

Université de Liège
Faculté des Sciences

Etude par la spectrométrie de masse de la
formation d'ions négatifs par attachement
électronique dissociatif et par le processus de paire
d'ions

Thèse de doctorat présentée pour l'obtention du grade de docteur
en Sciences Chimiques
par Robert (Paul) Locht
1971

À ma femme,

Que Monsieur le Professeur L. D'OR veuille trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à notre travail.

Nous tenons particulièrement à exprimer notre reconnaissance à Monsieur J. MOMIGNY, Professeur associé, pour le soutien apporté à ce travail ainsi que pour les conseils judicieux et pour les fructueuses discussions que nous avons eues.

Nous remercions vivement Monsieur J.C. LECLERC, Assistant, d'avoir bien voulu mettre au point les programmes utilisés au cours de ce mémoire.

Nos remerciements les plus sincères vont également à tous les membres du groupe du laboratoire de spectrométrie de masse, à toutes celles et tous ceux qui ont contribué, à quelque titre que ce soit, à l'achèvement de ce travail. Nous tenons tout particulièrement à exprimer notre gratitude à Messieurs A. DUMONT et J. HEINESCH pour leur aide efficace et précieuse, tout au long de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

§1. Méthodes d'investigation de l'apparition des ions négatifs.....	6
§2. But du travail et la technique utilisée.	9

PREMIERE PARTIE : L'instrumentation et l'exploitation des données expérimentales.

CHAPITRE I : Description de l'instrument utilisé.

§1. Principe de fonctionnement du spectromètre de masse.	12
§2. La source d'ions et le canon à électrons.....	13
§3. Choix des conditions expérimentales.....	21
Conclusions.	

CHAPITRE II : Exploitation des données expérimentales.

§1. La dérivée première des courbes d'ionisation.....	26
§2. La convolution de modèles théoriques; la déconvolution des courbes expérimentales.....	28
Conclusions.	

DEUXIEME PARTIE : L'apparition des ions négatifs par attachement électronique dissociatif.

CHAPITRE I : L'attachement électronique dissociatif dans les molécules biatomiques.

§1. Considérations théoriques.....	36
§2. Résultats expérimentaux et discussion des processus d'attachement électronique dissociatif observés dans H ₂ , CO, NO et O ₂	44
§3. Les courbes d'énergie potentielle relatives aux états AB*.....	56
Conclusions.	

CHAPITRE II : L'attachement électronique dissociatif dans les molécules polyatomiques.

§1. L'attachement électronique dissociatif dans les molécules triatomiques CO ₂ et CS ₂	67
§2. L'attachement électronique dissociatif dans les molécules polyatomiques CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₃ F et C ₂ H ₃ Cl.....	81
Conclusions.	

TROISIEME PARTIE : L'apparition des ions négatifs par paire d'ions.

CHAPITRE I : L'apparition de paires d'ions dans les molécules biatomiques.

§1. Considérations théoriques.....	106
§2. Les résultats expérimentaux.....	110
§3. La discussion des résultats expérimentaux.....	115
Conclusions.	

CHAPITRE II : L'apparition de paires d'ions dans les molécules polyatomiques.

§1. L'apparition de paires d'ions dans les molécules triatomiques CO ₂ et CS ₂	133
§2. La formation de paires d'ions dans les molécules polyatomiques CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₃ F et C ₂ H ₃ Cl.....	146
Conclusions.	

QUATRIEME PARTIE : L'électroaffinité des radicaux CH, C₂ et C₂H.

§1. L'électroaffinité du radical C ₂	188
§2. L'électroaffinité du radical CH.....	191
§3. L'électroaffinité du radical C ₂ H.....	192
Conclusions.	
Conclusions générales.	

Appendices.

I. La distribution d'énergie des électrons.....	204
II. Calcul des courbes d'énergie potentielle.....	205
III. Chaleurs de formation, électroaffinités, potentiels d'ionisation.....	207
IV. Origine et pureté des produits utilisés.....	209
V. Comparaison des intensités et des potentiels d'apparition de deux ions appartenant à la même paire.....	211

BIBLIOGRAPHIE.....	213
---------------------------	------------

INTRODUCTION

Au cours des trente dernières années l'étude des états ionisés des molécules en phase gazeuse s'est considérablement développée.

Au cours de ce travail nous rapporterons le résultat des efforts que nous avons consacrés à l'étude des interactions entre électrons et molécules en atmosphère gazeuse raréfiée. La perturbation causée par l'électron peut donner naissance soit à une excitation vibronique des molécules ⁽¹⁻⁴⁾, soit, selon l'énergie imprimée aux électrons incidents (i) à l'attachement d'un électron suivi ou non d'une dissociation, (ii) à la dissociation en un ion positif et un ion négatif (iii) à l'émission d'un électron avec l'apparition d'un ion positif suivie ou non d'une dissociation. L'étude qualitative et quantitative de ces phénomènes a été rendue possible par les techniques de spectrométrie de masse.

Si la plupart des travaux de la spectrométrie de masse furent consacrés à l'apparition des ions positifs (cas (iii)), l'ionisation négative ne fut l'objet d'un intérêt qui est allé croissant qu'au cours des deux dernières décennies. De nombreuses techniques, destinées à l'étude des ions négatifs, furent élaborées. Plusieurs auteurs se sont attachés récemment à faire le point des connaissances acquises sur les phénomènes d'apparition des ions négatifs, tant au point de vue théorique ⁽⁵⁻⁷⁾ que sur le plan expérimental ^(8,9).

L'intérêt de l'étude des ions négatifs est justifié par leur implication dans de nombreux domaines de la physique et de la chimie.

Les développements récents de la physique de la haute atmosphère ⁽¹³⁾ et de l'astrophysique suscitèrent l'intérêt pour l'étude des ions négatifs. Ceux-ci sont responsables, en effet, de composantes importantes des spectres d'émission de certaines étoiles ⁽¹⁰⁾.

Dès 1939, WILDT ⁽¹¹⁾ reconnut l'ion H⁻ comme principal responsable de la plupart des particularités relevées dans les spectres continus du soleil et d'autres étoiles à température effective moyenne (7000°K). Sur la base de travaux théoriques et expérimentaux, la concentration des ions C⁻, O⁻, OH⁻ et CN⁻ et leur contribution au coefficient d'absorption dans les spectres des étoiles naines et géantes, ont été estimées⁽¹²⁾. Les ions Cl⁻, S⁻, C⁻, OH⁻, C₂⁻, CN⁻, SH⁻ et H₂O⁻ peuvent jouer un rôle important dans les couches externes des étoiles froides ^(14,15). Il ne semble pas ⁽¹⁶⁾ que les ions négatifs soient présents dans l'atmosphère cométaire ou dans les espaces interstellaires.

Parallèlement aux développements récents de la technologie spatiale, la physique des hautes températures et des plasmas connaît une recrudescence d'intérêt. En particulier la physique des flammes et des décharges (et leur post-luminescence) font l'objet de nombreux travaux, à l'heure actuelle. L'étude de l'apparition des ions négatifs prend une importance considérable dans cette discipline ^(17,20).

Les ions négatifs jouent un rôle non-négligeable en chimie et plus

particulièrement dans le domaine de la cinétique des phénomènes catalytiques ⁽²¹⁾ et dans la physico-chimie des surfaces.

En chimie organique et dans la biochimie, de nombreux travaux se sont attachés à montrer l'importance des ions négatifs (ou carbanions) comme composés intermédiaires dans de nombreuses réactions ⁽²²⁻²⁵⁾.

Dans le cas particulier des réactions entre les dérivés halogénés du méthane et les métaux alcalins, POLANYI ⁽²⁷⁾ a récemment établi une relation entre l'électroaffinité EA du dérivé halogéné et l'énergie d'activation, E_a , de leur réaction avec les métaux alcalins.

Plusieurs études importantes furent consacrées à la formation d'ions négatifs par des substances biologiquement actives ⁽²⁴⁻²⁶⁾. Si, à ce jour, il n'a pas pu être établi que la possibilité d'attachement électronique soit à l'origine d'une activité biologique, un parallélisme étroit existe entre les deux phénomènes ⁽²⁸⁾.

Si l'étude des ions négatifs trouve sa justification par le nombre de phénomènes auxquels ils prennent part, l'intérêt de leur étude est également motivée par une meilleure connaissance de la structure de la matière et de l'état ionisé en particulier. L'interprétation de nombreux faits expérimentaux fait appel à l'existence d'ions négatifs ⁽²⁹⁾.

§1. Méthodes d'investigation de l'apparition des ions négatifs.

L'intérêt d'une étude des ions négatifs réside dans la diversité des processus qui leur donne naissance.

Ces processus peuvent être scindés en deux groupes distincts : (i) ceux où les ions négatifs sont formés lors du bombardement d'une surface métallique par des atomes, des molécules ou ions (processus dits "hétérogènes") et (ii) ceux où les ions négatifs apparaissent en phase gazeuse par impact électronique (processus dits "homogènes". Nous avons rassemblé dans un tableau les mécanismes d'apparition d'ions négatifs.

A. Processus hétérogènes.

- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1. Capture | $AB(A) + Me \rightarrow AB^-(A^-)$ |
| 1'.
2. Capture dissociative | $AB^+(A^+) + Me(X) \rightarrow X^-$ |
| 3. Double capture | $AB + Me \rightarrow A^- + B$ |
| 4. Complexe par transfert de charge | $AB^+(A^+) + Me \rightarrow AB^-(A^-)$ |
| | $AB \rightarrow A^+B^-$ |

B. Processus homogènes.

- | | |
|---|-------------------------------------|
| 5. Echange de charge | $AB^-(A^-)+X \rightarrow X^-+AB(A)$ |
| 6. Capture | $AB+e^-+X \rightarrow AB^-+X^*$ |
| 7. Attachement électronique dissociatif | $AB+e^- \rightarrow A^-+B$ |
| 8. Paire d'ions | $AB+e^- /h\nu \rightarrow A^++B^-$ |

La section efficace des réactions (1) et (2) à la surface d'un métal est très faible : lorsque les particules sont très rapides ou formées dans un état électronique excité (dans un état métastable par exemple) la section efficace peut devenir importante. Par l'impact d'ions rapides, les processus (1') et (3) sont les plus efficaces ^(30,31).

Le phénomène de transfert de charge est abondamment étudié dans les solutions de complexes organiques : la bande d'absorption du complexe est située dans le domaine de longueurs d'onde qui s'étend du visible à l'ultraviolet.

Les processus observés par impact électronique sur les molécules gazeuses dépendent de la pression du gaz et de l'énergie des électrons incidents. A pression élevée et à faible énergie des électrons les phénomènes (5) et (6) seront prédominants. A basse pression seuls les processus (7) et (8) auront une section efficace appréciable.

L'analyse de la plupart des travaux expérimentaux consacrés jusqu'à ce jour à l'apparition des ions négatifs dans les gaz soumis au bombardement électronique nous amène à classer ces travaux en deux catégories :

(a) ceux qui ont pour but d'étudier les processus d'attachement électronique dissociatif et de paire d'ions à des pressions telles que le libre parcours moyen des molécules soit supérieur aux dimensions de l'enceinte qui les contient. Les techniques utilisées dans ce domaine de pressions sont la spectrométrie de masse et la technique d'ionisation totale.

(b) ceux qui ont pour objet d'étudier l'apparition des ions négatifs dans le domaine des hautes pressions. Si la spectrométrie de masse est utilisée à certaines fins (étude des réactions ions-molécules, capture électronique, échanges de charge ⁽³²⁻⁴²⁾), les travaux les plus importants ont été effectués à l'aide de la technique des faisceaux croisés⁽⁴³⁻⁵⁴⁾ d'électrons et de molécules (Swarm Beam Technique). Cette technique expérimentale offre la possibilité d'étudier la capture électronique par des molécules : les ions négatifs moléculaires sont stabilisés par collisions. Ces phénomènes sont très peu probables à basse pression.

La méthode des faisceaux croisés a permis une approche du problème de la détermination de l'électroaffinité de nombreuses molécules.

L'interprétation des résultats expérimentaux fournis par cette méthode est rendue malaisée par (i) la difficulté de reproduire les conditions expérimentales, (ii) la large distribution d'énergie des électrons, en relation étroite avec la pression. Cette

distribution est caractérisée par une fonction $F(\epsilon, E/p)$ qui dépend de la nature du gaz et de la valeur E/p où E est le champ électrique et p la pression, et (iii) l'impossibilité d'identifier la nature des ions formés lors de l'attachement électronique sans recourir à la technique de spectrométrie de masse.

§2. But du travail et la technique utilisée.

L'examen des travaux consacrés à l'apparition des ions négatifs en atmosphère raréfiée par impact électronique, met en évidence les trois points suivants :

(a) l'orientation presque exclusive des recherches vers l'étude des mécanismes d'apparition d'ions négatifs par le processus d'attachement électronique dissociatif. Très peu nombreux sont, à ce jour, les travaux consacrés à l'étude de l'apparition des ions négatifs par le processus de paire d'ions.

La connaissance de ces phénomènes est cependant d'un intérêt considérable pour l'interprétation complète de l'apparition de nombreux ions fragmentaires positifs.

Dans certains cas l'apparition des paires d'ions a pu être mise en relation avec le phénomène ⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾ d'autoionisation qui compte parmi les plus importants des phénomènes d'ionisation ⁽⁵⁸⁾.

(b) L'arbitraire qui a présidé jusqu'ici à la détermination du seuil d'apparition des ions négatifs tant dans le cas des processus d'attachement électronique dissociatif que dans le cas des phénomènes de paire d'ions.

(c) La pénurie d'information sur l'une des grandeurs les plus importantes qui est associée à l'apparition d'un ion négatif : l'électroaffinité de l'atome ou de la molécule ou du radical correspondant. Cette grandeur est en valeur absolue, égale à l'énergie requise pour éloigner à distance infinie l'électron excédentaire de l'atome, du radical ou de la molécule. Si l'électroaffinité est connue pour de nombreux atomes, elle est encore ignorée pour de très nombreux radicaux libres. En conséquence, le but que nous avons tenté de poursuivre au cours de ce travail est triple.

(1°) Tenter d'apporter une contribution à la solution du problème fondamental de la détermination du seuil d'apparition des processus d'attachement électronique dissociatif et de paire d'ions et de proposer une méthode générale et non-arbitraire de détermination de ce point critique.

(2°) Etudier les aspects fondamentaux des mécanismes d'apparition des ions négatifs par le processus d'attachement électronique dissociatif et de paire d'ions et tenter d'établir un lien entre les données ainsi obtenues et les résultats de travaux antérieurs (excitation moléculaire par impact électronique, ionisation positive).

(3°) Apporter une contribution à la connaissance de l'électroaffinité de certains

radicaux.

La technique la plus indiquée pour réaliser ce programme résidait dans l'utilisation du spectromètre de masse. Outre l'analyse de la nature des ions négatifs apparus lors du bombardement électronique du gaz étudié par la mesure de leur nombre de masse (le rapport de leur masse à leur charge), le spectromètre de masse permet un examen détaillé de la variation de l'intensité du courant relatif à un ion déterminé en fonction de l'énergie des particules d'impact.

PREMIERE PARTIE

L'instrumentation et l'exploitation des données expérimentales.

Dans le but de traiter le problème de l'apparition des ions négatifs, tel que nous l'avons défini, le spectromètre de masse utilisé doit répondre aux critères suivants :

- 1° une inversion aisée de la polarité des tensions appliquées aux électrodes focalisatrices, de la tension accélératrice des ions et du courant électrique dans l'électroaimant, permettant une étude aisée soit des ions négatifs soit des ions positifs,
- 2° une source d'électrons stabilisée,
- 3° une résolution moyenne et la possibilité de focaliser la masse 1(H⁻),
- 4° un système de détection des courants ioniques faibles.

L'instrument, disponible en notre laboratoire, offrant au mieux ces possibilités, est le spectromètre ATLAS CH4 du type Nier à secteur de 60°, schématisé à la figure (I, 1a).

Dans tout spectromètre de masse quatre fonctions sont réunies :

- (a) l'introduction des échantillons, (b) l'ionisation, (c) l'analyse en masse des ions produits et (d) la détection et la mesure des courants ioniques.

Dans un premier chapitre nous ferons une description de l'instrument et nous exposerons une étude détaillée du fonctionnement de la source d'ions. Dans le deuxième chapitre nous exposerons les méthodes utilisées pour l'exploitation des données expérimentales.

CHAPITRE I

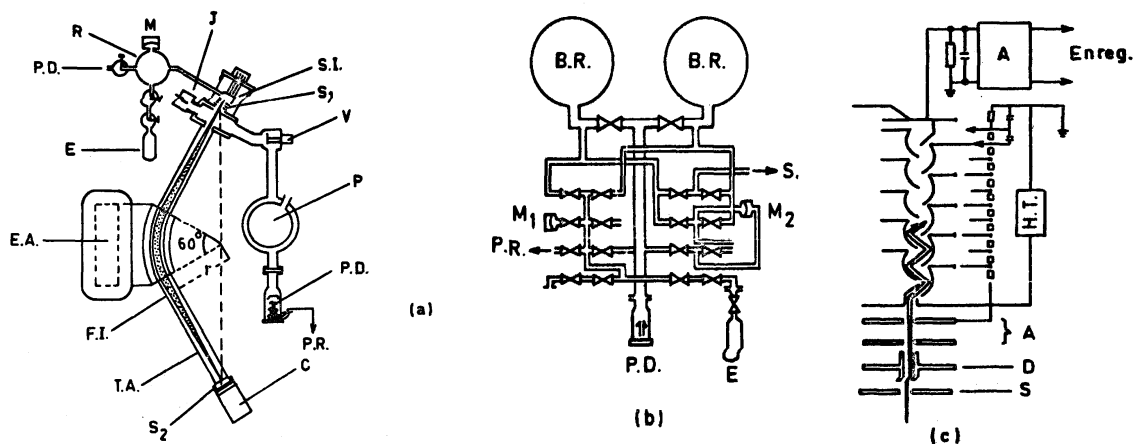
DESCRIPTION DE L'INSTRUMENT UTILISE

§1. Principe de fonctionnement du spectromètre de masse.

Le système d'introduction du spectromètre de masse ATLAS CH4 est à deux voies indépendantes (figure I, lb), permettant l'introduction simultanée de deux gaz dans la source d'ions. La pression du gaz dans les réservoirs (B.R.) peut-être mesurée soit par un manomètre (M_1) soit par un micromanomètre (M_2), tous deux à membrane. Le gaz est admis dans la chambre d'ionisation par une fuite moléculaire (F). L'ensemble du système d'introduction peut être dégazé à 150°C.

Les ions sont créés par un faisceau d'électrons émis par une cathode située à un potentiel négatif variable par rapport à la chambre d'ionisation (C.I.). Le faisceau d'électrons, accéléré par cette différence de potentiel, traverse la chambre de collision et est recueilli sur un piège situé à un potentiel positif par rapport à la chambre d'ionisation.

FIGURE I, 1



Les ions sont extraits de la région d'ionisation par un potentiel extracteur appliqué en E et focalisés sur la fente S_1 par les électrodes F. Deux électrodes déflectrices permettent d'aligner le faisceau d'ions sur l'axe optique.

La source d'ions est située à un potentiel de ± 3 kilovolts (selon qu'il s'agit d'analyser les ions positifs ou négatifs), la fente S_1 est reliée à la masse. Le changement de polarité de la haute tension s'effectue par simple commutation. La différence de potentiel fixe de 3 kilovolts fournit aux ions de charge "e" et de masse "m" une énergie cinétique $1/2 mv^2 = eV$ avant de pénétrer dans le tube analyseur.

Le champ magnétique analyseur est créé au moyen d'un électroaimant (EA) en fer doux à très faible alimentation résiduelle. L'inversion du sens du champ magnétique s'effectue par simple commutation.

La condition pour que la trajectoire des ions de vitesse v soit parallèle à l'axe optique, est que la force électromagnétique $e.v.B$ soit égale à la force centrifuge mv^2/r où " r " est le rayon de courbure de l'axe optique. Il est aisé de montrer que :

$$\frac{m}{e} = \frac{r^2}{2} \cdot \frac{B^2}{V}$$

La tension V étant fixée, le spectre des nombres de masse m/e est obtenu par un balayage du champ magnétique. Les ions dont le nombre de masse correspond à une valeur du rapport B^2/V , seront focalisés sur la fente S_2 du détecteur (figure I, 1c).

Le détecteur utilisé est un multiplicateur d'électrons du type H.E.T. à dix-sept dynodes en Cu-Be. Le faisceau d'ions, accéléré par une tension variable de -1,6 à -2,5 kilovolts, appliquée à la première dynode, provoque l'émission d'électrons secondaires. Le phénomène se propage de proche en proche jusqu'à l'anode. Cette dernière électrode est suivie d'un amplificateur qui fournit une tension mesurée au moyen d'un enregistreur potentiométrique Leeds et Northrup.

§2. La source d'ions et le canon à électrons.

La source d'ions d'un spectromètre de masse doit idéalement posséder les caractéristiques suivantes :

- 1° fournir un faisceau d'ions stable et intense,
- 2° un fond continu d'ions très faible,
- 3° une distribution d'énergie des électrons aussi étroite que possible,
- 4° une discrimination de masse aussi peu importante que possible.

Le spectromètre de masse utilisé est équipé d'une source d'ions AN4 du type Nier, schématisée à la figure (I, 2). Elle est constituée de trois parties : (i) le canon à électrons (ii) la chambre de collision dite "chambre d'ionisation" et (iii) les électrodes focalisatrices du faisceau d'ions.

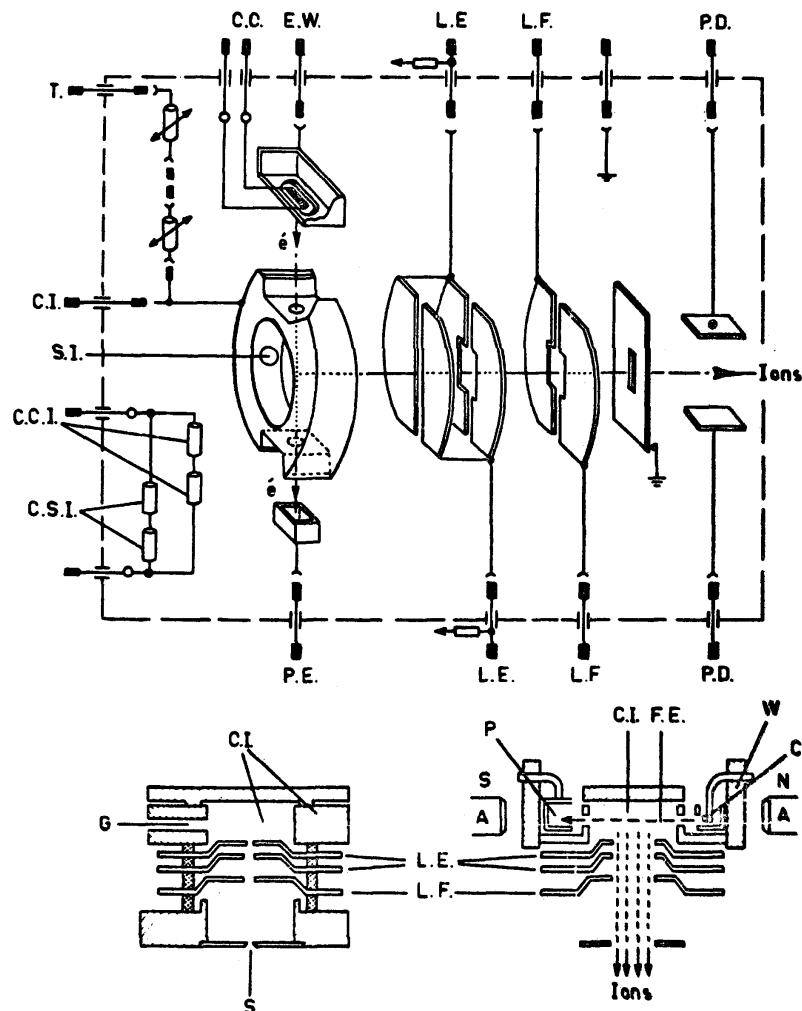
Dans le but de définir les conditions expérimentales optimales, nous avons été amenés à une étude détaillée de la source d'ions et du canon à électrons en particulier.

A. La chambre à ionisation.

Les électrons émis par une cathode (C) sont accélérés par une différence de potentiel variable entre 0 et + 100 volts. Ils traversent la chambre à ionisation (C.I.) et sont collectés au piège (P). L'alignement du faisceau électronique est réalisé par (i) deux aimants permanents (A) fournissant un champ magnétique de quelques centaines de Gauss, parallèle au faisceau d'électrons et (ii) une électrode de Wehnelt

(W) entourant le filament. Le potentiel de cette électrode a été maintenu à zéro volt. La tension négative appliquée crée, à basse énergie des électrons, une grande densité de charge autour du filament, au détriment de la stabilité de l'émission électronique.

FIGURE I, 2



Le collecteur d'électrons est situé à un potentiel positif, voisin du potentiel de la chambre de collision. Ce potentiel doit être maintenu suffisamment bas si nous voulons éviter l'apparition d'électrons secondaires (extraits des parois du piège) et l'ionisation en dehors de la chambre de collision ⁽¹⁾. Au cours de toutes nos expériences nous avons maintenu le potentiel du piège à +4 volts par rapport à la chambre à ionisation.

La chambre de collision, de forme cylindrique, est surmontée d'une plaque où sont implantées deux résistances permettant le chauffage de la chambre d'ionisation et de la voie d'introduction (C.C.I. et C.S.I.) entre 250°C et 400°C.

La température est stabilisée et mesurée à l'aide de deux thermistances (T) logées dans la masse de la chambre de collision. Ce dispositif permet l'étuvage permanent de la chambre d'ionisation. Sauf mention explicite, nous avons effectué toutes nos expériences à la température de 250°C.

A la sortie de la chambre de collision, les ions sont extraits et focalisés sur la fente de sortie (S) de la source d'ions par trois électrodes (L.E. et L.F.). Chacune d'elles est constituée de deux parties indépendantes auxquelles on applique des tensions variables. Au cours des expériences relatées dans la suite de ce travail, nous avons maintenu le potentiel extracteur à zéro volt afin d'éviter les pénétrations du champ électrique dans la chambre d'ionisation.

La dernière électrode, ou fente de sortie, de la source d'ions est constituée de trois fentes de largeurs différentes (0,03 mm, 0,1 mm, et 0,3 mm). Ces fentes sont couplées aux trois fentes d'entrée du collecteur (0,07 mm, 0,3 mm et 0,9 mm). La combinaison choisie au cours de ce travail, 0,3 mm/0,9 mm, fournit l'intensité maximum aux dépens de la résolution en nombre de masse ($M/\Delta M \approx 200$).

A la suite de la fente de sortie, on dispose de deux électrodes défléctrices (P.D.) pour aligner le faisceau d'ions suivant l'axe optique du spectromètre de masse. Ce dernier réglage est effectué par l'obtention du courant ionique total maximum collecté sur une électrode située entre la source d'ions et la région d'analyse.

B. Le canon à électrons. La distribution énergétique des électrons.

Au problème de la détermination de la distribution d'énergie des électrons dans la source d'ions d'un spectromètre de masse plusieurs solutions ont été proposées. Elles sont de trois types :

(a) la détermination de la dérivée seconde d'une courbe d'ionisation d'un ion positif. La courbe d'ionisation mesurée ne peut présenter aucune structure dans un domaine d'énergie correspondant à la distribution d'énergie des électrons. A cet effet la courbe d'ionisation de l'hélium, dont le seuil d'apparition est situé à 24,58 eV, est utilisée. Cette méthode fut appliquée par MOMIGNY ⁽²⁾ au moyen d'un spectromètre de masse équipé d'un dispositif électronique de dérivation de la courbe d'ionisation.

(b) l'enregistrement direct de la courbe d'attachement électronique par la molécule SF₆ ⁽³⁻⁵⁾. Le seuil de ce phénomène est situé à zéro volt. Les potentiels de contact dans la chambre d'ionisation ne permettent pas d'atteindre cette énergie. De plus pour éviter les phénomènes de charges d'espace, il faut utiliser un courant d'émission électronique faible, de l'ordre de 10⁻⁸ ampère.

Les deux méthodes précitées ne permettent pas d'étudier la distribution d'énergie des électrons en fonction de leur énergie d'accélération. Cette possibilité est offerte par la troisième méthode.

(c) la détermination de la dérivée première de la courbe de variation du courant électronique en fonction du potentiel retardateur appliqué au piège à électrons. La géométrie du piège, en cage de Faraday, nous a permis d'utiliser cette méthode ⁽⁶⁾ pour la détermination et l'étude de la distribution d'énergie cinétique des électrons en fonction des divers paramètres de la source d'ions. Le dispositif expérimental est schématisé à la figure (I, 3).

FIGURE I, 3

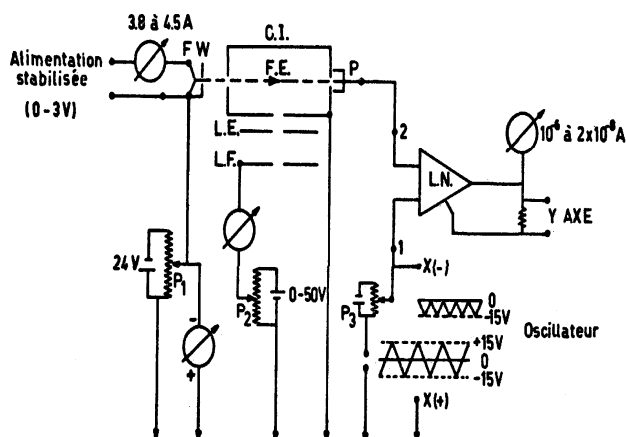
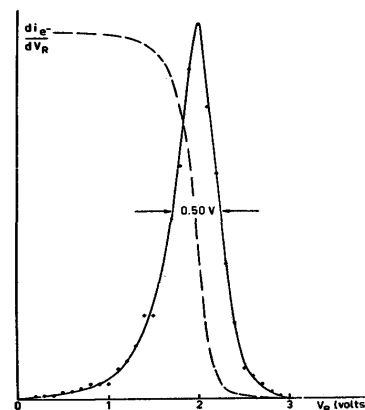


FIGURE I, 4



Le filament F, émetteur d'électrons, est chauffé au moyen d'une alimentation stabilisée. Le potentiel accélérateur des électrons (V_A) est appliqué entre le filament et la chambre d'ionisation (potentiomètre P_1). Les électrons sont retardés par un potentiel (V_R) (potentiomètre P_3) appliqué au piège. Ce potentiel varie linéairement entre zéro et $-V_A$, au moyen d'un oscillateur. Le signal ainsi obtenu est transcrit sur un enregistreur X-Y. L'intensité du courant électronique peut être lue sur un micro-microampèremètre.

Afin de respecter les conditions définies plus haut (§ 2A), les électrodes de Wehnelt et d'extraction des ions, sont à un potentiel nul par rapport à la chambre d'ionisation.

L'intensité du courant électronique, en fonction du potentiel retardateur appliqué au piège, est une fonction sigmoïde dont la dérivée première est donnée à la figure (I, 4). Cette courbe fournit la distribution d'énergie des électrons dans la source d'ions utilisée.

L'analyse et la discussion des facteurs pouvant modifier la distribution d'énergie des électrons, seront basées sur la loi de RICHARDSON-DUSHMANN (7)

$$dN(U) = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} \cdot U \cdot \exp\left(\frac{-\phi + U}{kT}\right) dU$$

où $dN(U)$ est le nombre de thermoélectrons d'énergie comprise entre U et $U+dU$ émis par unité de temps et par unité de surface,

m, e sont la masse et la charge de l'électron,

k, h sont les constantes de Boltzmann et de Planck,

ϕ est le travail d'extraction des électrons,

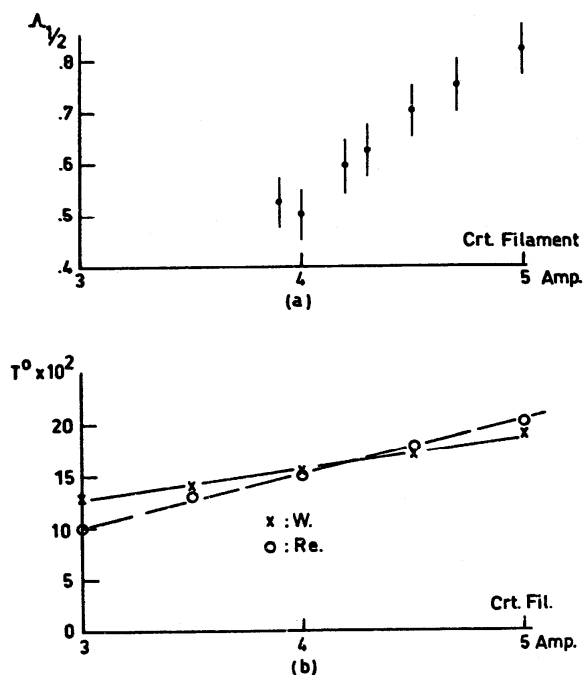
T la température de la surface de l'émetteur.

En plus de la nature de la surface du filament émetteur et de sa température, la distribution énergétique des électrons dépendra de la géométrie de la source d'ions.

(a) la température du filament : la figure (I, 5a) montre la modification de la distribution énergétique des électrons, mesurée par sa largeur à mi-hauteur ($\Lambda_{1/2}$), en

fonction de l'intensité du courant de chauffage passant dans un filament de tungstène préalablement carburé. La température du filament, mesurée au moyen d'un pyromètre optique, est sensiblement proportionnelle à l'intensité du courant qui la traverse dans le domaine de 3 ampères à 5 ampères (figure I, 5b).

FIGURE I, 5



Dans les conditions expérimentales que nous définirons au paragraphe 3, nous utiliserons des intensités de courants électroniques, mesurées au piège, de 10 à 20 microampères. Dans ces conditions, l'intensité du courant de chauffage d'un filament de tungstène carburé ou de rhénium est de 3,8 à 4 ampères. La température de deux types de filaments est environ (figure I, 5b) de 1500°C.

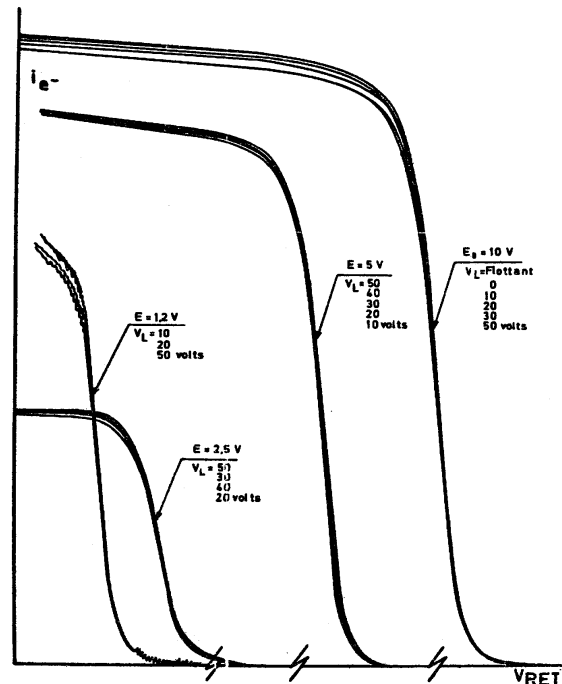
(b) la nature du filament : la largeur à mi-hauteur et l'allure d'un pic d'attachement électronique sont sensibles à toute modification de la distribution d'énergie des électrons. Afin de déterminer la modification de la distribution d'énergie par la nature du filament, nous avons enregistré la courbe d'attachement électronique dissociatif de l'ion O^- dans CO.

Un grand nombre d'enregistrements de cette courbe ne permet pas de déceler une modification mesurable de l'allure du pic d'attachement électronique : la largeur à mi-hauteur est de 0,95 eV avec un plus grand écart à la moyenne de 0,1 eV.

Ces mesures montrent que la distribution énergétique des électrons émis à partir d'un filament de tungstène carburé et de rhénium est identique. Cette observation semble être confirmée par (i) l'égalité des températures d'émission et (ii) la valeur très rapprochée du travail d'extraction ϕ . (ϕ (Re) entre 4,7 et 5,1 eV; ϕ (W) entre 4,5 eV et 5,0 eV).

(c) la pénétration des lignes de force des champs électriques régnant dans la source d'ions : les électrodes extractrices d'ions étant au même potentiel que la chambre d'ionisation seules les tensions appliquées aux lentilles focalisatrices des ions sont susceptibles de perturber la distribution d'énergie des électrons. La figure (I, 6) montre des courbes de retardement électronique, en fonction de la tension appliquée aux lentilles prises à différentes valeurs de l'énergie d'accélération des électrons.

FIGURE I, 6



De l'analyse de ces courbes, il apparaît que la distribution d'énergie des électrons n'est pas affectée par la pénétration des lignes de force des champs électriques créées par les tensions appliquées aux lentilles.

(d) la tension accélératrice des électrons : dans le domaine des faibles énergies d'accélération des électrons, la densité de charge électronique, créée autour du filament, peut devenir importante. L'intensité de ce phénomène peut être accrue par l'existence de l'électrode de Wehnelt, entourant le filament. La charge d'espace est susceptible de créer des perturbations.

Dans les conditions définies plus haut, le courant de chauffage du filament étant de 4 ampères, nous avons enregistré la courbe de retardement des électrons en fonction de l'énergie des électrons entre 1 volt et 15 volt, par pas de 1 volt. Trois séries de mesures ont montré que la distribution d'énergie des électrons (donnée à la figure I, 4) n'est pas affectée par le potentiel accélérateur dans le domaine d'énergie de 1,5 eV à 15 eV. La largeur à mi-hauteur moyenne de la dérivée première de la courbe de retardement électronique est $(0,5 \pm 0,05)$ eV.

Dans le domaine d'énergie de 0,12 eV à 1,5 eV de tension d'accélération des électrons, nous observons (i) un élargissement mesurable de la distribution d'énergie et (ii) un écart prononcé à la linéarité de l'échelle d'énergie des électrons. La différence

d'énergie séparant deux maxima successifs de la dérivée première de la courbe de retardement diminue pour une variation constante du potentiel accélérateur des électrons.

Ces observations semblent indiquer que la densité de charge dans l'espace cathodique croît lorsque le potentiel accélérateur décroît. L'écart à la linéarité peut atteindre 20 % et au-delà. Pour cette raison, il ne nous sera pas possible de définir rigoureusement le seuil d'un phénomène situé à 1 eV et plus bas, l'échelle d'énergie des particules ionisantes n'étant pas linéaire. Au-delà de 1,5 eV et aux énergies plus élevées, il a été vérifié que l'échelle d'énergie des électrons est linéaire à 3 % au moins.

C. La discrimination des ions porteurs d'énergie cinétique.

La condition pour que l'intensité du courant ionique soit égale au nombre d'ions créés dans la chambre d'ionisation, est que tous les ions de même nombre de masse suivent une même trajectoire jusqu'au collecteur.

En fait, cette condition n'est réalisée que pour les atomes de gaz rares et les molécules qui, à la suite du choc électronique, sont portés par une transition de Franck-Condon, au-dessous de la limite de dissociation d'un état ionisé stable. Au cours des phénomènes d'ionisation dissociative, l'excès d'énergie est réparti sur les fragments sous forme d'énergie d'excitation et d'énergie de translation.

Tout spectromètre de masse est caractérisé par une fonction de "discrimination" d'énergie cinétique ou de "discrimination de masse". Lorsque les phénomènes d'ionisation dissociative sont étudiés, une valeur faible de cette fonction est requise, c'est-à-dire que pour les ions formés dans l'espace d'ionisation, la probabilité de pénétrer dans la région d'analyse doit être indépendante de leur nombre de masse (ou de leur énergie cinétique). En réalité les fragments caractérisés par un même nombre de masse et emportant une quantité d'énergie cinétique différente, ne suivent pas la même trajectoire dans le champ électrique et dans le champ magnétique. L'importance de la discrimination dépend en majeure partie de la configuration et des conditions opératoires de la source d'ions.

Les divers aspects du problème posé par la discrimination en énergie cinétique furent analysés par plusieurs auteurs⁽⁹⁻¹³⁾. En particulier GOGGESHALL⁽¹⁴⁾ étudia la discrimination dans une source d'ions à champ électrique et magnétique croisés. Il aboutit à la conclusion que dans le cas où la tension appliquée à l'électrode extractrice (ou repousseur) d'ions est faible ou nulle, la discrimination peut être importante : les ions décrivent de nombreuses trajectoires cycloïdales avant d'atteindre le plan de la première fente.

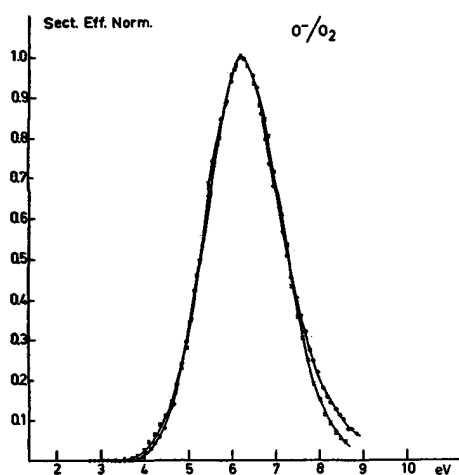
La seule technique d'impact électronique permettant de s'affranchir de la discrimination en énergie cinétique, est la technique d'ionisation totale. Elle consiste à recueillir tous les ions formés dans la chambre d'ionisation, sans analyse de masse. Le champ d'application de cette technique est de ce fait assez restreint.

Outre la discrimination en énergie cinétique au niveau de la source d'ions, la

réponse du collecteur d'ions et du multiplicateur d'électrons en particulier, influence l'intensité du courant ionique mesuré. HOFFERT et coll. ⁽¹⁵⁾ ont étudié le comportement du multiplicateur d'électrons du type HET à 17 dynodes Cu-Be, dont est équipé le spectromètre de masse utilisé au cours de ce travail. Ils aboutissent à la conclusion que le gain du multiplicateur d'électrons dépend de l'énergie cinétique emportée par les particules frappant la première dynode. A vitesse égale l'influence de la nature des ions, de leur structure et de leur charge est très faible pour des tensions appliquées à la première dynode comprise entre 1 kV et 2 kV. Pour la détection des courants d'ions négatifs, nous appliquerons à la fente d'entrée du multiplicateur d'électrons une tension d'accélération des ions de 2,1 kV à 2,3 kV.

Dans le but d'évaluer les effets de la discrimination d'énergie cinétique, au niveau de la source d'ions et du multiplicateur d'électrons sur les courbes d'efficacité d'ionisation, nous avons comparé des résultats obtenus par ionisation totale et par spectrométrie de masse.

FIGURE I, 7



Les ions négatifs O^- apparaissant par le processus d'attachement électronique dissociatif à partir de la molécule O_2 sont porteurs d'une quantité importante d'énergie cinétique. Nous avons enregistré la courbe d'ionisation relative à ce processus et comparée à la courbe obtenue par ionisation totale (figure I, 7). Au cours de ces enregistrements les conditions de focalisation du spectromètre de masse sont réglées de manière à obtenir l'intensité maximum au sommet du pic d'attachement électronique de l'ion O^- dans CO . Du bon accord entre les résultats obtenus à partir de ces deux techniques, nous pouvons raisonnablement conclure que si la discrimination affecte l'intensité du courant ionique, c'est-à-dire qu'elle nous interdira une mesure de la section efficace, elle ne modifie pas l'allure de la courbe d'ionisation, c'est-à-dire la mesure de la distribution en énergie cinétique des fragments.

§3. Choix des conditions expérimentales.

Suite à l'étude du spectromètre de masse utilisé au cours de ce travail, et en particulier de la source d'ions, il nous est possible de justifier les conditions expérimentales que nous avons adoptées pour l'enregistrement des courbes

d'apparition des ions négatifs.

A. La source d'ions.

Des conclusions obtenues de l'étude de la source d'ions AN4, nous avons adopté :

(a) un potentiel au piège à électrons de + 4 volts, par rapport à la chambre d'ionisation afin d'éviter l'apparition de phénomènes secondaires.

(b) à l'électrode de Wehnelt et aux électrodes extractrices des ions un potentiel nul par rapport au filament et à la chambre d'ionisation respectivement, dans le but d'éviter (i) la création d'une densité de charges élevée dans l'espace cathodique et (ii) la pénétration des lignes de force du champ électrique susceptibles de modifier la distribution énergétique des électrons.

(c) un réglage unique des conditions de focalisation, effectué sur le maximum de la courbe d'attachement électronique dissociatif de l'ion O^- apparaissant dans CO. Deux raisons ont présidé à ce choix : (1°) l'ion O^- formé, tant par le processus d'attachement électronique dissociatif que par le processus de paire d'ions, sera utilisé pour étalonner l'échelle d'énergie des électrons pour la plupart des ions étudiés dans ce travail et (2°) les phénomènes qui feront l'objet de notre étude sont de nature dissociative. La discrimination des ions porteurs d'énergie cinétique doit être aussi faible que possible. Au maximum du pic d'attachement électronique dissociatif, l'ion O^- emporte 0,3 eV d'énergie cinétique. L'optique ionique sera réglée de manière à obtenir une intensité maximum pour ces ions.

(d) l'intensité du courant d'électrons stabilisé, mesuré au piège sera :

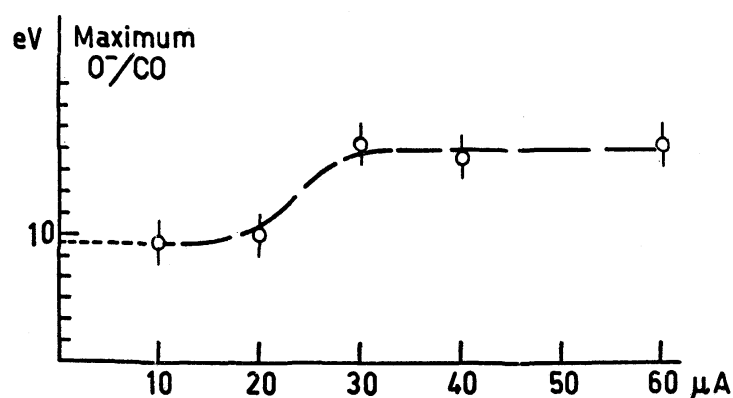
1° 10 μA pour l'enregistrement des courbes d'efficacité d'attachement électronique dissociatif. L'étude du comportement de la courbe d'attachement électronique dissociatif de O^- dans CO a montré que pour une intensité croissante du courant d'électrons au piège, le maximum du pic subit un déplacement vers les hautes énergies (figure I,8). Cet effet devient négligeable entre 15 μA et 20 μA .

Ce phénomène peut être attribué à l'accroissement de la charge d'espace avec l'intensité du courant électronique. Aux faibles énergies des électrons (inférieures à 3 volts) et aux intensités élevées du courant d'électrons (à 20 μA), nous observons un accroissement du courant de chauffage du filament. Ce phénomène est également attribuable à un accroissement de la densité de charge électronique dans l'espace cathodique.

2° 20 μA pour l'enregistrement des courbes d'apparition de paire d'ions. Aux énergies où apparaissent ces processus, généralement de faible intensité, les effets de l'existence de la charge d'espace sont négligeables. L'enregistrement simultané de nombreuses courbes de paire d'ions à 10 μA et à 20 μA n'a pas révélé de déplacement mesurable au seuil d'apparition de ces processus. Un rapport signal/bruit plus favorable est la raison du choix de 20 μA pour l'intensité du courant électronique,

dans le domaine des énergies élevées des électrons d'impact.

FIGURE I, 8



Dans les travaux antérieurs, consacrés à l'apparition des ions négatifs par spectrométrie de masse, l'intensité des courants électroniques utilisés est de $0,1 \mu\text{A}$ à $3 \mu\text{A}$ (16-19).

(e) un courant de fuite de la haute tension au niveau des isolants des diverses parties qui constituent la source d'ions est de $0,2 \mu\text{A}$ à $0,5 \mu\text{A}$ à 3 kilovolts. Ce courant correspond à un isolement de $6 \times 10^{11} \Omega$ à $10^{11} \Omega$, nécessaire au fonctionnement optimum de la source d'ions.

B. La pression d'introduction des gaz dans la chambre d'ionisation.

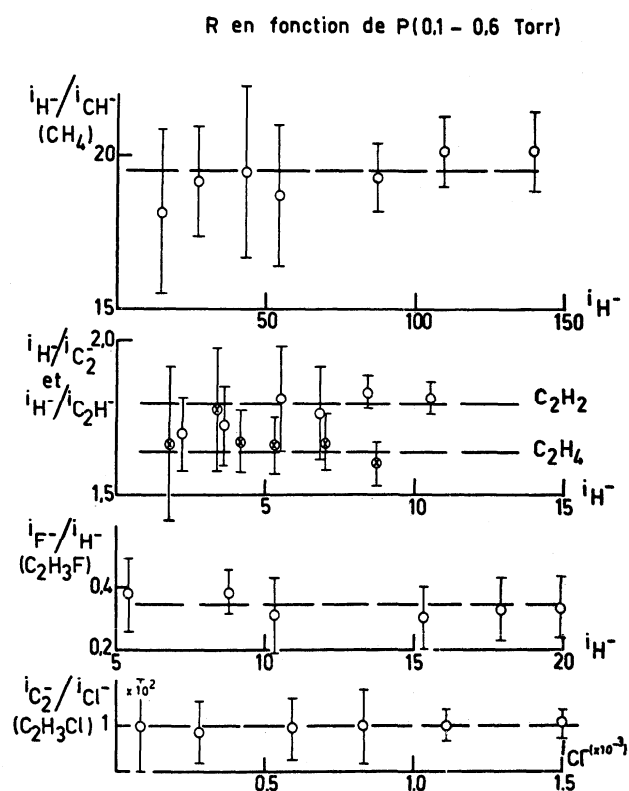
Grâce à l'utilisation de courants électroniques élevés, il nous a été possible d'introduire les échantillons à basse pression dans la chambre de collision, soit de l'ordre de 10^{-6} torr. Le domaine de pressions généralement utilisé dans d'autres travaux, est de l'ordre de 10^{-4} torr (17-20). A ces pressions, les phénomènes secondaires tels les réactions ions-molécules et d'échange de charge deviennent probables (19).

Pour s'assurer de l'absence des phénomènes secondaires, nous avons vérifié que l'intensité du courant ionique est proportionnelle à la pression du gaz régnant dans la chambre d'ionisation. L'évaluation de cette pression a été réalisée par la mesure du rapport des intensités d'un ion quelconque et d'ion de référence, choisi arbitrairement, formés tous deux à partir du même composé. Ce rapport est constant dans le domaine de pressions où le libre parcours moyen des molécules est supérieur aux dimensions de l'enceinte qui les contient. Cette condition est réalisée pour les gaz polyatomiques étudiés dans ce mémoire (figure I, 9). Les gaz biatomiques ont été introduits dans les mêmes conditions de pression; aux $0,4$ torr à $0,5$ torr régnant dans les réservoirs, correspondent 8×10^{-7} à 2×10^{-6} torr dans l'analyseur. Ces pressions sont mesurées respectivement à l'aide d'un micromanomètre à membrane et d'une jauge à ionisation.

Dans le but d'étalonner l'échelle d'énergie des électrons, un gaz de référence est introduit simultanément dans la chambre de collisions. A la pression de $0,1$ torr

dans le réservoir correspond une pression de l'ordre de 10^{-7} torr dans l'analyseur.

FIGURE I, 9



C. L'étalonnage de l'échelle d'énergie des électrons.

La différence entre l'énergie effective des électrons, produisant les phénomènes d'ionisation, et leur énergie nominale, produite par le potentiel accélérateur mesuré, peut être importante ⁽²⁰⁾ (de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt). Les raisons, qui sont à l'origine de cette différence, sont multiples. L'énergie nominale des électrons n'inclut pas la différence de potentiel de contact entre la chambre d'ionisation et le filament et les perturbations créées par la pénétration des lignes de force des champs électriques dans la chambre de collisions.

Pour cette raison, on introduit simultanément dans la chambre d'ionisation, un gaz de référence et le gaz à étudier. Le gaz de référence donne lieu à un processus dont le seuil d'apparition est connu avec précision. Les seuils d'apparition des processus étudiés seront connus par différence, laquelle inclut les corrections nécessaires dues aux conditions existant dans la chambre de collision au moment de la mesure.

Sauf mention explicite, au cours de nos mesures, nous avons utilisé l'apparition de l'ion O^- à partir de CO par le processus d'attachement électronique dissociatif et de paire d'ions. Lorsqu'un composé contient de l'oxygène ou lorsque l'ion étudié apparaît à une énergie inférieure à 3 eV, nous avons utilisé l'apparition de l'ion S^- dans CS_2 .

La valeur des potentiels critiques de ces ions, ainsi que la méthode utilisée pour leur détermination seront discutées dans la deuxième et troisième partie de ce travail.

D. Technique d'enregistrement des courbes d'efficacité d'ionisation.

Dans les conditions instrumentales et dans le domaine de pressions défini plus haut (§ 3, A à C) les courbes d'ionisation, enregistrées point par point, sont tracées par la mesure du courant ionique en fonction du potentiel accélérateur des électrons. La variation de ce potentiel est déterminée par la plus petite différence dans l'intensité du courant ionique : elle sera de 0,05 eV à 0,1 eV pour l'enregistrement des processus d'attachement électronique dissociatif et de 0,05 eV à 0,2 eV pour l'enregistrement des paires d'ions.

Dans l'étude des molécules biatomiques, les courbes présentées dans ce travail représentent la courbe normalisée, moyenne de six à dix mesures indépendantes.

Pour les courbes relatives à l'apparition des ions négatifs dans les molécules polyatomiques, les courbes normalisées représentent la moyenne d'au moins trois mesures indépendantes.

La valeur de chacun des potentiels d'apparition relatées dans ce travail résulte d'une moyenne arithmétique des mesures indépendantes de la différence d'énergie entre le(s) seuil(s) caractérisant la courbe d'ionisation de l'ion étudié et le seuil de l'ion de référence, lequel a été relevé lors de chaque enregistrement d'une courbe d'ionisation. L'erreur indiquée sur la position d'énergie du seuil est donnée par le plus grand écart à cette moyenne.

Conclusions.

De l'étude du fonctionnement du spectromètre de masse et de la source d'ions en particulier, il nous apparaît qu'une étude approfondie des phénomènes d'apparition des ions négatifs est possible. Au cours de ce chapitre, nous avons montré que nous contrôlons les trois facteurs susceptibles de déformer les résultats obtenus, et qui sont :

1° la distribution d'énergie des électrons. Nous en avons relevé la courbe dont nous avons étudié les paramètres. Les courbes d'efficacité d'attachement électronique dissociatif des ions de référence permettent de relever toute altération de cette distribution.

2° la discrimination en énergie cinétique du spectromètre de masse. Dans les conditions de focalisation que nous avons adoptées, il est établi par l'expérience que si ce facteur instrumental influence la valeur absolue de l'intensité du courant ionique, nous pouvons raisonnablement penser que ce même facteur n'influence pas l'allure des courbes d'efficacité d'ionisation.

3° les conditions générales de fonctionnement de la source d'ions et du spectromètre de masse. L'étude détaillée de la source nous a permis de définir de manière non-arbitraire les conditions expérimentales optimales qui permettent de rendre négligeables, particulièrement aux basses énergies des électrons, les phénomènes dus à la charge d'espace.

CHAPITRE II

L'EXPLOITATION DES DONNEES EXPERIMENTALES

Au stade de l'exploitation des données expérimentales, et en vue de leur interprétation, nous serons confrontés avec trois limitations importantes :

1° la difficulté d'exploiter les courbes de rendement ionique telles qu'elles sont obtenues par l'enregistrement direct,

2° la faible résolution causée par une large distribution de l'énergie cinétique des électrons,

3° le rapport signal/bruit souvent défavorable.

Dans le but d'une exploitation plus aisée des courbes d'ionisation et afin de mettre en évidence, avec plus de certitude, la structure fine qu'elles présentent, nous avons recouru aux deux méthodes analytiques suivantes : (i) la dérivée première des courbes d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons d'impact et (ii) la convolution et/ou la déconvolution des courbes directes ou des courbes dérivée première.

§1. La dérivée première des courbes d'ionisation.

Dans le cas particulier de l'impact électronique, l'expérience montre qu'il est généralement très malaisé de décider avec certitude de l'existence d'une structure fine dans les courbes d'ionisation, même lorsque la distribution énergétique des particules d'impact est faible ⁽¹⁾.

MORRISON ⁽²⁾ fut le premier à introduire la méthode de dérivation des courants ioniques par rapport à l'énergie des électrons incidents.

Les extréma et les points singuliers d'une fonction peuvent être caractérisés par la dérivée première ou la dérivée seconde par rapport à la variable considérée.

En admettant l'hypothèse selon laquelle la loi de probabilité d'ionisation $p(E)$ en fonction de l'énergie des électrons serait donnée par un polynôme d'ordre K ^(3,4), MORRISON ⁽²⁾ a montré par un traitement analytique applicable au problème particulier de l'impact électronique, que la $(K+1)^{\text{ème}}$ dérivée de la courbe d'efficacité d'ionisation n'est autre que la distribution d'énergie des électrons inversée par rapport à l'axe des énergies.

Cette méthode transforme la courbe d'ionisation en une succession de pics dont la résolution ne dépend plus que de la dispersion de l'énergie cinétique des

électrons.

De par l'aisance de son principe, la technique de dérivation première autorise une exploitation rationnelle des courbes d'ionisation et il est assez surprenant de constater le nombre réduit de travaux qui lui font appel.

MOMIGNY et DEROUANE ⁽⁶⁾ ainsi que DORMAN et MORRISON ⁽⁵⁾ ont fait usage de cette technique lors de l'étude de l'apparition de nombreux ions positifs. Les premiers auteurs ont donné la description d'un dérivateur électronique adapté directement au spectromètre de masse.

Nous avons tenté d'appliquer la technique de dérivation de MARMET et collaborateurs ⁽⁸⁾, utilisant un détecteur synchrone. L'expérience a montré que son application aux faibles courants ioniques (de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-17} ampère) est très difficile, en raison du niveau élevé du bruit de fond.

Nous avons utilisé, au cours de ce travail, la méthode proposée par CANTONE et ses collaborateurs ⁽⁹⁾, laquelle permet de dériver une fonction connue sous forme d'un tableau de valeurs numériques. Cette méthode, dite de "dérivation du courant ionique moyen" utilise les intensités mesurées I_{ion} du courant ionique à l'énergie E des électrons ionisants et peut être formulée par :

$$\left[\frac{\Delta I_{ion}}{\Delta E} \right]_{E_N} = \frac{J_{N+\alpha} - J_{N-\alpha}}{E_{N+\alpha} - E_{N-\alpha}} \quad (1)$$

$$J_m = \sum_{K = m-\alpha}^{m+\alpha} (I_{ion})_K \quad (1')$$

où $\alpha = 1, 2, 3, \dots$

Cette méthode permet également d'améliorer le rapport signal/bruit de manière implicite car la sommation (1') représente en fait une opération de moyenne portant sur le centre d'un intervalle tout en conservant l'intégralité des $(2\alpha+1)$ éléments contenus dans cet intervalle, ce qui n'est autre qu'une technique de lissage de données expérimentales brutes ⁽¹⁰⁾.

Nous avons appliqué ce procédé de dérivation à tous les processus de formation de paire d'ions que nous avons étudiés dans ce travail. Toutes les courbes directes ont été dérivées; les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 7040 au moyen d'un programme mis au point en notre laboratoire ⁽¹¹⁾. Les courbes que nous avons reproduites sont le résultat de la moyenne en chaque point, des dérivées individuelles.

§2. La convolution de modèles théoriques; la déconvolution des courbes expérimentales.

La courbe de rendement ionique, observée par impact électronique résulte essentiellement de la superposition d'un effet instrumental aux phénomènes d'ionisation d'origine physique et qui dépendent de la nature de la molécule (phénomènes d'excitation rotationnelle, vibrationnelle, et électronique). L'effet instrumental prépondérant est la dispersion en énergie cinétique des électrons. Dans le cas particulier de la source d'ions utilisée, la largeur à mi-hauteur de cette distribution est de 0,5 eV (voir chapitre I, §2, B). Les diverses techniques adoptées pour résoudre le problème de l'obtention de faisceaux électroniques monoénergétiques peuvent être rangées en deux catégories :

1° les méthodes physiques : les deux techniques les plus importantes sont :

(a) la technique R.P.D. (Retarding Potential Difference), introduite par Fox et ses collaborateurs ^(12,13) qui consiste à soumettre les électrons émis par un filament, à une différence de potentiel retardatrice. La dispersion énergétique des électrons ainsi obtenue est de l'ordre de 0,1 eV à 0,2 eV.

(b) le sélecteur d'électrons, basé sur le principe de la sélection d'énergie cinétique des électrons par les propriétés focalisatrices d'un champ électrique ⁽¹⁶⁾ ou d'un champ magnétique ⁽¹⁷⁾. De nombreux types de sélecteurs ont été proposés ^(13,14,17,18,29). La distribution d'énergie du faisceau électronique obtenu par cette méthode est de l'ordre de 0,05 eV.

Si les deux techniques précitées permettent d'apporter une solution au problème posé par la large dispersion d'énergie cinétique des électrons émis par un filament chauffé, leur réalisation n'en reste pas moins laborieuse. De plus, la méthode R.P.D. conduit, dans les meilleures conditions de fonctionnement, à des observations difficilement corrélables aux phénomènes d'ionisation, et généralement attribuées à des artefacts inhérents à la méthode ⁽¹⁾. Les deux méthodes ont le grand désavantage d'opérer avec de faibles courants d'électrons (10^{-2} à 10^{-4} microampères), ce qui a pour conséquence de réduire fortement le rapport signal/bruit affectant les courants ioniques.

2° les méthodes analytiques permettant de traiter rationnellement le problème de l'information obtenue au moyen d'un dispositif expérimental, dont nous avons retenu :

(a) la convolution des modèles théoriques, et

(b) la déconvolution des courbes expérimentales, par la distribution d'énergie des électrons caractérisant le faisceau utilisé. Ces deux méthodes requièrent, pour leur utilisation, une connaissance aussi exacte que possible de la fonction de dispersion énergétique des électrons.

Nous utiliserons conjointement ces deux méthodes afin d'améliorer la

résolution des phénomènes étudiés au cours de ce mémoire.

A. La convolution des courbes théoriques ⁽⁷⁾

Une première méthode qui nous permettra de déterminer l'allure théorique d'une courbe de rendement ionique en fonction de l'énergie des électrons, consiste à établir le produit de convolution d'un (des) modèle(s), choisi(s) a priori, par la distribution d'énergie des électrons.

Pour une énergie nominale V du faisceau électronique produisant l'ionisation, l'intensité du courant ionique comprend non seulement la contribution des électrons d'énergie thermique V nulle, mais encore celle de tous les électrons dont la dispersion énergétique s'étend de zéro à l'infini. Le courant ionique $di(V)$ produit par une tranche de la distribution d'énergie comprise entre U et $U+dU$ est donné par

$$di(V) \propto I(U+V) \cdot m(U) \cdot dU \quad (2)$$

et

$$i(V) \propto \int_{U=0}^{\infty} I(U+V) \cdot m(U) \cdot dU \quad (3)$$

où - $i(V)$ désigne l'intensité du courant ionique observée pour une énergie nominale V des électrons,

- $I(U+V)$ est l'intensité réelle (ou théorique) pour une énergie effective $(U+V)$ des électrons. Nous désignerons par E l'énergie effective des électrons, laquelle est égale à la somme de l'énergie thermique (U) et de l'énergie nominale (V) produite par la différence de potentiel entre le filament et la chambre à ionisation,
- $m(U)$ représente la fonction de distribution énergétique des électrons.

Puisque expérimentalement nous ne pouvons détecter qu'un accroissement fini Δi pour une variation ΔU finie, l'équation (3) peut s'écrire :

$$i(V) \propto \sum_{U=0}^{\infty} I(U+V) \cdot m(U) \cdot \Delta U \quad (4)$$

Ainsi que l'indiquent la figure (I, 4) et le tableau figurant dans l'appendice I, les valeurs de $m(U)$ sont connues dans un domaine s'étendant de zéro à 3 électron-volts avec un intervalle $\Delta U = 0,1$ eV. Les valeurs de $I(U+V)$ ou $I(E)$ sont définies dans les modèles théoriques choisis. Pour des raisons de simplification de calculs nous avons adopté l'égalité $\Delta U = \Delta E = 0,1$ eV.

Pour le calcul de la courbe convoluée, nous avons à considérer 31 sommes possédant de un à 31 termes $I(E_i) \cdot m(U_i)$ représentant la contribution des différents termes $m(U_i)$ au courant ionique $I(E_i)$. Nous calculerons en chaque point

$$i(V) \propto \sum_{U=0,0}^{3,0} I(U_i+V) \cdot m(U_i) \quad (5)$$

ΔU étant constant.

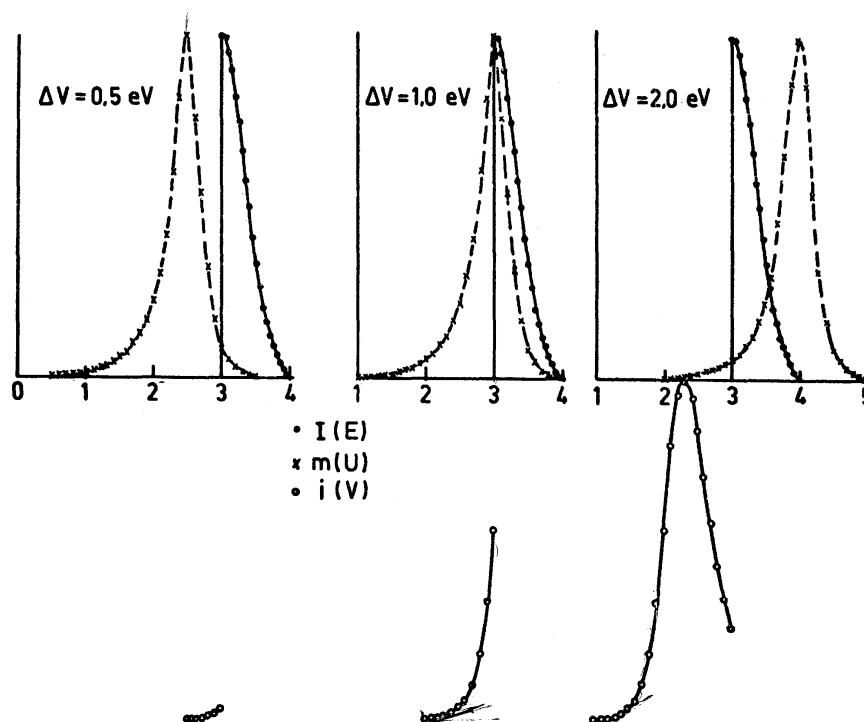
Nous avons utilisé le programme « BOLTZ » en langage Fortran IV écrit par LECLERC ⁽¹¹⁾ : les calculs ont été effectués sur les ordinateurs 7040, 360/44 et 360/65.

A la figure (II, 1) nous avons schématisé le processus de convolution par trois stades, de façon à montrer l'évolution progressive subie par un modèle théorique au cours du processus de convolution. Signalons encore qu'au lieu de l'équation (4), nous avons préféré l'utilisation de la relation :

$$i(V) \propto \sum_{U=-2,0}^{+1,0} I(U+V) \cdot m(U) \quad (6)$$

pour la présentation des résultats de nos calculs. Nous considérons arbitrairement de cette manière que le maximum de la distribution correspond à des électrons d'énergie thermique nulle.

FIGURE II, 1



Le procédé de convolution est une méthode précise et sensible : la superposition d'un modèle convolué à une courbe expérimentale est rarement ambiguë. Les inconvénients de la méthode sont le caractère laborieux et la validité qui dépend de la justesse dans le choix du modèle théorique.

B. La déconvolution des courbes expérimentales.

Le problème de la déconvolution des courbes expérimentales est l'inverse de celui posé par la convolution d'un modèle théorique. Il consiste à déterminer la courbe de rendement ionique réelle (ou théorique) à partir de la connaissance de la

(ou des) fonction(s) instrumentale(s) et de la courbe expérimentale, entachées d'erreurs inhérentes aux dispositifs de mesure.

Ce problème a reçu plusieurs solutions analytiques. La revue des deux plus importantes méthodes a été présentée antérieurement par LECLERC (19). Cet auteur souligne que les principaux inconvénients de ces méthodes sont :

(i) le champ d'applicabilité restreint par le rapport signal/bruit généralement faible dont sont affectées les courbes expérimentales. Les méthodes de lissage ne sont pas dépourvues de risques dus à l'absence de critère de distinction entre la structure fine de faible intensité et le bruit,

(ii) les limitations dans l'applicabilité imposées par l'allure des courbes expérimentales et les fonctions instrumentales.

(iii) elles requièrent une méthode programmable sur ordinateur.

MORRISON (21)(22) et MOORE (23) ont consacré une étude à une méthode de déconvolution par "transformées de Fourier". L'utilisation de cette méthode de déconvolution est limitée par la nécessité d'une très grande précision dans la mesure de la courbe expérimentale. Au-delà d'un certain niveau du rapport signal/bruit(20) cette méthode conduit à une très forte amplification du bruit de fond.

Dans la suite de ce mémoire, nous utiliserons la méthode dite "par approximations successives", dont les aspects mathématiques furent étudiés par VAN CITTERT (24) et DEJAEGER et NEVEN (25,26), et qui fut appliquée par MACNEIL et THYNNE (27) aux courbes de processus d'attachement électronique dissociatif dans certaines molécules polyatomiques. Cette méthode, dont nous allons exposer brièvement les principes, a été choisie pour trois raisons :

(i) lorsque la largeur à mi-hauteur de la dispersion d'énergie cinétique des électrons est inférieure à la largeur à mi-hauteur des pics de la courbe expérimentale, la deuxième méthode permet un calcul plus rapide tout en fournissant des résultats convergeant vers les valeurs obtenues au moyen de la méthode par "Transformées de Fourier".

(ii) la tolérance de la méthode sur le rapport signal/bruit dont un niveau assez élevé restitue la courbe réelle avec une erreur de 4 % à 6 % (20). Le bruit de fond est amplifié dans une mesure plus faible que par la première méthode.

(iii) l'absence de décalage, dans la première méthode, entre les courbes observées et après déconvolution.

L'opération de déconvolution utilisée comprendra deux parties : (1°) les opérations de réduction de bruit de fond et (2°) l'opération de déconvolution proprement dite.

a. Principe de la méthode.

En vertu de ce qui précède (voir §2), l'intensité du courant ionique en fonction de l'énergie nominale V des électrons, est donnée par l'expression

$$i(V) \propto \int_{U=0}^{\infty} I(U+V) \cdot m(U) \cdot dU$$

qui, compte tenu de l'identité $E=U+V$ peut s'écrire :

$$i(V) \propto \int_{E=V}^{\infty} I(E) \cdot m(E-V) dE \quad (7)$$

soit le produit de convolution de $I(E)$ par $m(\bar{U})$ où la fonction $m(\bar{U})$ désigne la distribution d'énergie des électrons $m(U)$ inversée par rapport à l'axe des énergies. En effet, ce sont les électrons caractérisés par l'énergie thermique la plus élevée qui contribuent au courant ionique de seuil.

Nous allégerons l'écriture en adoptant la notation suivante pour un produit de convolution:

$$i = I * m \quad (8)$$

où i , I et m désignent respectivement la courbe observée, la courbe réelle et la fonction instrumentale.

Supposons que nous disposions d'une approximation I_{app} de la courbe réelle I et que nous comparions le produit de convolution de I par m à la courbe observée i . Si nous admettons $i - I_{app} * m$ soit une première estimation de l'écart entre I et I_{app} , nous aurons les approximations ultérieures.

$$I = I_{app} + (i - I_{app} * m) \quad (9)$$

Si nous adoptons, pour l'initialisation du processus d'itération, la courbe observée i pour approximation de I , on obtient le schéma

$$\begin{aligned} I_1 &= i + (i - I_{app} * m) \\ I_2 &= I_1 + (i - I_1 * m) \\ &\quad \text{-----} \\ I_n &= I_{n-1} + (i - I_{n-1} * m) \end{aligned} \quad (10)$$

Le programme de déconvolution, mis au point par LECLERC ⁽²⁰⁾ et écrit en langage Fortran IV pour l'utilisation sur les ordinateurs IBM 7040 et 360/44 et 360/65, inclut trois étapes : (i) la réduction de bruit, (ii) la déconvolution et (iii) la mise en graphique des résultats obtenus à la suite de chaque itération pour chacune des opérations. Cette opération permet de suivre l'évolution des deux processus en chacun de leurs stades. En particulier l'expérience a montré que :

- (i) pour l'opération de lissage, la convergence était atteinte à la suite de 15 itérations,
- (ii) pour la déconvolution, 20 itérations fournissent la résolution limite. C'est au cours des 4 à 5 premières itérations que les structures les plus importantes sont résolues. La structure fine de plus faible intensité est résolue au cours des itérations suivantes.

B. Application aux courbes de rendement ionique.

1° L'opération de lissage.

Une première étape consiste à effectuer la moyenne arithmétique d'un certain nombre d'enregistrements, comme nous l'avons précisé plus haut (voir chapitre I,§3,D). Cette opération nous paraît indispensable vu l'absence de critères permettant de décider d'une structure fine d'intensité comparable au bruit de fond.

Dans une deuxième étape, nous utiliserons la technique de lissage par voie itérative. Il est raisonnable de penser que la courbe moyenne est une représentation de la courbe à observer.

$$\begin{aligned}
 i(V) &= \sum_{U=0}^{\infty} I(E)_{\text{obs}} \cdot m(U) \cdot \Delta U \\
 &= i(V)_{\text{obs}} * m(\bar{U})
 \end{aligned} \tag{11}$$

à la n^{ième} itération :

$$\begin{aligned}
 i(V)_{\text{calc}(n)} &= i(V)_{\text{calc}(n-1)} + \sum_{U=0}^{\infty} [I(E)_{\text{obs}} - I(E)_{\text{calc}(n-1)}] \cdot m(U) \cdot \Delta U \\
 &= i(V)_{\text{calc}(n-1)} + [i(V)_{\text{obs}} - i(V)_{\text{calc}(n-1)}] \cdot m(\bar{U})
 \end{aligned} \tag{12}$$

où $i(V)_{\text{calc}(n)}$ converge vers $i(V)_{\text{obs}}$ idéal après un grand nombre d'itérations. Comme critère de différenciation de la structure fine et du bruit de fond, nous avons adopté arbitrairement d'éliminer toute structure dont l'intensité est inférieure 0,5 % du pic maximum.

2° L'opération de déconvolution.

Pour approximation initiale de I (voir l'équation (9)) dans l'initialisation de l'itération de déconvolution, nous utiliserons la courbe obtenue en dernière itération de l'opération de lissage,

$$i(V)_{\text{calc}(n)}$$

$$i(V)_{\text{calc}(n)} \equiv i(V)_{\text{obs}} \equiv I_{\text{app}} \quad (13)$$

et d'après l'équation (10) nous pouvons écrire la relation

$$I_n = I_{\text{calc}(n-1)} + [i(V)_{\text{obs}} - I_{\text{calc}(n-1)} * m] \quad (14)$$

Les deux opérations requièrent l'annulation des courbes $i(V)$ et $m(U)$ à leurs extrémités. De plus, nous avons rejeté les valeurs $i(V)$ négatives, sans signification physique, obtenues à l'une quelconque des étapes, par une remise à zéro de i .

Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons exposé les techniques dont nous ferons usage au cours de ce travail pour nous affranchir des limitations que nous impose l'utilisation d'une source d'électrons non-monocinétiques. Le recours à des méthodes analytiques nous est imposé par la faible intensité des signaux à mesurer et le niveau du bruit dont ils sont affectés.

- 1° la dérivée première des courbes d'ionisation a été utilisée dans le but de mettre en évidence de manière plus certaine et non-arbitraire la structure contenue dans les courbes d'ionisation. En raison de l'allure de la courbe de rendement ionique, ce procédé ne sera utilisé que lors de l'étude de paires d'ions.
- 2° la convolution et la déconvolution des courbes d'ionisation seront appliquées aux processus d'attachement électronique dissociatif et de paire d'ions, de manière à accroître la résolution des structures observées dans les courbes expérimentales et à pouvoir en déterminer le potentiel d'apparition.

DEUXIEME PARTIE

L'APPARITION DES IONS NEGATIFS PAR ATTACHEMENT ELECTRONIQUE DISSOCIATIF

Les résultats expérimentaux et leur discussion que nous nous proposons d'exposer dans cette partie du mémoire concernent les phénomènes observés aux basses énergies des électrons dans les molécules biatomiques et polyatomiques.

Bien que les travaux antérieurs, consacrés à leur étude dans les molécules biatomiques, soient nombreux, un nouvel examen détaillé du phénomène d'attachement électronique dissociatif nous permettra de mieux situer les problèmes et de proposer une solution à (i) l'établissement d'une méthode non-arbitraire de la détermination du seuil de ces phénomènes et (ii) la détermination de l'allure théorique des courbes d'efficacité d'attachement électronique dissociatif. Cet examen nous conduira à mettre en évidence l'existence probable de processus nouveaux et à proposer une évaluation qualitative de la position relative des courbes d'énergie potentielle impliquées dans les transitions électroniques donnant lieu aux phénomènes d'attachement électronique dissociatif observés.

A la lumière de cette étude nous tenterons de déterminer et d'interpréter, en proposant des mécanismes, le(s) seuil(s) des mêmes phénomènes observés dans les molécules polyatomiques.

CHAPITRE I

L'ATTACHEMENT ELECTRONIQUE DISSOCIATIF DANS LES MOLECULES BIATOMIQUES

§1. Considérations théoriques.

Les premières tentatives d'un traitement théorique des problèmes posés par l'apparition des ions négatifs furent effectuées par EYRING et ses collaborateurs ⁽¹⁾, DELGARNO et McDOWELL ⁽²⁾ et FISCHER-HJALMARS ^(3,4). Ces travaux furent consacrés à l'étude de l'ion H_2^- dont ils tentèrent de calculer la courbe d'énergie potentielle à l'état électronique fondamental.

Ce n'est qu'au cours des cinq dernières années que se multiplieront les travaux se consacrant, non seulement au cas particulier de l'ion H_2^- , mais au phénomène général de la capture par résonance électronique.

L'intérêt d'un traitement théorique de ce phénomène fut soulevé à la suite des résultats expérimentaux obtenus par SCHULZ ⁽⁵⁾ sur l'excitation vibrationnelle des molécules par impact électronique ⁽⁶⁾. L'interprétation des résultats expérimentaux rendit nécessaire l'hypothèse de l'existence d'ions négatifs moléculaires à courte durée de vie.

Plusieurs auteurs ⁽⁸⁻¹⁵⁾ ont tenté de décrire, par la voie théorique, les phénomènes observés et en particulier d'établir une relation entre la section efficace et l'énergie des électrons.

Dans les travaux consacrés à la mesure des sections efficaces d'attachement électronique dissociatif par la technique d'ionisation totale, RAPP et BRIGLIA ⁽¹⁶⁾ suggèrent une explication aux différentes allures des courbes de section efficace.

A. L'allure des courbes de section efficace d'attachement électronique dissociatif.

La discussion que nous ferons, et qui a pour objet l'allure théorique des courbes d'attachement électronique dissociatif, sera basée sur deux hypothèses :

- (a) le faisceau électronique est monoénergétique,
- (b) la discrimination en énergie cinétique du spectromètre de masse n'affecte pas l'allure des pics d'attachement électronique dissociatif.

Dans la première partie (chapitre I, §2,C), nous avons montré que le deuxième point est réalisé. Cependant, la dispersion en énergie cinétique des électrons n'est pas négligeable. Grâce aux procédés de convolution de modèles théoriques et de

déconvolution des courbes expérimentales obtenues à l'aide du spectromètre de masse, nous tenterons d'obtenir l'allure réelle des courbes; c'est à elles que nous pourrions appliquer les conclusions de la discussion ci-après.

Lors de l'attachement électronique dissociatif d'un électron à une molécule biatomique :



la molécule AB soumise à l'impact électronique subit une transition électronique vers le continuum de l'état AB^{*-} .

A ce stade, deux processus compétitifs sont possibles ^(14,15) :

(1)° dans l'état AB^{*-} , le système subit une autoionisation (ou autodétachement électronique) et le système retourne dans son état électronique fondamental $AB + e^-$,

(2)° dans l'état AB^{*-} , le système subira une dissociation en A^- et B.

En première analyse, la section efficace d'attachement électronique dissociatif est proportionnelle à la probabilité de transition de l'état vibronique fondamental Ψ'' de la molécule AB vers un état vibronique excité Ψ' de l'ion négatif AB^{*-} . La probabilité de cette transition est proportionnelle au carré de l'élément matriciel du moment électrique :

$$P \propto \left| \int \Psi'^* \cdot M \cdot \Psi'' d\tau \right|^2 \quad (1)$$

où M est l'opérateur caractérisant la perturbation apportée par l'électron dans l'atmosphère électronique de la molécule : si cette transition est soumise au principe de Franck-Condon, on peut montrer que la relation (1) peut s'écrire :

$$P \propto \bar{R}_e^2 \cdot \left| \int \Psi'_v \cdot \Psi''_v dR \right|^2 \quad (2)$$

Le facteur \bar{R}_e^2 désigne la probabilité de transition électronique, le deuxième terme est l'intégrale de recouvrement.

