



HAL
open science

Etude de l'interaction $\text{He}^* (23\text{S}-21\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$. Spectroscopie électronique des électrons éjectés

G. Le Coz, M. Ben Arfa, G. Sinou, A. Le Nadan, F. Tuffin

► **To cite this version:**

G. Le Coz, M. Ben Arfa, G. Sinou, A. Le Nadan, F. Tuffin. Etude de l'interaction $\text{He}^* (23\text{S}-21\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$. Spectroscopie électronique des électrons éjectés. *Journal de Physique II*, 1995, 5 (8), pp.1115-1128. 10.1051/jp2:1995172 . jpa-00248223

HAL Id: jpa-00248223

<https://hal.science/jpa-00248223>

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
34 50Fa

Etude de l'interaction $\text{He}^* (2^3\text{S}-2^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$. Spectroscopie électronique des électrons éjectés

G. Le Coz, M. Ben Arfa, G. Sinou, A. Le Nadan et F. Tuffin

Laboratoire de Physique des Collisions Electroniques et Atomiques, Faculté des Sciences,
6 Avenue Le Gorgeu, B P. 452, 29275 Brest Cedex, France

(Reçu le 3 novembre 1993, révisé le 12 janvier 1995, accepté le 10 mai 1995)

Résumé. — Nous avons étudié l'interaction $\text{He}^* - \text{H}_2\text{O}$. Le comportement angulaire des structures liées à la production de l'ion H_2O^+ dans l'état fondamental X^2B_1 peut être expliqué en supposant une importante variation de la courbe de potentiel en fonction de la géométrie d'approche de He^* par rapport au plan de la molécule cible, cette courbe de potentiel pouvant être soit répulsive, soit fortement attractive

Abstract. — Electronic spectra for the $\text{He}^* - \text{H}_2\text{O}$ interaction are reported. The angular dependence of the structures related to the production of H_2O^+ ions in the ground state X^2B_1 can be explained by assuming large differences in the behaviour of the potential curve (repulsive or attractive) with the entrance channel geometry

1. Introduction

L'interaction $\text{He}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{He} + \text{H}_2\text{O}^+ + e^-$ a fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux et théoriques :

Cermak [1], qui initia l'étude de l'ionisation Penning par spectroscopie électronique, fut également le premier à appliquer cette méthode à une cible d'eau. Dans ce travail, les atomes métastables incidents utilisés, produits par impact électronique, sont $\text{He}^* (2^3\text{S}, 2^1\text{S})$. L'énergie des électrons éjectés est déterminée au moyen de la technique du potentiel retardé : la résolution en énergie est faible et seule une analyse qualitative est donnée.

Cette étude est reprise par Yee *et al.* [2]. Cette fois, les He^* incidents sont quasiment tous dans l'état 2^3S . Le spectre Penning est comparé au spectre de photoionisation obtenu avec les photons de 584 Å résultant de la transition $2^1\text{P} - 1^1\text{S}$. Les électrons éjectés à 90° par rapport à la direction du faisceau d'atomes métastables sont analysés en énergie au moyen d'un sélecteur 127° . Les spectres obtenus par ces auteurs sont affectés d'un important bruit de fond. L'ionisation sur les états X^2B_1 et A^2A_1 de H_2O^+ est observée. Après soustraction du bruit de fond, l'état B^2B_2 apparaît. Les observations expérimentales essentielles de ces auteurs

montrent de très grandes valeurs de ΔE : $-0,37$ eV pour $\text{He}^*(2^3\text{S})/\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1)$ et $-0,43$ eV pour $\text{He}^*(2^3\text{S})/\text{H}_2\text{O}^+(\text{A}^2\text{A}_1)$. Le déplacement ΔE est défini par la relation suivante :

$$\Delta E = E_{e1} - [E(\text{A}^*) - E_{\text{PI}}(\text{H}_2\text{O})]$$

où $E(\text{A}^*)$ est l'énergie d'excitation de l'atome métastable incident, $E_{\text{PI}}(\text{H}_2\text{O})$ l'énergie d'ionisation de la cible dans un état final donné et E_{e1} l'énergie de l'électron éjecté au maximum de la bande correspondant à cet état final de l'ion. Ces auteurs notent par ailleurs une différence importante dans le peuplement des niveaux vibrationnels obtenu par photoionisation et par ionisation Penning. Cette différence est expliquée par une forte perturbation de la surface de potentiel de la molécule cible : déplacement du minimum de celle-ci vers de plus grandes distances internucléaires; la surface de potentiel de l'ion formé, quant à elle, n'est pas perturbée par l'atome incident retourné dans son état fondamental.

En 1977, Cermak *et al.* [3] reprennent leurs études avec un dispositif expérimental plus performant que le précédent. Le faisceau d'hélium métastable est toujours composé des deux états 2^3S et 2^1S . Les grandes valeurs de ΔE sont confirmées : $-0,36$ eV pour $\text{He}^*(2^3\text{S})/\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1)$ et $-0,82$ eV pour $\text{He}^*(2^1\text{S})/\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1)$. Par contre, le positionnement des différents états vibrationnels effectué par Yee *et al.* est contesté et par conséquent l'hypothèse d'une perturbation de la surface de potentiel de la molécule cible. L'erreur d'observation de Yee est attribuée à la présence dans le faisceau d'un certain nombre d'états singulets ignorés dans l'analyse. Les grandes valeurs de ΔE observées ainsi que la largeur très importante des structures du spectre électronique prouvent l'existence d'un puits de potentiel profond dans la voie d'entrée ainsi qu'une probabilité d'ionisation significative sur un domaine conséquent de variation de la distance internucléaire.

En 1983, le groupe d'Ohno [4] reprend l'étude de cette molécule par impact de $\text{He}^*(2^3\text{S})$, en étudiant le spectre électronique pour différents angles d'éjection. Ces auteurs sont les premiers à observer complètement la troisième bande B^2B_2 compte tenu d'un bruit de fond très faible. Le spectre est interprété en supposant que l'ionisation Penning d'une molécule à couche complète par un atome excité dans un état triplet résulte d'un phénomène d'échange : un électron appartenant à l'orbitale moléculaire ϕ_{M} est transféré sur la vacance de l'orbitale χ_{a} de l'atome excité. On a simultanément éjection de l'électron de l'orbitale atomique externe χ_{b} vers le continuum φ_{e} de la cible. La probabilité de transition est proportionnelle à :

$$|\langle \varphi_{\text{e}}(1)\chi_{\text{a}}(2) | 1/r_{12} | \chi_{\text{b}}(1)\phi_{\text{M}}(2) \rangle|^2$$

ce terme pouvant être approché par :

$$|\langle \chi_{\text{a}}(2) | 1/r_{12} | \phi_{\text{M}}(2) \rangle|^2 | \langle \varphi_{\text{e}}(1) | \chi_{\text{b}}(1) \rangle|^2$$

Ainsi, il est montré que la probabilité de transition est d'autant plus importante que l'est le recouvrement entre l'orbitale moléculaire ϕ_{M} et l'orbitale atomique χ_{a} . Les travaux de Rutherford *et al.* [5] confirment cette hypothèse.

