

Effets isotopiques dans la formation de H- et D- par attachement dissociatif sur H2S, HDS, D2S et H2O, HDO, D2O

M. Tronc, S. Goursaud, R. Azria, F. Fiquet-Fayard

► To cite this version:

M. Tronc, S. Goursaud, R. Azria, F. Fiquet-Fayard. Effets isotopiques dans la formation de H- et Dpar attachement dissociatif sur H2S, HDS, D2S et H2O, HDO, D2O. Journal de Physique, 1973, 34 (5-6), pp.381-388. 10.1051/jphys:01973003405-6038100 . jpa-00207399

HAL Id: jpa-00207399 https://hal.science/jpa-00207399

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 13.31

EFFETS ISOTOPIQUES DANS LA FORMATION DE H⁻ ET D-PAR ATTACHEMENT DISSOCIATIF SUR H₂S, HDS, D₂S ET H₂O, HDO, D₂O

M. TRONC (*), S. GOURSAUD, R. AZRIA et F. FIQUET-FAYARD

Laboratoire de Collisions Electroniques (associé au CNRS) Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay, France

(Reçu le 1^{er} décembre 1972)

Résumé. — Nous avons mesuré les rapports des sections efficaces de formation des ions H⁻ et D⁻ au moyen d'un spectromètre de masse, au maximum du pic d'attachement, dans H₂S et ses homologues deutérés à 5,35 eV, ainsi que dans H₂O et ses homologues deutérés à 6,5 eV.

Nous obtenons :

$$\sigma({\rm H^-/H_2S})/\sigma({\rm D^-/D_2S}) = 1,33$$

 $\sigma({\rm H^-/H_2O})/\sigma({\rm D^-/D_2O}) = 1,25$.

Ce petit effet isotopique est dû à la faible largeur moyenne d'autodétachement des états de l'ion négatif résonnant conduisant à H^- .

Nous mettons en évidence un nouvel effet isotopique.

 $\sigma(\text{H}^-/\text{HDX})/\sigma(\text{D}^-/\text{HDX}) = 2,45 \text{ dans } \text{H}_2\text{S}$ 3,55 dans H₂O.

Cet effet est interprété en considérant la dissociation de l'ion négatif transitoire HDX⁻ sur une surface de potentiel à point selle.

Abstract. — We measured the cross sections ratio for the H⁻ and D⁻ formation in H₂S, in H₂O and the corresponding isotopes, with a mass spectrometer.

We obtained :

$$\sigma(H^{-}/H_{2}S)/\sigma(D^{-}/D_{2}S) = 1.33$$

 $\sigma(H^{-}/H_{2}O)/\sigma(D^{-}/D_{2}O) = 1.25$

This isotope effect is a consequence of the small mean autoionization width, of the negative resonant ion state.

We observed a new isotope effect :

$$\sigma(H^{-}/HDX)/\sigma(D^{-}/HDX) = 2.45 \text{ in } H_2S$$

3.55 in H₂O.

This effect is understood by the HDX^- negative ion dissociation on a saddle-point potential surface.

1. Introduction. — La section efficace de formation d'un ion négatif, par attachement dissociatif à partir d'une molécule diatomique dans son niveau de vibration fondamental, est donnée approximativement par la théorie de Bardsley [1] et de O'Malley [2]. Cette section efficace a été mise sous la forme d'un produit de deux facteurs :

$$\sigma = \sigma_{\rm cap} \exp(-\rho) \tag{1}$$

où σ_{cap} est la section efficace de formation de l'ion

négatif résonnant et $\exp(-\rho)$, appelé probabilité de survie, représente la probabilité qu'a l'ion négatif transitoire d'atteindre le point R_c d'intersection entre les courbes de potentiel de la molécule dans son état fondamental et de l'ion négatif.

La forme explicite de l'éq. (1) est :

$$\sigma_{\rm DA} \,({\rm v} = 0) = \frac{2 \, \pi^{3/2}}{k^2 \, V_{\rm f}'} \, g \Gamma_0 \left(\frac{\mu V_{\rm i}''}{\hbar^2}\right)^{1/4} \times$$

$$\times \exp\left\{\left(\frac{\mu V_{i}''}{\hbar^{2}}\right)^{1/2} \left[\frac{\Gamma_{a}^{2}}{4 V_{f}^{\prime 2}} - \left(R_{E} - R_{0}\right)^{2}\right] - \rho_{\chi} E\right\}$$
(2)

^(*) Cet article constitue une partie de la thèse de Doctorat d'Etat de M. Tronc.

- où k est le nombre d'onde de l'électron incident $k = \hbar^{-1} (2 m_e E)^{1/2},$
 - R_0 distance d'équilibre dans l'état fondamental,
 - $R_{\rm E}$ défini par $V_{\rm f}(R_{\rm E}) = E$, $V_{\rm f}' = {\rm d} V_{\rm f}/{\rm d}R$ à $R_{\rm E}$, Γ_0 est la largeur partielle d'autodétachement vers
 - le fondamental,
 - Γ_a est la largeur totale d'autodétachement

$$\rho(E) = \frac{\mu^{1/2}}{2^{1/2} \hbar} \int_{R_E}^{R_c} \frac{\Gamma_a(R)}{\left[V_f(R_E) - V_f(R)\right]^{1/2}}$$

 $V''_{i} = stiffness$ de l'oscillateur supposé harmonique.