Dans le cas particulier de l'attachement électronique dissociatif, la transition électronique a lieu vers un continuum où la fonction propre de vibration réelle peut, en première approximation, être représentée par une fonction δ et la probabilité de la transition électronique sera proportionnelle à $|\Psi''_v|^2$.

En première approximation, nous pouvons décrire l'allure de la courbe de section efficace de l'attachement électronique dissociatif en fonction de l'énergie des électrons par la méthode de réflexion utilisée dans l'interprétation des spectres continus d'absorption ⁽¹⁷⁾. Cette méthode consiste à réfléchir $|\Psi''_v|^2$ dans la partie de la courbe d'énergie potentielle de AB^{*-} qui conduit à l'apparition de l'ion négatif A^- .

Dans les conditions expérimentales définies plus haut, l'état initial du système est l'état vibronique fondamental. La forme analytique de la fonction d'onde vibrationnelle est donnée par :

$$\Psi_v = \left| \frac{1}{2^v \cdot v!} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \right|^{1/2} H_v(\alpha^{1/2} x) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha x^2\right) \quad (3)$$

Dans le cas où $v = 0$

$$\Psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha x^2\right) \quad (4)$$

et la probabilité de transition pourra être évaluée à partir de la relation :

$$|\Psi_0|^2 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\alpha x^2\right) \quad (5)$$

Dans la discussion qui précède, nous n'avons pas tenu compte des deux processus compétitifs auxquels l'ion moléculaire AB^* est assujéti : l'autoionisation et la dissociation.

L'analyse détaillée de ces phénomènes conduit O'MALLEY⁽¹⁵⁾ et CHEN et ses collaborateurs⁽¹⁸⁾ à une relation entre la section efficace d'attachement électronique dissociatif et l'énergie des électrons :

$$\sigma(E) \propto \frac{\Gamma_a^-}{E \cdot V} \cdot |\Psi(E)|^2 \cdot \exp\left[-\rho(E)\right] \quad (6)$$

Γ_a où est la "largeur partielle d'entrée" du processus, ou l'incertitude sur l'énergie de l'ion négatif transitoire AB^* associée à la probabilité de décomposition par autoionisation et retour à l'état fondamental AB^+e^- ,

E désigne l'énergie des électrons incidents,

V dépend de l'allure de la courbe d'énergie potentielle dans la zone de Franck-Condon

$\Psi(E)$ est la fonction d'onde vibrationnelle à l'état vibronique fondamental, exprimée en fonction de l'énergie;

$$|\Psi(E)|_{v=0}^2 = \pi^{-1/2} \cdot \exp\left[\frac{\left(\frac{1}{2}\Gamma_a\right)^2 - (\bar{E}_0 - E)}{\left(\frac{1}{2}\Gamma_d\right)^2}\right] \quad (7)$$

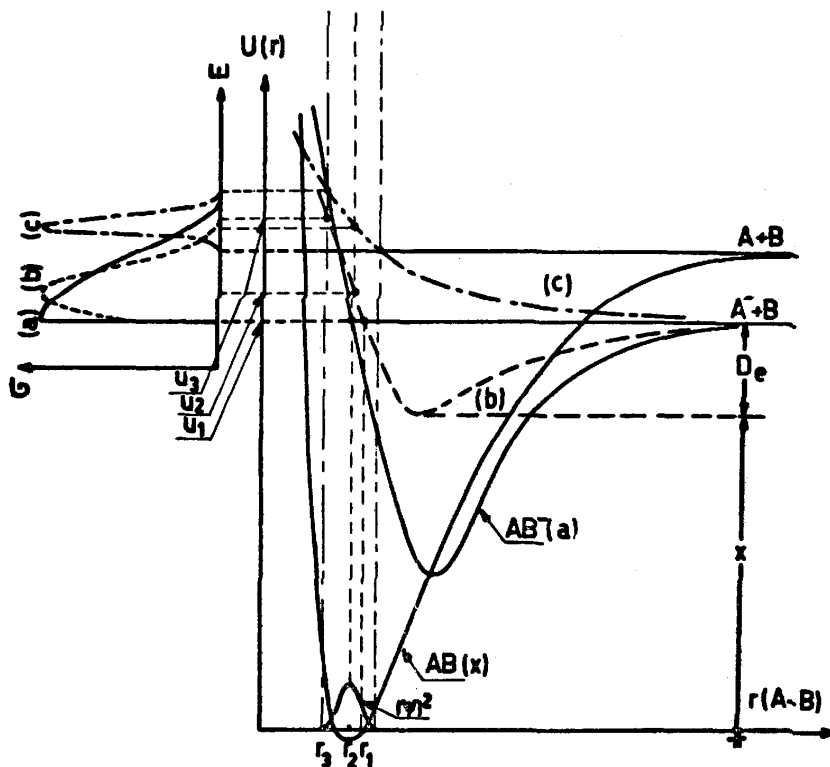
où Γ_a et Γ_d , représentent respectivement les largeurs d'autoionisation et de la section efficace; E est l'énergie imprimée aux électrons incidents et E_0 est l'énergie du seuil du processus d'attachement électronique dissociatif. $\exp[-\rho(E)]$ est la probabilité pour que l'état AB^* ne soit pas autoionisé avant de subir la dissociation en A^- et B . Ce facteur, généralement désigné sous la dénomination de "probabilité de survie" est exprimée par :

$$\exp |-\rho(E)| = \exp \left| -\hbar^{-1} \int_{R_e}^{R_c} \Gamma_a(R) dt(R) \right| \quad (8)$$

Si nous considérons, dans une première approximation, que le facteur $(\Gamma_a/E \cdot V')$ $\cdot \exp |-\rho(E)|$ est constant pour un processus donné, nous pourrions exprimer $\sigma(E)$ par la réflexion de $|\Psi_{v=0}|^2$ dans la partie de la courbe d'énergie potentielle de AB^* qui conduit à la formation de A^- et B .

A la figure (I, 1) nous avons représenté trois courbes d'énergie potentielle représentatives du système AB^* pouvant donner naissance à l'ion A^- par le processus d'attachement électronique dissociatif. L'allure des courbes de section efficace d'attachement électronique dissociatif (correspondant, dans la figure, à l'image de la distribution de l'énergie cinétique totale emportée par A^- et B) est représentée pour les trois processus (a), (b), (c).

FIGURE I, 1



A la vue des courbes (a) et (b), nous pouvons conclure que si les ions apparaissent au seuil sans énergie cinétique, la courbe théorique de section efficace présente un brusque accroissement du courant ionique. Dans les deux cas, seule une partie de la fonction $|\Psi(E)|^2$ intervient dans le processus d'attachement électronique dissociatif.

Lorsque l'entière de la fonction de distribution $|\Psi(E)|^2$ est impliquée dans le processus (la courbe (c)), il ne sera pas possible de préciser, sans une analyse de l'énergie cinétique emportée par l'ion négatif A^- , si l'ion apparaît au seuil avec ou sans

énergie cinétique.

Avant de poursuivre cette discussion, il nous paraît opportun de préciser que l'allure de la courbe d'efficacité d'ionisation observée au moyen d'un spectromètre de masse (ou par ionisation totale), et du pic d'attachement électronique dissociatif en particulier, traduit la distribution de l'énergie cinétique emportée par le seul ion négatif. Il est en effet aisé de montrer que l'expression qui relie l'énergie cinétique de l'ion négatif ($E_{\text{cin}(A^-)}$) à l'énergie cinétique totale engagée dans le processus ($E_{\text{tot.}}$) est donnée par la relation :

$$E_{\text{cin}(A^-)} = E_{\text{tot.}} \left| 1 + \frac{m_A^-}{m_B} \right|^{-1} \quad (9)$$

B. La convolution des courbes théoriques $\sigma(E)$ par la distribution d'énergie des électrons.

Une confrontation entre les données théoriques et les observations expérimentales, ne sera possible que dans la mesure où nous pourrions soustraire des courbes expérimentales les effets instrumentaux parmi lesquels la distribution d'énergie des électrons; ce facteur a pour effets (i) d'élargir les courbes d'attachement électronique dissociatif, (ii) de déplacer le maximum du pic vers les hautes énergies et (iii) de déplacer le seuil du (des) processus vers les basses énergies des électrons.

Une première approche, dont nous pourrions déduire des conclusions importantes, consistera à convoluer par la distribution énergétique des électrons, différentes portions de $|\Psi_0|^2$ projetées sur une portion de la partie répulsive d'une courbe d'énergie potentielle. Nous assimilerons, en première approximation, cette portion de courbe à un segment de droite de pente variable. Les calculs ont été effectués comme nous l'avons indiqué antérieurement (voir 1ère partie chapitre II, §2, A).

A la figure (I, 2a) nous avons représenté trois portions de la fonction de distribution $|\Psi_0|^2$ de la molécule CO, après réflexion sur un segment de droite. La convolution des trois modèles par la distribution d'énergie des électrons, fournit les résultats représentés à la figure (I, 2b). Nous avons superposé à ces pics, le modèle non-convolué correspondant

Les résultats de la convolution des modèles théoriques peuvent être résumés en deux points :

- (a) par l'utilisation de la technique décrite plus haut, nous avons tenté d'établir une relation entre la largeur à mi-hauteur des modèles convolués ($\Lambda_{1/2}$) et la largeur totale, prise à la base des modèles théoriques.

Cette relation présente un intérêt particulier : elle permettra d'établir une relation entre la largeur à mi-hauteur des pics d'attachement électronique dissociatif

observés et l'énergie cinétique maximum emportée par l'ion négatif.

FIGURE I, 2

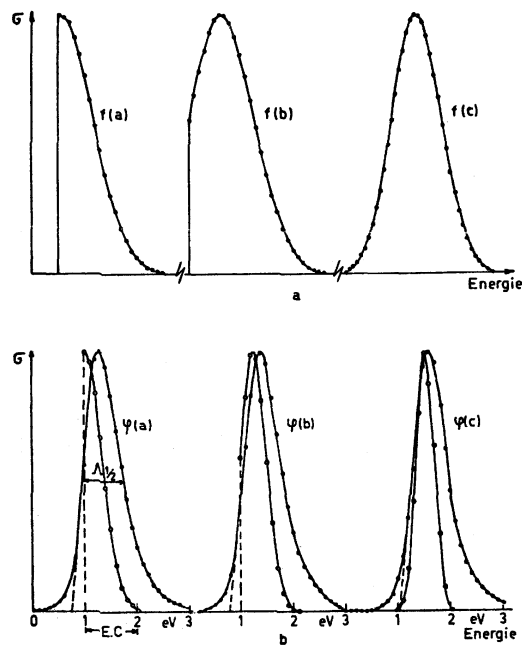
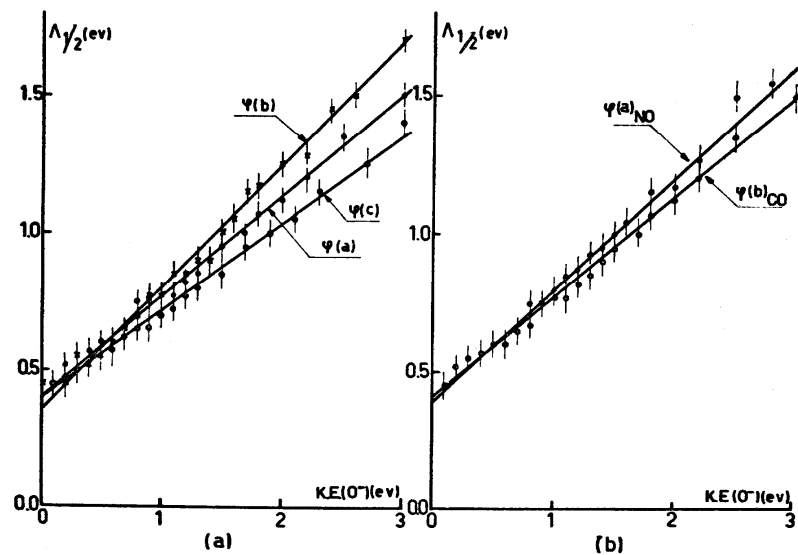


FIGURE I, 3



Les graphiques représentés à la figure (I, 3) montrent que la relation cherchée est linéaire pour les trois modèles, choisis a priori, f(a), f(b) et f(c). Il est aisé de montrer que l'équation, vérifiant ces droites, est donnée par

$$\Delta_{1/2} = \delta_{1/2} + k \cdot \lambda \cdot \frac{\Psi_{1/2}}{\Psi} \cdot E_{\text{cin}} \quad (10)$$

où $\Delta_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur du pic d'attachement électronique dissociatif expérimental,

$\delta_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de la distribution d'énergie des électrons.

k est le coefficient d'élargissement causé par la distribution d'énergie des électrons,

λ est un coefficient qui dépend de la portion de $|\Psi_0|^2$ intervenant dans le processus étudié. Cette dépendance est illustrée à la figure (I, 3a), tous les autres facteurs étant maintenus constants.

$\Psi_{1/2}$ et Ψ représentent respectivement la largeur à mi-hauteur et la largeur à la base de la fonction $|\Psi_0|^2$. L'influence de la fonction $|\Psi_0|^2$, caractérisant la molécule étudiée, est illustrée à la figure (I, 3b).

E_{cin} est la largeur à la base de la projection de $|\Psi_0|^2$ sur la portion de la courbe d'énergie potentielle représentative du système AB^* .

Par la superposition du meilleur modèle convolué et du pic d'attachement électronique dissociatif expérimental, il nous sera possible de préciser l'allure réelle de la courbe d'efficacité d'attachement électronique dissociatif.

L'intérêt de la détermination de l'allure théorique des courbes d'attachement électronique dissociatif est motivé par le fait qu'elle est en relation étroite avec la fonction de distribution d'énergie cinétique impliquée dans le processus. Elle est étroitement liée à (i) l'allure de la courbe d'énergie potentielle relative au système AB^* dans la zone de Franck-Condon et (ii) à la position relative des courbes d'énergie potentielle relatives à la molécule dans son état vibronique fondamental AB et à l'ion moléculaire AB^* . Ces conclusions rejoignent la théorie brièvement exposée ci-dessus.

(b) un deuxième résultat que nous apporte la convolution des courbes théoriques est une méthode de détermination du seuil des processus d'attachement électronique dissociatif dans les molécules biatomiques. Cette méthode sera rigoureuse dans le cadre des approximations choisies.

A la figure (I, 2b), nous avons représenté les potentiels d'apparition réels des processus correspondant aux trois modèles théoriques choisis. Les points déterminés de cette manière dans les trois cas correspondent au minimum d'énergie nécessaire à l'apparition du processus.

En pratique, il n'est pas possible, par le simple examen de l'allure du pic expérimental, de déterminer de manière univoque le type de courbe théorique qui rendra compte du processus observé.

Nous admettons que le seuil du processus d'attachement électronique dissociatif sera défini par le point d'intersection résultant de l'extrapolation linéaire du flanc du pic situé vers les basses énergies, et l'axe de l'énergie des électrons. Nous avons tracé ces extrapolations à la figure (I, 2b). Par rapport au potentiel d'apparition réel, cette méthode introduit une erreur systématique que nous pouvons évaluer :

1° : Dans les cas représentés par les courbes $f(a)$, l'erreur est de 0,25 eV par défaut. Cette erreur est indépendante de la molécule considérée. Si nous comparons deux

courbes d'attachement électronique dissociatif, ayant toutes deux le même modèle théorique $f(a)$ ou $f(b)$, l'erreur sur la différence d'énergie qui sépare le seuil des deux processus sera nulle.

2° : Dans les cas représentés par le modèle théorique $f(c)$, l'erreur sera nulle ou négligeable. Si nous comparons deux courbes d'attachement électronique dissociatif, l'une représentée par le modèle théorique $f(a)$ ou $f(b)$, l'autre par $f(c)$, l'erreur introduite sera de 0,25 eV par excès. Dans ce cas, le seuil expérimental sera corrigé par - 0,25 eV.

Dans le cadre des approximations que nous avons admises au cours de la discussion qui précède, nous sommes à présent en mesure d'analyser les mécanismes d'attachement électronique dissociatif dans les molécules biatomiques.

C. Règles de sélection

A la suite d'une transition électronique vers un continuum, le temps nécessaire à une dissociation est court par rapport à la rotation. La dissociation se fait donc dans la direction de l'axe de valence. Si la probabilité de transition électronique dépend de l'angle formé par le faisceau d'électrons incident et l'axe internucléaire de la molécule, la distribution angulaire des produits de dissociation dépendra du même facteur.

Considérant le phénomène d'anisotropie dans la distribution angulaire des produits de dissociation des molécules biatomiques soumise à l'impact électronique^(20,21), DUNN⁽²²⁾ a tenté d'établir des règles applicables aux phénomènes dissociatifs en général et aux processus d'attachement électronique dissociatif en particulier.

DUNN⁽²²⁾ aboutit à la conclusion que les symétries caractérisant le système avant l'attachement électronique dissociatif, formé de la molécule et de l'électron, sont conservées dans le système final constitué par l'ion négatif moléculaire. Les règles de sélection qui en sont déduites dépendent de l'orientation, parallèle ou perpendiculaire, de l'axe de la molécule par rapport au faisceau d'électrons. Il faut noter que dans un spectromètre de masse, les ions sont détectés préférentiellement dans la direction normale au faisceau d'électrons.

Dans le tableau (I, 1a) et (I, 1b) nous avons reproduit les règles de sélection de DUNN⁽²²⁾ pour les molécules biatomiques homonucléaires (a) et hétéronucléaires (b) respectivement.

A gauche d'un trait vertical nous indiquons les règles relatives à l'orientation de l'axe de la molécule perpendiculaire au faisceau d'électrons; à droite du trait vertical les règles sont relatives à l'orientation parallèle. Les transitions permises sont notées par une croix "X" et les transitions interdites sont notées par "0" de part et d'autre du trait vertical.

	Σ_g^+	Σ_g^-	Σ_u^+	Σ_u^-	Π_g	Π_u	Δ_g	Δ_u
Σ_g^+	X X	O O	O X	O O	O O	X O	X O	O O
Σ_g^-		X X	O O	O X	O O	X O	X O	O O
Σ_u^+			X X	O O	X O	O O	O O	X O
Σ_u^-				X X	X O	O O	O O	X O
Π_g					X X	O X	O O	X O
Π_u						X X	X O	O O
Δ_g							X X	O X
Δ_u								X X

(a)

	Σ^+	Σ^-	Π	Δ
Σ^+	X X	O O	X O	X O
Σ^-		X X	X O	X O
Π			X X	X O
Δ				X X

(b)

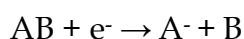
Tableau I,1

§2 : Résultats expérimentaux et discussion des processus d'attachement électronique dissociatif observés dans H₂, CO, NO et O₂.

Dans les paragraphes qui vont suivre, nous avons tenu à reprendre une étude détaillée de quatre molécules biatomiques (H₂, CO, NO et O₂), bien que certaines d'entre elles ont déjà fait l'objet de nombreux travaux, dans le but de vérifier la validité des conclusions auxquelles nous avons abouti dans le paragraphe précédent.

Avant de procéder à la description des résultats expérimentaux et à leur discussion, il est bon de rapporter une relation qui, pour un mécanisme proposé, permettra de calculer a priori, le seuil d'un processus d'attachement électronique dissociatif.

Soit une molécule AB pour laquelle le processus



est observé, il est clair que le potentiel d'apparition (P.A.) correspondant est donné par :

$$P.A.(A^-) = D(A-B) - E.A.(A) + E_{cin} + E_{exc} \quad (11)$$

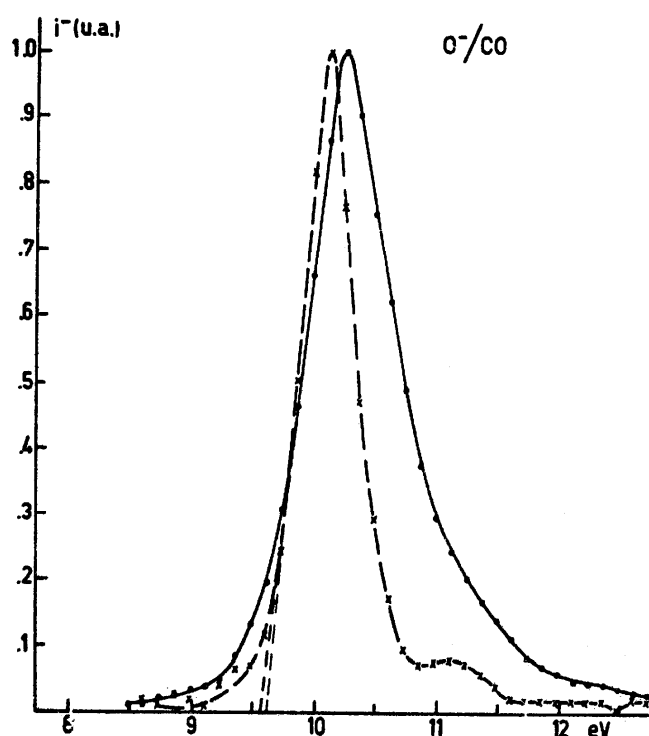
où $D(A-B)$ est l'énergie de dissociation de la molécule AB . Cette grandeur est fournie par la spectroscopie où, à défaut, nous pouvons la calculer sur la base de données thermodynamiques.

$EA(A)$ représente l'électroaffinité de l'atome ou du radical. Cette grandeur peut être définie par différentes techniques dont les plus courantes sont la spectrométrie de masse et le photodétachement. Ultérieurement (voir quatrième partie, chapitre I), nous aurons l'occasion d'exposer les méthodes de détermination de l'électroaffinité des atomes et radicaux. E_{cin} et E_{exc} désignent respectivement l'énergie cinétique et l'énergie d'excitation emportées par l'ion négatif et/ou le fragment neutre.

A. L'apparition de l'ion O^- dans le monoxyde de carbone CO .

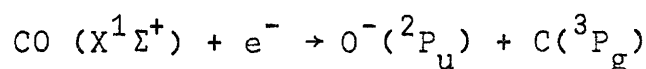
Le premier processus d'attachement électronique dissociatif donnant naissance à l'ion O^- à partir de la molécule de CO , a fait l'objet de nombreux travaux (23-30). Dans le but de déterminer le potentiel d'apparition de ce processus, certains auteurs⁽³¹⁾ utilisent pour référence l'attachement électronique qui donne lieu à la formation de l'ion moléculaire SF_6^- et dont le seuil est situé à zéro électron-volt. D'autres utilisent la courbe de retardement du faisceau d'électrons possédant une énergie d'accélération nominale de zéro volt (27,28,30) pour étalonner l'échelle d'énergie

FIGURE I, 4



des électrons. La courbe d'attachement électronique que nous avons observée est représentée à la figure (I, 4). Elle résulte de la moyenne de six enregistrements (courbe en trait continu). Afin de pouvoir utiliser ce processus comme référence pour l'étalonnage de l'échelle d'énergie des électrons, nous avons étudié l'allure de la courbe et la position exacte du seuil, situé à 9,6 eV, de ce processus ⁽³³⁾.

Le meilleur accord entre la courbe expérimentale de O⁻ dans CO et les modèles convolués est rendu par la convolution d'une courbe du type f(b) dont la largeur à la base est de 1,1 eV (figure I, 5). Ceci implique que l'ion O⁻ apparaît sans énergie cinétique au seuil du processus observé. Le mécanisme de la plus basse énergie est

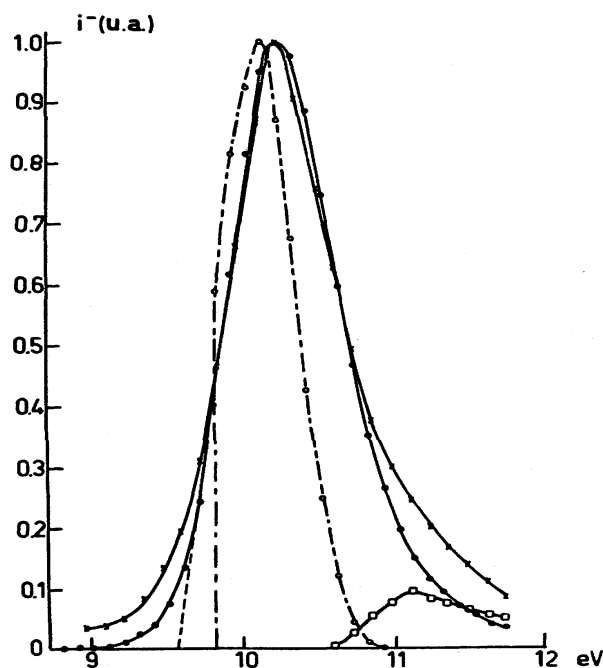


En admettant que $D(\text{CO}) = 11,11 \text{ eV}$ ⁽³⁴⁾ et $EA(\text{O}) = 1,465 \text{ eV}$ ⁽³⁵⁾, le seuil de ce processus, calculé par la relation (11), est situé à 9,63 eV en supposant les énergies E_{cin} et E_{exc} nulles : non seulement l'énergie cinétique est nulle au seuil, mais l'ion négatif O⁻ et l'atome de carbone apparaissent dans leur état fondamental.

Dans une étude récente du même processus, CHANTRY ⁽³⁶⁾, par une analyse détaillée de l'énergie cinétique, confirme nos observations. De plus, nous pouvons estimer que l'énergie cinétique emportée par l'ion O⁻ au maximum du pic est de 0,3 eV, en accord avec les résultats obtenus par CHANTRY ⁽³⁶⁾.

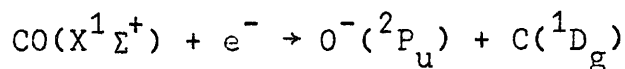
Si ces faits sont en faveur du modèle théorique choisi pour décrire l'allure théorique de la courbe d'attachement électronique dissociatif de l'ion O⁻ dans CO, la figure (I, 5) montre certaines divergences entre le pic observé et le modèle convolué.

FIGURE I, 5



A haute énergie, la divergence serait due en partie à l'existence d'un processus d'attachement électronique dissociatif non-résolu, dont le seuil serait situé à 10,75 eV et le maximum à 11,1 eV. Ce pic est obtenu par soustraction du modèle convolué de la courbe expérimentale.

Par la déconvolution de la courbe d'attachement électronique dissociatif de O⁻ dans CO (point en x à la figure I, 4), on obtient un premier pic dont les caractéristiques concordent avec le modèle théorique proposé. Dans les deux cas, la largeur à mi-hauteur est de 0,6 eV et le maximum du pic est déplacé de 0,1 eV vers les basses énergies des électrons. Par ce procédé nous obtenons également un pic, de faible intensité dont le maximum est situé à 11,10 eV. Ce deuxième processus serait attribuable au mécanisme :



dont le seuil est situé à 10,86 eV et où l'atome de carbone apparaît à son premier niveau excité ¹D_g, à 1,263 eV⁽³⁷⁾ au-dessus du niveau fondamental ³P_g. Ce processus fut mis en évidence pour la première fois par CHANTRY⁽³⁶⁾, par la technique d'analyse en énergie cinétique emportée par les ions O⁻ en fonction de l'énergie des électrons incidents, et ensuite par STAMATOVIC et SCHULZ⁽⁶⁸⁾ qui utilisèrent un faisceau d'électrons monocinétiques.

Cependant à basse énergie, le désaccord existant entre la courbe expérimentale et le modèle convolué ne permet pas d'affirmer de manière inambiguë l'existence, à haute énergie, d'un pic qui serait obtenu par soustraction du modèle convolué de la courbe expérimentale (figure I, 5). Un épaulement de très faible intensité est également observé à basse énergie, dans la courbe déconvoluée (figure (I, 4) et auquel aucun processus d'attachement électronique dissociatif ne peut être attribué.

Il est vraisemblable qu'une part importante du désaccord entre le modèle convolué et la courbe expérimentale trouve son origine dans les erreurs expérimentales qui affectent les premiers et les derniers points de la courbe.

B. L'apparition de l'ion H⁻ dans l'Hydrogène H₂.

Nos résultats expérimentaux obtenus pour les processus d'attachement électronique dissociatif dans l'hydrogène sont repris à la figure (I, 6).

Dans les conditions expérimentales définies dans la première partie de ce mémoire, en utilisant l'ion O⁻ dans CO pour étalonner l'échelle d'énergie des électrons, nous observons deux processus : un premier à (3,43±0,15) eV, présente un maximum à (4,28±0,14) eV; la largeur à mi-hauteur du premier pic est de 0,70 eV. Le deuxième processus, situé à (13,73±0,08) eV présente un maximum à (14,46±0,14) eV; la largeur à mi-hauteur est de 0,72 eV. Le rapport des intensités, prises au sommet des deux pics,

est en bon accord avec le rapport des sections efficaces d'attachement électronique dissociatif mesuré par ionisation totale ^(39,40).

Signalons qu'entre les deux pics, le courant ionique ne s'annule pas. Si nous changeons les conditions de focalisation du spectromètre de masse, nous observons la disparition des deux pics à 3,43 eV et 13,73 eV et nous trouvons un pic intense et très large entre 7,5 eV et 14 eV (figure I, 7) : le maximum se situe à 9 eV.

FIGURE I, 6

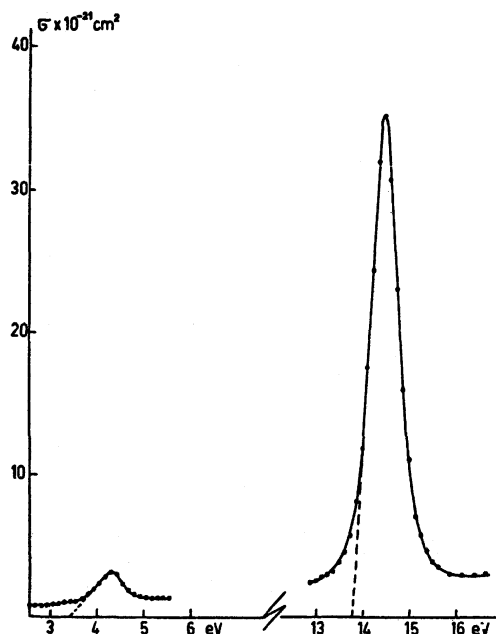
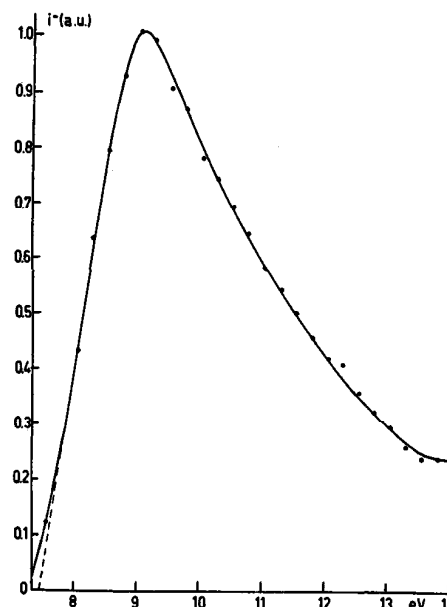
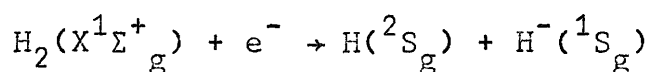


FIGURE I, 7



Ces observations sont en très bon accord avec les travaux antérieurs consacrés à l'apparition de H^- dans H_2 ⁽³⁸⁻⁴²⁾, à l'aide des techniques d'ionisation totale et de spectrométrie de masse.

Le mécanisme d'attachement électronique le plus simple dans l'hydrogène :



trouverait son seuil à 3,75 eV, en admettant pour valeur de $D(H_2) = 4,47$ eV ⁽³⁴⁾ et $EA(H) = 0,75$ eV ⁽⁴³⁾. La différence d'énergie entre le seuil du processus à 7,5 eV et le potentiel d'apparition du mécanisme précité, soit 3,75 eV, doit être attribuée à l'énergie cinétique emportée par l'ion : le premier niveau excité de l'atome de H est situé à 10,19 eV ⁽³⁷⁾ au-dessus du niveau fondamental.

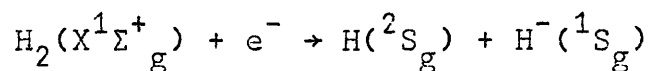
Discussion.

(a) La courbe relative au premier pic (moyenne de six mesures) est reproduite à la figure (I, 8a). La section efficace de ce processus est très faible ^(41,42).

La convolution du modèle du type f(b) rend compte de l'allure de la courbe

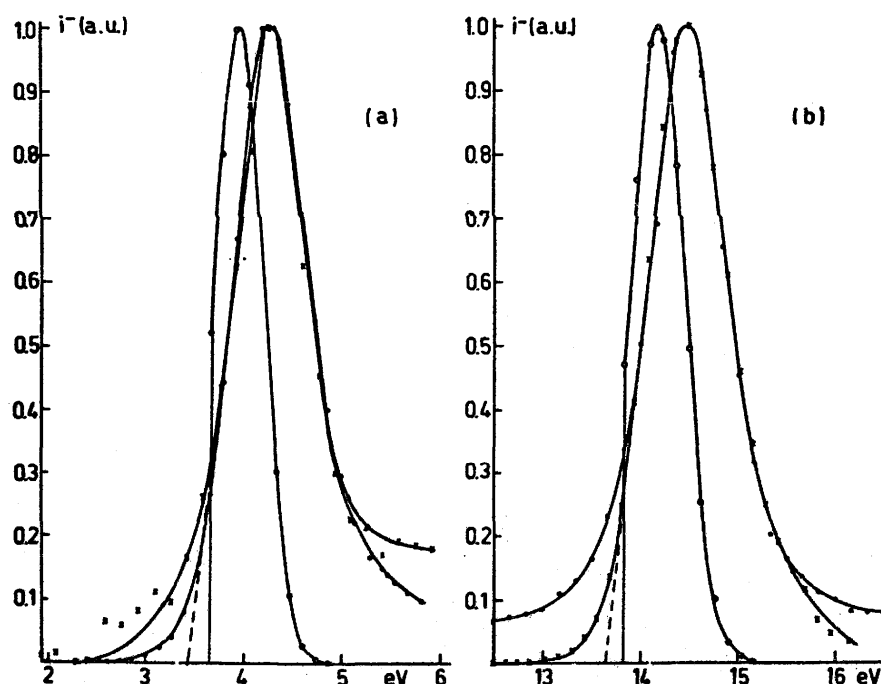
expérimentale; le domaine d'énergie cinétique emportée par l'ion s'étend sur 0,9 eV.

Le seuil du processus donnant naissance à l'ion H par le mécanisme



se situe à 3,75 eV. L'allure théorique de la courbe indique que l'ion H^- apparaît sans énergie cinétique au seuil. Le potentiel d'apparition expérimental est déterminé à 3,43 eV, en bon accord avec les travaux antérieurs de SCHULZ et ASUNDI^(41,42).

FIGURE I, 8



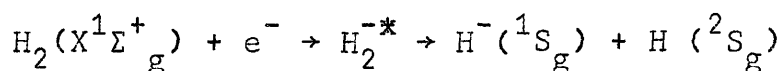
L'allure théorique de la courbe de l'ion H^- et de l'ion de référence, O^- dans CO , étant identiques, l'échelle d'énergie des électrons ne doit subir aucune correction. La différence d'énergie, par défaut, entre le seuil calculé et le seuil expérimental, doit être attribuée, selon toute vraisemblance, aux facteurs intervenant dans l'expression de la section efficace d'attachement électronique dissociatif en fonction de l'énergie des électrons incidents. Contrairement à l'approximation que nous avons introduite au §1 de ce chapitre, le facteur $(\Gamma_a/E.V') \cdot \exp |-\rho(E)|$ serait inférieur à l'unité. En particulier, la probabilité de survie de l'état H_2^- , impliqué dans la transition, qui donne naissance à l'ion H^- , serait faible.

Ces considérations ont été émises antérieurement par O'MALLEY⁽⁴⁴⁾ dans le calcul de la courbe de section efficace d'attachement électronique dissociatif de l'ion O^- dans l'oxygène. Il aboutit à la conclusion que dans ce cas le facteur $\exp |-\rho(E)|$ est responsable d'un déplacement du seuil vers les basses énergies. Ce déplacement serait, dans le cas de l'oxygène, de 1 eV à la température ordinaire.

b) La figure (I, 8b) montre qu'un modèle du type f(b) rend compte de manière satisfaisante de l'allure de la courbe expérimentale relative au deuxième processus. Le domaine d'énergie cinétique s'étend entre 0 - 1 eV. Cette estimation est en bon accord avec la valeur de SCHULZ ⁽³⁹⁾ qui estime que l'énergie cinétique emportée par l'ion H⁻ couvre un domaine de 0 - 0,8 eV.

Si le désaccord entre le modèle convolué et la courbe expérimentale peut être attribuée aux approximations de notre méthode et aux erreurs expérimentales, relevons également qu'à basse énergie subsiste un courant ionique résiduel dû aux ions H⁻ d'énergie cinétique élevée et qu'à haute énergie apparaît la paire d'ions H₂ → H⁺ + H⁻ que nous étudierons ultérieurement.

Le seuil de ce deuxième processus est à (13,73±0,08) eV, où l'ion H⁻ apparaît sans énergie cinétique. Il est vraisemblable que le mécanisme soit :



La différence d'énergie entre les deux potentiels d'apparition (3,75 eV et 13,73 eV), soit 10 eV, correspond, dans le domaine d'erreur de mesure à l'excitation de l'électron de l'atome d'hydrogène du niveau 1s au niveau excité 2s. La différence d'énergie caractérisant ces deux niveaux est de 10,19 eV ⁽³⁷⁾.

C. L'apparition de l'ion O⁻ dans le monoxyde d'azote NO.

La courbe d'ionisation, moyenne de six enregistrements, est représentée en trait continu à la figure (I, 9). Le seuil du pic d'attachement électronique dissociatif est déterminé à (7,43±0,2) eV; le maximum du pic est situé à (8,1±0,2) eV. Pour étalonner l'échelle d'énergie des électrons, nous avons choisi d'utiliser l'apparition de l'ion S⁻ apparaissant dans CS₂ dont le premier processus d'attachement électronique dissociatif a son seuil situé à (3,02±0,12) eV par rapport à l'ion O⁻ dans CO.

La mesure de la position du seuil d'apparition de O⁻ dans NO est en très bon accord avec les résultats de CHANTRY ⁽³⁶⁾ et de DORMAN ⁽³²⁾.

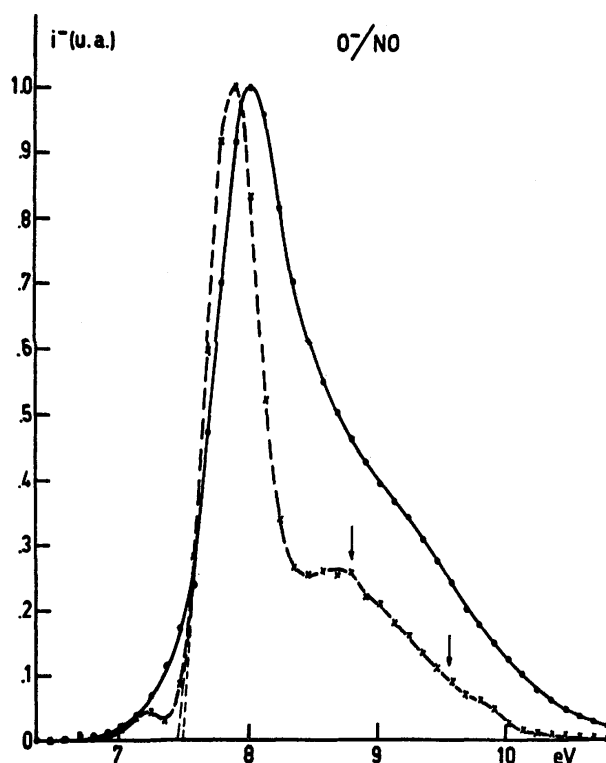
FROST et McDOWELL ⁽⁴⁵⁾ déterminent le potentiel d'apparition à (6,99±0,05) eV par la méthode du courant de seuil (*). Bien que les auteurs ne soient pas explicites à ce sujet, nous pensons que la méthode adoptée pour déterminer le potentiel d'apparition soit responsable de l'écart des mesures.

Plus récemment, HIERL et FRANKLIN ⁽³¹⁾ déterminent un seuil à (5,0±0,1) eV. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cet écart. Aucun courant ionique n'a pu être détecté à des énergies inférieures à 6,5 eV.

(*) Cette méthode, dite également de "vanishing current" consiste à définir le potentiel d'apparition à l'énergie où le courant ionique s'annule.

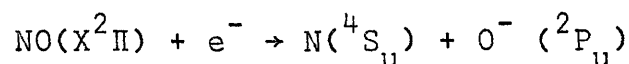
La courbe d'efficacité d'ionisation présente un épaulement au côté des hautes énergies et s'étend jusqu'à 11 eV. Cet épaulement est probablement dû à l'existence d'un ou plusieurs processus d'attachement électronique dissociatif non-résolus. Cette structure est également observée par plusieurs auteurs, tant par spectrométrie de masse que par ionisation totale ^(32,36,16). D'autres n'en font pas mention ^(31,45).

FIGURE I, 9



Discussion.

(a) En adoptant respectivement les valeurs de 6,487 eV ⁽³⁴⁾ et de 1,465 eV ^(3,5) pour l'énergie de dissociation de la molécule NO et l'électroaffinité de l'atome d'oxygène, le seuil du mécanisme le plus simple



serait situé à 5,02 eV. La différence d'énergie entre le seuil calculé et le seuil expérimental, soit 2,31 eV, doit être attribuée à l'énergie cinétique et/ou à l'énergie d'excitation des fragments.

La superposition des modèles convolués à la courbe expérimentale, montre qu'un modèle du type f(b) rend compte au mieux de l'allure du pic observé (figure I, 10) : le domaine d'énergie cinétique s'étend entre zéro et 1,0 eV. L'ion négatif apparaît donc au seuil sans énergie cinétique. Cette conclusion est confirmée par les travaux de CHANTRY. L'excès d'énergie de 2,31 eV pourrait correspondre à l'énergie d'excitation du fragment neutre.

L'atome d'azote possède un premier niveau excité à 19.223 cm^{-1} ($2,38 \text{ eV}$) ⁽³⁷⁾ correspondant au niveau 2D_u . Il est raisonnable de penser qu'à $7,43 \text{ eV}$ le mécanisme conduisant à la formation de l'ion O^- dans NO soit :

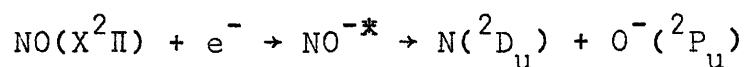


FIGURE I, 10

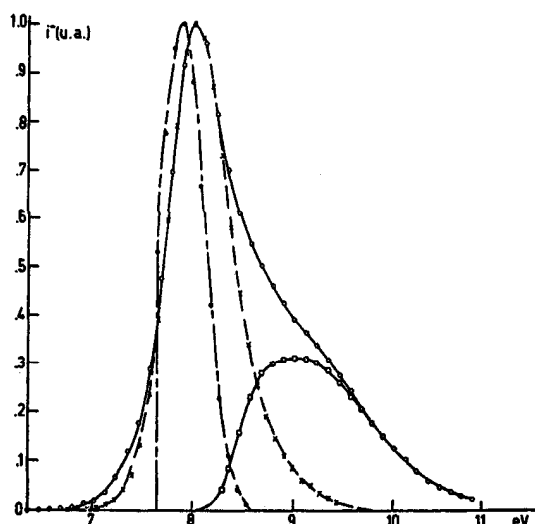
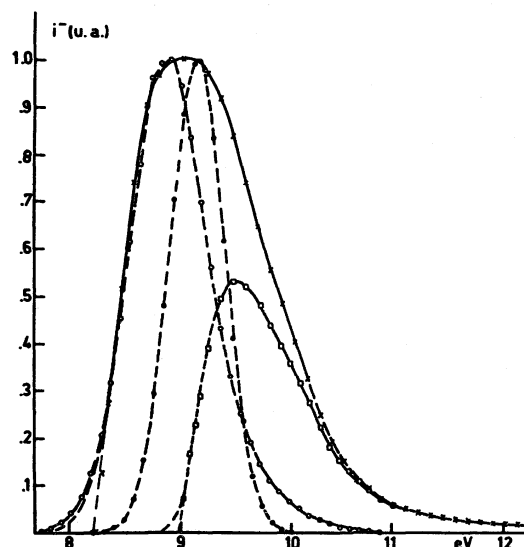


FIGURE I, 11



(b) Par soustraction de la courbe calculée à la courbe expérimentale, il nous a été possible de séparer le(s) pic(s) dans la courbe d'ionisation. Le seuil du pic ainsi résolu est situé à $(8,3 \pm 0,2) \text{ eV}$ (figure I, 11).

DORMAN ⁽³²⁾ interprète la structure observée par l'existence d'un processus d'attachement électronique dissociatif où l'atome d'azote apparaît au niveau 2P_u situé à 28.840 cm^{-1} ($3,57 \text{ eV}$) ⁽³⁷⁾. L'énergie qui sépare les niveaux 2P_u et 2D_u dans l'atome d'azote est de $1,19 \text{ eV}$. Il semblerait qu'en fait la différence d'énergie entre les deux premiers potentiels d'apparition, soit $0,88 \text{ eV}$, soit transformée en énergie de translation emportée par l'ion négatif O^- et le fragment neutre N.

L'allure du pic, obtenu par différence d'intensité, correspond à un modèle du type f(c) où toute la zone de Franck-Condon est située dans la partie répulsive d'une courbe d'énergie potentielle (figure I, 11). Nous devons donc corriger la différence d'énergie de $0,25 \text{ eV}$: le potentiel d'apparition du deuxième processus est donc situé à $(8,1 \pm 0,2) \text{ eV}$.

Cette interprétation est en accord avec les travaux de CHANTRY ⁽³⁶⁾, utilisant la technique d'analyse en énergie cinétique emportée par l'ion O^- en fonction de l'énergie des électrons incidents.

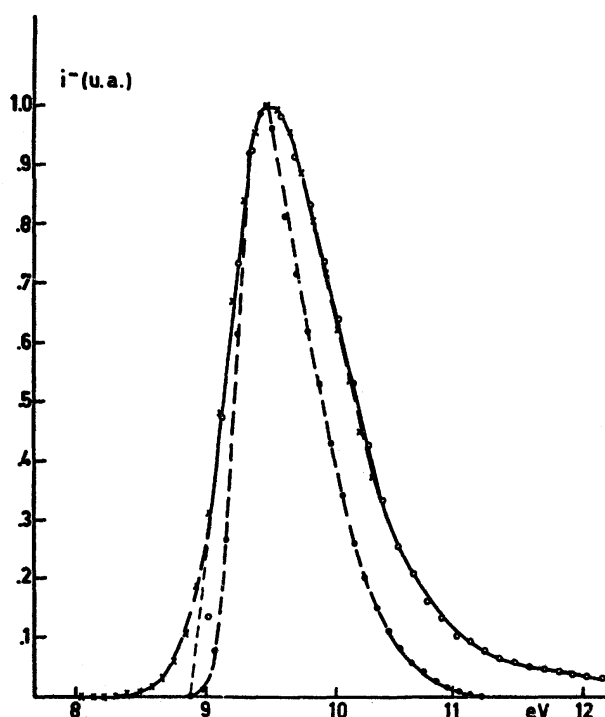
(c) La figure (I, 11) montre que probablement un troisième processus d'attachement électronique dissociatif donne naissance à l'ion négatif O^- dans NO. Le potentiel d'apparition serait situé à $(9,2 \pm 0,2) \text{ eV}$. La différence d'énergie entre le premier et le

troisième processus est de 1,8 eV. Cet intervalle d'énergie ne correspond pas à une séparation entre deux niveaux excités de l'atome d'azote. Cet excès d'énergie est entièrement transformé en énergie cinétique. Cette conclusion est confirmée par les résultats obtenus par CHANTRY ⁽³⁶⁾.

Le seul modèle applicable au troisième pic doit être du type f(c). Après correction du potentiel d'apparition de -0,25 eV, le seuil du troisième processus est situé à 9,0 eV.

L'asymétrie de la courbe, obtenue par différence d'intensité, suggère un modèle du type f(a) ou f(b). De plus, aucun modèle f(c) convolué ne se superpose à cette courbe. Nous mentionnerons au prochain paragraphe que l'allure de la courbe d'énergie potentielle, impliquée dans la transition électronique qui donne naissance à l'ion O⁻, peut rendre compte de cette asymétrie dans l'allure d'un modèle du type f (c) (figure I, 12).

FIGURE I, 12



Dans le but de vérifier les résultats obtenus à la suite du procédé de convolution, nous avons déconvolué la courbe expérimentale (en traits interrompus par x à la figure I, 9). Le premier pic déconvolué est en excellent accord avec le modèle théorique choisi pour rendre compte de l'allure de la courbe expérimentale : dans les deux cas la largeur à mi-hauteur du pic est de 0,5 eV et le sommet est déplacé de 0,1 eV vers les basses énergies des électrons.

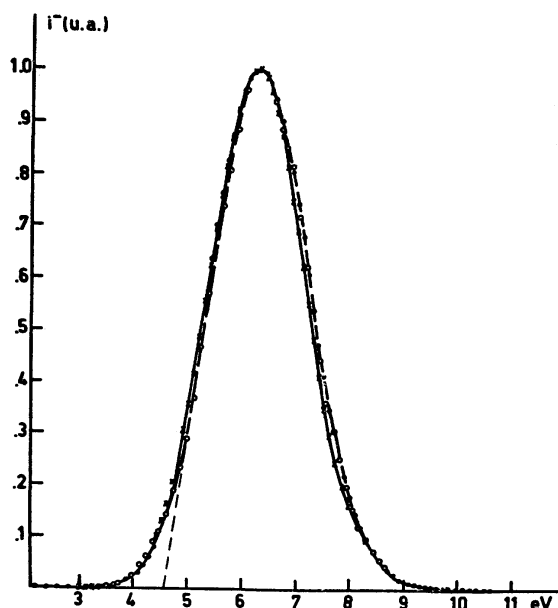
Vers les hautes énergies, le procédé de déconvolution révèle l'existence d'une structure constituée d'au moins deux processus. L'existence probable de deux processus nouveaux, obtenus par la convolution, se trouve confirmée. A la figure (I, 9) nous avons indiqué par deux flèches, la position du maximum de ces deux pics

d'attachement électronique dissociatif.

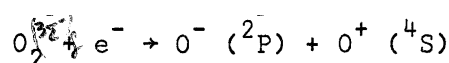
D. L'apparition de l'ion O^- dans l'oxygène O_2 .

Nous n'observons qu'un seul processus d'attachement électronique dissociatif dans l'oxygène (figure I, 13). Nous définissons la position du pic en trois points : (1°) le courant de seuil à 3,70 eV, (2°) l'extrapolation linéaire à $(4,4 \pm 0,3)$ eV et (3°) le maximum de la courbe est situé à 6,2 eV. Notons que la largeur à mi-hauteur de la courbe d'attachement électronique dissociatif est de 2,0 eV.

FIGURE I, 13



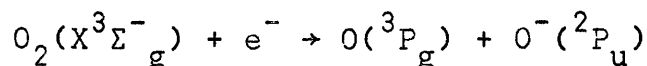
La référence utilisée pour étalonner l'échelle d'énergie des électrons est le processus de paire d'ions situé à 17,25 eV ⁽⁴⁶⁾ et dû au mécanisme



l'ion négatif apparaît sans énergie cinétique (voir plus loin et référence ⁽⁴⁷⁾). Dans la troisième partie de ce mémoire nous montrerons qu'à partir de la dérivée première de la courbe d'efficacité d'ionisation des paires d'ions, nous pouvons déterminer le seuil de ces processus par le procédé utilisé pour déterminer le seuil des processus d'attachement électronique dissociatif.

Les travaux consacrés à l'apparition de O^- à partir de O_2 sont nombreux ⁽⁴⁷⁻⁵³⁾. Dans le tableau (I, 2) nous avons rassemblé un certain nombre de résultats expérimentaux.

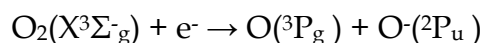
Le mécanisme le plus simple pouvant donner naissance à l'ion O^-



est situé à 3,61 eV si nous adoptons pour valeur de EA(O) = 1,465 eV ⁽³⁵⁾ et de D(O₂) = 5,080 eV ⁽³⁴⁾. Par analyse de l'énergie cinétique ⁽⁴⁷⁾ nous savons que l'ion O⁻ est porteur de 0,5 eV d'énergie cinétique au seuil.

Discussion.

L'analyse des courbes d'ionisation obtenues par plusieurs auteurs montre que la largeur à mi-hauteur du pic de l'ion O⁻ est indépendante de la distribution d'énergie des électrons dans le faisceau utilisé ^(32,47,51). Nous pouvons en conclure que la largeur à mi-hauteur théorique est celle que nous mesurons à partir de la courbe expérimentale. Pour confirmer cette conclusion, nous avons convolué un modèle théorique f (c), supposant que l'énergie cinétique de l'ion O⁻ est distribuée sur un domaine de 6,2eV. La largeur à mi-hauteur du pic convolué est de 2,05 eV (figure I, 13). Pour une telle distribution d'énergie cinétique, la contribution de la dispersion d'énergie des électrons est négligeable, et le point figuratif du seuil est situé au point de courant de seuil, soit 3,70 eV. Pour les raisons avancées au paragraphe (I, B, b), le seuil d'apparition doit être corrigé de - 0,25 eV et le seuil du mécanisme :



sera situé à (3,45±0,3) eV (PA_{calc} est 3,61 eV).

Au seuil l'énergie cinétique emportée par les ions O⁻ est de 0,5 eV et l'énergie totale impliquée dans le processus est de 1,0 eV.

TABLEAU I, 2

J. MARIOTT, J.D. CRAGGS ⁽²⁶⁾	4,9(?) ^a
D.C. FROST, C.A. McDOWELL ⁽⁴⁸⁾	4,53(C.S.)(Max à 5,9eV) ^(b) (R.P.D.)
J.D. CRAGGS, R. THORBURN, B.A. TOZER ⁽⁴⁹⁾	4,7(Extr.)(Max à 6,5eV) ^(c)
P.J. CHANTRY, G.J. SCHULZ ⁽⁴⁷⁾	6,7 (Max) ^(c)
G.J. SCHULZ ⁽³⁰⁾	4,4(C.S.)(R.P.D.)
P.L. RANDOLF, R. GEBALLE ⁽⁵⁰⁾	3,75(C.S.)(Max à 6,2) ^(?)
F.H. DORMAN ⁽³²⁾	6,0 (Max) ^(a)
C.E. BRION, G.E. THOMAS ⁽⁵¹⁾	5,23(Max)(Extr. à 3,75eV) ^(b) (S.E.)
Ce travail	4,4(Extr.); 3,7(C.S.); 6,2(Max) ^(d)

C.S. = courant de seuil; Extr. = extrapolation; Max = maximum.

R.P.D. = Retarding Potential Difference; S.E. = sélecteur d'électrons.

Référence utilisée : (a) O⁻/CO à 9,3 eV; (b) SF₆⁻ à 0 eV;

(c) courbe de retardement électronique; (d) O⁻/O₂ à 17,25 eV;

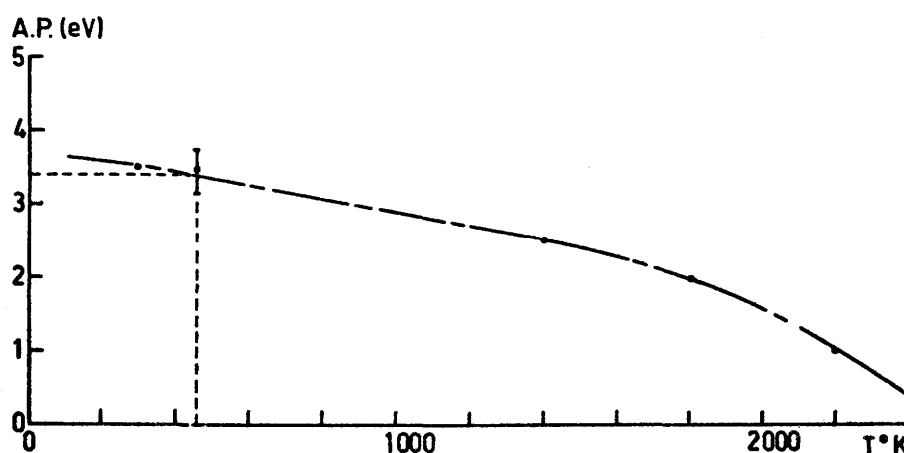
(?) non-explicite.

Dans l'hypothèse où le processus d'attachement électronique dissociatif a lieu à

la suite d'une transition électronique vers la partie répulsive d'une courbe d'énergie potentielle attractive relative à O_2^* , la position de l'asymptote de dissociation sera donnée par la différence entre le potentiel d'apparition et l'énergie cinétique impliquée dans le processus, soit à $(2,45 \pm 0,3)$ eV. Cette énergie est située à $(1,16 \pm 0,3)$ eV au-dessous de la position prévue par le calcul, soit à 3,61 eV.

La courbe d'attachement électronique dissociatif de O^- dans O_2 a été enregistrée à 526°K. A cette température, la population de l'état vibronique fondamental de O_2 n'est pas modifiée. Seul le facteur de "probabilité de survie" peut être à l'origine du déplacement du pic vers les basses énergies. Un tel effet a été observé antérieurement dans l'hydrogène (voir plus haut). O'MALLEY ⁽⁴⁴⁾ a évalué le déplacement en énergie du pic de O^- dans O_2 , dû à ce facteur (figure I, 14). A la température ordinaire, le seuil de ce processus d'attachement électronique dissociatif est abaissé de 0,8 eV.

FIGURE I, 14



§3. Les courbes d'énergie potentielle relatives aux états AB^*

BAYLISS et ses collaborateurs ^(54,55) et MATHEISON et REESE ⁽⁵⁶⁾ ont consacré plusieurs travaux à la reconstitution de courbes d'énergie potentielle à partir des spectres d'absorption dans un continuum. Ils proposent une méthode empirique de détermination des courbes d'énergie potentielle de l'état électronique impliqué dans la transition.

Dans le cadre des approximations que nous avons admises antérieurement, il nous a été possible de définir la largeur de la zone de Franck-Condon participant aux processus d'attachement électronique dissociatif observés et la portion de la courbe d'énergie potentielle relative à l'état électronique AB^* concerné dans la transition.

A défaut des données spectrales nécessaires à l'utilisation de la méthode proposée par BAYLISS ⁽⁵⁴⁾, nous avons choisi d'exprimer les courbes d'énergie potentielle par l'équation de MORSE, sous la forme :

$$U(r) = T_e + D_e \{ 1 - \exp[-\beta(r-r_e)] \}^2 \quad (12)$$

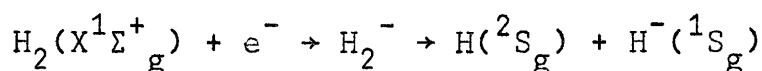
où $U(r)$ est l'énergie potentielle,
 T_e est le terme électronique,
 D_e est l'énergie de dissociation,
 β est le paramètre qui définit la courbure de la fonction $U(r)$,
 r est la distance internucléaire,
 r_e est la distance internucléaire à l'équilibre.

Nous avons tenté de déterminer les grandeurs T_e , D_e , β et r_e par une méthode dont les détails sont consignés dans l'appendice II.

A. L'apparition de l'ion H^- dans l'hydrogène H_2 .

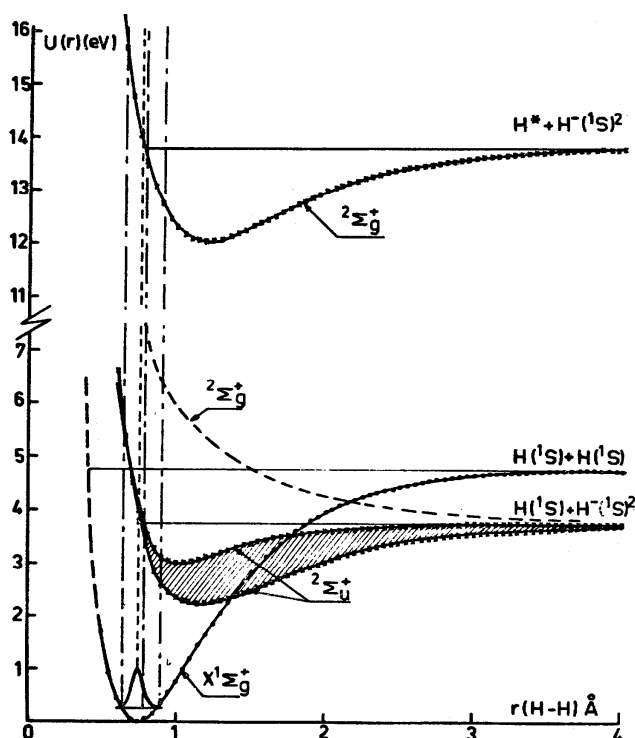
(a) Le processus à 3,43 eV.

Nous avons attribué ce processus au mécanisme :



La combinaison des termes 2S_g et 1S_g conduit à la formation d'un état $^2\Sigma^+$. L'état fondamental de l'ion moléculaire H_2^- est décrit par la configuration électronique $(1s\sigma_g)^2(2p\sigma_u)^1$, $^2\Sigma_u^+$ (57,58). La très faible section efficace de ce processus peut avoir pour origine la violation des règles de sélection de DUNN (22) qui interdisent une transition $^2\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$.

FIGURE I, 15



A la figure (I, 15) nous avons représenté les deux courbes d'énergie potentielle compatibles avec nos résultats expérimentaux. La courbe la plus basse en énergie a été tracée en admettant que l'ion négatif H^- emporte la quantité d'énergie cinétique déduite de l'allure théorique de la courbe d'attachement électronique dissociatif, soit 0,9 eV. Nous avons introduit une faible correction à la linéarité de la courbe d'énergie potentielle dans la zone de Franck-Condon. Les paramètres qui ont permis de calculer cette courbe sont :

$$\begin{aligned} \beta &= 1,66 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} ; D_e = 1,47 \text{ eV} \\ r_e &= 1,19 \times 10^{-8} \text{ cm} ; T_e = 2,23 \text{ eV} \end{aligned}$$

La deuxième courbe fut tracée, compte tenu de l'imprécision sur l'estimation de l'énergie cinétique : la section efficace du processus d'attachement électronique dissociatif est très faible. Les paramètres définissant cette courbe, sont :

$$\begin{aligned} \beta &= 2,82 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} ; D_e = 0,70 \text{ eV} \\ r_e &= 1,02 \times 10^{-8} \text{ cm} ; T_e = 3,00 \text{ eV} \end{aligned}$$

Plusieurs travaux théoriques, consacrés au calcul de la courbe d'énergie potentielle relative à l'état ${}^2\Sigma^+_u$ de l'ion H_2^- déterminent la distance internucléaire à l'équilibre r_e entre 0,89 Å^(57,58) à 1,22 Å⁽⁵⁸⁾ : l'énergie de dissociation est déterminée entre 0,5 eV⁽⁵⁷⁾ et 0,7 eV⁽⁵⁸⁾. La position probable de la courbe réelle de $H_2^-({}^2\Sigma^+_u)$ est située dans le domaine hachuré à la figure (I, 15).

(b) Le processus observé à 13,73 eV.

Le traitement théorique des états électroniques excités de l'ion H^- a été entrepris par ELIEZER, TAYLOR et WILLIAMS⁽⁵⁷⁾. Ces auteurs font une étude détaillée du domaine situé au-delà de 10 eV, en relation étroite avec les résultats expérimentaux obtenus par excitation vibrationnelle de H_2 par impact électronique⁽⁵⁹⁻⁶¹⁾ à énergie élevée. Dans cette région ils définissent quatre états électroniques excités de l'ion H_2^- résultant de l'addition d'un électron aux états excités correspondant dans la molécule d'hydrogène.

A partir de nos résultats expérimentaux, nous avons tracé la courbe de la figure (I, 15) : les paramètres qui la définissent sont :

$$\begin{aligned} \beta &= 1,62 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} ; D_e = 1,73 \text{ eV} \\ r_e &= 1,20 \times 10^{-8} \text{ cm} ; T_e = 12,27 \text{ eV} \end{aligned}$$

Cette courbe se rapporte à l'état $(\sigma_g 1s. \pi_u 2p. \pi_u 2p')$ ${}^2\Sigma^+_g$ soit à l'état $(\sigma_g 1s. \sigma_g 2s. \sigma_g 2s')$ ${}^2\Sigma^+_g$ calculées par ELIEZER et ses collaborateurs⁽⁵⁷⁾.

(c) Le processus observé à 7,5 eV.

La courbe répulsive qui est à l'origine du processus d'attachement

électronique dissociatif observé entre 7,5 eV et 14 eV, après une importante modification des conditions de focalisation du spectromètre de masse, figure en traits interrompus dans le schéma des états de H_2^- : il s'agit d'un état $^2\Sigma^+_g$ de configuration électronique ($\sigma_g 1s \cdot \sigma_u 1s \cdot \sigma_u 1s'$) (8,9,57).

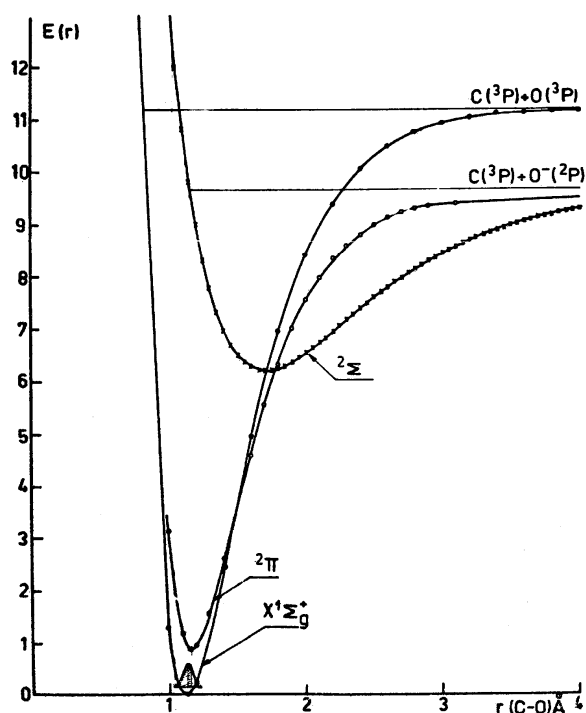
L'observation par SHARP et DOWELL (62) d'une structure fine dans le flanc du pic à haute énergie, est attribuable à la structure vibrationnelle de l'état $^2\Sigma^+_g$ (dissocié à 13,73 eV) obtenue par le mécanisme de prédissociation de l'état $^2\Sigma^+_g$ (dissocié à 13,73 eV) par l'état $^2\Sigma^+_g$, convergeant vers la limite de dissociation à 3,75 eV.

B. L'apparition de l'ion O^- dans le monoxyde de carbone CO.

La position en énergie de l'asymptote de dissociation de l'état de CO^- qui donne naissance à $O^-(^2P_u) + C(^3P_g)$ est donné par le seuil d'apparition de ce mécanisme, situé à 9,6 eV.

L'énergie cinétique, impliquée dans ce processus, est distribuée sur un domaine correspondant à $(1,1 \times m_{CO}/M_{O^-})$ eV.

FIGURE I, 16



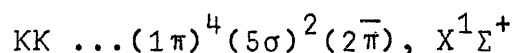
A la figure (I, 16) nous avons tracé la courbe d'énergie potentielle relative à l'ion CO^- ; la valeur des paramètres qui nous a permis de calculer la courbe à partir de la fonction de MORSE est:

$$\beta = 1,27 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} ; D_e = 3,48 \text{ eV}$$

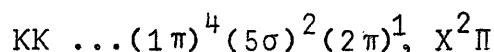
$$r_e = 1,70 \times 10^{-8} \text{ cm} ; T_e = 6,20 \text{ eV}$$

D'après les règles de corrélation de WIGNER-WITMER ⁽⁶³⁾ la combinaison des termes 3P_g et 2P_u fournit les états Σ^+ , $\Sigma^-(2)$, $\Pi(2)$ et Δ doublets et quadruplets (*). D'après les règles de sélection de DUNN ⁽²²⁾ seules les transitions $\Sigma^+ \leftarrow \Sigma^+$, $\Pi \leftarrow \Sigma^+$ et $\Delta \leftarrow \Sigma^+$ sont permises.

L'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de CO est décrit par la configuration électronique :

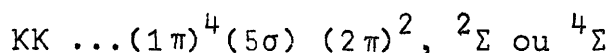


L'état fondamental de l'ion moléculaire sera décrit par :



et est à l'origine des faits expérimentaux observés par SCHULZ dans le spectre d'excitation vibrationnelle de la molécule de CO par impact électronique. Nous avons représenté cette courbe en traits interrompus à la figure (I, 16).

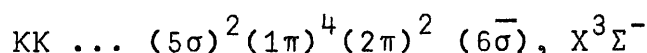
La courbe déduite de nos résultats expérimentaux converge vers la même limite de dissociation que l'état $X^2\Pi$ de CO. L'état électronique correspondant pourrait être décrit par la configuration



Il est vraisemblable que l'état observé soit un état $^2\Sigma^+$, en accord avec les règles de sélection énoncées plus haut. Une transition $^4\Sigma^+ \leftarrow ^1\Sigma^+$ serait peu probable.

C.L'apparition de l'ion O⁻ dans le monoxyde d'azote.

Au paragraphe précédent, nous avons été amenés à conclure que l'état fondamental de l'ion moléculaire NO⁻ n'est pas impliqué dans le processus d'attachement électronique dissociatif observé. GILMORE ⁽⁶⁴⁾ a décrit l'ion moléculaire NO⁻ dans son état électronique fondamental par la configuration

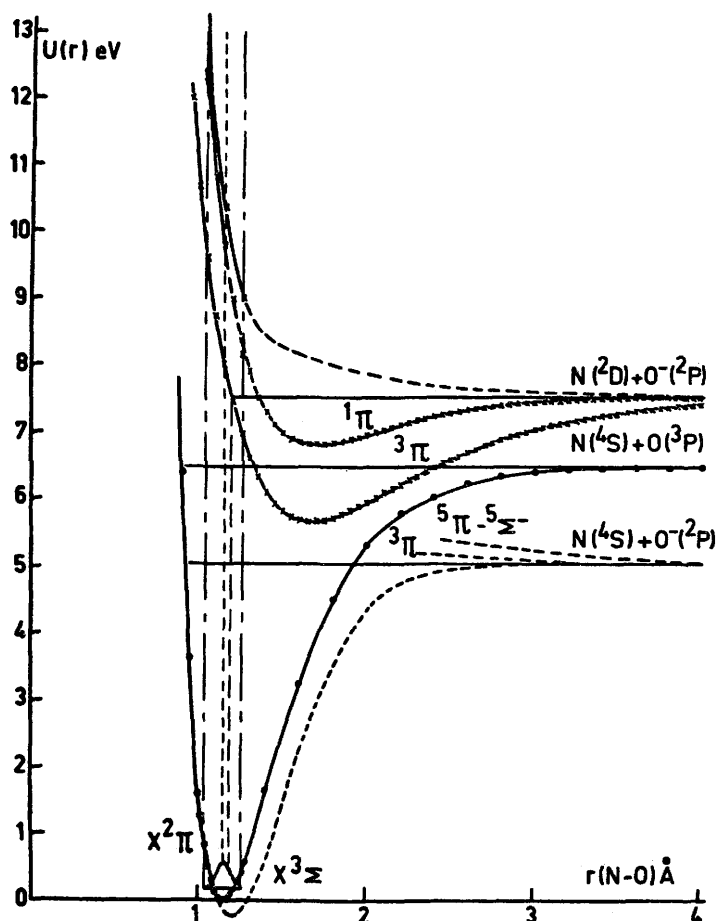


par comparaison avec la molécule isoélectronique O₂. Nous avons tracé la courbe relative à l'état $X^3\Sigma^-$ de l'ion NO⁻ en traits discontinus à la figure (I, 17). Nous pouvons en déduire que l'électroaffinité de la molécule NO à l'état fondamental est de l'ordre

(*) Pour indiquer le nombre d'états appartenant à la même symétrie nous utiliserons les notations de G. HERZBERG ⁽⁶³⁾

de 0,2 eV. FARRAGHER et ses collaborateurs ⁽⁶⁵⁾ déterminent expérimentalement que l'électroaffinité de NO est de $(0,9 \pm 0,1)$ eV.

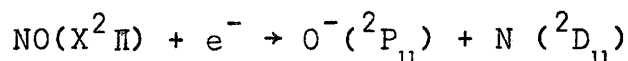
FIGURE I, 17



Nous avons également indiqué à la figure (I, 17) trois états répulsifs de NO⁻ : les états, ³Π, ⁵Π et ⁵Σ⁻ convergent vers la même asymptote de dissociation que l'état X³Σ⁻. GILMORE ⁽⁶⁴⁾ émet l'hypothèse selon laquelle l'état ³Π donnerait naissance au processus d'attachement électronique dissociatif par impact électronique.

(a) Le processus observé à 7,43 eV.

Ce processus a été attribué au mécanisme :



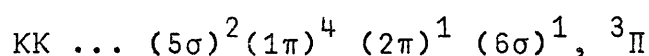
et nous avons montré que la transition électronique a lieu vers une asymptote de dissociation située à 7,43 eV, appartenant à un état excité de l'ion moléculaire NO⁻.

Les paramètres qui ont permis de tracer la courbe d'énergie potentielle (figure I, 17) compatible avec nos résultats expérimentaux sont :

$$\begin{aligned} \beta &= 1,45 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} ; D_e = 1,86 \text{ eV} \\ r_e &= 1,67 \times 10^{-8} \text{ cm} ; T_e = 5,67 \text{ eV} \end{aligned}$$

A partir de la combinaison des termes 2P_u et 2D_u , par les règles de corrélation de WIGNER-WITMER, nous pouvons prévoir l'existence des états $\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(3), \Delta(2)$ et Φ singulets et triplets. Les règles de sélection de DUNN n'admettent que les transitions $\Sigma^+ \leftarrow \Pi, \Sigma^- \leftarrow \Pi, \Pi \leftarrow \Delta \leftarrow \Pi$.

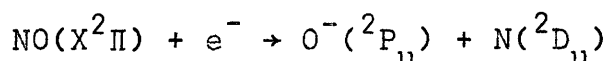
Dans la configuration électronique donnée ci-dessus, l'excitation d'un électron 2π , centré sur l'atome d'azote ⁽⁶⁶⁾, à l'orbitale 6σ conduit à des états Π singulets et triplets. D'après la règle de HUND l'état triplet est le plus stable. La configuration électronique de l'ion moléculaire dans l'état ${}^3\Pi$ serait donnée par :



où les électrons 2π et 6σ ont leur spin en parallèle.

(b) Le processus observé à $(8,1 \pm 0,2)$ eV.

Le mécanisme



serait à l'origine de ce processus : l'ion négatif emporte 0,4 eV d'énergie cinétique. La transition électronique impliquée dans ce processus aurait lieu vers la partie répulsive d'une courbe d'énergie potentielle attractive dont l'asymptote de dissociation serait située à 7,43 eV.

Dans ce cas, le système de quatre équations non-linéaires, permettant de déterminer les quatre paramètres T_e, β, r_e et D_e n'a pu être résolu que par une méthode d'approximations successives. Les calculs ont été effectués au moyen de l'ordinateur IBM 7040.

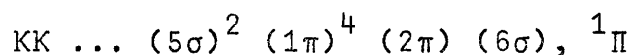
A la figure (I, 17) nous avons tracé en traits discontinus la courbe d'énergie potentielle calculée à partir des paramètres

$$\begin{aligned} \beta &= 2,035 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} ; D_e = 0,73 \text{ eV} \\ r_e &= 1,69 \times 10^{-8} \text{ cm} ; T_e = 6,81 \text{ eV} \end{aligned}$$

Parmi les groupes de paramètres calculés, nous devons également signaler les valeurs

$$\begin{aligned} \beta &= 2,045 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} ; D_e = 0,68 \text{ eV} \\ r_e &= 1,70 \times 10^{-8} \text{ cm} ; T_e = 6,87 \text{ eV} \end{aligned}$$

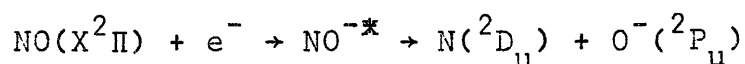
La configuration électronique de l'ion moléculaire dans l'état électronique situé au-dessus de l'état ${}^3\Pi$ pourrait être décrit par :



où les électrons 2π et 6σ ont leur spin en antiparallèle. Cette configuration correspond à un état ${}^1\Pi$.

(c) Le processus à $(9,0 \pm 0,2)$ eV.

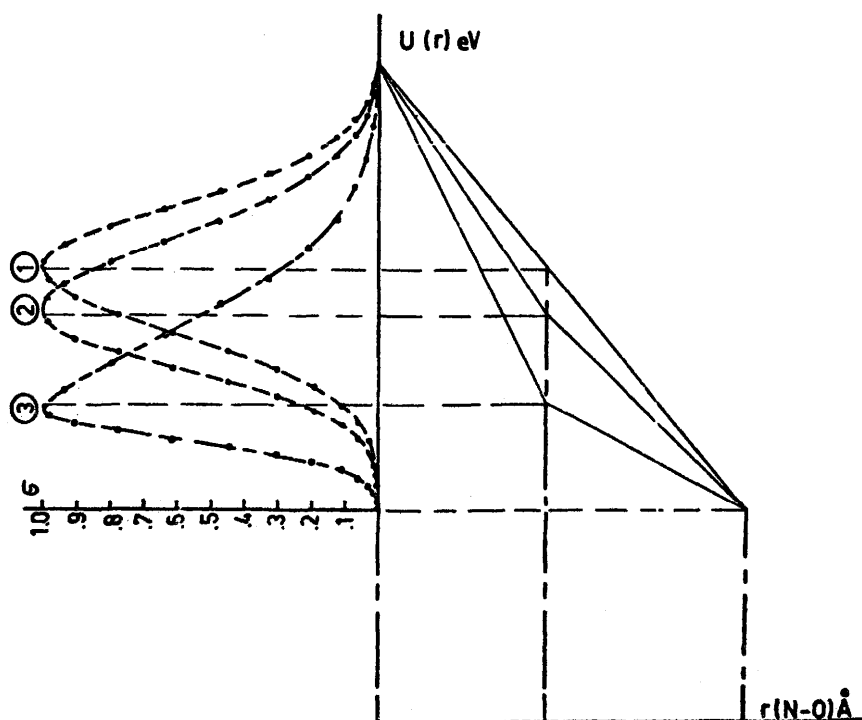
L'ion négatif O^- apparaissant par :



est porteur d'une quantité importante d'énergie cinétique. L'état électronique impliqué dans cette transition aurait une courbe d'énergie potentielle entièrement répulsive, convergeant vers l'asymptote de dissociation située à 7,43 eV.

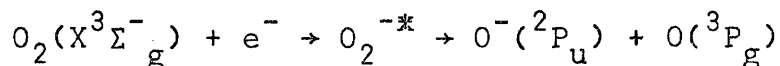
Nous avons remarqué, au paragraphe précédent, que la courbe de section efficace d'attachement électronique dissociatif relative à ce processus est asymétrique. De la discussion, nous avons conclu qu'il s'agit d'une courbe correspondant à la convolution d'un modèle du type $f(c)$ (figure I, 12) déformé par l'allure de la courbe d'énergie potentielle dans la zone de Franck-Condon, comme nous l'avons schématisé à la figure (I, 18). C'est la courbe (3) dont la convolution s'accorde le mieux avec la courbe obtenue par différence des intensités. Dans les limites de la zone de Franck-Condon, l'allure de la courbe répulsive, telle que nous l'avons déduite des précédentes considérations, a été tracée à la figure (I, 17).

FIGURE I, 18



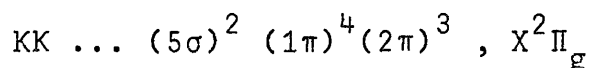
D. L'apparition de l'ion O⁻ dans l'oxygène O₂.

Nous avons montré l'existence d'un seul processus d'attachement électronique dissociatif dans la molécule d'oxygène et que le mécanisme probable d'apparition de l'ion O⁻ est :



De la discussion des résultats expérimentaux, il est apparu que la distribution d'énergie cinétique de l'ion O⁻ s'étend sur un domaine de 6,2 eV.

GILMORE⁽⁶⁴⁾ a décrit l'ion négatif moléculaire O₂⁻ dans son état fondamental X²Π_g par la configuration électronique

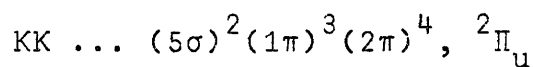


et dont la courbe d'énergie potentielle a été reproduite à la figure (II, 19)^(64,67).

Des données obtenues par impact électronique nous devons conclure que la portion de la courbe d'énergie potentielle impliquée dans la transition électronique qui donne naissance à l'ion O⁻ appartient à un état excité de l'ion moléculaire O₂⁻. Cet état électronique converge vers une asymptote de dissociation située à 3,61 eV.

