Sur de nouvelles applications de la règle de parité en émission ionique secondaire

P. Joyes, S. Ortoli

► To cite this version:

P. Joyes, S. Ortoli. Sur de nouvelles applications de la règle de parité en émission ionique secondaire. Journal de Physique Lettres, 1980, 41 (8), pp.193-195. 10.1051/jphyslet:01980004108019300 . jpa-00231757

HAL Id: jpa-00231757

<https://hal.science/jpa-00231757>

Submitted on 1 Jan 1980

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

36.40 — 79.20N — 31.20P

Sur de nouvelles applications de la règle de parité en émission ionique secondaire

P. Joyes et S. Ortoli

Laboratoire de Physique des Solides (*), Bâtiment 510, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay, France

(Reçu le 6 décembre 1979, accepté le 26 février 1980)

Résumé. — Nous montrons d'abord que les résultats d'expériences récentes confirment l'idée selon laquelle les intensités d'émission des ions moléculaires produits par émission ionique secondaire (ou par d'autres techniques précisées dans l'article) renseignent essentiellement sur les propriétés physiques des amas émis et que, par contre, elles sont assez peu influencées par la disposition des atomes en surfaces.

Utilisant cette constatation, nous analysons les résultats de trois expériences récentes sur les Au_n^+ , les I_n^+ et les $X_nY_p^+$ (où X est un halogène, Y un alcalin) et montrons qu'ils satisfont tous la *règle de parité* qui prévoit que l'intensité est plus forte quand le nombre total d'électrons de valence dans l'amas neutre correspondant est impair.

Abstract. — We first show that the results of recent experiments confirm the idea that the emission intensities for the SIMS molecular ions (or for ions produced by other techniques discussed in the paper) reflect the physical properties of the emitted clusters and that they are little influenced by the initial arrangement of atoms at the surface. Using this conclusion we analyse three recent experimental results on Au_n^+ , I_n^+ and $X_nY_p^+$ ions (where X is an halogen and Y an alcalin atom) and show that they satisfy the *parity rule* which predict that the intensities are the largest when the number of valence electrons in the neutral corresponding cluster is odd.

Un domaine nouveau de la Physique des petits amas métalliques s'est ouvert avec l'étude par spectrographie de masse d'amas ionisés produits par différentes techniques : émission ionique secondaire (SIMS) [1], source à étincelle [2], irradiation laser de cibles métalliques [3], évaporation de champ [4]. On peut dire, pour simplifier, que deux facteurs régissent les intensités d'émission des amas secondaires : d'une part, la proximité dans la cible des atomes destinés à constituer l'amas, d'autre part, les constantes physiques de l'amas.

Des études systématiques sur le premier de ces facteurs ont montré que son influence était réduite. Précisons ce point. En émission ionique secondaire, Honda *et al.* sont arrivés à la conclusion que la distance au-delà de laquelle la probabilité de créer un amas Cs_2^+ devient pratiquement nulle (*clustering distance* ou distance critique d'agrégation) est de l'ordre de la centaine d'ångströms [5]; (Bombarde-ment de solutions solides KCl-CsCl par des ions He^+ ou Ar^+ de l'ordre du keV). On peut donc penser qu'il se produit, au niveau de la surface bombardée, un

important réarrangement des différentes espèces présentes et les amas constitués ne reflètent pas la disposition des atomes à la surface. D'autres éléments confirment ce point :

— Les spectres de masse obtenus en émission ionique secondaire et en source à étincelle sont souvent très voisins alors que les circonstances de la production de ces amas sont différentes (voir par exemple le cas du lithium : SIMS [6], source à étincelle [2]).

— Dans le cas de l'émission ionique secondaire, des études théoriques par simulation sur ordinateur [7, 8] ont confirmé que les atomes constituant un amas ne proviennent pas nécessairement de sites voisins.

La remarque précédente implique que lorsqu'une intensité donnée apparaît comme particulièrement importante dans un spectre, la raison de cet effet n'est pas à chercher dans une quelconque *pré-formation* de la molécule en surface mais plutôt dans l'autre facteur évoqué plus haut, à savoir les constantes physiques de l'amas.

Cette remarque a déjà été utilisée dans un cadre plus simple que le cas général discuté jusqu'à présent, celui des cibles à un seul constituant. Alors, quand des intensités en dent de scie apparaissent, on peut cer-

(*) Associé au C.N.R.S.

tinement les attribuer à des alternances dans les propriétés physiques des amas. Cette situation se présente pour les amas Cu_n^+ et Ag_n^+ où, systématiquement, les intensités sont plus élevées lorsque n est impair [9].

