la convergence est lente et difficile à contrôler.

L'énergie de relaxation est définie selon

$$E_{\text{rel}} = (K_A^T - K_A) P_A + K_A^T (P_A^T - P_A) + (V_A - V_A^T) + \text{Cte} \quad (6)$$

où P_A est la population électronique sur l'atome A. Le premier terme doit être identifié à $E_{\text{contraction}}$; les second et troisième termes décrivent le potentiel créé par l'écoulement des électrons ; il est constitué par un potentiel d'écran (2^e terme) et par un potentiel de relaxation moléculaire (3^e terme).

En employant les charges obtenues par un calcul CNDO/2 et $K_A^T = 24,3$ eV/unité de charge, nous avons calculé les déplacements chimiques reportés dans le tableau III (4^e colonne). La corrélation obtenue entre le déplacement chimique prédit par ce modèle de potentiel de transition (éq. (5)) et les valeurs expérimentales est très bonne (Fig. 1) puisqu'une relation linéaire est vérifiée à $\pm 0,1$ eV ; le coefficient de corrélation vaut : $r^2 = 0,970$. Cependant, les énergies calculées sont deux fois plus importantes que les valeurs mesurées. Nous commenterons plus loin cette différence.

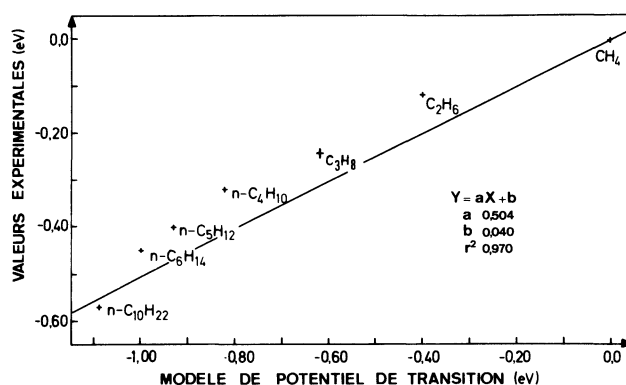


FIG. 1. — Corrélation entre les déplacements chimiques expérimentaux et les résultats du modèle de potentiel de transition.

[Correlation between the experimental chemical shifts measured for the C 1s line and the results of the Transition Potential Model.]

TABLEAU IV

Analyse des composantes de l'énergie de relaxation (éq. (6)) calculées par le modèle de potentiel de transition (en eV).

[Analysis of the various contributions to the relaxation energy ((eq. 6)) according to the Transition Potential Model (in eV).]

Molécule	E_{rel}	$E_{\text{contraction}}$	$E_{\text{écoulement}}$	
			Pot. écran	Pot. Relax.
CH ₄	14,1 (*)	8,95	12,16	- 6,59
C ₂ H ₆	14,9	8,85	11,96	- 5,51
C ₃ H ₈	15,2	8,84	11,97	- 5,17
n-C ₄ H ₁₀	15,5	8,83	12,01	- 4,94
n-C ₅ H ₁₂	15,7	8,82	12,05	- 4,78
n-C ₆ H ₁₄	15,8	8,81	12,05	- 4,68
n-C ₁₀ H ₂₂	15,9	8,81	12,00	- 4,49

(*) Dans la formule (6), nous avons ajusté $C = - 0,40$ eV pour que l'énergie de relaxation du méthane corresponde aux calculs de Meyer [11].

Les énergies de relaxation dérivées du modèle de potentiel de transition (éq. (6)) sont reportées dans le tableau IV pour les alcanes de taille croissante. L'effet de saturation qui se marque très nettement pour les plus grandes molécules, suggère que l'énergie de relaxation est la contribution la plus importante au déplacement chimique de la raie C 1s des alcanes. Analysons plus en détail les différentes composantes de l'énergie de relaxation. On notera d'une part (Tableau IV) que, selon les conventions de signes prises à l'éq. (6), c'est-à-dire en définissant une énergie de relaxation totale positive, le potentiel de relaxation moléculaire est toujours négatif, de signe opposé au potentiel d'écran; le tableau IV montre d'autre part que, parmi les trois termes constituant l'expression de l'énergie de relaxation, la variation de celle-ci est presque entièrement due au potentiel de relaxation moléculaire. En effet, tandis que l'énergie de relaxation croît de 1,8 eV dans la série étudiée, le terme de contraction et le potentiel d'écran sont pratiquement constants; ils décroissent en fait tous les deux d'environ 0,15 eV seulement. Notons que l'effet d'écran, qui correspond à la charge de 0,5 électron dans ce modèle, est pratiquement déjà maximum pour le méthane, malgré le fait que dans ce cas l'atome de carbone soit entouré par quatre hydrogènes seulement. L'importance du potentiel de relaxation moléculaire montre que la relaxation électronique est dominée par le mécanisme suivant: pour des molécules de taille croissante, l'écoulement des électrons pour compenser la charge créée lors de la photoémission s'effectue à partir d'atomes de plus en plus distants dans la molécule. Ce phénomène est illustré à la figure 2 pour la photoionisation d'une molécule de *n*-hexane: on note que tous les atomes de la molécule contribuent