Les règles de corrélation de WIGNER-WITMER prévoient l'existence des états Σ⁺, Σ⁻ (2), Π(2) et Δ doublets et quadruplets. Les règles de sélection de DUNN interdisent les transitions Σ⁺_u ← Σ⁻_g, Σ⁻_u ← Σ⁻_g, Π_g ← Σ⁻_g et Δ_u ← Σ⁻_g.

Le premier état électronique le plus stable serait un état ²Π_u⁽⁴⁴⁾ dont la configuration électronique est :

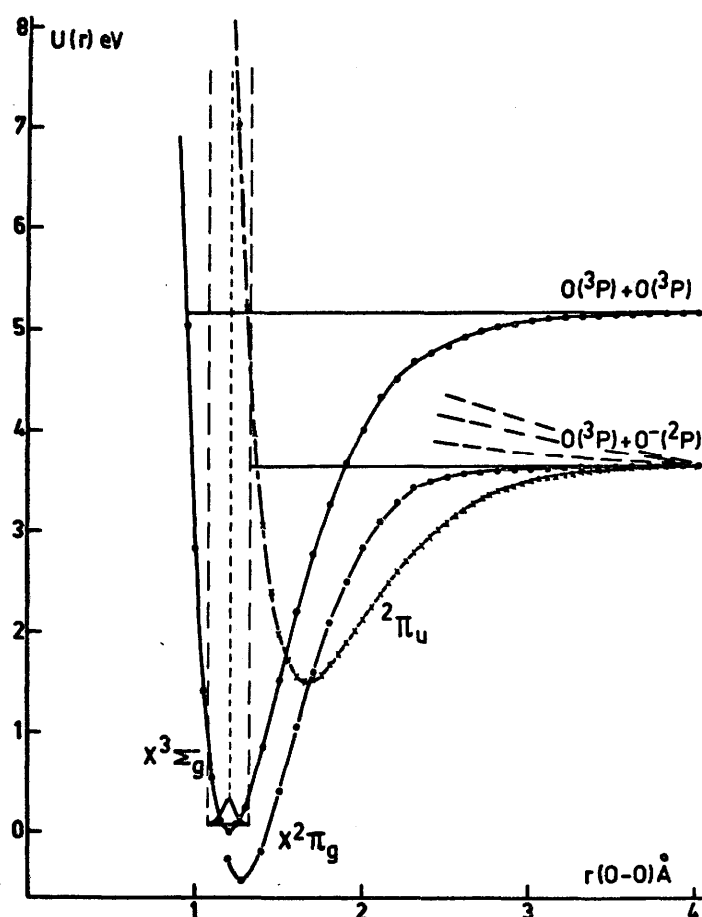


Par un procédé de calculs par approximations successives, nous avons tenté de calculer la courbe d'énergie potentielle impliquée dans le processus que nous proposons. Cette méthode, fournissant un grand nombre de combinaisons des paramètres T_e, β, r_e et D_e, ne nous a pas permis de définir ces grandeurs sans ambiguïté. A la figure (I, 19) nous avons tracé une courbe obtenue par cette méthode et dont les caractéristiques sont :

$$\begin{aligned} \beta &= 2,29 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} ; D_e = 2,14 \text{ eV} \\ r_e &= 1,67 \times 10^{-8} \text{ cm} ; T_e = 1,53 \text{ eV} \end{aligned}$$

O'MALLEY ⁽⁴⁴⁾ a calculé la courbe d'énergie potentielle correspondant à cet état électronique : il détermine la valeur de l'énergie de dissociation $D_0 = (1,0 \pm 0,5) \text{ eV}$ et la distance internucléaire à l'équilibre $r_e = 1,70 \text{ \AA}$.

FIGURE I, 19



Conclusions.

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes livrés à un examen détaillé des processus d'attachement électronique dissociatif dans les molécules biatomiques H_2 , CO , NO et O_2 . A la lumière de la théorie proposée par O'MALLEY, dans le cadre de certaines approximations, en faisant usage des procédés de convolution et de déconvolution, il nous a été possible d'établir :

- 1° l'allure théorique des courbes de section efficace d'attachement électronique dissociatif en fonction de l'énergie des électrons. Nous avons montré qu'elle est en relation étroite avec la position relative des courbes d'énergie potentielle impliquées dans la transition électronique qui donne naissance au processus observé. Elle dépend également de l'allure de la courbe d'énergie potentielle relative à l'état électronique de l'ion moléculaire négatif dans la zone de Franck-Condon.

- 2° une méthode non-arbitraire de détermination du seuil des processus observés. Cette méthode est générale, pour autant que la largeur du pic expérimental soit du même ordre de grandeur que la distribution d'énergie des électrons.
- 3° le lien qui existe entre l'allure théorique de la courbe d'attachement électronique dissociatif et la fonction de distribution de l'énergie cinétique emportée par l'ion négatif. Nous avons établi une relation entre la largeur à mi-hauteur du pic expérimental et la distribution d'énergie cinétique emportée par l'ion négatif.
- 4° de manière qualitative, la position relative des courbes d'énergie potentielle de l'ion négatif moléculaire dans le(s) état(s) électronique(s) impliqué(s) dans les processus d'attachement électronique dissociatif observés.

Dans le tableau qui suit, nous avons rassemblé les mécanismes proposés pour l'interprétation des processus d'attachement électronique dissociatif observés dans H₂, CO, NO et O₂ successivement.

Mécanismes	P.A. (eV)
H ₂	
H ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + e ⁻ → H ₂ ⁻ (X ² Σ _u ⁺) → H(² S _g) + H ⁻ (¹ S _g)	3,43 ± 0,15
→ H ₂ ⁻ (² Σ _g ⁺) → H(² S _g) + H ⁻ (¹ S _g)	7,5
→ H ₂ ⁻ (² Σ _g ⁺) → H*(² S _g) + H ⁻ (¹ S _g)	13,73 ± 0,08
CO	
CO(X ¹ Σ ⁺) + e ⁻ → CO ⁻ (² Σ ⁺) → O ⁻ (² P _u) + C(³ P _g)	9,6
→ CO ^{-*} → O ⁻ (² P _u) + C(² D _g)	(10,75)
NO	
NO(X ² Π) + e ⁻ → NO ⁻ (³ Π) → O ⁻ (² P _u) + N(² D _u)	7,43 ± 0,2
→ NO ⁻ (¹ Π) → O ⁻ (² P _u) + N(² D _u)	8,1 ± 0,2
→ NO ^{-*} → O ⁻ (² P _u) + N(² D _u)	9,0 ± 0,2
O ₂	
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + e ⁻ → O ₂ ⁻ (² Π _u) → O ⁻ (² P _u) + O(³ P _g)	3,45 ± 0,3

CHAPITRE II

L'ATTACHEMENT ELECTRONIQUE DISSOCIATIF DANS LES MOLECULES POLYATOMIQUES

Au cours de ce chapitre nous examinerons et nous tenterons d'interpréter les processus d'attachement électronique dissociatif dans certaines molécules triatomiques et polyatomiques.

Avant d'aborder l'étude de ces molécules, il est utile de passer en revue les problèmes qui se poseront à nous lors de l'interprétation des potentiels d'apparition des ions négatifs. Nous pouvons raisonnablement considérer que les phénomènes que nous allons observer dans les molécules polyatomiques sont comparables à ceux que nous avons étudiés dans les molécules biatomiques. A défaut d'approximation meilleure, nous conviendrons d'adopter pour la détermination du seuil d'apparition des processus d'attachement électronique dissociatif, la méthode d'extrapolation linéaire décrite au chapitre premier.

Dans les molécules polyatomiques, nous avons cependant à considérer que le point figuratif du système évoluera sur des hypersurfaces d'énergie potentielle. Il en résultera que certains phénomènes, exclus dans l'étude du processus d'attachement électronique dissociatif dans les molécules biatomiques, seront à prendre en considération dans l'étude des molécules polyatomiques.

- A) L'apparition d'ions négatifs moléculaires sans l'intervention d'une stabilisation par des collisions ion-molécule. L'énergie cédée par l'électron incident peut être dissipée sur un plus grand nombre de degrés de liberté. Les phénomènes de dissociation et d'autoionisation de l'ion moléculaire négatif seront moins probables⁽¹⁾. Si des dissociations sont possibles, le système peut évoluer en suivant plusieurs chemins de réaction et certains processus deviennent compétitifs.
- B) L'énergie transférée par l'électron incident lors du processus d'attachement électronique dissociatif dans les molécules biatomiques, ne peut être transformée qu'en énergie d'excitation électronique et/ou en énergie cinétique du fragment neutre et de l'ion négatif. Dans le cas des molécules polyatomiques, cette énergie peut être transformée en énergie d'excitation rotationnelle, vibrationnelle et électronique des fragments neutres et de l'ion négatif. Ces mêmes particules peuvent emporter une certaine quantité d'énergie cinétique.

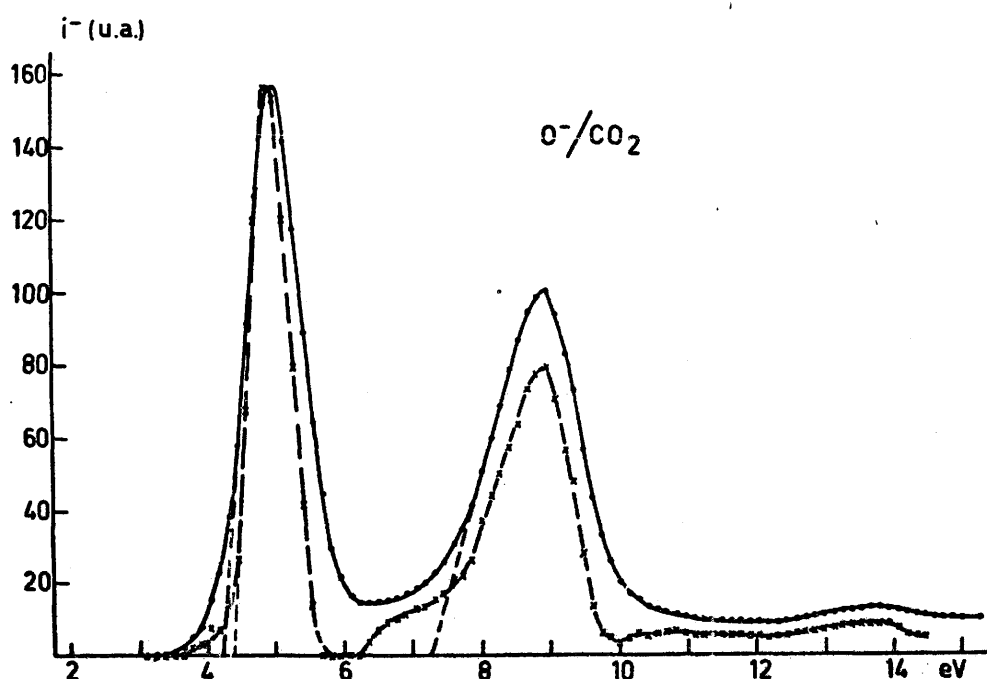
La difficulté dans l'interprétation des seuils d'apparition des ions négatifs dans les molécules polyatomiques se trouve accrue par les lacunes dans la connaissance de l'électroaffinité des radicaux. Un des buts que nous nous sommes assignés au cours de l'étude qui va suivre, est de déterminer cette grandeur pour certains radicaux.

§1. L'attachement électronique dissociatif dans les molécules triatomiques CO₂ et CS₂.

A. L'apparition de l'ion O⁻ dans CO₂

A la figure (II, 1), nous avons représenté la courbe moyenne d'efficacité d'attachement électronique dissociatif de O⁻ dans la molécule CO₂. A la courbe expérimentale, nous avons superposé le résultat de la déconvolution (en traits interrompus par x).

FIGURE II, 1



Nous observons deux pics d'attachement électronique dissociatif intenses : un premier seuil est déterminé à $(4,2 \pm 0,3)$ eV, le second est situé à $(7,2 \pm 0,3)$ eV. Un processus de très faible section efficace possède un maximum à $(13,3 \pm 0,4)$ eV.

La référence que nous avons utilisée pour étalonner l'échelle d'énergie des électrons est le premier pic observé à $(3,02 \pm 0,12)$ eV dans la courbe d'ionisation de l'ion S⁻ apparaissant dans CS₂.

L'allure des pics, obtenus au moyen d'un spectromètre de masse, est identique à celle qui est observée par ionisation totale, seules les intensités diffèrent ^(2,5).

Dans le tableau (II, 1), nous avons consigné les résultats expérimentaux obtenus par plusieurs auteurs ⁽²⁻⁴⁾. Ceux-ci font usage d'une source d'électrons monocinétiques (technique R.P.D.) : l'intensité du faisceau ionisant et, par suite, l'intensité du courant ionique, sont moins intenses ; c'est la raison probable pour laquelle le processus apparaissant à $(13,3 \pm 0,4)$ eV n'a pas été décelé par ces auteurs.

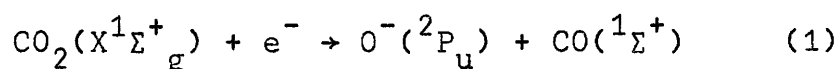
TABLEAU II, 1.

G.J. SCHULZ (2)	3,85 ± 0,1	-	6,6 ± 0,1	-
J.D. CRAGGS et B.A. TOZER (3)	-	-	6,7 ± 0,1	-
KRAUSS (4)	3,96 ± 0,1	-	7,0 ± 0,2	-
Ce travail	4,2 ± 0,3	5,8 ± 0,3	7,2 ± 0,3	13,3 ± 0,4

En raison de l'intérêt croissant porté à cette molécule, notons les travaux récents consacrés à l'excitation vibrationnelle de la molécule de CO₂ par la méthode de perte d'énergie des électrons d'impact (6-8). Les résultats expérimentaux sont interprétés par l'existence d'un ion négatif moléculaire transitoire CO₂⁻ dont une étude théorique a été réalisée par BARDSLEY (9) et CLAYDON et ses collaborateurs (10). Au cours d'une expérience récente PAULSON (11) semble avoir mis en évidence l'existence d'un ion négatif moléculaire stable CO₂⁻ alors que par la technique des faisceaux croisés PACK et PHELPS (12) n'ont pas détecté l'ion CO₂⁻.

Discussion.

(a) Le processus à (4,2±0,3) eV. Le mécanisme le plus simple qui puisse donner naissance à l'ion O⁻ par attachement électronique dissociatif à partir de la molécule de dioxyde de carbone ;



aura son potentiel d'apparition à 3,99 eV si nous adoptons pour EA(O) = 1,465 eV (13) et D(O-CO) = 5,433 eV (14).

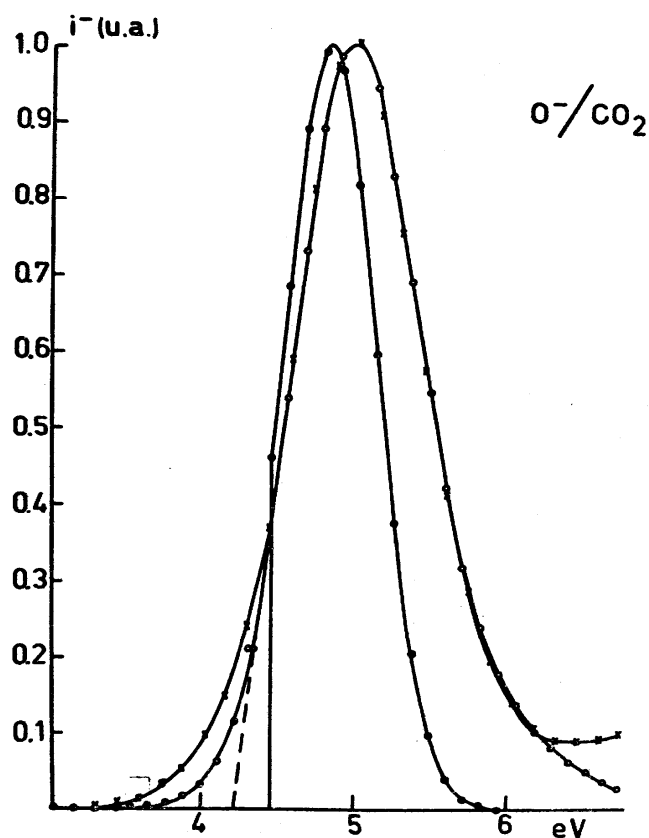
Si nous considérons l'apparition de l'ion O⁻ à partir de CO₂ comme si le comportement de cette molécule était celle de la molécule biatomique (OC)-O et en choisissant la vibration de valence anti-symétrique ν₃ (2.349 cm⁻¹) (16) pour l'évaluation de la fonction |Ψ|², la courbe expérimentale coïncide de manière satisfaisante avec un modèle convolué du type f (b) (figure I, 2). Les caractéristiques du modèle et de la courbe obtenue à la suite de la déconvolution, sont identiques : la largeur à mi-hauteur et le déplacement du maximum sont respectivement de 0,6 eV et 0,1 eV. La validité du choix de l'excitation du mode de vibration asymétrique ν₃ dans le processus observé à 4,2 eV a été confirmée récemment par LARKIN et HASTED (25).

Dans les limites d'erreurs, nous pouvons attribuer le mécanisme (1) au processus observé à (4,2±0,3) eV. A la suite de la convolution, nous pouvons conclure que l'ion O⁻ apparaît sans énergie cinétique. Cette interprétation est confirmée par les travaux de SCHULZ (2), KRAUS (3) et CRAGGS (4).

La combinaison des termes ²P_u et ¹Σ⁺ permet de prévoir l'existence des deux états doublets Σ⁺ et Π (17). L'état de CO₂ responsable du premier processus

à 4,2 eV serait un état ${}^2\Pi_u$ ⁽¹⁰⁾. Sur la base des données obtenues par le procédé

FIGURE II, 2



de convolution, la courbe d'énergie potentielle (de MORSE) relative à l'état $X^2\Pi_u$ de CO_2 est caractérisée par les paramètres (relation (12) au chapitre I) :

$$\begin{aligned} \beta &= 1,85 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} ; D_e = 1,54 \text{ eV} \\ r_e &= 1,57 \times 10^{-8} \text{ cm} ; T_e = 2,61 \text{ eV} \end{aligned}$$

Compte tenu d'une incertitude, évaluée à 0,05 eV sur la position du maximum du modèle théorique, nous définissons également :

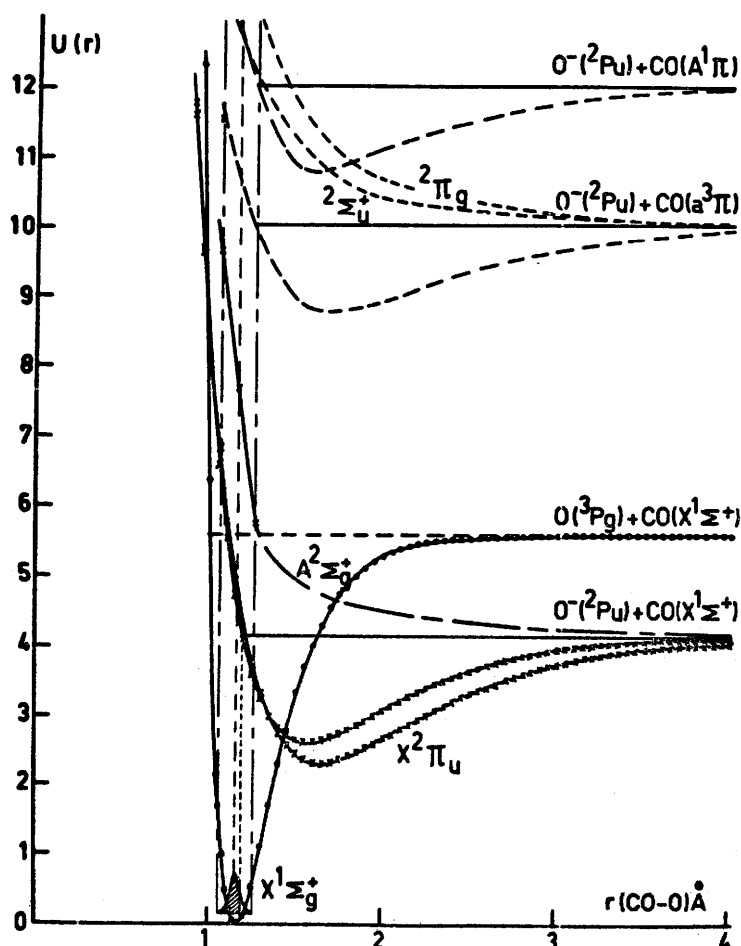
$$\begin{aligned} \beta &= 1,58 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} ; D_e = 1,81 \text{ eV} \\ r_e &= 1,65 \times 10^{-8} \text{ cm} ; T_e = 2,33 \text{ eV} \end{aligned}$$

Les deux courbes de MORSE ont été tracées à la figure (II, 3). CLAYDON et ses collaborateurs ⁽¹⁰⁾ ont calculé la courbe d'énergie potentielle relative à l'état $X^2\Pi_u$ de CO_2^- : pour un angle de valence de 137° , ils définissent une distance internucléaire à l'équilibre de 1,282 Å. Le terme électronique T_e est évalué à 2,60 eV par rapport à l'état $X^1\Sigma_g^+$ de CO_2 . La configuration électronique assignée à l'ion moléculaire dans l'état fondamental est ^(9,10) :

$$KK \dots (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4 (2\pi_u)^1, \quad 2\Pi_u$$
 où KK désigne le coeur formé des 14 électrons (17)

$$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (3\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (4\sigma_g)^2 (3\sigma_u)^2.$$

FIGURE II, 3



(b) Le processus à $(5,8 \pm 0,3)$ eV et à $(7,2 \pm 0,3)$ eV.

L'énergie qui sépare les deux premiers processus est de $(3,0 \pm 0,3)$ eV. Cette différence d'énergie ne peut pas être interprétée ni par l'apparition de la molécule CO dans un état vibronique excité (les premiers états $a^3\Pi$ et $A^1\Pi$ sont situés respectivement à 48.687 cm^{-1} et 65.074 cm^{-1} , soit $6,03 \text{ eV}$ et $8,07 \text{ eV}$ au-dessus de l'état fondamental), ni par une dissociation de la molécule CO, car $D(\text{C-O}) = 11,108 \text{ eV}$ (18).

Il en résulte que pour une énergie de $7,2 \text{ eV}$, le mécanisme de décomposition est identique à celui qui rend compte du premier processus, mais où les fragments CO et O^- apparaissent avec une certaine quantité d'énergie cinétique (2). Il n'est pas exclu que le fragment CO apparaisse dans un (ou plusieurs) états vibrationnels excités.

La forte asymétrie vers les basses énergies, présentée par le deuxième pic (figure II, 4a) suggère qu'il constitue l'enveloppe de plusieurs processus

d'attachement électronique dissociatif. Nous avons tenté de décomposer cette enveloppe par des modèles du type f(c). Nous obtenons de cette manière trois processus dont les seuils sont situés respectivement à $(5,8 \pm 0,3)$ eV, $(7,2 \pm 0,3)$ eV et $(7,8 \pm 0,3)$ eV. La déconvolution ne confirme que l'existence du premier processus : le seuil serait situé à 6,00 eV. A haute énergie un pic asymétrique, sans structure, subsiste.

FIGURE II, 4a

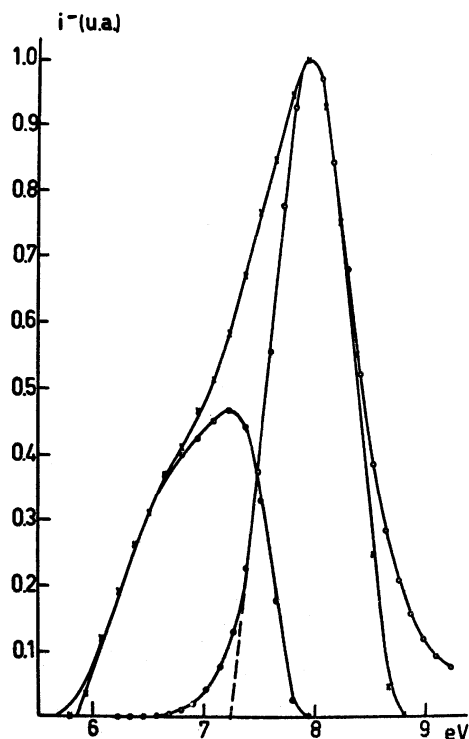
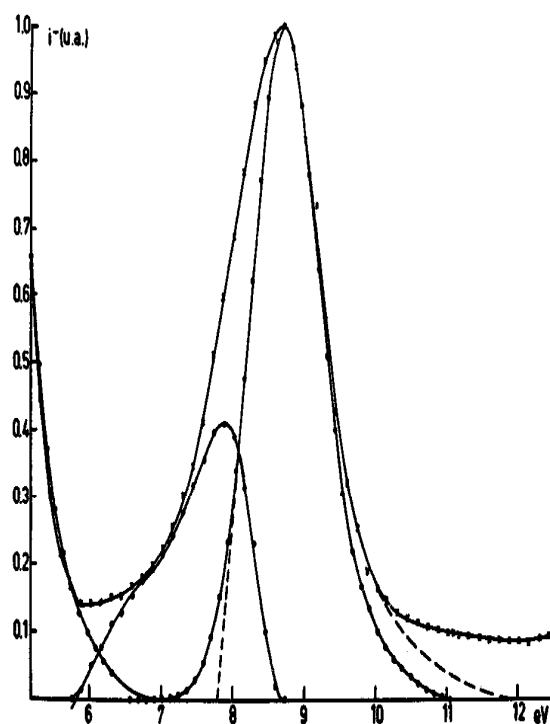
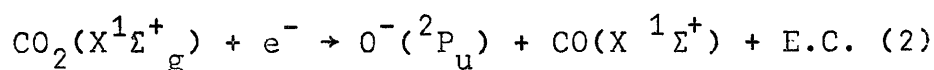


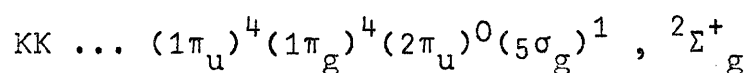
FIGURE II, 4b



Il est vraisemblable que la transition électronique qui donne naissance à



a lieu vers une courbe d'énergie potentielle répulsive qui converge vers la limite dissociative de l'état $X^2\Pi_u$ de CO_2^- , située à $(4,2 \pm 0,3)$ eV. L'état répulsif sera de configuration $^2\Sigma^+$. CLAYDON et ses collaborateurs ⁽¹⁰⁾ calculent la courbe d'énergie potentielle de l'état $^2\Sigma_g^+$ de CO_2 dont la configuration électronique est :



et le seuil du mécanisme (2) serait situé à 6 eV.

A la figure (II, 3) nous avons tracé la courbe $A^2\Sigma^+g$ dont l'allure, dans la zone de Franck-Condon, est basée sur les résultats obtenus par convolution.

L'analyse de l'énergie cinétique emportée par l'ion O^- dans le domaine couvert par le pic asymétrique ⁽²⁾ indique soit (i) l'apparition de l'ion O^- sans énergie cinétique

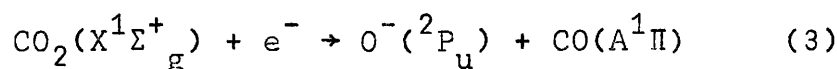
et la molécule CO dans divers états vibrationnels excités, soit (ii) l'existence d'un mécanisme où l'énergie interne de vibration de CO est progressivement convertie en énergie cinétique.

De plus, par une étude de la courbe d'ionisation de l'ion O⁻ dans CO₂ en fonction de la température, SPENCE et SCHULZ^(19,20) ont montré qu'un accroissement de ce paramètre expérimental avait un effet important sur le pic à 7,2 eV. Ils sont amenés à conclure que la transition électronique qui donne naissance à ce processus, a lieu à partir de la molécule de CO₂ dans l'état de vibration de déformation ($\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$ ⁽¹⁶⁾) dont les niveaux (010), (020) etc. sont peuplés dès la température ordinaire.

(c) Le processus dont le maximum est situé à (13,3±0,4) eV.

Si nous acceptons que la section efficace au maximum du premier pic est de $1,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ⁽²⁾, la section efficace d'attachement électronique dissociatif au maximum du troisième pic serait de $1,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. L'intervalle d'énergie, pris entre le premier et le troisième maximum est de (8,3±0,3) eV.

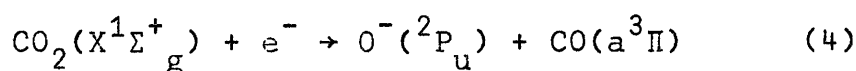
La faible intensité de ce processus ne nous a pas permis d'étudier l'allure de cette courbe très étendue en énergie. Le mécanisme qui nous paraît le plus probable pour interpréter ce processus est :



où l'énergie de 8,3 eV est attribuée, dans les limites d'erreur, à la formation de la molécule CO dans l'état A¹Π situé à 8,07 eV⁽¹⁸⁾ au-dessus de l'état fondamental X¹Σ⁺.

La combinaison des termes ²P_u et ¹Π donne lieu à la formation des états singulets Σ⁺, Σ⁻, Π et Δ. Nous ne sommes pas en mesure d'attribuer l'une de ces symétries à l'état qui se dissocie par le mécanisme⁽³⁾.

La courbe déconvoluée présente un faible accroissement du courant ionique à 10 eV. FREUND⁽²¹⁾ et CLAMPITT et NEWTON⁽²²⁾, par l'étude d'états métastables produits par impact électronique dans CO₂, ont observé un état se dissociant pour donner naissance à CO dans l'état a³Π et dont la limite de dissociation serait située à 10,3 eV. Ils admettent l'hypothèse que le partenaire de CO (a³Π) dans ce processus est l'ion O⁻ (²P_u). Le seuil du mécanisme



serait situé à (3,99+6,02) = 10,02 eV. Si, à partir de nos résultats expérimentaux, il nous paraît vraisemblable de proposer que le processus à 10,0 eV a lieu à la suite d'une transition électronique au voisinage immédiat de l'asymptote de dissociation d'un état attractif de CO₂, CLAYDON et ses collaborateurs⁽¹⁰⁾ proposent de corréliser le mécanisme (4) avec un état répulsif de configuration ²Π_g (figure II, 3).

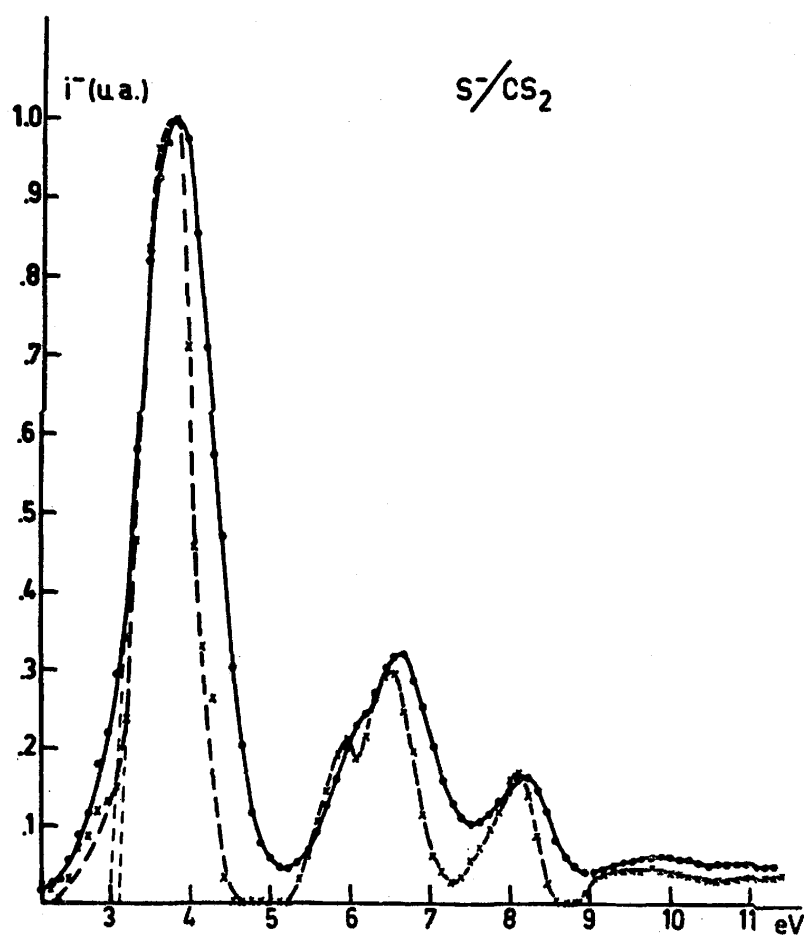
Dans le schéma des états électroniques de CO_2^- , nous avons inclus les courbes d'énergie potentielle (en traits discontinus) qui peuvent donner naissance aux processus observés à 10,0 eV et 13,3 eV.

B. L'apparition des ions S^- et CS^- dans le disulfure de carbone CS_2 .

(a) Les processus d'attachement électronique dissociatif de l'ion S^- .

A la figure (II, 24) nous avons représenté la courbe d'ionisation de l'ion S^- ainsi que le résultat de sa déconvolution (x). Elle présente une allure fort comparable à la courbe d'ionisation de l'ion O^- dans CO_2 .

FIGURE II,5



En utilisant, pour l'étalonnage de l'échelle d'énergie des électrons, l'attachement électronique dissociatif de l'ion O^- dans CO , nous avons déterminé deux seuils d'apparition à $(3,02 \pm 0,12)$ eV et $(5,29 \pm 0,06)$ eV successivement. Pour les trois derniers processus, nous avons défini la position des maxima à $(6,55 \pm 0,2)$ eV, $(8,1 \pm 0,3)$ eV et $(9,9 \pm 0,1)$ eV.

Dans le tableau (II, 2), nous avons consigné les résultats expérimentaux obtenus par les travaux antérieurs à ce mémoire ^(4,34,23)

TABLEAU II, 2

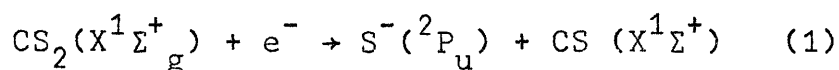
KRAUS ⁽⁴⁾	3,04	5,6	-	7,2	-
DORMAN ⁽³⁴⁾	3,7 (M)	-	6,3 (M)	8,1 (M)	-
MACNEIL et THYNNE ⁽²³⁾	2,9	5,4	6,4 (M)	7,9 (M)	-
Ce travail	3,02	5,29	6,55 (M)	8,1 (M)	9,9 (M)

M = position du maximum du pic

Discussion.

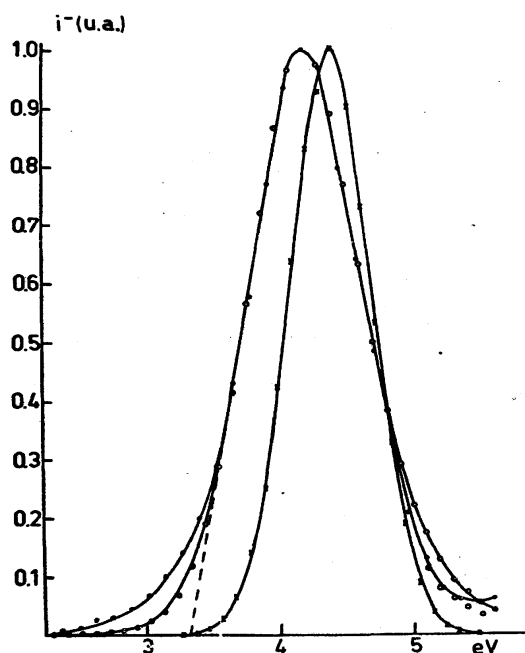
(a) Le processus observé à (3,02±0,12) eV.

Le mécanisme de plus basse énergie qui puisse donner naissance à l'ion S⁻ par le processus d'attachement électronique dissociatif est :



La valeur la plus récente de l'énergie de dissociation de D(SC-S) a été obtenue par la technique de photoionisation⁽¹⁴⁾ : elle est de (102,7±0,07) Kcal.mol.⁻¹, soit 4,45 eV. L'électroaffinité du soufre est EA(S) = (2,0772±0,0005) eV ^(24,43). Le potentiel d'apparition du mécanisme (1) se situerait à 2,38 eV.

FIGURE II, 6

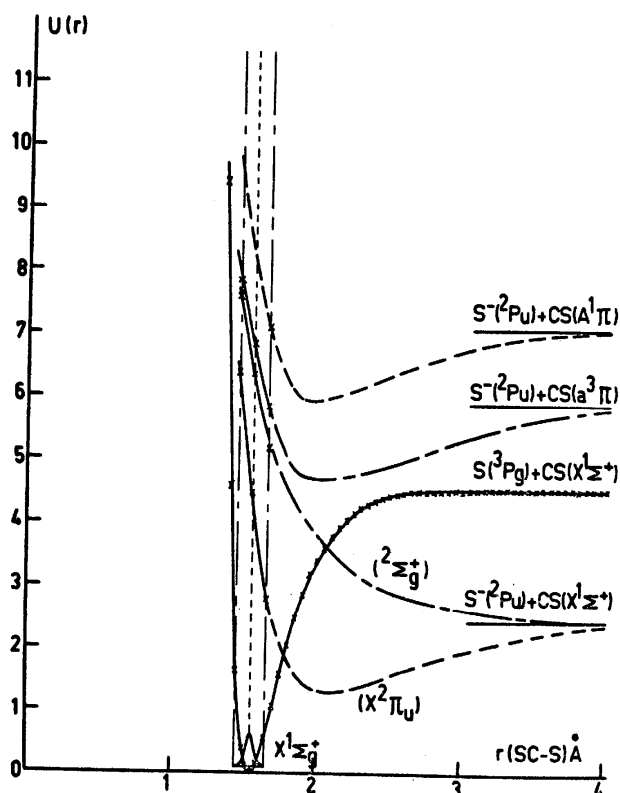


Par l'étude de l'allure du pic d'attachement électronique dissociatif, en utilisant la fréquence $\nu_3 = 1532 \text{ cm}^{-1}$ (16) pour évaluer la fonction $|\Psi|^2$, c'est un modèle du type $f(c)$ qui rendrait compte de manière satisfaisante de l'allure de la courbe (figure II, 6). Par déconvolution nous obtenons un pic dont la largeur à mi-hauteur est de 0,7 eV, en accord avec le modèle choisi pour la convolution. Cependant, si par convolution le maximum de la courbe est déplacé de 0,1 eV vers les hautes énergies, par déconvolution le maximum est déplacé de 0,1 eV vers les basses énergies des électrons.

Il nous est permis de conclure que, si le mécanisme (1) est responsable du processus observé à 3,02 eV, les fragments apparaissent au seuil soient porteurs d'une certaine quantité d'énergie cinétique, soit que le radical CS apparaît dans un état vibrationnel excité.

Si nous admettons de pouvoir appliquer la correction due à la différence dans l'allure des courbes de l'ion de référence et de l'ion étudié (voir chapitre 1, § 1, B), nous devons corriger la position du seuil par -0,25 eV, la référence utilisée étant l'ion O⁻ apparaissant dans CO. Le seuil réel du premier processus est donc situé à $(2,76 \pm 0,12)$ eV. L'énergie cinétique qui serait engagée dans ce processus serait de $(0,38 \pm 0,12)$ eV dont une fraction, soit $(0,20 \pm 0,12)$ eV serait emportée par l'ion S⁻. Par l'analyse de l'énergie cinétique de l'ion S⁻, DORMAN (34) est amené à conclure que l'ion S⁻ apparaît au seuil sans énergie cinétique. Il faut noter cependant que dans les meilleures conditions, l'erreur expérimentale dans la détermination des énergies cinétiques, est de l'ordre de 0,1 eV. De plus l'espace ΔE_v d'un quantum de vibration dans le radical CS correspond à 0,16 eV ($\omega = 1.285 \text{ cm}^{-1}$ (18)).

FIGURE II, 7



Si nous ne pouvons pas décider de la nature de l'énergie impliquée dans le processus à $(2,76 \pm 0,12)$ eV, il est vraisemblable qu'au cours de la transition électronique, qui donne naissance au mécanisme (1) à cette énergie, la zone de Franck-Condon atteint la courbe d'énergie potentielle de l'ion moléculaire CS_2^- au voisinage immédiat de l'asymptote de dissociation.

Il est probable que l'état électronique de CS_2^- (schématisé à la figure II, 7), impliqué dans cette transition, soit l'état fondamental de l'ion CS_2^- de configuration $^2\Pi_u$, par comparaison avec la molécule CO_2^- .

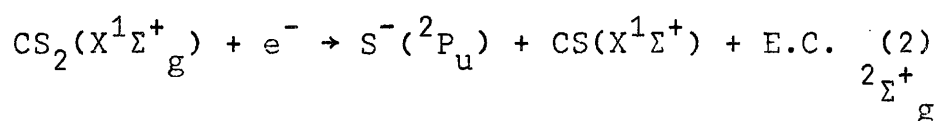
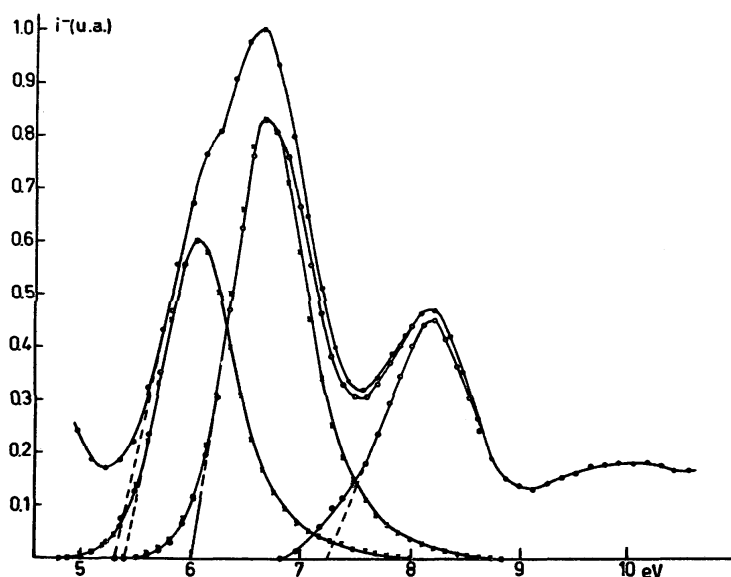
(b) Le processus à $(5,29 \pm 0,06)$ eV et $(6,55 \pm 0,2)$ eV.

Le deuxième pic d'attachement électronique dissociatif est composé de deux processus (figure II, 8), résolus par déconvolution. En utilisant divers modèles du type f(c), par convolution nous obtenons divers processus dont le potentiel d'apparition est situé, après correction, à 5,15 eV et 5,85 eV successivement.

Le processus situé à 5,15 eV ne peut pas être attribué à l'excitation du radical CS dans l'état $a^3\Pi$ qui se situe à 27.681 cm^{-1} ⁽²⁶⁾ au-dessus de l'état fondamental.

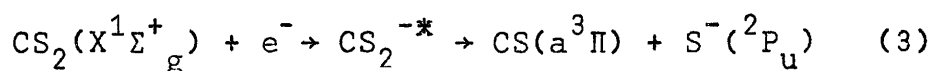
Bien que nous ne puissions pas conclure à la formation du radical CS dans un (des) état(s) vibrationnel(s) excité(s), il est vraisemblable que seul un excès d'énergie cinétique soit impliqué dans ce processus. Par comparaison avec le comportement de la molécule CO_2 sous l'impact d'électrons, la transition électronique qui donne naissance au mécanisme

FIGURE II, 8



aurait lieu vers la courbe d'énergie potentielle répulsive $^2\Sigma_g^+$ convergeant vers l'asymptote dissociative située à 2,38 eV.

Le pic d'attachement électronique dissociatif observé à 5,85 eV serait dû à une transition électronique vers l'asymptote de dissociation d'un état de l'ion moléculaire CS_2^- ,

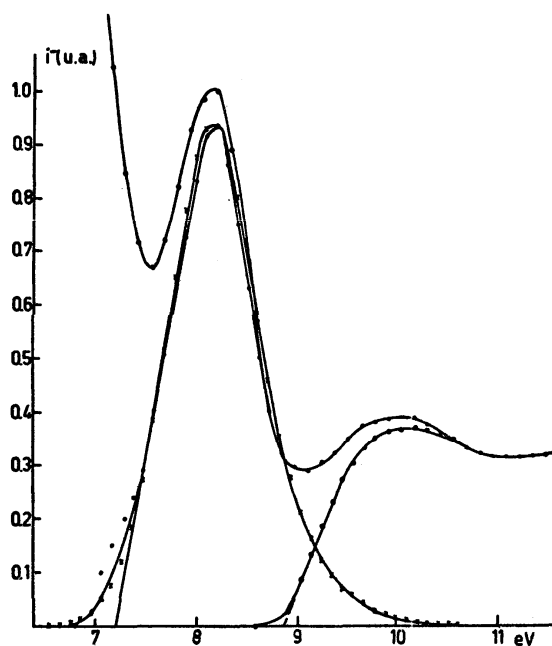


où le radical CS apparaît dans le premier état électronique excité $a^3\Pi$ ⁽²⁶⁾. Le potentiel d'apparition de ce processus, calculé a priori, est situé à $(2,38 + 3,43)$ eV, soit 5,81 eV.

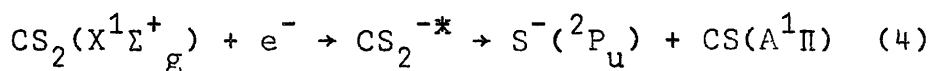
(c) Le processus dont le maximum est observé à $(8,1 \pm 0,3)$ eV.

Par convolution d'un modèle du type f(c) nous avons situé le seuil du quatrième processus d'attachement électronique dissociatif à 7,2 eV. Après correction de la position du seuil par -0,25 eV, le potentiel d'apparition réel est situé à $(7,0 \pm 0,3)$ eV (figure II, 9).

FIGURE II, 9



Le mécanisme qui donne naissance à l'ion S^- à cette énergie peut faire apparaître le radical CS dans son deuxième état électronique excité $A^1\Pi$ situé à 4,81 eV ⁽¹⁸⁾ au-dessus de l'état fondamental. Le seuil du mécanisme



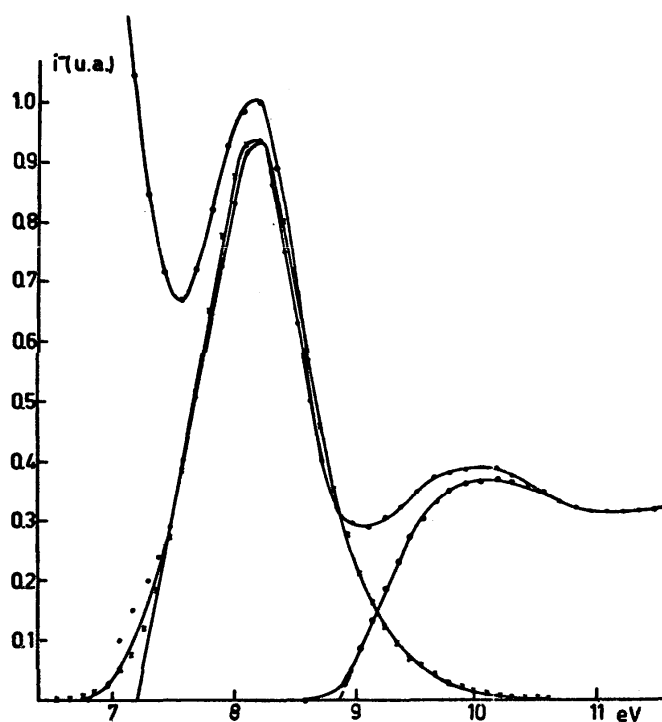
est situé à $(2,38+4,81)$ eV, soit $(7,2 \pm 0,1)$ eV. Il est raisonnable de penser qu'au cours de la transition électronique, la zone de Franck-Condon atteint la courbe d'énergie potentielle, relative à CS_2^{-*} , au voisinage immédiat de la limite de dissociation (figure II, 7).

McNEIL et THYNNE ⁽²³⁾ ont observé l'ion moléculaire CS_2^- à basse pression (5×10^{-6} torr) dans un spectromètre de masse. Ils définissent un potentiel d'apparition à $(5,3 \pm 0,2)$ eV. Il est exclu que l'état électronique, impliqué dans ce processus de capture électronique, puisse être corrélé avec des processus d'attachement électronique dissociatif observés à 5,85 eV et 7,0 eV.

(d) Le processus dont le maximum est observé à $(9,9 \pm 0,1)$ eV.

Le dernier processus dont nous observons le maximum à 9,9 eV, aurait son seuil à 8,9 eV (figure II, 9). Ce processus est de très faible intensité. Dans le spectre électronique du radical CS, les états triplets $a' \ ^3\Sigma^+$ et $e^3\Sigma^-$ et les états singulets $d^1\Delta$ et $B^1\Sigma^+$ ont été situés respectivement à 4,82 eV, 4,85 eV et 4,98 eV ^(27,28) et 8,04 eV ⁽²⁹⁾ au-dessus de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$: l'énergie de dissociation du radical CS est évaluée à (175 ± 7) Kcal.mol⁻¹, soit $(7,58 \pm 0,3)$ eV ⁽²⁷⁾. Le mécanisme qui serait à l'origine du processus qui naît à 8,9 eV, peut être dû (i) à l'excitation du radical CS dans l'un des états $A^1\Pi$, $a' \ ^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$ ou $d^1\Delta$ vibrationnellement excités et l'ion S^- apparaît sans énergie cinétique, ou (ii) à l'apparition de l'ion S^- avec énergie cinétique et le radical CS au niveau vibrationnel fondamental d'un (ou de plusieurs) état(s) électronique(s) $A^1\Pi$, $a' \ ^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$ ou $d^1\Delta$.

FIGURE II, 10

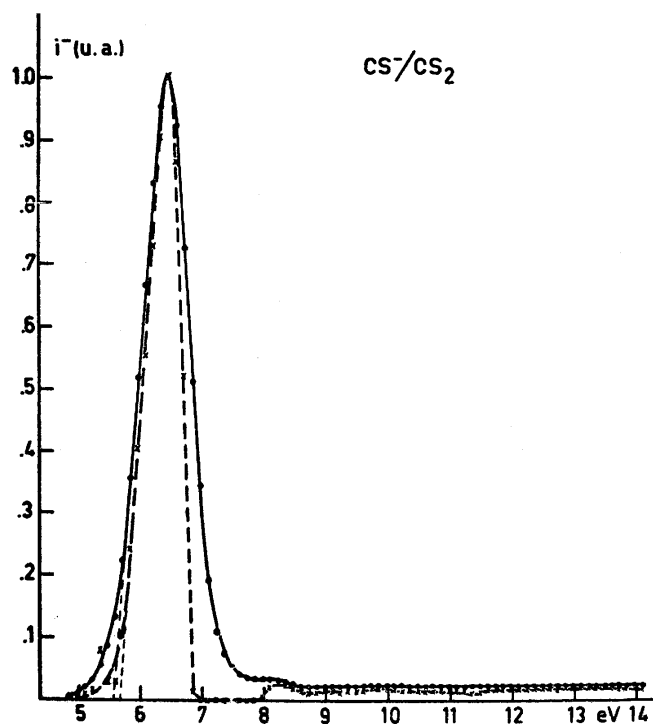


b. Le processus d'attachement électronique dissociatif de CS_2^-

La figure (II, 11) montre que le pic relatif à l'ion CS_2^- , qui naît à $(5,55 \pm 0,07)$ eV, présente une asymétrie vers les basses énergies, comparable à celle que nous avons observée dans la courbe d'efficacité d'attachement électronique dissociatif de O^- dans le dioxyde de carbone. Par le procédé de déconvolution cette asymétrie est plus importante (courbe en traits interrompus par x à la figure II, 11). L'intensité de l'ion

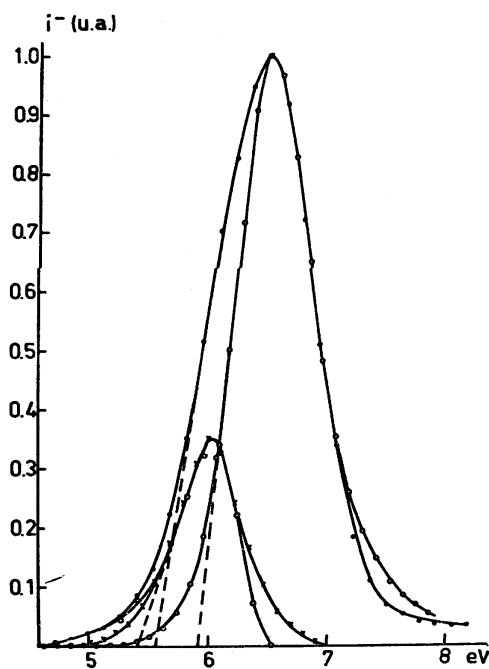
CS^- , prise au maximum du pic d'attachement électronique dissociatif, est comparable à l'intensité du deuxième pic observé dans la courbe d'ionisation de l'ion S^- dans CS_2 .

FIGURE II, 11



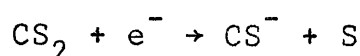
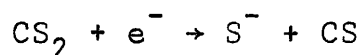
Par la méthode de convolution, seul un modèle du type $f(c)$ peut rendre compte du pic expérimental, au côté des hautes énergies (figure II, 12). Par soustraction du modèle convolutionné de la courbe expérimentale, nous obtenons un

FIGURE II, 12



second processus dont l'allure théorique est également du type f(c). Le potentiel d'apparition de ces deux processus est situé, après correction, à 5,17 eV et 5,63 eV. L'asymétrie de la courbe déconvoluée peut être attribuée à (i) l'existence d'un pic d'attachement électronique dissociatif non-résolu (et révélé par la convolution), (ii) l'apparition de l'ion CS⁻ à des états vibrationnels excités ou (iii) l'allure de la surface d'énergie potentielle représentative du système CS₂.

Outre l'intensité comparable des ions S⁻ et CS⁻, les potentiels sont situés dans un même domaine d'énergie; l'ion S⁻ apparaît à 5,15 eV et 5,85 eV et l'ion CS⁻ apparaît à 5,55 eV (par convolution à 5,17 eV et 5,63 eV). Il est vraisemblable que dans ce domaine d'énergie deux chemins de réaction soient possibles :

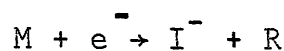


La valeur de EA(CS) n'étant pas connue, du seuil déterminé à 5,55 eV nous déduisons une valeur de l'électroaffinité EA(CS) ≥ -1,1 eV. Il est probable que l'ion CS⁻ apparaisse avec (ou sans) énergie cinétique (i) dans un état électronique excité, ou (ii) à l'état fondamental et l'atome S apparaît à un niveau excité ¹D ou ^aS situé à 1,14 eV et 2,75 eV ⁽⁴²⁾ au-dessus du niveau fondamental ³P.

§2.L'attachement électronique dissociatif dans les molécules polyatomiques CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₃F et C₂H₃Cl.

Avant de décrire les résultats expérimentaux et d'aborder leur discussion, rappelons les relations qui, pour un mécanisme proposé, et moyennant certaines hypothèses, permettront de calculer a priori, le seuil d'un processus d'attachement électronique dissociatif.

Soit une molécule polyatomique M qui donne lieu au processus



Le potentiel d'apparition PA(I⁻) correspondant est donné par une relation analogue à celle que nous avons rappelée au chapitre I, à savoir

$$\text{P.A.}(I^-) = D(I-R) - EA(I) + E_{\text{cin}} + E_{\text{exc}}. \quad (1)$$

où D(I-R) est l'énergie de dissociation de la (des) liaison(s) I-R,

EA(I) est l'électroaffinité de l'atome ou du radical I,

E_{cin} et E_{exc} sont respectivement l'énergie cinétique et l'énergie d'excitation emportées par l'ion négatif et (ou) le(s) fragment (s) neutre(s).

A défaut de connaître D(I-R) et en admettant que E_{cin} et E_{exc} sont négligeables, l'évaluation a priori du seuil d'un processus d'attachement électronique dissociatif pourra être effectuée à partir de la relation :

$$P.A.(I^-) = \Delta U_f(I^-) + \Delta U_f(R) - \Delta U_f(M) \quad (2)$$

où

$$\Delta U_f(I^-) = \Delta U_f(I) - EA(I) \quad (3)$$

et où $\Delta U_f(R)$, $\Delta U_f(M)$ et $\Delta U_f(I^-)$ sont les chaleurs de formation du (des) radical (radicaux) R, de la molécule M et de l'ion négatif I⁻ respectivement. Les valeurs adoptées pour les chaleurs de formation des radicaux et des molécules sont consignées dans l'appendice III.

Au cours de ce paragraphe nous avons repris un travail antérieur de VON TREPKA⁽³⁰⁾, consacré à l'apparition des ions négatifs dans CH₄, C₂H₂ et C₂H₄, dans le but de tenter d'interpréter le seuil de tous les processus observés. D'autres mécanismes proposés par cet auteur, seront revus sur la base de données plus récentes d'énergies de dissociation des molécules et de chaleurs de formation des radicaux.

A. Le METHANE CH₄.

Dans le tableau (II, 3) nous avons mentionné les ions composant le spectre de masse des ions négatifs du méthane, les seuils d'apparition de ces ions ainsi que les résultats expérimentaux de SMITH⁽³¹⁾ et de VON TREPKA⁽³⁰⁾. Ce dernier utilise la méthode d'extrapolation linéaire pour définir le seuil d'apparition des processus d'attachement électronique dissociatif.

L'ion CH₃⁻ est aussi observé : il est de très faible intensité et n'est pas mentionné ici.

TABLEAU II, 3

	Réf(31)	Réf(30)	Ce travail
H ⁻	6,1	-	-
	6,9	8,3 [±] 0,3	8,2 [±] 0,2
	7,3	9,5 [±] 0,3	9,4 [±] 0,15
CH ⁻	10,2	9,6 [±] 0,3	9,7 [±] 0,2
CH ₂ ⁻	8,9	8,6 [±] 0,2	-
		9,3 [±] 0,2	9,3 [±] 0,3

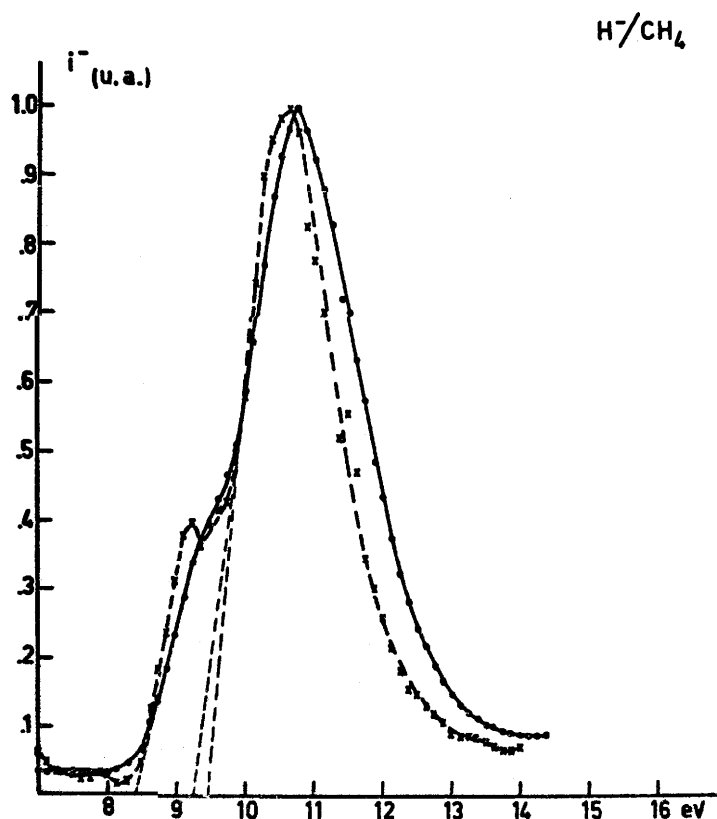
Discussion.

(a) L'ion H⁻ (figure II, 13).

Dans le tableau II, 4 nous avons consigné les mécanismes pouvant donner

naissance à l'ion H^- par le processus d'attachement électronique dissociatif à partir du méthane.

FIGURE II, 13



Les potentiels d'apparition sont évalués au moyen de la relation (1) en adoptant les valeurs les plus récentes pour les énergies de dissociation $D(CH_3-H) = 4,41$ eV ⁽³²⁾, $D(CH_2-H) = 4,90$ eV ⁽¹⁶⁾, $D(CH-H) = 4,23$ eV ⁽¹⁶⁾ et $D(C-H) = 3,47$ eV ⁽¹⁸⁾; pour l'électroaffinité $EA(H) = 0,75$ eV ⁽³³⁾ et en admettant que E_{cin} et E_{exc} soient nuls dans chaque cas.

TABLEAU II, 4

Mécanismes	PA(eV)
$CH_4 + e^- \rightarrow CH_3 + H^-$	3,66 (1)
$CH_2 + H + H^-$	8,56 (2)
$CH + 2H + H^-$	12,76 (3a)
$CH + H_2 + H^-$	8,28 (3b)
$C + H_2 + H + H^-$	11,75 (4a)
$C + 3H + H^-$	16,23 (4b)

Parmi ces mécanismes seuls les deux premiers et (3b) peuvent retenir notre attention. L'expérience a montré (voir chapitre I) que les ions de faible nombre de masse sont affectés d'une forte discrimination d'énergie cinétique. Il a été montré que dans les conditions de focalisation des ions, spécifiées dans l'exposé de la partie expérimentale, les ions H^- porteurs d'une énergie cinétique de l'ordre de 3 eV ne sont pas collectés. L'énergie cinétique qu'emporterait l'ion H^- , si le processus (1) était en cause, serait de 4,6 eV. Contrairement à l'interprétation donnée par SHARP et DOWELL⁽³⁵⁾ le mécanisme le plus probable, donnant naissance à l'ion H^- serait



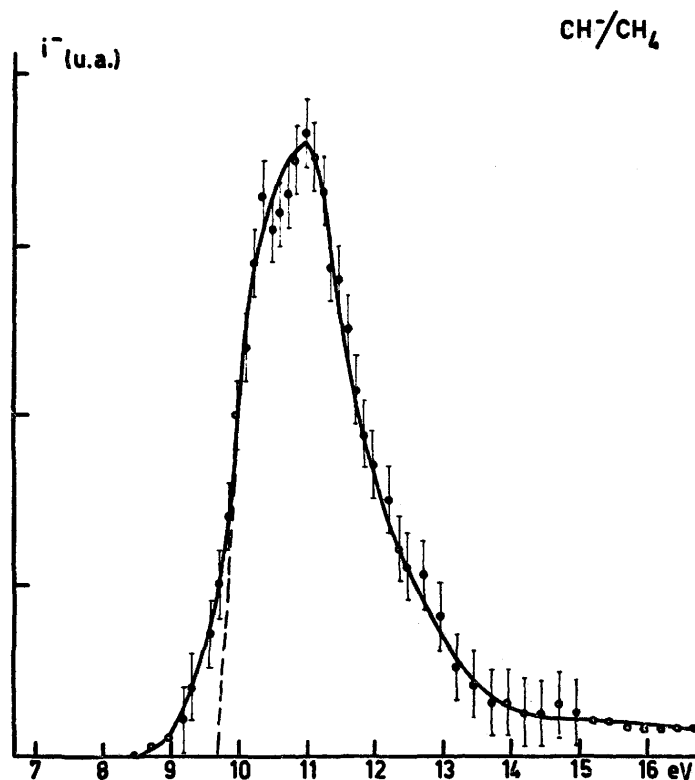
dont le potentiel d'apparition calculé (8,28 eV) est en bon accord avec le seuil expérimental ($8,2 \pm 0,2$) eV.

Le seuil observé à ($9,4 \pm 0,15$) eV peut être interprété par l'apparition de l'ion H^- soit (i) avec une faible quantité d'énergie cinétique et le radical CH et la molécule H_2 apparaissant dans leur état vibronique fondamental, soit (ii) sans énergie cinétique et le radical CH ou la molécule H_2 apparaissant dans un état vibrationnel excité.

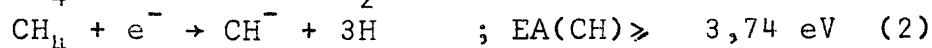
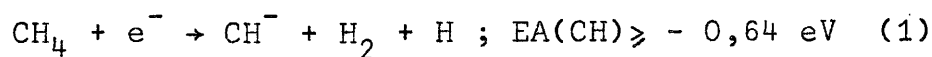
(b) L'ion CH^- (figure II, 14).

L'interprétation du processus d'attachement électronique dissociatif qui donne naissance à l'ion CH^- nécessite la connaissance de l'électroaffinité du radical CH. Cette grandeur est mal connue expérimentalement^{30,31,36}. Une valeur théorique, $EA(CH) = 1,6$ eV, fut obtenue par CADE⁽³⁷⁾.

FIGURE II, 14



Les mécanismes permettant d'interpréter le seuil à 9,7 eV sont :



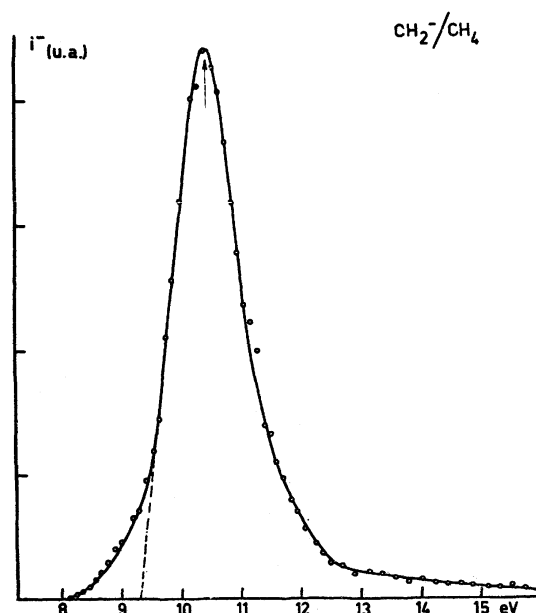
Du mécanisme (1) nous déduisons une valeur de l'électroaffinité du radical $\text{EA}(\text{CH}) \geq -0,64 \text{ eV}$, suivant que l'énergie cinétique emportée par l'ion est égale ou supérieure à zéro électron-volt. Ce mécanisme d'apparition de l'ion CH^- paraît être le plus vraisemblable (voir 4ème partie de ce travail), mais où l'ion CH^- emporterait une certaine quantité d'énergie cinétique et (ou) de l'énergie d'excitation vibronique. La molécule d'hydrogène peut apparaître dans un état vibrationnel excité.

Lorsque nous examinons le schéma des états électroniques relatifs au radical NH , isoélectronique de l'ion CH^- , nous constatons que dans un domaine de 4 eV, on observe l'existence de quatre états électroniques excités ⁽¹⁸⁾.

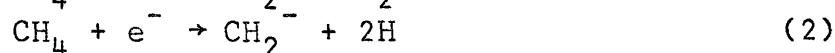
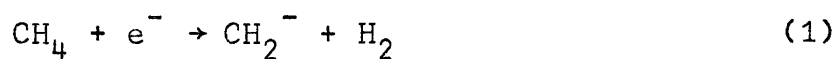
Si $X^3\Sigma^-$ est la symétrie de l'état fondamental de l'ion CH^- , la valeur $\text{EA}(\text{CH}) = 1,6 \text{ eV}$ calculée par CADE ⁽³⁷⁾, correspondrait à l'ion CH^- dans un premier état excité et $\text{EA}(\text{CH}) = -0,64 \text{ eV}$ correspondrait à l'apparition de l'ion CH^- dans un état électronique excité supérieur ou dans le premier état excité en emportant une certaine quantité d'énergie cinétique.

(c) L'ion CH_2^- (figure II, 15).

FIGURE II,15



Les seuls mécanismes qui puissent donner naissance à l'ion CH_2^- sont :



La valeur de l'électroaffinité du radical CH_2 calculée à partir de ces deux mécanismes, est de $\text{EA}_1(\text{CH}_2) = -4,48 \text{ eV}$ et $\text{EA}_2(\text{CH}_2) = 0,0 \text{ eV}$ respectivement. Le mécanisme (2) interprète le mieux le seuil observé à $(9,3 \pm 0,3) \text{ eV}$.

B. L'ACÉTYLENE C_2H_2 .

Dans le spectre de masse des ions négatifs de l'acétylène, seuls les ions H^- , C_2^- et C_2H^- apparaissent par le processus d'attachement électronique dissociatif.

Dans le tableau (II, 5) nous avons rassemblé les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail et par VON TREPKA ⁽³⁰⁾.

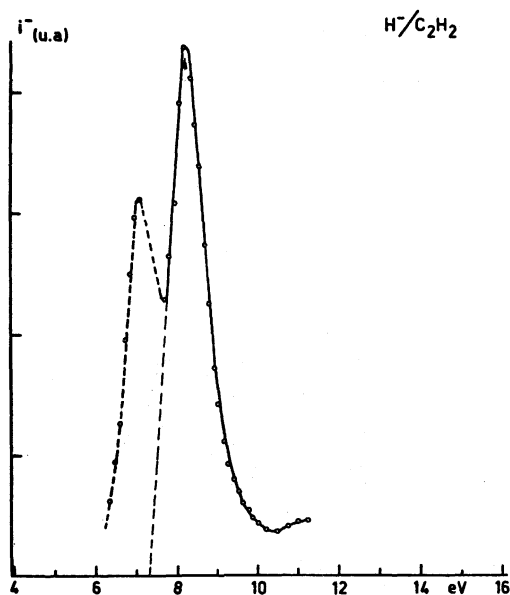
TABLEAU II, 5.

	Réf. (30)	Ce travail
H^-	$7,6 \pm 0,3$	$7,2 \pm 0,1$
C_2^-	$7,6 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,2$
	$11,8 \pm 0,3$	$11,6 \pm 0,2$
		$12,2 \pm 0,2$
C_2H^-	$2,8 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$
	$6,0 \pm 0,3$	$7,5 \pm 0,2 \text{ (M)}$

Discussion.

(a) L'ion H^- (figure II, 16).

FIGURE II, 16



Le seuil du seul processus d'attachement électronique dissociatif observé, donnant naissance à l'ion H^- , est situé à 7,2 eV; le pic qui naît vers 6 eV est dû à la présence d'eau résiduelle dans la source d'ions. Le processus d'attachement électronique qui donne naissance à l'ion H^- à partir de H_2O a une grande section efficace. Le processus de formation de l'ion H^- dans C_2H_2 est de faible intensité. Au maximum des pics relatifs à la formation de l'ion H^- à partir des molécules H_2O , CH_4 et C_2H_2 , enregistrés dans des conditions expérimentales identiques, l'intensité exprimée en unités arbitraires, est de 350 u.a., 66 u.a., et 7 u.a. respectivement.

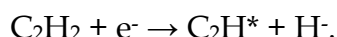
Dans le tableau II, 6 nous avons consigné les mécanismes pouvant donner naissance à l'ion H^- par attachement électronique dissociatif.

TABLEAU II, 6.

Mécanismes	P.A. (eV)	
$C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2H + H^-$	4,15	(1)
$C_2 + H + H^-$	10,05	(2)
$CH + C + H^-$	12,60	(3)
$2C + H + H^-$	16,07	(4)

Seul le mécanisme (1) peut retenir notre attention. Pour la raison indiquée plus haut, la différence d'énergie de 3 eV entre le seuil expérimental et le potentiel d'apparition calculé, ne peut pas être attribuée à l'énergie cinétique emportée par l'ion H^- .

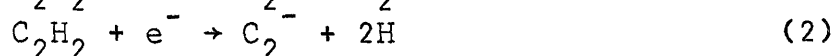
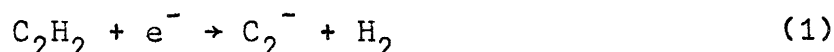
Il est vraisemblable que l'ion H^- emporte peu d'énergie cinétique et que le radical C_2H apparaisse dans un état vibronique excité



(b) L'ion C_2^- (figure II, 17).

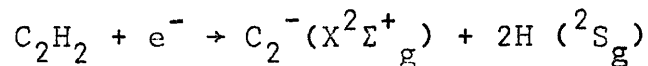
Dans la courbe expérimentale correspondant à l'ion C_2^- , trois pics ont été observés à 7,5 eV, à 11,6 eV et à 12,2 eV respectivement. Dans la courbe déconvoluée (figure II, 17 tracé par x) nous notons les potentiels d'apparition $(7,5 \pm 0,2)$ eV, $(10,0 \pm 0,2)$ eV, $(11,6 \pm 0,2)$ eV et $(13,1 \pm 0,2)$ eV. Le processus qui naît à 15,9 eV est probablement dû à l'imprécision sur la mesure des très faibles courants ioniques.

Deux mécanismes peuvent donner naissance à l'ion C_2^- par le processus d'attachement électronique dissociatif à partir de C_2H_2 .



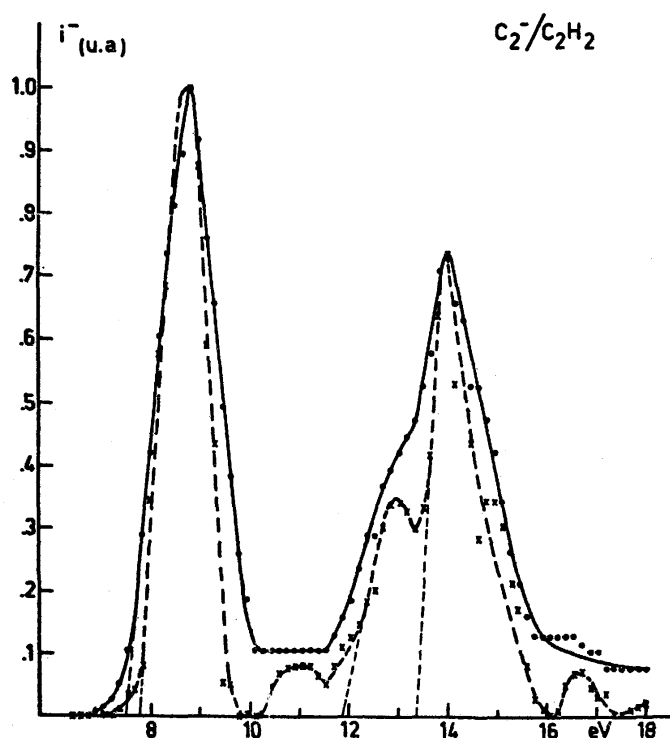
A partir de ces deux mécanismes et de la valeur du premier seuil nous calculons la chaleur de formation de l'ion C_2^- , soit (1) $\Delta U_f(C_2^-) = 9,85$ eV et (2) $\Delta U_f(C_2^-) = 5,33$ eV, en

admettant que l'ion C_2^- apparaisse sans énergie cinétique. La valeur de l'électroaffinité du radical serait de -1,12 eV et 3,3 eV respectivement. Cette dernière valeur est en bon accord avec la valeur de 3,1 eV, la plus basse obtenue par HONIG⁽³⁸⁾ par sublimation du graphite. Le mécanisme le plus probable pour l'interprétation du seuil observé à 7,5 eV sera :



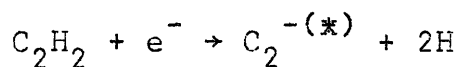
où l'ion C_2^- apparaît à l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$, par comparaison avec les molécules biatomiques isoélectroniques CN et N_2^+ .

FIGURE II, 17



Les seuils déterminés à 10,0 eV, 11,6 eV et 12,2 eV ne peuvent être attribués qu'à l'apparition de l'ion C_2^- dans un état vibronique excité. Les deux premiers états électroniques excités des molécules CN et N_2^+ sont de symétrie $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma$ situés respectivement à 1,1 eV⁽¹⁸⁾ et 3,2 eV⁽¹⁸⁾.

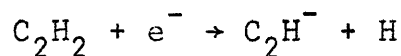
Il est vraisemblable qu'à ces énergies le mécanisme qui donne naissance à l'ion C_2^- soit :



où l'ion C_2^- apparaît soit dans les états $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ vibrationnellement excités soit dans ces mêmes états $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ au niveau vibrationnel fondamental, en emportant une certaine quantité d'énergie cinétique.

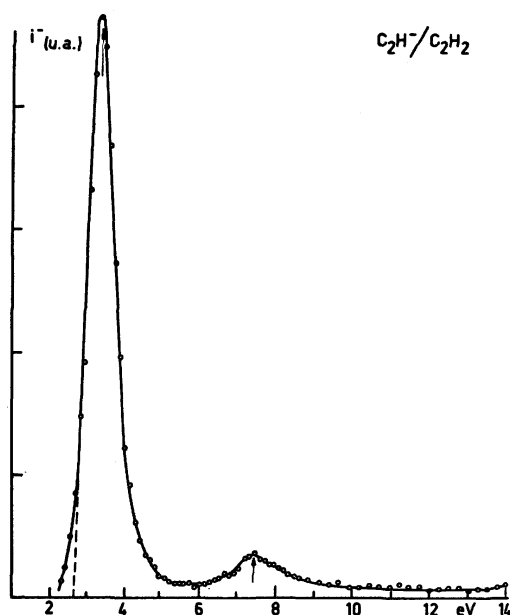
(c) L'ion C₂H⁻ (figure II, 18).

Le seul mécanisme permettant d'interpréter le processus observé à (2,8±0,2) eV est

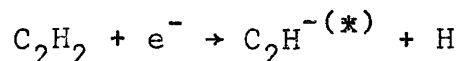


A partir de $D(\text{C}_2\text{H} - \text{H}) = 4,90 \text{ eV}$ ⁽¹⁶⁾, nous obtenons (2,1±0,2)eV pour la valeur de l'électroaffinité du radical C₂H, l'ion C₂H⁻ emportant peu ou pas d'énergie cinétique.

FIGURE II, 18



Nous observons un deuxième processus de très faible intensité caractérisé par un maximum à (7,5±0,2) eV et dont le seuil est estimé à 6,6 eV. L'intervalle d'énergie de 3,8 eV est attribuable à l'excitation de l'ion C₂H⁻. Cependant dans la molécule HCN, isoélectronique de C₂H⁻ le premier état électronique excité est situé à 6,48 eV ⁽¹⁶⁾. Le mécanisme le plus probable correspondant au seuil estimé à 6,6 eV serait



C. L'ETHYLENE C₂H₄.

Les résultats expérimentaux relatifs aux ions négatifs composant le spectre de masse de l'éthylène sont repris dans le tableau (II, 7); en parallèle nous mentionnons les résultats expérimentaux obtenus par VON TREPKA ⁽³⁰⁾.

L'ion H⁻ est de très faible abondance et nous n'avons pas détecté de courants ioniques mesurables dus aux ions CH₂⁻ et C₂⁻ dans le domaine de 5 eV et 12 eV. Nous

n'observons pour l'ion C_2^- que l'apparition par le processus de paire d'ions. Dans le domaine de pressions de 10^{-4} torr, VON TREPKA ⁽³⁰⁾ détecte ces ions entre 7 eV et 10 eV.

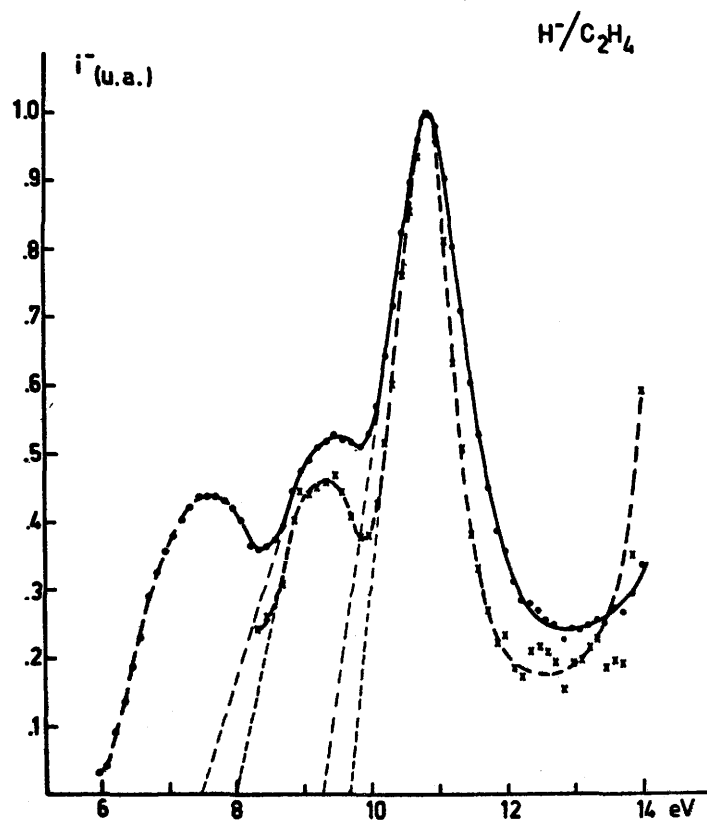
TABLEAU II, 7.