Une étude théorique des propriétés de ces amas a permis de vérifier que deux de leurs caractéristiques électroniques suivaient l'évolution correspondante : la stabilité des ions à nombre pair d'électrons (donc à nombre impair d'atomes) est systématiquement plus élevée, par ailleurs l'énergie d'ionisation des amas neutres à nombre impair d'électrons est systématiquement plus faible [9]. Physiquement, ce résultat est dû à la présence d'un électron célibataire dans les amas neutres à nombre impair d'électrons, électron qui est plus facile à chasser (énergie d'ionisation plus faible) et qui, dans les ions simplement chargés à nombre impair d'électrons, déstabilise l'énergie électronique totale. Des calculs plus élaborés, effectués dans diverses approximations [10-12], confirment ces conclusions. Vu le caractère général du résultat, la règle de parité suivante a été énoncée : « De plus fortes intensités apparaissent dans les spectres de masse chaque fois que le nombre d'électrons de valence de l'ion émis est pair. » Cette règle a été étendue, après vérification, aux amas homo- et hétéropolaires des groupes I, II, III [13].

Il convient cependant ici de remarquer que pour le groupe IV il se produit des dégénérescences de niveaux qui conduisent à des alternances de stabilité non prévisibles par la règle précédente. Une étude théorique et expérimentale (par émission ionique secondaire) des ions moléculaires obtenus pour les éléments de ce groupe est faite en [14]. On note aussi que la règle de parité attribue les alternances à une caractéristique de l'amas, son nombre total d'électrons de valence, et qu'il serait souhaitable de pouvoir la préciser en spécifiant le rôle respectif des deux constantes physiques discutées plus haut (énergie d'ionisation en stabilité). Ceci n'est pas possible pour le moment, il faudrait pour cela d'autres informations, par exemple une mesure indépendante des constantes physiques de l'amas ou une meilleure connaissance du mécanisme de formation.

Cette étude a pour but de faire le point sur la règle de parité, à la lumière de trois études expérimentales publiées récemment. La première a trait à un type d'expérience nouveau effectuée sur l'or, les deux autres montrent que la règle de parité s'applique à d'autres espèces atomiques, les halogènes.

1) Dans des expériences d'évaporation de champ conduites sur une pointe d'or [4], Sudraud a observé que les intensités des Au_n^+ ont un comportement en dent de scie : les ions à nombre impair d'atomes étant les plus abondants.

On remarque que ce résultat est en accord avec la règle de parité. On peut, comme en émission ionique, attribuer l'origine de ces oscillations aux propriétés électroniques des amas analogues à celles du cuivre et

de l'argent données plus haut. Le fait à souligner est que l'on fasse la même observation en émission ionique secondaire et en évaporation de champ ; il montre bien que les spectres de masse véhiculent une information portant essentiellement sur les constantes physiques des amas et que des conditions de départ différentes n'ont pas une grande influence sur les intensités relatives.

2) Sattler [15] a observé, par ionisation d'amas I_n fabriqués dans la détente supersonique d'une vapeur d'iode, que les intensités des I_n^+ (jusqu'à $n = 7$) alternaient, les I_n^+ avec n impair étant les plus abondants.

Les halogènes ayant un nombre d'électrons de valence impair, ce résultat est bien conforme aux prévisions de la règle de parité.

Son extension aux halogènes exprime un point physique important. Un modèle à un électron, comme celui proposé en [9], permet facilement de vérifier que les deux paramètres physiques évoqués plus haut ont des variations en accord avec le résultat expérimental (énergies d'ionisation des neutres plus faibles et stabilités des ions positifs simplement chargés plus fortes pour n impair). Cependant, en raison du grand nombre d'électrons p par atome on est en droit de s'attendre, pour les halogènes, à une forte énergie de corrélation diélectronique. Or l'effet de cette énergie a été étudié à l'aide de l'hamiltonien de Hubbard [16] et l'on a montré que pour des énergies de corrélation très élevées le phénomène d'alternance disparaît. Le résultat discuté plus haut donne donc un contrôle possible de calculs sur les amas d'iode pour lesquels une des propriétés au moins (énergie d'ionisation des I_n ou stabilité des I_n^+) doit présenter les alternances avec n correspondant au résultat expérimental.