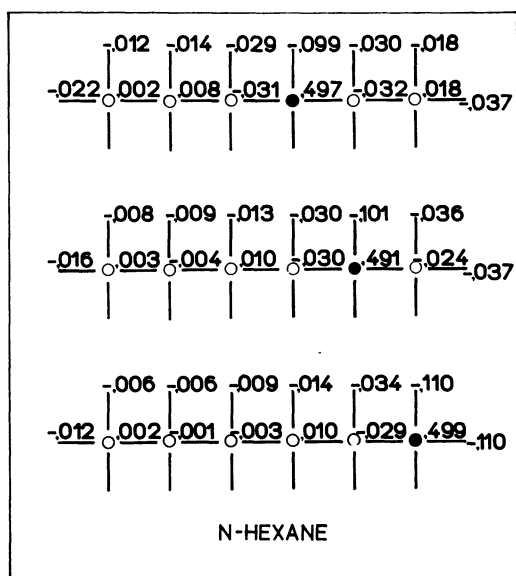


FIG. 2. — Ecoulement des charges sur les atomes d'une molécule de *n*-hexane, pour une ionisation de l'atome marqué de noir.

[Charge flow on the atoms of an *n*-hexane molecule, when the atom represented in black is ionized.]

à l'écran de la charge créée (marquée de noir; = 0,5 électron dans notre modèle). Il est intéressant de remarquer d'autre part l'alternance de signe dans l'écoulement des charges le long de la molécule.

4.4 CALCULS Δ SCF *ab initio*. — Le fait que la droite de corrélation entre les résultats expérimentaux et les calculs du modèle de potentiel de transition ne soit pas de pente unitaire (Fig. 1) signifie que l'énergie de relaxation a été surestimée par le modèle. Afin d'estimer dans quelle mesure les calculs semi-empiriques CNDO/2 ont affecté ces résultats, nous avons également utilisé une méthode *ab initio* ⁽¹⁾ pour étudier les énergies de liaison des niveaux de cœur C 1s de quelques alcanes. Pour tenir compte des effets de relaxation, il est nécessaire d'entreprendre des calculs de type Δ SCF, sur l'état fondamental et l'état ionisé de la molécule, et dans ce but, nous avons choisi de travailler dans l'approximation thermodynamique des *cœurs équivalents* (equivalent core approximation) [12].

Les déplacements chimiques calculés pour les raies C 1s des alcanes avec une base minimale (de type STO-3G) sont reportés dans le tableau III (colonne 5). On remarque à nouveau que, comparés aux valeurs expérimentales, les glissements chimiques calculés, bien que surestimés, reproduisent correctement l'évolution du niveau C 1s. Ce nouveau calcul prouve la puissance du modèle de potentiel de transition (de niveau CNDO), qui, malgré sa grande simplicité, est capable de tenir compte des phénomènes de relaxation électronique durant la photoémission. Rappelons en effet que, par définition, l'énergie de relaxation est la différence entre les énergies totales de l'état initial neutre et de l'état final ionisé de la molécule.

Le fait que les déplacements chimiques obtenus par les méthodes Δ SCF *ab initio* (STO-3G) et de potentiel de transition soient surestimés d'un facteur deux pourrait indiquer que ces approches sont limitées par leur base minimale. Les calculs Δ SCF-STO-4.31-G permettent en fait de vérifier cette supposition puisque, avec une base de calcul plus large, les déplacements chimiques obtenus sont plus faibles (Tableau III, colonne 6) et montrent même rapidement l'effet de saturation observé expérimentalement.