Enfin, en 1985, le groupe de Morgner [6] présente les résultats de spectroscopie électronique de la réaction $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$. Dans ce cas également, les électrons éjectés sont observés à 90° au moyen d'un analyseur 127° , la résolution en énergie étant de 40 meV. Les trois états de l'ion H_2O^+ déjà mentionnés sont parfaitement observés. Les résultats expérimentaux sont interprétés sur la base du calcul *ab initio* de la surface de potentiel de la voie d'entrée et d'une estimation de la surface de potentiel de la voie de sortie. Les principaux résultats évoqués précédemment sont confirmés par cette étude, en particulier la population des états vibrationnels.

En résumé nous constatons :

i) que les études antérieures portent (du moins pour les plus récentes) sur l'étude de la collision He*(2³S) + H₂O,

ii) que le groupe de Ohno est le seul à avoir réalisé des études angulaires d'électrons éjectés et ceci pour un impact de He* (2³S). Les spectres présentés par les autres auteurs sont réalisés à 90°,

iii) que les résultats théoriques prenant en compte l'influence de la géométrie du système dans la voie d'entrée sont peu exploités.

L'ionisation par impact de He*(2¹S) ne résultant pas nécessairement d'un processus d'échange, dans le présent travail nous allons essentiellement étudier la distribution en énergie des électrons éjectés sous différents angles par impact de He* (2¹S). Nous utiliserons les résultats théoriques de Haug [6] pour mettre en évidence, sur les spectres électroniques, l'influence de la géométrie du système au moment de l'ionisation.

Dans une première partie, nous décrirons notre dispositif expérimental; dans une seconde, nous présenterons les résultats expérimentaux que nous discuterons dans une troisième partie.

2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé (Fig 1) ayant déjà été décrit à plusieurs reprises [7, 8], nous n'en indiquerons ici que les éléments essentiels. Les He* sont créés par impact électronique, l'énergie des électrons incidents pouvant varier de 30 à 100 eV. A haute énergie (100 eV), le rapport He* (2¹S)/He* (2³S) déterminé par Dugan *et al.* [9] est de l'ordre de 3, tandis que pour une énergie de 30 eV, il est de l'ordre de 0,7. Ces estimations incluent la possibilité de création de He* (2¹S) par impact électronique sur He* (2³S). pour des électrons de 100 eV d'énergie, la section efficace pour ce processus (Fon *et al.* [10]) est très faible ($10^{-3}\pi a_0^2$). La variation du rapport He* (2¹S)/He* (2³S) avec l'énergie des électrons incidents nous permet de préciser les structures provenant d'une interaction avec l'atome dans tel ou tel état métastable.

Le nombre d'atomes métastables traversant la région de collision, mesuré à l'aide d'un multiplicateur d'électrons, est de 10¹⁰ par seconde. La pression d'hélium est de 10⁻⁵ mmHg et la pression d'H₂O de 10⁻⁵ mmHg. En considérant que les températures sont de 300 K et 500 K pour le faisceau cible et le faisceau d'hélium respectivement, la vitesse relative est de 1800 m/s, et l'énergie cinétique relative de collision de 60 meV. Les électrons éjectés de la région de collision sont analysés au moyen d'un analyseur électrostatique 127°. Celui-ci fonctionne avec une différence de potentiel grille-grille de 3 volts, ce qui donne une résolution de l'ordre de 46 meV mesurée sur le pic de photoionisation de l'argon : $h\nu(584 \text{ \AA}) + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2}) + e^-$ (Fig. 2). La largeur "naturelle" de ce pic, contrairement aux structures résultant de l'interaction atome métastable-cible, est en effet quasiment nulle.

La région de collision est le volume d'intersection des deux faisceaux se croisant à 90°. Sont analysés les électrons éjectés dans un plan perpendiculaire à celui défini par la direction du faisceau cible et celle du faisceau d'atomes métastables. L'analyseur peut tourner autour de la région de collision dans un domaine angulaire variant de 20 à 80°. Par rapport au vecteur vitesse relative, ce domaine angulaire est de 5 à 65°. La limite inférieure est due à l'apparition de bruit de fond résultant de la désexcitation des atomes métastables sur la face d'entrée de l'analyseur. La limite supérieure résulte de la géométrie actuelle du dispositif expérimental. Les électrons analysés étant ou pouvant être des électrons de faible énergie, un soin particulier a été apporté au blindage électrique. Par ailleurs, trois bobines de Helmholtz permettent de réduire l'intensité du champ d'induction magnétique dans le volume utile à quelques milligauss. Les trajectoires des électrons sont donc peu perturbées.

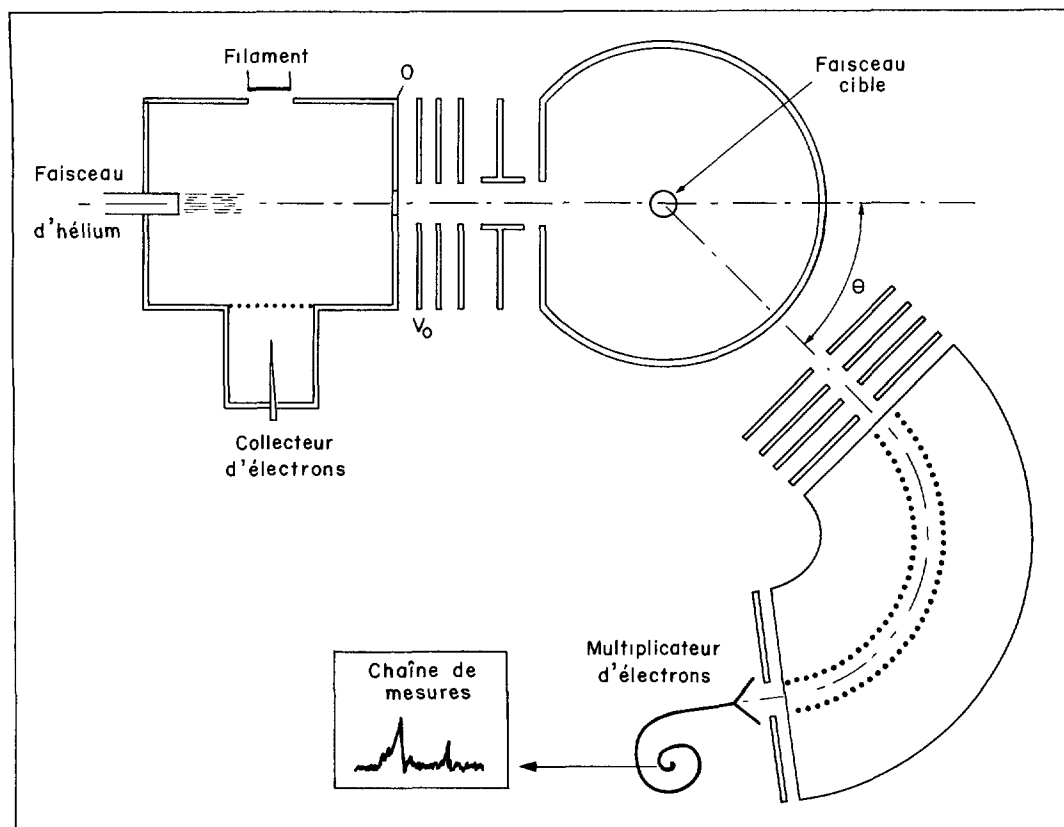


Fig. 1. — Schéma de principe du dispositif expérimental
[Schematic diagram of the apparatus.]