	Réf.(30)	Ce travail
H^-	$7,6^{+0,3}$	$7,5^{+0,3}$
	$9,7^{+0,4}$	$9,6^{+0,1}$
CH^-	$7,3^{+0,4}$	-
	$8,7^{+0,3}$	$9,0^{+0,1}$
CH_2^-	$8,8^{+0,3}$	-
C_2^-	$10,4^{+0,3}$	-
C_2H^-	$7,1^{+0,4}$	$6,9^{+0,1}$
	$10,0^{+0,3}$	$9,9^{+0,05}$

Discussion.

(a) L'ion H^- (figure II, 19).

FIGURE II, 19



Le pic situé vers 6 eV est dû à l'eau résiduelle dans la chambre d'ionisation.

L'intensité, mesurée au maximum du pic est du même ordre de grandeur que l'intensité du pic de l'ion H^- dans l'acétylène (6,9 u.a.).

Parmi les mécanismes de formation de l'ion H^- par attachement électronique dissociatif nous ne mentionnerons dans le tableau (II, 8) que ceux dont PA_{calc} est égal ou inférieur à PA_{exp} .

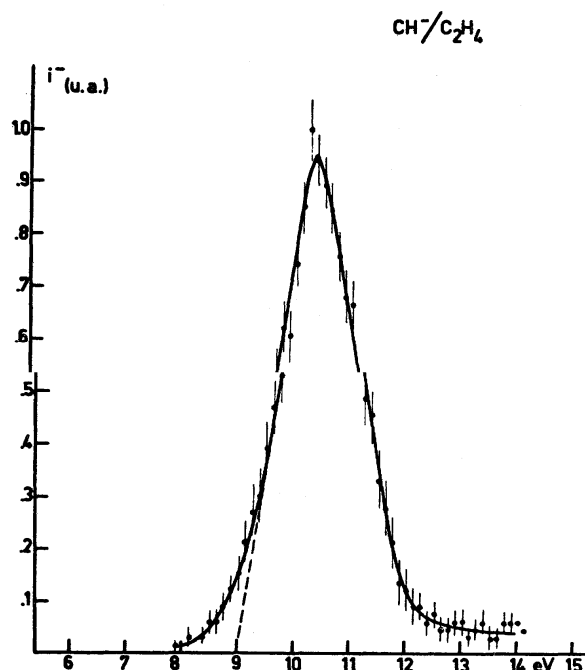
TABLEAU II, 8.

Mécanismes	P.A. (eV)	
$C_2H_4 + e^- \rightarrow C_2H_3 + H^-$	3,70	(1)
$C_2H_2 + H + H^-$	5,58	(2)
$C_2H + H_2 + H^-$	6,08	(3)

Les différences d'énergie entre le premier seuil situé à 7,5 eV, et les potentiels d'apparition calculés sont respectivement de 3,8 eV, 2,0 eV et 1,4 eV.

Ces différences d'énergie peuvent être attribuées (1°) à l'énergie cinétique emportée par les fragments, essentiellement par l'ion H^- ou H et H^- , et l'énergie d'excitation vibronique des radicaux; pour les raisons mentionnées plus haut, seuls les mécanismes (2) et (3) peuvent être considérés. (2°) à la seule énergie d'excitation vibrationnelle ou électronique des fragments C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , et H_2 .

FIGURE II, 20



A priori, nous ne sommes pas en mesure de décider lequel des trois mécanismes est (sont) responsable(s) des seuils observés à 7,5 et 9,5 eV.

(b) L'ion CH⁻ (figure II, 20).

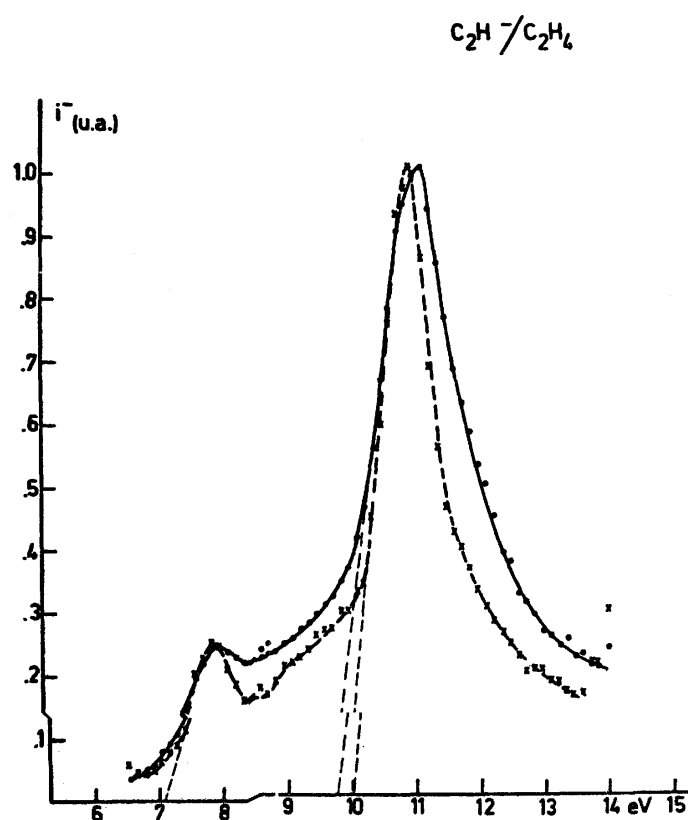
Le mécanisme le plus probable, donnant naissance à l'ion CH⁻ par attachement électronique dissociatif à 9,0 eV est :



En admettant que l'énergie cinétique emportée par l'ion négatif est nulle, nous calculons une valeur de $\text{EA}(\text{CH}) = (2,7 \pm 0,3) \text{ eV}$ si nous adoptons la valeur de $\text{D}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) = (7,6 \pm 0,3) \text{ eV}$ ⁽¹⁶⁾ et $\text{D}(\text{HC}-\text{H}) = 4,23 \text{ eV}$ ⁽¹⁶⁾.

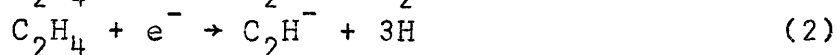
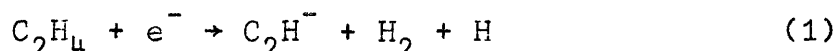
(c) L'ion C₂H⁻ (figure II, 21).

FIGURE II, 21



Les seuils des deux processus d'attachement électronique dissociatif qui donnent naissance à l'ion C₂H⁻ à partir de C₂H₄ sont situés à 6,9 eV et 9,9 eV. La courbe déconvoluée présente en plus un maximum vers 9,0 eV.

A partir des deux mécanismes qui permettent d'interpréter l'apparition de l'ion C₂H⁻



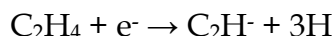
nous calculons, sur la base du premier seuil, une chaleur de formation de l'ion C₂H⁻ de

5,2 eV et 3,7 eV respectivement. Les valeurs correspondantes de l'électroaffinité de C_2H sont $EA_1(C_2H) = (0 \pm 0,3)$ eV et $EA_2(C_2H) = (1,6 \pm 0,3)$ eV. A 6,9 eV le mécanisme le plus probable est



où l'ion C_2H^- apparaît dans un état électronique excité en emportant une certaine quantité d'énergie cinétique.

Le processus correspondant au seuil de 9,9 eV serait dû au mécanisme :



où l'ion C_2H^- apparaîtrait à l'état fondamental avec une faible quantité d'énergie cinétique.

D. LES DERIVES HALOGENES DE L'ETHYLENE.

1. Le FLUORURE DE VINYLE C_2H_3F .

Dans le tableau (II, 9) nous avons repris les potentiels d'apparition des principaux ions négatifs composant le spectre de masse du monofluoroéthylène. Certains processus sont caractérisés par la position du maximum lorsque la résolution ne permet pas de pratiquer la méthode d'extrapolation linéaire.

TABLEAU II, 9

H^-		F^-		C_2^-		C_2H^-
P.A.	ΔE	P.A.	ΔE	P.A.	ΔE	P.A.
$8,6^{\pm 0,1}$		$1,5^{\pm 0,1}$		$6,8^{\pm 0,1}$		$6,9^{\pm 0,1}$
Maxima :		Maxima :		$9,1^{\pm 0,08}$		$9,1^{\pm 0,1}$
$11,1^{\pm 0,2}$		$7,5^{\pm 0,05}$		Maxima :		Maximum
$11,7^{\pm 0,1}$	0,6	$7,9^{\pm 0,1}$	0,4	$11,4^{\pm 0,05}$		$11,2^{\pm 0,2}$
$12,4^{\pm 0,2}$	0,7	$9,5^{\pm 0,2}$		$12,1^{\pm 0,05}$	0,7	
$13,1^{\pm 0,2}$	0,7	$10,2^{\pm 0,06}$	0,7	$12,9^{\pm 0,2}$	0,8	
		$10,4^{\pm 0,1}$	0,2	$13,7^{\pm 0,2}$	0,8	
		$11,0^{\pm 0,2}$	0,6			

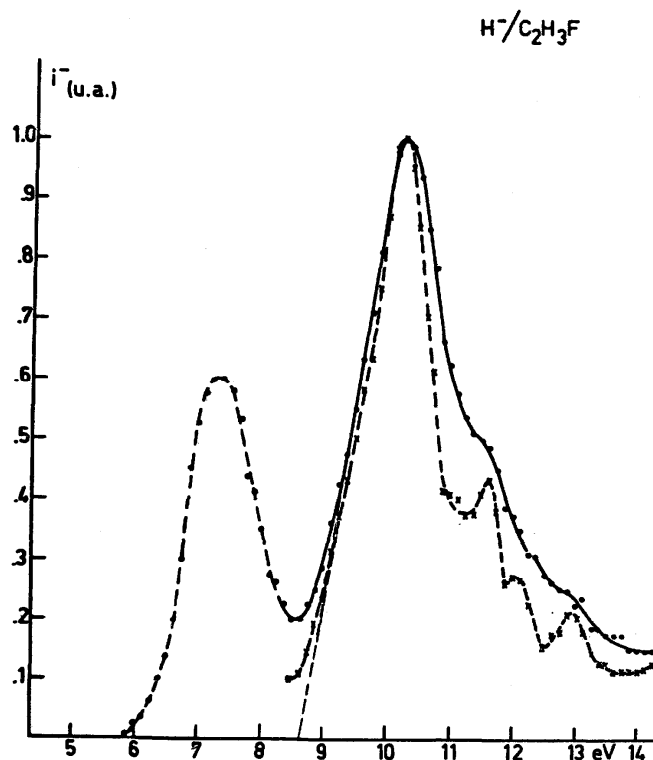
Discussion.

(a) L'ion H^- (figure II, 22).

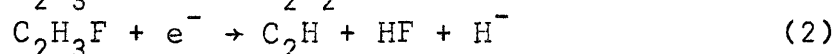
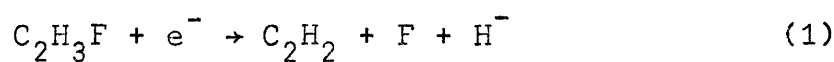
La courbe d'efficacité d'attachement électronique dissociatif donnant lieu à

l'apparition de l'ion H^- se présente sous la forme d'un large pic comportant un maximum bien défini suivi de quatre épaulements à espacements réguliers d'environ 0,7 eV, mieux résolus par le procédé de déconvolution (figure II, 22, tracé par x). Le pic qui naît vers 6 eV est dû à l'eau résiduelle dans la source d'ions. L'intensité du pic de H formé à partir de C_2H_3F est très faible (4,0 u.a.).

FIGURE II, 22



Deux processus, parmi ceux pour lesquels $P.A._{calc} \leq P.A._{exp}$ et dont le calcul a priori est possible, retiendront notre attention pour interpréter le seuil à $(8,6 \pm 0,1) eV$,



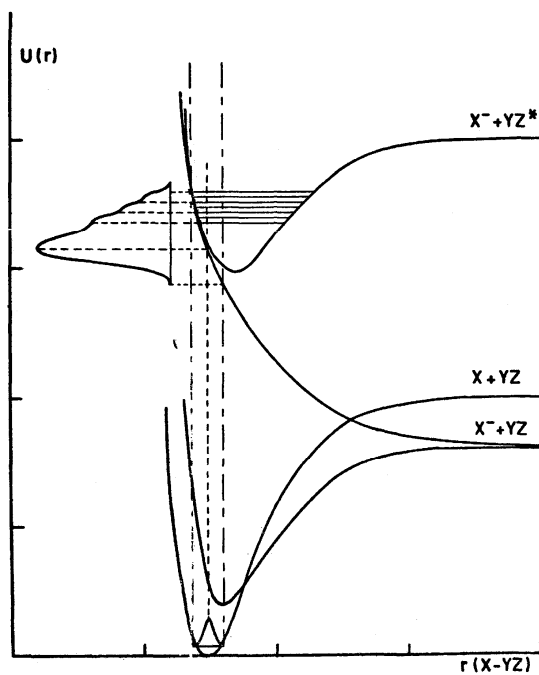
Le potentiel d'apparition, calculé a priori du mécanisme (1), est situé à 5,89 eV; le seuil du deuxième processus serait situé à 5,02 eV.

Les différences entre $P.A._{calc}$ et le seuil expérimental sont 2,7 eV et 3,6 eV respectivement. Il est vraisemblable que cet excès d'énergie correspond à l'excitation de la molécule de C_2H_2 ou HF ou du radical C_2H et/ou à l'énergie cinétique emportée par l'ion H^- . Si le processus (1) est le plus simple, il ne nous est cependant pas possible de décider lequel des deux mécanismes est en cause à 8,6 eV.

La structure fine observée à la suite du maximum correspondant au mécanisme principal peut être interprétée par un phénomène de "prédissociation" d'un état excité de l'ion moléculaire négatif (figure II, 23). Comme nous l'avons noté antérieurement, un tel phénomène fut observé dans l'hydrogène par DOWELL et

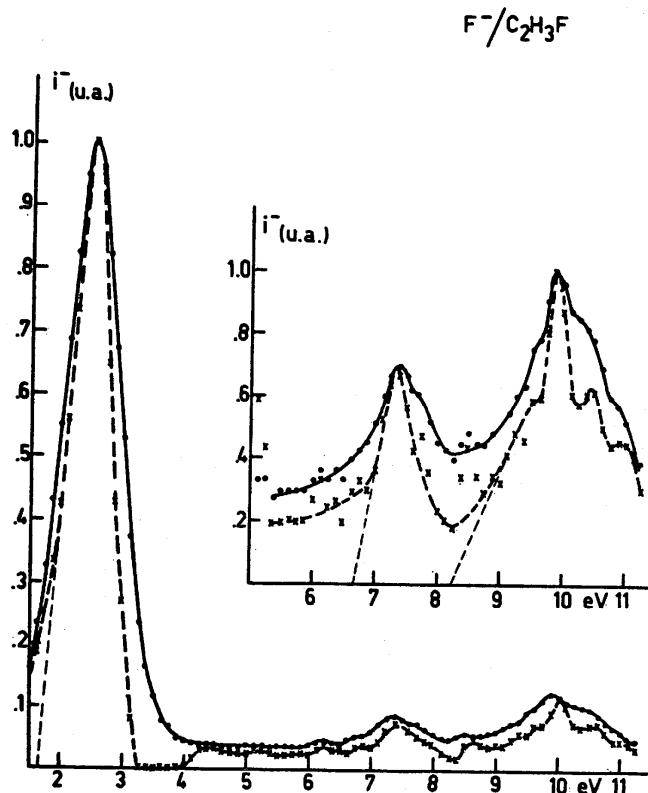
SHARP⁽³⁹⁾. Il est vraisemblable que chaque épaulement constitue l'enveloppe de trois ou quatre quanta de vibration de l'état attractif, relatif à l'ion moléculaire $C_2H_3F^{-*}$.

FIGURE II, 23



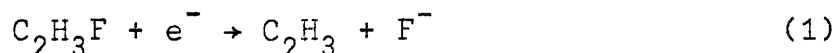
(b) L'ion F⁻ (figure II, 24).

FIGURE II, 24



La courbe d'efficacité d'attachement électronique dissociatif montre

l'existence de trois processus. Un premier pic, le plus intense, correspond à un seuil situé à $(1,5 \pm 0,1)$ eV. A priori un seul mécanisme est possible :



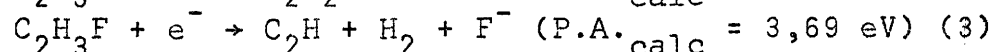
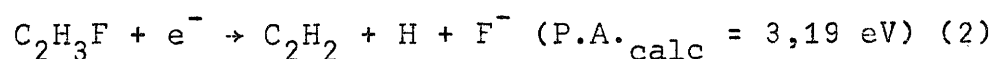
dont le potentiel d'apparition calculé est situé à 1,31 eV, en adoptant la valeur $\text{EA}(\text{F}) = 3,45$ eV ⁽⁴⁰⁾. L'ion F^- emporterait une faible quantité d'énergie cinétique si la chaleur de formation du radical C_2H_3 est $(2,73 \pm 0,1)$ eV ⁽⁴¹⁾.

L'allure de la suite de la courbe d'efficacité d'attachement électronique dissociatif apparaît plus claire, grâce au procédé de déconvolution (figure II, 24 : courbe tracée par x). Ces processus sont caractérisés par une faible intensité. Dans le tableau (II, 10) nous avons repris les maxima des pics observés, en regard de ceux révélés par la déconvolution.

TABLEAU II, 10.

Expérim.	Déconv.	ΔE
-	seuil à 4,0 eV	
maxima à :	maxima à :	
$7,5 \pm 0,05$	$7,3 \pm 0,05$	
$7,9 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	0,5
-	$8,5 \pm 0,1$	0,7
$9,5 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,2$	1,0
$10,2 \pm 0,06$	$9,9 \pm 0,06$	0,4
$10,4 \pm 0,2$	$10,4 \pm 0,2$	0,5
$11,0 \pm 0,2$	$10,9 \pm 0,2$	0,5

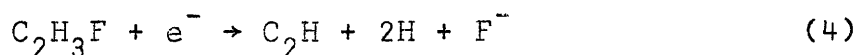
Par les deux seuls mécanismes qui permettent d'interpréter le seuil à 4,0 eV :



l'ion F^- apparaît avec énergie cinétique et/ou le radical C_2H ou les molécules C_2H_2 et H_2 apparaissent à un état vibrationnel excité.

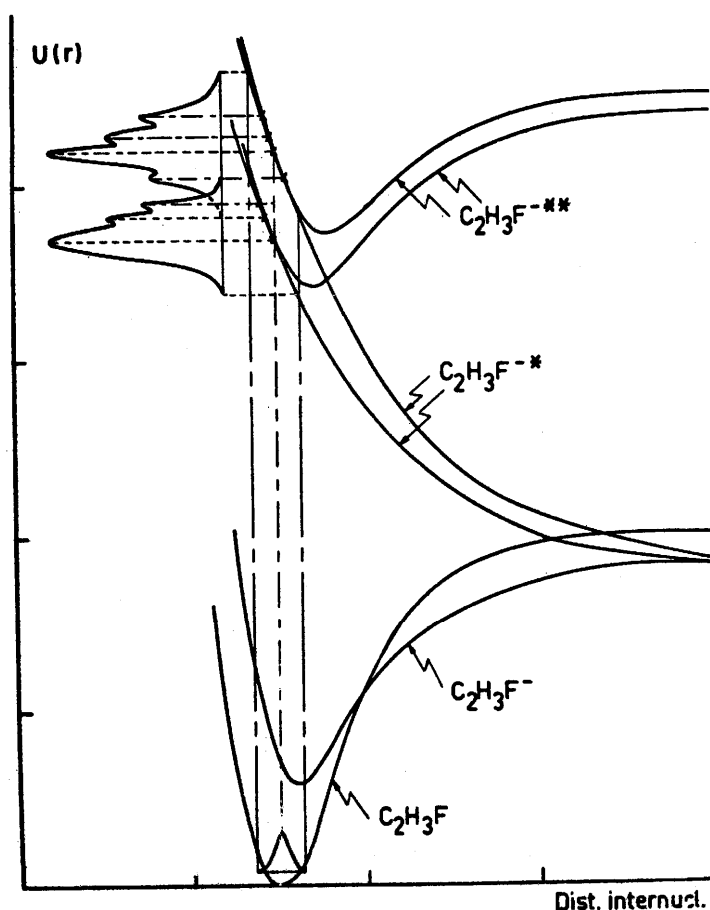
Il est vraisemblable qu'au-delà de 6 eV nous puissions considérer deux processus. Pour permettre une évaluation approximative de leur potentiel d'apparition, nous avons extrapolé la plus grande pente du flanc de basse énergie de chacun des pics correspondant : le premier processus a un seuil probable situé à 6,7 eV.

La structure qui suit le maximum situé à 7,3 eV est probablement due à la prédissociation d'un état électronique excité de l'ion moléculaire $C_2H_3F^*$ par une courbe répulsive (figure II, 25). Cette courbe peut converger vers les limites dissociatives qui donnent naissance à l'un des processus (1) (2) et (3). Dans les trois cas l'ion F^- est porteur d'une grande quantité d'énergie cinétique. Il ne nous est pas possible de décider lequel des trois mécanismes est en cause à 6,7 eV. Le deuxième processus a un potentiel d'apparition P.A. $\geq 8,2$ eV. Le potentiel d'apparition évalué à partir du mécanisme



serait situé à 8,2 eV. Il ne nous est cependant pas permis d'exclure a priori les mécanismes (1) (2) et (3), si les quatre maxima qui constituent un pic, sont dus à une prédissociation. A la figure (II, 25) nous avons tenté de représenter l'une des possibilités de formation de l'ion F^- à partir de C_2H_3F dans le domaine d'énergie de 6 eV à 11 eV.

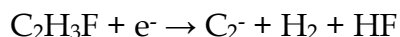
FIGURE II, 25



(c) L'ion C_2^- (figure II, 26).

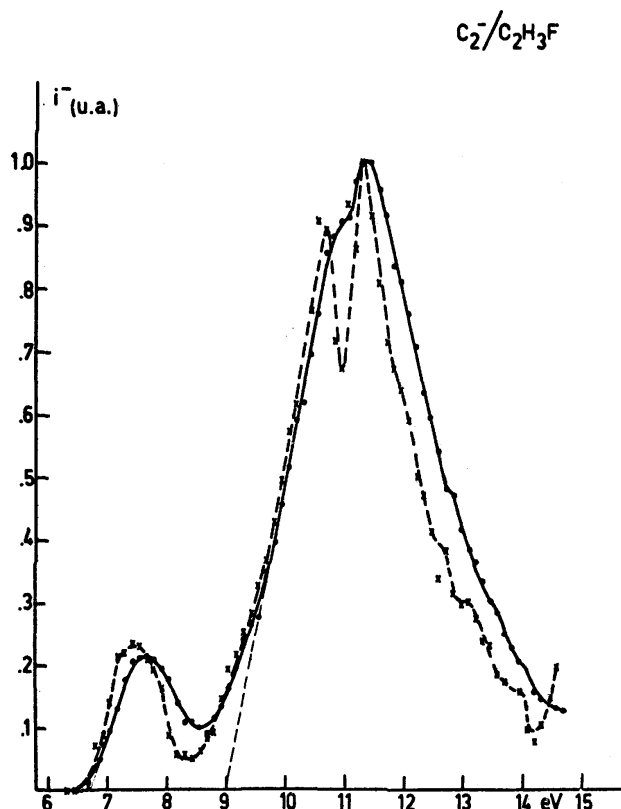
L'allure générale de la courbe d'ionisation est semblable à celle que nous avons observée pour l'ion F^- : un processus simple précédant un processus à structures complexes.

Le premier seuil d'apparition est situé à $(6,8 \pm 0,1)$ eV. Lorsque nous calculons la chaleur de formation de l'ion C_2^- à partir du mécanisme

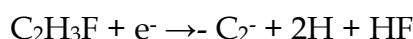


nous obtenons $\Delta U_f(C_2^-) = 8,43$ eV. La valeur de l'électroaffinité que nous en déduisons est $EA(C_2) = (0,2 \pm 0,1)$ eV. Cette valeur de $EA(C_2)$ peut correspondre à l'apparition de l'ion C_2^- à un état électronique excité. Dans la molécule N_2^+ , isoélectronique de C_2^- , l'état $B^2\Sigma^+$ est situé à 3,2 eV au-dessus de l'état fondamental ⁽¹⁸⁾.

FIGURE II, 26



Le seul mécanisme permettant d'interpréter le deuxième seuil situé à $(9,1 \pm 0,1)$ eV est



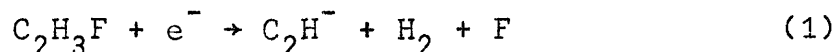
La valeur de l'électroaffinité du radical C_2 obtenue est $EA(C_2) = (2,4 \pm 0,1)$ eV correspondant à l'apparition de l'ion C_2^- dans un état électronique excité et/ou est porteur d'énergie cinétique. Dans la molécule N_2^+ , isoélectronique de C_2^- , l'état $A^2\Pi$ est situé à 1,1 eV au-dessus de l'état fondamental $X^2\Sigma^+g$. Il n'est cependant pas exclu que l'ion C_2^- soit porteur d'énergie cinétique: l'énergie minimum d'excitation électronique des atomes H et de la molécule HF est de 9 eV.

Les maxima situés à 11,4 eV, 12,1 eV, 12,9 eV et 13,7 eV peuvent être interprétés par l'apparition de l'ion C_2^- à partir de l'ion moléculaire par le mécanisme

de prédissociation (figure II, 23). L'espacement des épaulements, d'environ 0,7 eV, est le même que celui relevé dans la courbe d'attachement électronique dissociatif de H dans C_2H_3F et dans un même domaine d'énergie (entre 11 et 13 eV). Il n'est pas exclu que la même surface d'énergie potentielle relative à l'ion moléculaire $C_2H_3F^-$ soit rencontrée par deux surfaces répulsives dont l'une donne naissance à l'ion H^- , l'autre à l'ion C_2^- .

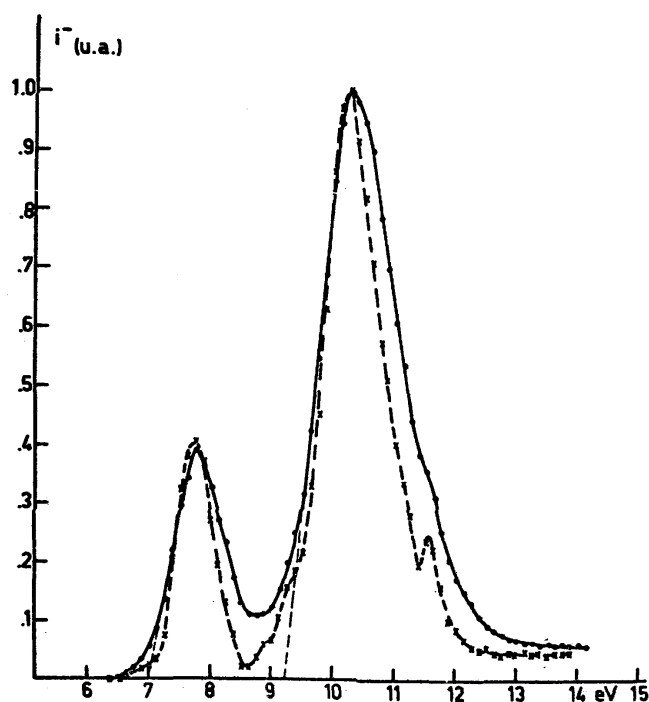
(d) L'ion C_2H^- (figure II, 27).

Le seul mécanisme qui permette d'interpréter le premier seuil à $(6,9 \pm 0,1)$ eV

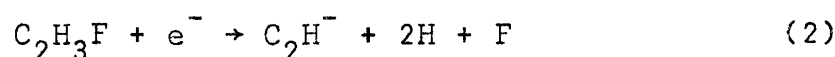


fournit une chaleur de formation $\Delta U_f(C_2H^-) = (4,9 \pm 0,1)$ eV et nous en déduisons $EA(C_2H^-) = 0,2$ eV. Cette valeur de EA peut correspondre à l'apparition de l'ion C_2H^- dans un état électronique excité avec/sans énergie cinétique.

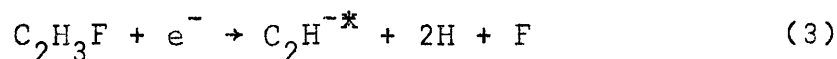
FIGURE II, 27
 C_2H^- / C_2H_3F



A 9,1 eV l'ion C_2H^- peut apparaître par le mécanisme



La valeur de $EA(C_2H^-)$ obtenue à partir du mécanisme (2) est $(2,5 \pm 0,1)$ eV, proche de la valeur $(2,1 \pm 0,2)$ eV déterminée à partir de C_2H_2 . L'épaulement observé à 11,2 eV peut être dû à l'apparition de



le premier niveau électronique excité de H et F étant situé respectivement à 10,2 eV⁽⁴²⁾ et 12,7 eV⁽⁴²⁾ au-dessus de l'état fondamental.

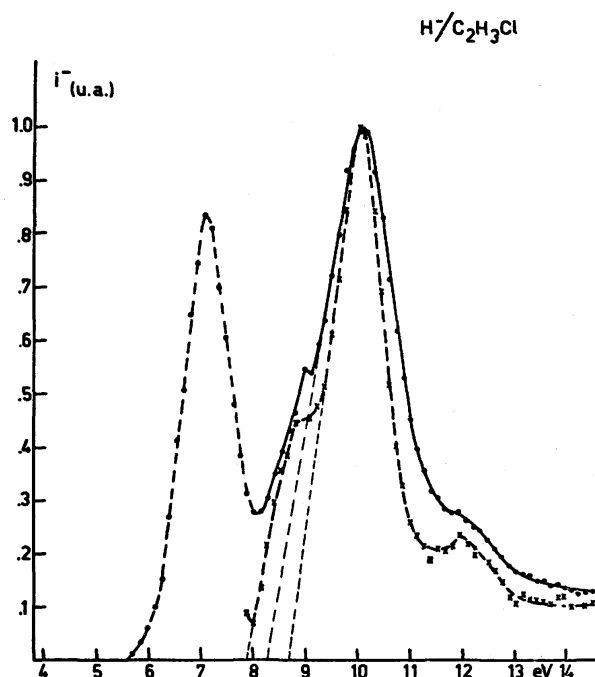
2. Le CHLORURE DE VINYLE C₂H₃Cl.

Parmi les ions composant le spectre de masse des ions négatifs du monochloroéthylène, nous avons étudié le processus d'attachement électronique dissociatif pour les ions H⁻ et C₂H⁻ dont nous avons repris les potentiels d'apparition dans le tableau (II, 11). Les autres ions, de très faible intensité, ne pouvant faire l'objet d'une étude de leur courbe d'ionisation, ne sont pas mentionnés ici. L'ion Cl⁻, le plus important du spectre, n'a pu être étudié en raison des difficultés d'enregistrement des courbes situées au voisinage de zéro volt.

Discussion.

(a) L'ion H⁻ (figure II, 28).

FIGURE II, 28



Le pic prenant naissance à 6,1 eV est attribué à l'ion H⁻ provenant de l'eau résiduelle de la source d'ions. L'intensité du pic de l'ion H⁻ provenant de C₂H₃Cl est de faible intensité (6,8 u.a.). Nous déterminons deux potentiels d'apparition, à (7,5±0,2) eV et à (8,2±0,1) eV respectivement.

Parmi les mécanismes dont le seuil d'apparition a pu être calculé a priori, deux peuvent donner naissance à l'ion H⁻ par attachement électronique dissociatif :

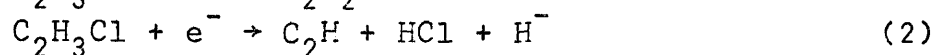
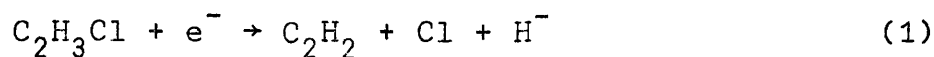


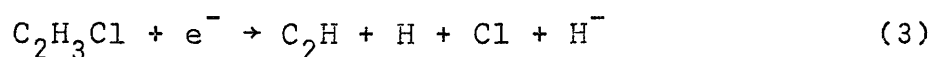
TABLEAU II, 11.

H^-		C_2H^-		
P.A. (eV)	ΔE	P.A. (eV)	ΔE	
$7,5 \pm 0,2$	2,1	$6,17 \pm 0,05$		
$8,2 \pm 0,1$		Maxima à :		
Maximum à :		$8,9 \pm 0,1$		1,2
$11,6 \pm 0,1$		$10,1 \pm 0,1$		0,4
		$10,5 \pm 0,05$	0,9	
		$11,4 \pm 0,1$	1,1	
		$12,5 \pm 0,4$		

Les potentiels d'apparition calculés sont 5,41 eV et 5,97 eV respectivement. Deux interprétations permettent de rendre compte des deux potentiels critiques mesurés :

- (i) l'apparition de la molécule d'acétylène ou du radical C_2H dans différents états vibrationnels excités ou l'apparition de l'ion H au dépend de l'ion moléculaire négatif par le mécanisme de prédissociation. L'ion H^- est porteur d'énergie cinétique.
- (ii) si le mécanisme (2) rend compte des seuils à 7,5 eV et 8,2 eV, le radical C_2H peut apparaître à des états vibroniques excités.

L'épaule que nous avons caractérisé par un maximum situé à $(11,6 \pm 0,1)$ eV est vraisemblablement dû au mécanisme :



Si nous admettons $D(\text{C}_2\text{H}-\text{H}) = 4,90$ eV ⁽¹⁶⁾ et $D(\text{H}-\text{Cl}) = 4,43$ eV ⁽¹⁸⁾ nous obtenons à partir des deux mécanismes possibles (1) et (2) les seuils 10,31 eV et 10,51 eV pour le mécanisme (3). L'ion H^- sera porteur d'une certaine quantité d'énergie cinétique.

(b) L'ion C_2H^- (figure II, 29).

Selon celle des deux réactions pouvant interpréter le seuil observé à $(6,17 \pm 0,05)$ eV,

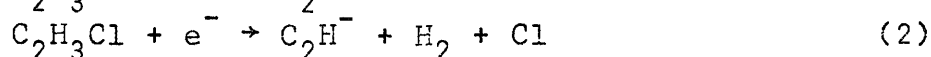
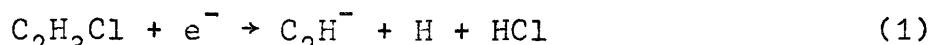
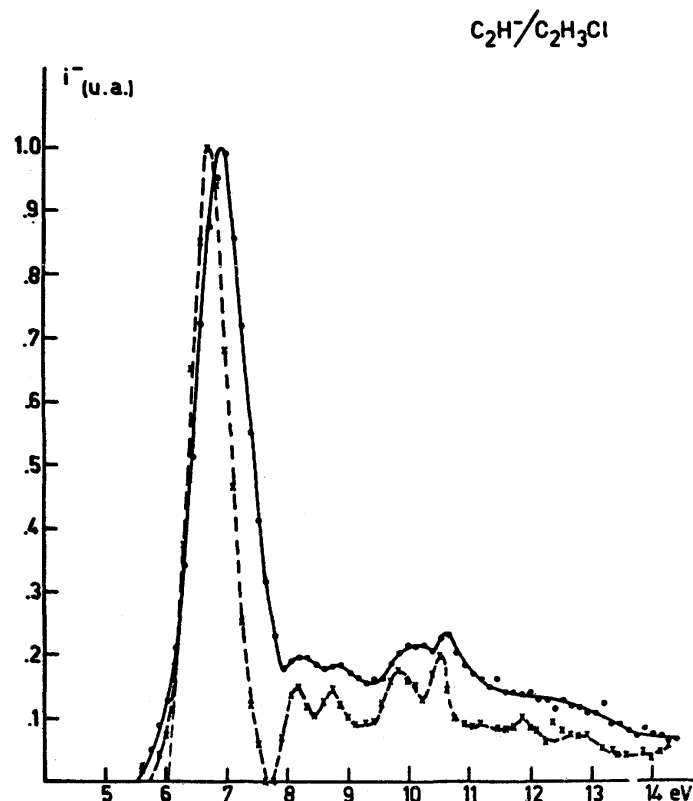


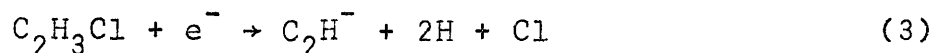
FIGURE II, 29



nous obtenons pour la chaleur de formation de C_2H : $\Delta U_{f1}(\text{C}_2\text{H}) = 4,56 \text{ eV}$ ou $\Delta U_{f2}(\text{C}_2\text{H}) = 4,62$ respectivement. L'électroaffinité déduite de ces grandeurs est $\text{EA}(\text{C}_2\text{H}) = 0,6 \text{ eV}$.

L'étude de l'apparition de l'ion C_2H^- , à partir des molécules C_2H_4 et $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, par attachement électronique dissociatif, nous a permis de déduire les valeurs de EA de $(0,0 \pm 0,3) \text{ eV}$ et $(0,2 \pm 0,1) \text{ eV}$ respectivement. Il est vraisemblable que dans les trois molécules, l'ion C_2H^- apparaît dans un état électronique excité, porteur de quantités différentes d'énergie cinétique. Il ne nous est pas possible de décider lequel des deux mécanismes (1) ou (2) donne naissance à l'ion C_2H^- dans $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.

Les processus situés au-delà du premier seuil sont de faible intensité. L'ion négatif peut apparaître dans plusieurs états excités. Les fragments H_2 et HCl apparaîtraient à l'état fondamental ou à divers états vibrationnels excités. Nous ne pouvons pas exclure que le processus dont le maximum est situé à $11,94 \text{ eV}$ soit dû au mécanisme



dont le seuil se situerait à $(6,17 + 4,47) \text{ eV}$, soit $10,64 \text{ eV}$, l'électroaffinité du radical C_2H

étant de 0,6 eV.

Conclusions.

A la suite de l'étude approfondie du processus d'attachement électronique dissociatif dans certaines molécules biatomiques, un examen détaillé de ces phénomènes dans les molécules polyatomiques montre que :

1° dans les molécules triatomiques (CO₂ et CS₂) une telle étude peut être menée avec fruit, dans le cadre de certaines approximations. Il nous a été possible de mettre en évidence de nouveaux processus d'attachement électronique, tant par l'observation expérimentale directe que par l'application des méthodes de convolution de modèles théoriques et de déconvolution des courbes expérimentales. Dans le tableau qui suit nous avons rassemblé les résultats de nos observations pour l'ion O⁻ dans CO₂ et les ions S⁻ et CS⁻ dans CS₂.

Mécanismes	P.A. (eV)
O ⁻ /CO ₂	
CO ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)+e ⁻ → CO ₂ ⁻ (X ² Π _u) → O ⁻ (² P _u)+CO(X ¹ Σ ⁺)	4,2 [±] 0,3
CO ₂ ⁻ (A ² Π _g) → O ⁻ (² P _u)+CO(X ¹ Σ ⁺)+E.C.	5,8 [±] 0,3
CO ₂ ⁻ (*) → O ⁻ (² P _u)+CO(*)+E.C.	7,2 [±] 0,3
CO ₂ ⁻ (² Π _g) → O ⁻ (² P _u)+CO(a ³ Π)	10,0
CO ₂ ⁻ (*) → O ⁻ (² P _u)+CO(A ¹ Π)	13,3 [±] 0,3 (maximum)
S ⁻ /CS ₂	
CS ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)+e ⁻ → CS ₂ ⁻ (X ² Π _u) → S ⁻ (² P _u)+CS(X ¹ Σ ⁺)+E.C.	3,02 [±] 0,12
CS ₂ ⁻ (A ² Σ _g ⁺) → S ⁻ (² P _u)+CS(X ¹ Σ ⁺)+E.C.	5,15 [±] 0,06
CS ₂ ⁻ (*) → S ⁻ (² P _u)+CS(a ³ Π)	5,85 [±] 0,2
CS ₂ ⁻ (*) → S ⁻ (² P _u)+CS(A ¹ Π)	7,0 [±] 0,3
CS ₂ ⁻ (*) → S ⁻ (² P _u)+CS*+(E.C.)	9,9 [±] 0,1
CS ⁻ /CS ₂	
CS ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)+e ⁻ → CS ₂ ⁻ (*) → CS ⁻ +S+(E.C.+E.E.) ou CS ⁻ + S*	5,5 [±] 0,07

2° dans les molécules polyatomiques (CH_4 , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{X}$ où $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) une telle étude s'avère très malaisée. Il est généralement très difficile de proposer, sans ambiguïté, un mécanisme de formation d'un ion négatif, vu (i) le grand nombre de mécanismes possibles, (ii) les lacunes dans la connaissance de certaines grandeurs (chaleurs de formation de radicaux, l'électroaffinité) et (iii) la possibilité que l'ion négatif emporte de l'énergie cinétique, de l'énergie d'excitation vibrationnelle et électronique. Les spectres électroniques des radicaux sont généralement peu connus.

Cependant l'analyse systématique des courbes d'ionisation relatives aux ions CH^- , C_2^- , C_2H^- , a permis d'obtenir des valeurs de l'électroaffinité des radicaux correspondants. L'étude de l'apparition de ces ions par le processus de paire d'ions nous permettra d'accroître le nombre des données qui nous permettront de mieux déterminer cette grandeur relative aux radicaux CH , C_2 et C_2H .

TROISIEME PARTIE

L'APPARITION DES IONS NEGATIFS PAR PAIRES D'IONS

Une étude de l'apparition des ions négatifs par impact d'électrons dans les gaz à faible pression, n'eût pas été complète sans que soient abordés les phénomènes de l'apparition simultanée d'un ion négatif et d'un ion positif par le processus de formation de paire d'ions. Contrairement aux processus qui ont fait l'objet de notre exposé dans les chapitres précédents, ces phénomènes se produisent pour des énergies des électrons voisines du potentiel d'ionisation des ions moléculaires positifs ou supérieures à ce potentiel.

Les processus de paire d'ions, généralement caractérisés par une faible intensité pour des énergies élevées des électrons (ou des photons), jouent un rôle important, sinon prépondérant, dans l'interprétation du seuil d'apparition de nombreux ions fragmentaires positifs. C'est la conclusion qui ressort de certains travaux publiés par DIBELER ⁽¹⁻⁴⁾, MOMIGNY ⁽⁵⁾, DORMAN ^(6,7) et MORRISON ⁽⁸⁾.

Il est curieux de constater que contrairement aux processus d'attachement électronique dissociatif, qui ont fait l'objet de nombreux travaux, l'effort qui a été consacré à l'étude de l'apparition des paires d'ions, tant dans les molécules biatomiques que dans les molécules polyatomiques, a été très limité.

Au cours des chapitres qui vont suivre nous apporterons une contribution :

- (i) à l'attribution d'un mécanisme pour l'apparition des paires d'ions dans certaines molécules biatomiques et polyatomiques,
- (ii) à la définition de l'allure de la fonction qui exprime la relation entre la section efficace des processus de paire d'ions et l'excès d'énergie des électrons d'impact,
- (iii) au problème fondamental de la détermination des seuils d'apparition des processus de formation de paire d'ions.

CHAPITRE I

L'APPARITION DE PAIRES D'IONS DANS LES MOLECULES BIATOMIQUES

§1. Considérations théoriques.

Avant de présenter les résultats expérimentaux et de poursuivre leur discussion, il serait opportun d'analyser les différents aspects du phénomène de la formation des paires d'ions.

A. L'allure de la courbe d'efficacité de formation de paires d'ions.

L'allure expérimentale de la courbe d'efficacité d'ionisation ou la variation de la section efficace $\sigma(E)$ de formation de paire d'ions, en fonction de l'énergie E des particules ionisantes (photons ou électrons), résulte de l'intervention de trois facteurs :

- (i) la fonction de probabilité de transition électronique de l'état initial à l'état final,
- (ii) l'allure de la fonction dite « loi de seuil » qui est l'expression de la relation existant entre la probabilité d'un processus d'ionisation ou d'excitation, et l'excès d'énergie de la particule ionisante par rapport à l'énergie du seuil du processus considéré. Pour un phénomène considéré l'allure de cette fonction dépend de la nature de la particule ionisante,
- (iii) l'utilisation d'une source d'électrons à large distribution d'énergie et l'existence, dans l'instrument utilisé, d'une discrimination des ions porteurs d'énergie cinétique.

A la base de la discussion qui portera sur l'allure des courbes d'efficacité de formation de paire d'ions, nous accepterons deux approximations :

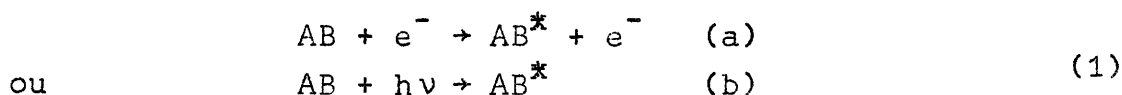
- 1°) le faisceau ionisant est constitué d'électrons monocinétiques et
- 2°) le spectromètre de masse n'est affecté d'aucune discrimination d'énergie cinétique.

Nous avons montré, au cours de l'exposé de la partie expérimentale, que la deuxième approximation est valable en ce qui concerne l'allure de la courbe seulement. La première approximation est réalisée si nous supposons complète la déconvolution des courbes expérimentales.

Pour autant qu'un seul état excité soit impliqué dans la transition électronique qui donne naissance à une paire d'ions, l'expérience montre que par impact d'électrons l'allure de la courbe est sigmoïde (figure II, 2a) tandis que par photoionisation on observe un pic ^(3,4,8,89,10).

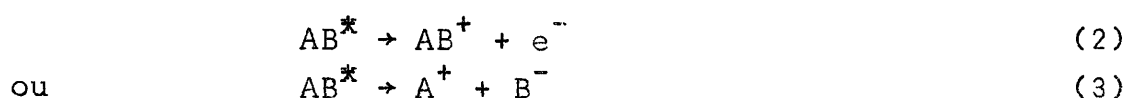
L'obtention d'une fonction sigmoïde par impact électronique et d'un pic par

photoionisation, caractérise un processus d'excitation tel que :



Alors qu'en impact photonique le processus (lb) est un phénomène à caractère résonant, la loi de probabilité d'excitation par impact électronique par le processus (la) est une fonction $\Phi(E-E_c)$ de l'excès d'énergie de la particule ionisante par rapport au seuil d'apparition E_c du phénomène considéré.

La molécule AB, portée dans un état électronique excité, peut au cours d'une deuxième étape et selon la nature de cet état, évoluer suivant un des deux processus suivants :



c'est-à-dire subir soit une autoionisation, soit une dissociation en paire d'ions.

Sachant qu'une transition électronique de Franck-Condon vers un état AB^* a lieu en un temps de l'ordre de 10^{-16} seconde, le mécanisme de décomposition de la molécule AB^* par paire d'ions (processus [3]) se produit en un temps de l'ordre de la durée d'une vibration₃ soit 10^{-13} seconde. Pendant ce temps, les particules résultant de la réaction [1a] sont éloignées à distance infinie. Il s'ensuit que la courbe d'efficacité de formation de paire d'ions traduit la fonction de probabilité du processus d'excitation de la molécule.

L'allure de la fonction d'excès d'énergie de l'électron ionisant $\Phi(E-E_c)^0$ a été discutée par DORMAN et ses collaborateurs ⁽⁶⁾ et serait une fonction escalier dont la dérivée première est une fonction δ de Dirac. Au cours de la discussion des résultats expérimentaux obtenus dans le cas des molécules biatomiques, nous verrons que cette hypothèse est vérifiée pour la plupart des molécules biatomiques étudiées.

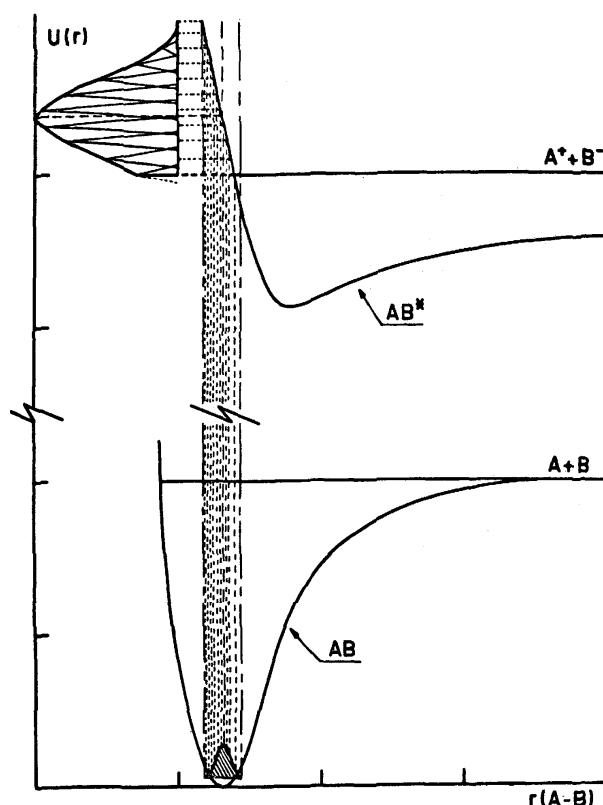
Pour des raisons de clarté dans notre exposé, nous poursuivrons notre discussion sur la base de l'allure de la dérivée première déconvoluée des courbes d'efficacité de formation des paires d'ions. L'expérience montre que l'allure de ces courbes sera comparable à celle qui est observée pour la courbe directe obtenue par photoionisation.

En impact électronique, la résolution obtenue à la suite de l'application du procédé de déconvolution, sera limitée principalement par la plus petite variation de la tension d'accélération des électrons à laquelle correspond une variation mesurable du courant ionique.

La dérivée première de la courbe d'efficacité de formation de paire d'ions, obtenue par impact d'électrons, se présente sous la forme d'un pic (figures I, 2b à 5b) caractérisé par une largeur à mi-hauteur de 0,5 eV à 1,0 eV.

Si nous admettons, qu'au voisinage de la température ordinaire, les molécules AB peuplent le seul état vibronique fondamental, la dissociation en paire d'ions ne peut se produire qu'à la suite d'une transition électronique partant de l'état vibronique fondamental vers le continuum d'un état électronique excité AB^* . La probabilité d'une telle transition (voir deuxième partie, chapitre I et la référence 11) est donnée par le carré de la fonction d'onde qui caractérise la molécule dans l'état vibronique fondamental. L'allure du continuum peut être obtenue, en première approximation, par la projection de la fonction $|\Psi|^2$ dans la partie répulsive de la courbe d'énergie potentielle relative à l'état AB^* et située dans la zone de Franck-Condon ⁽¹¹⁾.

FIGURE I, 1



La courbe d'efficacité de formation de paire d'ions, dérivée et déconvoluée, constitue donc l'enveloppe d'une somme de fonctions δ de Dirac correspondant à la probabilité de transition à chaque distance internucléaire (figure I, 1). Dès lors l'allure du pic dépend :

- (i) de la position relative des courbes d'énergie potentielle relatives aux états AB et AB^* , et
- (ii) de l'allure de la partie répulsive de la courbe d'énergie potentielle relative à l'état AB^* située dans la zone de Franck-Condon.

Ainsi que nous l'avons souligné lors de la discussion de l'allure des pics d'attachement électronique dissociatif, ces deux éléments déterminent le domaine

couvert par la distribution d'énergie cinétique emportée par les fragments et l'allure de cette distribution en fonction de l'énergie des électrons incidents.

De cette discussion il ressort qu'à partir de l'allure de la courbe dérivée première déconvoluée d'efficacité de formation de paire d'ions, nous pourrions obtenir les mêmes informations que celles que nous avons déduites de l'étude des pics d'attachement électronique dissociatif.

Nous devons noter, cependant, que la courbe obtenue par photoionisation^(3,4,8,9,10) est caractérisée par une largeur à mi-hauteur plus faible que celle que nous obtenons par impact électronique. Bien que nous ne disposions d'aucune donnée dans ce sens, il est vraisemblable que cette divergence dans l'allure des courbes peut être attribuée à l'existence d'une discrimination d'énergie cinétique dont serait affecté le spectromètre de masse utilisé pour l'analyse des fragments obtenus par impact photonique. Ce facteur sera surtout important lorsque les conditions de focalisation sont réglées sur le faisceau des ions parents. Rappelons ici qu'au cours de ce travail, les conditions de focalisation sont réglées sur le sommet du pic d'attachement électronique dissociatif de l'ion O^- formé à partir de CO , où l'ion O^- est porteur de 0,3 eV d'énergie cinétique.

B. La détermination des seuils d'apparition des paires d'ions.

A partir de la précédente discussion, il nous est possible de proposer une méthode non-arbitraire de détermination du seuil d'un processus de formation de paire d'ions.

Dans les travaux publiés jusqu'à ce jour, consacrés à l'étude de l'apparition des paires d'ions, le potentiel d'apparition fut défini arbitrairement au maximum de la dérivée première de la courbe d'ionisation⁽⁶⁾ ou par la méthode du courant de seuil⁽¹²⁻¹⁵⁾. L'expérience nous a montré que cette dernière méthode fournit généralement une valeur trop faible du seuil d'apparition. Ainsi que nous l'avons montré plus haut, la première méthode fournit une valeur trop élevée du potentiel d'apparition : le maximum du pic correspondant à la dérivée première de la courbe d'ionisation, correspond au maximum de la probabilité de la transition et non au seuil du phénomène. Cette méthode n'est justifiée que dans le cas particulier où la transition électronique, qui donne naissance à la paire d'ions, a lieu vers l'asymptote de dissociation d'un état AB^* dont la courbe d'énergie potentielle s'élève au-dessus de la limite de dissociation pour des distances internucléaires égales ou inférieures à la distance internucléaire d'équilibre de l'état vibronique fondamental.

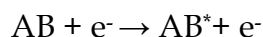
Par une méthode identique à celle que nous avons proposée pour la détermination du seuil des processus d'attachement électronique dissociatif, nous utiliserons pour définir le potentiel d'apparition de l'ion négatif formé par paire d'ions, la méthode qui consiste à définir le seuil par le point d'intersection de l'extrapolation linéaire du flanc, situé vers les basses énergies, du pic correspondant, avec l'axe des énergies.

Ainsi que nous l'avons souligné dans le cas de l'étude du processus d'attachement électronique dissociatif, lorsque l'allure du pic de l'ion de référence diffère de celle de la courbe relative à l'ion étudié, le seuil de ce dernier sera corrigé par -0,25 eV. (cfr. chapitre I, 1ère partie).

c. Règles de sélection.

Au cours de l'étude théorique du phénomène d'anisotropie dans la distribution de l'énergie cinétique emportée par les produits de dissociation d'une molécule, DUNN (cfr. chapitre I, deuxième partie et référence 16) examine également le cas de l'excitation dissociative d'une molécule.

L'établissement de règles de sélection pour un processus tel que



est rendu plus malaisé que dans le cas des processus d'attachement électronique dissociatif, en raison de la présence de l'électron diffusé à la suite d'un choc inélastique avec la molécule. Ces règles vont dépendre de l'angle Φ formé par les directions de l'électron incident et l'électron diffusé. L'ouverture de cet angle est lié à l'énergie de l'électron incident. Bien que moins certaines, on peut considérer comme valables les règles de sélection établies dans le cas des processus d'attachement électronique dissociatif et que nous avons consignées dans les tableaux I, la et I, lb au chapitre I de la deuxième partie.

§2. Les résultats expérimentaux.

Pour calibrer l'échelle d'énergie des électrons, nous avons utilisé un étalon interne à chaque molécule étudiée. La référence utilisée pour l'étude des processus de formation de paire d'ions dans H_2 , CO et NO est le seuil d'apparition des ions H^- et O^- par les processus d'attachement électronique dissociatif à partir de ces mêmes molécules, et situés respectivement à $(13,78 \pm 0,08)$ eV, 9,6 eV et $(7,43 \pm 0,2)$ eV.

Dans l'étude de l'apparition de l'ion O^- à partir de O_2 par attachement électronique dissociatif, nous avons utilisé le seuil d'apparition de la paire d'ions $O_2 + e^- \rightarrow O^+ (^4S_u) + O^- (^2P_u) + e^-$ comme référence pour étalonner l'échelle d'énergie des électrons; ce seuil, déterminé par photoionisation ⁽⁹⁾, est situé à $(17,25 \pm 0,01)$ eV.

A. L'apparition de l'ion H^- à partir de H_2 .

Nous n'observons qu'un seul processus de formation de paire d'ions à partir de la molécule d'hydrogène. La courbe directe et la dérivée première de la courbe d'efficacité d'ionisation sont représentées à la figure (I, 2a et I, 2b). La déconvolution de la courbe directe et de sa dérivée première, présente une allure abrupte au seuil situé à $(17,28 \pm 0,16)$ eV.

FIGURE I, 2a

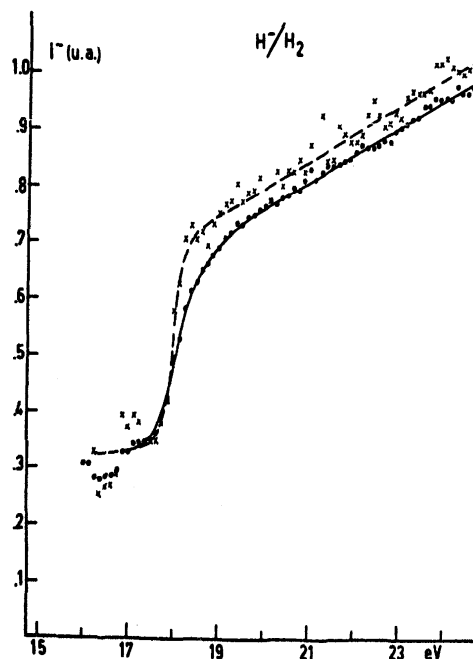
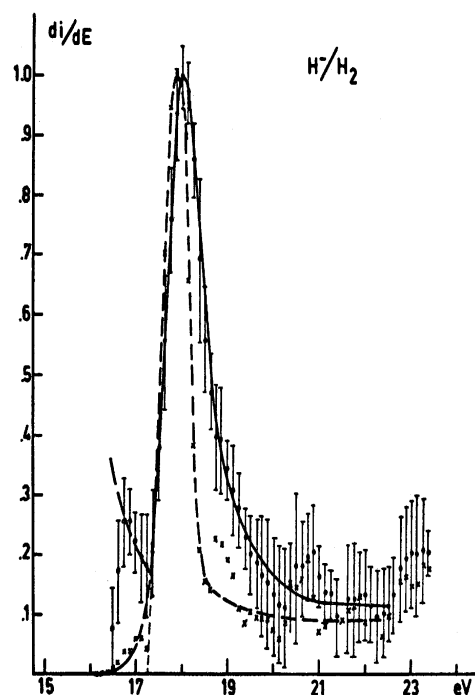


FIGURE I, 2b



Le maximum de la dérivée première est situé à 18,0 eV et la largeur à mi-hauteur est de 0,90 eV. Au-delà du pic, vers les énergies élevées, la dérivée première ne s'annule pas et reste constante dans la limite des erreurs de mesure.

B. L'apparition de l'ion O^- à partir de CO , O_2 et NO .

Dans deux tableaux comparatifs nous avons consigné les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail (tableau I, 1b) et ceux obtenus par d'autres auteurs (tableau I, 1a) en ce qui concerne l'apparition de l'ion O^- par le processus de formation de paire d'ions.

(a) Dans le monoxyde de carbone (CO), la courbe directe relative à la formation de l'ion O^- par paire d'ions et sa dérivée première, sont représentées à la figure I, (3a) et (3b) respectivement. La courbe représentant la dérivée première indique une succession de sept processus dont le premier, et le plus intense, a son seuil à $(20,88 \pm 0,02)$ eV et dont le maximum d'intensité est situé à $(21,6 \pm 0,05)$ eV. La largeur à mi-hauteur du pic est de 0,92 eV. Par le procédé de déconvolution (figure I, 3b) un autre processus, dont le seuil d'apparition est situé à 22,45 eV, est mis en évidence.

(b) La courbe d'efficacité de formation de l'ion O^- à partir de NO , ainsi que sa dérivée première, sont représentées dans la figure I (4a) et (4b). Le seuil du premier pic (figure I, 4b) est situé à $(19,6 \pm 0,2)$ eV et le maximum à $(20,6 \pm 0,2)$ eV. La suite de la courbe présente une succession de pics, mieux résolus par déconvolution; par ce dernier procédé, il nous a été possible de définir le seuil de six autres processus (tableau I, 1b).

FIGURE I, 3a

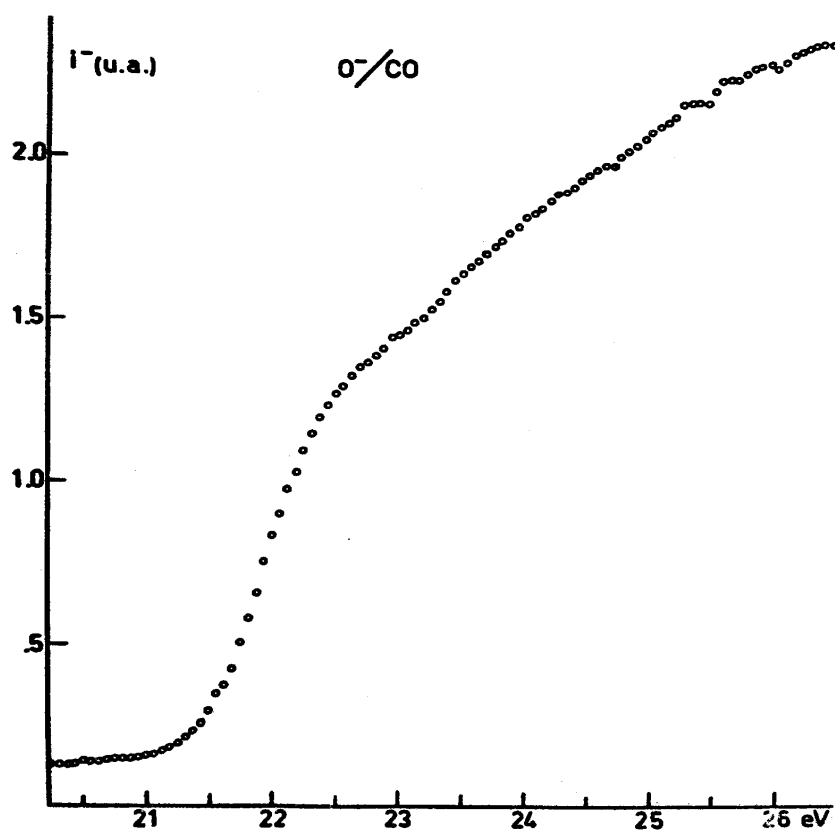


FIGURE I, 3b

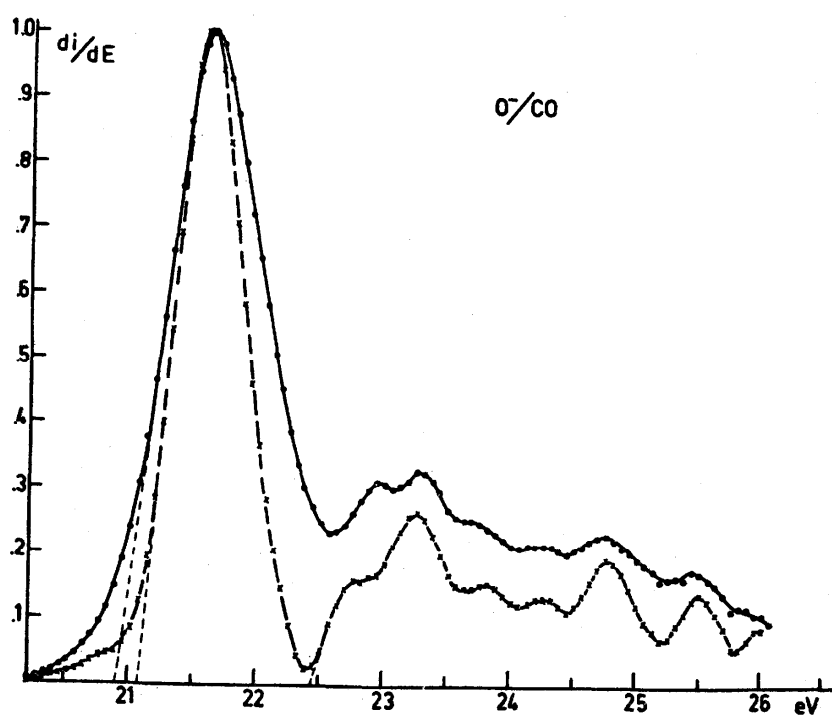


FIGURE I, 4a

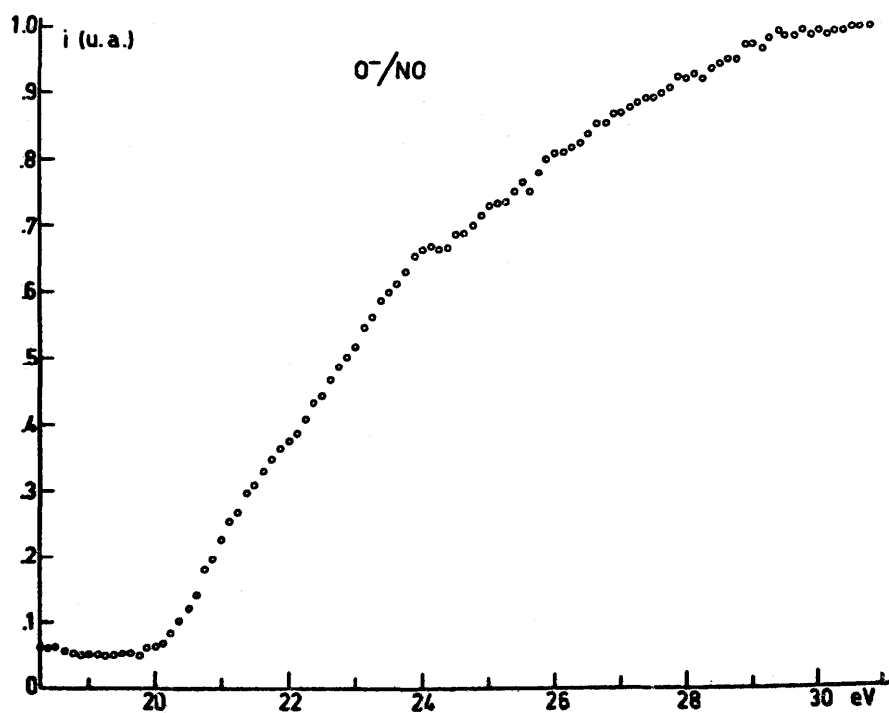
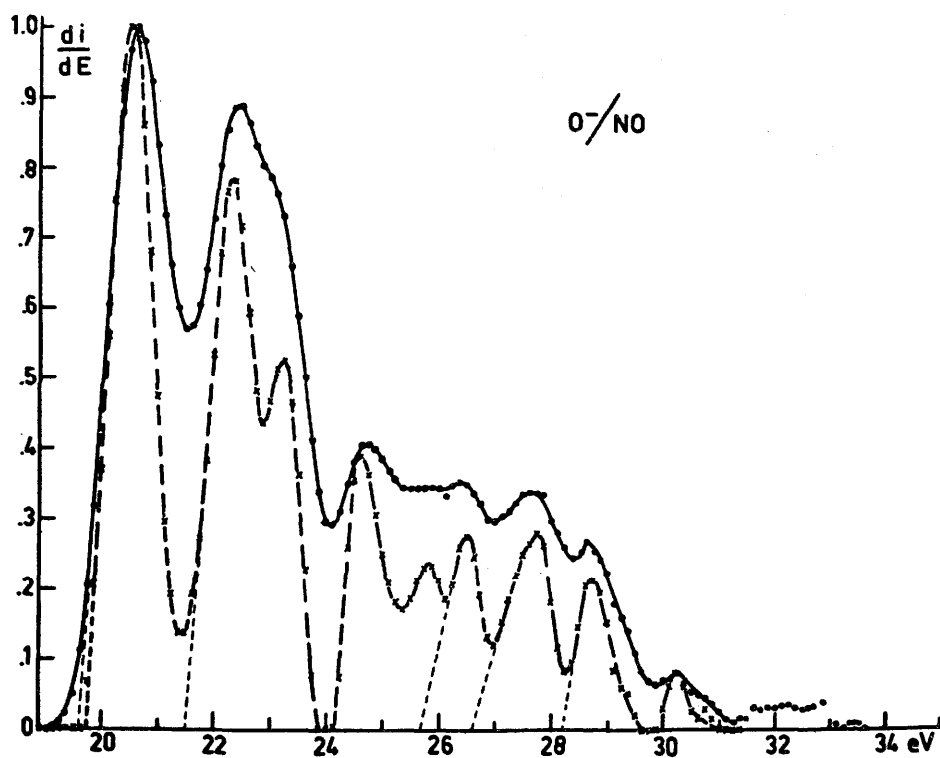


FIGURE I, 4b



(c) Pour la formation de l'ion O^- à partir de la molécule O_2 , par le processus de formation de paire d'ions, la courbe d'abondance ionique et sa dérivée première sont représentées dans les figures I (5a) et (5b) respectivement. L'utilisation de la méthode de déconvolution a permis de résoudre la plupart des pics observés dans la courbe dérivée première (figure I, 5b et tableau I,1b).

FIGURE I, 5a

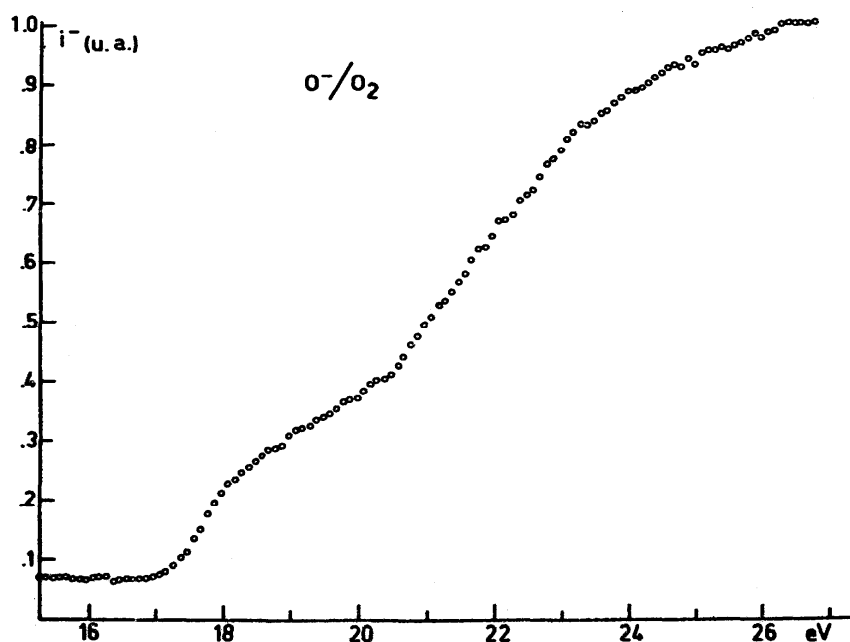
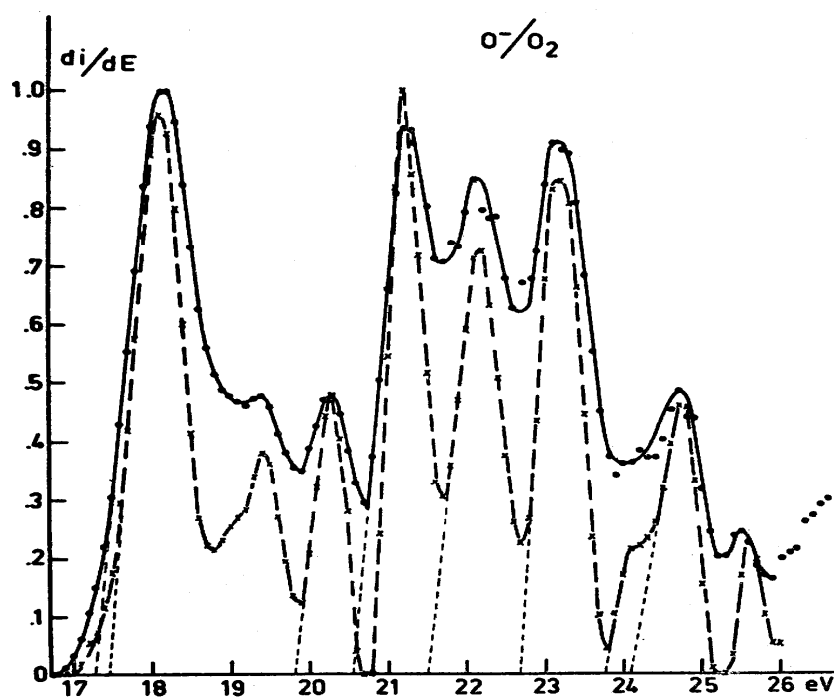


FIGURE I, 5b



§3. La discussion des résultats expérimentaux.

TABLEAU I, 1a

	Réf. (6)	Réf. (10)	Réf. (12)	Réf. (13,17)	Réf. (7)	Réf. (14)	Réf. (15)
O ⁻ /CO	21,0 [±] 0,1	-	20,9 [±] 0,2	20,9 [±] 0,2	-	-	-
O ⁻ /NO	-	-	19,8 [±] 0,2	19,8 [±] 0,2	19,8 [±] 0,2	19,55 [±] 0,04	-
O ⁻ /O ₂	17,2 [±] 0,1	17,26 [±] 0,02	18,9 [±] 0,4	17,1 [±] 0,2	-	-	17,3
	19,7 [±] 0,1	-	-	20,2 [±] 0,2	-	-	18,3
	20,4 [±] 0,1	-	-	-	-	-	21,22 [±] 0,05

TABLEAU I, 1b

O ⁻ /CO		O ⁻ /NO		O ⁻ /O ₂	
Dér. 1ère	Déconv.	Dér. 1ère	Déconv.	Dér. 1ère	Déconv.
	20,88 [±] 0,02		19,6 [±] 0,2		(17,25 [±] 0,2)
22,95 [±] 0,1	{ 22,45 22,80*	22,5 [±] 0,2	{ 21,4 22,2* 23,1*	19,4 [±] 0,3	{ 18,9* 19,2* 19,6
23,25 [±] 0,1	23,1*	≈23,0	24,0	20,3 [±] 0,2	{ 20,0* 20,6
23,7 [±] 0,3	23,65*	24,7 [±] 0,3	{ 24,5* 25,7*	20,5 [±] 0,1	{ 21,0* 21,3
24,30 [±] 0,2	24,1*	-	25,5	{ 21,2 [±] 0,1	{ 21,95* 22,50
24,75 [±] 0,1	24,6*	26,4 [±] 0,3	{ 26,4* 26,4	22,1 [±] 0,2	{ 22,95* 23,55
25,45 [±] 0,2	25,3*	27,7 [±] 0,2	{ 27,6* 28,0	23,2 [±] 0,2	{ 24,00* 23,90
		28,6 [±] 0,2	{ 28,6* 29,7	-	{ 24,75* 25,20
		30,2 [±] 0,2	{ 30,1* 30,1	-	{ 25,40* 25,20
				24,70 [±] 0,3	
				25,5 [±] 0,3	

* position du maximum du pic.

Avant d'entamer la discussion des résultats expérimentaux, il est bon d'introduire la relation qui nous permettra, pour un mécanisme proposé, de calculer a priori le seuil d'apparition d'un processus de formation de paire d'ions tel :



Le potentiel d'apparition (PA) correspondant à ce mécanisme est donné par

$$PA(A^+) = PA(B^-) = D(A-B) + PI(A) - EA(B) + E_{cin} + E_{exc}$$

où $D(A-B)$ représente l'énergie de dissociation de la molécule AB,
 $PI(A)$ désigne le potentiel d'ionisation de l'atome ou radical A,
 $EA(B)$ est l'électroaffinité de l'atome ou radical B,
 E_{cin} et E_{exc} sont respectivement l'énergie cinétique et l'énergie d'excitation emportées par les fragments.

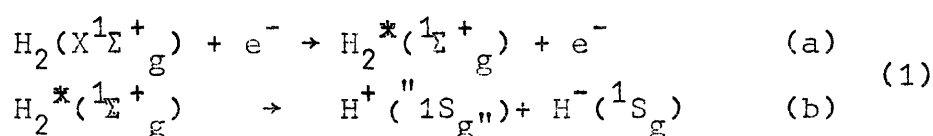
A. L'ion H⁻ dans l'hydrogène H₂.

Seul un travail de KVOSTENKO et DUKEL'SKII⁽¹⁸⁾, antérieur à ce mémoire, mentionne l'existence d'un processus de formation de paire d'ions par impact électronique sur la molécule H₂.

Comme le montrent les figures I (2a) et (2b), résultant de nos expériences, la courbe présente une allure abrupte au seuil. Nous avons tenté de superposer un modèle convolué à la courbe dérivée première. Dans la limite des erreurs qui affectent les points, deux modèles sont possibles : (i) un premier modèle du type f(a) (voir chapitre I, 1ère Partie) dont la largeur à la base couvre un domaine de 2,0 eV d'énergie cinétique (figure I, 6a) et (ii) un modèle du type f(b) dont la largeur à la base est de 1,7 eV (figure I, 6b), rendent compte de l'allure de la courbe dérivée première. Les largeurs, mesurées à mi-hauteur, des pics sont de 0,6 eV et 0,8 eV respectivement. La courbe déconvoluée, dont la largeur à mi-hauteur est de 0,7 eV et dont le maximum est déplacé de 0,1 eV, favorise le modèle f(b). Dans les deux cas, nous notons une divergence importante entre le pic expérimental et le modèle convolué, du côté des énergies élevées. Ce point fera l'objet de la suite de notre discussion.

Les deux modèles indiquent que l'ion H⁻ apparaît sans énergie cinétique. Le seuil, déterminé à (17,28±0,16) eV est en bon accord avec le potentiel d'apparition de 17,31 eV calculé a priori à partir de $D(H_2) = 4,47$ eV⁽¹⁸⁾, $PI(H) = 13,59$ eV⁽¹⁹⁾ et $EA(H) = 0,75$ eV⁽²⁰⁾. Le pic de l'ion de référence et de la courbe relative à l'ion étudié présentant la même allure théorique, le seuil à 17,28 eV ne doit être affecté d'aucune correction.

Le mécanisme le plus probable qui donne naissance au processus de formation de paire d'ions à partir de l'hydrogène est :



En outre, PEKERIS ⁽²¹⁾ a montré que l'ion H^- ne possède pas de niveau excité stable.

FIGURE I, 6a

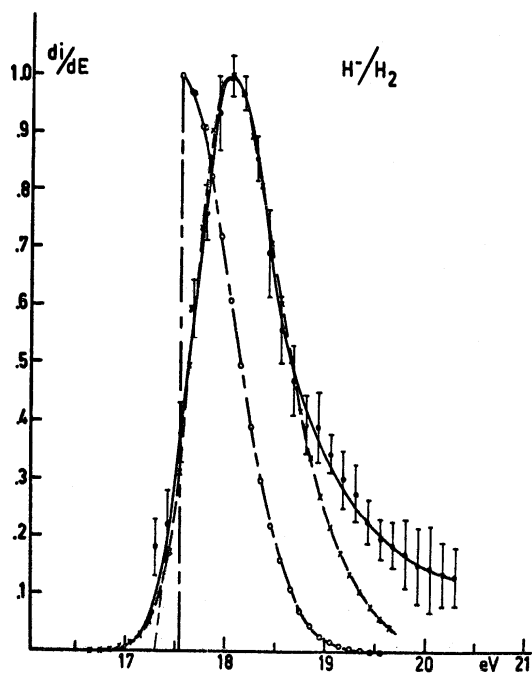
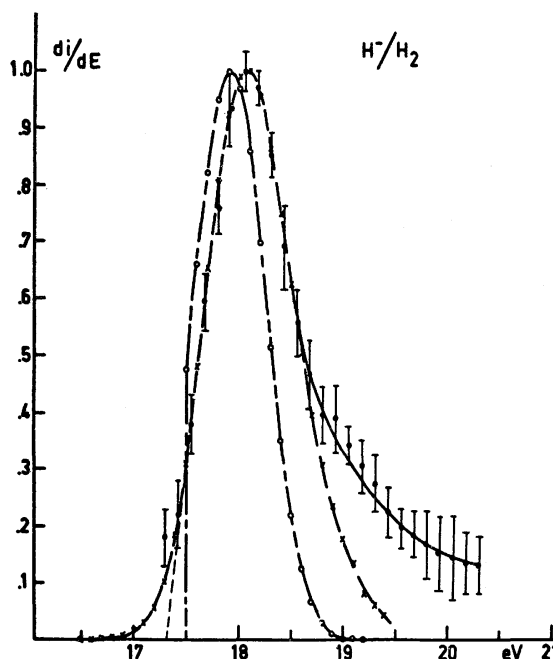
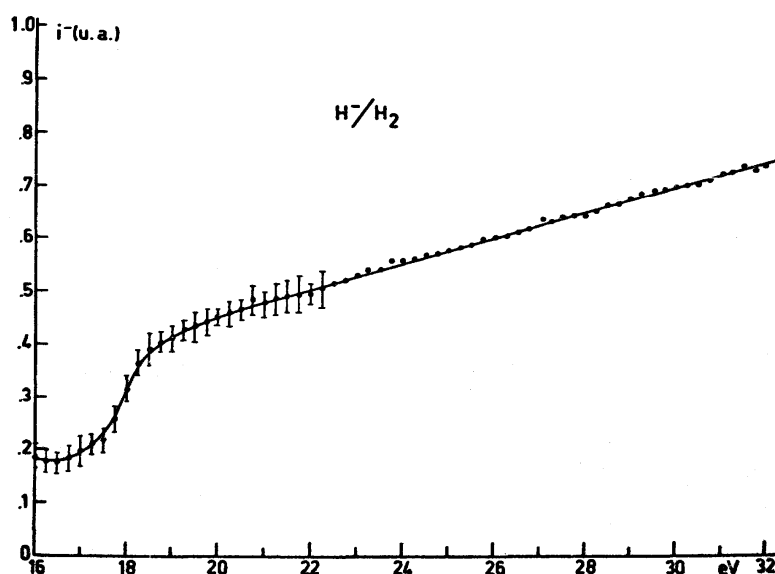


FIGURE I, 6b



De la combinaison des deux termes 1S_g ne peut résulter qu'un seul état de symétrie $^1\Sigma_g^+$ qui donne naissance à la paire d'ions ⁽¹¹⁾. Une transition $^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ est permise par les règles de sélection ⁽¹⁶⁾. L'état électronique excité $H_2^*(^1\Sigma_g^+)$ impliqué dans le mécanisme (1a) n'est pas l'état $(2p\sigma)^2F^1\Sigma_g^+$. Le caractère ionique, prononcé au voisinage du deuxième minimum de l'état $E, F^1\Sigma_g^+$, disparaît aux grandes distances internucléaires ⁽²²⁾. Dans le domaine d'énergie qui s'étend de 12 eV à 15 eV la situation est rendue complexe par l'existence d'un grand nombre d'états de même symétrie $^1\Sigma_g^+$.