L'influence de la masse réduite des fragments sur σ_{DA} a été discutée par Bardsley et Mandl [3], Christophorou [4] et surtout O'Malley [1].

A partir des formules (1) et (2) on voit que l'influence de la masse réduite sur la section efficace au maximum du pic d'attachement provient de l'exponentielle et du facteur préexponentiel.

Influence de la masse réduite sur le facteur de survie. — Les courbes de potentiel étant identiques pour les deux isotopes, les atomes subissent les mêmes forces, donc la vitesse de séparation des noyaux est proportionnelle à $\mu^{-1/2}$ et ρ est proportionnel à $\mu^{1/2}$. Les ions lourds se dissocient plus lentement que les légers et peuvent donc rééjecter l'électron pendant un temps plus long, ce qui conduit à une section efficace de formation de l'ion négatif fragment plus petite pour l'isotope lourd.

Le deuxième terme de l'exponentielle entraîne une dépendance de la forme $\exp(-\text{Cte }\mu^{1/2})$. Ce terme est en général nul pour le maximum du pic, parce que ce maximum se produit pour $R_{\rm E} \simeq R_0$ (distance d'équilibre de la molécule dans son état fondamental). Ce terme ne joue un rôle important que dans le cas d'un seuil vertical, car dans ce cas le maximum ne correspond pas à $R_{\rm E} \simeq R_0$.

Le premier terme de l'exponentielle

$$\left(\frac{\mu V_{i}''}{\hbar^{2}}\right)^{1/2} \frac{\Gamma_{a}^{2}}{4 V_{f}'^{2}}$$

entraîne une section efficace plus grande pour l'isotope lourd. Lorsque Γ_a est petit (ce qui sera le cas pour les processus étudiés, voir § 3), l'influence de ce terme est faible si bien que, en général, seul le facteur de survie sera responsable de l'effet de masse dans la partie exponentielle.

Le terme préexponentiel étant proportionnel à $\mu^{1/4}$, la section efficace peut se mettre sous la forme :

$$\sigma_{\rm DA} = \mu^{1/4} (a(R_{\rm E})) \exp(\mu^{1/2} b(R_{\rm E}))$$
.

Lorsque ρ est grand, la probabilité de survie est petite, l'autodétachement est important et les effets isotopiques peuvent donc être très grands : ce sont les effets observés dans la formation de H⁻ de H₂ à 3,75 eV [5], HS⁻ de H₂S à 2,2 eV [6], C₂H⁻ de C₂H₂ à 2,55 eV [7] et classés par Sharp et Dowell [8] dans la catégorie *Large direct*.

Lorsque Γ_a et par conséquent ρ sont très petits, l'exponentielle est voisine de 1.

On observe alors un effet du type *small inverse* comme dans la formation de H⁻ de CH₄ [9], [10], et la formation de Br⁻ de C_nH_{2n+1}Br (n = 2 à 6) [11].

Les effets isotopiques observés dans H_2O , D_2O [12], HCl, HBr, HI [13], NH₃, ND₃ [8] sont du type *small direct*.

Les méthodes de la chimie quantique permettent de prévoir, au moins qualitativement, la forme des courbes de potentiel V(R) pour une configuration électronique donnée, mais l'évaluation même grossière de Γ est très difficile [14], on ne peut donc prévoir les effets isotopiques. Ce travail est consacré à la mesure des effets isotopiques qui, joints à la valeur absolue de la section efficace, nous permettront de déduire la largeur moyenne d'autodétachement.

2. Processus de formation des ions H^- . — La forme de la courbe d'ionisation dans H_2S (Fig. 1) et les valeurs absolues de la section efficace de formation des ions H^- (tableau I) ont été obtenues avec un appareil à ionisation totale selon la méthode décrite dans [6]. L'échelle d'énergie est obtenue par retardement du courant d'électrons.

TABLEAU I

Potentiel d'apparition des ions H^- et section efficace au maximum pour H_2S (ce travail), H_2O (références [12] et [16]). Les valeurs entre parenthèses pour H^- de H_2O sont celles de la référence [31]. Pour les potentiels d'apparition, le zéro est pris au seuil de la courbe de retardement des électrons, alors que pour le maximum, le zéro est pris à la mi-hauteur de la courbe de retardement

à E _{max} cm ²
$\times 10^{-18}$
$\times 10^{-18}$
$\times 10^{-18}$
$\times 10^{-18}$)
$\times 10^{-18}$)



FIG. 1. — Courbe d'ionisation totale, pour la formation des ions négatifs dans H_2S . La courbe en pointillé est une courbe théorique déterminée par la méthode de réflexion et normalisée au maximum du pic avec la courbe expérimentale.