Les électrons sélectionnés par l'analyseur sont focalisés sur le cône d'entrée d'un multiplicateur d'électrons. Le signal est ensuite mis en forme et stocké dans un micro-ordinateur muni d'une carte multicanal. La tension de balayage permettant de couvrir la plage d'énergie observée est fournie par une rampe dont la linéarité a été très soigneusement testée. Les spectres qui sont présentés ci-dessous résultent d'une accumulation de signaux sur une vingtaine d'heures. Soulignons par ailleurs que chaque spectre a été réalisé un très grand nombre de fois.

3. Résultats expérimentaux

3.1. SPECTRE ÉLECTRONIQUE DE LA RÉACTION $\text{He}^* (2^3\text{S}, 2^1\text{S}) + \text{Ar}$. — La réaction $\text{He}^* (2^3\text{S}, 2^1\text{S}) + \text{Ar}$ a déjà été étudiée par de très nombreux groupes. Nous présentons figure 2 un spectre obtenu au laboratoire comme test de qualité de notre dispositif expérimental. Sur cette figure sont très nettement observées les différentes structures liées aux processus suivants :

$h\nu (584 \text{ \AA}) / \text{Ar}^+ ({}^2\text{P}_{3/2}; {}^2\text{P}_{1/2}) ; \text{He}^* (2^1\text{S}) / \text{Ar}^+ ({}^2\text{P}_{3/2}; {}^2\text{P}_{1/2})$,

ainsi que $\text{He}^* (2^3\text{S}) / \text{Ar}^+ ({}^2\text{P}_{3/2}; {}^2\text{P}_{1/2})$.

Les énergies des particules incidentes sont :

$h\nu (584 \text{ \AA}) : 21, 217 \text{ eV}$

$\text{He}^* (2^1\text{S}) : 20, 6158 \text{ eV}$ [11]

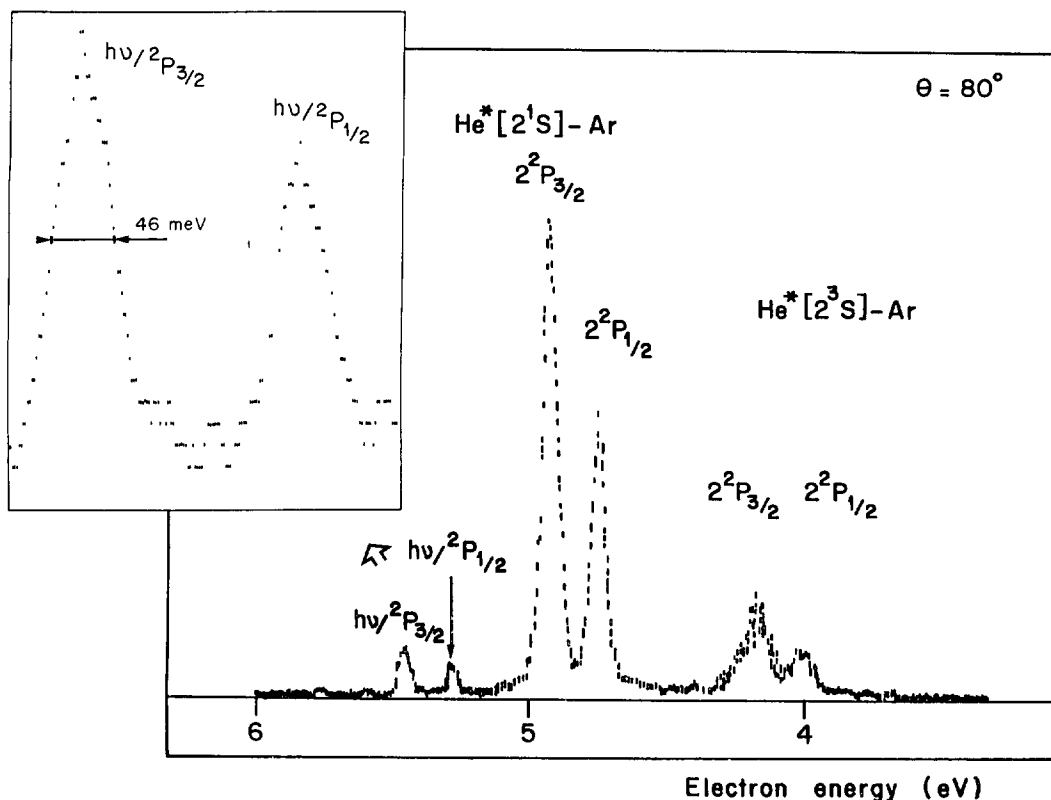


Fig 2 — Spectre d'énergie des électrons éjectés d'une cible d'argon par impact d'atomes métastables $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S})$, et de photons de longueur d'onde 584 Å. Mise en évidence des états de structure fine de Ar^+ .

[Energy spectrum of electrons ejected during the collision $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S}) + \text{Ar}$, and photons of 584 Å. The fine structure of the Ar^+ states is observed.]

$\text{He}^*(2^3\text{S})$: 19,8196 eV [11]

Les potentiels d'ionisation de $\text{Ar}^+(2^2\text{P}_{3/2})$ et $\text{Ar}^+(2^2\text{P}_{1/2})$ sont respectivement de 15,758 et 15,936 eV. Les deux états de structure fine de l'ion Ar^+ dont l'écart en énergie est de 178 meV sont nettement séparés. Les pics correspondant au processus de photoionisation ont une largeur à mi-hauteur de 46 meV. Ces structures de photoionisation nous permettent d'étalonner l'axe des énergies avec précision, et de déterminer la résolution en énergie du système d'analyse.

3.2. SPECTRES ÉLECTRONIQUES DE LA RÉACTION $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$. — La figure 3 présente un spectre complet de l'interaction $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$ sur lequel apparaissent clairement les trois états X^2B_1 , A^2A_1 et B^2B_2 . Ce spectre a été obtenu à 80° , pour des électrons d'énergie 90 eV dans la source d'atomes métastables. On note que, comme pour les auteurs précédents, les niveaux vibrationnels ne sont pas clairement séparés, ceci n'étant nullement dû à un défaut de fonctionnement du dispositif expérimental, l'ionisation Penning de Ar l'indiquant clairement.