FIGURE I, 7

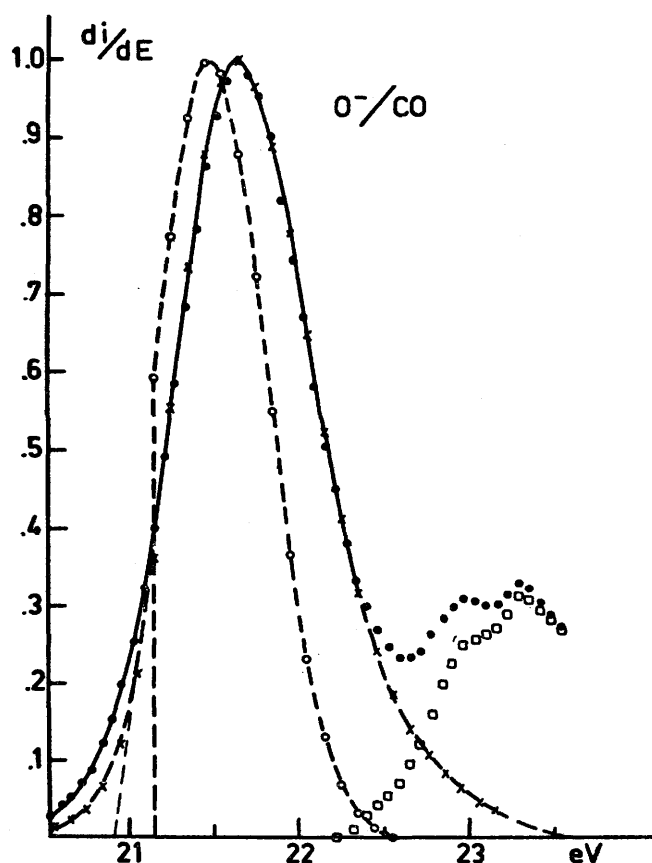


Du côté des énergies élevées, nous avons observé, plus haut, un désaccord important entre le pic expérimental et les modèles convolués. Nous avons enregistré une courbe d'ionisation couvrant un domaine d'énergie des électrons partant du seuil d'apparition de l'ion H^- jusqu'à 32 eV (figure I, 7). Dans les limites d'erreur, le courant ionique présente une croissance linéaire en fonction de l'énergie des électrons dans le domaine d'énergie de 20 eV à 32 eV. La dérivée première déconvoluée est constante à partir de 21 eV. Pour rendre compte de ces observations, l'expérience suggère que dans le cas particulier de la formation de l'ion H^- par paire d'ions, la loi de probabilité d'excitation de la molécule H_2 est une fonction escalier dont le "palier" est une droite dont le coefficient angulaire est positif.

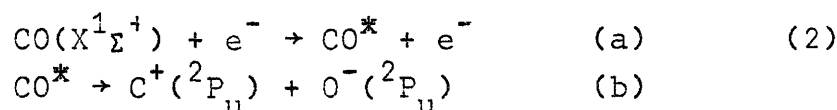
B. L'ion O^- dans le monoxyde de carbone CO.

L'allure du pic relatif au premier processus de formation de paire d'ions, observé dans la courbe dérivée première (figure I, 8), est en bon accord avec un modèle convolué du type $f(b)$ dont la largeur à la base est de 1,4 eV. Les largeurs, mesurées à mi-hauteur, du modèle $f(b)$ choisi et du pic résultant de la déconvolution, sont de 0,70 eV et 0,65 eV. Au seuil, l'ion négatif O^- apparaît donc sans emporter d'énergie cinétique. De plus, le potentiel d'apparition déterminé à $(20,88 \pm 0,02)$ eV ne sera pas affecté de la correction de -0,25 eV, l'allure du pic d'attachement électronique dissociatif de l'ion O^- de CO, pris pour étalon, et de la courbe étudiée étant identiques.

FIGURE I, 8



Le potentiel d'apparition calculé pour le mécanisme :



est de 20,907 eV en adoptant pour les valeurs de $D(\text{C-O}) = 11,108\text{eV}$ ⁽¹⁸⁾ $PI(\text{C}) = 11,264\text{eV}$ ⁽¹⁹⁾ et $EA(\text{O}) = 1,465\text{eV}$ ⁽²³⁾.

La combinaison de deux termes 2P_u donne naissance à des états singulets et triplets $\Sigma^+(2)$, Σ^- , $\Pi(2)$ et Δ . Nous avons utilisé la notation proposée par HERZBERG ⁽¹⁸⁾ pour désigner, entre parenthèses, le nombre d'états appartenant à la même symétrie.

Suivant les règles de sélection proposée par DUNN ⁽¹⁶⁾, les transitions $^{1,3}\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$ sont interdites. Des douze états possibles, prévus par les règles de corrélation de WIGNER-WITMER dix états pourront être observés. Si nous supposons qu'au cours de nos expériences, les dix états excités CO^* sont atteints par transition électronique de Franck-Condon à partir de l'état fondamental, sept de ces états sont dissociés en paire d'ions.

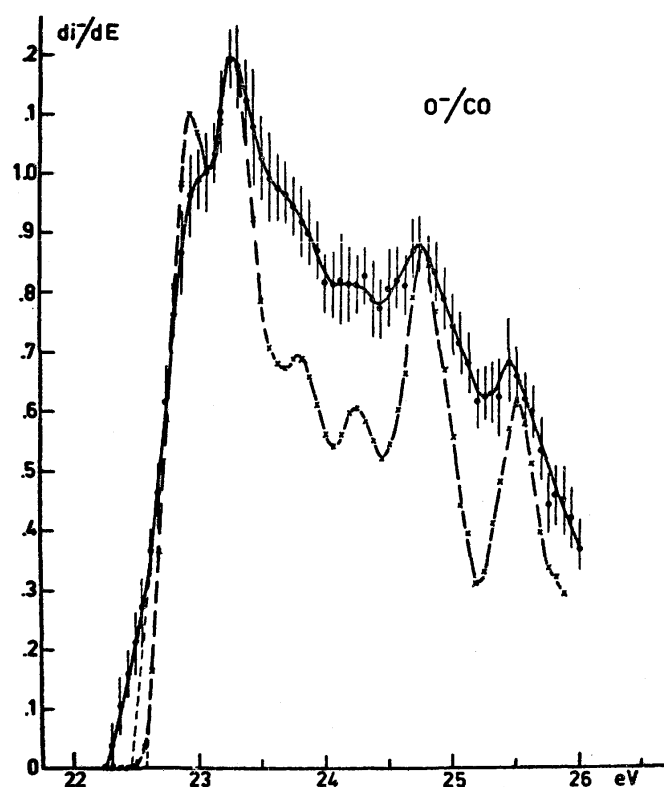
Dans le domaine d'énergie, situé entre 15 eV et 20 eV, les spectres d'absorption de CO analysés par TANAKA ⁽²⁴⁾ ont révélé l'existence de cinq séries de bandes superposées à des séries de Rydberg. Ces séries de bandes, désignées par P, Q, R, S et T ⁽¹⁸⁾ ou P_i ($i = 1$ à 5) ⁽²⁴⁾, n'ont pas été attribuées. S'il est raisonnable de suggérer que les trois états non-dissociés en paire d'ions puissent être corrélés avec les états P ($T_e = 126.708\text{cm}^{-1}$), Q ($T_e = 129.043\text{cm}^{-1}$) et R ($T_e = 129.154\text{cm}^{-1}$), nous ne disposons à l'heure actuelle d'aucune autre évidence expérimentale pour confirmer cette corrélation. En outre, nous ne sommes pas en mesure d'attribuer l'une des symétries, prévues par les règles de WIGNER-WITMER, à l'état électronique excité de CO, le plus bas en énergie, et dont nous observons l'apparition des produits de dissociation $\text{C}^+(^2P_u) + \text{O}^-(^2P_u)$ à $(20,88 \pm 0,02)\text{eV}$.

Le deuxième processus a été résolu par convolution et déconvolution (figures I, 3b et I, 8) et son seuil d'apparition est déterminé à 22,4 eV par les deux méthodes. Ce fait expérimental vient confirmer l'hypothèse, inhérente au procédé de convolution, selon laquelle la dérivée première de la courbe d'efficacité de formation de paire d'ions s'annule au-delà du seuil pour autant qu'un seul état électronique soit impliqué dans la transition (2a). Il semble donc vraisemblable que la loi de probabilité d'excitation de la molécule CO par le mécanisme (2a) soit régie par une fonction escalier à palier horizontal.

Nous avons déconvolué la courbe obtenue par soustraction du modèle convolué de la courbe expérimentale (figure I, 9). Le seuil défini à 21,4 eV et les processus suivants ne peuvent pas être attribués à l'apparition de l'ion C^+ à un niveau excité et l'ion O^- au niveau fondamental 2P_u ; le premier état excité 4P_g de l'ion C^+ est situé en effet à 5,33 eV ⁽¹⁹⁾ au-dessus du niveau fondamental. Il semble établi, à l'heure actuelle, que nous puissions exclure l'existence d'un état électronique excité stable

dans l'ion négatif O^- (25).

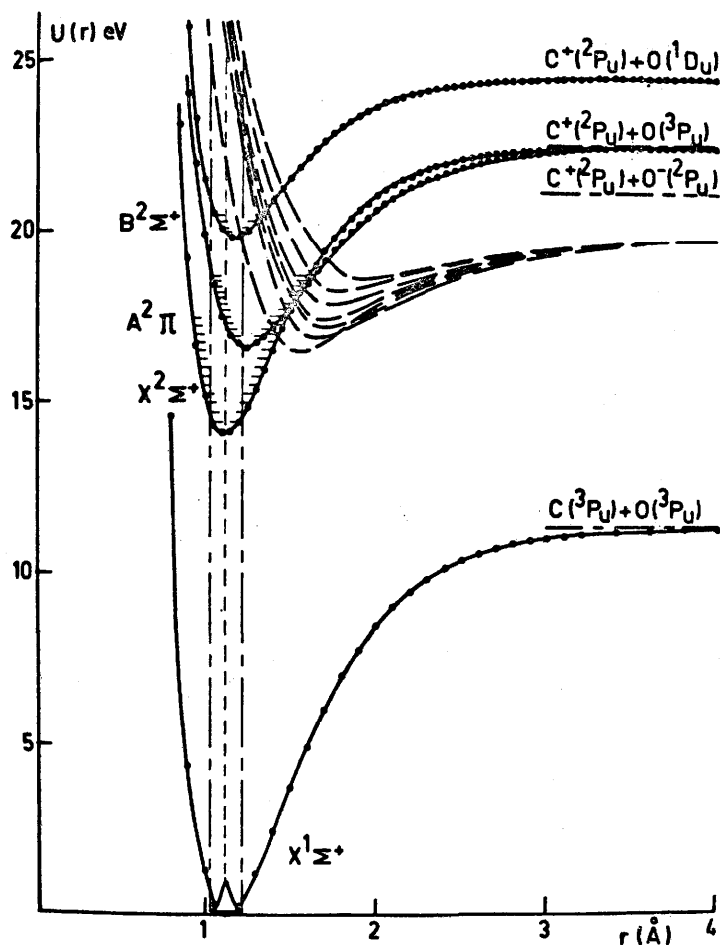
FIGURE I, 9



Si pour chacun des six processus de formation de paire d'ions, nous acceptons la validité de la loi de seuil proposée plus haut, nous pouvons proposer d'interpréter cette succession de processus par une transition électronique vers la partie répulsive des états électroniques excités de CO, convergeant tous vers la même limite de dissociation $C^+(^2P_u) + O(^2P_u)$ à 20,88 eV et dont la symétrie est prévue par les règles de corrélation de WIGNER-WITMER. Dans chaque processus, l'ion O^- apparaît au seuil, porteur d'énergie cinétique. Tous les états électroniques excités CO^* concernés seront stables, si nous tenons compte de la nature attractive de l'interaction entre les deux partenaires de la dissociation.

Nous avons tenté d'inclure les conclusions, déduites des résultats expérimentaux et de leur discussion, dans un schéma de courbes d'énergie potentielle (figure I, 10). L'allure de la courbe d'énergie potentielle, relative à l'état électronique qui donne naissance au premier processus de formation de paire d'ions, a été tracée dans la zone de Franck-Condon, compte tenu des données obtenues à partir du procédé de convolution. La position des six autres courbes d'énergie potentielle est fixée par le seuil du deuxième processus et la position des maxima définie dans la courbe dérivée première déconvoluée. De manière à situer les phénomènes observés par rapport à certains états électroniques relatifs à l'ion CO^+ , nous avons tracé sur la figure (I, 10) les courbes d'énergie potentielle des états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ de l'ion CO^+ . Dans le but de tracer ces courbes nous avons utilisé les données de KRUPENIE et WEISSMAN (26) et GUERIN (27).

FIGURE I, 10



C. L'ion O^- dans l'oxygène O_2 .

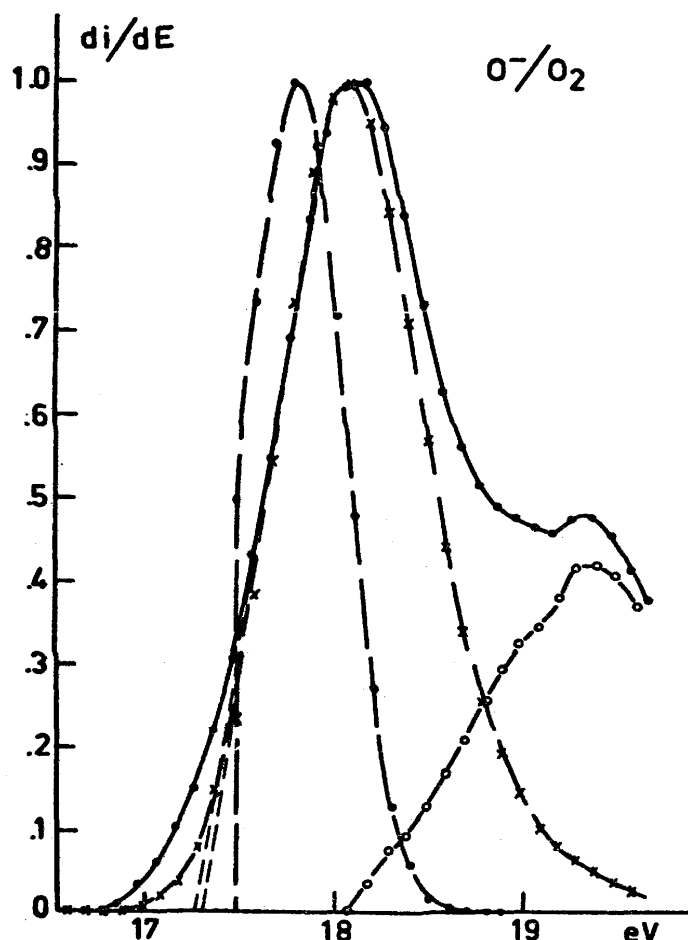
L'allure du premier pic de la dérivée première correspond au mieux à un modèle convolué du type (b) dont la base couvre un domaine de 1,4 eV d'énergie cinétique (figure I, 11). La largeur à mi-hauteur est de 0,65 eV et le maximum est déplacé de 0,3 eV vers les basses énergies. Le pic obtenu à la suite de la déconvolution est caractérisé par une largeur à mi-hauteur de 0,72 eV et le maximum est déplacé de 0,1 eV. Nous pouvons conclure que l'ion O^- apparaît au seuil sans énergie cinétique. Cette conclusion est en accord avec les résultats de l'analyse en énergie cinétique obtenus par CHANTRY et SCHULZ ⁽²⁸⁾.

Le modèle convolué choisi pour rendre compte du premier processus, indique qu'à l'énergie correspondant au maximum du pic de l'ion O^- est formé en emportant 0,3 eV d'énergie cinétique. Cette observation est en désaccord avec l'allure du pic obtenu en impact photonique par DIBELER ⁽⁹⁾ et s'accorde mieux avec la courbe obtenue par ELDER ⁽¹⁰⁾ au moyen de la même technique. Nous ne disposons pas des données permettant d'évaluer l'importance de la discrimination d'énergie cinétique qui affecte les spectromètres de masse utilisés au cours des expériences de ces auteurs.

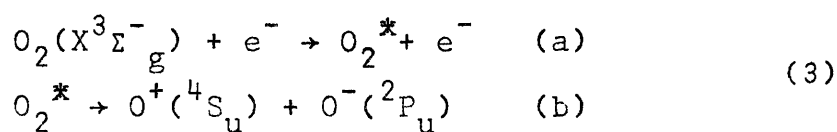
De plus, nous n'avons pas pu rendre compte de l'allure du premier pic, que

nous avons observé à 17,25 eV, par un modèle convolué du type f(a).

FIGURE I, 11



Le mécanisme de plus basse énergie de formation de paire d'ions à partir de la molécule d'oxygène :



a son seuil d'apparition calculé à 17,23 eV, si nous adoptons les valeurs de $D(\text{O}_2) = 5,080$ eV ⁽¹⁸⁾, $PI(\text{O}) = 13,614$ eV ⁽¹⁹⁾ et $EA(\text{O}) = 1,465$ eV ⁽²³⁾. Ainsi que nous l'avons indiqué au paragraphe précédent (§2, p.107), le premier processus, qui donne naissance à l'ion O^- par paire d'ions à partir de O_2 , a été utilisé comme référence pour étalonner l'échelle d'énergie des électrons lors de l'étude de l'apparition de l'ion O^- par attachement électronique dissociatif à partir de la même molécule. Nous avons adopté le seuil d'apparition de $(17,25 \pm 0,2)$ eV, obtenu par photoionisation ; 0,2 eV est la reproductibilité du seuil d'apparition du processus d'attachement électronique dissociatif.

La combinaison des termes 4S_u et 2P_u conduit à la formation d'états triplets et quintuplets Σ^- et Π . Seules les transitions $^3,5\Sigma_g^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ et $^3,5\Pi_u \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ sont permises

par les règles de sélection définies en impact électronique⁽¹⁶⁾. La transition électronique, qui donne naissance au même processus de formation de paire d'ions par impact photonique^(9,10), est soumise aux règles de sélection optiques où, dans le cas le plus général, seule la transition ${}^3\Pi_u \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ est permise. Il est dès lors vraisemblable que l'état électronique excité O_2^* impliqué dans le processus (3a) soit un état de symétrie ${}^3\Pi_u$.

Dans la courbe dérivée première déconvoluée, succédant au premier pic, trois maxima apparaissent à $(18,9\pm 0,2)$ eV, $(19,2\pm 0,2)$ eV et $(20,2\pm 0,2)$ eV successivement.

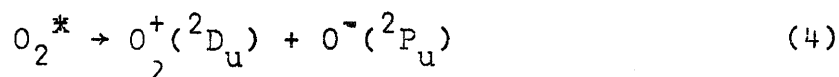
L'épaule à 18,9 eV est également obtenu au moyen du procédé de convolution, par soustraction du modèle convolué du pic expérimental (figure I,11). Cette observation vient à l'appui de l'hypothèse formulée antérieurement selon laquelle la loi de probabilité d'excitation de la molécule d'oxygène est une fonction escalier. Ainsi que nous l'avons souligné plus haut, cette hypothèse est implicite à la méthode de convolution.

Dans la courbe d'abondance de l'ion O^+ , FROST et McDOWELL⁽¹⁵⁾ définissent un bris à 18,3 eV. Aucune interprétation n'est proposée par ces auteurs. DORMAN⁽⁶⁾ détermine un potentiel d'apparition de O^+ à $(19,7\pm 0,1)$ eV et propose plusieurs interprétations.

Les trois processus, dont les maxima sont situés à 18,9 eV, 19,2 eV et 20,0 eV ne peuvent pas être corrélés avec l'apparition de O^+ à un niveau excité : le premier état électronique excité de l'ion O^+ est situé à 3,325 eV⁽¹⁹⁾ au-dessus du niveau fondamental. Il est probable que des transitions électroniques vers les états ${}^3\Sigma_g^-$, ${}^5\Sigma_g^-$ et ${}^3\Pi_u$, dont l'existence est prévue par les règles de corrélation, soient à l'origine de ces processus de formation de paire d'ions. Les trois états précités, convergeant vers la même limite dissociative, située à 17,25 eV, sont atteints au-delà de l'asymptote de dissociation par la zone de Franck-Condon. Au seuil de chaque processus, l'ion O^- apparaît avec énergie cinétique.

Le deuxième processus intense a été entièrement résolu par déconvolution. Ce pic présente un seuil très abrupt et son potentiel d'apparition est déterminé à $(20,6\pm 0,2)$ eV. Certains travaux antérieurs mentionnent un seuil à $(20,2\pm 0,2)$ eV^(13,17) et à $(20,4\pm 0,1)$ eV⁽⁶⁾.

Le potentiel d'apparition défini à 20,6 eV est en bon accord avec le seuil calculé a priori à partir du mécanisme



sachant que le niveau 2D_u est situé à 3,325 eV⁽¹⁹⁾ au-dessus du niveau fondamental : la différence d'énergie qui sépare les seuils, situés à 17,25 eV et 20,6 eV est de $(3,35\pm 0,2)$ eV. Il est vraisemblable qu'au cours du mécanisme (4), l'ion O^- est formé à la suite d'une transition électronique vers l'asymptote de dissociation d'un état électronique excité dont la courbe d'énergie potentielle s'élève au-dessus de la limite de

dissociation au voisinage immédiat de la distance internucléaire d'équilibre de l'état vibronique fondamental de la molécule O_2 .

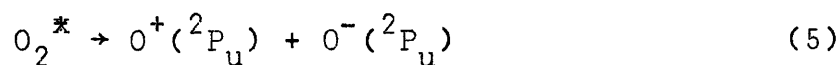
Le processus de formation de paire d'ions précité est suivi d'un pic dont le seuil d'apparition est situé à $(21,3 \pm 0,2)$ eV. Il n'est pas possible d'attribuer ce processus à la formation de l'ion O^+ à un état excité supérieur. Le premier niveau situé au-dessus de l'état 2D_u est situé à $5,019$ ⁽¹⁹⁾ eV au-dessus du niveau fondamental 4S_u . Le mécanisme le plus vraisemblable, pouvant interpréter le processus qui naît à $21,3$ eV, est la formation d'une paire d'ions par la réaction (4) où l'ion O^- emporte $0,7$ eV d'énergie cinétique. FROST et McDOWELL ⁽¹⁵⁾ mentionnent l'existence d'un bris dans la courbe d'abondance de l'ion O^+ à $(21,22 \pm 0,05)$ eV qu'ils attribuent au même mécanisme.

La symétrie des états électroniques excités O_2^* , dont la dissociation donne naissance aux deux processus de formation de paire d'ions précités, est obtenue par la combinaison des deux termes 2D_u et 2P_u , formant les états Σ^+ , Σ^- (2), Π (3), Δ (2) et Φ singulets et triplets. Deux raisons peuvent être à l'origine de l'absence de dissociation de plusieurs états ioniques prévus par les règles de corrélation.

Partant de l'état fondamental $X^3\Sigma_g^-$ de la molécule d'oxygène, les transitions électroniques vers les états ${}^{1,3}\Sigma_u^+$, ${}^{1,3}\Sigma_u^-$, ${}^{1,3}\Pi_g$ et ${}^{1,3}\Delta_u$ sont interdites par les règles de sélection. Seules les transitions ${}^{1,3}\Sigma_g^- \leftarrow \Sigma_g^-$, ${}^{1,3}\Pi_u \leftarrow \Sigma_g^-$ et ${}^{1,3}\Delta_g \leftarrow \Delta_g^-$ sont permises. DUNN ⁽¹⁶⁾ n'a pas envisagé les règles de sélection concernant la transition $\Phi \leftarrow \Sigma_g^-$.

De plus, il est vraisemblable qu'en raison de la position relative des courbes d'énergie potentielle relatives à certains états électroniques excités O_2^* , par rapport à l'état vibronique fondamental de O_2 , leur dissociation en paire d'ions est impossible.

Un troisième et dernier groupe de pics est constitué de trois processus de formation de paire d'ions dont le premier présente un brusque accroissement de la dérivée première à $(22,5 \pm 0,2)$ eV. A ce seuil d'apparition correspond vraisemblablement le mécanisme

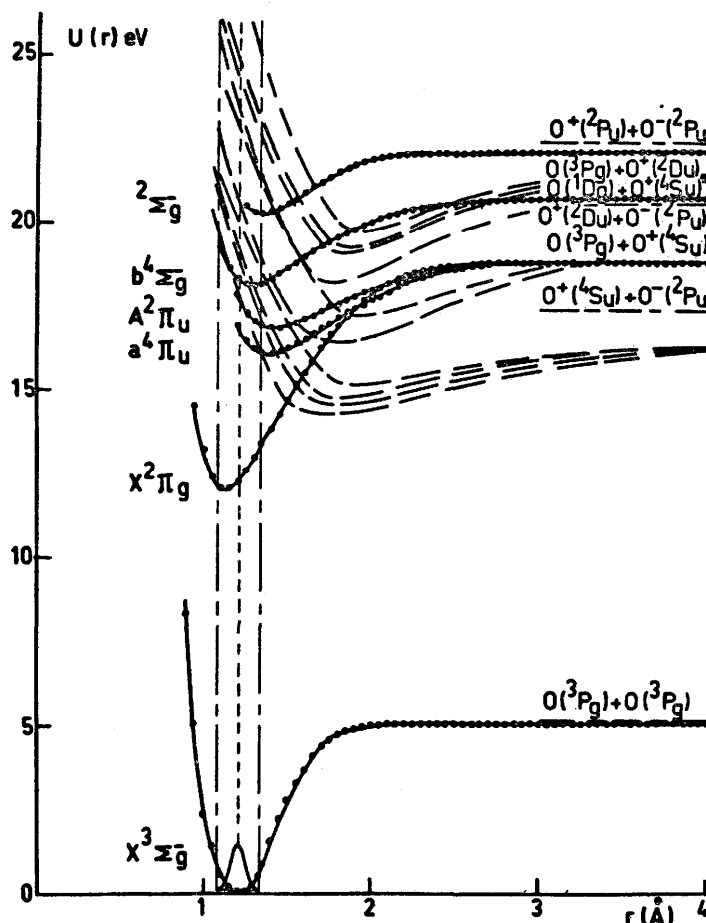


où l'ion O^+ est formé dans son deuxième niveau excité 2P_u situé à $5,019$ eV ⁽¹⁹⁾ au-dessus de l'état fondamental. L'énergie minimum absorbée par ce processus est de $(17,25 + 5,02)$ eV = $22,27$ eV. Malgré l'allure particulière du pic, il n'est pas exclu que la différence de $(0,2 \pm 0,2)$ eV, entre le seuil expérimental et le potentiel d'apparition calculés soit attribuable à une très faible quantité d'énergie cinétique emportée par l'ion O^- .

Les processus de formation de paire d'ions dont le seuil est déterminé à $(23,6 \pm 0,2)$ eV, $(23,9 \pm 0,2)$ eV et $(25,2 \pm 0,3)$ eV successivement, résultent vraisemblablement d'une transition électronique vers des états électroniques excités convergeant vers la même limite de dissociation située à $22,27$ eV. Dès leur apparition, les ions O^- sont porteurs d'une quantité croissante d'énergie cinétique.

La combinaison des deux termes 2P_u donne naissance à des états singulets et triplets $\Sigma^+(2)$, Σ^- , $\Pi(2)$ et Δ dont seules les transitions vers les états ${}^{1,3}\Sigma^-_g$ et ${}^{1,3}\Pi_u$ et ${}^{1,3}\Delta_g$ sont permises. Il est vraisemblable qu'au cours de la transition électronique, deux de ces états sont atteints au-dessous de leur limite de dissociation, et dont la décomposition en paire d'ions ne sera pas observée.

FIGURE I, 12



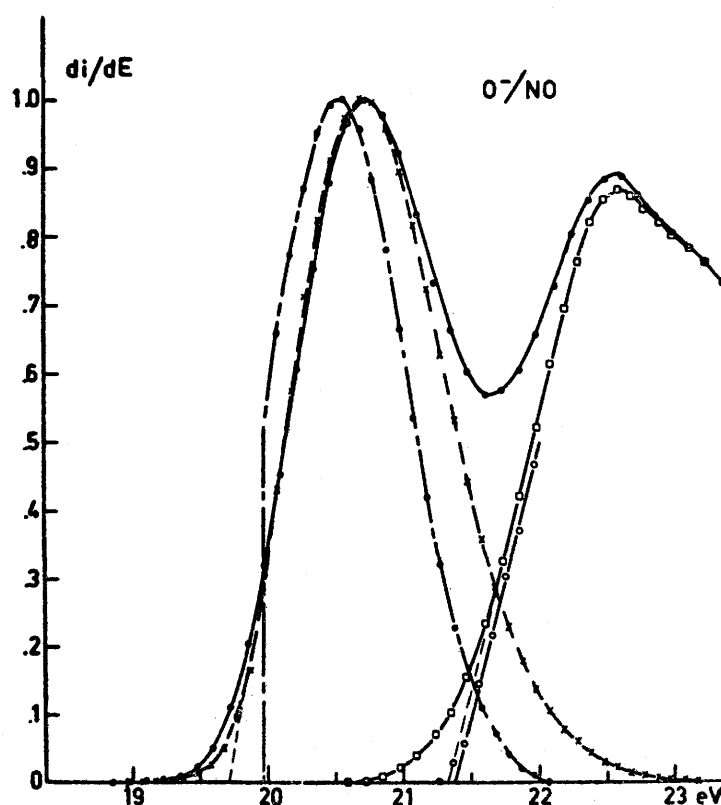
De manière à situer les processus de formation de paire d'ions observés par impact électronique par rapport aux états relatifs à la molécule d'oxygène et à l'ion O_2^+ , nous avons choisi de résumer les résultats expérimentaux dans un schéma de courbes d'énergie potentielle (figure I, 12). Dans la zone de Franck-Condon, l'allure des courbes relatives aux états électroniques excités de la molécule O_2 , a été tracée sur la base des données obtenues par convolution et déconvolution de la courbe dérivée première d'efficacité de formation de paire d'ions. Les courbes d'énergie potentielle, relatives à l'état fondamental $X^3\Sigma^-_g$ de la molécule O_2 et à l'ion O_2^+ ont été reproduites à partir des données obtenues par GILMORE ⁽²⁹⁾.

D. L'ion O^- dans le monoxyde d'azote NO.

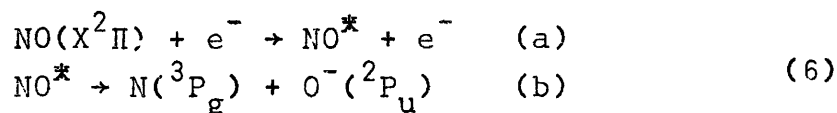
L'allure du premier pic dû à la formation de l'ion O^- par paire d'ions à partir de la molécule NO correspond de manière satisfaisante à une courbe convoluée du type f(b) dont la base couvre un domaine d'énergie cinétique de zéro à 2,0 eV (figure I,

13). La largeur à mi-hauteur est de 0,90 eV et le maximum est déplacé de 0,2 eV. Par le procédé de déconvolution, le pic obtenu est caractérisé par une largeur à mi-hauteur de 1,12 eV et un déplacement de 0,1 eV. Il est probable que l'ion O^- soit formé sans énergie cinétique; le potentiel d'apparition situé à $(19,6 \pm 0,3)$ eV ne sera pas affecté de la correction de -0,25 eV, les pics relatifs au processus d'attachement électronique dissociatif et à la courbe dérivée première de paire d'ions présentant la même allure théorique.

FIGURE I, 13



Le mécanisme le plus probable, permettant d'interpréter le pic qui naît à $(19,6 \pm 0,3)$ eV, est



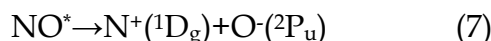
Lorsque, pour évaluer a priori le seuil de ce mécanisme, nous adoptons les valeurs $D(\text{N-O}) = 6,487$ eV ⁽¹⁸⁾, $P.I.(N) = 14,54$ eV ⁽¹⁹⁾ et $EA(0) = 1,465$ eV ⁽²³⁾ nous calculons le potentiel d'apparition du processus (6) à 19,57 eV, qui est en bon accord avec le seuil expérimental.

La combinaison des termes 3P_g et 2P_u donne naissance aux états doublets et quadruplets Σ^+ , $\Sigma^-(2)$, $\Pi(2)$ et Δ . Partant de l'état vibronique fondamental $X^2\Pi$ de NO, les transitions électroniques vers chacun de ces états sont permises par les règles de sélection de DUNN ⁽¹⁶⁾. Des douze états électroniques excités possibles, seule la transition vers l'asymptote de dissociation de l'un d'entre eux est observée. Il est

probable que la zone de Franck-Condon atteint les autres états au-dessous de leur limite dissociative. Comme dans le cas de CO, nous notons que TANAKA ⁽³⁰⁾ observe entre 14,6 eV et 16,5 eV quatre séries de bandes superposées à des séries de Rydberg. Nous ne disposons pas, à l'heure actuelle, des éléments permettant d'établir une corrélation entre nos résultats expérimentaux et les observations spectroscopiques.

Le deuxième processus de formation de paire d'ions, d'intensité comparable au premier, a été résolu par convolution et déconvolution. Par les deux méthodes nous déterminons un seuil d'apparition à (21,4±0,3) eV. Ainsi qu'il est implicitement admis dans le procédé de déconvolution, il est vraisemblable que la loi de probabilité d'excitation de la molécule NO suive une fonction escalier.

Le deuxième pic, et l'épaule dont il est suivi, mieux résolu par suite de la déconvolution, peuvent être interprétés par le processus d'apparition d'une paire d'ions où l'ion O⁻ apparaît à son niveau fondamental ²P_u et l'ion N⁺ au premier niveau excité ¹D_g, situé à 1,90 eV ⁽¹⁹⁾ au-dessus de l'état fondamental ³P_g. Le potentiel d'apparition, calculé à partir du mécanisme,

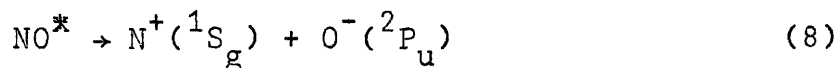


est situé à 21,46 eV, en bon accord avec le seuil déterminé expérimentalement.

Malgré l'accord satisfaisant entre le deuxième seuil expérimental et le potentiel d'apparition calculé, nous ne pouvons pas exclure que l'ion O⁻ apparaisse par le mécanisme (6), par suite d'une transition électronique vers l'un des états électroniques excités de NO dont l'existence est prévue par les règles de corrélation de WIGNER-WITMER. Si l'intensité du processus vient à l'appui de l'interprétation du seuil à 21,4 eV par le mécanisme (7), la convolution du pic aurait permis d'en décider. Cependant nous n'avons pas pu convoluer le deuxième pic en raison de la mauvaise résolution de l'épaule situé dans le flanc du pic tourné vers les énergies élevées.

Dans le cas vraisemblable où le mécanisme (7) est en cause à 21,4 eV, l'état électronique excité NO* impliqué dans la transition électronique est un doublet, mais la combinaison des termes D_g-P_u donne naissance aux états Σ⁺(2), Σ⁻, Π(3), Δ(2) et Φ. Les transitions de l'état fondamental de la molécule NO-X²Π vers chacun de ces états sont permises par les règles de sélection. Il est probable que l'épaule dont le maximum est observé à 23,1 eV relève de la dissociation d'un état doublet, dont la symétrie est prévue par les règles de corrélation, et qui converge vers la même limite de dissociation située à 21,46 eV. Dans ce processus, l'ion O⁻ doit apparaître, dès le seuil, porteur d'une quantité d'énergie cinétique.

Le quatrième processus de formation de paire d'ions, entièrement résolu par déconvolution, prend naissance à (24,0±0,3) eV. Une interprétation possible de ce pic d'allure abrupte au seuil est la formation de l'ion négatif O⁻ (²P_u) et l'ion N⁺ à son deuxième niveau excité ¹S_g, à 4,54 eV ⁽¹⁹⁾ au-dessus du niveau fondamental. Le seuil, calculé a priori pour le mécanisme

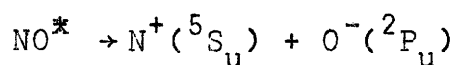


est situé à 23,616 eV. Si elle est significative, la différence d'énergie de (0,4±0,3) eV, entre le seuil calculé et le potentiel d'apparition expérimental, peut avoir pour origine une très faible quantité d'énergie cinétique emportée par l'ion O⁻. L'allure abrupte au seuil n'exclut pas, sans restriction, l'apparition de l'ion négatif avec énergie cinétique. Ainsi que nous l'avons montré antérieurement, l'allure de la courbe d'énergie potentielle, dans la zone de Franck-Condon, peut être la cause de l'asymétrie du pic (voir deuxième partie, chapitre I, §3, C).

L'état électronique de NO qui subit la dissociation en paire d'ions à (24,0±0,3) eV, est un état doublet Σ⁺ ou Π, provenant de la combinaison des termes ¹S_g et ²P_u.

Le maximum observé à 25,7 eV dans la courbe dérivée première déconvoluée d'efficacité de formation de paire d'ions, trouve vraisemblablement son origine dans une transition électronique partant de l'état fondamental X²Π de NO vers l'un des états ²Π ou ²Σ⁺, convergeant vers la même asymptote de dissociation N⁺(¹S_g) + O⁻(²P_u) située à 23,6 eV. Dans ce processus, l'ion O⁻ est porteur d'une certaine quantité d'énergie cinétique.

L'interprétation la plus vraisemblable du seuil d'apparition de paire d'ions défini à (25,5±0,3) eV, est le mécanisme



où l'ion O⁻ apparaît au niveau fondamental ²P_u et l'ion N⁺ à l'état ⁵S_u situé à 5,85 eV⁽¹⁹⁾ au-dessus du niveau fondamental. Dans le domaine d'erreur, le potentiel d'apparition calculé, (19,57+5,85) eV = 25,42 eV, est en bon accord avec le seuil déterminé par voie expérimentale.

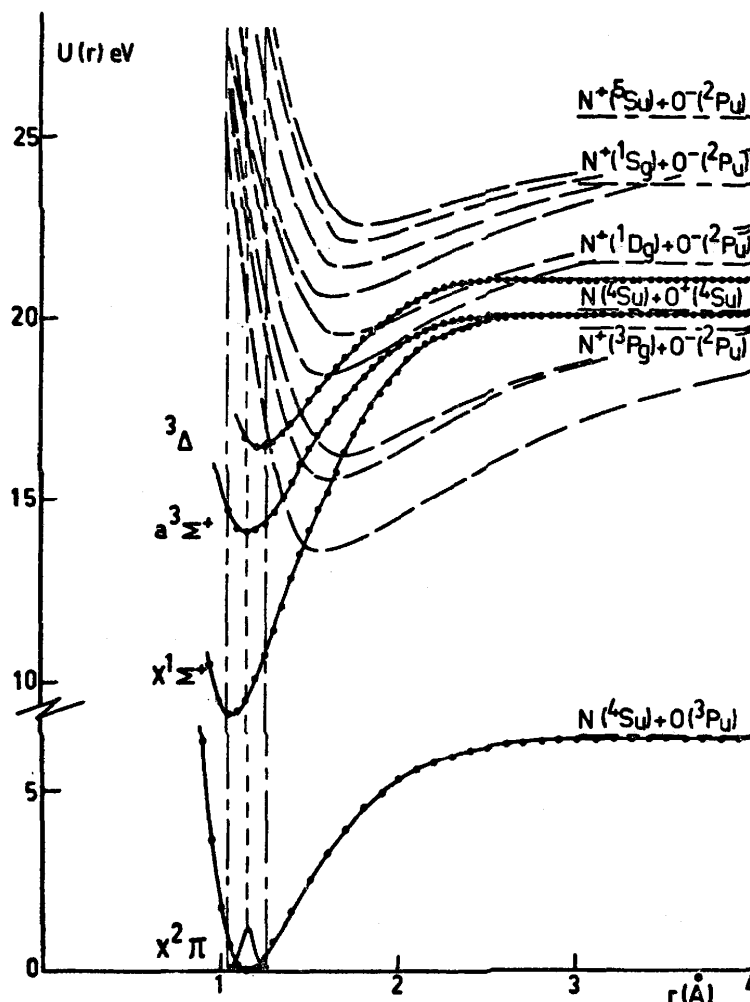
Par les règles de corrélation nous pouvons prévoir, pour la combinaison des deux termes ⁵S_u et ²P_u, l'existence des états doublets, quadruplets et sextets Σ⁻ et Π. Toutes les transitions électroniques, partant de l'état fondamental X²Π de la molécule NO, vers les états Σ⁻ et Π, sont permises⁽¹⁶⁾. Nous ne disposons d'aucun critère permettant d'attribuer une symétrie à l'état le plus stable.

Le processus observé à 25,5 eV est suivi de trois pics dont le seuil est situé à (26,4±0,3) eV, (28,0±0,3) eV et (29,7±0,3) eV successivement. Aucun de ces processus ne peut être interprété par l'apparition de l'ion N⁺ au niveau ³D_u, situé à 11,44 eV⁽¹⁹⁾ au-dessus du niveau fondamental.

L'origine la plus vraisemblable de ces processus est la transition électronique partant de l'état vibronique fondamental de NO vers trois états électroniques excités NO* convergeant vers la même limite de dissociation N⁺(⁵S_u) + O⁻(²P_u) située à 25,42 eV et dont la configuration est prévue par les règles de WIGNER-WITMER. Dans les trois derniers processus l'ion O⁻ emporte une certaine quantité d'énergie cinétique.

Il nous paraît raisonnable de proposer que les processus observés successivement à 25,5 eV, 26,4 eV, 28,0 eV et 29,7 eV correspondent aux états dissociés en paires d'ions par le mécanisme (9). Les transitions électroniques vers les états ${}^6\Sigma^-$ et ${}^6\Pi$ sont vraisemblablement caractérisées par une probabilité très faible et ne sont pas détectées pour cette raison.

FIGURE I, 14



A la figure (I, 14) nous avons tenté de présenter la synthèse des conclusions déduites de nos résultats expérimentaux et de leur discussion. Pour tracer, dans la zone de Franck-Condon, la courbe d'énergie potentielle relative au premier état électronique excité NO^* nous avons utilisé les données obtenues par la convolution. Les potentiels d'apparition et la position du maximum des pics ont permis de situer les autres courbes dans la zone de Franck-Condon. Les courbes d'énergie potentielle relatives à l'état $X^2\Pi$ de NO et aux états $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$ et ${}^3\Delta$ de NO^+ ont été tracées sur la base des données obtenues par GILMORE (29).

Conclusions.

Au fil des paragraphes constituant ce chapitre consacré à l'étude du processus de formation de paire d'ions par impact d'électrons sur des molécules biatomiques,

nous avons montré qu'un examen détaillé des phénomènes était possible par l'utilisation d'un spectromètre de masse muni d'une source d'ions du type classique. Le traitement des données expérimentales par une méthode analytique de dérivation, et grâce au recours au procédé de déconvolution, a permis de résoudre l'abondante structure fine présente dans les courbes d'abondance des ions négatifs.

Dans le tableau ci-après nous avons repris les principaux potentiels d'apparition de l'ion H^- et O^- apparaissant dans H_2 , CO , O_2 et NO , ainsi que les mécanismes que nous avons proposés pour leur interprétation.

Mécanismes	P.A. (eV)
H_2	
$H_2(X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightarrow H^+(^1S_g) + H^-(^1S_g)$	$17,28 \pm 0,16$
CO	
$CO(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow C^+(^2P_u) + O^-(^2P_u)$	$20,88 \pm 0,02$
O_2	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^- \rightarrow O^+(^4S_u) + O^-(^2P_u)$	$17,25 \pm 0,2$
$\rightarrow O^+(^2D_u) + O^-(^2P_u)$	$20,6 \pm 0,2$
$\rightarrow O^+(^2P_u) + O^-(^2P_u)$	$22,5 \pm 0,2$
NO	
$NO(X^2\Pi) + e^- \rightarrow N^+(^3P_g) + O^-(^2P_u)$	$19,6 \pm 0,3$
$\rightarrow N^+(^1D_g) + O^-(^2P_u)$	$21,4 \pm 0,3$
$\rightarrow N^+(^1S_g) + O^-(^2P_u)$	$24,0 \pm 0,3$
$\rightarrow N^+(^5S_u) + O^-(^2P_u)$	$25,5 \pm 0,3$

Par l'utilisation simultanée des procédés de convolution et de déconvolution, il nous a été possible de mettre en évidence que l'allure de la probabilité d'excitation des molécules CO , O_2 et NO est régie par une fonction escalier. Dans le cas particulier de H_2 , l'expérience suggère une loi, en fonction escalier dont le palier serait assimilable à une droite de coefficient angulaire positif.

L'intérêt de l'utilisation simultanée de ces deux méthodes réside dans la nature des informations que nous avons pu déduire de l'allure des pics de la dérivée première d'efficacité d'ionisation; elle a rendu possible :

- 1° la proposition et la justification d'une méthode dite "d'extrapolation linéaire" pour la détermination du potentiel d'apparition d'un processus de paire d'ions.
- 2° la détermination de l'allure de la distribution d'énergie cinétique de l'ion négatif qui dépend (i) de l'allure de la courbe d'énergie potentielle, relative à l'état électronique excité, dans la zone de Franck-Condon et (ii) de la position relative de cette courbe par rapport à la courbe d'énergie potentielle relative à l'état fondamental de la molécule.

Il résulte de ce qui précède, que la dérivée première des courbes d'efficacité de formation de paire d'ions, peut être étudiée au départ des mêmes bases interprétatives que les courbes d'ionisation relatives aux processus d'attachement électronique dissociatif.

CHAPITRE II

L'APPARITION DE PAIRES D'IONS DANS LES MOLECULES POLYATOMIQUES

L'analyse détaillée du processus de formation de paire d'ions dans les molécules biatomiques à laquelle nous venons de nous livrer nous permettra d'exploiter et de discuter, sur des bases moins arbitraires, les résultats expérimentaux relatifs aux processus de formation de paire d'ions dans les molécules polyatomiques. Il est raisonnable de penser que les phénomènes que nous allons observer dans les molécules polyatomiques, seront comparables à ceux que nous venons d'analyser au cours du chapitre précédent, dans le cas des molécules biatomiques. Nous conviendrons donc de déterminer le seuil des processus de formation de paire d'ions par la méthode d'extrapolation linéaire que nous avons décrite au premier chapitre.

Cependant, le nombre et la nature des problèmes que nous rencontrerons lors de l'étude des paires d'ions apparaissant dans les molécules polyatomiques, sont identiques à ceux que nous avons énumérés à l'occasion de l'étude des processus d'attachement électronique dissociatif dans ces mêmes molécules. Ces problèmes naissent du grand nombre de degrés de liberté de vibration dont sont dotés les systèmes qui seront le siège du phénomène étudié.

Il est cependant un élément, dont nous ne disposons pas lors de l'étude du processus d'attachement électronique dissociatif, qui pourrait rendre plus aisée l'interprétation du seuil d'apparition des processus de formation de paire d'ions : l'apparition simultanée et à la même énergie, au cours du dernier processus, d'un ion négatif et d'un ion positif.

Une des raisons de ce travail, et le but que nous poursuivrons au cours de ce chapitre, est d'établir un lien entre certains potentiels d'apparition d'ions positifs, définis au cours de travaux antérieurs à ce mémoire, et les seuils d'apparition d'ions négatifs que nous avons déterminés dans les mêmes molécules. Nous serons, de ce fait, amenés dans certains cas, à proposer une alternative à certaines interprétations ou à revoir celles-ci.

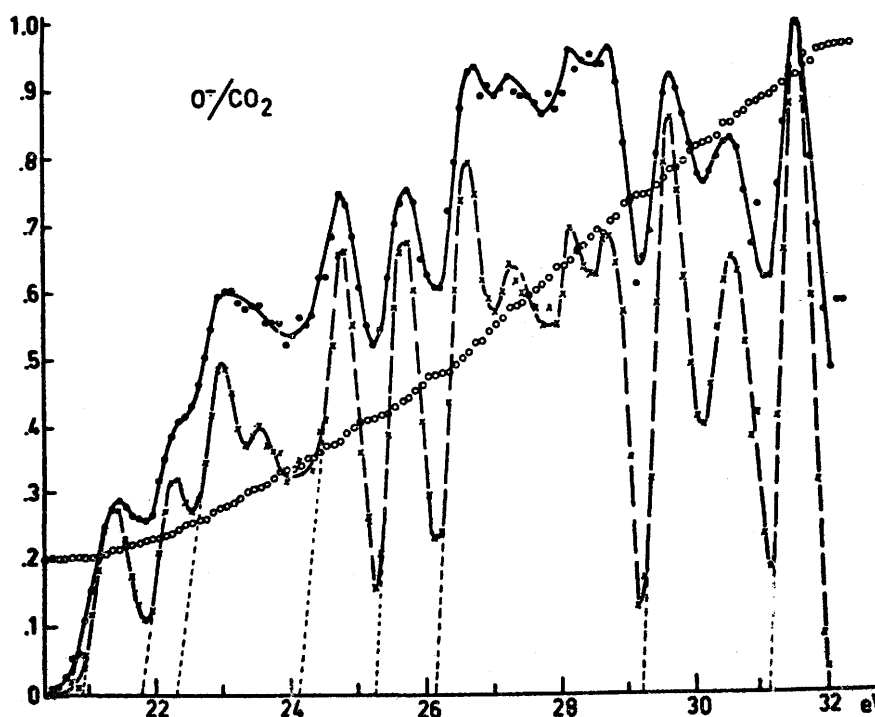
Par l'étude de l'apparition de certains ions négatifs tels CH^- , C_2^- et C_2H^- par attachement électronique dissociatif à partir de certaines molécules polyatomiques, nous avons tenté de déterminer l'électroaffinité des radicaux correspondants. Au cours de ce chapitre, nous nous préoccuperons, par la poursuite de l'étude systématique de l'apparition de ces ions négatifs par paire d'ions, de réunir les éléments qui nous permettront de préciser la valeur de cette grandeur importante associée aux radicaux CH , C_2 et C_2H .

§1. L'apparition de paires d'ions dans les molécules triatomiques CO₂ et CS₂.

A·L'apparition de l'ion O⁻ dans CO₂.

La courbe d'efficacité de formation de paire d'ions de l'ion O⁻, à partir de la molécule de CO₂ est représentée à la figure (II, 1) où les courbes dérivée première directe et déconvoluée ont également été tracées. L'échelle d'énergie des électrons est corrigée pour la dérivée première non-déconvoluée.

FIGURE II, 1



En utilisant le processus d'attachement électronique dissociatif de l'ion O⁻ dans CO₂, situé à $(4,2 \pm 0,3)$ eV (voir chapitre II, §1 de la deuxième partie), pour étalonner l'échelle d'énergie des électrons nous définissons douze processus. La déconvolution de la courbe dérivée première nous a permis de définir le seuil d'apparition de neuf d'entre eux. Nos résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau (II, 1).

Tant l'apparition d'ions fragmentaires à partir de l'ion moléculaire parent ⁽¹⁾ que l'apparition par paires d'ions ont fait l'objet d'un nombre limité de travaux.

Discussion.

(a) Le processus à $(20,68 \pm 0,3)$ eV. En raison de la résolution imparfaite du premier processus, il ne nous a pas été possible d'appliquer la méthode de convolution de modèles théoriques en vue de tenter de déterminer l'allure du premier pic.

Le mécanisme le plus simple qui puisse donner lieu à la formation de l'ion O⁻ par paire d'ions à partir de la molécule CO₂ est :

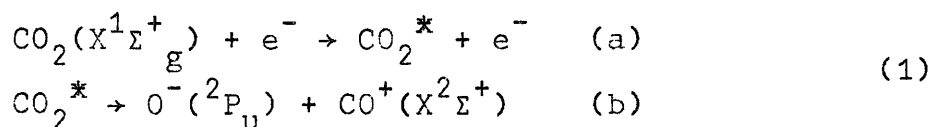


TABLEAU II, 1

Dér. 1ère	Déconv.	ΔE
{ 20,68 [±] 0,3 21,43 [±] 0,3*	{ 20,68 [±] 0,3 21,13 [±] 0,3*	
22,33 [±] 0,3*	{ 21,58 [±] 0,3 22,08 [±] 0,3*	0,9
23,08 [±] 0,3*	{ 22,08 [±] 0,3 22,78 [±] 0,3*	1,4
24,78 [±] 0,3*	{ 23,33 [±] 0,3* 23,88 [±] 0,3 24,83 [±] 0,3*	3,2
25,78 [±] 0,3*	{ 25,03 [±] 0,3 25,48 [±] 0,3*	4,35
26,78 [±] 0,3*	{ 25,88 [±] 0,3 26,43 [±] 0,3*	5,2
27,23 [±] 0,3*	27,08 [±] 0,3*	
28,18 [±] 0,3*	27,93 [±] 0,3*	
28,73 [±] 0,3*	28,48 [±] 0,3*	
29,63 [±] 0,3*	{ 29,08 [±] 0,3 29,48 [±] 0,3*	8,4
30,53 [±] 0,3*	{ (29,5) 30,38 [±] 0,3*	8,8
31,53 [±] 0,3*	{ 30,93 [±] 0,3 31,38 [±] 0,3*	10,25

* position du maximum du pic

dont le potentiel d'apparition peut être évalué a priori à partir des grandeurs D(O-CO) = 5,453 eV ⁽²⁾, P.I.(CO) = 14,009 eV ⁽³⁾ et EA(O) = 1,465 eV ⁽⁴⁾. Le seuil du mécanisme (1) est situé à 17,997 eV.

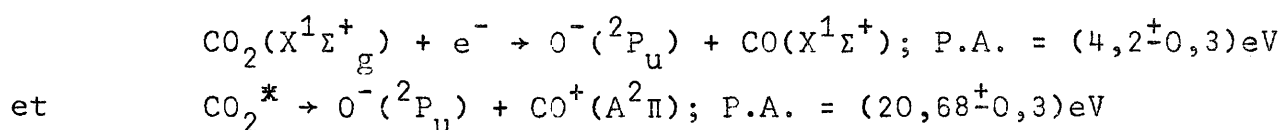
Nous ne détectons aucun processus de formation de paire d'ions de O⁻ à partir de CO₂ à des énergies des électrons inférieures à 20 eV. La dérivée première du

courant ionique est nulle entre 18 et 20 eV. La différence d'énergie entre le seuil du mécanisme (1), situé à 17,997 eV, et le premier potentiel d'apparition à (20,68±0,3) eV, est de (2,69±0,3) eV. Cette différence d'énergie peut correspondre à l'apparition des fragments porteurs d'énergie cinétique et/ou à un état électronique excité.

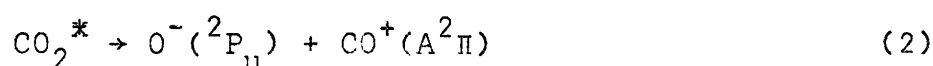
Le premier état électronique excité A²Π de l'ion CO⁺ est situé à 133.740 cm⁻¹ (16.581eV) ⁽⁵⁾ au-dessus du niveau fondamental de la molécule (X¹Σ⁺) de CO. Dans le tableau ci-après nous avons consigné les différents états électroniques de l'ion CO⁺ connus à l'heure actuelle.

Etats	Energie (eV)
X ² Σ ⁺	14,009
A ² Π	16,581
B ² Σ ⁺	19,689
² Δ	21,76

L'intervalle d'énergie de (16,48±0,3) eV qui sépare le seuil des processus



est en bon accord avec les données obtenues par spectroscopie. Il nous paraît dès lors raisonnable d'invoquer le mécanisme



en vue d'interpréter le premier seuil observé pour la formation de l'ion O⁻ par paire d'ions à partir de CO₂, et situé à (20,68±0,3) eV.

Il est raisonnable que le mécanisme (1) ne soit pas observé en raison de la position relative des surfaces d'énergie potentielle relatives à CO₂(X¹Σ_g⁺) et à l'état ou aux états électronique(s) excité(s) CO₂^{*}, de la molécule de bioxyde de carbone. En particulier, lorsque les distances internucléaires à l'équilibre respectives de ces états sont voisines, la zone de Franck-Condon n'atteindra pas la limite de dissociation correspondant à cet (ces) état(s).

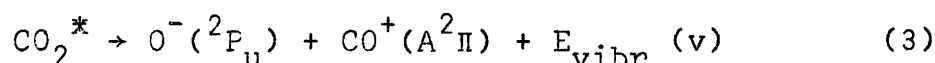
(b) Les processus à (21,58±0,3)eV et (22,08±0,3)eV. Les pics relatifs à ces deux processus sont suivis d'un pic mal résolu et dont le maximum se situe à (23,3 ± 0,3) eV.

Une première interprétation possible de ces trois processus de formation de paire d'ions serait d'invoquer l'apparition de l'ion O⁻ par le mécanisme (2) où les fragments sont porteurs d'une certaine quantité d'énergie cinétique. Le mécanisme de formation de l'ion O⁻ se ferait par l'intermédiaire de transitions électroniques de l'état

fondamental vers trois états électroniques excités CO_2^* . À partir de la combinaison des termes 2P_u et $^2\Pi$ il est en effet possible de prévoir l'existence d'états singulets et triplets Σ^+ , Σ^- , Π et Δ ⁽²⁾.

Si nous considérons les quatre premiers pics dans la courbe dérivée première, nous observons un accroissement de l'intensité, incompatible avec l'interprétation invoquant un accroissement de l'énergie cinétique de l'ion O^- . Nous avons souligné au chapitre I de la première partie de ce mémoire que la discrimination en énergie cinétique du spectromètre de masse utilisé affecte l'intensité du courant ionique. Il ne nous est cependant pas possible d'écarter l'hypothèse selon laquelle la probabilité de transition vers des états électroniques excités appartenant à l'une des symétries prévues par les règles de corrélation ⁽²⁾, compense l'effet de la discrimination des ions porteurs d'énergie cinétique.

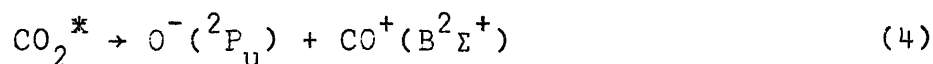
Un deuxième mécanisme permet de rendre compte des trois processus situés respectivement à 21,58 eV, 22,08 eV et 23,3 eV



au cours duquel l'ion CO^+ apparaîtrait à l'état $A^2\Pi$ vibrationnellement excité. En particulier, l'énergie qui sépare le deuxième et le troisième processus, du seuil situé à 20,68 eV, est de 0,9 eV et 1,4 eV respectivement. A l'examen des courbes d'énergie potentielle calculées par KRUPENIE ⁽⁵⁾ par la méthode de Rydberg-Klein-Rees ⁽³⁾ les énergies de 0,9 eV et 1,4 eV pourraient correspondre à la formation de l'ion $\text{CO}^+ (A^2\Pi)$ aux niveaux vibrationnels $v=5$ et $v=8$ situés respectivement à 0,918 eV et 1,429 eV au-dessus du niveau vibrationnel fondamental $v=0$.

(c) Le processus à $(23,88 \pm 0,3)\text{eV}$. Au-delà de 23,5 eV la dérivée première de la courbe d'efficacité de formation de paire d'ions montre un brusque accroissement de l'intensité. Le premier pic a un maximum situé à 24,83 eV.

L'intensité du processus correspondant ne peut pas être expliquée par la formation de l'ion CO^+ dans l'état $A^2\Pi$, emportant une grande quantité d'énergie cinétique. L'intervalle d'énergie qui sépare les processus à 20,68 eV et à 23,88 eV, soit 3,20 eV, peut être attribuée à la formation de l'ion CO^+ à l'état $B^2\Sigma^+$ par l'intermédiaire du mécanisme

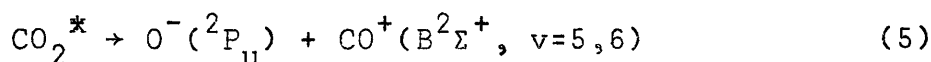


Par spectroscopie optique, on trouve que l'énergie qui sépare l'état $A^2\Pi$ ($T_e = 133.740 \text{ cm}^{-1}$ ou 16,581 eV) de l'état $B^2\Sigma^+$ ($T_e = 158.884 \text{ cm}^{-1}$ ou 19,698 eV) ⁽⁵⁾ est de 3,117 eV. L'intervalle d'énergie de 3,2 eV qui sépare le seuil des processus à 20,68 eV et 23,88 eV est en bon accord avec cette observation.

(d) Le processus à $(25,03 \pm 0,3)\text{eV}$. Dans le but d'interpréter ce seuil d'apparition de l'ion O^- nous pouvons invoquer deux mécanismes différents, compte tenu de la hauteur du pic dont le maximum est situé à $(25,48 \pm 0,3)\text{eV}$. A cette énergie, l'ion CO^+

peut apparaître

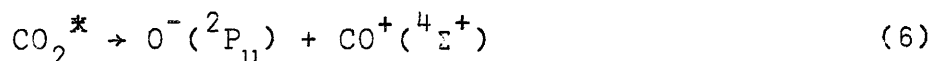
(i) à l'état $B^2\Sigma^+$ vibrationnellement excité, d'une part.



L'énergie qui sépare le niveau $v=0$ et les niveaux $v=5$ et $v=6$ est de 1,085 eV et 1,263 eV respectivement. Ces différences sont de l'ordre de grandeur de l'intervalle d'énergie entre les seuils à 23,88 eV et à 25,03 eV, soit de 1,15 eV.

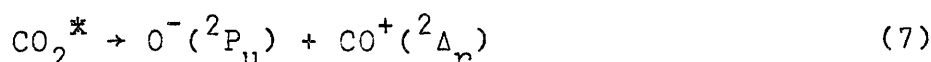
(ii) a un état électronique excité situé au-dessus de l'état $B^2\Sigma^+$, d'autre part.

Par spectroscopie optique, les états électroniques excités de l'ion CO^+ supérieur à $B^2\Sigma^+$ sont peu ou pas connus. Si nous pouvons comparer l'ion CO^+ aux molécules isoélectroniques N_2^+ (6) et CN (7), à l'examen des courbes d'énergie potentielle proposées par GILMORE (6) pour l'ion N_2^+ , nous notons l'existence d'un état $^4\Sigma^+_u$ situé à 4,35 eV au-dessus de l'état $A^2\Pi_u$. Or, la séparation en énergie entre les seuils d'apparition à 20,68 eV et à 25,03 eV est précisément de 4,35 eV. Il nous paraît donc raisonnable de proposer



comme mécanisme d'apparition de l'ion O^- par paire d'ions à 25,03 eV.

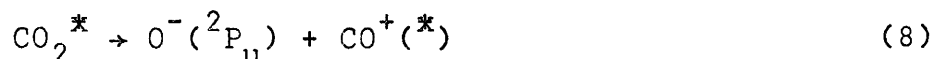
(e) Le processus à $(25,88 \pm 0,3)$ eV. Le seul état électronique excité de l'ion CO^+ situé au-dessus de l'état $B^2\Sigma^+$, et connu par spectroscopie, est l'état $^2\Delta_r$; a été identifié à 175.501 cm^{-1} (21,76 eV) par MARCHAND et collaborateurs (8). L'énergie séparant l'état $A^2\Pi$ de l'ion CO^+ et l'état $^2\Delta_r$ est de 5,18 eV. L'intervalle d'énergie entre les seuils d'apparition de l'ion O^- , à 20,68 eV et 25,88 eV est de 5,20 eV. Du bon accord entre ces deux valeurs nous pouvons raisonnablement proposer le mécanisme,



pour interpréter le potentiel d'apparition situé à 25,88 eV.

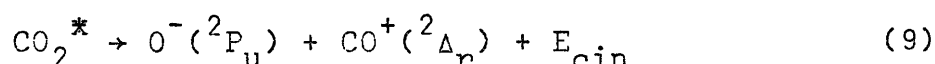
(f) Les processus correspondant aux maxima à $(27,08 \pm 0,3)$ eV, $(27,93 \pm 0,3)$ eV et $(28,48 \pm 0,3)$ eV. En raison de la résolution imparfaite de ces trois pics et du caractère incomplet des données dont nous disposons à l'heure actuelle au sujet des états électroniques excités de l'ion CO^+ , nous sommes limités à proposer les hypothèses les plus probables en vue d'interpréter ces processus.

(i) Considérant l'intensité relativement élevée de ces processus, il est vraisemblable que l'ion CO^+ , partenaire de O^- dans la dissociation en paire d'ions, apparaît dans divers états électroniques excités :



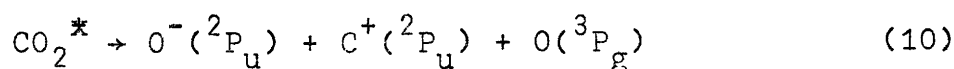
Si nous examinons le schéma des courbes d'énergie potentielle propose par LUTZ (7), et relatif au radical CN, nous relevons l'existence de cinq états électroniques excités dans un domaine d'énergie de 0,8 eV. Outre l'état $F^2\Delta_r$ nous notons les états stables $E^2\Sigma^+$, $G^2\Pi$, $H^2\Pi_r$ et $J^2\Delta_i$.

(ii) Par la combinaison des termes 2P_u de O^- et $^2\Delta$ de CO^+ nous pouvons prévoir l'existence des états $^{1,3}\Pi$, $^{1,3}\Delta$ et $^{1,3}\Phi$ de CO_2^* susceptibles de donner naissance à la paire d'ions $O^-(^2P_u) + CO^+(^2\Delta)$ et convergeant vers la même limite de dissociation située à 25,88 eV. En raison de la valeur réduite des trois pics à 27,08 eV, 27,93 eV et 28,48 eV par rapport à celle du pic correspondant au processus caractérisé par un seuil à 25,88 eV, nous ne pouvons pas exclure les mécanismes



où les fragments O^- et CO^+ apparaîtraient avec une quantité croissante d'énergie cinétique.

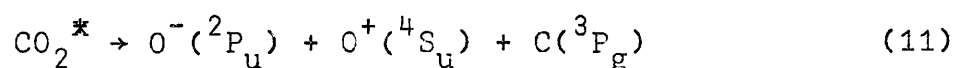
(iii) La troisième hypothèse que nous ne pouvons pas exclure est la dissociation de la molécule CO_2^* par le mécanisme



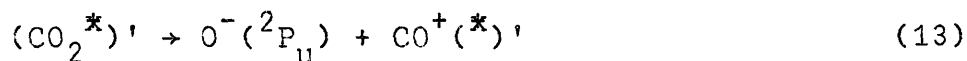
dont le seuil calculé à priori est situé à 26,60 eV, si nous adoptons les valeurs de P.I.(CO) = 14,009 eV (3) et $D(C^+-O) = 8,395$ eV obtenu à partir des chaleurs de formation $\Delta U_f(O) = 2,585$ eV (9), $\Delta U_f(C^+) = 18,674$ eV (9,10) et $\Delta U_f(CO^+) = 12,864$ eV (9).

g) Les processus de seuil situés à (29,08±0,3)eV, 29,5 eV et (30,93±0,3)eV. Les trois derniers pics observés dans la dérivée première de la courbe d'efficacité de formation de l'ion O^- à partir de CO_2 comptent parmi les plus intenses. L'allure observée après les seuils à 29,08 eV et 30,93 eV est abrupte et les pics sont caractérisés par une faible largeur à mi-hauteur. Ces caractéristiques sont en faveur d'une interprétation qui ferait appel à l'apparition de paires d'ions par l'intermédiaire de transitions électroniques vers le niveau de dissociation d'états électroniques excités CO_2^* dont la partie répulsive de la courbe d'énergie potentielle s'élève au-dessus de l'asymptote de dissociation au voisinage immédiat de la distance internucléaire d'équilibre de l'état vibronique fondamental de la molécule CO_2 .

Sur la base de quoi, il nous paraît raisonnable d'exclure un processus tel que



dont le $P.A._{calc} = 28,95$ eV et d'interpréter les seuils à (29,08±0,3)eV et (30,93±0,3)eV par les mécanismes



où l'ion CO^+ apparaîtrait à deux états électroniques excités différents.

Nous ne disposons cependant pas, à l'heure actuelle, de données spectroscopiques relatives à des états électroniques excités de CO^+ situés au-delà de 22 eV.

L'étude de la molécule de CO par spectroscopie de photoélectrons au moyen de la raie de résonance 304 Å de He ne évèle aucun niveau situé entre 19,69 eV et 38 eV ⁽¹¹⁾.

Par la spectroscopie de photoélectrons au moyen de rayons X, THOMAS ⁽¹²⁾ et SIEGBAHN ⁽¹³⁾ viennent de confirmer ces observations.

Il est raisonnable de penser cependant que plusieurs états électroniques excités de l'ion CO^+ existent au-delà de 22 eV et qu'elles ne seront observées que dans des conditions particulières soit en raison des règles de sélection optiques, soit par l'allure rapidement décroissante de la section efficace d'excitation à ces états.

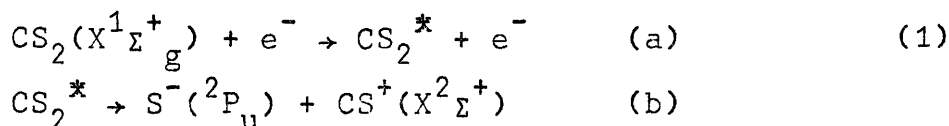
B-L'apparition de l'ion S^- dans CS_2 .

Parmi les deux ions négatifs détectés dans le spectre de masse de la molécule de bisulfure de carbone, les ions S^- et CS^- , seul à l'ion S^- correspond une intensité suffisante pour permettre l'étude de la courbe d'efficacité de formation de paires d'ions. A la figure (II, 2) nous avons tracé la courbe directe et sa dérivée première relatives à la formation de l'ion S^- . La référence utilisée pour étalonner l'échelle d'énergie des électrons est le seuil d'apparition à $(5,29 \pm 0,08)$ eV de l'ion S^- formé par le processus d'attachement électronique dissociatif à partir de CS_2 (voir deuxième partie, chapitre II). La courbe dérivée première a été déconvoluée et portée sur la figure (II, 2). Dans le tableau (II, 2) nous avons consigné les seuils d'apparition et les maxima déterminés à partir de la courbe dérivée première déconvoluée.

Discussion.

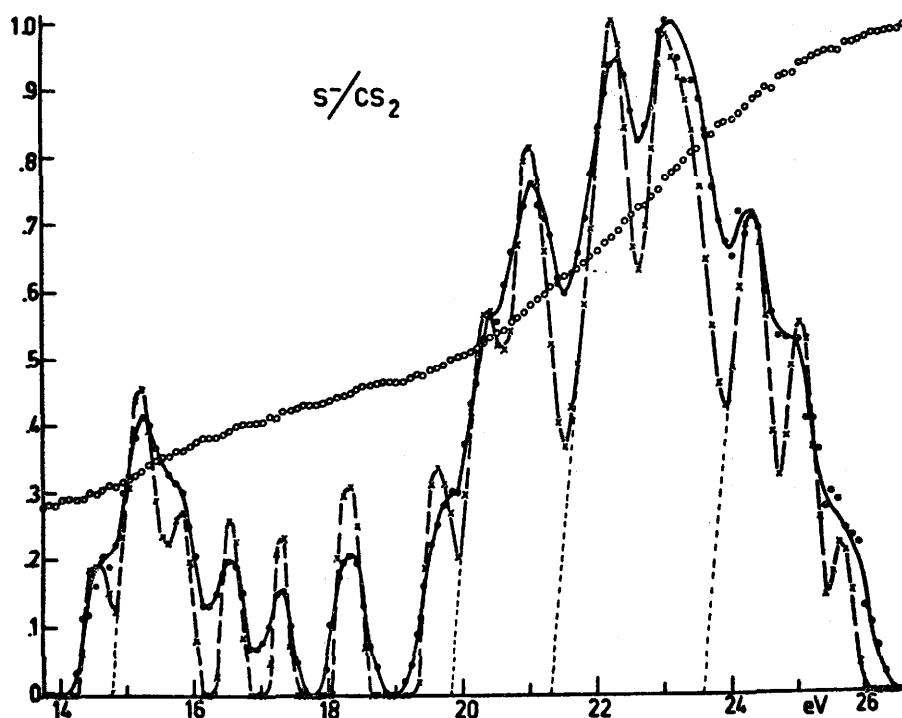
(a) Le processus à $(14,20 \pm 0,1)$ eV. En raison de la résolution imparfaite de ce processus, il ne nous a pas été possible d'appliquer la convolution d'un modèle théorique au premier pic observé dans la courbe dérivée première. Suite à la déconvolution nous observons une variation abrupte après un seuil à 14,20 eV.

Le mécanisme le plus simple qui puisse donner naissance à l'ion S^- par le processus de formation de paire d'ions à partir de la molécule de CS_2 est



Pour le calcul a priori du potentiel d'apparition du mécanisme (1) nous avons adopté les valeurs de $D(\text{S-CS}) = 102,7 \text{ kcal.mole}^{-1}$ (4,45 eV) ⁽¹⁴⁾, $P.I.(\text{CS}) = (11,8 \pm 0,2)\text{eV}$ ⁽¹⁵⁾ et $EA(\text{S}) = 2,07 \text{ eV}$ ^(16,17). Le seuil évalué à $(14,18 \pm 0,2) \text{ eV}$ est en bon accord avec le potentiel d'apparition expérimental. Il semble donc raisonnable d'invoquer le mécanisme (1) pour interpréter le premier seuil observé dans la courbe d'efficacité de formation de l'ion S par paire d'ions à partir de la molécule CS_2 .

FIGURE II, 2



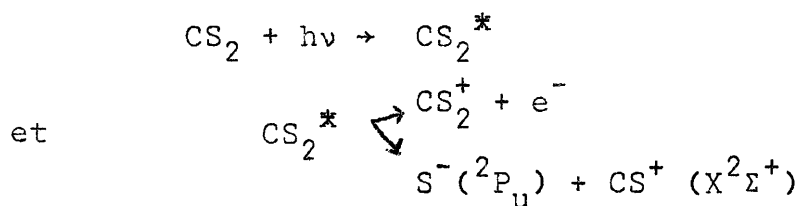
Par photoionisation, le seuil d'apparition de l'ion CS^+ par le mécanisme $\text{CS}_2 + h\nu \rightarrow \text{CS}^+(X^2\Sigma^+) + \text{S}(^3P_g) + e^-$ est défini à $(16,16 \pm 0,01)\text{eV}$ ^(14,18) si nous adoptons pour $EA(\text{S}) = 2,07 \text{ eV}$ ^(16,17), nous calculons le seuil d'apparition de l'ion CS^+ à $(14,09 \pm 0,01) \text{ eV}$ par le mécanisme (1). Par impact électronique DELWICHE ⁽¹⁹⁾ détermine le premier seuil d'apparition de l'ion CS^+ à $(15,35 \pm 0,1) \text{ eV}$, correspondant au maximum du deuxième pic observé dans la dérivée première de la courbe d'efficacité de formation de paire d'ions. Ce désaccord avec nos mesures peut être attribué à une différence dans la sensibilité de détection des courants ioniques.

L'examen de la courbe de photoionisation de la molécule de CS_2 ⁽¹⁴⁾ révèle par ailleurs une abondante structure d'autoionisation dans la région de 900 \AA à 850 \AA . Il nous paraît raisonnable de penser que dans ce domaine d'énergie, et particulièrement au voisinage de $14,2 \text{ eV}$, les mécanismes :

TABLEAU II, 2

Dér. 1ère	Déconv.	ΔE
{ 14,20 [±] 0,1 14,65 [±] 0,1*	{ 14,20 [±] 0,1 14,50 [±] 0,1*	0,55
{ 14,50 [±] 0,1 15,25 [±] 0,1*	{ 14,75 [±] 0,1 15,25 [±] 0,1*	
15,75 [±] 0,1*	15,80 [±] 0,1*	2,15
16,55 [±] 0,1*	{ 16,35 [±] 0,1 16,55 [±] 0,1*	
17,30 [±] 0,1*	{ 17,15 [±] 0,1 17,30 [±] 0,1*	2,95
{ 17,90 [±] 0,1 18,35 [±] 0,1*	{ 18,05 [±] 0,1 18,30 [±] 0,1*	3,85
{ 19,20 [±] 0,1 19,85 [±] 0,1*	{ 19,35 [±] 0,1 19,65 [±] 0,1*	
{ 19,45 [±] 0,1 20,35 [±] 0,1*	{ 19,80 [±] 0,1 20,40 [±] 0,1*	5,15
21,00 [±] 0,1*	{ (20,3) 21,0 [±] 0,1*	5,60
22,30 [±] 0,1*	{ 21,3 [±] 0,1 22,25 [±] 0,1*	
23,10 [±] 0,1*	{ (22,2) 23,05 [±] 0,1*	6,10
24,25 [±] 0,1*	{ 23,55 [±] 0,1 24,35 [±] 0,1*	7,10
25,00 [±] 0,1*	{ 24,50 [±] 0,1 25,05 [±] 0,1*	
25,80 [±] 0,1*	25,80 [±] 0,1*	8,05
		9,35
		10,30

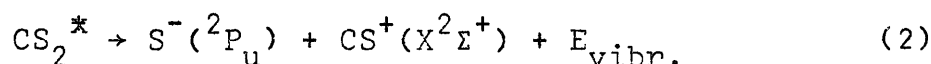
* position du maximum du pic



sont possibles lorsque la zone de Franck-Condon atteint la courbe d'énergie potentielle relative à l'état électronique excité CS_2^* de part et d'autre de la limite de dissociation.

b) Les processus à $(14,75 \pm 0,1)eV$ et à $(15,80 \pm 0,1)eV$. Le premier de ces processus présente un accroissement important en intensité par rapport à celui observé à 14.20 eV, Si, pour cette raison, il nous paraît raisonnable d'écarter l'hypothèse d'un mécanisme de formation de paires d'ions où les fragments S^- et CS^+ sont porteurs d'énergie cinétique, nous ne pouvons cependant pas l'exclure a priori.

L'interprétation du processus à 14,75 eV, qui nous paraît la plus satisfaisante est un mécanisme au cours duquel l'ion CS^+ apparaît à l'état $X^2\Sigma^+$ vibrationnellement excité. Le processus caractérisé par un maximum à $(15,8 \pm 0,1)$ eV serait dû au même mécanisme, mais où l'ion CS^+ est formé à un niveau vibrationnel excité encore supérieur en énergie. Il est vraisemblable que dans le domaine d'énergie de 14,7 eV à 16 eV, le mécanisme



soit responsable de la formation de l'ion S par paire d'ions.

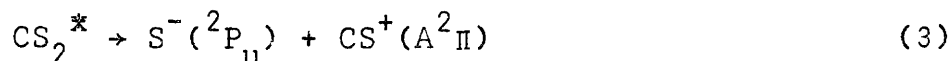
c) Les processus à $(16,35 \pm 0,1)eV$, $(17,15 \pm 0,1)eV$ et $(18,05 \pm 0,1)eV$. A l'ensemble des trois pics succèdent trois processus entièrement résolus après déconvolution. L'allure des pics peut être caractérisée dans les trois cas par une allure abrupte au seuil et une largeur à mi-hauteur très faible (0,3 eV, 0,25 eV et 0,40 eV respectivement).

Afin de pallier l'absence de données spectroscopiques relatives à l'ion CS^+ , nous tenterons d'évaluer de manière empirique la position des premiers états électroniques excités de l'ion CS^+ par comparaison avec les molécules isoélectroniques N_2^+ , CN et CO^+ d'une part et CS^+ et CP d'autre part. A l'examen du tableau (II, 3) nous observons que l'intervalle d'énergie qui sépare les états $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ sont voisins dans les molécules N_2^+ et CN ; l'énergie qui sépare les états appartenant aux mêmes symétries est plus élevée dans l'ion CO^+ . Si nous admettons de pouvoir comparer le comportement de l'ion CS^+ à celui de l'ion CO^+ , mais dans la série isoélectronique comprenant CS^+ et CP , il nous paraît raisonnable de supposer que l'intervalle d'énergie entre les états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ soit plus élevé dans l'ion CS^+ que dans le radical CP .