L'énergie cinétique emportée par un ion H^- produit par attachement dissociatif sur une molécule H_2S est :

$$E_{c}(H^{-}) = \left(1 - \frac{m_{H}}{m_{H_{2}S}}\right)$$

 $\times \left[V_{e} - (D(H - HS) - A.E(H)) - E^{*}\right]$

où V_e est l'énergie de l'électron incident,

- D(H-HS) est l'énergie de dissociation de la liaison H-HS,
- A.E est l'affinité électronique de H,
- E^* est l'énergie d'excitation des fragments HS.

Si l'énergie d'excitation des fragments E^* est indépendante de V_e , l'énergie de l'électron incident et l'énergie des ions H⁻ sont reliées par une relation linéaire; ceci est en particulier vrai pour $E^* = 0$.

Les déterminations d'énergie cinétique des ions $H^$ ont été faites en mesurant le potentiel retardateur maximum, entre grille et collecteur, que les ions peuvent franchir (Fig. 2) ; pour les ions H^- , c'est une



FIG. 2. — Courbe de retardement des ions H^- de H_2S à 5,35 eV.

bonne approximation car la largeur à mi-hauteur de la distribution énergétique due au mouvement thermique des molécules cibles [15] est faible :

$$W_{1/2} = \left[11 \frac{m_{\rm H}}{m_{\rm H_{2S}}} kTE_{\rm c}({\rm H}^{-})\right]^{1/2} < 50 \,{\rm meV}$$

Chantry [15] a montré que, dans la plupart des cas, la distribution de l'énergie cinétique des fragments est très étalée ; la technique que nous utilisons ne nous permet pas d'atteindre cette distribution, mais seulement la valeur maximum de l'énergie cinétique.

Les points représentant l'énergie cinétique des ions H^- en fonction de l'énergie des électrons, dans le



FIG. 3. — Energie cinétique des ions H^- de H_2S fonction de l'énergie des électrons. Les cercles sur les pics H^- indiquent les valeurs de V_e pour lesquelles les mesures d'énergie cinétique ont été faites. La pente de la droite est voisine de 1 en accord avec la

valeur théorique de
$$\left(1 - \frac{m_{\rm H}}{m_{\rm H_2S}}\right) = 0,97.$$



FIG. 4. — Courbes de potentiel pour les états H₂S⁻ conduisant à H⁻ + HS le long de la coordonnée dissociative R(H—HS). La courbe de l'état inférieur est la courbe calculée § 4, la courbe de l'état supérieur, en pointillés, est déterminée simplement par l'énergie au max du 2^e pic d'attachement d'ion H⁻ et la limite de dissociation. Les $\Gamma_a(R)$ sont tracées pour $\Gamma_m = 0,12$ avec $\beta = 0,5$ et $\Gamma_m = 0,18$ avec $\beta = 2$.

domaine d'énergie des deux ions H⁻ de H₂S, s'alignent sur une droite unique, ce qui indique que les fragments produits par attachement dissociatif sur H₂S sont les mêmes à distance infinie (Fig. 3). Ce résultat est identique à celui obtenu par Schulz dans H₂O [16]. Cette droite s'extrapole pour une énergie cinétique nulle à $3,2 \pm 0,1$ eV ; la comparaison avec la valeur théorique de D(H-HS) - A.E(H) permet de conclure que $E^* = 0$; les fragments HS sont donc, pour une fraction importante, formés dans leur état fondamental.

Les courbes montrent d'autre part que les fragments H^- sont formés avec de l'énergie cinétique au seuil, ce qui permet de conclure que les courbes de potentiel de H_2S^- , conduisant à ces ions, sont répulsives.

En accord avec les résultats de Claydon, Segal, Taylor, sur l'eau [17] on peut donc prévoir deux courbes de potentiel de H_2S^- situées au-dessus de la limite de dissociation, répulsives dans la région de Franck-Condon de H_2S dans son état fondamental et corrélées à $H^-({}^1S) + HS({}^2\Pi)$ (Fig. 4).

3. Effets isotopiques. — 3.1 DISPOSITIF EXPÉRI-MENTAL. — Nous avons mesuré les rapports des sections efficaces pour les processus :

$$\begin{array}{ll} H_2 X &+ e \rightarrow H^- \,+\, HX & 2\,\sigma_1 \\ HDX &+ e \rightarrow H^- \,+\, DX & \sigma_2 \ (\text{où } X = \text{S}, \text{O}) \\ HDX &+ e \rightarrow D^- \,+\, HX & \sigma_3 \\ D_2 X &+ e \rightarrow D^- \,+\, DX & 2\,\sigma_4 \end{array}$$

(les σ sont les sections efficaces *par liaison* et non par molécule), à l'aide d'un spectromètre de masse décrit dans [6]. La chambre d'ionisation, les plaques du canon à électrons, et les plaques d'extraction des ions sont en molybdène.

Un champ magnétique de 200 G aligne le faisceau d'électrons de 10 à 40 nA, émis par un filament de tungstène. Les ions sont extraits par un système repousseur-extractrice. Les pressions de gaz sont comprises entre 10^{-4} et 10^{-5} Torr dans la chambre.