Il ne nous est pas possible de dire l'origine des électrons d'énergie quasi-nulle, sinon qu'ils sont dus à l'impact de $\text{He}^*(2^1\text{S})$, les mécanismes de création de ces électrons n'ayant pas été

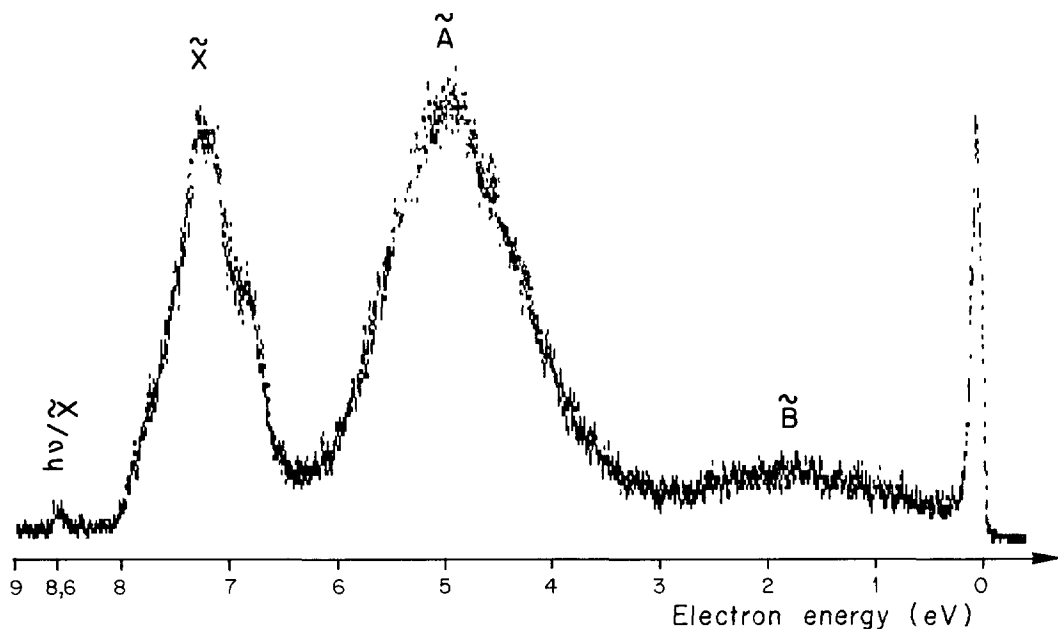


Fig. 3 — Spectre d'énergie des électrons éjectés à 80° lors de l'interaction $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$ Mise en évidence de trois bandes X^2B_1 , A^2A_1 , et B^2B_2

[Energy spectrum of electrons ejected at 80° during the collision $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$. The three bands X^2B_1 , A^2A_1 and B^2B_2 are seen.]

élucidés. Yenchu *et al.* ont également observé de tels électrons d'énergie nulle lors de l'étude de HBr et HCl.

Dans la discussion qui va suivre, nous nous intéressons pour l'essentiel à la réaction $\text{He}^*(2^1\text{S})/\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1)$. Les ΔE observés sont de $-770 \text{ meV} \pm 30 \text{ meV}$ et de $-350 \text{ meV} \pm 30 \text{ meV}$ pour $\text{He}^*(2^1\text{S})/\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1)$ et $\text{He}^*(2^3\text{S})/\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1)$ respectivement.

Pour obtenir ces valeurs, nous avons utilisé les valeurs des potentiels d'ionisation de H_2O fournies par Karlsson *et al.* [14] : 12,615 eV, 14,785 eV et 18,51 eV pour respectivement les états X^2B_1 , A^2A_1 et B^2B_2 .

On observe sur l'aile située du côté des hautes énergies de la bande X^2B_1 plusieurs ondulations de faible amplitude dont la répétitivité nous permet d'en assurer la réalité : ces structures proviennent de l'impact d'atomes métastables dans l'états 2^1S . En effet, la partie haute énergie de cette bande est exclusivement due à l'impact de $\text{He}^*(2^1\text{S})$ puisque les électrons correspondant à l'impact de $\text{He}^*(2^3\text{S})$ ont une énergie inférieure à 7,2 eV [6]. Sur la figure 4 nous avons soustrait de notre propre spectre le spectre $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$ obtenu par Haug *et al.* [6]; le résultat obtenu confirme notre précédente affirmation.

La figure 5 présente le spectre en énergie des électrons éjectés à $\theta = 20^\circ$ et $\theta = 80^\circ$ pour la voie finale $\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1) + \text{He}$. Ces spectres ont été obtenus pour une énergie électronique de 90 eV. Il apparaît clairement une modification de la bande X^2B_1 avec l'angle d'éjection θ que nous allons discuter dans le paragraphe suivant.

