



HAL
open science

Périodicités remarquables (modulo 4 ou 6) dans les stabilités d'amas du carbone et de l'étain

J. van de Walle, P. Joyes

► **To cite this version:**

J. van de Walle, P. Joyes. Périodicités remarquables (modulo 4 ou 6) dans les stabilités d'amas du carbone et de l'étain. *Journal de Physique*, 1985, 46 (7), pp.1223-1226. 10.1051/jphys:019850046070122300 . jpa-00210064

HAL Id: jpa-00210064

<https://hal.science/jpa-00210064>

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

79.70 — 79.90 — 36.40

Périodicités remarquables (modulo 4 ou 6) dans les stabilités d'amas du carbone et de l'étain

J. Van de Walle et P. Joyes

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Bât. 510, 91405 Orsay, France

(Reçu le 9 janvier 1985, accepté le 27 février 1985)

Résumé. — Nous rappelons d'abord les résultats obtenus sur des amas de carbone produits à l'état neutre (dans des jets supersoniques ensemencés) et post-ionisés. Analysés par spectrographie de masse, ces amas présentent une périodicité remarquable modulo 4 de leurs intensités : C_{11}^+ , C_{15}^+ , C_{19}^+ , etc... sont les plus abondants. Nous donnons ensuite nos résultats obtenus par spectrographie de masse des amas ionisés produits par évaporation de champ à partir d'une pointe liquide d'étain. Les ions Sn_n^{3+} présentent une périodicité remarquable modulo 6 : Sn_{19}^{3+} , Sn_{25}^{3+} , Sn_{31}^{3+} , etc... sont les plus intenses. Nous proposons l'interprétation suivante de ces phénomènes. Un maximum de stabilité, donc d'intensité, apparaît chaque fois que le nombre d'atomes est tel qu'il peut se constituer un nombre entier de boucles de 6 atomes pour le carbone (hybridation sp^2), de 8 atomes pour l'étain (hybridation sp^3). Ces boucles adjacentes 2 à 2 par une liaison commune induisent une périodicité modulo 4 et modulo 6, respectivement. Ce motif répétitif vient s'ajouter à une structure initiale de 11 atomes pour les C_n^+ et de 19 atomes pour les Sn_n^{3+} . Le principe d'un calcul ultérieur est aussi décrit qui devrait permettre de vérifier que ces géométries sont, pour les états de charge considérés, effectivement les plus stables.

Abstract. — We first recall the results obtained on carbon clusters formed in supersonic seeded beams and, then, post-ionized. When these clusters are analysed by mass spectrometry it appears that their intensities show a remarkable modulo 4 periodicity : C_{11}^+ , C_{15}^+ , C_{19}^+ , etc... are the most abundant species. We then give our results obtained by mass spectrometry of the ionic clusters emitted from a tin Liquid Metal Ion Source. The Sn_n^{3+} ions also present a modulo 6 remarkable periodicity : Sn_{19}^{3+} , Sn_{25}^{3+} , Sn_{31}^{3+} , etc... are the most intense species. We propose the following interpretation of these phenomena. A maximum of stability, and therefore a maximum of intensity in the mass spectrum, occurs when the number of atoms is such that it is possible to form an entire number of 6-atom, or 8-atom rings, respectively for carbon and tin. These rings are supposed to be linked two by two by a common side so that it appears a periodicity of the stabilities, respectively : modulo 4 and modulo 6. This periodic structure is added to an initial structure with 11 atoms for C_n^+ and 19 atoms for Sn_n^{3+} . The principles of a forthcoming theoretical calculation is also described which should allow the validity of the preceding assumptions to be verified.

1. Introduction.

Les techniques de production d'amas dans le domaine de tailles allant de la dizaine à quelques centaines d'atomes deviennent de plus en plus performantes. Nous voulons dans cet article faire le point sur les derniers résultats obtenus par spectrographie de masse concernant deux éléments du groupe IV, le carbone et l'étain.

Dans le solide massif, les éléments du groupe IV ont pour caractère commun de présenter une hybridation des orbitales de valence; tous ont aussi, à des degrés variables, tendance à adopter une structure amorphe [1]. En étudiant les amas à petit nombre d'atomes on peut espérer mieux comprendre comment s'élabore le solide, voir en particulier si dans

ces petites particules les orbitales non saturées (pendantes) apparaissent en proportion importante préparant ainsi une structure amorphe.

Signalons que les périodicités remarquables, c'est-à-dire l'observation, pour un élément X et un état de charge p (positif ou négatif) donnés, de fortes intensités $I(X_n^p)$ à des valeurs périodiques de n ne sont pas le fait des seuls éléments du groupe IV. Elles sont aussi observées pour les métaux alcalins [2], les métaux nobles [3], l'azote [4], l'oxygène [5], l'antimoine [6], le soufre [7], respectivement modulo : 2, 2, 2, 3, 4 et 8.