TABLEAU II, 3

Etats	$N_2^+(6)$	$CN(7)$	$CO^+(5)$	$CP(3)$	CS^+
$X^2\Sigma^+$	0	0	0	0	0
$A^2\Pi$	1,15	1,14	2,57	0,85	(2,15)
$B^2\Sigma^+$	3,15	3,19	5,68	3,609	(5,15)

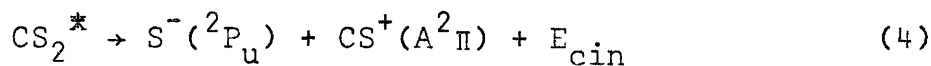
Dans le cadre de cette hypothèse, il paraît vraisemblable que le mécanisme qui donne naissance à l'ion S⁻ à 16,35 eV soit



où l'état A²Π serait situé à 2,15 eV au-dessus de l'état fondamental X²Σ⁺ de l'ion CS⁺.

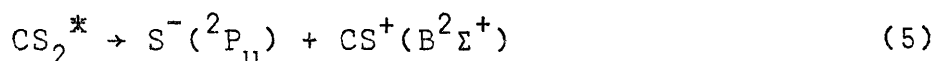
Il y a lieu de constater que dans la courbe de rendement photonique de l'ion CS₂⁺ ⁽¹⁴⁾ une abondante structure d'autoionisation est observée dans le domaine d'énergie de 700 Å à 800 Å, correspondant à l'apparition de CS⁺ à 16,16 eV ⁽¹⁴⁾ et de S⁻ à 16,35 eV.

Le pic correspondant au processus dont le potentiel d'apparition est observé à 16,35 eV, est suivi de deux processus dont les seuils respectifs sont à (17,15±0,1) eV et (18,05±0,1) eV. En vue d'interpréter ces potentiels d'apparition il est difficile d'invoquer l'apparition de l'ion S⁻ à l'état fondamental et l'ion CS⁺ vibrationnellement excité à l'état ²Π. En raison de l'analogie que nous avons évoquée plus haut entre CO⁺ et CS⁺ (tableau II, 3) nous ne pouvons pas interpréter les deux processus de paire d'ions, qui prennent naissance à 17,15 eV et 18,05 eV par l'apparition de l'ion CS⁺ à deux états électroniques excités plus élevés en énergie. L'interprétation la plus vraisemblable de ces deux derniers processus est le mécanisme



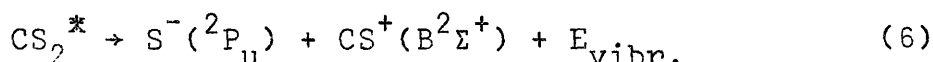
qui prend naissance à la suite d'une transition électronique vers deux états électroniques excités CS₂^{*} dont la limite de dissociation est située à 16,35 eV. Les ions S⁻ et CS⁺ seraient porteurs d'énergie cinétique. La combinaison des termes P et ²Π permet en effet de prévoir l'existence des états singulets et triplets Σ⁺, Σ⁻, Π et Δ ⁽²⁾. L'allure des surfaces d'énergie potentielle dans la zone de Franck-Condon serait à l'origine de l'allure des pics observés dans la dérivée première de la courbe d'efficacité de formation de paire d'ions, (voir 1ère partie, chapitre I, §2 et 3).

d) Les processus à (19,35±0,1)eV, (19,80±0,1)eV et 20,3 eV. Dans le cadre de l'hypothèse formulée plus haut (tableau II, 3), il nous paraît vraisemblable d'attribuer ces processus de formation de paire d'ions à des transitions vers des états électroniques excités CS₂^{*} donnant lieu à la dissociation :



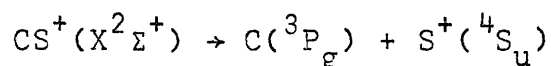
où l'ion CS⁺ apparaît à l'état B²Σ⁺ qui serait situé à 5,15 eV au-dessus de l'état fondamental X²Σ⁺ (tableau II, 3). Au seuil situé à 19,35 eV, l'ion CS⁺ apparaît au niveau vibrationnel fondamental de l'état B²Σ⁺.

Bien qu'a priori nous ne pouvons pas exclure la formation des ions CS⁺ et S⁻ avec une quantité d'énergie cinétique à 19,80 eV il est vraisemblable qu'à cette énergie le mécanisme

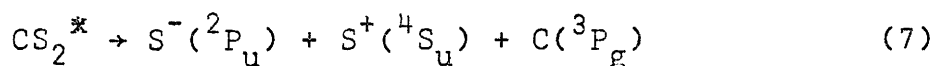


soit à l'origine de la formation de la paire d'ions à (19,80±0,1)eV, où l'ion CS⁺ est formé à l'état B²Σ⁺ vibrationnellement excité.

Le pic caractérisé par un maximum à (21,0±0,1) eV prend naissance à 20,3 eV. En adoptant la valeur des chaleurs de formation ΔU_f(C) = 7,41 eV⁽⁹⁾, ΔU_f(S⁺) = 13,21 eV^(9,10) et ΔU_f(CS⁺) = 14,50 eV, nous évaluons à 6,12 eV l'énergie de dissociation de l'ion CS⁺ par la réaction



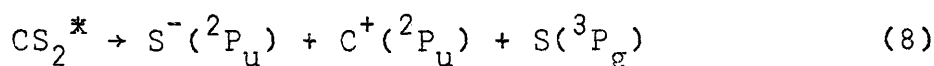
Le mécanisme d'apparition de l'ion S⁻ à 20,30 eV serait



dont le seuil est situé à (14,20+6,12)eV, soit à 20,32 eV. Les trois fragments S⁻, S⁺ et C seraient formés à l'état fondamental et sans énergie cinétique. La transition électronique qui est à l'origine de ce mécanisme atteint la surface, d'énergie potentielle, relative à CS₂^{*}, à un niveau situé au voisinage immédiat de la limite de dissociation.

L'interprétation des trois processus de formation de paire d'ions, dont le seuil d'apparition est situé à 19,35 eV, 19,80 eV et 20,30 eV par les mécanismes (5), (6) et (7) respectivement, est compatible avec les intensités observées.

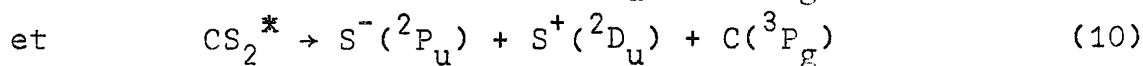
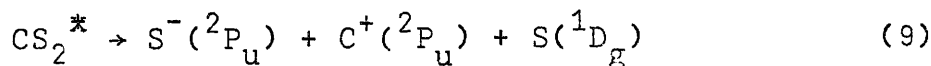
(e) Le processus à (21,30±0,1)eV. Dans le cadre des données dont nous disposons à l'heure actuelle, un seul mécanisme permet de rendre compte du processus de formation de paire d'ions de S⁻. Nous calculons que le seuil du mécanisme



est situé à 21,22 eV si nous adoptons pour les fragments C⁺(²P_u), S(³P_g) et CS⁺(X²Σ⁺) respectivement la valeur des chaleurs de formation 18,67 eV^(9,10), 2,85 eV⁽⁹⁾ et 14,50 eV^(9,10).

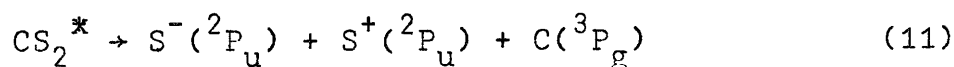
Du bon accord entre le seuil calculé et le potentiel d'apparition expérimental, on peut conclure que les fragments n'emportent pas d'énergie cinétique.

f) Le processus à 22,2 eV. Le processus caractérisé par un maximum à (23,05±0,1) eV a son seuil situé à 22,2 eV, évalué par l'extrapolation de la plus grande pente. Le calcul a priori du seuil des différents mécanismes pouvant donner naissance à l'ion S⁻ par paire d'ions indique deux possibilités d'interprétation de ce dernier potentiel d'apparition :



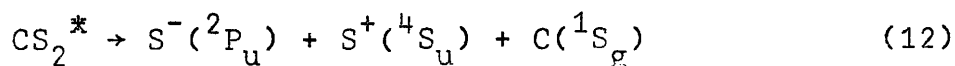
Sachant que les énergies d'excitation de l'atome S au niveau 1D_g et de l'ion S^+ au niveau 2D_u sont de 1,14 eV ⁽¹⁰⁾ et 1,84 eV ⁽¹⁰⁾ respectivement, nous calculons le seuil d'apparition des deux réactions à 22,36 eV et 22,16 eV respectivement. Le faible écart entre les deux potentiels critiques calculés a priori ne nous permet pas de décider lequel des deux mécanismes est en cause à 22,25 eV.

(g) Le processus à (23,55±0,1)eV. Un premier mécanisme que nous pouvons invoquer pour rendre compte de ce seuil d'apparition est



dont le potentiel d'apparition est situé à 23,36 eV, sachant que le niveau P de l'ion S^+ est situé à 3,04 eV au-dessus du niveau fondamental 4S_u ⁽¹⁰⁾. Il est vraisemblable que l'écart de (0,19±0,1) eV entre PA_{exp} et PA_{calc} , soit dû à l'énergie cinétique emportée par les fragments. La diminution de la valeur de la dérivée première à 24,35 eV serait due entièrement ou en partie à la discrimination des ions porteurs d'énergie cinétique.

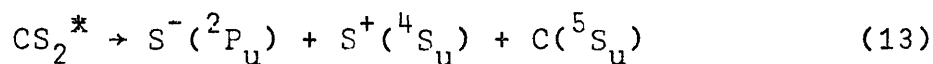
Le deuxième mécanisme attribuable au potentiel critique défini à 23,55 eV serait



dont le seuil est situé à (20,32+2,68)eV = 23,00 eV (le niveau 1S_g est situé à 2,68 eV au-dessus de l'état fondamental 3P_g ⁽¹⁰⁾).

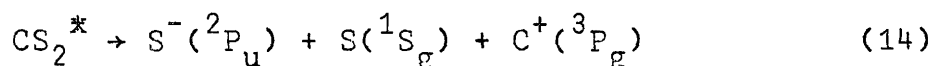
Pour rendre compte de l'écart entre PA_{exp} et PA_{calc} soit (0,5±0,1) eV, nous devons également faire appel à l'énergie cinétique emportée par les fragments.

h) Les processus à (24,50±0,1)eV et (25,65±0,1)eV. En vue d'interpréter le seuil d'apparition de l'ion S par la formation de paire d'ions à 24,50 eV, nous pouvons invoquer le mécanisme



dont le seuil est situé à 24,50 eV, sachant que le niveau 5S_u de l'atome C est situé à 33.735 cm⁻¹ (4,18eV) ⁽¹⁰⁾ au-dessus du niveau 3P_g .

Il ne nous est pas possible cependant d'écarter l'hypothèse de la formation de l'ion S par paire d'ions, par l'intermédiaire du mécanisme



dont le seuil est situé à 23,97 eV ; le niveau 1S_g de l'atome de soufre est situé à 2,75 eV au-dessus du niveau 3P_g ⁽¹⁰⁾. La différence d'énergie entre le seuil expérimental et le potentiel d'apparition calculé, soit $(0,53 \pm 0,1)$ eV, peut être attribuée à l'énergie cinétique emportée par les fragments.

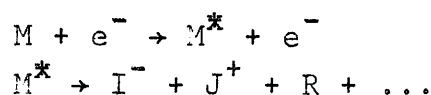
La seule réaction que nous pouvons invoquer pour interpréter le pic caractérisé par un maximum à 25,65 eV est l'apparition de l'ion S^- avec une certaine quantité d'énergie cinétique par l'intermédiaire de l'un des mécanismes (13) ou (14).

Il n'est pas possible de faire appel à l'excitation des atomes C et S ou des ions C^+ et S^+ à un niveau excité supérieur : le seuil d'apparition minimum d'un tel processus serait situé à 27,3 eV ⁽¹⁰⁾.

§2. La formation de paires d'ions dans les molécules polyatomiques CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_3F et C_2H_3Cl .

La description des résultats expérimentaux et leur discussion nécessitent le rappel des relations qui permettront, moyennant certaines hypothèses, d'évaluer a priori le seuil d'apparition des processus de formation de paire d'ions observés par impact d'électrons sur les molécules polyatomiques.

Le potentiel d'apparition (P.A.) d'une paire d'ions par le processus



est donné par

$$P.A.(I^-) = P.A.(J^+) = D(I-J) + D(J-R) + \dots \quad (I)$$

$$+ PI(J) - EA(I) + E_{cin} + E_{exc}$$

où $D(I-J)$, $D(J-R)$,... désignent l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons qui donnent naissance aux radicaux I,J,R... respectivement,

$EA(I)$ et $PI(J)$ représentent l'électroaffinité et le potentiel d'ionisation des atomes ou radicaux I et J,

E_{cin} et E_{exc} sont l'énergie cinétique et l'énergie d'excitation emportées par les fragments ionisés et/ou les fragments neutres. Dans nos évaluations de seuils a priori, faute de données, nous admettons que le terme E_{cin} est nul.

Les données relatives aux énergies de dissociation des diverses liaisons d'une molécule n'étant généralement pas connues, l'évaluation du seuil d'un processus de paire d'ions peut aussi être faite à partir de la relation :

$$\begin{aligned} \text{P.A.}(I^-) = \text{P.A.}(J^+) = \Delta U_f(I^-) + \Delta U_f(J^+) \\ + \Delta U_f(R) + \dots - \Delta U_f(M) \end{aligned} \quad (\text{II})$$

où $\Delta U_f(I^-)$, $\Delta U_f(J^+)$, $\Delta U_f(R)$ et $\Delta U_f(M)$ désignent les chaleurs de formation des ions I^- , J^+ , du (des) radical (radicaux) R et de la molécule M et en admettant que les termes E_{cin} et E_{exc} sont nuls. Il est possible d'évaluer $\Delta U_f(I^-)$ et $\Delta U_f(J^+)$ à partir de :

$$\Delta U_f(I^-) = \Delta U_f(I) - EA(I) \quad (\text{III})$$

$$\Delta U_f(J^+) = \Delta U_f(J) + PI(J) \quad (\text{IV})$$

où la valeur de $\Delta U_f(J^+)$ est fréquemment connue par impact électronique ou par photoionisation.

Les valeurs adoptées pour la chaleur de formation des ions, des radicaux et des molécules ainsi que celles des potentiels d'ionisation des radicaux et des molécules sont reprises dans l'appendice III.

Comme pour les molécules biatomiques, il nous a paru plus aisé de porter notre discussion sur la dérivée première des courbes d'efficacité de formation de paire d'ions.

A. Le METHANE CH_4 .

A l'exception des ions C^- et CH_3^- , d'intensité trop faible, nous avons consigné dans le tableau (II, 4) les résultats expérimentaux relatifs aux ions négatifs, apparaissant par le processus de formation de paire d'ions, qui composent le spectre de masse des ions négatifs obtenu à partir du méthane.

TABLEAU II, 4

H^-		CH^-		CH_2^-	
Réf. (20)	Ce trav.	Réf. (20)	Ce trav.	Réf. (20)	Ce trav.
	{ 13,6 \pm 0,2	24,5 \pm 0,5	{ 24,4 \pm 0,3	23,4 \pm 0,6	{ 23,5 \pm 0,3
	~ 15,5		{ 25,4 \pm 0,1		{ 25,9 \pm 0,5
18,0 \pm 0,6	{ 18,8 \pm 0,2		{ 25,4 \pm 0,2		
	22,5 \pm 0,2		{ 27,0 \pm 0,1		
	-		{ 27,0 \pm 0,2		
	{ 25,4 \pm 0,1		{ 30,3 \pm 0,3		
	-		{ 31,8 \pm 0,4		
	{ 27,5 \pm 0,1		{ 33,8 \pm 0,3		

Dans le même tableau nous avons établi un parallèle avec les résultats obtenus antérieurement par SMITH ⁽²⁰⁾ qui utilise la méthode du courant de seuil pour définir le potentiel d'apparition des ions négatifs. La référence utilisée par cet auteur pour étalonner l'échelle d'énergie des électrons est le seuil d'apparition de l'ion He⁺.

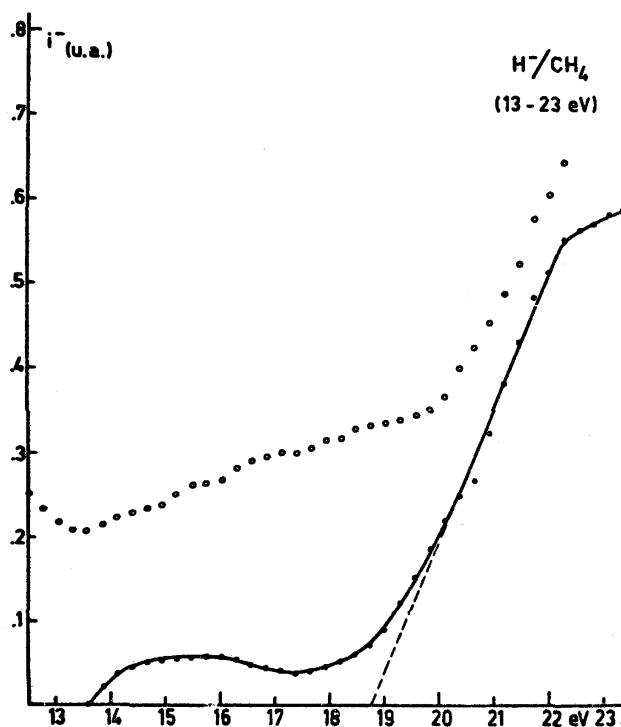
Discussion.

1. L'ion H⁻ (figures II, 3 et 4).

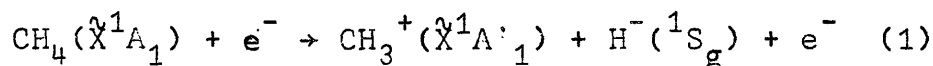
De l'allure de la courbe d'efficacité de formation d'ions H⁻ à partir de CH₄ par un processus de paire d'ions, ressort clairement l'intérêt d'opérer sur la dérivée première des courbes d'ionisation. La structure, très malaisée à définir dans la courbe directe, est mise en évidence de manière plus nette dans la dérivée première.

Pour l'évaluation a priori des potentiels d'apparition des mécanismes de formation de l'ion H⁻ par paire d'ions à partir du méthane, nous avons utilisé la relation (I) en adoptant les valeurs les plus récentes pour les énergies de dissociation D(CH₃-H) = 4,41 eV ⁽²¹⁾, D(CH₂-H) = 4,90 eV ⁽²⁾, D(CH-H) = 4,23 eV ⁽²⁾, D(C-H) = 3,47 eV ⁽³⁾; pour l'électro-affinité EA(H) = 0,75 eV ⁽²²⁾ et en admettant E_{cin} et E_{exc} nuls.

FIGURE II, 3



a) Parmi les nombreux mécanismes possibles de formation de l'ion H⁻ à partir de CH₄, dont l'énumération serait fastidieuse, un seul peut être invoqué pour interpréter le premier seuil d'apparition déterminé à (13,6±0,2)eV et dont le maximum est situé à environ 15,5 eV :



où l'ion CH_3^+ apparaît à l'état fondamental ⁽²⁾. Le potentiel d'apparition calculé à partir du mécanisme (1), est de 13,50 eV.

Il est raisonnable de penser, qu'en raison du bon accord entre le seuil calculé et le potentiel d'apparition expérimental, les fragments apparaissent au seuil avec peu ou pas d'énergie cinétique.

Au cours des travaux les plus récents consacrés à l'ionisation dans le méthane, TSUDA ⁽²³⁾ par impact électronique et CHUPKA ⁽²⁴⁾ par photoionisation, déterminent un premier seuil d'apparition de l'ion CH_3^+ , à partir du méthane, à 13,7 eV et $(13,50 \pm 0,05)$ eV respectivement. Ces potentiels d'apparition sont attribués au mécanisme (1) invoqué plus haut.

La faible intensité de ce processus est vraisemblablement la raison pour laquelle il ne fut pas observé par SMITH ⁽²⁰⁾.

DELWICHE ⁽²⁵⁾ a étudié la courbe d'abondance de l'ion CH_3^+ formé à partir de CH_4 et détermine le premier seuil à $(14,10 \pm 0,05)$ eV, attribué au mécanisme $\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}$.

Par l'étude de la dérivée première de la courbe d'abondance de l'ion CH_3^+ , DEROUANE ⁽²⁶⁾ définit un premier seuil à 14,5 eV.

La courbe de photoionisation obtenue par DIBELER ⁽²¹⁾ et relative à l'ion CH_3^+ , débute à $(14,52 \pm 0,02)$ eV.

D'autre part, le deuxième potentiel critique, observé dans la courbe d'abondance de l'ion moléculaire CH_4 , fait l'objet d'une controverse. Par impact électronique, certains auteurs définissent un seuil à 13,6 eV ^(23,25,27,28), d'autres ne renseignent pas de potentiel critique entre le premier potentiel d'apparition à 13,6 eV et 14,5 eV ^(26,29,30). Par photoionisation ^(21,24) aucune structure bien définie n'est apparente entre le seuil et 14,2 eV.

TSUDA ⁽²³⁾ et MELTON ⁽²⁸⁾ attribuent ce potentiel critique à 13,6 eV au mécanisme (1) de formation de l'ion CH_3^+ par paire d'ions. Cette interprétation n'est raisonnable que dans la mesure où l'état électronique excité CH_4^* , dont la dissociation conduit à la formation d'une paire d'ions, subit l'autoionisation. A l'heure actuelle, aucune évidence expérimentale n'est venue appuyer cette hypothèse ^(21,24,30).

TSUDA ⁽²³⁾ renseigne quatre potentiels critiques entre 13,7 eV et 16,4 eV dont trois sont attribués au mécanisme (1) où l'ion CH_3^+ apparaît à un état vibronique excité.

Dans la courbe d'abondance relative à l'ion H^- (figure II, 3) nous ne sommes pas en mesure de mettre en évidence une structure entre 13,6 eV et 17,5 eV, même à la

suite de la déconvolution.

b) Un deuxième processus, plus intense, a un seuil d'apparition que nous déterminons à $(18,8 \pm 0,2)$ eV et un maximum situé à $(22,5 \pm 0,2)$ eV.

A l'heure actuelle aucun état électronique excité de l'ion CH_3^+ n'est connu par spectroscopie optique : les trois séries de Rydberg relatives à CH_3 découvertes par HERZBERG ⁽³¹⁾ convergent vers l'état électronique fondamental de l'ion CH_3^+ .

Par photoionisation CHUPKA ⁽³⁴⁾ n'observe pas d'état électronique excité de l'ion CH_3^+ entre son potentiel d'ionisation $(9,325)$ eV et 11,8 eV.

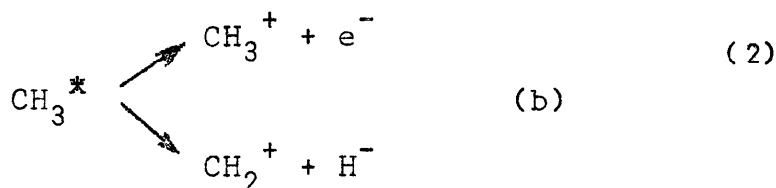
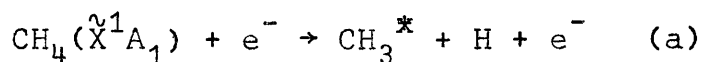
MELTON ⁽³³⁾, par impact électronique sur le radical CH_3 , indique l'existence d'un état vibronique excité de l'ion CH_3^+ à 1,6 eV au-dessus de l'état fondamental. L'existence de cet état a été confirmée par DELWICHE (25) qui lui attribue une symétrie $^3E''$ dans l'hypothèse où l'ion CH_3^+ est plan. COLLIN ⁽³²⁾ propose l'existence d'un état électronique excité $^2A_1'$, situé à environ 6 eV au-dessus de l'état fondamental.

Le seuil défini à 18,8 eV ne peut pas être attribué à l'apparition de l'ion CH_3^+ à l'état $^3E''$. La différence d'énergie, soit 3,6 eV, doit être attribuée à l'énergie cinétique, dont l'ion H^- emporterait 2,4 eV. Nous avons montré antérieurement (voir chapitre I, première partie) que les ions de nombre de masse 1 sont affectés d'une importante discrimination en énergie cinétique. En outre, l'excitation de l'ion CH_3^+ à l'état $^2A_1'$ porterait le seuil d'apparition de la paire d'ions au voisinage de 19,6 eV.

La seule courbe d'abondance de l'ion CH_3^+ du méthane, examinée au-delà de 18 eV, est de DEROUANE ⁽²⁶⁾ qui, dans la courbe dérivée première relative à cet ion, observe deux pics d'autoionisation entre 17 eV et 20 eV. Dans le même domaine d'énergie, cet auteur observe une structure inexpliquée dans la courbe dérivée première de l'ion CH_2^+ provenant du méthane.

CHUPKA ⁽³⁴⁾ observe la formation d'une paire d'ions $\text{CH}_3 + h\nu \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}^-$ au cours de l'étude de la courbe de rendement ionique de l'ion CH_2^+ obtenu par photoionisation du radical CH_3 .

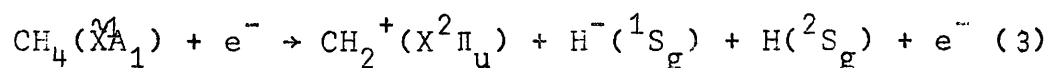
De ces résultats expérimentaux, il nous paraît raisonnable de proposer pour mécanisme de formation de l'ion CH_3^+ et de H^- à 18,8 eV,



où dans le processus primaire (a) le radical CH_3 est formé dans un état électronique excité. La position relative des surfaces d'énergie potentielle, relatives à cet état, par

rapport au niveau vibronique fondamental de la molécule, est telle qu'elle permet à une transition de Franck-Condon d'atteindre l'état CH_3^* de part et d'autre de la limite dissociative. Selon le cas, l'autoionisation ou la dissociation en paire d'ions de CH_3^* sera observée.

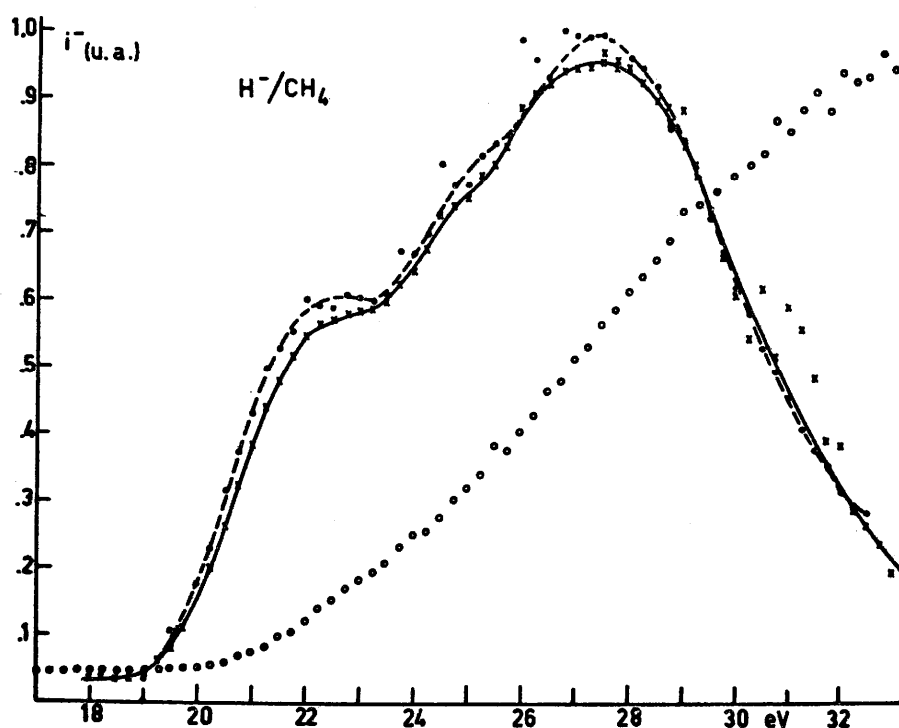
L'intensité du processus et le bon accord, dans le domaine d'erreur de mesure, entre le seuil expérimental et le potentiel d'apparition calculé (18,95 eV) semble indiquer que le mécanisme de formation de paire d'ions la plus probable à $(18,8 \pm 0,2)$ eV est



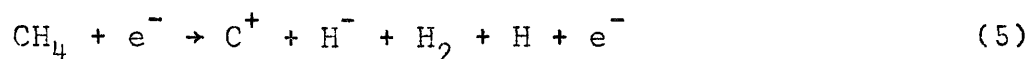
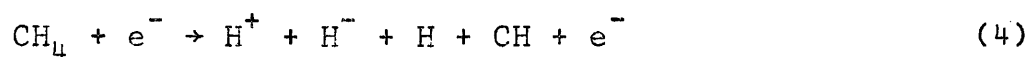
Dans ce processus les fragments apparaîtraient à l'état électronique fondamental, sans énergie cinétique.

c) Au-delà de 22 eV, nous observons deux processus de formation de paire d'ions qui se marquent respectivement par un épaulement à $(25,4 \pm 0,1)$ eV et un maximum à $(27,5 \pm 0,3)$ eV (figure II, 4).

FIGURE II, 4

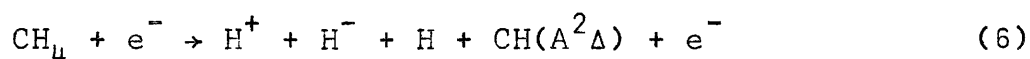


Les deux mécanismes pouvant être invoqués pour l'interprétation de l'épaulement observé à $(25,4 \pm 0,1)$ eV sont :



dont les seuils d'apparition calculés sont 22,4 eV et 23,0 eV respectivement. Bien que nous ne puissions pas exclure a priori le mécanisme (5)⁽³⁶⁾, nous disposons d'une courbe d'ionisation relative à l'ion H⁺, enregistrée par DELWICHE⁽³⁵⁾, dans le domaine de 22 eV à 40 eV. Le seuil d'apparition de l'ion H est situé à 22 eV. Il est raisonnable de penser que le processus de formation de paire d'ions, dont le maximum est situé à (25,4±0,2) eV, ait un seuil à 22,4 eV et soit attribuable au mécanisme (4).

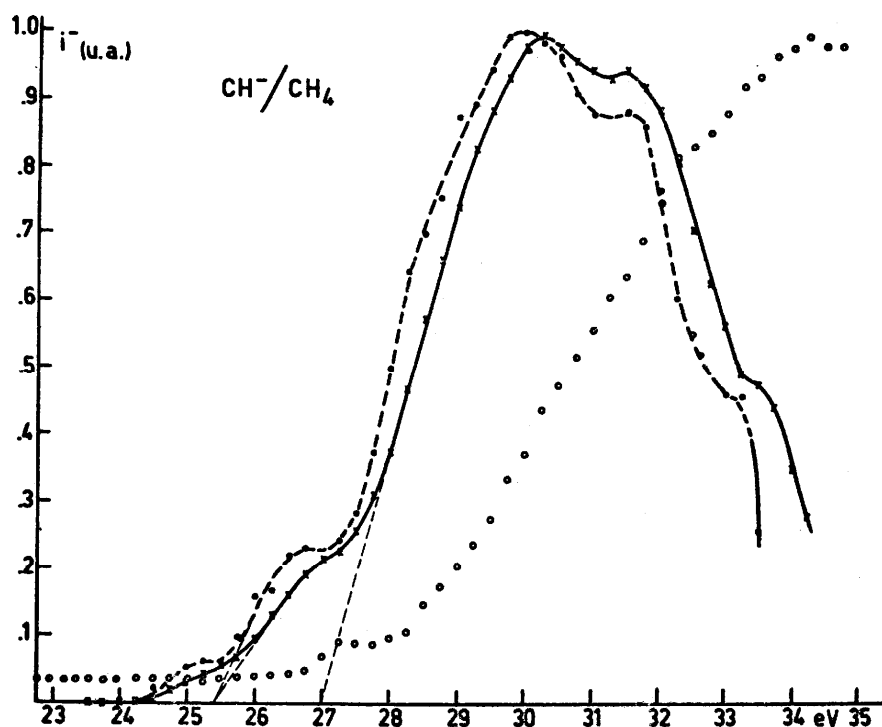
Si nous admettons qu'à 24,4 eV, le processus de formation de paire d'ions donne naissance au radical CH dans un état fondamental X²Π, il est vraisemblable que le processus responsable du maximum observé à (27,5±0,3) eV soit attribuable au mécanisme



dont le seuil serait situé à 25,3 eV, sachant que l'état A²Δ est situé à 23.150 cm⁻¹ (2,87eV) au-dessus de l'état fondamental⁽³⁾.

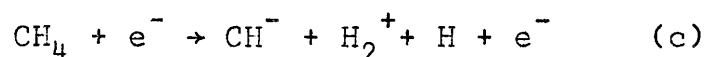
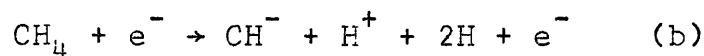
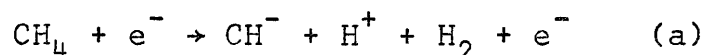
2. L'ion CH⁻ (figure II, 5).

FIGURE II, 5



a) Les trois potentiels critiques (24,4±0,3)eV, (25,4±0,2)eV et (27,0±0,2)eV ont été déterminés à partir de la courbe dérivée première de l'abondance de l'ion CH⁻. Le courant ionique correspondant au nombre de masse 13 est de faible intensité ($i_{\text{CH}^-}/i_{\text{H}^+} = 0,05$ à 50 eV). Les maxima correspondant à ces processus sont situés à (25,4±0,1) eV, (27,0±0,1) eV et (30,3±0,3) eV respectivement.

A priori trois mécanismes peuvent donner naissance à l'ion CH^- par le processus de formation de paire d'ions :

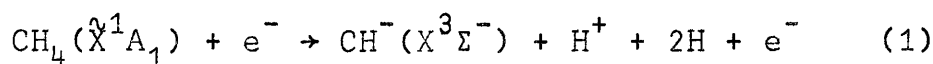


dont nous ne pouvons pas calculer le potentiel d'apparition sans connaître l'électroaffinité du radical CH .

Partant de la position du premier seuil d'apparition, $(24,4 \pm 0,3)$ eV, et sur la base de la relation (I) en supposant nuls les termes E_{cin} et E_{exc} , nous avons calculé la valeur qu'il faudrait attribuer à l'électroaffinité selon chacun des trois mécanismes précités : nous obtenons pour $\text{EA}(\text{CH})$ respectivement $(-1,8 \pm 0,3)$ eV, $(2,7 \pm 0,3)$ eV et $(0,1 \pm 0,3)$ eV.

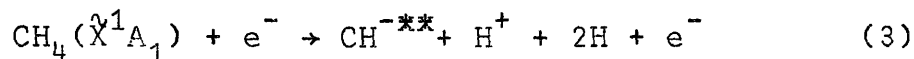
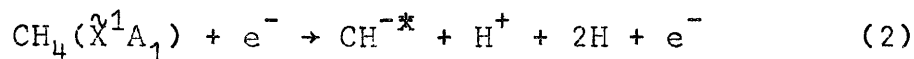
Or la valeur $\text{EA}(\text{CH}) = (2,3 \pm 0,3)$ eV a été obtenue à partir du processus d'attachement électronique dissociatif observé dans la molécule $\text{C}_2\text{H}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}^- + \text{CH}_2 + \text{H}$.

Il est donc vraisemblable que le mécanisme en cause à 24,4eV soit



à partir duquel nous définissons $\text{EA}(\text{CH}) = (2,7 \pm 0,3)$ eV. Dans le mécanisme (1) les fragments CH^- et H_2 apparaissent à l'état électronique fondamental, porteurs de peu ou pas d'énergie cinétique.

Si nous adoptons ce mécanisme (1) pour interpréter le premier seuil d'apparition de l'ion CH^- par paire d'ions, nous pensons ne pouvoir invoquer que l'excitation électronique de l'ion CH^- pour interpréter les potentiels d'apparition supérieurs en énergie. Selon les mécanismes



et à partir des seuils déterminés à $(25,4 \pm 0,2)$ eV et $(27,0 \pm 0,2)$ eV, nous obtenons respectivement les valeurs $\text{EA}_2^*(\text{CH}) = (1,7 \pm 0,2)$ eV et $\text{EA}_3^{**}(\text{CH}) = (-0,1 \pm 0,2)$ eV.

$\text{EA}(\text{CH}) = (1,7 \pm 0,2)$ eV est la première détermination expérimentale qui rencontre la valeur $\text{EA}(\text{CH}) = (1,6 \pm 0,2)$ eV obtenue par CADE⁽³⁷⁾ par la voie théorique. L'expérience semble indiquer que cette dernière valeur de $\text{EA}(\text{CH})$ est attribuable à l'apparition de l'ion CH^- dans un état électronique excité. La valeur $\text{EA}(\text{CH}) = (-0,1 \pm 0,2)$ eV est à comparer avec la valeur $\text{EA}(\text{CH}) = (-0,6 \pm 0,2)$ eV obtenue à partir du processus $\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}^- + \text{H} + \text{H}_2$. Il n'est pas exclu que, dans un processus observé

à 27,0 eV, l'ion CH^- apparaisse dans un état électronique et vibrationnel excité, ou que les fragments emportent une certaine quantité d'énergie cinétique.

Il nous paraît plausible d'invoquer l'existence d'états électroniques excités dans les ions négatifs polyatomiques, et dans le cas particulier de l'ion CH^- . En effet, l'examen du schéma des niveaux d'énergie potentielle relatifs au radical $\text{NH}^{(3,38)}$, isoélectronique de l'ion CH^- , révèle l'existence de trois états électroniques stables (l'état fondamental $X^3\Sigma^-$, et les deux premiers états excités $a^1\Delta$ et $b^1\Sigma^+$) dans un domaine de 2,8 eV.

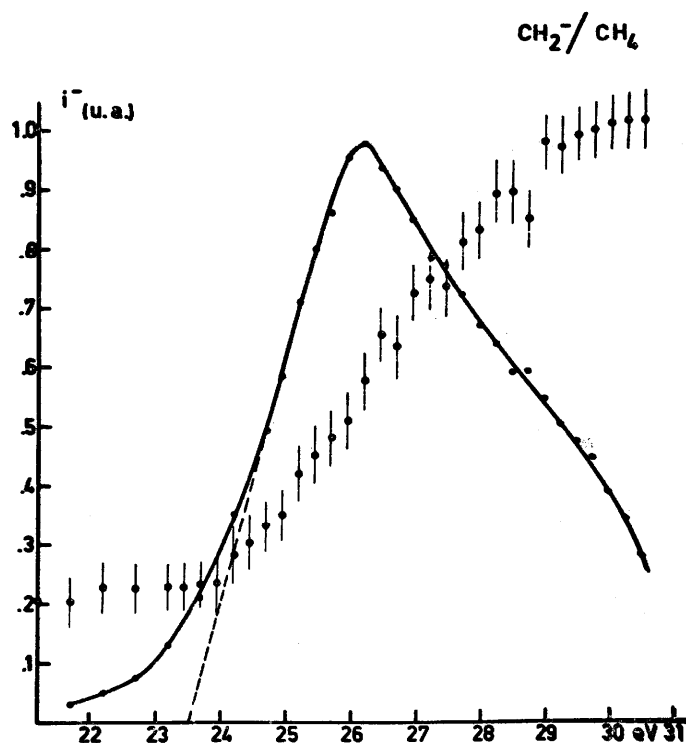
Dans la courbe d'ionisation relative à l'ion H^+ provenant de CH_4 , obtenue par DELWICHE (25,35), le courant ionique mesuré entre 24 eV et 30 eV doit donc en partie être dû aux ions H^+ formés par paire d'ions à la suite des mécanismes (1), (2) et (3).

b) Les maxima situés à $(31,8 \pm 0,4)$ eV et $(33,8 \pm 0,3)$ eV relatifs à CH^- ne peuvent être interprétés que par l'apparition de l'ion CH^- par le mécanisme (3) où les fragments emportent une grande quantité d'énergie cinétique.

En effet l'excitation de l'un des atomes H absorberait une énergie de 10,19 eV (10) ; d'autre part, l'excitation de l'ion CH^- à des niveaux électroniques excités de loin supérieurs à $(2,7 \pm 0,3)$ eV, énergie nécessaire au détachement de l'électron excédentaire de l'ion négatif pour constituer le système $\text{CH}(X^2\Pi) + e^-$ ($E_{\text{cin}} = 0$ eV), ne paraît pas pouvoir être prise en considération.

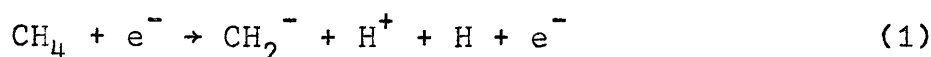
3. L'ion CH_2^- . (figure II, 6)

FIGURE II, 6



Dans la courbe relative à l'ion CH_2^- , ion dont l'abondance est très faible, nous ne parvenons à définir qu'un seuil à $(23,5 \pm 0,3)$ eV. Un maximum est situé à $(25,9 \pm 0,5)$ eV. Aux basses énergies la dérivée première ne présente qu'un accroissement lent; aux énergies élevées, nous observons un épaulement dans le flanc du pic, au voisinage de 28,5 eV.

Un seul mécanisme permet d'interpréter l'apparition de l'ion CH_2^- par le processus de paire d'ions, soit



Partant du seuil déterminé à $(23,5 \pm 0,3)$ eV, et en supposant que les termes E_{cin} et E_{exc} sont nuls, par la relation (I) nous déterminons $\text{EA}(\text{CH}_2) = (-0,6 \pm 0,3)$ eV.

A partir du processus d'attachement électronique dissociatif, observé dans le méthane, donnant naissance au mécanisme $\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}_2 + 2\text{H}$, nous avons déterminé $\text{EA}(\text{CH}_2) = (0,0 \pm 0,3)$ eV.

Il semblerait, dès lors, que $\text{EA}(\text{CH}_2) \geq 0$ eV et que dans le mécanisme (1) l'ion CH_2^- soit porteur d'une certaine quantité d'énergie cinétique.

B. L'ACÉTYLENE C_2H_2 .

Dans le spectre de masse des ions négatifs pris à 50 eV d'énergie des électrons, tous les ions possibles correspondant à la fragmentation de la molécule C_2H_2 , sont représentés. La courbe d'efficacité de formation de paire d'ions relative à C^- , de très faible intensité, n'a pas pu être exploitée.

Il nous a été possible d'étudier les courbes d'abondance relatives aux ions H^- , CH^- , C_2^- et C_2H^- : les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau (II, 5).

TABLEAU II, 5

H^-	CH^-	C_2^-	C_2H^-
{ 18,0 [±] 0,1 21,3 [±] 0,4 (22,5)	{ 22,1 [±] 0,3 24,3 [±] 0,1 (25,5)	{ 22,9 [±] 0,1 - (23,8)	{ 18,4 [±] 0,1 21,1 [±] 0,3 (23,0)
26,3 [±] 0,2 28,7 [±] 0,2 30,4 [±] 0,5	{ 26,2 [±] 0,3	{ 25,9 [±] 0,2 28,3 [±] 0,8	{ 23,6 [±] 0,1

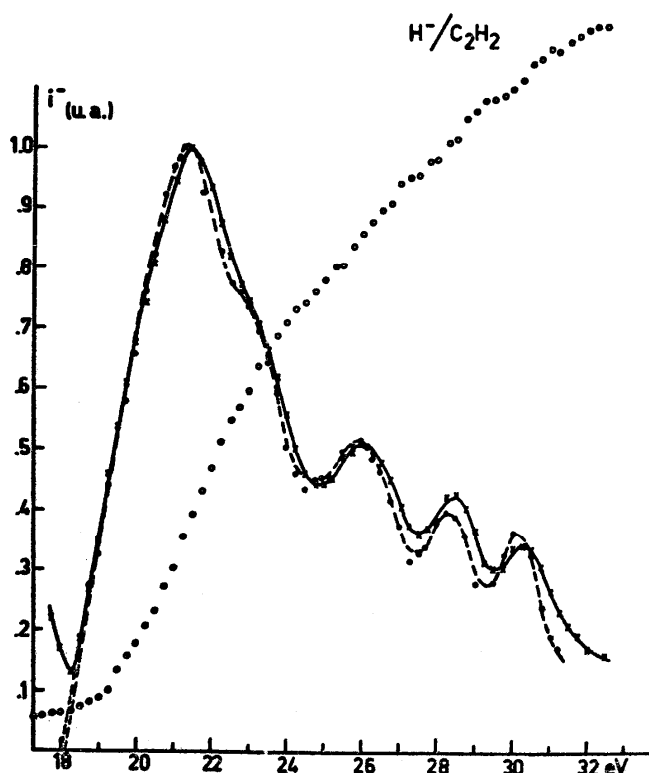
Discussion.

1. L'ion H^- (figure II, 7).

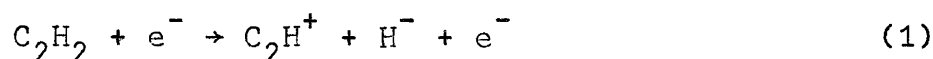
Parmi les cinq processus de formation de paire d'ions qui donnent naissance à l'ion H^- à partir de l'acétylène, seul le premier a pu être caractérisé par son potentiel d'apparition que nous observons à $(18,0 \pm 0,1)eV$.

La position des quatre processus suivants a été définie par le maximum du pic correspondant dans la courbe dérivée première, successivement à $(26,3 \pm 0,2)eV$, $(28,7 \pm 0,2)eV$ et $(30,4 \pm 0,5)eV$. Dans le flanc du premier pic, du côté des énergies élevées, nous observons un épaulement vers $22,5 eV$.

FIGURE II, 7



a) Parmi les différents mécanismes susceptibles de donner naissance à l'ion H^- par paire d'ions à partir de C_2H_2 , le calcul a priori du potentiel d'apparition indique qu'un seul mécanisme est compatible avec le seuil déterminé à $(18,0 \pm 0,1)eV$, soit

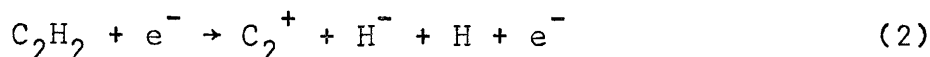


dont $PA_{calc} = (15,40 \pm 0,25)eV$ dans l'hypothèse où les termes E_{cin} et E_{exc} sont nuls et si nous adoptons les valeurs suivantes : $D(HC_2-H) = 4,9 eV$ ^(3,24), $EA(H) = 0,75 eV$ ⁽⁵⁾ et $PI(C_2H) = (11,25 \pm 0,15)eV$ ⁽²⁴⁾. La valeur de $PI(C_2H^+)$ que nous pourrions déduire du seuil d'apparition de l'ion C_2H^+ à $17,22 eV$, obtenue par photoionisation ⁽³⁹⁾, est vraisemblablement trop élevée ⁽⁴¹⁾.

La différence d'énergie de $(2,6\pm 0,2)$ eV, entre le seuil expérimental et le potentiel d'apparition calculé, peut être attribuée (i) soit à la seule énergie d'excitation emportée par l'ion C_2H^+ : PHAM DONG ⁽⁴⁰⁾ détermine un état excité de l'ion C_2H^+ à $(2,2\pm 0,3)$ eV, qui pourrait correspondre à l'état $^3\Pi$ situé à environ 2,5 eV au-dessus de l'état fondamental $^3\Sigma^-$ ⁽⁴¹⁾, (ii) soit à l'énergie d'excitation et à l'énergie cinétique emportées par les deux fragments C_2H^+ et H. Si nous nous rappelons que les ions H- sont très sensibles à une discrimination d'énergie cinétique, la première hypothèse nous paraît être la plus vraisemblable.

Dans la courbe d'abondance ionique relative à l'ion C_2H^+ , DELWICHE ⁽²⁵⁾ observe un potentiel critique à $(18,5\pm 0,1)$ eV qu'il attribue soit à de l'autoionisation, soit à l'apparition de l'ion C_2H^+ à un état excité. Dans les courbes de rendement photonique des ions $C_2H_2^+$ et C_2H^+ , obtenues par BOTTER ⁽³⁹⁾, on observe une structure mal définie voisine de 18,0 eV.

MOMIGNY ⁽⁴²⁾ a étudié la courbe dérivée première de l'abondance des ions C_2H^+ et C_2^+ . Le potentiel d'apparition de l'ion C_2H^+ est mesuré à 18,4 eV tandis que la dérivée première relative à l'ion C_2^+ présente une très lente croissance au-dessous du seuil situé à 23,6 eV. Cette trainée qui s'étend de 18 eV à 22 eV correspond au domaine d'énergie où nous localisons le premier pic de la dérivée première relative à l'ion H-. Cependant le minimum d'énergie requis par le mécanisme



est de $(22,2\pm 0,2)$ eV, en supposant que tous les fragments sont formés à l'état fondamental sans emporter d'énergie cinétique.

Il reste cependant que $PA(C_2H^+) = 18,4$ eV déterminé par impact d'électrons ⁽⁴²⁾ est en excès par rapport à $PA(C_2H^+) = 17,22$ eV obtenu par photoionisation ⁽³⁹⁾. Cet écart peut être attribué à une contribution non négligeable, au voisinage du seuil d'apparition du courant ionique de C_2H^+ formé par paire d'ions.

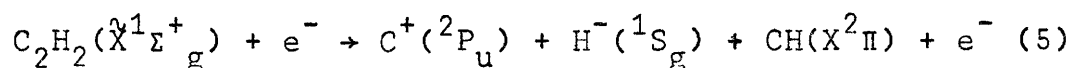
b) Les processus succédant à celui correspondant au premier pic ont été caractérisés par la position des maxima à $(26,3\pm 0,2)$ eV, $(28,7\pm 0,2)$ eV et $(30,4\pm 0,5)$ eV. L'utilisation du procédé de déconvolution n'a pas permis de résoudre les trois pics relatifs à ces processus. Les mécanismes, que nous pouvons invoquer pour interpréter les résultats expérimentaux, sont repris dans le tableau (II, 6), ainsi que les seuils d'apparition évalués a priori au moyen des relations (I) à (IV).

Lorsque nous examinons, par ailleurs, les résultats expérimentaux relatifs aux ions fragmentaires positifs obtenus par DELWICHE ⁽²⁵⁾ et MOMIGNY ⁽⁴²⁾ notre attention est portée vers les courbes d'abondance de l'ion C^+ . La dérivée première de la courbe de rendement ionique relative à cet ion ⁽⁴²⁾ présente un intérêt particulier, en vue de l'interprétation de l'apparition de l'ion H- par le processus de formation de paire d'ions. Notons que dans le spectre de masse de C_2H_2 , par impact électronique, l'ion C^+ est caractérisé par une faible abondance.

TABLEAU II, 6

Mécanismes	PA(eV) calc	
$C_2H_2 + e^- \rightarrow H^- + CH^+ + C + e^-$	23,40	(3)
$\rightarrow H^- + H^+ + C_2 + e^-$	23,64	(4)
$\rightarrow H^- + C^+ + CH + e^-$	24,02	(5)
$\rightarrow H^- + C^+ + C + H + e^-$	27,54	(6)
$\rightarrow H^+ + H^- + 2C + e^-$	29,87	(7)

En vue de l'interprétation du processus, caractérisé par le maximum situé à $(26,3 \pm 0,2)$ eV, nous pouvons faire appel au mécanisme :

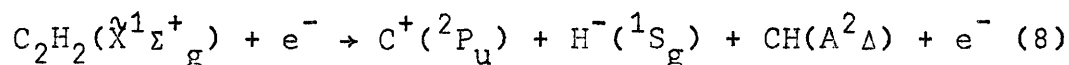


dont le seuil calculé est situé à 24,0 eV.

Dans la courbe directe enregistrée par DELWICHE ⁽²⁵⁾ et dans la courbe dérivée première obtenue par MOMIGNY ⁽⁴²⁾, relatives à l'ion C^+ , on observe un potentiel critique à 24,0 eV et 24,3 eV respectivement.

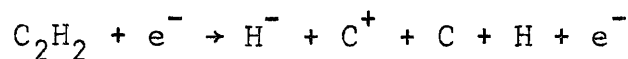
Au cours du mécanisme (5) les fragments doivent donc apparaître à l'état fondamental, porteurs de peu ou pas d'énergie cinétique.

Le processus de formation de paire d'ions caractérisé par le maximum situé à $(28,7 \pm 0,2)$ eV, peut être attribué au mécanisme :



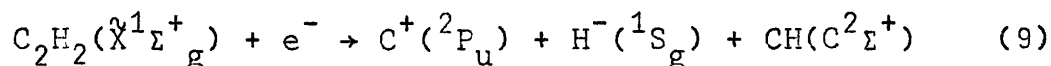
où le radical CH apparaîtrait à l'état $A^2\Delta$, situé à $23,150 \text{ cm}^{-1}$ (2,87 eV) ⁽³⁾ au-dessus de l'état $X^2\Pi$. Le potentiel d'apparition du mécanisme (8) serait situé à 26,89 eV.

Si le mécanisme (8) nous paraît le plus vraisemblable, nous ne pouvons pas exclure la réaction ($PA_{\text{calc}} = 27,54$ eV)

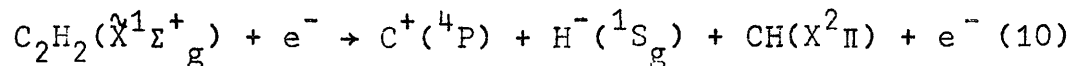


Nous notons que dans le domaine d'énergie de 26 eV à 30 eV la courbe dérivée première de l'ion C^+ ⁽⁴²⁾ ne présente aucune structure apparente.

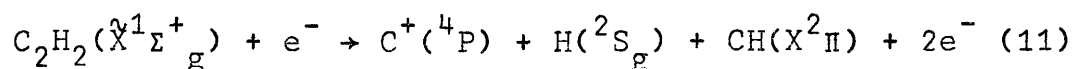
Un des mécanismes, pouvant être invoqué en vue d'interpréter le processus caractérisé par un maximum à $(30,4 \pm 0,5)$ eV, est



et a son seuil d'apparition calculé situé à 27,94 eV, sachant que l'état $\text{C}^2\Sigma^+$ du radical CH est à 31.821 cm^{-1} (3,94 eV) ⁽³⁾ au-dessus de l'état fondamental. En outre, il n'est aucun argument qui nous permette d'éliminer a priori le mécanisme



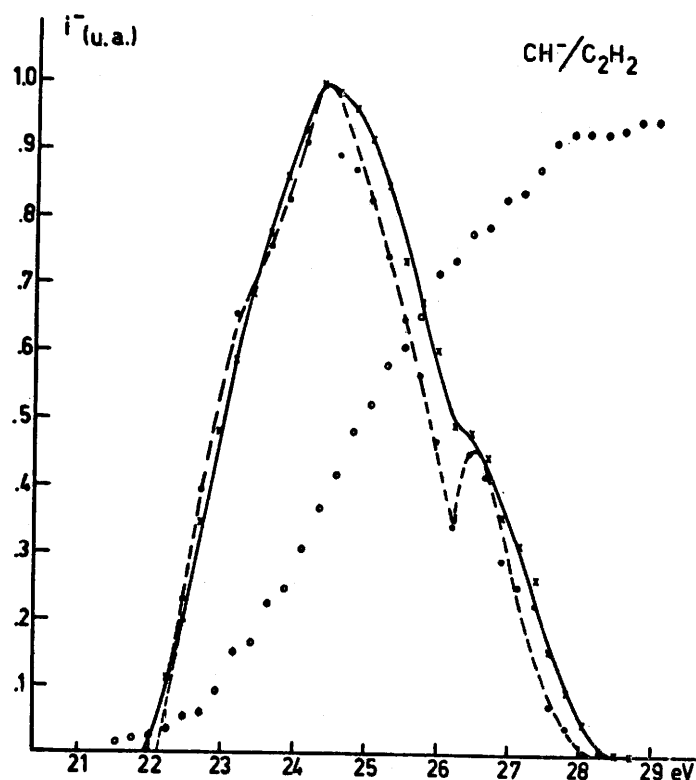
dont le seuil est situé à 29,3 eV, en vue d'interpréter le processus dont le maximum est situé à $(30,4 \pm 0,5) \text{ eV}$. Dans la courbe dérivée première relative à l'ion C^+ , MOMIGNY observe un seuil à 30 eV. Bien que cet auteur interprète ce seuil par le mécanisme ($\text{PA}_{\text{calc}} = 29,9 \text{ eV}$)



le mécanisme d'apparition (10) ne peut pas être exclu.

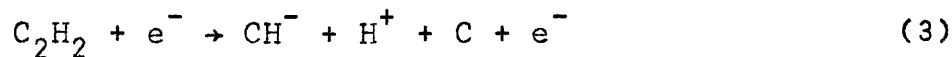
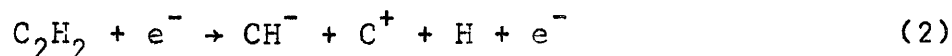
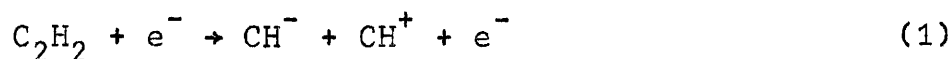
2. L'ion CH^- (figure II, 8).

FIGURE II, 8



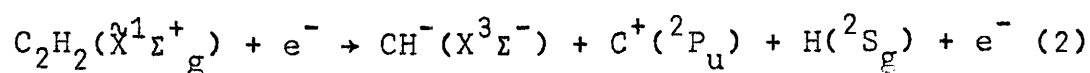
a) Le premier pic observé dans la dérivée première de la courbe d'abondance de l'ion CH^- apparaissant à partir de C_2H_2 est caractérisé par un seuil à $(22,1 \pm 0,3) \text{ eV}$ et un maximum à $(24,3 \pm 0,1) \text{ eV}$. L'allure de la courbe suggère que le pic observé constitue l'enveloppe de plusieurs processus de formation de paire d'ions.

L'ion CH^- peut a priori prendre naissance à partir des trois mécanismes :



dont l'évaluation du potentiel d'apparition n'est possible que si nous connaissons la valeur de $\text{EA}(\text{CH})$. Partant des valeurs de $\text{D}(\text{HC}-\text{CH}) = 9,88 \text{ eV}$ ⁽²⁾ et $\text{D}(\text{C}-\text{H}) = 3,47 \text{ eV}$ ⁽³⁾ des potentiels d'ionisation de C, CH et H soit $11,264 \text{ eV}$, $10,64 \text{ eV}$ et $13,59 \text{ eV}$ respectivement ^(3,10) et sur la base de la relation (I) nous calculons respectivement $\text{EA}_1(\text{CH}) = (-1,58 \pm 0,3) \text{ eV}$, $\text{EA}_2(\text{CH}) = (2,5 \pm 0,3) \text{ eV}$ et $\text{EA}_3(\text{CH}) = (4,8 \pm 0,3) \text{ eV}$, si $\text{PA}(\text{CH}^-) = (22,1 \pm 0,3) \text{ eV}$.

A partir du mécanisme



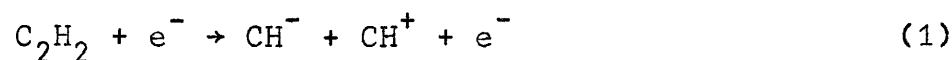
nous définissons $\text{EA}(\text{CH}) = (2,5 \pm 0,3) \text{ eV}$ que nous pouvons comparer avec les valeurs que nous avons obtenues plus haut,

$$\text{EA}_{\text{CH}_4}(\text{CH}) = (2,7 \pm 0,3) \text{ eV} \text{ et } \text{EA}_{\text{C}_2\text{H}_4}(\text{CH}) = (2,3 \pm 0,3) \text{ eV}.$$

Il est raisonnable de penser que le mécanisme (2) conduise à la formation de l'ion CH^- par paire d'ions à $(22,1 \pm 0,3) \text{ eV}$.

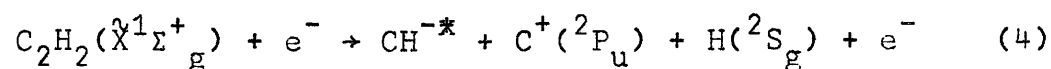
Cette interprétation trouve un appui dans l'existence d'un lent accroissement de la dérivée première de la courbe d'abondance de l'ion C^+ à partir du seuil situé à 19 eV ⁽⁴²⁾ ; nous notons un maximum voisin de $23,5 \text{ eV}$.

Quoique la dérivée première de la courbe de rendement ionique de l'ion CH^+ présente la même allure que celle de C^+ , selon toute vraisemblance nous pouvons exclure le mécanisme



à partir duquel nous déduirions une valeur $\text{EA}(\text{CH}) = (-1,58 \pm 0,3) \text{ eV}$.

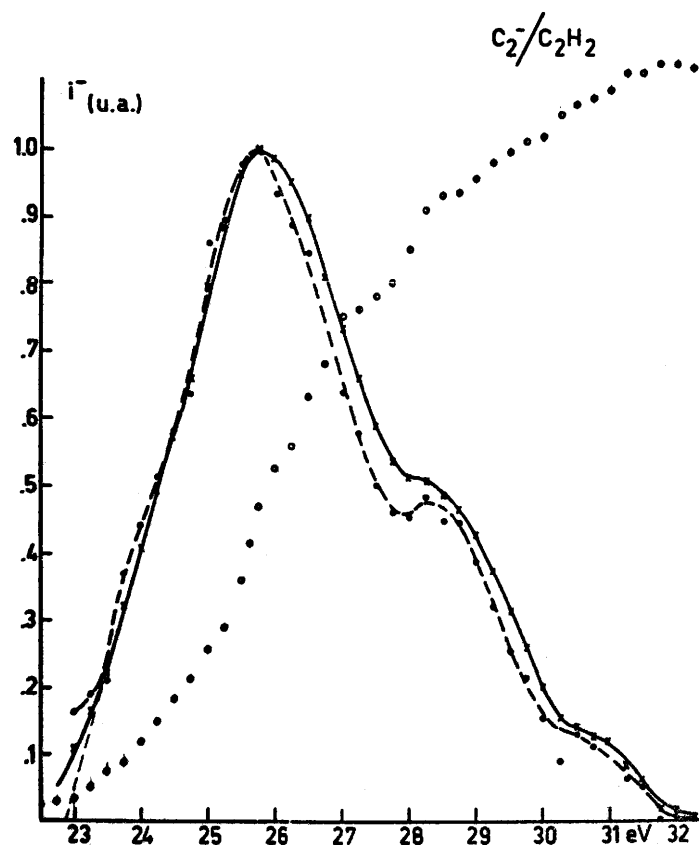
b) Nous avons tenté d'estimer le seuil d'apparition du deuxième processus de formation de paire d'ions correspondant au maximum situé à $(26,2 \pm 0,3) \text{ eV}$ à partir de la courbe dérivée première déconvoluée. L'extrapolation de celle-ci nous conduit à la valeur de $25,5 \text{ eV}$ pour ce seuil, qui peut être interprété par le mécanisme :



dont nous déduisons $EA^*(CH) = (-0,8 \pm 0,3)$ eV. Cette valeur peut être comparée à $EA^*(CH) = (-0,6 \pm 0,2)$ eV déterminée à partir du processus d'attachement électronique dissociatif observé dans le méthane. Dans ce mécanisme, il est vraisemblable que les fragments emportent une certaine quantité d'énergie cinétique.

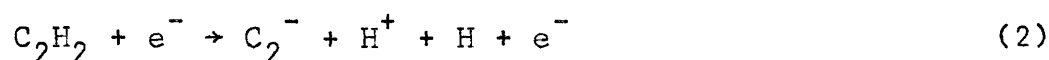
3. L'ion C_2^- (figure II, 9).

FIGURE II, 9



a) La courbe dérivée première relative à l'ion C_2^- produit par impact d'électrons à partir de C_2H_2 indique l'existence de trois processus de formation de paire d'ions. L'épaule observé au voisinage de 30 eV, apparaissant dans la courbe moyenne, n'est pas reproductible.

Seuls deux mécanismes peuvent être invoqués pour interpréter l'apparition de l'ion C_2^- à partir de l'acétylène.



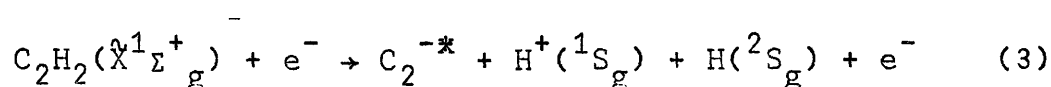
Le seuil d'apparition de ces processus ne pourra être évalué que moyennant la connaissance de la grandeur $EA(C_2)$.

Sur la base de la relation (II) et du premier potentiel d'apparition de l'ion C_2^- .

situé à $(22,9 \pm 0,1)$ eV, nous calculons $EA_1(C_2) = (-1,2 \pm 0,1)$ eV selon (1) et $EA_2(C_2) = (1,5 \pm 0,1)$ eV selon (2), dans l'hypothèse où les termes E_{cin} et E_{exc} sont nuls.

A partir du mécanisme $C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2^- + 2H$, nous avons déterminé, plus haut, la valeur de $EA(C_2) = (3,3 \pm 0,2)$ eV. En vue de l'interprétation des processus d'attachement électronique dissociatif que nous avons observé pour des énergies plus élevées et qui impliquent l'apparition du même ion, nous avons eu recours à l'hypothèse de l'existence d'états électroniques excités dans l'ion C_2^- . A l'appui de cette hypothèse nous avons mentionné les états $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$, situés respectivement à 1,15 eV et 3,19 eV ⁽⁶⁾ au-dessus de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$ caractérisant l'ion N_2^+ , isoélectronique de C_2^- .

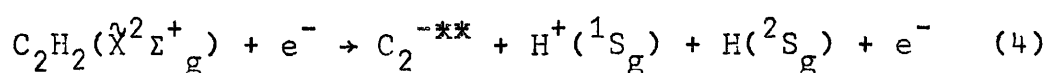
Il est vraisemblable qu'au cours du processus observé à $(22,9 \pm 0,1)$ eV l'ion C_2^- apparaît par



Il est vraisemblable que l'ion C_2^- est formé dans le premier état électronique, excité vibrationnellement et/ou porteur d'une certaine quantité d'énergie cinétique.

b) Le processus caractérisé par un maximum à $(25,9 \pm 0,2)$ eV et dont le seuil est estimé à 23,8 eV est vraisemblablement dû au même mécanisme (3) où l'ion C_2^- emporte une plus grande quantité d'énergie cinétique et/ou une énergie vibronique plus élevée. En effet la différence d'énergie d'environ 0,9 eV entre le premier seuil et 23,8 eV ne peut pas être attribuée à l'excitation électronique de l'atome H, dont le premier niveau excité est situé à 10,19 eV ⁽¹⁰⁾ au-dessus du niveau fondamental.

c) Le dernier processus caractérisé par un maximum à $(28,3 \pm 0,8)$ eV peut être attribué à la formation de l'ion C_2^- soit par le mécanisme (3) soit par



où l'ion C_2^- apparaît à un niveau électronique excité supérieur. Dans l'ion N_2^+ , isoélectronique de C_2^- , la différence d'énergie qui sépare les deux premiers états électroniques excités $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ est de 2,04 eV ⁽⁶⁾. En outre, il n'est pas exclu que dans ce processus, les fragments emportent une certaine quantité d'énergie cinétique.

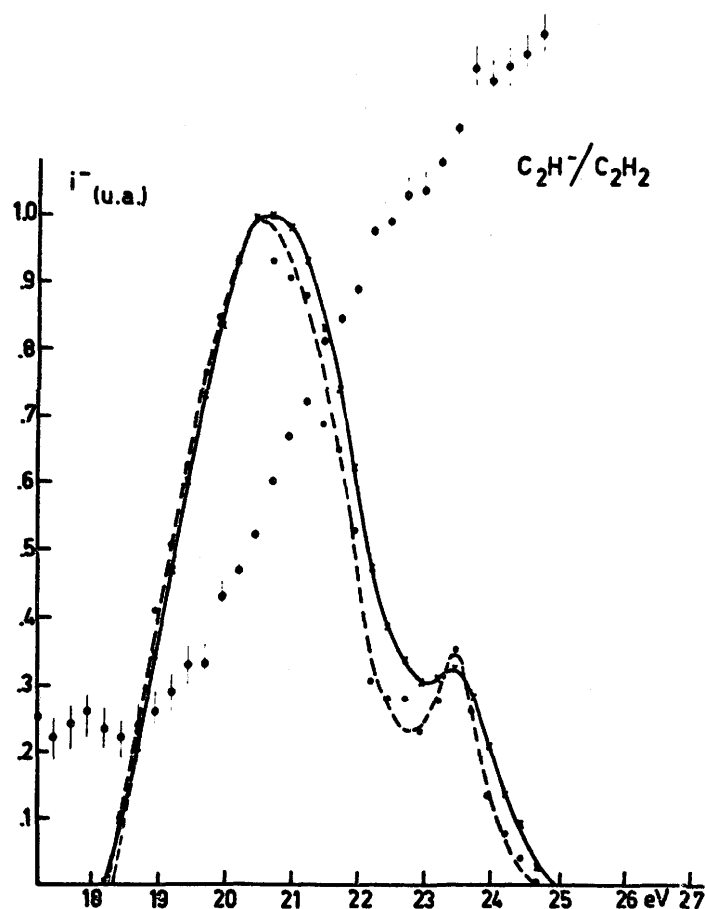
4. L'ion C_2H^- (figure II, 10).

Un seul mécanisme de formation de paire d'ions permet d'interpréter les processus dont les seuils sont observés à $(18,4 \pm 0,1)$ eV et vers 23,0 eV respectivement :



A défaut de connaître la valeur de $EA(C_2H)$, le calcul a priori du seuil d'apparition de l'ion C_2H^- , par ce mécanisme, n'est pas réalisable.

FIGURE II, 10



Si nous adoptons pour valeur de $D(\text{C}_2\text{H}-\text{H}) = 4,9 \text{ eV}$ ⁽²⁾ et $\text{P.I}(\text{H}) = 13,59 \text{ eV}$ ⁽¹⁰⁾, sur la base du potentiel d'apparition et de la relation (I), nous calculons $\text{EA}(\text{C}_2\text{H}) = (0,1 \pm 0,1) \text{ eV}$, en supposant nuls les termes E_{cin} et E_{exc} . Dans l'hypothèse où C_2H emporte peu ou pas d'énergie cinétique, l'ion C_2H^- doit apparaître à un état électronique excité.

Par le mécanisme, dont le seuil a été estimé vers $23,0 \text{ eV}$, il est probable que l'ion C_2H^- apparaisse dans le même état électronique, vibrationnellement excité et/ou porteur d'une importante quantité d'énergie cinétique.

C. L'ETHYLENE C_2H_4 .

Parmi les ions qui composent le spectre de masse des ions négatifs de la molécule C_2H_4 , nous avons étudié l'apparition des ions H^- , CH^- , C_2^- et C_2H^- par le processus de formation de paire d'ions. Dans le tableau (II, 7) nous avons repris les potentiels critiques qui caractérisent ces ions. Les ions C^- , CH_2^- et C_2H_3^- , de trop faible abondance pour permettre une étude de leur courbe d'ionisation, ne sont pas mentionnés ici.

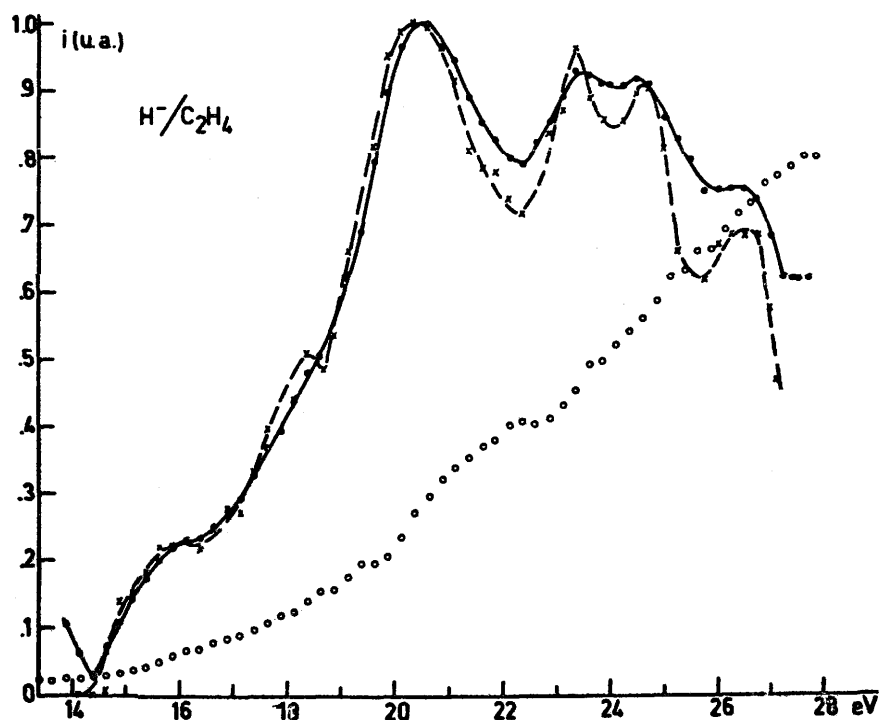
TABLEAU II, 7

H^-	CH^-	C_2^-	C_2H^-
$\{ 14,2^{\pm 0,1}$	$\{ 23,1^{\pm 0,1}$	$\{ 26,8^{\pm 0,1}$	$\{ 18,5^{\pm 0,3}$
$\{ 15,8^{\pm 0,3}$	$\{ 25,9^{\pm 0,4}$	$\{ 28,1^{\pm 0,1}$	$\{ 20,4^{\pm 0,2}$
$(16,1)$	$(25,8)$	$28,0^{\pm 0,1}$	$21,7^{\pm 0,3}$
$\{ 17,9^{\pm 0,2}$	$\{ 28,1^{\pm 0,3}$	$\{ 30,4^{\pm 0,1}$	$\{ 23,6^{\pm 0,1}$
$(17,7)$	$30,0^{\pm 0,4}$	$32,5^{\pm 0,1}$	$23,3^{\pm 0,2}$
$\{ 20,4^{\pm 0,2}$	$32,1^{\pm 0,3}$	$35,0^{\pm 0,7}$	$\{ 27,4^{\pm 0,1}$
$23,4^{\pm 0,3}$			$29,0^{\pm 0,2}$
$24,6^{\pm 0,5}$			$31,3^{\pm 0,3}$
$26,4^{\pm 0,2}$			

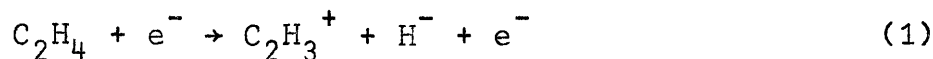
Discussion.

1. L'ion H^- (figure II, 11).

FIGURE II, 11



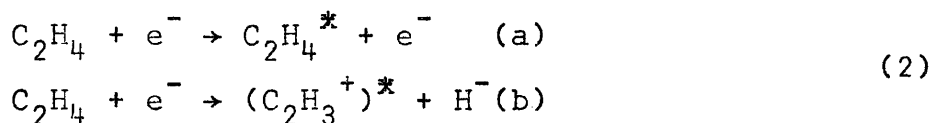
Parmi les nombreux mécanismes possibles de formation de l'ion H^- par paire d'ions à partir de la molécule C_2H_4 , nous ne pouvons retenir qu'un seul mécanisme, en vue d'interpréter le premier processus dont le seuil est situé à $(14,2 \pm 0,1)$ eV et dont le maximum est déterminé à $(15,8 \pm 0,3)$ eV,



Le potentiel d'apparition correspondant à ce mécanisme, évalué a priori, est situé à 12,40 eV, en adoptant la valeur la plus récente de $\Delta U_f(\text{C}_2\text{H}_3^+) = (11,43 \pm 0,02)$ eV déduite du potentiel d'apparition le plus bas, PA (C_2H_3^+) = (13,13 \pm 0,02) eV déterminé par photoionisation ⁽⁴⁵⁾. La différence d'énergie entre PA_{exp} et PA_{calc}, soit 1,8 eV, est attribuable à l'apparition de l'ion C_2H_3 à un état électronique excité.

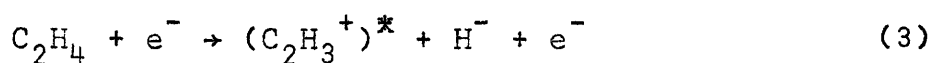
Au cours des plus récents travaux consacrés à l'impact électronique sur la molécule C_2H_4 , DELWICHE ⁽²⁵⁾, COLLIN ⁽³²⁾ et MOMIGNY ⁽⁴³⁾ déterminent le seuil d'apparition de l'ion C_2H_3^+ à (13,9 \pm 0,1) eV, 14,1 eV et (14,17 \pm 0,1) eV respectivement.

Par photoionisation, BOTTER ⁽⁴⁴⁾ détermine le seuil d'apparition de l'ion C_2H_3^+ à 13,80 eV; CHUPKA ⁽⁴⁵⁾ par la même technique définit le seuil $(13,13 \pm 0,02)$ eV \leq PA(C_2H_3^+) \leq (13,25 \pm 0,05) eV. Les courbes de rendement photonique, relatives à l'ion C_2H_3 , présentent une croissance très lente jusqu'à l'établissement d'un palier qui s'étend de 15,4 eV à 15,80 eV. La dérivée première de la courbe d'ionisation de l'ion H^- s'étend entre 14,2 eV et 15,8 eV. La concordance des mesures du potentiel d'apparition de l'ion C_2H_3^+ par impact électronique d'une part et de l'ion H^- d'autre part, nous porte à croire que l'interprétation du seuil à (14,2 \pm 0,1) eV est



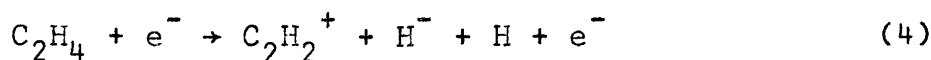
Dans le domaine d'énergie du seuil d'apparition de l'ion C_2H_3^+ , la courbe de photoionisation, obtenue par BOTTER ⁽⁴⁴⁾ ainsi que par CHUPKA ⁽⁴⁵⁾ et relative à l'ion C_2H_4^+ , présente une structure d'autoionisation très peu intense. Il est vraisemblable que l'état électronique impliqué dans le mécanisme (2a) donne lieu à l'autoionisation de la molécule pour les transitions électroniques qui atteignent l'état excité C_2H_4^* au-dessous de la limite de dissociation; au-delà de cette même limite la molécule est dissociée en paire d'ions.

Dans le domaine de 16 eV à 18 eV nous observons un processus dont nous avons estimé le seuil à 16,1 eV : le maximum de la dérivée première est située à (17,9 \pm 0,2) eV. Par impact électronique, COLLIN ⁽³²⁾ observe un deuxième phénomène d'ionisation de l'ion C_2H_3^+ dans le même domaine d'énergie (15,45 eV-17,55 eV). Par la même technique DELWICHE ⁽²⁵⁾ observe le même phénomène entre 15,2 eV et 16,6 eV. La courbe de rendement photonique relative à l'ion C_2H_3^+ , après un palier d'environ 0,4 eV, subit un nouvel accroissement lent vers 15,70 eV. Dans ce domaine d'énergie, l'ion H^- peut apparaître par le mécanisme



Le seuil d'apparition du premier des trois processus, caractérisés par leur maximum à (20,4 \pm 0,2) eV, (23,4 \pm 0,2) eV et (24,6 \pm 0,3) eV successivement, est estimé

voisin de 17,7 eV. A partir de 17,55 eV et dans le même domaine d'énergie, la courbe d'ionisation de l'ion $C_2H_2^+$, étudiée par la technique R.P.D., présente de nombreux écarts à la linéarité. Pour cette raison, le mécanisme



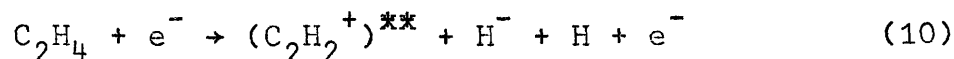
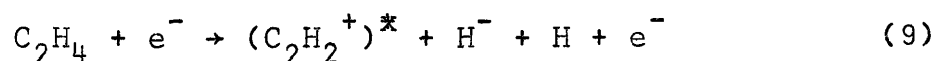
peut être responsable du processus dont le seuil est estimé à 17,7 eV. Le potentiel d'apparition, calculé a priori, correspondant au mécanisme (4) est situé à 17,0 eV.

Les différences d'énergie, qui séparent les deux maxima à 23,4 eV et 24,6 eV du sommet du pic situé à 20,4 eV, sont de 3,0 eV et 4,2 eV respectivement. Si a priori nous pouvons envisager d'interpréter ces processus par l'un des mécanismes figurant dans le tableau (II, 8), il paraît raisonnable d'attribuer les différences d'énergie de 3,0 eV et 4,2 eV à l'énergie d'excitation emportée par l'ion $C_2H_2^+$ (voir point D, paragraphe b, tableau II, 11 à la page 176).