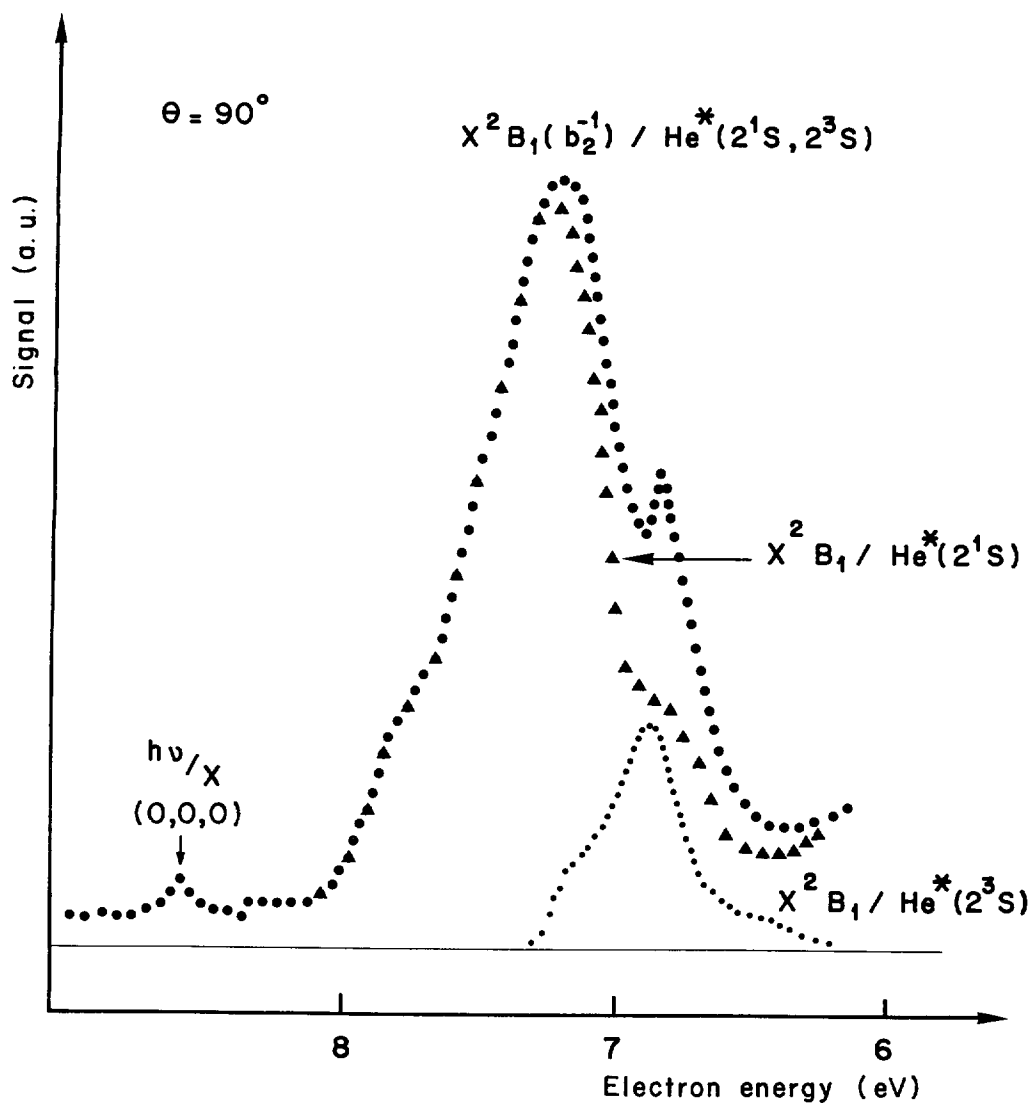


Fig. 4 — Spectre d'énergie des électrons éjectés lors de l'interaction $\text{He}^*(2^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$ pour la bande X^2B_1 obtenu par soustraction de notre spectre $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$ du résultat $\text{He}^*(2^3\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$ de Haug *et al* [6].

[Energy spectrum of electrons ejected during the collision $\text{He}^*(2^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$ for the X^2B_1 band obtained by subtraction from our $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$ spectrum of the results of Haug *et al* [6] for $\text{He}^*(2^3\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$.]

4. Discussion des résultats expérimentaux

Dans ce qui va suivre, nous discuterons les aspects les plus significatifs des résultats expérimentaux :

a) Nous avons indiqué précédemment la présence d'oscillations sur la partie haute énergie de la bande $\text{He}^*(2^1\text{S})/\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1)$. Ces oscillations, dont les amplitudes sont faibles, sont

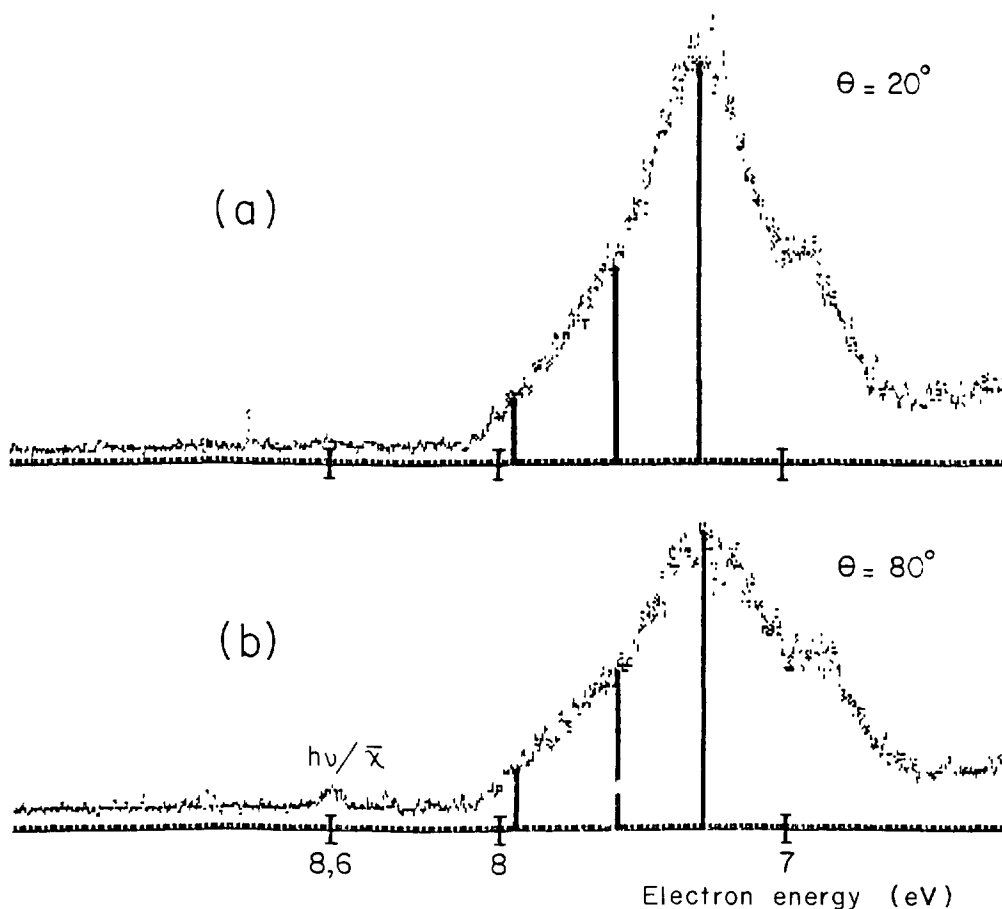


Fig. 5. — Spectre d'énergie des électrons éjectés lors de la réaction $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{He} + \text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1) + \text{e}^-$: a) l'angle d'éjection est de 20° , b) l'angle d'éjection est de 80° . Les traits verticaux indiquent les bandes d'énergie qui seront étudiées entre 20° et 80° .

[Energy spectrum of electrons ejected during the collision $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{He} + \text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1) + \text{e}^-$ a) at an ejection angle of 20° ; b) at an ejection angle of 80° . The vertical lines indicate the energy bands which will be studied in the range 20° to 80°]

cependant présentes sur tous les spectres réalisés. Dans un traitement semi-classique de l'ionisation Penning, Miller [15] a montré que la probabilité d'éjection d'un électron d'énergie E_{el} est égale à :

$$P_1(E_{\text{el}}) = \sum_v P_1(R_v) \left| \frac{dE_{\text{el}}}{dR} \right|_v$$

Les R_v sont les différentes valeurs de la distance internucléaire qui conduisent à la production d'un électron d'énergie E_{el} . Il s'agit de voies indiscernables aboutissant au même état final. Le traitement quantique conduit par conséquent à l'apparition d'interférences dans l'expression de $P(E_{\text{el}})$. Dans le cas d'une cible moléculaire comme H_2O , les électrons d'énergie E_{el} peuvent provenir de surfaces de potentiel différentes suivant la géométrie du système en interaction.

Le nombre de voies indiscernables conduisant à l'état final peut être nettement supérieur à celui rencontré dans le cas d'une cible atomique, les oscillations dues au phénomène d'interférence perdant de leur netteté.

Les atomes et molécules en interaction dans la voie d'entrée sont en mouvement (pour ce qui concerne les particules lourdes) dans le potentiel effectif :

$$V_{\text{eff}}^*(R) = V^*(R) + \frac{J^*(J^* + 1)\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (1)$$

où J^* est le moment angulaire de la quasi molécule dans la voie d'entrée; μ est la masse réduite du système et R la distance entre l'atome d'hélium et l'atome d'oxygène (le centre de masse de H₂O est en effet pratiquement confondu avec l'atome d'oxygène).