Dans un premier chapitre, nous évoquerons la technique du jet supersonique ensemencé en discutant plus particulièrement le mécanisme de formation des amas et les résultats récents de Rohlifing *et al.* [8] sur les C_n^+ . Le chapitre suivant sera consacré à la méthode

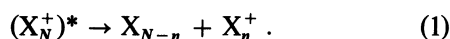
d'évaporation de champ à partir de pointes liquides, plus couramment désignée sous le nom LMIS (Liquid Metal Ion Source [9]). Nous discuterons le mécanisme d'émission, ce qui permettra de dégager d'étonnantes ressemblances avec le phénomène précédent. Nous donnerons ensuite nos résultats sur les Sn_n^p . L'origine physique des périodicités remarquables observées sera discutée dans une dernière partie.

2. Les jets supersoniques ensemencés.

Le principe de la technique du jet ensemencé est de mélanger une vapeur métallique X, caractérisée par une haute température et une basse tension de vapeur, à un gaz rare, l'hélium le plus souvent, de pression supérieure (1 à 10 torr), ce qui permet d'effectuer sur la vapeur une trempe suivie d'une forte détente où des vitesses supersoniques sont atteintes. Au cours de ces opérations, des amas X_N sont produits. Des modèles phénoménologiques ont permis de comprendre comment varie la production globale des X_N avec les différents paramètres expérimentaux [10] : pressions partielles de X ou d'hélium, distance effective d'aggrégation (entre la sortie du four et le col de la buse).

Les amas X_N formés sont post-ionisés puis observés par spectrographie de masse. En général, leur distribution de taille présente deux maxima. D'une part, un pic principal dont le maximum est situé à des valeurs de N qui, pour le carbone [8] et le plomb [10], sont de l'ordre de la centaine d'atomes. D'autre part, un pic situé vers les faibles masses, centré approximativement vers $n \sim 10$.

Il semble bien que ces deux pics n'aient pas la même origine. En effet s'ils provenaient du même mécanisme on s'attendrait à une évolution monotone des intensités et on s'expliquerait difficilement le creux entre les pics. Il est plus vraisemblable qu'il existe deux modes de formation. Alors que les plus gros ions X_N^+ correspondraient aux amas neutres X_N post-ionisés les amas de petites tailles seraient produits par fragmentation : au cours de l'ionisation certains amas sont portés dans un état métastable $(X_N^+)^*$ et se désexcitent par fragmentation selon la réaction unimoléculaire :



Ce mécanisme déjà envisagé dans l'émission de champ de molécules organiques [11] permet de comprendre plusieurs points :

a) Le creux de la distribution de tailles correspond à la disparition des particules « parentes » constituées des amas les plus fragiles. Au-dessus d'un certain nombre critique d'atomes les amas « supportent » l'ionisation. Cette solidité relative vient du fait que l'énergie de cohésion par atome augmente avec N .

b) Les réactions moléculaires de type 1 peuvent se produire, pour un N donné, selon plusieurs voies n . Des études expérimentales [12] et théoriques [13] récentes ont montré que la probabilité d'apparition

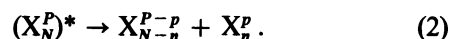
d'une voie est d'autant plus forte que la stabilité des fragments est élevée.

Nous fondant sur cette dernière remarque, nous attribuerons la périodicité remarquable apparaissant dans les résultats de Rohlfing *et al.* [8] sur le carbone (les $I(C_n^+)$ sont plus élevées pour C_{11}^+ , C_{15}^+ , C_{19}^+ , C_{23}^+), à une plus grande stabilité de ces espèces.

3. Méthode LMIS.

La distribution des particules X_N^p émises par évaporation de champ à partir d'une pointe liquide a été mesurée en fonction de la taille spécifique (proportionnelle à P/N) pour l'alliage Pb-Bi [14]. Elle montre qu'il existe aussi deux pics. Un pic principal apparaît aux faibles valeurs de P/N ; il correspond à des gouttelettes chargées dont le rayon est de l'ordre de 20 Å. Aux fortes valeurs de la charge spécifique existe un autre pic qui correspond à des petits amas de quelques dizaines d'atomes. Entre ces deux maxima on note la quasi-disparition d'amas.