4.5 LA RELAXATION ÉLECTRONIQUE EXTRAMOLÉCULAIRE. — L'énergie de liaison d'un électron d'un niveau de cœur est toujours plus basse en phase solide ($E_{\text{solide}}^{\text{C1s}}$) qu'en phase gazeuse ($E_{\text{gaz}}^{\text{C1s}}$).

Cette différence

$$\overline{\Delta E}^{\text{C1s}} = E_{\text{gaz}}^{\text{C1s}} - E_{\text{solide}}^{\text{C1s}} \quad (7)$$

est d'une dizaine d'électron-volts environ pour les électrons des niveaux 1s des éléments de la seconde

⁽¹⁾ Le programme *ab initio* Gaussian 70 de Hehre W. J. a été employé; Hehre, W. J., Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana Univ. 1973, QCPE n° 236.

rangée du tableau périodique. Pour les alcanes plus précisément, nous avons mesuré une valeur moyenne $\Delta E^{C1s} = 5,7$ eV (Tableau I). Cependant, pour comparer les énergies de liaison du niveau C 1s en phases gazeuse et solide, il faut ramener les deux types de mesures à une même référence d'énergie, le niveau du vide. Or, lorsque la fonction de travail Φ d'un échantillon solide a été déterminée, il est possible d'exprimer l'énergie de liaison d'un photoélectron par rapport au niveau du vide du solide selon l'équation

$$E_v = E_f + \Phi. \quad (8)$$

La fonction de travail du polyéthylène (alcane avec $n \rightarrow \infty$) a été mesurée égale à 4,5 eV [13]; selon certains résultats d'absorption UV, on peut estimer que celle du pentane et de l'hexane est $> 4,2$ eV [14]. Il est donc raisonnable de prendre pour tous les alcanes étudiés en phase solide une valeur $\Phi \simeq 4,5$ eV. Comparant cette estimation avec la valeur $\Delta E^{C1s} = 5,7$ eV mesurée plus haut, nous remarquons qu'il existe toujours une différence d'énergie de $\simeq 1,2$ eV, non encore expliquée, entre les énergies de liaison C 1s des alcanes déterminées en phases gazeuse et solide. Cet effet peut être attribué à une relaxation extramoléculaire ou polarisation du solide durant la photoémission.

En effet, simultanément à l'émission d'un électron d'un niveau C 1s, la redistribution des charges dans l'alcane solide pourra se faire non seulement à partir des atomes voisins de cette molécule, mais aussi à partir d'un volume élémentaire du solide encore plus important. En phase solide donc, l'énergie de liaison de l'électron de cœur se voit encore diminuée. Cette relaxation extramoléculaire correspond à la polarisation des molécules avoisinantes dans le solide. Un modèle simple de milieu continu [15] permet d'évaluer l'énergie de polarisation diélectrique d'un solide durant la photoémission. Il suppose : qu'un *trou* créé par la photoémission, et représenté par une sphère, a une distribution de charge identique à celle de l'ion libre : que la différence d'énergie entre ce trou, écranté par le solide, et l'ion libre vaut

$$P = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \frac{1}{r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (9)$$

où ϵ est la constante diélectrique du solide, r est la distance moyenne entre plus proches voisins. Cette polarisation p a été calculée pour le méthane [16], et d'autres alcanes [14]. Elle varie faiblement dans une région d'énergie centrée autour de 1,5 eV, alors qu'une valeur déterminée expérimentalement pour le méthane est de 1,2 eV [16].

Ecrivant l'équation :

$$\overline{\Delta E}^{C1s} = E_{\text{gaz}}^{C1s} - E_{\text{solide}}^{C1s} = P + \Phi \quad (10)$$

nous remarquons que cette relation est vérifiée à 0,3 eV pour les niveaux C 1s des alcanes (Tableau I).

Nous concluons donc que la photoémission d'un électron d'un niveau de cœur des alcanes est relativement bien comprise et peut être décrite par le schéma de la figure 3.