Les mesures sont faites à partir de H_2S pur (Matheson), de D_2S (Merck) enrichi sur de l'eau lourde et d'un mélange. La présence d'eau n'est pas gênante car les sections efficaces de formation des ions H^- dans H_2S et H_2O sont du même ordre de grandeur au maximum et décalées en énergie de 1,25 V.

Les concentrations dans le mélange, notées $[H_2S]_m$, $[HDS]_m$, $[D_2S]_m$, sont mesurées par l'intensité des ions parents à 10,5 eV ; cette énergie est choisie en dessous du potentiel d'apparition des ions DS⁺, à 14,3 eV, qui dans le spectre de masse pourraient se superposer aux ions H_2S^+ . Les corrections faites pour les isotopes 33 et 34 du soufre sont 4,4 % et 0,8 % de S³²,

Pour l'eau, nous avons utilisé de l'eau pure dégazée, de l'eau lourde à 99,7 %, et un mélange 50/50 de H₂O, D₂O en équilibre avec HDO. Les concentrations ont été mesurées par l'intensité des ions fragments à 15 eV. 3.2 DISCRIMINATION, CONDITION D'EXTRACTION. — Les ions H⁻ et D⁻ possèdent une grande énergie cinétique ([16] et § 2); pour éviter les discriminations dans la source [18], nous avons d'une part extrait les ions très près du faisceau d'électrons et d'autre part travaillé avec un champ repousseur-extractrice de 12 V/cm pour lequel la courbe $I(H^-) = f(V_{ext})$ présente un plateau (Fig. 5).



FIG. 5. — Intensité des ions HS⁻ ne possédant pas d'énergie cinétique et des ions H⁻ possédant 2,1 V d'énergie, en fonction du champ extracteur dans le spectromètre de masse. Rapport H⁻/D⁻ d'un mélange à l'équilibre en fonction de l'extraction.

Nous avons aussi effectué des mesures d'effets isotopiques à différentes valeurs du champ d'extraction des ions, de 2 à 15 V/cm, et étudié le rapport $H^-/D^$ d'un mélange à l'équilibre en fonction de l'extraction (Fig. 5).

Les mesures sont insensibles aux variations du champ extracteur dans le domaine étudié.

Une autre source de discrimination réside dans le multiplicateur d'électrons (17 étages, dynode en Cu-Be) qui détecte les ions après l'analyse en masse. La littérature est riche sur le gain des multiplicateurs mais les résultats ne concordent pas. Pour Rutherford et Turner [19] qui travaillent sur les ions O⁻, O⁻₂, O⁻₃, NO⁻, NO⁻₂ le gain est à peu près proportionnel à $M^{-1/2}$; Inghram [20] trouve que le rendement en électrons de la première dynode d'un multiplicateur est insensible à la masse de l'ion négatif, de même que Goodings [21] pour qui il n'y a pas de discrimination pour les ions CO⁻₂, C⁻₂H⁻, O⁻₂. Mahadevan [22] observe que le rendement en électrons de la collision d'ions positifs et négatifs (H⁺, H⁻; O⁺, O⁻; H⁺₂,

 O_2^+ , O_2^-) est proportionnel à la masse de l'ion incident au-dessus d'un certain seuil de vitesse.

Ces différences dans le rendement de la première dynode sont dues à la nature du métal cible et son état de surface, mais aussi au mécanisme prépondérant dans l'émission des électrons : éjection cinétique d'électrons du métal, ou détachement de l'électron supplémentaire lors du choc. Lorsque la fonction de travail du métal cible est supérieure à l'affinité électronique de l'ion projectile (dans le cas des ions négatifs), le détachement de l'électron supplémentaire joue un rôle important (Massey [23]). L'importance de ce détachement qui ne varie pas avec l'énergie cinétique de l'ion, semble accrue par l'adsorption d'impuretés sur le métal [22].

Comme nous n'avons pas pu mesurer le gain du multiplicateur pour les ions négatifs, à cause de la faible intensité du courant d'ions, nous avons seulement mesuré le rapport H^-/D^- d'un mélange à l'équilibre pour des énergies de ions variant de 1 500 à 4 000 V. Ce rapport est constant de 2 000 à 4 000 V (Fig. 6).



FIG. 6. — Rapport H^-/D^- d'un mélange H_2S , HDS, D_2S , en fonction de l'énergie des ions.

Le rapport que nous obtenons pour

$$\mathrm{H^{-}(H_{2}O)/D^{-}(D_{2}O)}$$

est en bon accord avec la valeur obtenue par swarmbeam technique [12] (voir § IV), méthode pour laquelle il n'y a pas de discrimination ; ceci indique que les discriminations avec la masse de l'ion négatif sont faibles dans notre appareil.