Quoique le mode de formation des amas soit très différent, on peut proposer une explication de l'origine de cette distribution qui fasse appel aux mêmes idées que précédemment. La température de la pointe liquide étant de l'ordre du millier de degrés, les gouttelettes arrachées par le champ électrique possèdent une forte énergie de vibration. Elles emportent par ailleurs une charge positive très élevée. On montre en effet que, vu l'importance du champ électrique en surface, de l'ordre du V/Å, la densité de charge à la surface de la pointe est supérieure à la limite de Rayleigh d'une particule métallique de 20 Å de rayon (approximativement 50 charges élémentaires). Les gouttelettes de ce rayon sont donc dans un état métastable et lorsque l'excès d'énergie électrostatique s'est transféré au mouvement des atomes certaines liaisons peuvent se rompre, ce que l'on peut décrire par la réaction unimoléculaire :



L'expérience conduite sur l'étain donne un spectre de particules « filles » X_n^p représenté figure 1. (Un spectre LMIS de l'étain moins étendu a été donné en [15].) On y remarque une périodicité modulo 6 des intensités des Sn_n^{3+} : Sn_{19}^{3+} , Sn_{25}^{3+} , etc... ont des intensités plus fortes. Suivant la même démarche qu'au chapitre précédent, nous attribuerons ce phénomène à une plus forte stabilité des amas concernés.

4. Interprétation des périodicités.

Le but de ce chapitre n'est pas de proposer une explication complète mais de formuler des hypothèses qui devront être vérifiées par des calculs ultérieurs de structure électronique dont nous introduirons aussi le principe.

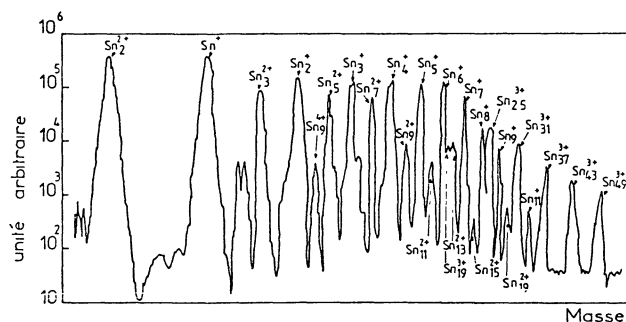


Fig. 1. — Spectre de masse des ions moléculaires Sn_n^{p+} émis par une source à évaporation de champ d'étain. Le spectre a été dessiné d'après l'enregistrement et la forme des pics est simplifiée. La plupart des pics ont été identifiés sauf aux faibles masses.

[Mass spectrum of Sn_n^{p+} molecular ions emitted from a tin Liquid Metal Ion Source. The spectrum has been drawn from the experimental recording and the shape of the peaks is simplified. Most of the peaks have been identified except for small masses.]

Il faut d'abord rappeler que dans le cas du carbone des calculs menés en hybridation linéaire sp permettent de comprendre la périodicité modulo 2 qui apparaît pour $n \lesssim 8$ (C_n et C_n^+ plus stables pour n impair; C_n^- pour n pair) [16]. Dans ce domaine de taille il existe par ailleurs des arguments expérimentaux pour confirmer que la structure est linéaire (voir dans [16]). Quand n croît, les calculs montrent aussi que l'écart entre les stabilités de structures linéaires sp , plus stables, et sp^2 ou sp^3 diminue. Pour n de l'ordre de 8 et au-delà ces dernières deviennent plus stables.

Dans le domaine $10 \lesssim n \lesssim 60$ qui nous intéresse ici, nous nous plaçons donc (comme Léger *et al.* [17]) en hybridation sp^2 et nous formulons l'hypothèse que les maxima de stabilité observés dans les C_n^+ apparaissent chaque fois que le nombre d'atomes n est tel qu'on peut fermer un nombre entier de boucles de 6 atomes n'ayant deux à deux qu'une liaison commune (périodicité modulo 4). Le motif répétitif vient s'ajouter à un motif initial C_{11}^+ dont la forme reste à préciser. Du point de vue de la structure électronique, ce motif initial peut être purement covalent, la charge est alors répartie dans toute la molécule, ou il peut être constitué d'un ion C^+ retenu dans son champ, par interaction dipolaire induite, une molécule neutre (covalente) de 10 atomes. Dans ce dernier cas, les boucles de 6 atomes s'ajouteraient à la molécule neutre. On remarque que la molécule initiale de 10 atomes peut être formée de deux boucles adjacentes de 6 atomes.

Discutons aussi brièvement le cas des ions doublements chargés. Ces particules n'apparaissent pas dans les spectres dont il a été question jusqu'ici [8], par contre elles existent dans les spectres de masse de source à étincelle [18]. On remarque que, comme pour

les C_n^+ , les amas C_{11}^{2+} , C_{15}^{2+} , C_{19}^{2+} , C_{23}^{2+} sont plus abondants que C_{13}^{2+} ; C_{17}^{2+} , C_{21}^{2+} , C_{25}^{2+} . Malheureusement on ne connaît pas les intensités des amas de n pair dont les pics se recouvrent avec ceux des amas une fois chargés. Il faut donc attendre des expériences complémentaires pour savoir si les C_n^{2+} présentent le même effet que les C_n^+ .