Les énergies de liaison des niveaux de valence rapportées dans le tableau II montrent que pour les alcanes nous avons enregistré une différence d'énergie entre les deux phases :

$$\overline{\Delta E}^{\text{val}} = E_{\text{gaz}}^{\text{val}} - E_{\text{solide}}^{\text{val}} \quad (11)$$

qui vaut en moyenne 5,0 eV. Comparant cette donnée avec la valeur mesurée pour les niveaux de cœur (éq. (7)), nous remarquons que

$$\Delta^2 E = \overline{\Delta E}^{C1s} - \overline{\Delta E}^{\text{val}} \quad (12)$$

vaut environ 0,7 eV. Cette différence dans les déplacements chimiques de transition de phase, entre les niveaux de cœur et de valence, doit de nouveau être

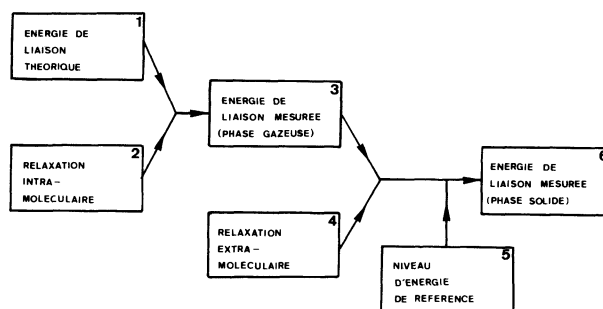


FIG. 3. — Schématisation des différentes contributions à la détermination de l'énergie de liaison d'un électron pour un niveau C 1s dans le solide. Une estimation de chaque terme est donnée entre parenthèses. 1) Un calcul théorique dans l'approximation de Koopmans identifie l'énergie de liaison de l'électron sur une orbitale à l'énergie de cette orbitale (305 eV). 2) Le réarrangement de la distribution électronique dans la molécule après l'ionisation diminue cette énergie de liaison de l'énergie de relaxation intramoléculaire (15 eV). 3) La prise en considération de 1) et 2) donne l'énergie de liaison observée en phase gazeuse (290 eV). 4) Dans un solide, la redistribution électronique s'effectue dans un volume qui dépasse celui de la molécule et engendre la polarisation du milieu (1,5 eV). 5) Les références d'énergie pour les phases solide et gazeuse sont différentes puisqu'elles correspondent respectivement aux niveaux de Fermi et du vide de l'échantillon (4,5 eV). 6) La considération de 4) et 5) permet de déduire de 3) l'énergie de liaison observée en phase solide (284 eV).

[Diagram of the various contributions to the electron binding energy of the C 1s level in a solid alkane. For each term, an estimated value is given in brackets. 1) According to theoretical calculations in the Koopmans' approximation, the binding energy of an electron on an orbital is equal to the energy of this orbital (305 eV). 2) After the ionization, the reorganization of the electronic cloud in the molecule lowers this energy by a value called the intramolecular relaxation energy (15 eV). 3) Taking into account 1) and 2) gives the binding energy measured in the gas phase (290 eV). 4) In the condensed phase, the rearrangement of the electronic cloud takes place in a volume which is larger than that of the molecule producing a polarization of the material (1.5 eV). 5) The energy references for the gas and solid phases measurements are different, as they correspond respectively to the vacuum and Fermi levels of the sample (4.5 eV). 6) Taking into account 4) and 5) gives the binding energy measured in the solid phase (284 eV).]

attribuée à la relaxation électronique. Les alcanes, en effet, sont des cristaux moléculaires où les interactions intermoléculaires sont réduites à des forces de type Van der Waals de très faible énergie ; nous pouvons donc négliger l'énergie de cohésion du solide, contrairement à ce que l'on observe pour les métaux [17]. Puisque les interactions électroniques à longue distance sont importantes pour la relaxation électronique extra-atomique, qu'elle soit intra- ou extramoléculaire, il est possible que l'énergie de relaxation dépende du degré de localisation de l'électron ionisé. Plus l'électron serait localisé (sur un niveau de cœur par rapport à un niveau de valence), plus la relaxation extra-atomique serait importante. Notons cependant que les énergies considérées ici sont faibles et à peine deux fois plus importantes que la précision que l'on peut donner à nos mesures expérimentales.

5. Conclusions. — Nous avons montré que les alcanes constituent une série de molécules très intéressante pour mettre en évidence les phénomènes de relaxation électronique accompagnant le processus de photoémission.

En phase gazeuse, les énergies de liaison des niveaux de cœur C 1s décroissent très lentement avec un accroissement du nombre d'atomes de carbone dans les molécules. Il faut prendre en considération la réorganisation de la distribution électronique sur les orbitales de valence, calculée par le modèle de potentiel

de transition, pour décrire de façon satisfaisante ces résultats expérimentaux.