3) Le troisième résultat que nous citerons est l'étude par émission ionique secondaire de cibles d'halogénures alcalins. Honda *et al.* ont observé [17, 18] en bombardant des sels (NaF) que les intensités des ions du type $\text{Na}_n\text{F}_{n+1}^+$ étaient systématiquement plus élevées que celles du type Na_nF_n^+ et $\text{Na}_n\text{F}_{n-2}^+$. Par ailleurs, dans le premier cas, les intensités sont encore notables pour $n = 14$ alors qu'on ne mesure plus de courant, dans le second cas, dès $n \approx 8$. Ce type de résultat a été confirmé par l'étude d'autres cibles CsF , NaBF_4 , KPF_6 .

Il est aisé de vérifier que la règle de parité s'applique encore ici. Cette règle proposée d'abord dans le cadre de structures covalentes (groupes I, II et III) s'étend donc aussi aux structures en partie ionique ou covalente mettant en jeu des éléments du groupe VII. Cette extension peut se comprendre. En effet, la règle de parité repose physiquement sur le caractère complet ou incomplet de la structure électronique de l'amas neutre or cette propriété est indépendante de la nature des orbitales mises en jeu et par conséquent, réalisée de la même façon pour les orbitales à caractère covalent ou ionique.

Il est nécessaire d'entreprendre un calcul sur ces

amas pour savoir si ces alternances correspondent à des variations de potentiels d'ionisation ou de stabilités.

Remarquons qu'il existe des modèles à potentiel binaires coulombiens pour étudier les amas d'halogénures alcalins [19]. Ces calculs, fondés sur l'hypothèse de la liaison purement ionique, devront être modifiés pour l'étude d'ions moléculaires où la possibilité d'avoir une liaison partiellement covalente ne peut pas être écartée.

Aux données précédentes obtenues par émission ionique secondaire, on peut ajouter une autre série de résultats obtenus par spectrographie de masse de

source à étincelle de CaF_2 [20]. L'examen des intensités relatives des espèces moléculaires ionisées Ca_mF_n^+ produites montre que, systématiquement (et quel que soit m) les ions à nombre impair d'atomes de fluor sont les plus abondants ce qui, compte tenu de ce que le calcium a 2 électrons de valence, est bien en accord avec la règle de parité.

D'autres extensions, tant théoriques qu'expérimentales, de cette règle sont à attendre. La discussion précédente confirme l'importance de l'information apportée sur les amas eux-mêmes par les spectres de masse lorsque des effets nets tels que des comportements en dent de scie sont observés.

Bibliographie

- [1] SLODZIAN, G., Thèse Orsay (1963).
- [2] BOURGUILLLOT, R., CORNU, A., MASSOT, R., PELLET, J., Rapport CENG 63,235 JG (1964), Grenoble.
- [3] BAN, V. S., KNOX, B. E., *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 243-53.
- [4] SUDRAUD, P., COLLIEX, C., VAN DE WALLE, J., *J. Physique* **40** (1979) 207-9.
- [5] HONDA, F., FUKUDA, Y., RABALAIS, J. W., *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 4834-6.
- [6] JOYES, P., LELEYTER, M., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **B 274** (1972) 751-4.
- [7] GARRISON, B. J., WINOGRAD, N., HARRISON, D. E. Jr., *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 1440-4.
- [8] GARRISON, S. U., WINOGRAD, N., HARRISON, D. E. Jr., *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 789-92.
- [9] BITENSKII, I. S., PARILIS, E. S., *Sov. Phys. Tech. Phys.* **23** (1978) 1104-8.
- [10] JOYES, P., *J. Phys. Chem. Solids* **32** (1971) 1269-75.
- [11] LELEYTER, M., Thèse Orsay (1975).
- [12] BAETZOLD, R. C., MACK, R. E., *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 1513-20.
- [13] BAETZOLD, R. C., *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 4363-70.
- [14] LELEYTER, M., JOYES, P., *J. Phys. B.* **7** (1974) 516-28.
- [15] LELEYTER, M., JOYES, P., *J. Physique* **36** (1975) 343-55.
- [16] SATTler, K., MÜHLBACH, J., REYES FLOTTE, A., RECKNAGEL, E., à paraître.
- [17] JOYES, P., LELEYTER, M., LEDERER, P., HERITIER, M., *J. Physique* **36** (1975) 411-3.
- [18] HONDA, F., LANCASTER, G. M., FUKUDA, Y., RABALAIS, J. W., *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 4931-37.
- [19] TAYLOR, J. P., RABALAIS, J. W., *Surf. Sci.* **74** (1978) 229-36.
- [20] MARTIN, T. P., à paraître.
- [21] LUCK, J., MÖLLER, P., SZACKI, W., *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **13** (1974) 25-34.