De la même façon, le système dans la voie de sortie est en mouvement dans le potentiel effectif .

$$V_{\text{eff}}^+(R) = V^+(R) + \frac{J^+(J^+ + 1)\hbar^2}{2\mu R^2}, \quad (2)$$

J^+ étant le moment angulaire de rotation des particules lourdes dans la voie de sortie. Si on admet que la transition électronique est verticale, et que l'énergie cinétique relative des particules lourdes est conservée, on a [16] :

$$\begin{aligned} E_{\text{el}}(R) &= V_{\text{eff}}^*(R) - V_{\text{eff}}^+(R) \\ &= [V^*(R) - V^+(R)] + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [J^*(J^* + 1) - J^+(J^+ + 1)] \end{aligned} \quad (3)$$

Posons :

$$\Delta J = J^+ - J^*$$

On obtient :

$$E_{\text{el}}(R) = [V^*(R) - V^+(R)] - \frac{\hbar^2 \Delta J}{2\mu R^2} [2J^* + \Delta J + 1] \quad (4)$$

L'élargissement des différentes bandes peut donc provenir à la fois du terme $V^*(R) - V^+(R)$ et du second terme correspondant à une modification, pendant le processus d'éjection de l'électron, du moment angulaire de rotation du système moléculaire en interaction.

Dans la plupart des études antérieures, l'hypothèse $\Delta J = 0$ a été posée. Il vient alors :

$$E_{\text{el}}(R) = V^*(R) - V^+(R) \quad (5)$$

Ainsi, la forme de la distribution en énergie de l'électron éjecté dépend des caractéristiques des surfaces de potentiel $V^*(R)$ et $V^+(R)$, ainsi que de la largeur $\Gamma(R)$ du niveau autoionisant correspondant à la voie d'entrée. Cette distribution en énergie doit en particulier refléter la profondeur du puits de potentiel présent dans la voie d'entrée.

Dans un calcul *ab initio*, Haug *et al.* [6] ont montré que la surface de potentiel correspondant à la voie d'entrée He*(2³S) - H₂O présente un caractère fortement anisotrope. Comme l'indique les figures 6 et 7 tirées de ces calculs, on obtient une courbe de potentiel qui est soit attractive avec un puits de potentiel de 600 meV, soit répulsive, selon que l'atome d'hélium métastable s'approche de la molécule cible du côté de l'atome d'oxygène ou du côté des atomes d'hydrogène dans le plan de la molécule. De tels calculs *ab initio* n'existent pas dans

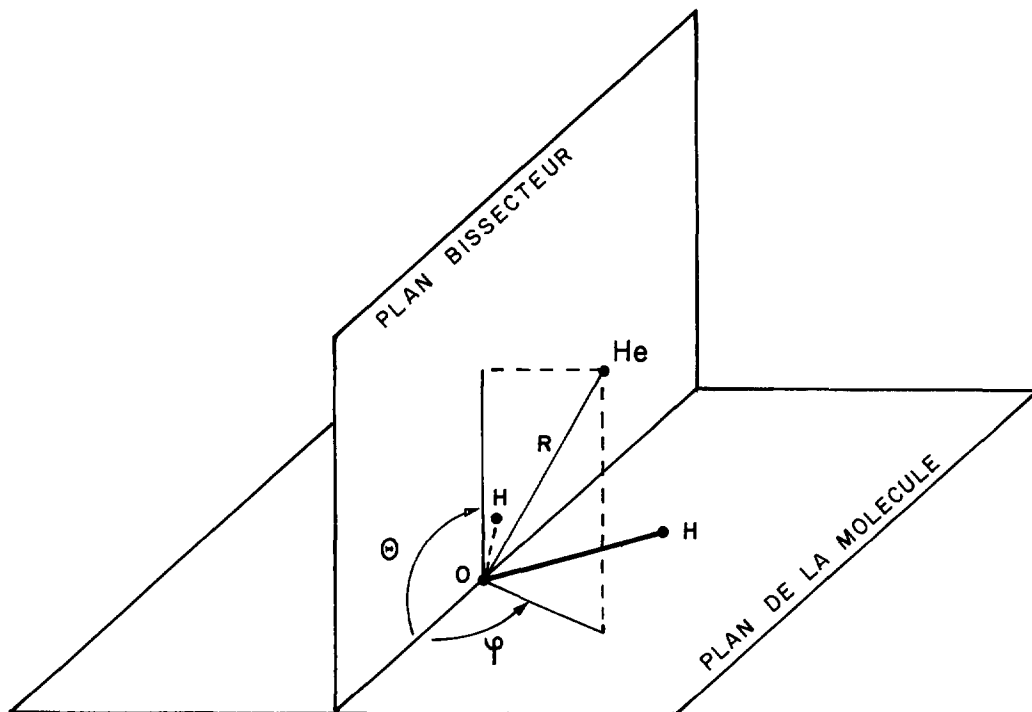


Fig. 6. — Géométrie du système en interaction Représentation des angles Θ et φ .
 [Geometry of the interaction system showing the angles Θ and φ .]

le cas du système $\text{He}^*(2^1\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$. Ils n'existent pas non plus pour la surface de potentiel $V^+(R)$ correspondant aux différents états de l'ion X^2B_1 , A^2A_1 et B^2A_2 . Toutefois, Haug *et al.* [6] concluent à l'isotropie de $V^+(R)$ quel que soit l'état final de l'ion créé : la largeur de la distribution en énergie des électrons éjectés correspondant au terme $V^*(R)$ et $V^+(R)$ dépend donc essentiellement de la profondeur du puits de potentiel dans la voie d'entrée.

La figure 4 montrant pour l'état X^2B_1 créé par $\text{He}^*(2^1\text{S})$ une largeur de distribution nettement supérieure à celle correspondant au système $\text{He}^*(2^3\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$, ceci implique que la surface de potentiel correspondant à la voie d'entrée $\text{He}^*(2^1\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$ possède un puits nettement plus important que celui présent dans la voie d'entrée $\text{He}^*(2^3\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$, estimé à 600 meV. Ce résultat est à mettre en relation avec les polarisabilités de $\text{He}^*(2^1\text{S})$ et $\text{He}^*(2^3\text{S})$: $\alpha = 788a_0^3$; $\alpha = 313a_0^3$ respectivement (Dalgarno *et al.* [17]). Le caractère fortement attractif de la surface de potentiel $\text{He}^*(2^1\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$ se traduit, pour la bande X^2B_1 , par un ΔE de -770 ± 30 meV contre -350 ± 30 meV pour le système $\text{He}^*(2^3\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$.