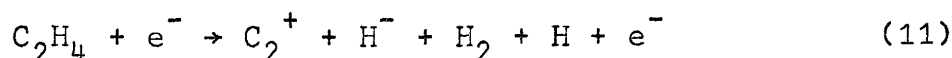
TABLEAU II, 8

Mécanismes	P.A. calc	
$C_2H_4 + e^- \rightarrow H^- + H_2^+ + C_2H + e^-$	21,51	(5)
$\rightarrow H^- + C_2H^+ + 2H + e^-$	22,79	(6)
$\rightarrow H^- + C_2^+ + H_2 + H + e^-$	23,86	(7)
$\rightarrow H^- + H^+ + C_2H + H + e^-$	24,19	(8)

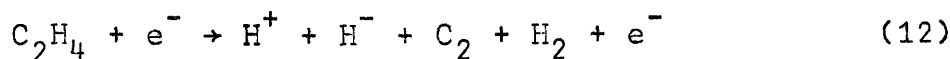
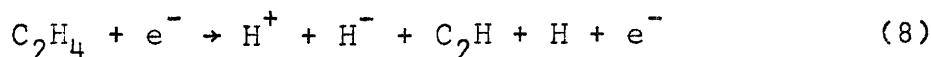
La courbe de rendement photonique de l'ion $C_2H_2^+$ obtenue à partir de C_2H_2 ⁽³⁹⁾ révèle une structure d'autoionisation à environ 2,8 eV et 4,0 eV au-dessus du potentiel d'ionisation de la molécule C_2H_2 . Aux maxima observés à 23,4 eV et 24,6 eV peuvent correspondre les phénomènes.



Le dernier processus, caractérisé par un maximum à $(26,4 \pm 0,2)$ eV peut être attribué soit à la formation d'une paire d'ions où l'ion $C_2H_2^+$ apparaît à un état électronique supérieur, soit à un mécanisme au cours duquel l'ion $C_2H_2^+$ est dissocié



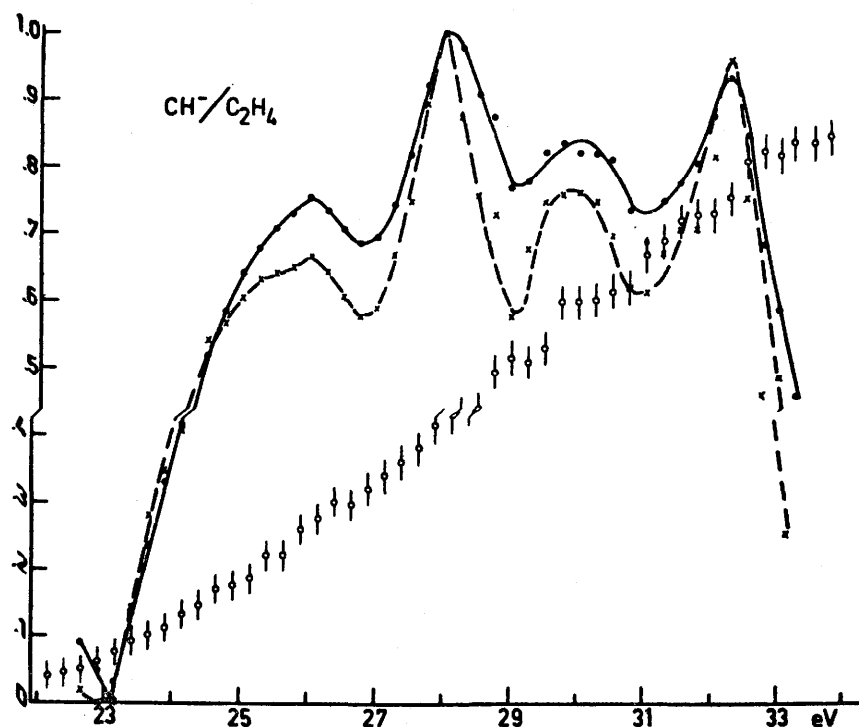
dont le seuil d'apparition calculé est situé à 23,9 eV, Nous ne pouvons cependant pas exclure a priori les mécanismes



dont le potentiel d'apparition calculé est situé à 24,19 eV et 25,45 eV respectivement.

2. L'ion CH⁻ (figure II, 12).

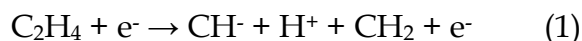
FIGURE II, 12



a) Parmi les quatre processus de formation de paire d'ions qui donnent naissance à l'ion CH⁻, seul le premier a pu être caractérisé par son seuil d'apparition à (23,1±0,1) eV; le maximum est situé à (25,9±0,4) eV.

L'évaluation a priori du potentiel d'apparition des nombreux mécanismes qui peuvent donner naissance à l'ion CH⁻ par suite de la formation d'une paire d'ions, nécessite la connaissance de la valeur de EA(CH).

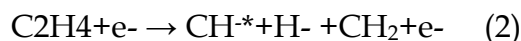
Partant du premier potentiel d'apparition, et sur la base de la relation (I) dans laquelle $D(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) = (7,6 \pm 0,3) \text{ eV}$ ⁽²⁾, $D(\text{CH}-\text{H}) = 4,23 \text{ eV}$ ⁽²⁾ et $D(\text{C}-\text{H}) = 3,47 \text{ eV}$ ⁽³⁾ et où nous supposons nuls les termes E_{cin} et E_{exc} , par le mécanisme



nous calculons la valeur $\text{EA}(\text{CH}) = (2,3 \pm 0,3) \text{ eV}$. Des études précédentes consacrées à l'apparition de l'ion CH⁻ à partir de CH₄, C₂H₂ et C₂H₄ nous avons déduit respectivement les valeurs (2,7±0,3) eV, (2,5±0,3) eV et (2,7±0,3) eV.

Suite au bon accord des différentes valeurs déterminées pour EA(CH), il nous paraît vraisemblable qu'à (23,1±0,2) eV le mécanisme (1) soit en cause. Il n'est pas exclu que l'ion CH⁻ soit porteur d'une faible quantité d'énergie cinétique.

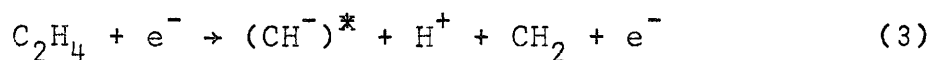
b) Afin de pouvoir estimer le seuil d'apparition du deuxième processus, caractérisé par un maximum à (28,1±0,3) eV, nous avons extrapolé linéairement le flanc du pic situé vers les basses énergies : le seuil serait voisin de 25,8 eV. La différence d'énergie qui sépare les deux potentiels critiques est de (2,7±0,3) eV. Il est raisonnable de proposer



comme mécanisme de formation de l'ion CH⁻. La valeur de EA(CH), déterminée à partir de ce processus, est de (0,0±0,03)eV. Du mécanisme CH₄ + e⁻ → CH⁻ + H⁺ + 2H observé dans le méthane, nous avons déduit la valeur EA(CH) = (-0,1 ± 0,2)eV.

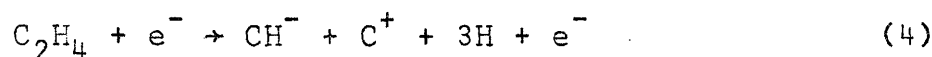
Le seuil situé au voisinage de 25,8 eV peut difficilement être attribué à l'apparition du radical CH₂ à un état électronique excité. La séparation en énergie, qui caractérise l'état fondamental $\tilde{X}^3\Sigma_g^-$ et l'état excité $\tilde{B}^3\Sigma_u^-$ du radical CH₂, est en effet de 70.634 cm⁻¹ (8,76 eV) ⁽²⁾.

L'allure du premier pic de la dérivée première de la courbe d'ionisation de l'ion CH⁻ semble indiquer l'existence d'un deuxième processus de formation de paire d'ions, qui donnerait naissance à l'ion CH⁻ par,

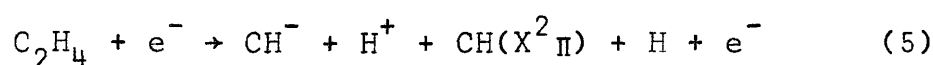


formé à un état électronique excité, situé approximativement à 1,0 eV au-dessus de l'état fondamental. A partir du mécanisme CH₄ + e⁻ → (CH)^{*} + H⁺ + CH₂ + e⁻, nous avons déduit une valeur EA(CH) = (1,7±0,2) eV. Il n'est pas exclu que l'ion CH⁻ soit porteur d'une certaine quantité d'énergie cinétique.

Les processus caractérisés par un maximum à (30,0±0,4) eV et (32,1±0,3) eV ne peuvent pas être attribués au mécanisme (1) où le radical CH₂ apparaîtrait à l'état $\tilde{B}^3\Sigma_u^-$ situé à 8,76 eV au-dessus de l'état fondamental ⁽²⁾. Si a priori nous ne pouvons pas exclure la réaction



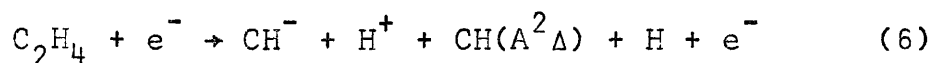
dont le seuil serait situé à 28,1 eV si nous adoptons pour valeur de EA(CH) = 2,7 eV, il est vraisemblable qu'au maximum déterminé à (30,0±0,4) eV nous pouvons attribuer le mécanisme



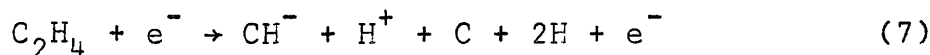
où les différents fragments sont formés à l'état fondamental. Le seuil d'apparition de ce processus de formation de l'ion CH⁻ par paire d'ions serait situé à (23,1±4,2) eV =

27,3 eV où $D(\text{CH-H}) = 4,23 \text{ eV}$ (2).

Au maximum situé à $(32,1 \pm 0,3) \text{ eV}$ correspond vraisemblablement la réaction



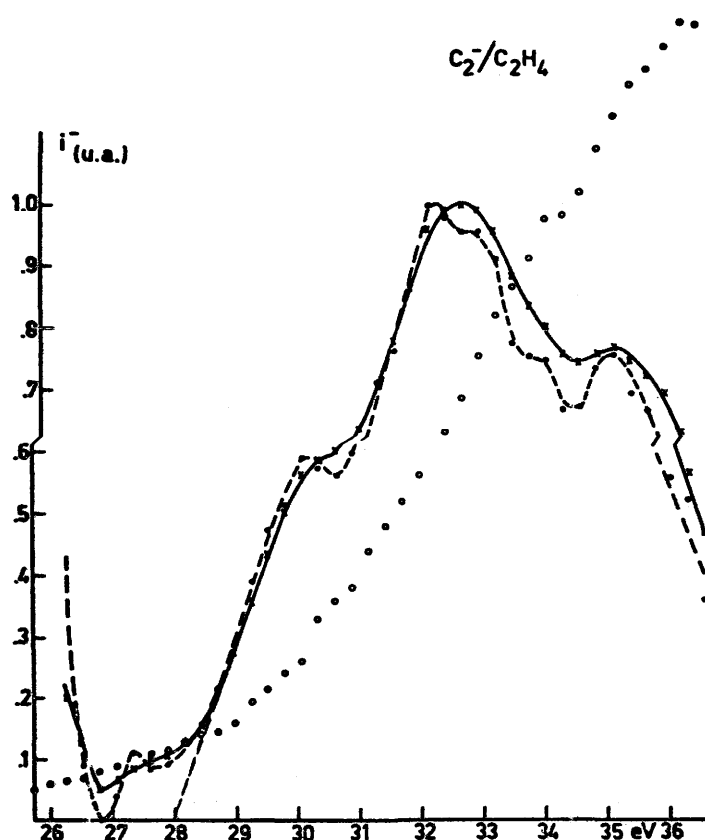
dont le seuil est situé à 30,2 eV, sachant que l'état $\text{A}^2\Delta$ est situé à 23.150 cm^{-1} (2,87 eV) au-dessus de l'état fondamental $\text{X}^2\Pi$ du radical CH (3). Nous ne sommes pas en mesure d'exclure le mécanisme



dont le potentiel d'apparition calculé est situé à 30,4 eV, si nous adoptons la valeur de 2,7 eV pour l'électroaffinité du radical CH .

3. L'ion C_2^- (figure II, 13).

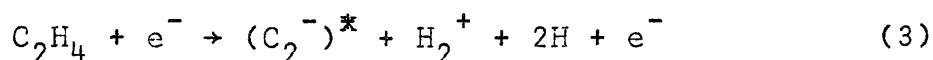
FIGURE II, 13



La dérivée première de la courbe de rendement ionique relative à l'ion C_2^- présente quatre processus dont deux ont pu être caractérisé par leur potentiel d'apparition à $(26,8 \pm 0,1) \text{ eV}$ et $(28,0 \pm 0,1) \text{ eV}$.

Les mécanismes de formation de l'ion C_2^- par paire d'ions à partir de la molécule C_2H_4 ont été repris dans le tableau (II, 9), à chaque mécanisme nous avons

fait correspondre la grandeur (PA+EA(C₂)) exprimée en électron-volts. De ce tableau, il ressort que le mécanisme le plus probable pour l'interprétation du seuil observé à (26,8±0,1) eV est la réaction

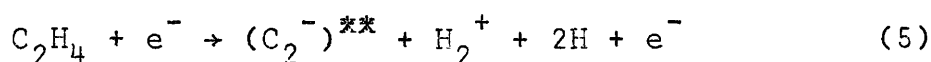


à partir de laquelle nous déduisons EA*(C₂) = (1,2±0,1) eV. La valeur la plus élevée déterminée pour EA(C₂) est de 3,3 eV. Si nous considérons, par comparaison avec l'ion N₂⁺, que le premier état excité de l'ion C₂⁻ est situé à 1,1 eV au-dessus de l'état fondamental, l'ion C₂⁻ doit apparaître en emportant une certaine quantité d'énergie cinétique, d'environ 1 eV.

TABLEAU II, 9

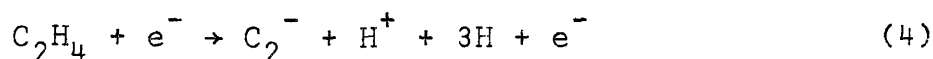
Mécanismes	PA+EA(C ₂)	
$\text{C}_2\text{H}_4 + e^- \rightarrow \text{C}_2^- + \text{H}_2^+ + \text{H}_2 + e^-$	23,52	(1)
$\rightarrow \text{C}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + e^-$	26,20	(2)
$\rightarrow \text{C}_2^- + \text{H}_2^+ + 2\text{H} + e^-$	28,04	(3)
$\rightarrow \text{C}_2^- + \text{H}^+ + 3\text{H} + e^-$	30,70	(4)

Le processus caractérisé par un seuil à (28,0±0,1) eV peut être attribué au mécanisme



où l'ion C₂⁻ apparaît au deuxième état électronique excité qui serait situé à 3,3 eV au-dessus de l'état fondamental de l'ion C₂⁻. Dans l'ion N₂⁺ l'état B²Σ⁺ est situé à 3,19 eV⁽⁶⁾ au-dessus de l'état fondamental.

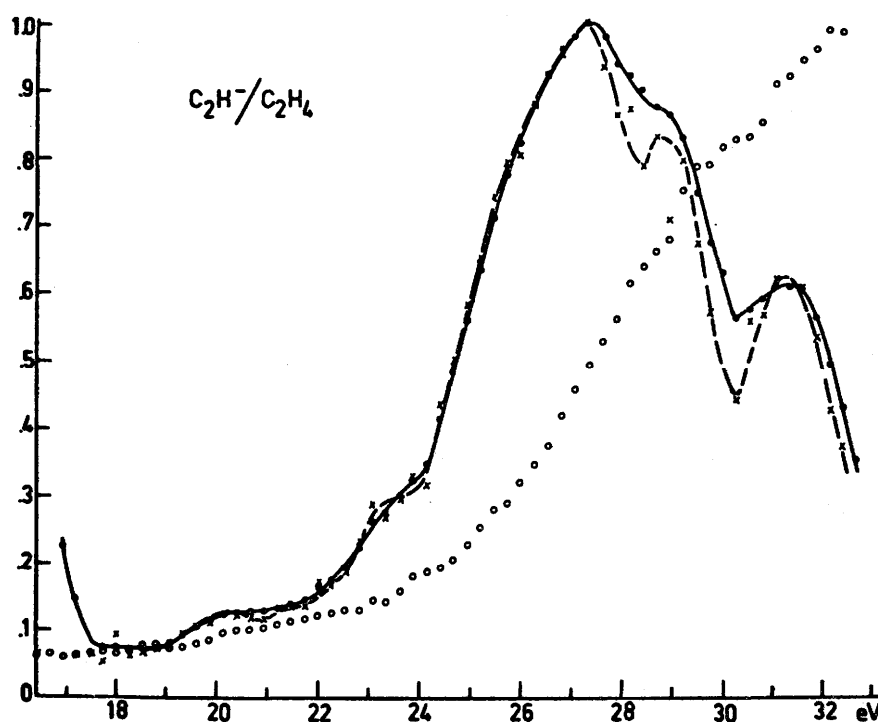
En vue de l'interprétation des processus dont le maximum est observé à (32,5±0,1) eV et (35,0±0,7) eV successivement, le seul mécanisme compatible avec ces résultats expérimentaux est :



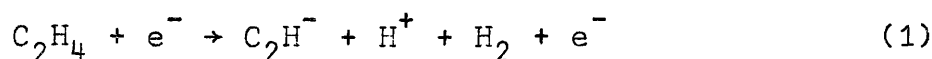
où l'ion C₂⁻ apparaît à un niveau vibronique excité et/ou en emportant une quantité importante d'énergie cinétique.

4. L'ion C_2H^- (figure II, 14).

FIGURE II, 14



En vue de l'interprétation du premier potentiel d'apparition de l'ion C_2H^- à partir de la molécule C_2H_4 , un seul mécanisme peut être attribué au seuil situé à $(18,5 \pm 0,3)$ eV



Sur la base de la relation (II), nous obtenons une valeur de $EA(C_2H) = (1,9 \pm 0,3)$ eV à partir de la réaction (1). Du premier processus d'attachement électronique dissociatif $C_2H_2 \rightarrow C_2H^- + H$ observé dans l'acétylène, nous avons pu déduire la valeur de $EA(C_2H) = (2,1 \pm 0,2)$ eV. Dans le domaine des erreurs de mesure, le bon accord entre les deux valeurs déterminées pour $EA(C_2H)$ constitue un argument en faveur du mécanisme (1) proposé.

Le deuxième processus de formation de l'ion C_2H^- par paire d'ions est caractérisé par un potentiel d'apparition de $(21,8 \pm 0,3)$ eV et un maximum situé à $(23,6 \pm 0,1)$ eV. La différence d'énergie, qui sépare les deux premiers seuils d'apparition, de $(3,2 \pm 0,4)$ eV, est attribuable soit à l'énergie d'excitation de l'ion C_2H^- et/ou à l'énergie cinétique emportée par les fragments

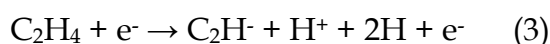


Nous pouvons exclure l'apparition de la molécule H_2 à son premier état électronique excité $B^1\Sigma_u^+$ situé à 91.689 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental ⁽³⁾. En outre, au cours

de l'étude de l'apparition de l'ion C_2H^- par le processus d'attachement électronique dissociatif à partir de C_2H_2 et C_2H_4 nous avons observé, entre les deux premiers seuils d'apparition, les séparations d'énergie de 3,8 eV et $(3,4 \pm 0,1)$ eV respectivement.

L'énergie qui sépare les potentiels d'apparition situés à $(23,3 \pm 0,2)$ eV et $(18,5 \pm 0,3)$ eV est de $(4,8 \pm 0,3)$ eV. Cette énergie correspond vraisemblablement à la dissociation de la molécule d'hydrogène $D(H_2) = 4,476$ eV. Il n'est pas exclu qu'une certaine quantité d'énergie cinétique est impliquée dans ce processus.

Si, pour l'interprétation du processus situé à $(23,3 \pm 0,2)$ eV, nous adoptons le mécanisme



seule la même réaction (3) permet d'interpréter les deux processus caractérisés par un maximum à $(29,0 \pm 0,2)$ eV et à $(31,3 \pm 0,3)$ eV respectivement. Le premier niveau excité de l'atome H étant situé à 10,19 eV au-dessus du niveau fondamental⁽¹⁰⁾ l'excès d'énergie est vraisemblablement converti en énergie d'excitation vibronique emportée par l'ion C_2H^- et/ou en énergie cinétique répartie sur les quatre fragments.

D. LES DERIVES HALOGENES DE L'ETHYLENE.

1. Le monofluorure de vinyle C_2H_3F .

Outre l'étude des ions H^- et F^- les plus abondants du spectre des ions négatifs obtenu par impact électronique sur la molécule C_2H_3F , nous avons tenu à poursuivre l'étude des ions C_2^- et C_2H^- dans le but de disposer d'un nombre suffisant de données pour définir les grandeurs $EA(C_2)$ et $EA(C_2H)$. La faible abondance de l'ion CH^- ne nous a pas permis d'en étudier la courbe d'ionisation. Dans le tableau (II,10) nous avons rassemblé les résultats expérimentaux relatifs aux quatre ions mentionnés plus haut.

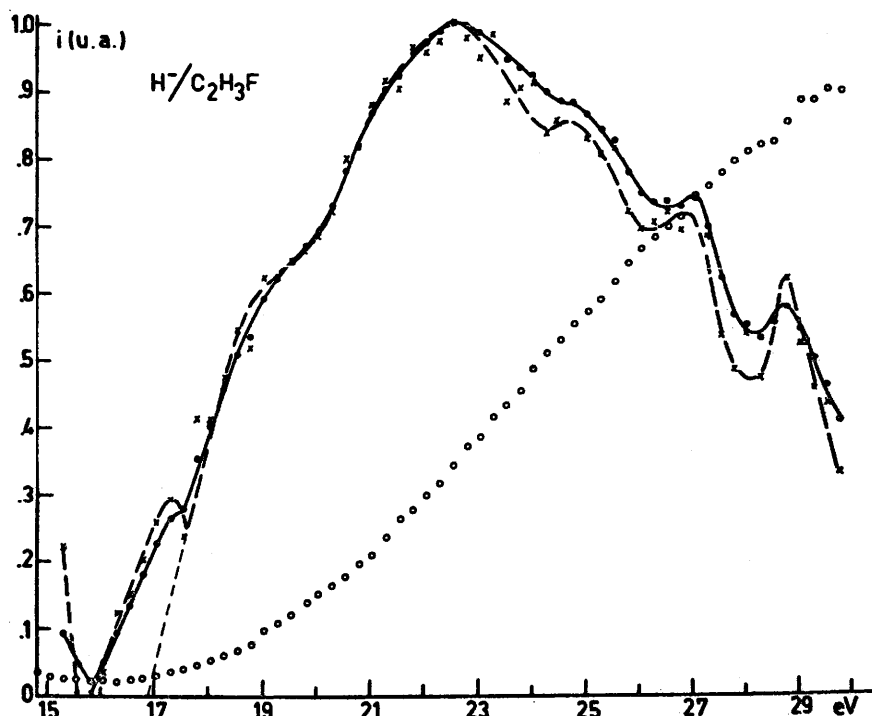
TABLEAU II, 10

H^-	F^-	C_2^-	C_2H^-
15,8 [±] 0,1	12,9 [±] 0,05	21,8 [±] 0,1	18,5 [±] 0,1
{ 17,3 [±] 0,3	{ 14,2 [±] 0,05	{ 22,3 [±] 0,1	{ 20,0 [±] 0,5
(16,9)	15,6 [±] 0,1	23,0 [±] 0,1	19,9 [±] 0,2
{ 20,1 [±] 0,5	(16)	{ 24,8 [±] 0,1	{ 22,2 [±] 0,1
22,8 [±] 0,3	{ 18,5 [±] 0,3	26,6 [±] 0,2	(22,2)
25,1 [±] 0,5	(18)	29,6 [±] 0,3	{ 25,2 [±] 0,2
27,1 [±] 0,4	{ 20,1 [±] 0,3	32,0 [±] 0,1	
28,9 [±] 0,3	23,0 [±] 0,5		

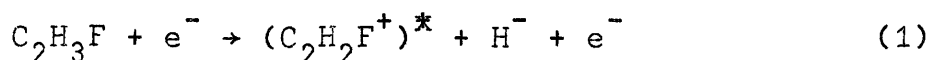
Discussion.

a) L'ion H⁻ (figure II, 15).

FIGURE II, 15



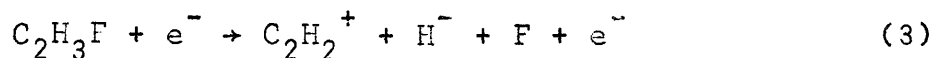
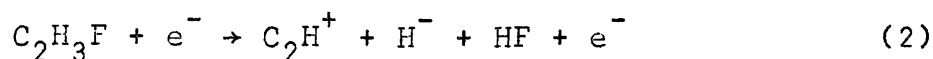
Parmi les nombreux mécanismes, qui peuvent donner naissance à l'ion H⁻ par le processus de formation de paire d'ions à partir de la molécule C₂H₃F, et dont une évaluation a priori du potentiel d'apparition est possible, une seule réaction peut rendre compte du processus caractérisé par un seuil à (15,8±0,1) eV et par un maximum situé à (17,3±0,1) eV,



dont le PA_{calc} est situé à 13,25 eV. La différence d'énergie entre PA_{calc} et PA_{exp}, soit 2,55 eV, est vraisemblablement due en totalité ou en partie à l'apparition de l'ion fluorovinyle à un état électronique excité. MOMIGNY⁽⁴⁹⁾, déterminant le seuil d'apparition de cet ion à partir de C₂H₃F, du 1-1, difluorure d'éthylène et du 1-2, difluorure d'éthylène, déduit les valeurs de la chaleur de formation (ΔU_f) de l'ion C₂H₂F⁺ de 10,63 eV, 10,99 eV et 12,62 eV respectivement. Si les deux premières valeurs correspondent à la formation de l'ion C₂H₂F à l'état fondamental, ΔU_f(C₂H₂F⁺) = 12,62 eV correspond vraisemblablement à la formation de l'ion fluorovinyle à un état électronique excité.

Par l'extrapolation du flanc à basse énergie du deuxième processus observé dans la dérivée première de la courbe d'ionisation de l'ion H⁻, nous avons tenté d'estimer le seuil, voisin de 16,9 eV. Le maximum est déterminé à (20,1±0,5)eV. Deux mécanismes de formation de l'ion H⁻ par paire d'ions permettent de rendre compte

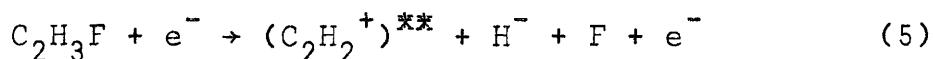
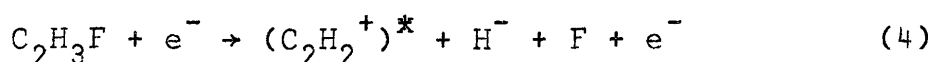
d'un potentiel d'apparition voisin de 16,9 eV :



dont les PA_{calc} respectifs sont situés à 16,3 eV et 17,3 eV. Nous ne sommes pas en mesure, à l'heure actuelle, de décider lequel des deux mécanismes est en cause à 16,9 eV.

La tâche qui consiste à interpréter les processus, succédant au maximum situé à $(20,1 \pm 0,5)$ eV, et caractérisés par un maximum à $(22,8 \pm 0,3)$ eV, $(25,1 \pm 0,5)$ eV, $(27,1 \pm 0,4)$ eV et $(28,9 \pm 0,3)$ eV successivement, est rendue particulièrement malaisée en raison (i) du doute subsistant dans l'attribution d'un mécanisme au processus situé à 16,9 eV et (ii) du grand nombre de mécanismes possibles dans le domaine d'énergie situé entre 21,0 eV et 29,0 eV.

Cependant, si nous adoptons le mécanisme (3) pour interpréter le processus dont le seuil est estimé à 16,9 eV, les deux maxima situés respectivement à $(22,8 \pm 0,3)$ eV et $(25,1 \pm 0,5)$ eV peuvent être attribués aux réactions :

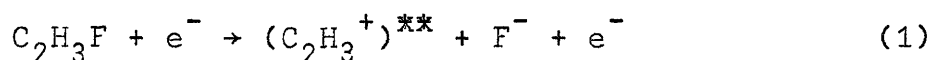


où l'ion C_2H_2^+ apparaît vibroniquement excité. Notons que l'énergie qui sépare les maxima à 22,8 eV et 25,1 eV du processus à 20,1 eV, est de $(2,8 \pm 0,5)$ eV et $(5,0 \pm 0,7)$ eV respectivement. Au cours de l'étude de l'apparition de l'ion H^- à partir de C_2H_4 , nous relevons les intervalles d'énergie de $(3,0 \pm 0,2)$ eV et $(4,2 \pm 0,3)$ eV que nous avons attribués à l'excitation de l'ion C_2H_2^+ .

Dans le domaine d'énergie de 20 eV à 29 eV, il ne nous est cependant pas possible d'exclure les processus de formation de l'ion H^- par l'intermédiaire de mécanismes de fragmentation plus profonde de la molécule.

b) L'ion F^- (figure II, 16).

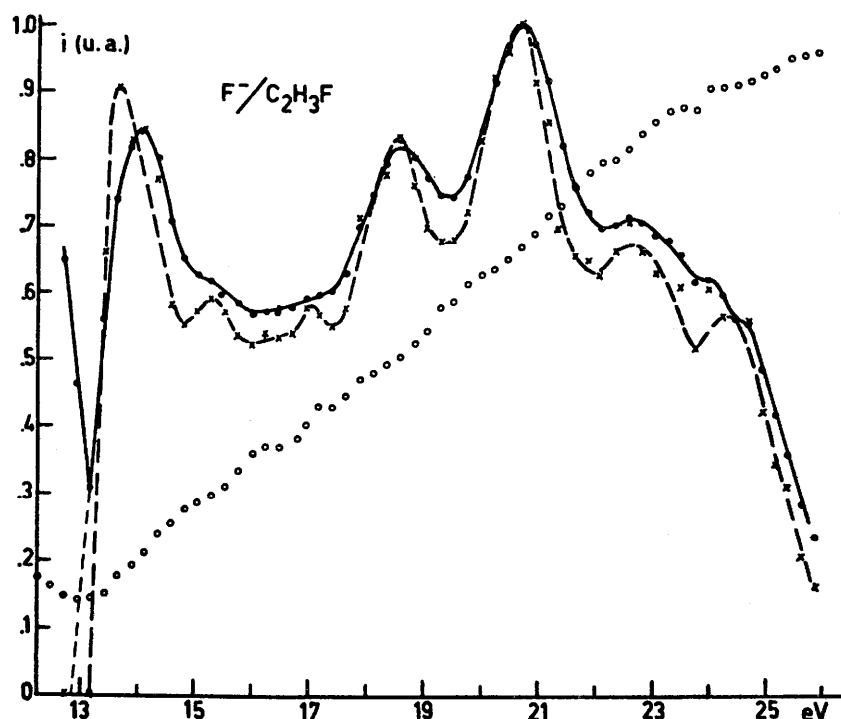
Le premier pic observé dans la dérivée première de la courbe d'ionisation de l'ion F^- présente un seuil abrupt qui naît à $(12,98 \pm 0,05)$ eV. Cette allure du pic ressort clairement dans la courbe déconvoluée (en traits interrompus par x à la figure II, 16). Le seul mécanisme auquel nous puissions faire appel pour interpréter le premier potentiel d'apparition de l'ion F^- est



où l'ion C_2H_3^+ apparaît dans un état électronique excité. En effet, le seuil d'apparition, calculé a priori, du mécanisme (1) donnant naissance à l'ion C_2H_3^+ dans l'état

fondamental, est situé à 10,01 eV.

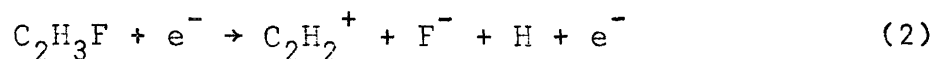
FIGURE II, 16



L'excès d'énergie de 2,97 eV est attribuable, entièrement ou en partie à l'excitation vibronique de l'ion $C_2H_3^+$. A partir de la molécule C_2H_4 , nous avons observé que l'ion vinyle, partenaire de H^- dans la dissociation en paire d'ions, apparaît à un état vibronique excité situé à 1,8 eV au-dessus de l'état fondamental.

Dans l'ion fluorovinyle nous avons observé l'existence probable d'un état électronique excité à $(2,55 \pm 0,1)$ eV au-dessus de l'état fondamental. De ces faits expérimentaux, il est raisonnable de penser qu'au cours du mécanisme (1), dont le potentiel d'apparition est situé à $(12,98 \pm 0,05)$ eV, l'ion vinyle apparaît dans un deuxième état électronique excité.

L'épaule observé à $(15,6 \pm 0,1)$ eV, mieux résolu par déconvolution, ne peut être attribué qu'au seul mécanisme



dont le seuil, calculé sur la base de la relation (II) est situé à 14,6 eV.

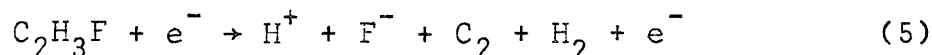
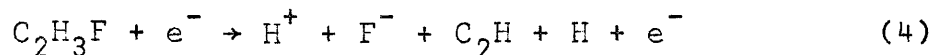
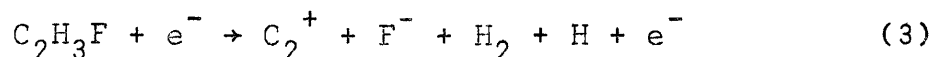
Pour les processus caractérisés par un maximum à $(18,5 \pm 0,3)$ eV et à $(20,1 \pm 0,3)$ eV, nous observons une séparation en énergie de $(2,9 \pm 0,3)$ eV et $(4,5 \pm 0,3)$ eV respectivement, par rapport au sommet du pic situé à 15,6 eV. Ainsi que nous l'avons observé au cours de l'étude de l'apparition par le processus de formation de paire d'ions de H^- et F^- aux dépens des molécules C_2H_4 et C_2H_3F (tableau II, 11), il est raisonnable que ces énergies correspondent à l'apparition de l'ion C_2H^+ à deux états

vibroniques excités distincts.

TABLEAU II, 11

Mécanismes	Maximum(eV)	$E_{exc}(C_2H_2^+)$
A. $C_2H_4 + e^- \rightarrow C_2H_2^+ + H^- + H$	$20,4^{+0,2}$	0
	$23,4^{+0,3}$	$3,0^{+0,3}$
	$24,6^{+0,5}$	$4,2^{+0,5}$
B. $C_2H_3F + e^- \rightarrow C_2H_2^+ + H^- + F$	$20,1^{+0,5}$	0
	$22,8^{+0,3}$	$2,8^{+0,6}$
	$25,1^{+0,5}$	$5,0^{+0,7}$
C. $C_2H_3F + e^- \rightarrow C_2H_2^+ + F^- + H$	$15,6^{+0,1}$	0
	$18,5^{+0,3}$	$2,9^{+0,3}$
	$20,1^{+0,3}$	$4,5^{+0,3}$

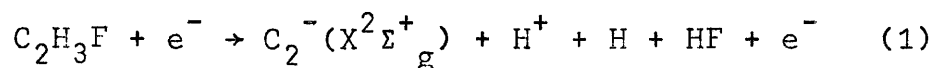
Les derniers processus que nous relevons dans la dérivée première de la courbe d'ionisation de l'ion F^- , sont caractérisés par un maximum situé à $(23,0 \pm 0,5)$ eV et $(24,5 \pm 0,5)$ eV successivement. Les trois mécanismes permettant d'interpréter ces processus



ont leur seuil situé respectivement à 21,47 eV, 21,81 eV et 23,07 eV. Si nous ne pouvons pas exclure les réactions (4) et (5) pour interpréter les deux derniers processus, le mécanisme (3) nous paraît le plus vraisemblable pour rendre compte du processus de formation de l'ion F^- par paire d'ions à $(23,0 \pm 0,5)$ eV. Le maximum situé à $(24,5 \pm 0,5)$ eV serait dû à l'apparition de l'ion C_2^+ à un état électronique excité et/ou porteur d'une certaine quantité d'énergie cinétique.

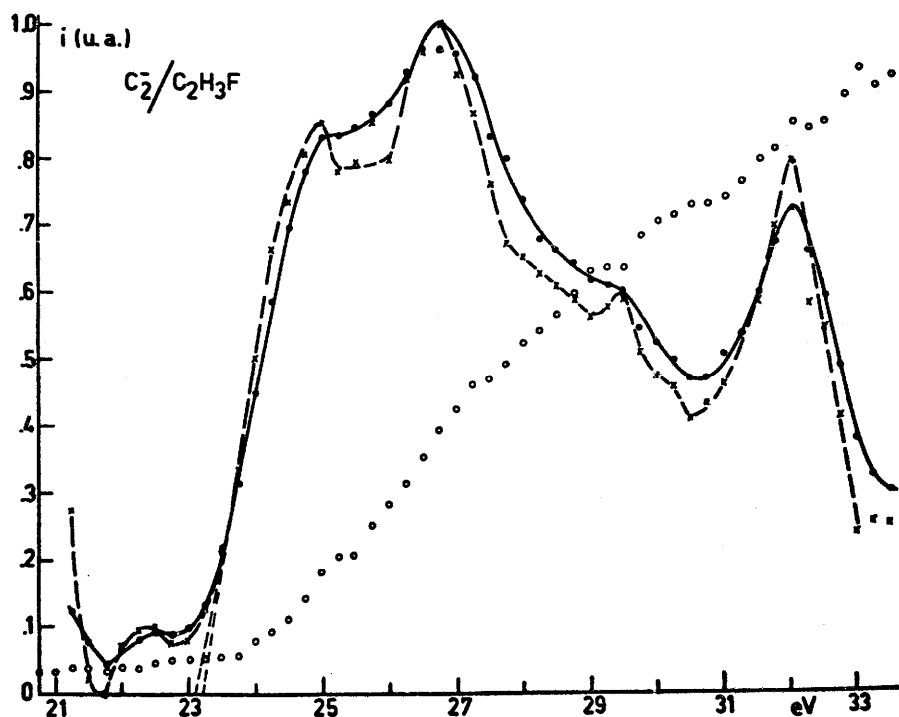
C. L'ion C_2^- (figure II, 17).

Le potentiel d'apparition du premier processus de formation de paire d'ions⁹ relatif à l'ion C_2^- , est situé à $(21,8 \pm 0,1)$ eV : le maximum est déterminé $(22,3 \pm 0,1)$ eV. Parmi les mécanismes qui peuvent donner naissance à l'ion C_2^- , la réaction

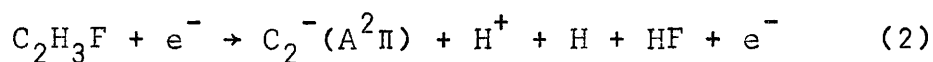


retient particulièrement notre attention. En effet, si nous calculons l'électroaffinité du radical C_2 à partir du mécanisme (1) en utilisant $PA(C_2^-) = (21,8 \pm 0,1)$ eV et sur la base de la relation (II), nous obtenons la valeur $EA(C_2) = (3,3 \pm 0,1)$ eV, en très bon accord avec $EA(C_2) = (3,3 \pm 0,2)$ eV déduite à partir du mécanisme $C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2^- + 2H$. Il est vraisemblable de penser que l'ion C_2^- apparaît dans son état fondamental et sans énergie cinétique.

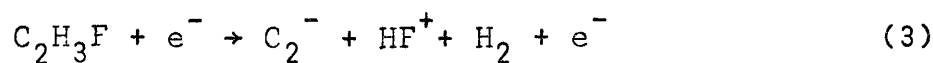
FIGURE II, 17



L'énergie qui sépare le seuil des deux premiers processus, situés à $(21,8 \pm 0,1)$ eV et $(23,0 \pm 0,1)$ eV successivement, est de $(1,2 \pm 0,1)$ eV. Dans l'ion N_2^+ , isoélectronique de C_2^- , le premier état électronique excité $A^2\Pi$ est situé à 1,1 eV ⁽⁶⁾ au-dessus de l'état fondamental. La valeur de l'électroaffinité qui caractérise le radical C_2 , lorsque l'ion C_2^- est formé dans l'état $A^2\Pi$, est de $(2,1 \pm 0,1)$ eV. Il est raisonnable de penser que l'ion C_2^- , apparaissant à 23,0 eV, soit formé dans son premier état électronique excité $A^2\Pi$, par la réaction :



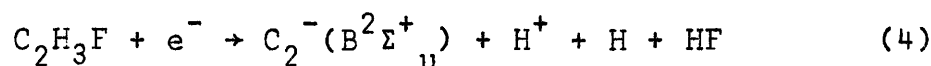
Si la précédente interprétation nous paraît être la plus vraisemblable, nous avons également noté, à cette énergie, la possibilité de la réaction,



qui conduit à une valeur $EA(C_2) = (0,1 \pm 0,1)$ eV.

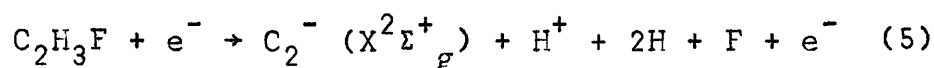
Le seul mécanisme qui permette de rendre compte du processus de formation

de C_2^- par paire d'ions, caractérisé par un maximum à $(26,6 \pm 0,2)$ eV, est

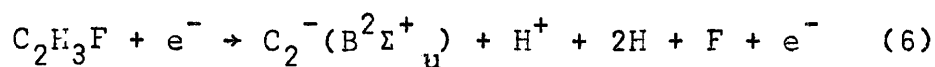


où l'ion C_2^- apparaîtrait à son deuxième état électronique excité $B^2\Sigma_u^+$ situé à 3,2 eV au-dessus de l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$, par comparaison avec la position de l'état $B^2\Sigma_u^+$ qui caractérise l'ion N_2^+ (6). Le seuil d'apparition de l'ion C_2^- par la réaction (4) serait voisine de 25,0 eV : la valeur de $EA(C_2) = (0,1 \pm 0,2)$ eV. A partir de la réaction $C_2H_4 + e^- \rightarrow (C_2)^{**} + H_2^+ + 2H$ nous avons déduit la valeur de $EA(C_2) = (0,04 \pm 0,1)$ eV.

Il ne nous a pas été possible d'estimer le seuil d'apparition des deux derniers processus dont le maximum a été déterminé à $(29,6 \pm 0,3)$ eV et $(32,0 \pm 0,1)$ eV successivement. Il n'est cependant pas exclu qu'à ces énergies correspond un mécanisme de formation de C_2^- tel :



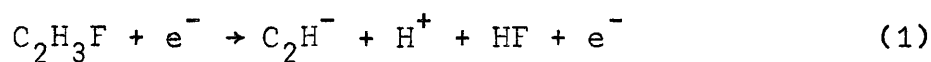
où l'ion C_2^- apparaît à l'état vibronique fondamental. Si nous adoptons pour valeur $EA(C_2) = (3,3 \pm 0,1)$ eV, définie plus haut, le seuil d'apparition de l'ion C_2^- , par la réaction (5), est situé à 27,7 eV. Il est vraisemblable qu'au processus, dont le maximum est déterminé à $(32,0 \pm 0,1)$ eV, corresponde le mécanisme (5) où l'ion C_2^- apparaît dans son deuxième état électronique excité $B^2\Sigma_u^+$,



dont le seuil serait situé à $(27,7 + 3,2)$ eV = 30,9 eV.

a) L'ion C_2H^- (figure II, 18).

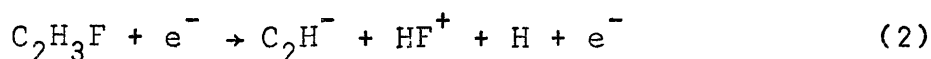
Parmi les mécanismes de formation de l'ion C_2H^- par paire d'ions à partir de C_2H_3F , le seul mécanisme auquel nous puissions faire appel, en vue d'interpréter le processus caractérisé par un potentiel d'apparition à $(18,5 \pm 0,1)$ eV et un maximum à $(20,5 \pm 0,5)$ eV,



conduit à une valeur de $EA(C_2H) = (0,9 \pm 0,1)$ eV. L'étude de la formation du même ion à partir des molécules de C_2H_2 et de C_2H_4 , par le processus d'attachement électronique dissociatif et de paire d'ions, nous avons déterminé les valeurs $(2,1 \pm 0,2)$ eV, $(2,4 \pm 0,2)$ eV et $(1,9 \pm 0,3)$ eV respectivement. Il est probable qu'au cours du mécanisme (1), l'ion C_2H^- apparaît soit dans un état vibrationnel ou électronique excité, soit porteur d'une certaine quantité d'énergie cinétique.

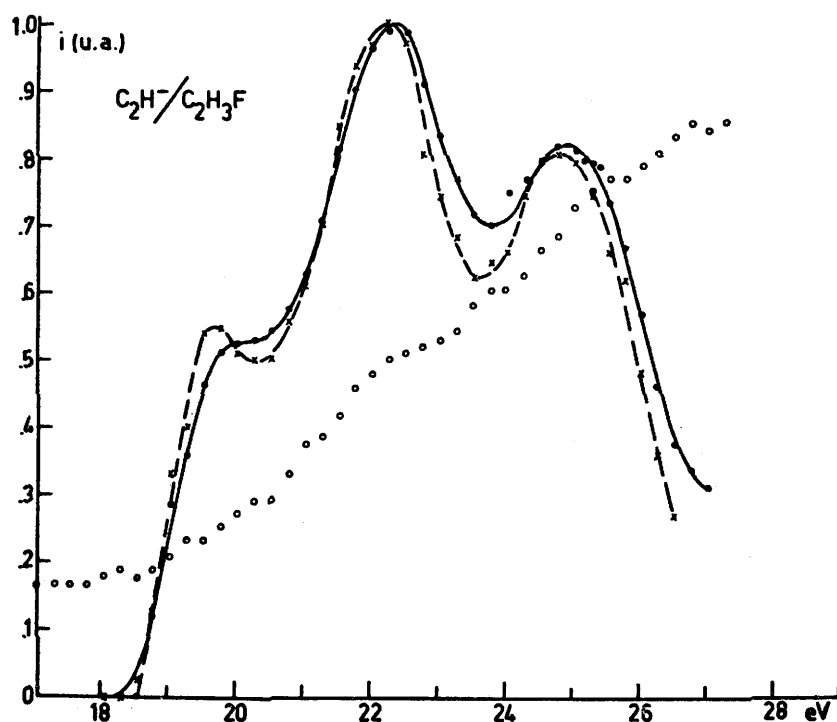
Par extrapolation de la plus grande pente du deuxième pic présent dans la dérivée première de la courbe d'ionisation de l'ion C_2H^- , nous déterminons un deuxième seuil à $(19,9 \pm 0,2)$ eV. Le maximum est situé à $(22,2 \pm 0,1)$ eV. Il est

vraisemblable qu'à cette énergie correspond le mécanisme

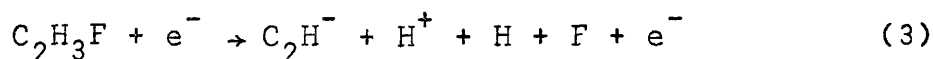


Le bilan énergétique de cette réaction conduit à la valeur $\text{EA}(\text{C}_2) = (1,9 \pm 0,3) \text{ eV}$ proche de celle que nous avons déduite antérieurement à la suite de l'étude de l'apparition du même ion à partir de C_2H_2 et C_2H_4 . Il n'est cependant pas exclu que le seuil à 19,9 eV soit attribuable au mécanisme (1) en faisant appel à l'excitation vibrationnelle de la molécule HF.

FIGURE II, 18



L'énergie qui sépare les deux derniers maxima, situés successivement à $(22,2 \pm 0,1) \text{ eV}$ et $(25,2 \pm 0,1) \text{ eV}$, est de $(3,0 \pm 0,2) \text{ eV}$. Si nous adoptons le mécanisme (2) pour l'interprétation du seuil à 19,9 eV, il est raisonnable de penser que cette différence d'énergie correspond à la dissociation de l'ion HF^+ en H^+ et F , et évaluée à $(3,47 \pm 0,03) \text{ eV}$ ⁽⁴⁷⁾. Le seuil d'apparition du mécanisme



est situé à $(19,9 + 3,47) \text{ eV} = 23,37 \text{ eV}$. Il n'est pas exclu qu'une certaine quantité d'énergie cinétique soit emportée par les fragments.

2. Le monochlorure de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.

Parmi les ions qui constituent le spectre de masse des ions négatifs du monochloroéthylène, nous avons analysé précédemment la formation des ions H^- et C_2H^- par le processus d'attachement électronique dissociatif. Au cours des paragraphes qui vont suivre, nous ferons l'étude de l'apparition de ces mêmes ions par le processus de formation de paire d'ions. Dans le but de pouvoir préciser les données déjà obtenues au sujet de l'électroaffinité du radical C_2 , nous avons également étudié l'apparition de l'ion C_2^- , dont la faible intensité à basse énergie ne nous a pas permis de relever la courbe d'attachement électronique dissociatif. Dans le tableau (II, 12) nous avons rassemblé les données expérimentales relatives aux ions H^- , C_2^- et C_2H^-

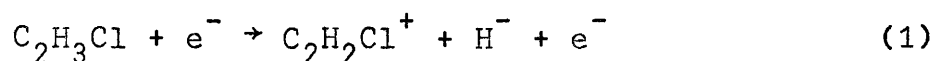
TABLEAU II, 12

H^-	C_2^-	C_2H^-
{ 14,7 \pm 0,2	{ 23,8 \pm 0,2	{ 18,6 \pm 0,1
{ 16,0 \pm 0,2	{ 25,8 \pm 0,2	{ 19,7 \pm 0,3
19,8 \pm 0,5	27,5 \pm 0,5	{ (20,4)
21,9 \pm 0,2	30,2 \pm 0,1	{ 22,1 \pm 0,1
24,1 \pm 0,8	32,2 \pm 0,1	{ (22,8)
26,5 \pm 0,2	34,1 \pm 0,4	{ 25,2 \pm 0,3
		27,0 \pm 0,2
		29,8 \pm 0,1

Discussion.

a. L'ion H^- (figure II, 19).

Le premier seuil d'apparition de l'ion H^- est défini à (14,7 \pm 0,2)eV et nous observons un épaulement à (16,0 \pm 0,2)eV. A cette énergie, le seul mécanisme qui puisse donner naissance à l'ion H^- par paire d'ions



a son potentiel d'apparition calculé à 12,48 eV.

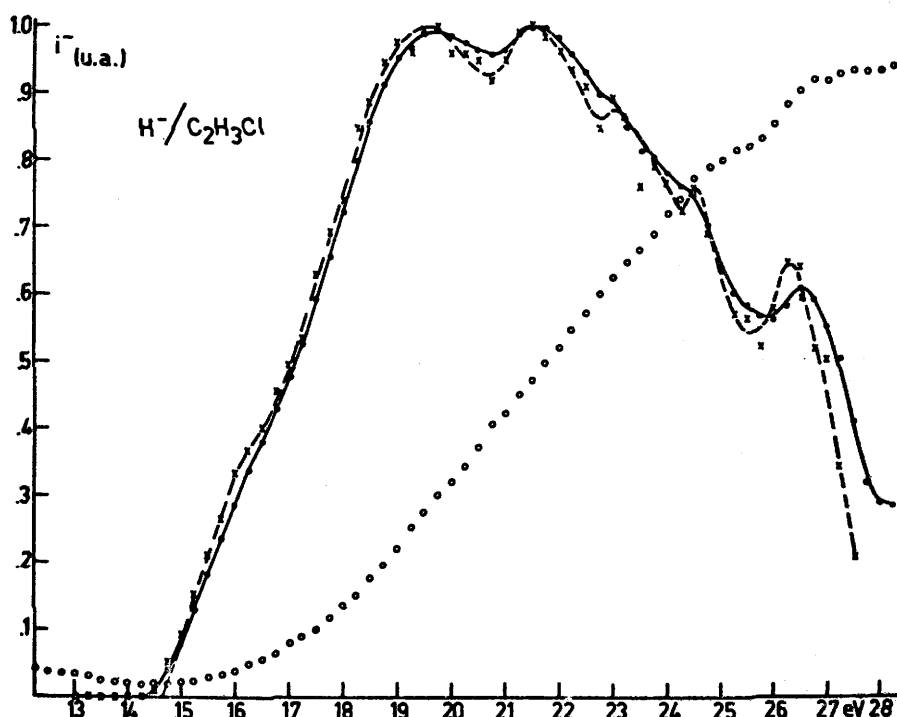
Au cours de l'étude de l'apparition des paires d'ions dans C_2H_4 et C_2H_3F , nous avons été amenés à émettre l'hypothèse de l'apparition des ions $C_2H_3^+$ et $C_2H_2F^+$ dans un état vibronique excité. Il est vraisemblable qu'à l'énergie de 14,7 eV, l'ion $C_2H_2Cl^+$ soit formé dans un état vibronique excité, situé à 2,2 eV au-dessus de l'état fondamental.

Entre le seuil et le premier maximum, la dérivée première de la courbe d'efficacité de formation de paire d'ions présente une structure mal définie. Par les mécanismes qui peuvent donner naissance à l'ion H^- par le processus de paire d'ions, dans le domaine d'énergie situé entre 16,0 eV et 19,8 eV, et dont le calcul a priori du seuil est possible, nous pouvons envisager les trois réactions :

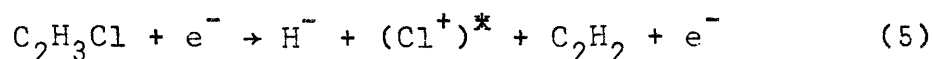
Mécanismes	PA _{calc} (eV)	
$C_2H_3Cl + e^- \rightarrow C_2HCl^+ + H^- + H + e^-$	17,78	(2)
$C_2H_3Cl + e^- \rightarrow C_2H_2^+ + H^- + Cl + e^-$	16,22	(3)
$C_2H_3Cl + e^- \rightarrow Cl^+ + H^- + C_2H_2 + e^-$	17,82	(4)

Il n'est pas exclu que plusieurs de ces mécanismes soient en cause entre 16,0 eV et 19,8 eV.

FIGURE II, 19

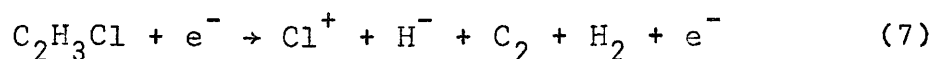
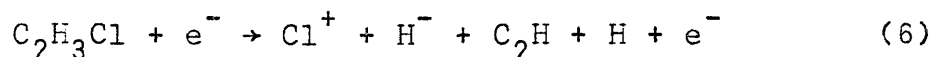


Si il est raisonnable d'admettre qu'entre 16,0 eV et 19,8 eV le mécanisme (4) donne lieu à la formation de l'ion H⁻, il est raisonnable de penser que le maximum déterminé à (21,8 ± 0,2)eV soit attribuable au mécanisme



où l'ion Cl⁺ apparaîtrait au niveau ¹D situé à 11.602 cm⁻¹ (1,45 eV) au-dessus du niveau fondamental⁽¹⁰⁾. Le seuil de cette réaction serait situé à 19,3 eV.

Les processus caractérisés par un maximum à (24,1 ± 0,8) eV et à (26,5 ± 0,2) eV correspondant vraisemblablement à une dégradation plus profonde de la molécule : les réactions telles

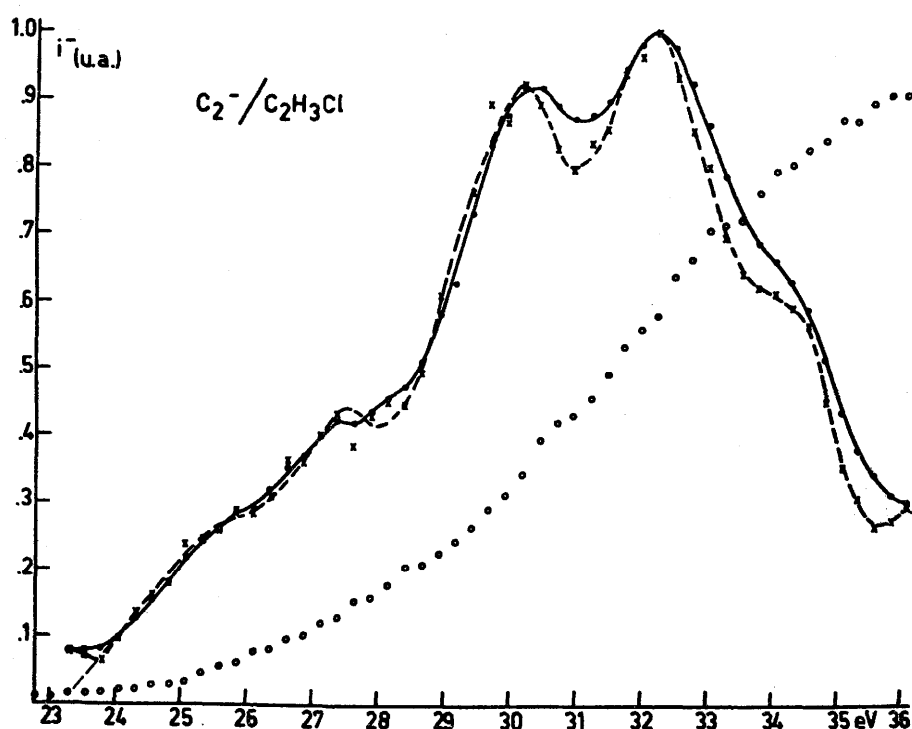


ont leur seuil d'apparition évalués à 22,84 eV et 24,1 eV respectivement.

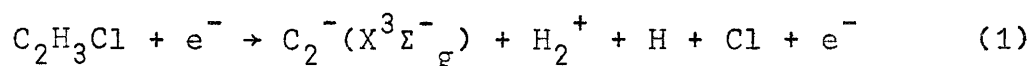
Cependant, nous ne sommes pas en mesure, à l'heure actuelle de préciser lesquels de ces mécanismes permettent d'interpréter la structure observée dans la courbe d'efficacité de formation de l'ion H^- par paire d'ions à partir de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.

b. L'ion C_2^- (figure II, 20).

FIGURE II, 20



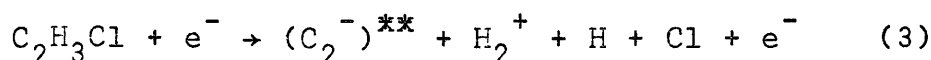
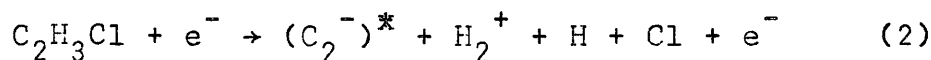
Si nous admettons la valeur de 3,3 eV pour l'électroaffinité du radical telle que nous l'avons déduite de l'étude de l'apparition de l'ion C_2^- à partir de l'acétylène et du monofluorure de vinyle, le seul mécanisme que nous puissions proposer en vue d'interpréter la formation de l'ion C_2^- à partir de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ à $(23,8 \pm 0,2)$ eV est



dont nous déduisons $\text{EA}(\text{C}_2) = (3,4 \pm 0,2)$ eV, en bon accord avec les valeurs définies à partir de l'acétylène et du monofluorure de vinyle. Il est vraisemblable de penser que peu ou pas d'énergie cinétique soit impliquée dans cette réaction.

Le premier processus est suivi de deux maxima déterminés à $(27,5 \pm 0,5)$ eV et à $(30,2 \pm 0,1)$ eV respectivement. Par une extrapolation linéaire de la plus grande pente,

nous avons tenté d'estimer le seuil du troisième processus à 27,2 eV. Il nous paraît raisonnable d'interpréter ces deux processus par les mécanismes

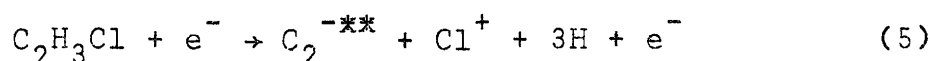
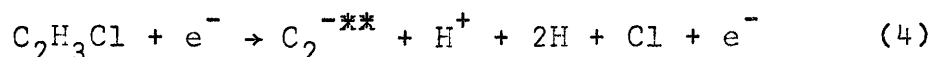


où l'ion C_2^- apparaît à deux états vibroniques distincts. En particulier, la différence d'énergie qui sépare les seuils situés à $(23,8 \pm 0,2)$ eV et 27,2 eV correspond à l'électroaffinité du radical C_2 , soit 3,4 eV. La valeur de $\text{EA}(\text{C}_2) \geq 0$ eV a été déduite antérieurement à partir de la formation de l'ion C_2^- par paire d'ions à partir des molécules C_2H_4 et $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$.

Si cette interprétation nous paraît vraisemblable nous pouvons admettre que le processus, caractérisé par un maximum à $(27,5 \pm 0,5)$ eV, correspond vraisemblablement à l'apparition de l'ion C_2^- dans l'état vibronique excité situé à 1,1 eV au-dessus de l'état fondamental, par comparaison avec l'ion isoélectronique N_2^+ dont l'état $\text{A}^2\Pi$ est situé à 1,1 eV au-dessus de l'état fondamental.

En vue d'interpréter les processus de formation de paire d'ions caractérisés par un maximum à 27,5 eV et 30,2 eV, nous pouvons exclure la formation des atomes H et Cl à leur premier niveau électronique excité, soit à 82.258 cm^{-1} (10,19 eV) ⁽¹⁰⁾ et 71.954 cm^{-1} (8,92 eV) ⁽¹⁰⁾ respectivement. Le seuil correspondant au mécanisme (1), où l'ion H_2^+ est dissocié en H^+ et H, est situé à $(23,8 + 2,65)\text{eV} = 26,45$ eV, est difficilement attribuable à l'un des deux processus précités.

Deux mécanismes peuvent donner naissance à l'ion C_2^- par le processus de formation de paire d'ions dont le maximum est déterminé à $(32,2 \pm 0,1)$ eV,



dont le seuil est évalué à 29,85 eV et 29,67 respectivement. Si le mécanisme (4) nous paraît le plus vraisemblable, nous ne pouvons pas exclure la formation de l'ion H^- par l'intermédiaire du mécanisme (5).

En vue d'interpréter le processus à $(34,1 \pm 0,4)\text{eV}$ nous pouvons invoquer soit le mécanisme (4) où les fragments sont porteurs d'une quantité importante d'énergie cinétique, soit le mécanisme (5) où l'ion Cl^+ apparaît à un niveau excité et/ou les fragments emportent une certaine quantité d'énergie cinétique.

C. L'ion C_2H^- (figure II, 21).

La dérivée première de la courbe d'efficacité de formation de l'ion C_2H^- à partir de monochloroéthylène est caractérisée par un seuil à $(18,6 \pm 0,1)\text{eV}$ et un premier maximum déterminé à $(19,7 \pm 0,3)\text{eV}$. L'interprétation du premier processus est rendu malaisée par les nombreux mécanismes compatibles avec les valeurs de

EA(C₂H) déduites antérieurement à la suite de l'étude de l'apparition de l'ion C₂H⁻ à partir des molécules C₂H₂, C₂H₄, et C₂H₃Cl.

FIGURE II, 21

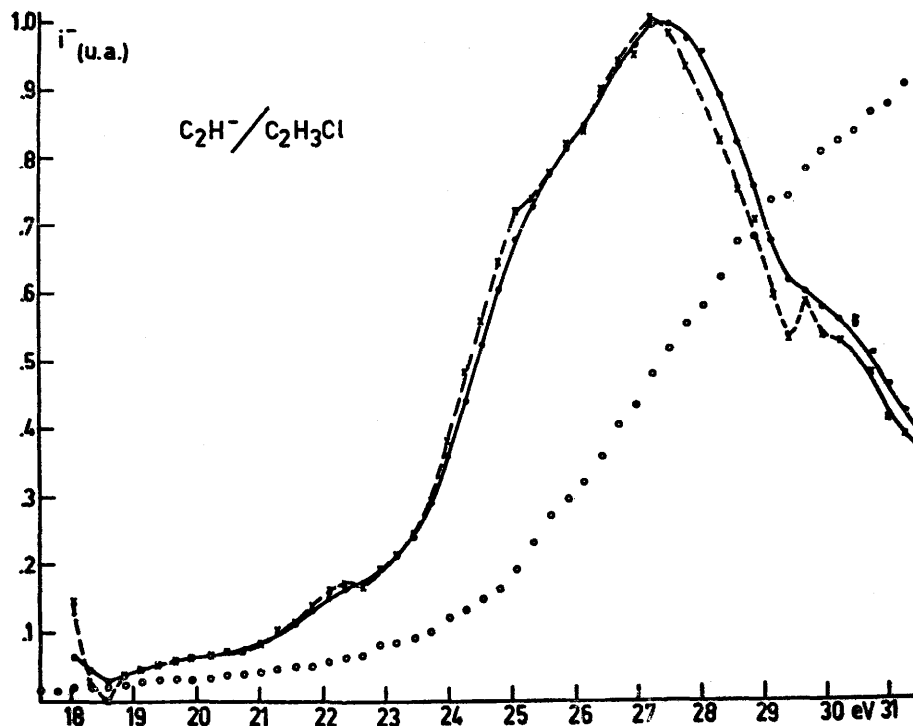


TABLEAU II, 13

Mécanismes	EA(eV)
$C_2H_3Cl + e^- \rightarrow C_2H^- + HCl^+ + H + e^-$	$0,26 \pm 0,1$
$C_2H_3Cl + e^- \rightarrow C_2H^- + Cl^+ + H_2 + e^-$	$0,5 \pm 0,1$
$C_2H_3Cl + e^- \rightarrow C_2H^- + Cl^+(^1D) + H_2 + e^-$	$1,9 \pm 0,1$

Dans le tableau (II, 13) figurent les trois mécanismes permettant d'interpréter le premier processus observé, ainsi que les valeurs de EA(C₂H) déduites à partir de PA(C₂H) = (18,6±0,1)eV et sur la base de la relation (II) rapportée en tête du paragraphe 2 de ce chapitre.

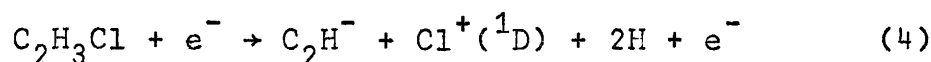
Les mécanismes (1) et (2) ne peuvent interpréter le premier seuil que si l'ion C₂H⁻ apparaît à un état vibronique excité. Les premiers états excités de l'ion HCl⁺ et de la molécule H₂ sont respectivement de 3,53 eV ⁽⁴⁸⁾ et 11,37 eV ⁽³⁾ au-dessus de l'état fondamental. A partir du mécanisme (3) et en faisant appel à l'excitation de l'ion Cl⁺, dont le niveau ¹D est situé à 1,445 eV ⁽¹⁰⁾ au-dessus du niveau fondamental, nous

déduisons une valeur de $EA(C_2H) = (1,9 \pm 0,1)$ eV, proche de celles que nous avons déduites antérieurement à partir des molécules C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_3F .

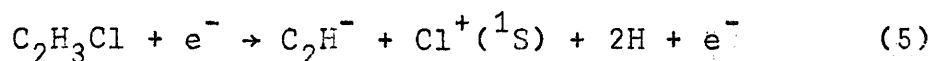
Nous ne sommes pas en mesure de décider lequel des trois mécanismes est le plus probable pour interpréter le seuil à 18,6 eV.

Si cependant nous pouvons raisonnablement invoquer le mécanisme (3) en vue d'interpréter le processus dont le seuil d'apparition est situé à 18,6 eV, il est vraisemblable d'attribuer l'énergie d'environ 1,8 eV, qui sépare le premier seuil du potentiel d'apparition que nous avons estimé à 20,4 eV par extrapolation linéaire, à l'excitation de l'ion au niveau 1S . La différence d'énergie qui sépare le niveau 1D (1,445 eV)⁽¹⁰⁾ du niveau 1S (3,460 eV)⁽¹⁰⁾ est de 2,015 eV.

Par l'extrapolation linéaire de la plus grande pente vers les basses énergies du pic, caractérisé par un épaulement à $(25,2 \pm 0,3)$ eV, nous estimons le seuil à 22,8 eV. L'énergie de $(4,2 \pm 0,3)$ eV, qui sépare le premier seuil à 18,6 eV du potentiel d'apparition estimé à 22,8 eV, peut correspondre à la dissociation de la molécule H_2 ($D^0_0(H_2) = 4,47$ eV⁽³⁾) dans le mécanisme (3):



Le maximum défini à $(27,0 \pm 0,2)$ eV peut correspondre à l'apparition de l'ion Cl^+ au niveau 1S à la suite du mécanisme



dans la mesure où nous pouvons admettre l'interprétation du premier seuil à 18,6 eV par la réaction (3). Le seuil du mécanisme (5) est évalué à $(22,8 + 2,0)$ eV = 24,8 eV. Il n'est pas exclu qu'une certaine quantité d'énergie cinétique soit impliquée dans le processus défini par un maximum à 27,0 eV.

Il est difficile d'interpréter le processus de formation de paire d'ions, caractérisé par un épaulement à $(29,8 \pm 0,1)$ eV (i) par l'apparition de l'ion Cl^+ au niveau 3P situé à 11,58 eV au-dessus du niveau fondamental ou (ii) par l'excitation de l'atome H à 10,19 eV au-dessus du niveau fondamental⁽¹⁰⁾. Il est raisonnable de penser que la réaction (5) soit à l'origine du pic à 29,8 eV, où les fragments emportent une importante quantité d'énergie cinétique.

Conclusions.

Faisant suite à l'étude de la formation de paire d'ions dans les molécules biatomiques, un examen approfondi de ce processus a été poursuivi dans quelques molécules polyatomiques.

1° dans les molécules triatomiques CO_2 et CS_2 . Les courbes d'efficacité de formation de paire d'ions des ions O^- et S^- à partir de CO_2 et CS_2 ont fait l'objet d'une étude détaillée. Les abondants détails de structure présentés par ces courbes ont pu être mis

en évidence par la dérivée première, et résolu par déconvolution.

Nous avons tenté d'interpréter les seuils d'apparition de tous les processus observés.

L'attribution de certains mécanismes est malaisée en raison des lacunes dans la connaissance des niveaux électroniques des ions CO^+ et CS^+ .

Dans le tableau qui suit nous avons consigné les principaux résultats de nos observations et leur interprétation pour les ions O^- et S^- formés à partir de CO_2 et CS_2 respectivement.

2° dans les molécules polyatomiques CH_4 , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$).

Nous avons examiné les courbes d'abondance de nombreux ions négatifs et nous avons tenté d'établir un lien entre certains processus de formation de paire d'ions à partir de ces molécules et les résultats de travaux consacrés à l'apparition d'ions positifs à partir de ces mêmes molécules.

Mécanismes proposés	P.A. (eV)
O^-/CO_2	
$\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{O}^-(^2\text{P}_u) + \text{CO}^+(\text{A}^2\Pi) + e^-$	$20,68 \pm 0,3$
$\rightarrow \text{O}^-(^2\text{P}_u) + \text{CO}^+(\text{A}^2\Pi) + E_{\text{vibr}} + e^-$	$21,58 \pm 0,3$
$\rightarrow \text{O}^-(^2\text{P}_u) + \text{CO}^+(\text{B}^2\Sigma^+) + e^-$	$22,08 \pm 0,3$
$\rightarrow \text{O}^-(^2\text{P}_u) + \text{CO}^+(\text{B}^2\Sigma^+) + E_{\text{vibr}} + e^-$	$23,88 \pm 0,3$
ou $\text{O}^-(^2\text{P}_u) + \text{CO}^+(\ast) + e^-$	$25,03 \pm 0,3$
$\rightarrow \text{O}^-(^2\text{P}_u) + \text{CO}^+(\text{A}^2\Delta) + e^-$	$25,88 \pm 0,3$
$\rightarrow \text{O}^-(^2\text{P}_u) + \text{CO}^+(\ast) + e^-$	$29,08 \pm 0,3$
	$30,93 \pm 0,3$
S^-/CS_2	
$\text{CS}_2 + e^- \rightarrow \text{S}^-(^2\text{P}_u) + \text{CS}^+(\text{X}^2\Sigma^+) + e^-$	$14,20 \pm 0,1$
$\rightarrow \text{S}^-(^2\text{P}_u) + \text{CS}^+(\text{A}^2\Pi)(?) + e^-$	$16,35 \pm 0,1$
$\rightarrow \text{S}^-(^2\text{P}_u) + \text{CS}^+(\text{B}^2\Sigma^+)(?) + e^-$	$19,35 \pm 0,1$

$CS_2 + e^- \rightarrow S^-(^2P_u) + S^+(^4S_u) + C(^3P_g) + e^-$	(20,30)
$\rightarrow S^-(^2P_u) + C^+(^2P_u) + S(^3P_g) + e^-$	21,30 ^{±0,1}
$\rightarrow S^-(^2P_u) + C^+(^2P_u) + S(^1D_g) + e^-$	}22,25 ^{±0,1}
ou $S^-(^2P_u) + S^+(^2D_u) + C(^3P_g) + e^-$	
$\rightarrow S^-(^2P_u) + S^+(^2P_u) + C(^3P_g) + e^-$	}23,55 ^{±0,1}
ou $S^-(^2P_u) + S^+(^4S_u) + C(^1S_g) + e^-$	
$\rightarrow S^-(^2P_u) + S^+(^4S_u) + C(^5S_u) + e^-$	} (24,50)
ou $S^-(^2P_u) + S(^1S_g) + C^+(^2P_u) + e^-$	

L'interprétation inambigüe des différents potentiels d'apparition est cependant rendue malaisée par (i) les lacunes dans la connaissance des grandeurs relatives à de nombreux radicaux et ions (chaleurs de formation, potentiels d'ionisation, électroaffinités), (ii) la possibilité que les fragments emportent de l'énergie cinétique, de l'énergie vibrationnelle et électronique. Généralement les données de spectroscopie optique relatives aux radicaux et aux ions sont très fragmentaires ou inexistantes.

L'étude de l'apparition des ions CH^- , C_2^- et C_2H^- par le processus de formation de paire d'ions a permis de recueillir un plus grand nombre de données relatives à l'électroaffinité des radicaux CH , C_2 et C_2H correspondants. Au cours de la quatrième partie de ce mémoire nous examinerons l'ensemble des données relatives à l'électroaffinité de ces radicaux que nous avons obtenues par l'étude de l'apparition des ions CH^- , C_2^- et C_2H^- tant par les processus d'attachement électronique dissociatif que par le processus de paire d'ions.

QUATRIEME PARTIE

L'électroaffinité des radicaux CH, C₂ et C₂H.

Energies de dissociation d'ions négatifs.

Au cours des chapitres qui précèdent, nous avons principalement consacré nos efforts à une analyse détaillée de certains aspects présentés par le problème de l'apparition des ions négatifs en atmosphère gazeuse, tant par le processus d'attachement électronique dissociatif que par paire d'ions.

Lors de l'examen de ces phénomènes, tels qu'on les observe dans certaines molécules, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₃X (X = F, Cl) (voir les chapitres II, §2 des 2ème et 3ème parties), nous avons été confrontés avec le problème de la connaissance de(s) électroaffinité(s) associée(s) aux radicaux CH, C₂ et C₂H.

Dans la présente partie du travail, nous avons rassemblé les données relatives à cette grandeur pour ces trois radicaux telles qu'elles résultent de l'étude critique de nos résultats expérimentaux, et nous tenterons non seulement de proposer une valeur pour l'électroaffinité correspondant à la formation des ions négatifs CH⁻, C₂⁻ et C₂H⁻ dans l'état électronique fondamental mais en outre d'évaluer leur stabilité, en termes d'énergie de dissociation. Nous discuterons également de la possibilité de voir apparaître des états électroniques excités d'ions négatifs.

§ 1. L'électroaffinité du radical C₂.

Par l'étude des espèces moléculaires et ioniques, parmi lesquelles C₂ et C₂⁻, obtenue par sublimation du graphite dans la source d'ions d'un spectromètre de masse, HONIG ⁽¹⁾ propose deux valeurs pour l'électroaffinité de la molécule C₂, soit 3,1 eV et 4,0 eV.

La formation de l'ion C₂⁻ par attachement électronique dissociatif dans C₂H₂ et C₂H₄, conduit VON TREPKA ⁽²⁾ à estimer EA(C₂) ≥ 2,9eV.

Dans le tableau (1), nous avons rassemblé les valeurs de EA(C₂) que nous avons obtenues par la mesure des potentiels d'apparition de l'ion C₂⁻, formés par les processus d'attachement électronique dissociatif et de formation de paire d'ions à partir des molécules C₂H₂, C₂H₃F et C₂H₃Cl.

De ce tableau, il ressort que la valeur la plus probable que nous puissions proposer pour l'électroaffinité du radical C₂ est :

$$EA(C_2) = (3,3 \pm 0,2) \text{ eV}$$

en bon accord avec la valeur la plus basse proposée par HONIG ⁽¹⁾.

TABLEAU 1.

Mécanismes	P.A. (eV)	EA(eV)
$C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2^- + 2H$	$7,6 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$
$C_2H_3F + e^- \rightarrow C_2^- + H^+ + H + HF$	$21,8 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$
$C_2H_3Cl + e^- \rightarrow C_2^- + H_2^+ + H + Cl$	$23,8 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,2$

En outre, il nous a été possible de déduire deux autres valeurs de EA(C₂) à partir des différents seuils d'apparition de l'ion C₂⁻ à partir des molécules C₂H₄, C₂H₃F et C₂H₃Cl.

Deux raisons peuvent être invoquées pour tenter d'expliquer les deux dernières valeurs de EA(C₂), respectivement de 2,2 eV et zéro électron-volt : (i) lors de son apparition, l'ion C₂⁻ est porteur d'une certaine quantité d'énergie cinétique ou/et (ii) l'ion C₂⁻ est formé à deux états électroniques excités distincts.

Dans la discussion des processus proposés pour la formation de l'ion C₂⁻, et repris dans le tableau (2), nous avons montré (voir les chapitres II de la 2ème et 3ème parties) que l'hypothèse de l'excitation électronique des fragments neutres ne pouvait

TABLEAU 2.

Mécanismes	P.A. (eV)	EA(eV)
$C_2H_4 + e^- \rightarrow C_2^- + H_2^+ + 2H$	$28,0 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,1$
$C_2H_3F + e^- \rightarrow C_2^- + H^+ + H + HF$	$26,6 \pm 0,2 (M)$ { (25,0)	0
$C_2H_3Cl + e^- \rightarrow C_2^- + H_2^+ + H + Cl$	23,7	0
$C_2H_3F + e^- \rightarrow C_2^- + 2H + HF$	$9,1 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
$C_2H_3F + e^- \rightarrow C_2^- + H^+ + H + HF$	$22,9 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$
$C_2H_3Cl + e^- \rightarrow C_2^- + H_2^+ + H + Cl$	$27,5 \pm 0,5 (M)$ { (25,0)	2,2

() : seuil d'apparition estimé par extrapolation linéaire de la plus grande pente.
M : maximum d'un pic non-résolu dans la dérivée première de la courbe d'efficacité d'ionisation.

pas être retenue : l'énergie d'excitation minimum serait de 9 eV au dessus du seuil observé.

D'autre part, il est peu probable qu'au cours des mécanismes de formation de l'ion C_2^- à partir de molécules différentes, la même quantité d'énergie cinétique et/ou vibrationnelle soit emportée par les fragments.

Au cours de l'étude du spectre d'absorption et d'émission d'une décharge par éclairs dans le méthane, HERZBERG et LAGERQVIST ⁽³⁾ ont découvert un nouveau système de bandes caractérisant une transition $\Sigma - \Sigma$, attribuée à la transition ${}^2\Sigma^+_u \leftarrow {}^2\Sigma^+_g$, dans l'ion C_2^- . La tête de bande correspondant à la transition 0-0 est située à 18.487 cm^{-1} (2,3eV). Les bandes correspondant à la transition ${}^2\Pi \leftarrow {}^2\Sigma^+_g$ n'ont pas pu être mises en évidence.

Par photolyse de l'acétylène isolé dans une matrice d'argon, MILLIGAN et JACOX ⁽⁴⁾, observent une bande à 5416 \AA attribuée à la même transition $\Sigma - \Sigma$ dans l'ion C_2^- .

Dans l'ion N_2^+ , isoélectronique de C_2^- , les trois premiers états électroniques sont successivement $X^2\Sigma^+_g$ (état fondamental), $A^2\Pi$ à 1,1 eV ⁽⁵⁾ et $B^2\Sigma^+_u$ à 3,15 eV ⁽⁵⁾. Les trois valeurs déterminées pour l'électroaffinité du radical C_2 , soit respectivement 3,3 eV, 2,2 eV et ~ 0 eV peuvent raisonnablement être corrélées avec l'apparition de l'ion C_2^- dans les états $X^2\Sigma^+_g$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+_u$ respectivement.