3.3 MESURE DE σ_2/σ_1 ; σ_3/σ_1 ; σ_4/σ_1 . — Nous mesurons alternativement les intensités des ions $(H^-)_m$ et $(D^-)_m$ dans un mélange, et l'intensité des ions (H^-) dans H_2S pur, dans des conditions identiques de courant électronique et d'extraction des ions. Nous opérons soit avec des mélanges à l'équilibre, c'est-à-dire dont les concentrations n'évoluent pratiquement pas en fonction du temps, soit avec des mélanges hors d'équilibre. Les lentes fluctuations au cours du temps, aussi bien du courant électronique que de l'efficacité de l'extraction, sont éliminées en faisant des séries de mesures alternées H_2X , mélanges, encadrées par des mesures de concentration. Les mesures d'intensité des courants d'ions négatifs sont faites au maximum du pic d'attachement :

5,35 eV pour
$$H_2S$$

6.5 eV pour H_2O

La pression totale dans la chambre est déterminée par l'intensité des ions positifs, mesurée à 40 eV, que nous notons $(H_2X^+)_m$, $(HDX^+)_m$, $(D_2X^+)_m$, (H_2X^+) . On a ainsi :

$$(\mathrm{H}^{-})_{\mathrm{m}} = 2 \, \alpha \sigma_{1} (\mathrm{H}_{2} \mathrm{X}^{+})_{\mathrm{m}} + \alpha \sigma_{2} (\mathrm{H}\mathrm{D}\mathrm{X}^{+})_{\mathrm{m}} (\mathrm{D}^{-})_{\mathrm{m}} = \alpha \sigma_{3} (\mathrm{H}\mathrm{D}\mathrm{X}^{+})_{\mathrm{m}} + 2 \, \alpha \sigma_{4} (\mathrm{D}_{2} \mathrm{X}^{+})_{\mathrm{m}}$$

où α est une constante s'il n'y a pas discrimination. On obtient directement σ_2/σ_1 par comparaison entre un mélange lourd et H₂S pur :

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 2 \frac{(\mathrm{H}^-)_{\mathrm{m}}}{(\mathrm{H}^-)} \cdot \frac{(\mathrm{H}_2 \mathrm{X}^+)}{(\mathrm{H}\mathrm{D}\mathrm{X}^+)_{\mathrm{m}}} - 2 \frac{[\mathrm{H}_2 \mathrm{X}]_{\mathrm{m}}}{[\mathrm{H}\mathrm{D}\mathrm{X}]_{\mathrm{m}}}$$

et une relation entre σ_4/σ_1 et σ_3/σ_1 :

$$\frac{\sigma_4}{\sigma_1} = \frac{(\mathrm{D}^-)_{\mathrm{m}}}{(\mathrm{H}^-)} \cdot \frac{(\mathrm{H}_2\mathrm{X}^+)}{(\mathrm{D}_2\mathrm{X}^+)_{\mathrm{m}}} - \frac{\sigma_3}{2\,\sigma_1} \frac{[\mathrm{H}\mathrm{D}\mathrm{X}]_{\mathrm{m}}}{[\mathrm{D}_2\mathrm{X}]_{\mathrm{m}}}.$$

En opérant avec deux mélanges de concentrations différentes on obtient σ_4/σ_1 et σ_3/σ_1 .

4. Résultats, interprétation. — 4.1 COMPARAISON DES SECTIONS EFFICACES POUR LA MOLÉCULE LÉGÈRE ET LA MOLÉCULE TOTALEMENT DEUTÉRÉE. — Les effets σ_1/σ_4 mesurés (tableau II) peuvent être classés dans la catégorie *small direct*, les valeurs étant du même ordre de grandeur que pour les effets déjà mesurés dans

$$NH_{3}\left(\frac{H^{-}}{D^{-}} = 1,12\right)[8], \quad HCI\left(\frac{CI^{-}(HCI)}{CI^{-}(DCI)} = 1,40\right),$$
$$HBr\left(\frac{Br^{-}(HBr)}{Br^{-}(DBr)} = 1,44\right), \quad HI\left(\frac{I^{-}(HI)}{I^{-}(DI)} = 1,66\right)[13]$$

et H₂O où le rapport H⁻/D⁻ est identique au rapport des sections efficaces mesurées par *swarm-beam technique* par R. N. Compton : $\sigma(H^-)/\sigma(D^-) = 1,32$.

TABLEAU II

Effets isotopiques

Compton et Christophorou [12] ont expliqué cet effet sans faire intervenir l'autodétachement ; ils ont supposé que le processus d'attachement était induit par l'opérateur énergie cinétique responsable du couplage entre mouvement électronique et nucléaire [24], [25], [26], et ils aboutissent ainsi à un rapport de sections efficaces $\sigma_1/\sigma_4 = (\mu_D/\mu_H)^{1/4}$. L'existence de résonances dans la diffusion d'électrons par les atomes où les noyaux peuvent être considérés comme fixes, indique que le couplage entre mouvement électronique et nucléaire ne joue pas un grand rôle dans la formation d'ions négatifs temporaires [27].