Pour ce qui concerne l'influence du second terme sur la distribution en énergie des électrons éjectés, nous avons évalué à $J^* = 40$ la valeur maximum du nombre quantique de rotation, l'énergie cinétique relative étant de 60 meV. Par ailleurs, dans le cadre d'un schéma classique, on peut montrer [16] que dans le cas où l'électron est éjecté de l'hélium, l'ionisation Penning résultant d'un phénomène d'échange (cas du système $\text{He}^*(2^3\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$), son moment angulaire a pour expression :

$$l = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{He}}} \cdot R \cdot p_e \cdot \sin \gamma$$

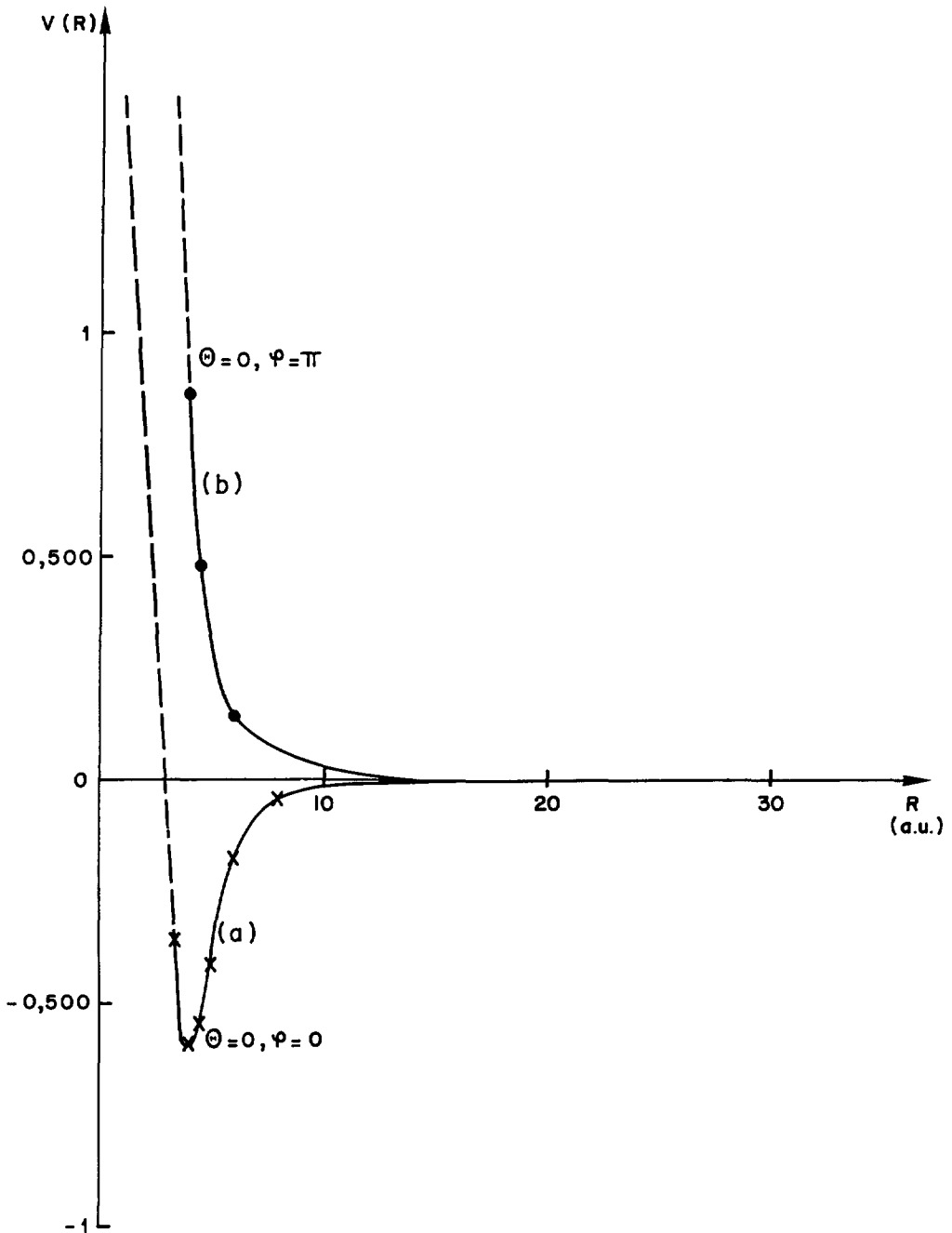


Fig. 7 — Potentiel d'interaction $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$ en fonction de la distance R entre O et He^* (Haug *et al.* [6]). a) approche de He^* de la molécule H_2O dans le plan moléculaire ($\Theta = 0$) et dans le plan bissecteur de H_2O sur l'axe de symétrie de H_2O , du côté de l'atome O ($\varphi = 0$); b) approche de He^* de la molécule H_2O dans le plan moléculaire ($\Theta = 0$) et dans le plan bissecteur de H_2O sur l'axe de symétrie de H_2O , du côté des atomes H ($\varphi = \pi$).

[Interaction potential for the reaction $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$ as a function of the distance R between O and He^* (Haug *et al.* [6]) when He^* approaches the H_2O molecule in the molecular plane ($\Theta = 0$) and in the plane bisecting H_2O along its symmetry axis: a) on the side of the O atom ($\varphi = 0$); b) on the side of the H atoms ($\varphi = \pi$).]

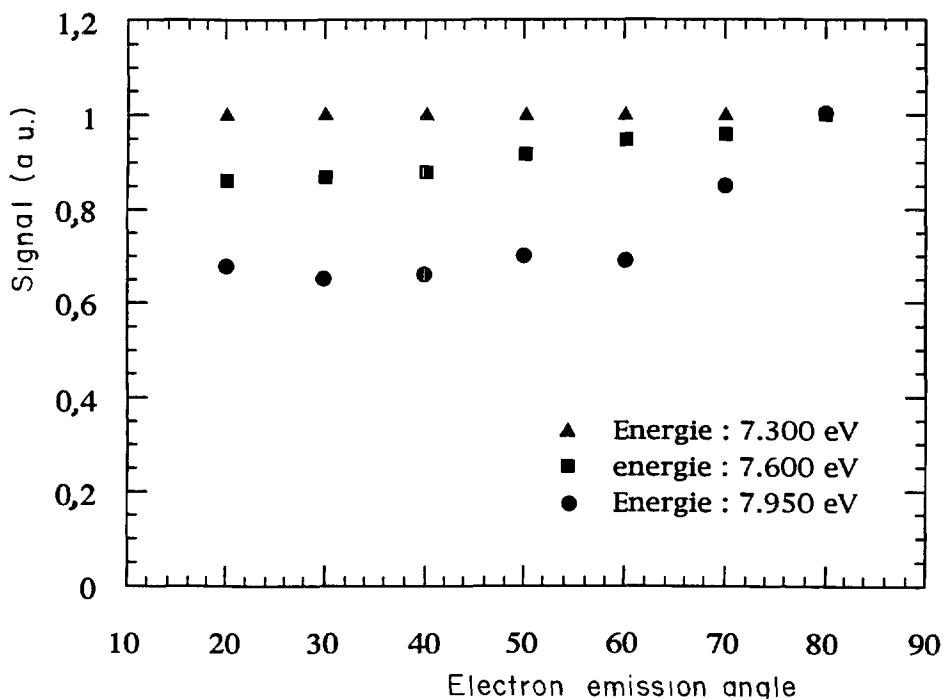


Fig. 8. — Distribution angulaire des électrons d'énergie 7,3 , 7,6 ; 7,95 eV au cours de l'interaction $\text{He}^*(2^1\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$.