La valeur correspondant à $EA(C_2) = 2,2 \text{ eV}$ est attribuable à l'apparition de l'ion C_2^- dans le premier état électronique excité $A^2\Pi$. Ainsi que nous l'avons mentionné, plus haut, cette transition n'a pas été observée par spectroscopie optique; la transition $\Pi \leftarrow \Sigma$ pourrait être de loin moins intense que la transition $\Sigma - \Sigma$. La durée de vie de la transition $\Pi - \Sigma$ correspondante dans l'ion N_2^+ a été évaluée à 10^{-5} seconde ⁽⁶⁾.

La valeur de $EA(C_2)=0 \text{ eV}$ serait attribuable à l'apparition de l'ion C_2^- à l'état $B^2\Sigma^+_u$. La séparation en énergie de $(3,3 \pm 0,2) \text{ eV}$ entre les deux états Σ est en accord avec l'intervalle d'énergie entre les états ${}^2\Sigma^+_u \leftarrow {}^2\Sigma^+_g$ dans l'ion N_2^+ , mais est en désaccord avec les données obtenues par spectroscopie optique (2,3 eV selon Herzberg et Lagerqvist).

Deux interprétations permettraient d'expliquer la valeur $EA(C_2)=0 \text{ eV}$: l'ion C_2^- apparaît (i) à l'état $B^2\Sigma^+_u$, vibrationnellement excité ou (ii) à un état électronique excité supérieur, tel l'état ${}^4\Sigma^+_u$. La transition ${}^4\Sigma^+_u \leftarrow {}^2\Sigma^+_g$, interdite par la règle de conservation du spin ($\Delta S=0$), ne serait pas détectée en spectroscopie optique.

§2. L'électroaffinité du radical CH.

Deux valeurs expérimentales, $EA(\text{CH}) \geq 1,4 \text{ eV}$ et $EA(\text{CH}) \geq 3,1 \text{ eV}$ ont été proposées antérieurement par SMITH ⁽⁷⁾ et VON TREPKA ⁽²⁾, respectivement.

Dans le tableau (3) nous avons consigné les potentiels d'apparition et les mécanismes les plus probables que nous avons été amenés à proposer pour la formation de l'ion CH^- à partir des molécules CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4 par les processus d'attachement électronique dissociatif et de paire d'ions.

TABLEAU 3.

Mécanismes	P.A. (eV)	EA (eV)
$\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}$	$24,4 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,1$
$\text{C}_2\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{CH}^- + \text{C}^+ + \text{H}$	$22,1 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$
$\text{C}_2\text{H}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}^- + \text{CH}_2 + \text{H}$	$9,0 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,3^*$
$\text{CH}^- + \text{H}^+ + \text{CH}_2$	$23,1 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,3^*$

la valeur adoptée pour $D(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) = (7,6 \pm 0,3)\text{eV}$ ⁽⁸⁾

Si nous pouvons raisonnablement admettre que l'ion CH^- n'emporte pas d'énergie cinétique dans les mécanismes précités, nous pouvons proposer pour valeur la plus probable de $EA(\text{CH})$

$$EA(\text{CH}) = (2,6 \pm 0,3) \text{ eV}$$

Faisant usage de la méthode Hartree-Fock, CADE ⁽⁹⁾ évalue l'électroaffinité du radical CH à $EA(\text{CH}) = 1,6 \text{ eV}$, supposant que l'ion CH^- possède une symétrie $^3\Sigma^-$ dans l'état électronique fondamental.

D'autres seuils d'apparition de l'ion CH^- , leur interprétation la plus probable ainsi que les valeurs de l'électroaffinité que nous en avons déduites, sont rassemblées au tableau ⁽⁴⁾.

Une seule valeur expérimentale rencontre l'estimation théorique de $EA(\text{CH})$ faite par CADE ⁽⁹⁾, $EA(\text{CH}) = (1,7 \pm 0,2) \text{ eV}$.

Le schéma des courbes d'énergie potentielles relatives à la molécule NH, isoélectronique de l'ion CH^- , montre l'existence de trois états électroniques dans un domaine d'énergie de 3 eV. Nous notons les états $a^1\Delta$ et $b^1\Sigma^+$ situés respectivement à 1,2 eV ⁽¹⁰⁾ et 2,27 eV ⁽¹¹⁾ au-dessus de l'état fondamental $X^3\Sigma^-$.

Contrairement à CADE, ⁽⁹⁾ en vue d'interpréter la valeur $EA(\text{CH}) = (1,7 \pm 0,2) \text{ eV}$, nous devons faire appel soit à l'excitation électronique de l'ion CH^- , soit à l'énergie

cinétique emportée par l'ion lors de sa formation par le mécanisme $\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}^- + \text{H}^+ + 2\text{H} + e^-$.

TABLEAU 4.

Mécanismes	P.A. (eV)	EA (eV)
$\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}^- + \text{H} + \text{H}_2$	$9,7 \pm 0,2$	$-0,6 \pm 0,2$
$\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}$	$25,4 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
$\text{C}_2\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{CH}^- + \text{H}^+ + \text{C}$	$27,0 \pm 0,2$	$-0,1 \pm 0,2$
$\text{C}_2\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{CH}^- + \text{H}^+ + \text{C}$	$25,5^*$	$-0,8 \pm 0,3$
$\text{C}_2\text{H}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}^- + \text{H}^+ + \text{CH}_2$	$25,8^*$	$0,0 \pm 0,3$

* P.A. estimé par extrapolation linéaire de la plus grande pente des pics partiellement résolus dans la dérivée première des courbes d'efficacité d'ionisation.

Dans le tableau (4) figurent cinq valeurs négatives ou nulles de EA(CH). Il s'agit probablement de la formation de l'ion CH^- dans un état électronique excité, auquel correspond une valeur de l'électroaffinité voisine de zéro.

Pour interpréter l'écart des différentes valeurs (entre zéro et $-0,8$ eV), il faut invoquer que l'excès d'énergie n'est que partiellement convertie en énergie de translation emportée par les fragments et l'ion négatif CH^- : la quantité d'énergie cinétique varie suivant la nature du processus où l'ion négatif est impliqué.

§3. L'électroaffinité du radical C_2H .

La seule valeur expérimentale, $\text{EA}(\text{C}_2\text{H}) \geq 2,8$ eV, antérieure à ce travail et relative à l'électroaffinité du radical C_2H , est donnée par VON TREPKA (2) suite à l'étude de l'apparition de l'ion C_2H^- dans C_2H_2 . Nous avons étudié la formation de l'ion C_2H^- à partir des molécules C_2H_2 , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ et dans le tableau (5) nous avons indiqué les mécanismes les plus probables par lesquels nous proposons d'interpréter les différents potentiels d'apparition. Si nous faisons abstraction de la valeur $\text{EA}(\text{C}_2\text{H}) = (2,5 \pm 0,1)$ eV, ainsi que de celle donnée par Von Trepka, il nous paraît raisonnable de proposer pour valeur probable de l'électroaffinité du radical C_2H

$$\text{EA}(\text{C}_2\text{H}) = (2,1 \pm 0,3) \text{ eV.}$$

A partir d'autres processus d'attachement électronique dissociatif et de formation de paire d'ions, repris dans le tableau (6), il nous est possible de dégager une deuxième valeur de EA(C_2H). La valeur la plus probable

$$EA(C_2H) = (0,2 \pm 0,2) \text{ eV}$$

semble correspondre à l'apparition de l'ion C_2H^- dans un état électronique excité.

TABLEAU 5.

Mécanismes	P.A. (eV)	EA(eV)
$C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2H^- + H$	$2,8^{+0,2}$	$2,1^{+0,2}$
$C_2H_4 + e^- \rightarrow C_2H^- + 3H$	$9,9^{+0,1}$	$2,4^{+0,2}$
$\rightarrow C_2H^- + H^+ + H_2$	$18,5^{+0,3}$	$1,9^{+0,3}$
$C_2H_3F + e^- \rightarrow C_2H^- + 2H + F$	$9,1^{+0,2}$	$2,5^{+0,1}$
$\rightarrow C_2H^- + HF^+ + H$	$19,9^{+0,2}$	$1,9^{+0,3}$
$\rightarrow C_2H^- + F^+ + H_2$	$22,2^*$	$2,3$

* P.A. estimé par l'extrapolation linéaire de la plus grande pente du pic partiellement résolu dans la dérivée première de la courbe d'efficacité d'ionisation

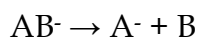
TABLEAU 6.

Mécanismes	P.A. (eV)	EA(eV)
$C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2H^- + H^+$	$18,4^{+0,1}$	$0,09^{+0,1}$
$C_2H_4 + e^- \rightarrow C_2H^- + H_2 + H$	$6,9^{+0,1}$	$-0,07^{+0,1}$
$\rightarrow C_2H^- + H_2^+ + H$	$21,7^{+0,3}$	$0,5^{+0,3}$
$C_2H_3F + e^- \rightarrow C_2H^- + H_2 + F$	$6,9^{+0,1}$	$0,2^{+0,1}$
$C_2H_3Cl + e^- \rightarrow C_2H^- + H + HCl$		$0,05^{+0,1}$
ou	$6,2^{+0,1}$	ou
$\rightarrow C_2H^- + H_2 + Cl$		$0,2^{+0,1}$

L'énergie de dissociation d'ions négatifs polyatomiques.

A partir de la connaissance de la valeur de l'électroaffinité des molécules et des radicaux mis en cause, il est possible d'évaluer l'énergie correspondant à une dissociation d'un ion négatif dans son état électronique fondamental.

Si le processus de dissociation d'un ion AB peut être représenté par :



l'énergie de dissociation de l'ion AB^- peut être calculée à partir de la relation

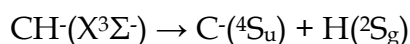
$$D^{\circ}_0(AB^-) = D^{\circ}_0(AB) + EA(A) + EA(AB) \quad (1)$$

où $D^{\circ}_0(AB)$ et $D^{\circ}_0(AB^-)$ représentent respectivement les énergies de dissociation de AB et de l'ion négatif correspondants $EA(A)$ et $EA(AB)$ étant les électroaffinités de A et de AB respectivement.

Compte tenu des erreurs de mesure dont sont affectées les valeurs des électroaffinités obtenues au cours de ce travail, nous considérerons que $EA(AB)$ correspond à l'énergie nécessaire à séparer à l'infini l'électron de l'ion AB^- , au niveau $v=0$, pour former la molécule dans l'état vibronique fondamental.

(a) L'ion $CH(X^3\Sigma^-)$.

Si nous admettons que la symétrie de l'ion CH^- à l'état électronique fondamental est $X^3\Sigma^-$, par comparaison avec la molécule isoélectronique NH, nous considérons qu'il est dissocié suivant le mécanisme



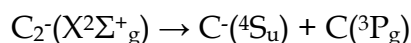
En adoptant les valeurs suivantes : $D^{\circ}_0(CH) = 3,47 \text{ eV}^{(11)}$, $EA(C) = 1,25 \text{ eV}^{(12)}$ et $EA(CH) = (2,6 \pm 0,3) \text{ eV}$ (voir ci-dessus), nous calculons une énergie de dissociation de l'ion CH^-

$$D^{\circ}_0(CH^-) = (4,8 \pm 0,3) \text{ eV}$$

comparable à $D^{\circ}_0(NH) = 4,2 \text{ eV}^{(10)}$

(b) L'ion $C_2^-(X^2\Sigma^+_g)$.

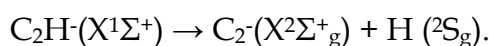
Le seul mécanisme de dissociation de l'ion C_2^- est



et à partir des valeurs de $D^{\circ}_0(C_2) = 6,12 \text{ eV}^{(13,14)}$, $EA(C) = 1,25 \text{ eV}^{(12)}$ et $EA(C_2) = (3,3 \pm 0,2) \text{ eV}$ (voir ci-dessus), nous déterminons $D^{\circ}_0(C_2^-) = (8,2 \pm 0,2) \text{ eV}$ qui supporte la comparaison avec $D^{\circ}_0(N_2^+) = 8,7 \text{ eV}^{(5)}$ où N_2^+ est isoélectronique de l'ion C_2^- .

(c) L'ion $C_2H(X^1\Sigma^+)$.

Le mécanisme de dissociation de l'ion C_2H^- dans son état électronique fondamental est vraisemblablement



Le calcul de $D(C_2^- - H)$ par la relation (1) nécessite la connaissance de $D(C_2H)$ que nous avons évalué à partir de

$$D(C_2H) = \Delta U_f(C_2) + \Delta U_f(H) - \Delta U_f(C_2H)$$

où ΔU_f représente la chaleur de formation des radicaux C_2 , H et C_2H . En adoptant les valeurs $\Delta U_f(C_2) = (8,6 \pm 0,2)$ eV ⁽¹⁵⁾, $\Delta U_f(H) = 2,26$ eV ⁽¹⁵⁾ et $\Delta U_f(C_2H) = 5,10$ eV ⁽¹⁶⁾, nous calculons une valeur de $D(C_2-H) = (5,8 \pm 0,2)$ eV. Par substitution de cette valeur de C_2H ainsi que de $EA(C_2) = (3,3 \pm 0,2)$ eV et de $EA(C_2H) = (2,1 \pm 0,3)$ eV (voir ci-dessus) dans la relation (1), nous obtenons $D(C_2^- - H) = (4,6 \pm 0,4)$ eV.

Conclusions.

Au cours de ce chapitre nous avons montré qu'à la suite de l'étude systématique de l'apparition des ions CH^- , C_2^- et C_2H^- à partir des molécules polyatomiques CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_3X ($X=F, Cl$), il nous a été possible de déduire une valeur probable de l'électroaffinité des radicaux CH , C_2 et C_2H :

$$EA(CH, X^3\Sigma^-) = (2,6 \pm 0,3) \text{ eV}$$

$$EA(C_2, X^2\Sigma^+_g) = (3,3 \pm 0,2) \text{ eV}$$

$$EA(C_2H, X^1\Sigma^+) = (2,1 \pm 0,3) \text{ eV}$$

Outre ces valeurs de l'électroaffinité, qui correspondent vraisemblablement à la formation des ions négatifs dans l'état vibronique fondamental, il nous a été possible de mettre en évidence l'existence probable d'états électroniques excités dans les ions moléculaires négatifs.

Il semble exister une corrélation entre la séparation des niveaux électroniques excités des ions CH^- et C_2^- et celle relative aux niveaux des groupes NH et N_2^+ respectivement qui leur sont isoélectroniques; de même entre la stabilité exprimée en termes d'énergie de dissociation, des ions CH^- et C_2^- d'une part et celle de NH et N_2^+ d'autre part.

Résumé et conclusions générales.

L'objet des chapitres successifs de ce mémoire était d'exposer les résultats d'un travail que nous avons entrepris dans le but d'apporter une contribution au problème de l'apparition des ions négatifs à la suite de l'interaction entre électrons et molécules en phase gazeuse raréfiée.

Ce travail s'insère dans le cadre général des études consacrées à la connaissance détaillée de tous les phénomènes susceptibles de contribuer à la formation d'ions négatifs non seulement au-dessous du seuil d'apparition des ions positifs moléculaires, mais surtout dans le domaine d'énergie de l'agent ionisant (photons ou électrons) où apparaissent également les ions positifs fragmentaires.

Au cours de nos recherches, nous avons limité notre étude à l'investigation des processus de formation d'ions négatifs par attachement électronique dissociatif et par paire d'ions en atmosphère raréfiée.

Dans la partie expérimentale de ce travail, nous avons montré que les techniques de spectrométrie de masse sont les mieux adaptées aux buts que nous nous sommes proposés de poursuivre. De l'analyse détaillée du fonctionnement du spectromètre de masse utilisé et de sa source d'ions, il ressort que nous contrôlons les facteurs susceptibles de déformer les résultats expérimentaux, et qui sont :

- 1° la dispersion énergétique des électrons incidents : nous avons relevé la courbe qui la caractérise et étudié les paramètres de la source d'ions, capables de la modifier;
- 2° les conditions expérimentales dans lesquelles la discrimination des ions porteurs d'énergie cinétique n'influencera pas l'allure des courbes d'efficacité d'ionisation.

Pour le spectromètre utilisé, nous avons défini les conditions expérimentales optimales pour l'étude que nous nous sommes proposée.

Pour nous affranchir de l'une des limitations principales que nous impose la technique de spectrométrie de masse, et qui provient du caractère non monocinétique du faisceau des électrons incidents, nous avons fait usage :

- 1° d'une méthode de dérivation calculée des courbes d'ionisation dans le but de mettre en évidence de manière plus certaine les détails de la structure des courbes d'ionisation, et
- 2° des procédés de convolution de modèles théoriques et de déconvolution des courbes expérimentales pour améliorer la résolution des structures observées.

L'exposé et la discussion des résultats expérimentaux, relatifs à l'observation des processus d'attachement électronique dissociatif et de paires d'ions dans quelques

molécules, peuvent être scindés en deux parties :

I. Dans les molécules biatomiques H₂, CO, O₂ et NO.

A. Les processus d'attachement électronique dissociatif. A la lumière de la théorie proposée par O'MALLEY et dans le cadre de certaines approximations, il nous a été possible

- 1° d'établir l'allure théorique des courbes de section efficace d'attachement électronique dissociatif. Elle est en relation étroite avec (i) la position relative des courbes d'énergie potentielle impliquées dans la transition électronique qui donne naissance aux processus observés, et (ii) l'allure de la courbe d'énergie potentielle de l'ion négatif moléculaire, dans la zone de Franck-Condon;
- 2° de montrer le lien existant entre l'allure théorique de la courbe d'attachement électronique dissociatif et la fonction de distribution d'énergie cinétique de l'ion négatif fragmentaire produit par dissociation de l'ion moléculaire négatif;
- 3° de justifier une méthode "d'extrapolation linéaire" de détermination du seuil d'apparition des processus d'attachement électronique dissociatif;
- 4° d'établir de manière qualitative, par l'utilisation de la fonction potentielle de MORSE, la position relative des courbes d'énergie potentielle de l'ion négatif moléculaire ;
- 5° de mettre en évidence l'existence probable de processus non encore observés d'attachement électronique dissociatif dans NO;
- 6° de proposer les mécanismes suivants pour les processus d'attachement électronique observés.

Mécanismes	P.A. (eV)
H_2	
$H_2(X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightarrow H_2^-(X^2\Sigma_u^+) \rightarrow H_2(^2S_g) + H^-(^1S_g)$ $\rightarrow H_2^-(^2\Sigma_g^+) \rightarrow H_2(^2S_g) + H^-(^1S_g) + E.C.$ $\rightarrow H_2^-(^2\Sigma_g^+) \rightarrow H^*(^2S_g) + H^-(^1S_g)$	$3,43 \pm 0,15$ $7,5$ $13,73 \pm 0,08$
CO	
$CO(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow CO^-(^2\Sigma^+) \rightarrow O^-(^2P_u) + C(^3P_g)$ $\rightarrow CO^-(*) \rightarrow O^-(^2P_u) + C(^1D_g)$	$9,6$ $(10,75)$
NO	
$NO(X^2\Pi) + e^- \rightarrow NO^-(^3\Pi) \rightarrow O^-(^2P_u) + N(^2D_u)$ $\rightarrow NO^-(^1\Pi) \rightarrow O^-(^2P_u) + N(^2D_u) + E.C.$ $\rightarrow NO^-(*) \rightarrow O^-(^2P_u) + N(^2D_u) + E.C.$	$7,43 \pm 0,2$ $8,1 \pm 0,2$ $9,0 \pm 0,2$
O_2	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^- \rightarrow O_2^-(^2\Pi_u) \rightarrow O^-(^2P_u) + O(^3P_g)$	$3,45 \pm 0,3$

B. Les processus de formation de paires d'ions. Par l'application des procédés de convolution de modèles théoriques et de déconvolution des courbes expérimentales à la dérivée première des courbes d'efficacité d'ionisation, il nous a été possible :

- 1° de mettre en évidence que l'allure probable de la loi de probabilité d'excitation des molécules biatomiques CO, NO et O₂ aux niveaux correspondant à la formation de paire d'ions est une fonction escalier. Dans le cas particulier de H₂, cette loi serait une fonction escalier dont le palier est une droite de coefficient angulaire positif;
- 2° de montrer que, comme dans le cas des courbes de section efficace d'attachement électronique dissociatif, l'allure de la distribution d'énergie cinétique de l'ion négatif (et de l'ion positif) est liée à l'allure de la courbe d'énergie potentielle relative à l'état électronique excité, dans la zone de Franck-Condon, et à la position relative de cette courbe par rapport à la courbe d'énergie potentielle de l'état vibronique fondamental de la molécule;
- 3° de justifier une méthode d'extrapolation pour la détermination des seuils d'apparition des paires d'ions;

4° de mettre en évidence l'existence de nombreux processus non encore signalés en résolvant les différents processus de formation de paires d'ions dont les principaux seuils d'apparition, et leur interprétation, figurent dans le tableau ci-après.

Outre ces mécanismes, au cours desquels les ions négatifs O^- apparaissent sans énergie cinétique, nous avons déterminé le seuil d'apparition de nombreux processus de formation de ces ions négatifs par paire d'ions, au cours desquels ils emportent une certaine quantité d'énergie cinétique.

Mécanismes	P.A. (eV)
H_2	
$H_2(X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightarrow H^+(^1S_g) + H^-(^1S_g)$	$17,28 \pm 0,16$
CO	
$CO(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow C^+(^2P_u) + O^-(^2P_u)$	$20,88 \pm 0,02$
O_2	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^- \rightarrow O^+(^4S_u) + O^-(^2P_u)$	$17,25 \pm 0,2$
$O^+(^2D_u) + O^-(^2P_u)$	$20,6 \pm 0,2$
$O^+(^2P_u) + O^-(^2P_u)$	$22,5 \pm 0,2$
NO	
$NO(X^2\Pi) + e^- \rightarrow N^+(^3P_g) + O^-(^2P_u)$	$19,6 \pm 0,3$
$N^+(^1D_g) + O^-(^2P_u)$	$21,4 \pm 0,3$
$N^+(^1S_g) + O^-(^2P_u)$	$24,0 \pm 0,3$
$N^+(^5S_u) + O^-(^2P_u)$	$25,5 \pm 0,3$

II. Les molécules polyatomiques.

A. Les molécules triatomiques CO_2 et CS_2 .

L'analyse des résultats expérimentaux, relatifs aux processus d'attachement électronique dissociatif et de formation de paires d'ions dans les molécules CO_2 et CS_2 ,

nous a permis :

- 1° de montrer qu'il est possible, dans le cadre de certaines approximations, de déduire de l'allure des courbes d'abondance ionique des informations semblables à celles que nous avons obtenues à la suite de l'étude des mêmes processus dans les molécules polyatomiques;
- 2° de mettre en évidence des processus non encore observés tant à partir des courbes expérimentales directes qu'à la suite de l'application des procédés de convolution de modèles théoriques et de déconvolution des courbes expérimentales ;
- 3° de proposer, dans la mesure où à l'heure actuelle nous disposons des informations nécessaires, un mécanisme pour tous les seuils d'apparition observés pour les ions O^- , S^- et CS^- apparaissant respectivement dans CO_2 et CS_2 .

Dans le tableau suivant nous avons rassemblé les principaux potentiels d'apparition et leur interprétation la plus probable.

Mécanismes	P.A. (eV)
CO_2	
$CO_2(X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightarrow CO_2^-(X^2\Pi_u) \rightarrow O^-(^2P_u) + CO(X^1\Sigma^+)$	$4,2^{+0,3}$
$CO_2^-(A^2\Pi_g) \rightarrow O^-(^2P_u) + CO(X^1\Sigma^+) + E.C.$	$5,8^{+0,3}$
$CO_2^{-(*)} \rightarrow O^-(^2P_u) + CO^{(*)} + E.C.$	$7,2^{+0,3}$
$CO_2^-(^2\Pi_g) \rightarrow O^-(^2P_u) + CO(a^3\Pi)$	10,0
$CO_2^{-(*)} \rightarrow O^-(^2P_u) + CO(A^1\Pi)$	$13,3^{+0,3}$
	(maximum)

S^-/CS_2	
$CS_2(X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightarrow CS_2^-(X^2\Pi_u) \rightarrow S^-(^2P_u) + CS(X^1\Sigma^+) + E.C.$	$3,02 \pm 0,12$
$CS_2^-(A^2\Sigma_g^+) \rightarrow S^-(^2P_u) + CS(X^1\Sigma^+) + E.C.$	$5,15 \pm 0,06$
$CS_2^-(*) \rightarrow S^-(^2P_u) + CS(a^3\Pi)$	$5,85 \pm 0,2$
$CS_2^-(*) \rightarrow S^-(^2P_u) + CS(A^1\Pi)$	$7,0 \pm 0,3$
$CS_2^-(*) \rightarrow S^-(^2P_u) + CS^* + (E.C.)$	$9,9 \pm 0,1$
CS^-/CS_2	
$CS_2(X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightarrow CS_2^-(*) \rightarrow CS^- + S + (E.C.+E.E.)$ ou $CS^- + S^*$	$5,5 \pm 0,07$

Mécanismes proposés	P.A. (eV)
O^-/CO_2	
$CO_2 + e^- \rightarrow O^-(^2P_u) + CO^+(A^2\Pi) + e^-$	$20,68 \pm 0,3$
$\rightarrow O^-(^2P_u) + CO^+(A^2\Pi) + E_{vibr.} + e^-$	$21,58 \pm 0,3$
$\rightarrow O^-(^2P_u) + CO^+(B^2\Sigma^+) + e^-$	$22,08 \pm 0,3$
$\rightarrow O^-(^2P_u) + CO^+(B^2\Sigma^+) + E_{vibr.} + e^-$	$23,88 \pm 0,3$
ou $O^-(^2P_u) + CO^+(*) + e^-$	$25,03 \pm 0,3$
$\rightarrow O^-(^2P_u) + CO^+(\frac{3}{2}\Delta) + e^-$	$25,88 \pm 0,3$
$\rightarrow O^-(^2P_u) + CO^+(*) + e^-$	$29,08 \pm 0,3$
	{ $30,93 \pm 0,3$

S^-/CS_2	P.A. (eV)
$CS_2 + e^- \rightarrow S^-(^2P_u) + CS^+(X^2\Sigma^+) + e^-$	$14,20^{+0,1}$
$\rightarrow S^-(^2P_u) + CS^+(A^2\Pi)(?) + e^-$	$16,35^{+0,1}$
$\rightarrow S^-(^2P_u) + CS^+(B^2\Sigma^+)(?) + e^-$	$19,35^{+0,1}$
$CS_2 + e^- \rightarrow S^-(^2P_u) + S^+(^4S_u) + C(^3P_g) + e^-$	(20,30)
$\rightarrow S^-(^2P_u) + C^+(^2P_u) + S(^3P_g) + e^-$	$21,30^{+0,1}$
$\rightarrow S^-(^2P_u) + C^+(^2P_u) + S(^1D_g) + e^-$	} $22,25^{+0,1}$
ou $S^-(^2P_u) + S^+(^2D_u) + C(^3P_g) + e^-$	
$\rightarrow S^-(^2P_u) + S^+(^2P_u) + C(^3P_g) + e^-$	} $23,55^{+0,1}$
ou $S^-(^2P_u) + S^+(^4S_u) + C(^1S_g) + e^-$	
$\rightarrow S^-(^2P_u) + S^+(^4S_u) + C(^5S_u) + e^-$	} (24,50)
ou $S^-(^2P_u) + S(^1S_g) + C^+(^2P_u) + e^-$	

B. Les molécules polyatomiques CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_3X ($X=F, Cl$)

L'étude de l'apparition des processus d'attachement électronique dissociatif et de formation de paires d'ions s'avère très mal aisée dans les molécules polyatomiques. Il est généralement très difficile de proposer sans ambiguïté, un mécanisme de formation d'ions négatifs, pour les raisons suivantes :

- 1° le grand nombre de mécanismes possibles,
- 2° les lacunes dans la connaissance de certaines grandeurs telles la chaleur de formation des radicaux et des ions positifs ainsi que l'électroaffinité des radicaux,
- 3° la possibilité que l'ion négatif et/ou l'ion positif ainsi que (ou) les fragments neutres emportent de l'énergie cinétique, de l'énergie d'excitation vibrationnelle et électronique. Les spectres électroniques des radicaux et des ions sont généralement peu ou pas connus.

Dans le cas particulier de l'étude des paires d'ions, la confrontation de nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus lors de l'examen de l'apparition des ions positifs dans les mêmes molécules, certains mécanismes ont pu être attribués avec plus de certitude.

Cependant l'analyse systématique des courbes d'abondance des ions CH^- , C_2^- et C_2H^- apparaissant par les processus d'attachement électronique dissociatif et de paires d'ions dans les molécules CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_3X ($X=F, Cl$), nous a permis de déduire des valeurs probables de l'électroaffinité des radicaux CH , C_2 et C_2H :

$$EA(\text{CH}, X^3\Sigma^-) = (2,6 \pm 0,3) \text{ eV}$$

$$EA(\text{C}_2, X^2\Sigma_g^+) = (3,3 \pm 0,2) \text{ eV}$$

$$EA(\text{C}_2\text{H}, \tilde{X}^1\Sigma^+) = (2,1 \pm 0,3) \text{ eV}$$

Les données expérimentales que nous avons obtenues au sujet des ions CH^- , C_2^- et C_2H^- , suggèrent l'existence d'un ou de plusieurs états électroniques excités dans les systèmes CH^- , C_2^- et C_2H^- .

A partir de la connaissance des électroaffinités, nous avons caractérisé la stabilité de ces ions négatifs par leur énergie de dissociation.

$$D_0^\circ(\text{CH}^-, X^3\Sigma^-) = (4,8 \pm 0,3) \text{ eV}; \text{CH}^-(X^3\Sigma^-) \rightarrow \text{C}^-(^4S_u) + \text{H}(^2S_g)$$

$$D_0^\circ(\text{C}_2^-, X^2\Sigma_g^+) = (8,2 \pm 0,2) \text{ eV}; \text{C}_2^-(X^2\Sigma_g^+) \rightarrow \text{C}^-(^4S_u) + \text{C}(^3P_g)$$

$$D(\text{C}_2\text{H}^-, \tilde{X}^1\Sigma^+) = (4,6 \pm 0,4) \text{ eV}; \text{C}_2\text{H}^-(\tilde{X}^1\Sigma^+) \rightarrow \text{C}_2^-(X^2\Sigma_g^+) + \text{H}(^2S_g)$$

Nous avons ainsi, nous semble-t-il, atteint le but que nous nous étions assignés en entreprenant ce travail, à savoir :

- a) étudier les aspects fondamentaux des mécanismes d'apparition des ions négatifs par les processus d'attachement électronique dissociatif et de paires d'ions et établir un lien entre les données que nous avons obtenues et les résultats de travaux consacrés à l'excitation moléculaire par impact électronique et à l'ionisation positive par impact de photons et d'électrons;
- b) apporter une contribution à la solution du problème associé à la détermination des seuils d'apparition des ions négatifs par les processus d'attachement électronique dissociatif et de paire d'ions;
- c) contribuer à la connaissance de l'électroaffinité de certains radicaux.

Appendice I

La distribution d'énergie des électrons.

Nous reprenons ci-après le tableau des valeurs numériques de la dérivée première de la courbe de retardement du courant électronique, qui nous a permis d'établir la courbe de distribution d'énergie des électrons dans la source d'ions AN4, et figurant au chapitre premier de la première partie.

U	U-U _M	$\Delta i / \Delta U$	U	U-U _M	$\Delta i / \Delta U$
0,00	-2,0	0,000	1,6	-0,4	0,304
0,1	-1,9	0,002	1,7	-0,3	0,414
0,2	-1,8	0,004	1,8	-0,2	0,600
0,3	-1,7	0,008	1,9	-0,1	0,816
0,4	-1,6	0,010	2,0	0,00	1,000
0,5	-1,5	0,016	2,1	+0,1	0,760
0,6	-1,4	0,020	2,2	+0,2	0,540
0,7	-1,3	0,030	2,3	+0,3	0,320
0,8	-1,2	0,036	2,4	+0,4	0,168
0,9	-1,1	0,048	2,5	+0,5	0,084
1,0	-1,0	0,060	2,6	+0,6	0,052
1,1	-0,9	0,076	2,7	+0,7	0,032
1,2	-0,8	0,100	2,8	+0,8	0,018
1,3	-0,7	0,124	2,9	+0,9	0,010
1,4	-0,6	0,168	3,0	+1,0	0,000
1,5	-0,5	0,226			

Légende : U et U_M représentent respectivement l'énergie cinétique et l'énergie correspondant au maximum de la distribution ; i est l'intensité du courant électronique

Appendice II.

Calcul des courbes d'énergie potentielle.

Les grandeurs $U_1(r_1)$, $U_2(r_2)$ et $U_3(r_3)$ (figure I,1 de la deuxième partie) ont été obtenues à partir de la discussion des résultats expérimentaux. Les paramètres r_e , D_e , $x(T_e)$ et β caractérisant l'ion négatif moléculaire ont été évalués à partir de l'équation de Morse :

$$(I) \quad \begin{aligned} (1) \quad U_1 &= x + D_e \\ (2) \quad U_1 &= x + D_e \{ 1 - \exp[-\beta(r_1 - r_e)] \}^2 \\ (3) \quad U_2 &= x + D_e \{ 1 - \exp[-\beta(r_2 - r_e)] \}^2 \\ (4) \quad U_3 &= x + D_e \{ 1 - \exp[-\beta(r_3 - r_e)] \}^2 \end{aligned}$$

Par élimination de l'inconnue x , le système (I) devient :

$$(II) \quad \begin{aligned} (1) \quad -\beta(r_1 - r_e) &= \ln 2 \\ (2) \quad \Delta U_1 + D_e &= D_e \{ 1 - \exp[-\beta(r_2 - r_e)] \}^2 \\ (3) \quad \Delta U_2 + D_e &= D_e \{ 1 - \exp[-\beta(r_3 - r_e)] \}^2 \end{aligned}$$

$$\text{où} \quad \Delta U_1 = U_2 - U_1 \quad \text{et} \quad \Delta U_2 = U_3 - U_1$$

Par élimination de r_e , le système (II) devient :

$$(III) \quad \begin{aligned} (1) \quad \Delta U_1 + D_e &= D_e | 1 - 2 \exp(\Delta r_1 \beta) |^2 \\ (2) \quad \Delta U_2 + D_e &= D_e | 1 - 2 \exp(\Delta r_2 \beta) |^2 \end{aligned}$$

$$\text{où} \quad \Delta r_1 = r_2 - r_1 \quad \text{et} \quad \Delta r_2 = r_3 - r_1$$

A partir du système d'équations (III), nous obtenons :

$$(IV) \quad \frac{\Delta U_2}{\Delta U_1} = \exp | (\Delta r_2 - \Delta r_1) \beta | \cdot \frac{\exp(\Delta r_2 \beta) - 1}{\exp(\Delta r_1 \beta) - 1}$$

relation qui peut être résolue graphiquement par rapport à β : une valeur unique satisfait la relation (IV).

Au chapitre I de la deuxième partie, nous avons admis l'approximation d'assimiler la partie répulsive de la courbe d'énergie potentielle I un segment de droite. Dans les calculs, cette approximation conduit à des valeurs élevées de D_e et r_e . De plus, l'expérience montre que la précision sur la détermination des caractéristiques de la distribution d'énergie cinétique des fragments, déterminées par la convolution

de modèles théoriques, est de 0,05 eV.

Dans le rapport défini dans l'équation (IV), les grandeurs ΔU_1 et ΔU_2 sont affectées par cette approximation. En corrigeant ΔU_1 par $(-0,05 \cdot m_{AB}/m_A)$ eV et/ou ΔU_2 par $(+0,05 \cdot m_{AB}/m_A)$ eV, nous obtenons les courbes discutées dans la deuxième partie de ce mémoire.

Appendice III.

Chaleurs de formation, électroaffinités, potentiels d'ionisation.

Dans le tableau ci-après nous avons consigné, pour les atomes, radicaux et molécules, les valeurs de la chaleur de formation (ΔU_f), du potentiel d'ionisation et de l'électroaffinité, utilisées dans le calcul a priori des potentiels d'apparition des ions négatifs par attachement électronique dissociatif et par paire d'ions dans les molécules polyatomiques.

	ΔU_f (eV)	P.I. (eV)	E.A. (eV)	Références
H	2,26	13,596	0,75	(1), (2), (3)
C	7,41	11,264	1,25	(1), (4)
F	0,82	17,42	3,45	(1), (2), (5)
Cl	1,25	13,01	3,61	(1), (2), (6)
H ₂	-	15,43		(7)
HF	-2,81	16,06		(1), (8)
HCl	-0,95	12,75		(1), (8)
CH	6,16	10,64		(1), (9)
CH ₂	3,98	10,396		(10), (11)
CH ₃	1,44	9,843		(1), (11)
C ₂	8,63 [±] 0,1	12,15		(1), (13)
C ₂ H	5,1	-		(14)
C ₂ H ₂	2,35	11,406		(1), (12)
C ₂ H ₃	2,82			(1)
C ₂ H ₃ ⁺	11,43			(17)
C ₂ H ₄	0,54			(1)
CF	3,22 [±] 0,2			(14)
CHF	0,35(?)			(14)
C ₂ F	2,86 [±] 0,4			(14)
C ₂ H ₂ F	0,41			(15)
C ₂ H ₃ F	-1,21			(15)
C ₂ H ₃ Cl	0,30			(15)
C ₂ H ₂ F ⁺	10,53			(16)
C ₂ H ₂ Cl ⁺	11,27 [±] 0,2			(16)
C ₂ HCl ⁺	14,31 [±] 0,1			(16)

Références.

- (1) S.W. BENSON, *J.Chem.Ed.* 42 (1965) 502.
- (2) CE. MOORE, "Atomic Energy Levels" *Circ. N.B.S.* 467 vol.I (1949).
- (3) S.J. SMITH, D.S. BURCH, *Phys.Rev.* 116 (1959) 1125.
- (4) M.L. SEMAN, L.M. BRANSCOMB, *Phys.Rev.* 125 (1962) 1602.
- (5) R.S. BERRY, C.W. REIMANN, *J.Chem.Phys.* 38 (1963) 1540.
- (6) R.S. BERRY, C.W. REIMANN, G.N. SPOKES, *J.Chem.Phys.* 37 (1962) 2278.
- (7) G. HERZBERG, *Phys.Rev.Lett.* 19 (1969) 1081.
- (8) D.C. FROST, C.A.McDOWELL, D.A. VROOM, *J.Chem.Phys.* 46 (1967) 4255.
- (9) G. HERZBERG, A. MONFILS, B. ROSEN, *Mém.Soc.Roy.Sc.(Liège) T.V* (1961) 146.
- (10) W.A. CHUPKA, C. LIFSHITZ, *J.Chem.Phys.* 48 (1968) 1109.
- (11) G. HERZBERG, *Proc.Phys.Soc.* 262A (1961) 291.
- (12) V.H. DIBELER, R. BOTTER, J.A. WALKER, H.M. ROSENSTOCK, *J.Chem.Phys.* 44 (1966) 1271.
- (13) V.H. DIBELER, S.K. LISTON, *J.Chem.Phys.* 47 (1967) 4548.
- (14) V.I. VEDENEYEV, L.V. GURVICH, V.M. KONDRAT'YEV, V.A. MEDVEDEV, Y.E. FRANKEVICH, "Bond Energies, Ionization Potentials, Electron Affinities". ARNOLD éd. (1966).
- (15) P.G. MASLOV, *KHIM i Technol. Topliv i Masel* 3 (1958) 50. *Chem.Abstr.* 53 (1959) 1911a.
- (16) J.L. FRANKLIN, J.C. DILLARD, H.M. ROSENSTOCK, J.T. HERRON, K. DRAXL, "Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions" *Nat.Bur. St. NSRDS* - 26 (1969)
- (17) W.A. CHUPKA, J. BERKOWITZ, K.M.A. REFAEY, *J.Chem.Phys.* 50 (1969) 1938.

Appendice IV.

Origine et pureté des produits utilisés.

Les substances utilisées au cours de ce travail ont suivant les cas deux origines principales : il s'agit soit de produits industriels, soit de substances que nous avons préparées au laboratoire.

Dans tous les cas, il a été vérifié par spectrométrie de masse que les produits utilisés ne contenaient pas d'impuretés de nature à perturber la structure des courbes d'efficacité d'ionisation.

Nous avons dans chaque cas enregistré

- (i) le fond continu, dû aux ions négatifs, obtenu après dégazage du spectromètre de masse durant quatorze heures; le seul ion négatif encore présent correspond alors au nombre de masse $m/e = 1(H^-)$;
- (ii) le spectre de masse des ions négatifs correspondant au composé à étudier et
- (iii) le spectre de masse des ions positifs.

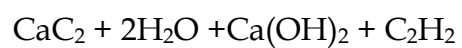
En général, l'ampoule de verre contenant l'échantillon, est plongée dans un milieu réfrigérant lors de l'introduction.

A. Gaz d'origine industrielle.

1. Monoxyde de carbone : il s'agit d'un échantillon de haute pureté (99,995 %) provenant de la SA Air Liquide.
2. Anhydride carbonique : il s'agit d'un échantillon de haute pureté (99,9985 %) provenant de la SA Air Liquide.
3. Méthane et Ethylène : il s'agit d'échantillons de haute pureté (99,995 % et 99,95 % respectivement) provenant de la SA Air Liquide.
4. Monoxyde d'azote : il s'agit d'un échantillon de haute pureté (99 %) provenant de la SA Air Products.
5. Chlorure de vinyle : nous a été fourni par la section d'Ougrée de la Société Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly.
6. Fluorure de vinyle : provient des Imperial Chemical Industries (Manchester).
7. Disulfure de carbone : un produit pur pour analyse, conservé sur chlorure calcique, de la firme MERCK, a été utilisé. Avant toute introduction dans le spectromètre de masse, l'échantillon est dégazé pour éliminer les gaz dissous.

B. Produits dont la synthèse a été effectuée au laboratoire.

L'acétylène a été préparé suivant la technique proposée par A.I. VOGEL (Practical Organic Chemistry, LONGMANS Ed. (1957) p. 245).



L'acétylène est purifié par distillation sous vide.

Appendice V.

Comparaison des intensités et des potentiels d'apparition de deux ions appartenant à la même paire.

Si l'intérêt de l'étude concomitante de la courbe d'abondance des ions positifs et négatifs apparaissant par le même processus de paire d'ions est évident, elle n'est cependant possible que dans un nombre limité de cas. Pour qu'une telle mesure soit possible, deux conditions doivent être réunies :

1° le(s) potentiel(s) d'apparition de l'ion positif fragmentaire apparaissant par le processus de formation de paire d'ions



doit (doivent) être inférieur(s) au potentiel d'apparition du même ion fragmentaire positif apparaissant par



Lorsque cette condition n'est pas remplie, la mesure des intensités de courant dues aux espèces ioniques A^+ formées par le mécanisme (1) n'est pas possible en raison de l'abondance des ions A^+ formés par le mécanisme (2).

2° les courants ioniques relatifs à A^+ et B^- formés par le processus (1) doivent pouvoir être mesurés au moyen d'un électromètre. L'utilisation d'un multiplicateur d'électrons ne convient pas en raison des conditions d'accélération très différentes des ions positifs (5000. volts) et négatifs (1000 volts) au niveau de la fente d'entrée du multiplicateur d'électrons^(*).

Ces deux conditions sont réunies pour l'étude de l'apparition des ions O^- et C^+ par le processus de formation de paire d'ion à partir de la molécule CO.

Les intensités de courant des ions positifs (C^+) et des ions négatifs (O^-) ont été mesurées, dans des conditions identiques 9 à partir du seuil jusqu'à 40 eV. Du tableau ci-après, il apparaît qu'au voisinage immédiat du seuil (21eV) et jusqu'à 22 eV, les intensités des courants, relatives aux espèces ioniques C^+ et O^- , sont du même ordre de grandeur. A partir de 23 eV, nous notons un accroissement notable de l'intensité du courant ionique relatif à l'ion C^+ dont le seuil d'apparition par le processus (2) est évalué a priori à 22,37 eV.

(*) Dans l'instrument utilisé la fente d'entrée du multiplicateur est à un potentiel de - 2000 volts.

E_e^- (eV)	i_{C^+} (Amp.)	i_{O^-} (Amp.)
21,0	$(4 \pm 2) \times 10^{-15}$	$(5 \pm 2) \times 10^{-15}$
22,0	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-14}$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-14}$
23,0	$(4,9 \pm 0,3) \times 10^{-14}$	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-14}$
26,0	$7,2 \times 10^{-14}$	$(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-14}$
40,0	$2,7 \times 10^{-11}$	$(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-14}$

Nous avons enregistré par ailleurs la dérivée première de la courbe d'abondance relative à l'ion C^+ formé à partir de CO. La courbe d'allure sigmoïde, relative au processus



est précédé d'un pic présentant la même allure que celle que nous avons observée pour le premier pic relatif à l'ion O^- formé par



Le potentiel d'apparition de l'ion C^+ , relatif aux mécanismes (3) et (4) a été déterminée à 22,4 eV et 20,8 eV respectivement. Le potentiel d'apparition de l'ion C^- formé à la suite du mécanisme (4) est déterminé de 20,90 eV.

BIBLIOGRAPHIE

(Introduction)

- (1) G.J. SCHULZ, Proc.4th.Intern.Conf. on Ion.Phen. in Gases, Upsala (1959).
- (2) H. EHRHARDT, L. LANGERMANS, F. LINDER, H.S. TAYLOR, Phys.Rev. 173 (1968) 222.
- (3) E.N. LASSETTRE, A. SKEBARLE, M.A. DILLON, K.J. ROSS, J.Chem.Phys. 48 (1968) 5066.
- (4) R.N. COMPTON, R.H. HUEBNER, P.W. REINHARDT, L.G. CHRISTOPHOROU, J.Chem.Phys. 48(1968) 901.
- (5) L.H. BRANSCOMB, "Advances in Electronic and Ion Physics." vol. IX Academic Press, New-York (1963).
- (6) J.B. HASTED, "Physics of Atomic Collisions." Butterworth, London (1964) pp. 278.
- (7) B.L. MOISEWITSCH, "Advances in Atomic and Molecular Physics," vol. I (D.R. Bates, I.R. Estermann, éd.) Academic Press, New-York (1965) pp. 61.
- (8) C.E. MELTON, "Mass Spectrometry of Organic Ions" (F.W. McLafferty, éd.), Academic Press, New-York (1963).
- (9) F. FIQUET-FAYARD, "Actions chimiques et biologiques des radiations" (H. Haisinsky, éd.) Masson, Paris (1965).
- (10) P. SWINGS, "Astrophysics" (J.A. Hynck, éd.) Chicago Univ. Press (1951).
- (11) R. WILDT, Astroph.J. 89 (1939) 295.
- (12) L.M. BRANSCOMB, P.E.J. PAGEL, Monthly.Not.Roy.Astr.Soc. 118 (1958) 258.
- (13) E.E. FERGUSON, "Ionospheric Ion-Molecule Reaction Rates" Rev. of Geophys. 5 (1967) 305.
- (14) R.H. GARSTANG, "Negative Ions." Lecture of NATO Summer Institute on New Directions in Atomic Physics, Izmir, Turquie, Septembre 1969.
- (15) M.S. VARDYA, Mém.Roy.Astr.Soc. 71 (1967) 249.
- (16) P. SWINGS, Mém.Soc.Roy.Sc., Liège T. XVIII, 3 (1970) 7.
- (17) P.F. KNEWSTUBB, "Mass Spectrometry of Organic Ions" (F.W. McLafferty, éd.) Academic Press, New-York (1963).
- (18) J. DECKERS, A. van TIEGELEN, 7th Intern.Symp. on Comb., London (1959).

- (19) J. DECKERS, A. van TIEGELEN, 8th Intern.Symp. on Comb., Baltimore (1962).
- (20) C.S. WELLER, M.A. BIONDI, Phys.Rev. 172 (1968) 198.
- (21) C.E. MELTON, J.Chem.Phys. 33 (1960) 647.
- (22) D.J. CRAM, "Fundamentals of Carbanion Chemistry" Academic Press, New-York (1965).
- (23) J. HINE, "Physical Organic Chemistry" McGraw-Hill, New-York (1962) pp. 233.
- (24) J.E. LOVELOCK, A.Z. LATKIS, R.S. BECKER, Nature 193 (1962) 540.
- (25) J.E. LOVELOCK, Anal.Chem. 33 (1961) 162.
- (26) L.G. CHRISTOPHOROU, R.N. COMPTON, Health Physics 13 (1967) 1277.
- (27) J.C. POLANYI, Chem.Phys.Lett. 1 (1967) 421.
- (28) D.D. CLARKE, C.A. COULSON, J.Chem.Soc. A (1969) 169.
- (29) A.V. PHELPS, Rev.Mod.Phys. 40 (1968) 399.
- (30) H.S.W. MASSEY, "Negative Ions" Cambridge Univ. Press (1950).
- (31) M.D. SCHEER, J.Res. NBS 74A (1970) 37.
- (32) K. JÄGER, M. SIMIC, A. HENGLER, Z. für Naturf. 22a (1967) 961.
- (33) K. KRAUS, Dissertation, Hamburg (1960).
- (34) K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING, H. NEUERT, Z. für Naturf. 16a (1961) 1385.
- (35) R. FISCHER, K. KRAUS, H. NEUERT, Z. für Naturf. 21a (1966) 501.
- (36) J.A.D. STOCKDALE, R.N. COMPTON, P.W. REINHARDT, Phys.Rev.Lett. 21 (1968) 664.
- (37) E.E. FERGUSON, Can.J.Chem. 47 (1969) 1815.
- (38) J.A.D. STOCKDALE, R.N. COMPTON, P.W. REINHARDT, Phys.Rev. 184 (1969) 81.
- (39) L.J. PUCKETT, W.C. LINEBERGER, Phys.Rev. A1 (1970) 1635.
- (40) J.A.D. STOCKDALE, R.N. COMPTON, P.W. REINHARDT, Int.J.Mass Spectr.Ion Phys. 4 (1970) 401.
- (41) F.C. FEHSENFELD, E.E.FERGUSON, J.Chem.Phys. 53 (1970) 2614.

- (42) J.F. PAULSON, *J.Chem.Phys.* 52 (1970) 5491.
- (43) L.B. LOEB, A.M. CRAVATH, *Phys.Rev.* 33 (1929) 605.
- (44) N.E. BRADBURY, *Phys.Rev.* 44 (1933) 883.
- (45) N.E. BRADBURY, *J.Chem.Phys.* 2 (1934) 827.
- (46) V.A. BAILEY, *Phil.Mag.* 50 (1925) 825.
- (47) M. CHANIN, A.V. PHELPS, M.A. BIONDI, *Phys.Rev.* 128 (1962) 219.
- (48) J.L. PACK, A.V. PHELPS, *J.Chem.Phys.* 44 (1966) 1870.
- (49) J.L. PACK, A.V. PHELPS, *J.Chem.Phys.* 45 (1966) 4316.
- (50) J.L. MORUZZI, A.V. PHELPS, *J.Chem.Phys.* 45(1966) 4617.
- (51) A.V. PHELPS, *J.Chem.Phys.* 49 (1968) 3246.
- (52) L. BOUBY, F. FIQUET-FAYARD, Y. LE COAT, *Intern.J.Mass Spectr.Ion Phys.* 3 (1970) 439.
- (53) A. HENGLEIN, G.A. MUCCINI, *J.Chem.Phys.* 31 (1959) 1462.
- (54) L.G. CHRISTOPHOROU, R.N. COMPTON, G.S. HURST, P.W. REINHARDT, *J.Chem.Phys.* 43 (1965) 4273.
- (55) V.H. DIBELER, R.M. REESE, *J.Res.N.B.S.* 54 (1965) 127.
- (56) V.H. DIBELER, J.A. WALKER, *J.Chem.Phys.* 43 (1965) 1842.
- (57) F.A. ELDER, D. VILLAREJO, M.G. INGHRAM, *J.Chem.Phys.* 44 (1966) 758.
- (58) J. MOMIGNY, *Extr. Mém. Ac. Roy. Sc., Belgique* vol. XIII, fasc. I (1966) pp. 67.

(1ère partie, chapitre I)

- (1) V. CERMAC, Z. HERMAN, *Nucleonics* 19 (1961) 106.
- (2) J. MOMIGNY, E. DEROUANE, *Int.Mass Spectr.Conf.*, Berlin, Sept. 1967.
- (3) H.M. HICKAM, R.E. FOX, *J.Chem.Phys.* 25 (1956) 642.
- (4) H.M. HICKAM, D. BERG, *J.Chem.Phys.* 29 (1958) 519.
- (5) CE. BRION, G.E. THOMAS, *Int.J.Mass Spectr. and Ion Phys.* 1 (1968) 25.
- (6) J.A. SIMPSON, *Rev.Sc.Instr.* 32 (1961) 1283.
- (7) G. GUINIER, "Eléments de Physique Moderne Théorique", Bordas (Paris) 1950 pp. 407.
- (8) C.G. HODGMAN et coll., "Handbook of Chemistry and Physics" Chem.Rubber Publ.Co., Ohio, 44ème éd., pp. 2659 (1962).
- (9) E.B. JORDAN, N.D. COGGESHALL, *J.Appl.Phys.* 13 (1942) 539.
- (10) N.D. COGGESHALL, *J.Chem.Phys.* 12 (1944) 19.
- (11) N.D. COGGESHALL, *Phys.Rev.* 70 (1946) 270.
- (12) C.E. BERRY, *Phys.Rev.* 78 (1950) 597.
- (13) R. VAUTHIER, *Cpte Rendus.Acad.Sc. (Paris)* 251 (1950) 764 et 1218.
- (14) N.D. COGGESHALL, *Symp.Mass.Spectr.*, Oxford, Sept. (1961) pp. 336.
- (15) F. HOFFERT, J. PAULUS, J.D. ADOLFF, *Rev.Phys.Appl.* 1 (1966) 43.
- (16) P.M. HIERL, J.L. FRANKLIN, *J.Chem.Phys.* 47 (1967) 3154.
- (17) D.C. FROST, C.A. McDOWELL, *J.Am.Chem.Soc.* 80 (1958) 6183.
- (18) K. KRAUS, *Z.für Naturf.* 16a (1961) 1378.
- (19) L. VON TREPKA, H. NEUERT, *Z.fur Naturf.* 18a (1963) 1295.
- (20) G.P. BERNARD, "Modern Mass Spectrometry". The Inst. of Physics (1953) London.

(1ère partie, chapitre II)

- (1) J. DELWICHE, Thèse de doctorat, Université de Liège (1968).
- (2) J.D. MORRISON, *J.Chem.Phys.* 21 (1953) 1767.
- (3) G.H. WANNIER, *Phys.Rev.* 100 (1956) 1180.
- (4) S. GELTMAN, *Phys.Rev.* 102 (1956) 171.
- (5) F.H. DORMAN, J.D. MORRISON, A.C.J. NICHOLSON, *J.Chem.Phys.* 32 (1960) 378.
- (6) J. MOMIGNY, E. DEROUANE, *Int.Mass.Spectr.Conf.*, Berlin, Septembre (1967).
- (7) E. DEROUANE, Mémoire de licence, Université de Liège (1965)
- (8) P. MARMET, P. NATALIS, A. DUMONT, *Rev.Sc.Instr.* 39 (1968) 686.
- (9) B. CANTONE, V. EMMA, F. GRASSO, *Inter.Mass.Spectr.Conf.*, Berlin, Septembre (1967).
- (10) P.R. BEVERINGTON, "Data reduction and error analysis for the physical sciences." (McGraw Hill Book Co., 1969) pp. 250.
- (11) J.C. LECLERC, communication privée.
- (12) R.E. FOX, W.M. HICKAM, T. KJELDAAS, D.J. GROOVE, *Phys.Rev.* 84 (1951) 859.
- (13) R.E. FOX, W.M. HICKAM, T. KJELDAAS, D.J. GROOVE, *Rev.Sc. Instr.* 26 (1955) 1101.
- (14) P. MARMET, L. KERWIN, *Can.J.Phys.* 38 (1960) 787, 972.
- (15) P. MARMET, J.D. MORRISON, *J.Chem.Phys.* 35 (1961) 746.
- (16) E.M. CLARKE, *Can.J.Phys.* 32 (1954) 764.
- (17) W.B. NOTTINGHAM, *Phys.Rev.* 55 (1939) 203.
- (18) P. MARMET, *Rev.Sc.Instr.* 39 (1968) 1932.
- (19) J.A. SIMPSON, *Proc.3th.Intern.Conf.Electr. and Coll.*, London (1963).
- (20) J.C. LECLERC, Thèse de doctorat (Annexe), Université de Liège (1970)
- (21) J.D. MORRISON, *Rev. of Pure and Appl.Chem. (Australia)*, 5 (1955) 22.

- (22) J.D. MORRISON, *J.Chem.Phys.* 39 (1963) 200.
- (23) L. MOORE, *Brit.J.Appl.Phys. (J.Phys.D)*, 2 (1968) 237.
- (24) P.H. VAN CITTERT, *Z.Phys.* 69 (1931) 298.
- (25) C. DE JAGER, L. NEVEN, *Bull.Astr.Inst.Netherlands* 18 (1966) 306.
- (26) C. DE JAGER, L. NEVEN, *Mém.Soc.Roy.Sc. (Liège)* 5, IX (1964) 213.
- (27) K.A.G. MACNEIL, J.C.J. THYNNE, *Int.J.Mass Spectr.Ion Phys.* 3 (1969) 35.
- (28) A. STAMATOVIC, G.J. SCHULZ, *Rev.Sc.Instr.* 39 (1968) 1752.
- (29) A. STAMATOVIC, G.J. SCHULZ, *Rev.Sc.Instr.* 41 (1970) 423.

(2ème partie, chapitre I)

- (1) H. EYRING, J.O. HIRSCHFELDER, H.S. TAYLOR, J.Chem.Phys. 4(1946)479.
- (2) A. DELGARNO, M.R.C. McDOWELL, Proc.Phys.Soc. A69 (1956) 615.
- (3) I. FISCHER-HJALMARS, Arkiv.Physik 16 (1959) 33.
- (4) I. FISCHER-HJALMARS, J.Chem.Phys. 30 (1959) 1099.
- (5) G.J. SCHULZ, Proc. IVth Intern.Conf Ioniz.Phen.Gases, Upsala, Août (1959) (North Holl.Publ.C°, 1960).
- (6) G.J. SCHULZ, Phys.Rev. 135 (1964) A 988.
- (7) G.J. SCHULZ, Phys.Rev.Lett. 10 (1963) 521.
- (8) J.N. BARDSLEY, A. HERZENBERG, F. MANDL, Proc.Phys.Soc. 89 (1966) 305.
- (9) J.N. BARDSLEY, A. HERZENBERG, F. MANDL, Proc.Phys.Soc. 89 (1966) 321.
- (10) J.N. BARDSLEY, A. HERZENBERG, A.R. WOOD, Chem.Phys.Lett. 1(1967) 359.
- (11) A. HERZENBERG, J.Chem.Phys. 51 (1969) 4942.
- (12) J.N. BARDSLEY, J.Chem.Phys. 51 (1969) 3384.
- (13) J.C.Y. CHEN, Phys.Rev. 148 (1966) 66.
- (14) J.C.Y. CHEN, Phys.Rev. 129 (1963) 202.
- (15) T.F. O'MALLEY, Phys.Rev. 150 (1966) 14.
- (16) D. RAPP, D.D. BRIGLIA, J.Chem.Phys. 43 (1965) 1480.
- (17) G. HERZBERG, "Spectra of Diatomic Molecules" (D. VAN NOSTRAND, Princeton) 1950, pp. 200-393
- (18) J.C.Y. CHEN, J.L. PEACHER, Phys.Rev. 163 (1967) 103.
- (19) H.D. HAGSTRUM, J.T. TATE, Phys.Rev. 59 (1941) 354.
- (20) E.H. KERNER, Phys.Rev. 92 (1953) 1441.
- (21) V.N. SASAKI, T. NAKAO, Proc.Imp.Acad.Japan 17 (1941) 75.
- (22) G.H. DUNN, Phys.Rev.Lett. 8 (1962) 62.
- (23) H.D. HAGSTRUM, J.T. TATE, Phys.Rev. 53 (1939) 1139.

- (24) H.S.W. MASSEY, "Negative Ions", Cambridge Univ.Press (1950).
- (25) R. THORBURN, "Applied Mass Spectrometry" Institut of Petroleum (London), 1954.
- (26) J. MARIOTT, J.D. CRAGGS, "Applied Mass Spectrometry" Institut of Petroleum (London) 1956.
- (27) J.D. CRAGGS, B.A. TOZER, Proc.Phys.Soc. 247A (1958) 337.
- (28) K. KRAUS, dissertation, Hamburg, (1961).
- (29) K. KRAUS, Z. für Naturf. 16a (1961) 1378.
- (30) G.J. SCHULZ, Phys.Rev. 128 (1962) 178.
- (31) P.M. HIERL, J.L. FRANKLIN, J.Chem.Phys. 47 (1967) 3154.
- (32) F.H. DORMAN, J.Chem.Phys. 44 (1956) 3856.
- (33) L.M. BRANSCOMB, J.Chem.Phys. 29 (1958) 452.
- (34) G.HERZBERG, "Spectra of Diatomic Molecules". (D. VAN NOSTRAND, Princeton), 1950 pp. 502.
- (35) L.M. BRANSCOMB, S.J. SMITH, Phys.Rev. 98 (1955) 1127.
- (36) P.J. CHANTRY, Phys.Rev. 172 (1968) 125.
- (37) C.E. MOORE, "Atomic Energy Levels" Circ. N.B.S. 467, vol. I (1949),
- (38) V.I. KVOSTENKO, V.M. DUKELS'KII,-Zh.Eksp.i Theor.Fiz. 33 (1957) 85.-Sov.Phys.JEPT 6 (1958) 657.
- (39) G.J. SCHULZ, Phys.Rev. 113 (1959) 816.
- (40) D. RAPP, D.D. BRIGLIA, T.E. SHARP, Phys.Rev.Lett. 14 (1965) 533.
- (41) G.J. SCHULZ, R.K. ASUNDI, Phys.Rev.Lett. 15 (1965) 946.
- (42) G.J. SCHULZ, R.K. ASUNDI, Phys.Rev. 158 (1967) 25.
- (43) S.J. SMITH, D.S. BURCH, Phys.Rev. 116 (1959) 1129.
- (44) T.F. O'MALLEY, Phys.Rev. 115 (1967) 59.
- (45) D.C. FROST, C.A. McDOWELL, J.Chem.Phys. 29 (1958) 1424.
- (46) V.H. DIBELER, J.A. WALKER, J.Opt.Soc.Am. 57 (1967) 1007.
- (47) P.J. CHANTRY, G.J. SCHULZ, Phys.Rev. 156 (1967) 134.

- (48) D.C. FROST, C.A. McDOWELL, *J.Am.Chem.Soc.* 80 (1958) 618.
- (49) J.D. CRAGGS, R. THORBURN, B.A. TOZER, *Proc.Phys.Soc.* 240A (1957) 473.
- (50) P.L. RANDOLPH, R. GEBALLE, thesis. University of Washington (1958).
- (51) CE. BRION, G.E. THOMAS, *Intern.J.Mass Spectr.Ion Phys.* 1 (1968) 25.
- (52) W.W. LOZIER, *Phys.Rev.* 46 (1934) 268.
- (53) I.S. BUCHELNIKOVA, *Zh.Eksp. i Theor.Fiz* 35 (1953) 1119, *Sov.Phys.JEPT* 35 (1959) 783.
- (54) N.S. BAYLISS, *Proc.Roy.Soc.* 158A (1937) 551.
- (55) G.E. GIBSON, O.K. RICE, N.S. BAYLISS, *Phys.Rev.* 44 (1933) 193.
- (56) L. MATHEISON, A.L.G. REES, *J.Chem.Phys.* 25 (1956) 753.
- (57) I. ELIEZER, H.S. TAYLOR, J.K. WILLIAMS, *J.Chem.Phys.* 47 (1967) 2165.
- (58) J.C.Y. CHEN, J.L. PEACHER, *Phys.Rev.* 167 (1968) 30.
- (59) C.E. KUYAT, J.A. SIMPSON, S.R. MIELCZAREK, *J.Chem.Phys.* 44 (1966) 437.
- (60) C.E. KUYAT, S.R. MIELCZAREK, J.A. SIMPSON, *Phys.Rev.Lett.* 12 (1964) 293.
- (61) T.E. SHARP, J.T. DOWELL, *Phys.Rev.* 167 (1968) 124.
- (62) H. EHRHARDT, L. LANGHANS, F. LINDER, H.S. TAYLOR, *Phys.Rev.* 173 (1968) 222.
- (63) G. HERZBERG, "Spectra of Diatomic Molecules". (D. VAN NOSTRAND, Princeton) 1950, pp. 315.
- (64) F.R. GILMORE, *J.Quant.Spectr.Rad.Transf.* 5 (1965) 369.
- (65) A.L. FARRAGHER, F.M. PAGE, R.C. WHEELER, *Disc.Farad.Soc.* 37 (1964) 203.
- (66) H. LEFEBVRE-BRION, CM. MOSER, *J.Chem.Phys.* 44 (1966) 2951.
- (67) M.J.W. BONESS, G.J. SCHULZ, communication privée (1970).
- (68) A. STAMATOVIC, G.J. SCHULZ, *J.Chem.Phys.* 53 (1970) 2663.

(2ème partie, chapitre II)

- (1) K. KÖLLMAN, H. NEUERT, *Naturwissenschaften* 10 (1968) 448.
- (2) G.J. SCHULZ, *Phys.Rev.* 128 (1962) 178.
- (3) J.D. CRAGGS, B.A. TOZER, *Proc.Phys.Soc.* 254A (1960) 229.
- (4) K. KRAUS, *Z.für Naturf.* 16a (1961) 1378.
- (5) D. RAPP, D.D. BRIGLIA, *J.Chem.Phys.* 43 (1965) 1480.
- (6) M.J.W. BONESS, G.J. SCHULZ, *Phys.Rev.Lett.* 21 (1968) 1031.
- (7) M.J.W. BONESS, J.B. HASTED, *Phys.Lett.* 21 (1966) 526.
- (8) A. STAMATOVIC, G.J. SCHULZ, *Phys.Rev.* 188 (1969) 213.
- (9) J.N. BARDSLEY, *J.Chem.Phys.* 51 (1959) 3384.
- (10) C.R. CLAYDON, G.A. SEGAL, H.S. TAYLOR, *J.Chem.Phys.* 52 (1970) 3387.
- (11) J.F. PAULSON, N.A.S.A. Symposium, Palo Alto, Juin 1969.
- (12) J.L. PACK, A.V. PHELPS, *J.Chem.Phys.* 45 (1966) 4316.
- (13) L.M. BRANSCOMB, D.S. BURCH, S.J. SMITH, S. GELTMAN, *Phys.Rev.* 111 (1958) 504.
- (14) V.H. DIBELER, J.A. WALKER, *J.Opt.Soc.Am.* 57 (1967) 1007.
- (15) A.G. GAYDON, "Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules" (Chapman and Hall, 2nd éd.) 1953.
- (16) G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules," (D. Van Nostrand, Princeton) (1966) pp. 580.
- (17) G. HERZBERG, "Electronic Spectra of Polyatomic Molecules" (D. Van Nostrand, Princeton) 1966, pp. 276.
- (18) G. HERZBERG, "Spectra of Diatomic Molecules" (D. Van Nostrand, Princeton) 1950.
- (19) G.J. SCHULZ, D. SPENCE, *Phys.Rev.Lett.* 22 (1969) 47.
- (20) D. SPENCE, G.J. SCHULZ, *Phys.Rev.* 188 (1969) 280.
- (21) R.S. FREUND, W. KLEMPERER, *J.Chem.Phys.* 47 (1967) 2897.
- (22) R. CLAMPITT, A.S. NEWTON, *J.Chem.Phys.* 50 (1969) 1997.

- (23) K.A.G. MACNEIL, J.C.J. THYNNE, *J.Phys.Chem.* 73 (1969) 2960.
- (24) L.M. BRANSCOMB, S.J. SMITH, *J.Chem.Phys.* 25 (1956) 598.
- (25) I.W. LARKIN, J.B. HASTED, *Chem.Phys.Lett.* 5 (1970) 325.
- (26) A. TEWARSON, H.B. PALMER, *J.Mol.Spectr.* 27 (1968) 246.
- (27) R.F. BARROW, A. LAGERQVIST, H. WESTERLUND, C.V. WRIGHT, *Ark.Phys.* 14 (1958) 387.
- (28) R.F. BARROW, R.N. DIXON, A. LAGERQVIST, C.V. WRIGHT, *Ark.Phys.* 18 (1960) 543.
- (29) R.J. DONOVAN, D. HUSSAIN, CD. STEVENSON, *Trans.Farad.Soc.* 565 (1970) 1.
- (30) L. VON TREPKA, *Z. für Naturf.* 18a (1963) 1295.
- (31) L.G. SMITH, *Phys.Rev.* 51 (1937) 263.
- (32) V.H. DIBELER, K. KRAUSS, R.M. REESE, F.N. HARLLEE, *J.Chem.Phys.* 42 (1965) 3791.
- (33) S.J. SMITH, D.S. BURCH, *Phys.Rev.* 116 (1959) 1125.
- (34) F.H. DORMAN, *J.Chem.Phys.* 44 (1966) 3856.
- (35) T.E. SHARP, J.T. DOWELL, 14th Ann.Conf. on Mass. Spectr., Dallas, Mai 1966.
- (36) V.I. VEDENEYEV, L.V. GURVICH, V.N. KONDRAT'YEV, V.A. MEDVEDEV, Y.E. FRANKEVICH, "Bond Energies Ionization Potentials, Electron Affinities" (Ed. ARNOLD éd., London) 1966.
- (37) P.E. CADE, *Proc.Phys.Soc.* 91 (1967) 842.
- (38) R.E. HONIG, *J.Chem.Phys.* 22 (1954) 126.
- (39) J.T. DOWELL, T.E. SHARP, *Phys.Rev.* 1 (1968) 124.
- (40) R.S. BERRY, C.W. REIMANN, *J.Chem.Phys.* 38 (1963) 1540.
- (41) S.W. BENSON, *J.Chem. Ed.* 42 (1965) 502.
- (42) C.E. MOORE, "Atomic Energy Levels" *Circ. N.B.S.* 467, vol I (1949).
- (43) W.C. LINEBERGER, B.W. WOODWARD, *Phys.Rev.Lett.* 25 (1970) 424.

(3ème partie, chapitre I)

- (1) V.H. DIBELER, R.M. REESE, J.Res. N.B.S. 54 (1955) 127.
- (2) V.H. DIBELER, J.A. WALKER, J.Chem.Phys. 43 (1965) 1842.
- (3) V.H. DIBELER, J.A. WALKER, K.E. McCULLOH, J.Chem.Phys. 50 (1969) 4592.
- (4) V.H. DIBELER, J.A. WALKER, K.E. McCULLOH, J.Chem.Phys. 51 (1969) 4230.
- (5) J. MOMIGNY, E. DEROUANE, Intern.Mass Spectr.Conf., Berlin, Septembre 1967.
- (6) F.H. DORMAN, J.D. MORRISON, A.J.C. NICHOLSON, J.Chem.Phys.32 (1960) 378.
- (7) F.H. DORMAN, J.Chem.Phys. 44 (1966) 35.
- (8) J.D. MORRISON, H. HURZELER, M.G. INGHRAM, H.E. STANTON, J.Chem.Phys. 33 (1960) 821.
- (9) V.H. DIBELER, J.A. WALKER, J.Opt.Soc.Am. 57 (1967) 1007.
- (10) F.A. ELDER, DON VILLAREJO, M.G. INGHRAM, J.Chem.Phys. 43 (1966) 409.
- (11) G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Spectra of Diatomic Molecules." (D. Van Nostrand, Princeton) 1950, pp. 200 et pp. 393.
- (12) H.D. HAGSTRUM, J.T. TATE, Phys.Rev. 59 (1941) 354.
- (13) H.D. HAGSTRUM, J.Chem.Phys. 23 (1955) 1178.
- (14) G.G. CLOUTIER, H.I. SCHIFF, J.Chem.Phys. 31 (1959) 793.
- (15) D.C. FROST, C.A. McDOWELL, J.Am.Chem.Soc. 80 (1958) 6183.
- (16) G.H. DUNN, Phys.Rev.Lett. 8 (1962) 62.
- (17) H.D. HAGSTRUM, Rev.Mod.Phys. 23 (1951) 185.
- (18) G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Spectra of Diatomic Molecules." (D. Van Nostrand, Princeton) 1950, pp. 502.
- (19) CE. MOORE, "Atomic Energy Levels" Circ. N.B.S. 467 (1949).
- (20) S.J. SMITH, D.S. BURCH, Phys.Rev. 116 (1959) 1125.
- (21) CL. PEKERIS, Phys.Rev. 126 (1962) 1470.
- (22) W. KOLOS, L. WOLNIEWICZ, J.Chem.Phys. 50 (1969) 3228.

- (23) L.M. BRANSCOMB, S.J. SMITH, *Phys.Rev.* 98 (1955) 1028.
- (24) Y. TANAKA, *Se.Pap.Inst.Phys.Chem.Res. (Tokyo)* , 39 (1942) 447.
- (25) R.S. BERRY, *Chem.Rev.* 5 (1969) 533.
- (26) P.H. KRUPENIE, S. WEISSMAN, *J.Chem.Phys.* 43 (1965) 1529.
- (27) F. GUERIN, *Theor.Chim.Acta*, 17 (1970) 97.
- (28) P.J. CHANTRY, G.J. SCHULZ, *Phys.Rev.* 156 (1967) 134.
- (29) F.R. GILMORE, *J.Quant.Spectr.Rad.Transf.* 5 (1965) 369.
- (30) Y. TANAKA, *Sc.Pap.Inst.Phys.Chem.Res. (Tokyo)* 39 (1942) 456.

(3ème partie, chapitre II)

- (1) H. EHRHARDT, A. KRESLING, *Z. für Naturf.* 22a (1967) 2036.
- (2) G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules". D. Van Nostrand, Princeton (1967) pp. 276 et pp. 583.
- (3) G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules." D. Van Nostrand, Princeton (1950) pp. 502.
- (4) L.M. BRANSCOMB, D.S. BURCH, S.J. SMITH, S. GELTMAN, *Phys.Rev.* 111 (1958) 504.
- (5) P.H. KRUPENIE, S. WEISSMAN, *J.Chem.Phys.* 43 (1965) 1529.
- (6) F.R. GILMORE, *J.Quant.Spectr.Rad.Transf.* 5 (1965) 369.
- (7) B-L. LUTZ, *Can.J.Phys.* 48 (1970) 1192.
- (8) J. MARCHAND, J. D'INCAN, J. JANIN, *Spectrochim. Acta* 25A (1969) 605.
- (9) S.W. BENSON, *J.Chem.Ed.* 42 (1965) 502.
- (10) CE. MOORE, "Atomic Energy Levels" *Circ.NBS* 467, vol. I (1949).
- (11) W.C PRICE, communication privée.
- (12) T.D. THOMAS, *J.Chem.Phys.* 53 (1970) 1744.
- (13) K. SIEGBAHN, "ESCA applied to Free Molecules". North-Holl. Publ. C°, Amsterdam (1969) pp. 76.
- (14) V.H. DIBELER, J.A. WALKER, *J.Opt.Soc.Am.* 57 (1967) 1007.
- (15) L.P. BLANCHARD, P. LEGOFF, *Can.J.Chem.* 35 (1957) 89.
- (16) L.M. BRANSCOMB, S.J. SMITH, *J.Chem.Phys.* 25 (1956) 598.
- (17) W.C.LINEBERGER, B.W. WOODWARD, *Phys.Rev.Lett.* 25 (1970) 424.
- (18) G.R. COOK, M. OGAWA, *J.Chem.Phys.* 51 (1969) 2419.
- (19) J. MOMIGNY, J. DELWICHE, *J.Chim.Phys.* 65 (1968) 1213.
- (20) L.G. SMITH, *Phys.Rev.* 51 (1937) 263.
- (21) V.H. DIBELER, K. KRAUSS, R.M. REESE, F.N. HARLLEE, *J.Chem.Phys.* 42 (1965) 3791.

- (22) S.J. SMITH, D.S. BURCH, *Phys. Rev.* 116 (1959) 1125.
- (23) S. TSUDA, C.E. MELTON, W.H. HAMILL, *J.Chem.Phys.* 41 (1964) 689.
- (24) W.A. CHUPKA, *J.Chem.Phys.* 48 (1968) 2337.
- (25) J. DELWICHE, Thèse de doctorat, Université de Liège, (1968).
- (26) E. DEROUANE, Thèse de licence. Université de Liège (1965).
- (27) H. SJÖREN, *Arkiv. Phys.* 31 (1966) 159.
- (28) C.E. MELTON, W.H. HAMILL, *J.Chem.Phys.* 41 (1966) 546.
- (29) H. EHRHARDT, F. LINDER, *Z.für Naturf.* 22a (1957) 11.
- (30) J.E. COLLIN, J. DELWICHE, *Can.J.Chem.* 45 (1967) 1875.
- (31) G. HERZBERG, *Proc.Roy.Soc. (London)* 262A (1961) 291.
- (32) J.E. COLLIN, *Extr.Mém.Soc.Roy.Sc. (Liège)* T XIX (1967).
- (33) C.E. MELTON, W.H. HAMILL, *J.Chem.Phys.* 41 (1964) 3464.
- (34) W.A. CHUPKA, C. LIFSHITZ, *J Chem.Phys.* 48 (1968) 1109.
- (35) J. DELWICHE, communication privée.
- (36) F.H. Field, J.L. FRANKLIN, "Electron Impact Phenomena" (Acad.Press, New York) 1957.
- (37) P.E. CADE, *Proc.Phys.Soc.* 91 (1967) 842.
- (38) H. GUENEBAUT, *Bull.Soc.Chim.France* (1959) pp. 962.
- (39) R. BOTTER, V.H. DIBELER, J.A. WALKER, H.M. ROSENSTOCK, *J.Chem.Phys.* 44 (1966) 1271.
- (40) PHAM DONG, Thèse de doctorat, Université de Paris (1965)
- (41) F. FIQUET-FAYARD, *J.Chim.Phys.* 2 (1967) 320.
- (42) J. MOMIGNY, E. DEROUANE, "Advances in Mass Spectrometry" vol. 4 (1967) pp. 607.
- (43) J. MOMIGNY, *Extr. Mém. Ac. Roy. Sc.(Liège)* T XVIII (1966).
- (44) R. BOTTER, V.H. DIBELER, J.A. WALKER, H.M. ROSENSTOCK, *J.Chem.Phys.* 45 (1966) 1298.
- (45) W.A. CHUPKA, J. BERKOWITZ, K.M.A. REFAEY, *J.Chem.Phys.* 50 (1969)

1938.

- (46) G. VERHAEGEN, *J.Chem.Phys.* 49 (1968) 4696.
- (47) V.H. DIBELER, J.A. WALKER, K.E. McCULLOH, *J.Chem.Phys.* 51 (1969) 4230.
- (48) D.C. FROST, C.A. McDOWELL, D.A. VROOM, *J.Chem.Phys.* 46 (1967) 4255.

(Quatrième partie)

- (1) R.E. HONIG, *J.Chem.Phys.* 22 (1954) 126.
- (2) L. VON TREPKA, *Z.für Naturf.* 18a (1963) 1295.
- (3) G. HERZBERG, A. LAGERQVIST, *Can.J.Phys.* 46 (1968) 2363.
- (4) D.E. MILLIGAN, E. JACOX, *J.Chem.Phys.* 51 (1969) 1952.
- (5) F.R. GILMORE, *J.Quant.Spectr.Rad.Transf.* 5 (1965) 369.
- (6) M. HOLLSTEIN, D.C. LORENTS, J.R. PETERSON, J.R. SHERIDAN, *Can.J.Chem.* 47 (1969) 1858.
- (7) L.G. SMITH, *Phys.Rev.* 51 (1967) 263.
- (8) G. HERZBERG, "Electronic Spectra of Polyatomic Molecules" (D. Van Nostrand, New-York) 1968.
- (9) P.E. CADE, *Proc.Phys.Soc.* 91 (1967) 842.
- (10) H. GUENEBAUT, *Bull.Soc.Chim. France* (1959) 962.
- (11) G. HERZBERG, "Spectra of Diatomic Molecules" (D. Van Nostrand, New York) 1950.
- (12) M.L. SEMAN, L.M. BRANSCOMB, *Phys.Rev.* 125 (1962) 1602.
- (13) G. MESSELRE, L. KRAUSS, *Z.für Naturf.* 22a (1967) 1744.
- (14) E.A. BALLIK, D.A. RAMSAY, *Astrophys. J.* 137 (1963) 84.
- (15) S.W. BFNSON, *J.Chem.Ed.* 42 (1965) 502.
- (16) V.I. VEDENEYEV et coll. "Bond Energies, Ionization Potentials, Electronaffinities." (E. ARNOLD, London) 1966.