Le petit effet isotopique observé s'explique par la compétition entre dissociation et autodétachement (voir introduction). On peut, comme l'a fait G. J. Schulz pour H₂ [5] faire une évaluation grossière de la largeur moyenne d'autodétachement à partir de l'effet isotopique, en donnant au temps de dissociation τ_s la valeur de 10^{-14} s. Si l'on suppose en effet que dans la partie exponentielle de la formule (1), seul le facteur de survie joue un rôle important, on peut écrire à partir de la formule (2) :

$$\frac{\sigma_{\rm D}}{\sigma_{\rm H}}(R = R_0) = \left(\frac{\mu_{\rm D}}{\mu_{\rm H}}\right)^{1/4} \exp\left\{-\rho\left[\left(\frac{\mu_{\rm D}}{\mu_{\rm H}}\right)^{1/2} - 1\right]\right\}$$

d'où l'on peut calculer ρ , et en déduire une valeur moyenne pour Γ_a : $\overline{\Gamma}_a = \rho \hbar / \tau_s$ (tableau III). On constate que $\overline{\Gamma}_a$ largeur moyenne d'autodétachement est de l'ordre de 1/10 d'eV ce qui contraste avec la largeur moyenne de presque 1 eV attribuée par Schulz à l'état ${}^{2}\Sigma_{u}^{+}$ de H_{2}^{-} conduisant à H^{-} + H et le très gros effet isotopique qu'il a mesuré à 3,75 eV [5].

Pour améliorer ce calcul nous avons estimé plus précisément le temps τ_s en calculant la durée du trajet de l'ion H₂X⁻, sur la courbe de potentiel $V_f(R)$ de l'état final, de R_0 à R_c :

$$\tau_{\rm s} = \left(\frac{\mu}{2}\right)^{1/2} \int_{R_0}^{R_{\rm c}} \frac{\mathrm{d}R}{\left[V_{\rm f}(R_0) - V_{\rm f}(R)\right]^{1/2}}$$

après avoir déterminé R_c , point d'intersection de $V_f(R)$, avec $V_i(R)$, courbe de potentiel de l'état initial fondamental.

On a choisi pour $V_i(R)$ une courbe de Morse :

$$V_{i}(R) = D_{e} \left\{ 1 - \exp[-\beta(R - R_{o})] \right\}$$

où $D_e = D_0 + hv/2$; D_0 est l'énergie de dissociation de la liaison H—XH.

R est la distance internucléaire, R_0 la distance à l'équilibre.

$$\beta = v \left(\frac{2 \pi^2 \mu}{D_{\rm e}}\right)^{1/2}$$

où hv est la moyenne des modes normaux de vibration d'élongation de la liaison HX—H.

Pour la partie réelle de la courbe de potentiel de l'état répulsif nous avons pris une courbe du type :

$$V_{\rm f}(R) = D_{\rm e} - A \cdot E({\rm H}) + {\rm Be}^{-{\rm C}R}$$

où A.E(H) est l'affinité électronique de H = 0,754 eV. Les constantes B et C sont déterminées en imposant à la courbe de passer pour $R = R_0$ par $V_f(R) = E_{max}$ du pic + hv/2 avec une pente égale au rapport entre la largeur à mi-hauteur du pic d'attachement et la largeur à mi-hauteur de la gaussienne de l'état fondamental (méthode de la réflexion).

Les valeurs des différents paramètres qui déterminent $V_i(R)$ et $V_f(R)$ sont données dans le tableau III ainsi que les valeurs de R_c et de τ_s à partir duquel on a déterminé $\overline{\Gamma}_a$ ajusté. On obtient des valeurs de $\overline{\Gamma}_a$ comprises entre 0,1 et 0,2 eV pour H₂S, H₂O, NH₃. La très petite valeur obtenue dans le cas de CH₄ (où l'on observe un effet isotopique inverse) est en accord avec la théorie (voir introduction). La valeur de 1 eV pour le pic H⁻ de H₂ entre 8 et 12 eV est en bon accord avec celle obtenue par Bardsley [27] et Chen [28].

Dans le cas de H_2S nous avons d'autre part effectué un calcul plus rigoureux basé sur le modèle développé par Bardsley [1] pour une molécule diatomique et qui conduit, pour la section efficace d'attachement dissociatif à l'expression :

$$\sigma(E) = \frac{2 \pi^2}{k_{\rm el}^2} \Gamma_0 \mid \langle \zeta_{\rm E} \mid \zeta_{\rm v} \rangle \mid^2$$
(3)

TABLEAU III

Résultats comparés pour la formation d'ions H⁻ par attachement dissociatif dans quelques molécules

Processus E _{max}	$\sigma({ m H}^-)$ (cm ²)	Expo- sant	$\overline{\Gamma}_{a}$ (eV)	hv (eV)	Largeur pic mi- hauteur (eV)	De (eV)	$\beta(\text{\AA}^{-1})$	R_0 (Å)	<i>R</i> _c (Å)	$ au_{ m s} imes 10^{14} { m s}$	$\overline{\Gamma}_{a}$ ajusté (eV)
$H_2 + e \rightarrow H^- 3.75 eV$							_		_		
seuil vert.	$1.6.10^{-21}$	- 13.3	0,9								
\rightarrow H ⁻ 10 eV	1,3.10-20	— 3,8	0,2	0,544 7	3,67	4,749	1,933	0,741 5	2,110	0,2	1
\rightarrow H ⁻ 14 eV,											
seuil vert.	2.10^{-20}	— 2,1	0,1								
$H_2S + e \rightarrow H^- 5,35$	1,2.10-18	— 1,1	0,07	0,328 13	1	4,036	1,760	1,328	2,718	0,47	0,14
$H_2O + e \rightarrow H^- 6,5$	6,9.10 ⁻¹⁸	- 0,95	0,06	0,459 08	1,12	5,345	2,111	0,957 2	2,221	0,41	0,14
$CH_4 + e \rightarrow H^-9,5$	7,5.10-20	— 0,14	0,008	0,367 74	2,70	4,666	1,804	1,093	2,574	0,3	0,025
$NH_3 + e \rightarrow H^- 5,65 eV,$											
seuil vert.	1,4.10-18	0,40	0,03								
→ H ⁻ 10,5 eV	3,8.10-19	- 0,66	0,04	0,418 37	1,62	5,989	2,044	1,014	2,646	0,37	0,11