[Angular distribution of electrons of energies 7.3, 7.6 and 7.95 eV ejected during the reaction $\text{He}^*(2^1\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$.]

p_e est la quantité de mouvement de l'électron, R la distance internucléaire au moment de l'ionisation et γ l'angle que fait p_e avec l'axe internucléaire. En choisissant une distance $R = 4a_0$ (Fig. 7) on obtient dans ce cas une valeur maximum de l de l'ordre de 3. Si l'électron est éjecté de la cible (processus d'ionisation directe, dont la contribution dans le cas $\text{He}^*(2^1\text{S}) - \text{H}_2\text{O}$ peut être significative), on obtient :

$$l = \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{He}}} \cdot R \cdot p_e \cdot \sin \gamma ,$$

soit une valeur maximale de l de l'ordre de 1. Ces valeurs sont calculées pour des électrons d'énergie correspondant au sommet de la bande X.

Ainsi, en liaison avec l'émission d'ondes partielles non sphériques $l > 0$, les transitions correspondant à $|\Delta J| \leq l$ sont possibles. Dans le cas où le processus d'échange est dominant, on obtient un déplacement maximum de la bande de ± 40 meV, pour $J^* = J_{\text{max}}^* = 40$, et $|\Delta J| = |\Delta J_{\text{max}}| = 3$. Un tel déplacement, qui pourrait être mis en évidence expérimentalement, n'apparaît pas sur les spectres. Par contre, pour un processus direct, on obtient pour $|\Delta J| = |\Delta J_{\text{max}}| = 1$, et $J^* = J_{\text{max}}^* = 40$ un déplacement maximum de ± 10 meV, difficile à observer expérimentalement. Nous pouvons en conclure que le processus d'ionisation directe, caractérisé par un faible transfert est donc dominant.

c) Dans le cas d'une cible d'hydrogène atomique, de lithium ou de sodium se caractérisant par une voie d'entrée fortement attractive Merz *et al.* [16] ont montré que la variation de forme de la

distribution en énergie avec l'angle d'éjection était liée à des ΔJ variant avec l'angle d'éjection. Toutefois dans ces exemples, ce phénomène allait de pair avec un déplacement important du maximum de la bande. Dans le cas de la molécule d'eau, comme indiqué précédemment, nous ne détectons pas de déplacement et devons donc envisager une autre hypothèse pour expliquer la variation de la forme de la distribution.

Il découle du caractère isotrope de la surface de potentiel de la voie de sortie que plus l'énergie des électrons augmente, plus ceux-ci doivent être émis à partir d'une partie répulsive de la surface de potentiel de la voie d'entrée. Il est généralement admis (Merz *et al.* [18]) qu'une courbe de potentiel fortement attractive, conduisant à des trajectoires en spirale, fait disparaître dans le référentiel du laboratoire l'éventuelle anisotropie de l'émission d'électrons dans le référentiel lié à la molécule. Ainsi, une modification de la forme de la distribution en énergie peut provenir d'une anisotropie liée au fait que les électrons éjectés sont émis à partir de surfaces de potentiel au caractère plus ou moins répulsif.

Nous avons donc étudié la distribution angulaire d'électrons d'énergies 7,30, 7,60 et 7,95 eV, correspondant à cette aile haute énergie. Nous avons indiqué sur la figure 8 les distributions des électrons d'énergie 7,60 et 7,95 eV comparée à celle des électrons d'énergie 7,30 eV normalisée. Il apparaît ainsi clairement que plus on s'éloigne du maximum de la distribution, plus l'anisotropie devient grande. Ces électrons sont donc émis à partir de surfaces de potentiel de plus en plus répulsives. Comme l'indique la figure 7, ceci correspond à des situations géométriques différentes du système moléculaire en interaction. Nous sommes donc conduits à interpréter la modification de forme de la distribution en énergie à partir de la forte anisotropie du potentiel de la voie d'entrée.

5. Conclusions

Nous avons obtenu le spectre électronique des électrons éjectés de la molécule d'eau au cours d'une ionisation Penning par impact He*(2³S – 2¹S). Nous avons mis en évidence sur ces spectres un certain nombre de nouvelles caractéristiques. Nous avons recherché, et ceci pour la première fois, l'origine de ces caractéristiques au moyen de l'étude des distributions angulaires des électrons éjectés. Les premiers résultats obtenus montrent clairement que les électrons de différentes énergies associés à la formation de l'ion dans l'état X²B₁ correspondent à des courbes de potentiel différentes (attractives et répulsives), et donc à des configurations géométriques différentes lors de la collision. Ce résultat peut présenter un grand intérêt lors de l'étude de collisions Penning sur des molécules piégées sur des surfaces.

Bibliographie

- [1] Cermak V., *Coll. Czechoslov. Chem. Commun* **33** (1968) 2739
- [2] Yee D.S.C., Hamnett A. et Brion C.E., *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.* **8** (1976) 291.
- [3] Cermak V et Yench A.J., *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.* **11** (1977) 67.
- [4] Ohno K., Mutoh H et Harada Y., *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4555.
- [5] Rutherford G H., Soletsky P.A , Bryan W H., Dunning F.B. et Walters G K., *Phys. Rev. A* **46** (1992) 230
- [6] Haug B., Morgner H et Staemmler V., *J. Phys. B* **18** (1985) 259.
- [7] Tuffin F., Le Coz G et Peresse J., *J Phys. Lett.* **41** (1980) 109
- [8] Tuffin F., Le Coz G. et Le Nadan A., *J Phys* **48** (1987) 1291

- [9] Dugan J.L.G., Richards H.L et Muschlitz E.E., *J. Chem. Phys.* **46** (1966) 346.
- [10] Fon W.C., Berrington K.A , Burke P.G. et Kingston A.E., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **14** (1981) 2921.
- [11] Martin W.C , *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2** (1973) 257.
- [12] Yench A.J., Ganz J , Ruf M.W. et Hotop H., *Z. Phys. D* **14** (1989) 57.
- [13] Yench A.J., Ruf M.W. et Hotop H., *Z. Phys. D* **21** (1991) 113.
- [14] Karlsson L., Mattsson L., Jadrny R., Albridge R.G., Pinchas S., Bergmark T. et Siegbahn K., *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 4745.
- [15] Miller H., *J. Chem Phys.* **52** (1970) 3563.
- [16] Merz A , Muller M.W., Ruf M.W., Hotop H., Meyer W. et Movre M., *Chem. Phys. Lett.* **160** (1989) 377.
- [17] Dalgarno A. et Kingston A E., *Proc. Phys. Soc.* **72** (1958) 1053.
- [18] Merz A., Ruf M.W., Hotop H , Movre M. et Meyer W., *J. Phys. B* **27** (1994) 4973.