Dans le cas de l'étain, on peut se fonder sur les mêmes idées pour interpréter la périodicité observée pour les Sn_n^{3+} . Le motif répétitif serait ici constitué d'anneaux de 8 atomes en hybridation sp^3 ayant un côté commun deux à deux. La structure initiale qui reste à préciser aurait 19 atomes. Comme pour le carbone, on peut imaginer deux possibilités. D'une part, une structure purement covalente où les 3 charges positives sont réparties sur les 19 atomes. D'autre part, une structure où un ion Sn^{3+} retient une molécule de 18 atomes par interaction ion-dipôle induit.

Remarquons qu'il est logique que du carbone à l'étain on passe d'une hybridation sp^2 à sp^3 puisque ces deux structures électroniques caractérisent les solides massifs correspondants, respectivement graphite et structure diamant.

On peut faire une autre remarque portant sur les Sn_n^+ et Sn_n^{2+} . Dans le domaine de masses exploré par l'expérience, il n'apparaît pas pour ces amas de périodicités remarquables. Le même comportement a été observé pour les Pb_n^+ et Pb_n^{2+} [19] produits dans des expériences de jet supersonique ensemencé.

5. Conclusion. Calcul de structure électronique.

Des calculs sur les molécules X_n du groupe IV $X = C, Si, Ge$ ($n \lesssim 8$) sont présentés en [20] pour les trois types d'hybridation sp^δ ; $\delta = 1, 2, 3$. L'hamiltonien sp « à un électron » possède deux termes. L'un est un terme de transfert β couplant les hybrides centrées sur des sites voisins, l'autre un terme Δ de saut entre hybrides centrées sur un même site ($\Delta = (E_s - E_p)/n$). La résolution de l'hamiltonien montre que les $4n$ niveaux se regroupent en 4 bandes dont les nombres respectifs de niveaux sont des fonctions simples des caractéristiques des molécules : nombre d'atomes saturés, d'atomes ayant une liaison pendante, etc...

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, les diverses hypothèses formulées au sujet de la forme des ions C_n^{p+} ou Sn_n^{p+} et de la nature de leurs liaisons (purent covalente ou non) devront être confirmées par des calculs de structure électronique. Dans un premier temps, nous pensons effectuer pour les structures covalentes un calcul à un électron à l'aide de l'hamiltonien précédent. Il faut signaler que certains travaux théoriques sur les Si_n abandonnent l'idée de structures hybridées et obtiennent par exemple pour Si_8 deux pentagones accolés par une liaison [21]. Ces possibilités devront aussi être considérées.

Bibliographie

- [1] TANC, J., *Amorphous and liquid semiconductors* (Plenum Press) 1974.
- [2] KOMOTO, K., NISHIDA, I., TARAKASHI, H., KATO, H., *Japan. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 1821.
- [3] JOYES, P., *J. Phys. Chem. Solids* **32** (1971) 1269.
- [4] JONKMAN, H. T., MICHL, J., *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 733.
- [5] STULIK, D., ORTH, R. G., JONKMAN, H. T., MICHL, J., *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* **53** (1983) 341.
- [6] SATTLER, K., MÜHLBACH, J., PFAN, P., RECKNAGEL, E., *Phys. Lett.* **87 A** (1982) 418.
- [7] MARTIN, T. P., *Surface Sc.*, à paraître.
- [8] ROHLFING, E. A., CASE, D. M., KALDOR, A., *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3322.
- [9] SUDRAUD, P., COLLIEX, C., VAN DE WALLE, J., *J. Physique Lett.* **40** (1979) L-207.
- [10] MELINON, P., à paraître.
- [11] BECKEY, H. D., *Field Ionization Mass Spectrometry* (Pergamon Press) 1971.
- [12] STACE, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4380.
- [13] FAYET, P., WÖSTE, L., à paraître.
- [14] KROHN, V. E., *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 1444.
- [15] DIXON, A., COLLIEX, C., OHANA, R., SUDRAUD, P., VAN DE WALLE, J., *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 865.
- [16] JOYES, P., LELEYTER, M., *J. Physique* **45** (1984) 1681.
- [17] COOK, H. D., non publié.
- [18] LÉGER, A., PUGET, J. L., *Astron. Astrophys. Lett.* **135** (1984) 25.
- [19] PFAU, P., SATTLER, K., PFLANM, R., RECKNAGEL, E., *Phys. Lett. A* **104A** (1984) 263.
- [20] LELEYTER, M., JOYES, P., *J. Physique* **36** (1975) 343.
- [21] MOSSERI, R., GASPARD, J. P., *J. Physique Colloq.* **42** (1981) C4-245.
-