où ζ_v est la fonction d'onde vibrationnelle de la cible (oscillateur harmonique dans l'état v = 0).

 $\zeta_{\rm E}$ est la solution régulière de l'équation radiale représentant le phénomène d'attachement dissociatif, normalisée en flux entrant égal à 1/h.

$$\Gamma_0 = 2 \pi \int \mathrm{d}\Omega \mid V_{\mathrm{E}}(R) \mid^2$$

où $V_{\rm E}(R)$ caractérise le couplage électronique entre les systèmes e + AB et AB⁻.

Le potentiel complexe de l'état résonnant AB⁻ est

$$V_{\rm f}(R) - \frac{i \, \Gamma_{\rm a}(R)}{2}$$

où $V_{\rm f}(R)$ a la forme utilisée dans le calcul de $\tau_{\rm s}$ et la partie imaginaire la forme paramétrique utilisée par O'Malley [29] :

$$\Gamma_{a}(R) = \Gamma_{m} \left(\frac{R_{c} - R}{R_{c} - R_{0}}\right)^{\beta} \text{ pour } R < R_{c}$$

$$\Gamma_{a}(R) = 0 \text{ pour } R > R_{c}$$

Etant donné que nous n'avons aucune indication sur la forme de la courbe $\Gamma(R)$, nous avons essayé deux valeurs extrêmes pour β : 0,5 et 2. Pour chaque valeur de β on peut ajuster Γ_m , Γ_0 et $V_f(R)$ afin de reproduire les résultats expérimentaux de section efficace absolue et d'effet isotopique. Les valeurs des paramètres sont portées dans le tableau IV. Les formes de $\Gamma_a(R)$ et de $V_f(R)$ sont portées sur la figure 4.

TABLEAU IV

Valeurs des paramètres permettant de reproduire les résultats expérimentaux d'effets isotopiques et de sections efficaces absolues à partir de la formule (1)

$$\begin{array}{cccccccc} \beta & & \Gamma_{m} & & \Gamma_{0} \\ \hline 0,5 & & 0,12 & & 0,003 \\ 2 & & 0,18 & & 0,003 \end{array}$$

On constate que la forme de la courbe $\Gamma_a(R)$ n'a que peu d'influence sur la valeur de la largeur d'autodétachement au point R_0 : $\Gamma_a(R) = 0,12$ ou 0,18 eV; il n'est donc pas possible de déterminer la forme exacte de cette courbe.

Les valeurs de Γ_0 sont plus faibles que les valeurs $\Gamma_m = \Gamma_a(R_0)$. Le résultat n'est pas surprenant car Γ_0 est la largeur d'autodétachement dans la voie d'entrée cependant que Γ_m est la somme des largeurs d'autodétachement dans les diverses voies de sortie ouvertes ; ces voies de sortie comprennent, outre la voie d'entrée, les voies de sortie vers certains états excités de H₂S.

On observe un bon accord entre $\Gamma_{\mathbf{a}}(R_0) = 0.12$ eV obtenu par ce calcul et la valeur calculée précédem-

ment pour $\overline{\Gamma}_{a}$ (Γ_{a} moyen entre R_{0} et R_{c}) = 0,14 eV. Ce bon accord est dû à la contribution importante de $\Gamma_{a}(R)$ au voisinage de R_{0} dans le facteur de survie

$$\int_{R_0}^{R_c} \frac{\Gamma(R)}{\hbar} \frac{\mathrm{d}R}{v(R)}$$

pour des courbes $V_f(R)$ entièrement répulsives. Les calculs simplifiés permettent donc de rendre compte des résultats expérimentaux d'effet isotopique entre une molécule légère et une molécule deutérée dans le cas de courbes répulsives et pour des largeurs d'autodétachement faibles.

4.2 EFFET INTRAMOLÉCULAIRE. MOLÉCULE HDX. — Les molécules HDX nous ont permis de mettre en évidence un nouvel effet isotopique, non prévisible par la formule (2).

En effet, si les liaisons H—X et D—X étaient indépendantes et que la molécule HDX soit traitée comme une diatomique, σ_2/σ_3 devrait être égal à σ_1/σ_4 puisque $\mu_2/\mu_3 \simeq \mu_1/\mu_4$, or nous trouvons les valeurs : 2,45 (H₂S), 3,55 (H₂O).