L'analyse des populations électroniques montre dans ce cas que la compensation de la charge de la vacance centrale est constante, puisque l'écoulement électronique vers l'atome ionisé est toujours de 1 électron. C'est donc la variation du potentiel moléculaire, créée par la redistribution des charges sur les autres atomes, qui détermine complètement la variation d'énergie de relaxation électronique et par là la variation d'énergie du niveau C 1s des alcanes. Des calculs Δ SCF *ab initio* ont vérifié les résultats acquis par le modèle de potentiel de transition et ont montré que l'emploi d'une base minimale de calcul conduit à une surestimation des énergies de relaxation.

En phase solide, la réponse du milieu à la photoionisation influence également l'énergie de liaison mesurée. Cet effet de polarisation du solide vaut environ 1,5 eV, c'est-à-dire 10 % seulement de la relaxation intramoléculaire. La différence notée entre les effets de transition de phase pour les niveaux de cœur et de valence est également attribuée à une modification de la relaxation en fonction du degré de localisation de la charge créée.

Remerciements. — Un des auteurs (J. J. P.) remercie le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour l'aide financière accordée durant ce travail.

Bibliographie

- [1] a) EINSTEIN, A., *Ann. Phys.* **17** (1905) 132 ; **20** (1906) 199.
b) KOOPMANS, T. A., *Physica* **1** (1933) 104.
- [2] HEDIN, C. et JOHANSSON, A., *J. Phys.* **B 2** (1969) 1336.
- [3] 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.
- [4] PIREAUX, J. J., SVENSSON, S., BASILIER, E., MALMQVIST, P-A, GELIUS, U., CAUDANO, R. et SIEGBAHN, K., *Phys. Rev. A* **14** (1976) 2133 ;
PIREAUX, J. J. et CAUDANO, R., *Phys. Rev. B* **15** (1977) 2242.
- [5] PIREAUX, J. J., CAUDANO, R., SVENSSON, S., BASILIER, E., MALMQVIST, P-A, GELIUS, U. et SIEGBAHN, K., *J. Physique* **38** (1977) 1213.
- [6] JOHANSSON, G., HEDMAN, J., BERNDTSSON, A., KLASSON, M. et NILSSON, R., *J. Electron. Spectrosc.* **2** (1973) 295.
- [7] SIEGBAHN, K., NORDLING, C., JOHANSSON, G., HEDMAN, J., HEDIN, P. F., HAMRIN, K., GELIUS, U., BERGMARK, T., WERME, L. O. et BAER, Y., *ESCA applied to free molecules* (North Holland, Amsterdam) 1969.
- [8] SHIRLEY, D. A., *Adv. Chem. Phys.* **23** (1973) 85.
- [9] GELIUS, U. et SIEGBAHN, K., *Trans. Faraday Soc.* **54** (1972) 2571.
- [10] HOWAT, G. et GOSCINSKI, O., *Chem. Phys. Lett.* **30** (1975) 87 ;
SIEGBAHN, H., MEDEIROS, R. et GOSCINSKI, O., *J. Electron Spectrosc.* **8** (1976) 149 ; récemment, ces auteurs ont montré que ce modèle d'état de transition peut être également appliqué dans le cadre de la méthode *ab initio* :
GOSCINSKI, O. et SIEGBAHN, H., *Chem. Phys. Lett.* (1977) sous presse.
- [11] MEYER, W., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1017.
- [12] JOLLY, W. L. et HENDRICKSON, D. N., *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1863.
- [13] FUJIHIRA, M. et INOKUCHI, H., *Chem. Phys. Lett.* **17** (1972) 554 ;
DELHALLE, J., ANDRÉ, J. M., DELHALLE, S., PIREAUX, J. J., CAUDANO, R. et VERBIST, J. J., *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 595.
- [14] HOLROYD, R. A. et RUSSEL, R. L., *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 2128.
- [15] MOTT, N. H. et LITTLETON, M. J., *Trans. Faraday Soc.* **34** (1935) 485.
- [16] HIMPSEL, F. J., SCHWENTNER, N. et KOCH, E. E., *Phys. Stat. Sol.* **71** (1975) 615.
- [17] SVENSSON, S., MARTENSSON, N., BASILIER, E., MALMQVIST, P-A, GELIUS, U. et SIEGBAHN, K., *J. Electron. Spectrosc.* **9** (1976) 51.