Il n'est donc pas possible d'interpréter ces effets sur σ en considérant HDX comme une molécule diatomique. Il faut envisager la dissociation de HDX⁻ sur une surface de potentiel répulsive à deux vallées $(D^- + HX \text{ et } H^- + DX)$; c'est ce qu'a fait F. Fiquet-Fayard [30] en étudiant l'évolution d'un paquet d'ondes, représentatif de (HDX⁻), sur une surface de potentiel répulsive à point selle, et en calculant en fonction du temps, la fraction du paquet qui se trouve dans la vallée conduisant aux fragments $H^- + DX$; des résultats identiques sont obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger stationnaire contenant un terme qui tient compte de la transition électronique depuis l'état fondamental. Pour des paramètres de surfaces plausibles, l'effet isotopique est compris entre 1 et 4 ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Toutefois il n'est pas possible, par comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs théoriques, de déterminer les paramètres de la surface de potentiel répulsive des ions HDX⁻.

5. Conclusion. — Les deux molécules étudiées, H_2O , H_2S , conduisent à la formation d'ions H^- , possédant de l'énergie cinétique, dans le domaine de 5 à 7 eV d'énergie. Le petit effet isotopique mesuré, lié à une faible valeur de la largeur moyenne d'autodétachement permet de déduire la courbe de potentiel répulsive le long de la coordonnée dissociative H—XH, de la molécule considérée comme diatomique, dans la région de Franck-Condon.

L'effet intramoléculaire observé sur les molécules HDX n'est pas dû à l'autodétachement, mais est caractéristique de la dissociation sur une surface à point selle.

Bibliographie

- [1] BARDSLEY, J. N., J. Phys. B 1 (1968) 349.
- [2] O'MALLEY, T. F., Phys. Rev. 150 (1966) 14.
- [3] BARDSLEY, J. N. et MANDL, F., « Resonant scattering of electrons by Molecules ». Reports on Progress in Physic, **31**, 471 (Pedersen 1968). [4] CHRISTOPHOROU, L. G., Atomic and Molecular
- Radiation Physics. (J. Wiley and Sons) 1971.
- [5] SCHULZ, G. J., ASUNDI, R. K., Phys. Rev. 158 (1966) 25.
- [6] FIQUET-FAYARD, F., ZIESEL, J. P., AZRIA, R., TRONC, M. and CHIARI, J., J. Chem. Phys. 56 (1972) 2540.
- [7] TRONC, M., à paraître.
 [8] SHARP, T. E., DOWELL, J. T., J. Chem. Phys. 50 (1969) 3024.
- [9] SHARP, T. E., DOWELL, J. T., J. Chem. Phys. 46 (1967) 1530.
- [10] O'MALLEY, T. F., J. Chem. Phys. 47 (1967) 5457.
- [11] CHRISTODOULIDES, A., CHRISTOPHOROU, L. G., J. Chem. Phys. 54 (1971) 4691.
- [12] COMPTON, R. N., CHRISTOPHOROU, L. G., Phys. Rev. 154 (1967) 110.
- [13] CHRISTOPHOROU, L. G., COMPTON, R. N. DICKSON, H. W., J. Chem. Phys. 48 (1968) 1949.
- [14] KRAUSS, M., MIES, F. H., Phys. Rev. A 1 (1970) 1592.
- [15] CHANTRY, P. J., SCHULZ, G. J., Phys. Rev. Lett. 12 (1964) 449.

- [16] SCHULZ, G. J., J. Chem. Phys. 33 (1960) 1661.
- [17] CLAYDON, C. R., SEGAL, G. A., TAYLOR, H. S., J. Chem. Phys. 54 (1971) 3799.
- [18] BERRY, C. E., Phys. Rev. 78 (1950) 597.
 [19] RUTHERFORD, J. A., TURNER, B. R., J. of Geoph. Res. 72 (1967) 3795.
- [20] INGHRAM, M. G., HAYDEN, R. J., HESS, D. C., Nat. Bur. Std (US) Cir. J22261, (1953).
- [21] GOODINGS, J. N., JONES, J. H., PARKES, P. A., Int. J. of Mass Spectr. 9 (1972) 417.
- [22] MAHADEVAN, P., MAGNUSON, G. D., Phys. Rev. A 140 (1965) 1407.
- [23] MASSEY, H. S. W., Negative Ions (Cambridge University Press) 1950.
- [24] CHEN, J. C. Y., Phys. Rev. 148 (1966) 66.
- [25] CHEN, J. C. Y., Phys. Rev. 129 (1963) 202.
- [26] STANTON, R. E., J. Chem. Phys. 32 (1960) 1348.
- [27] BARDSLEY, J. N., HERZENBERG, A., MANDL, F., Proc. Phys. Soc. B. 89 (1966) 321.
- [28] CHEN, J. C. Y., PEACHER, J. L., Phys. Rev. 167 (1968) 30.
- [29] O'MALLEY, T. F., Phys. Rev. 155 (1967) 59.
- [30] FIQUET-FAYARD, F., SIZUN, M., ABGRALL, H., (à paraître).
- [31] MELTON, C. E., J. Chem. Phys. 57 (1972) 4218.