



Photoionisation multiple d'atomes et de molécules    l'aide du rayonnement synchrotron

Francis Penent

Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement
UMR 7614, 11 rue P et M Curie, 75005 PARIS



Journée Annuelle de la Chimie 2008-2009, 29/01/2009



•1 Etude des ions doublement chargés (dications):



Un photon éjecte **deux** électrons en couche de valence:

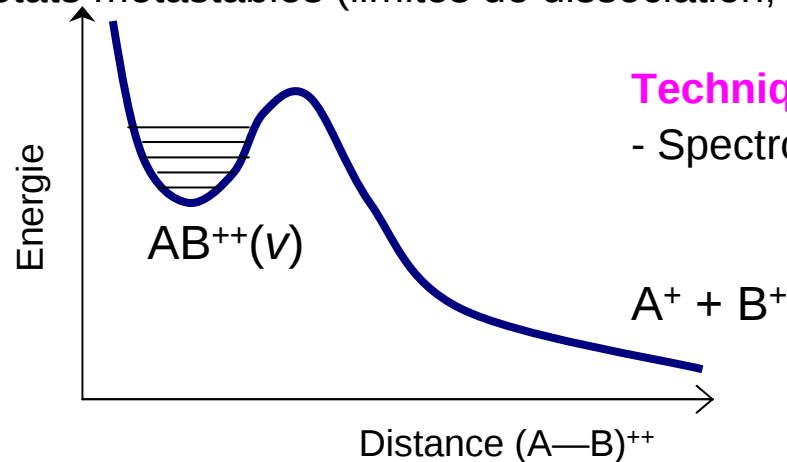
Processus de formation?

- rôle des corrélations dans les états initiaux et finaux
- processus direct ou en étapes (états intermédiaires):



Spectroscopie?

- En général les dications (instables: fragmentation) n'émettent pas de lumière $\Rightarrow$ pas de spectroscopie optique
- $\Rightarrow$ **Spectroscopie électronique et/ou ionique**
- **Stabilité et mécanismes de dissociation?**
- Compétition entre répulsion coulombienne et liaison chimique $\Rightarrow$ minima de potentiel locaux $\Rightarrow$ états métastables (limites de dissociation, durées de vie...)



Technique expérimentale:

- Spectroscopie de coïncidences 2e⁻ /ion(s)

New Method for the Study of Dissociation Dynamics of State-Selected Doubly Charged Ions: Application to CO^{2+}

F. Penent,¹ R. I. Hall,¹ R. Panajotović,^{1,*} J. H. D. Eland,² G. Chaplier,³ and P. Lablanquie³

¹DLAM,[†] Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris 5, France

²Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford OX1 3QZ, United Kingdom

³LURE,[†] Université Paris Sud, 91898 Orsay, France

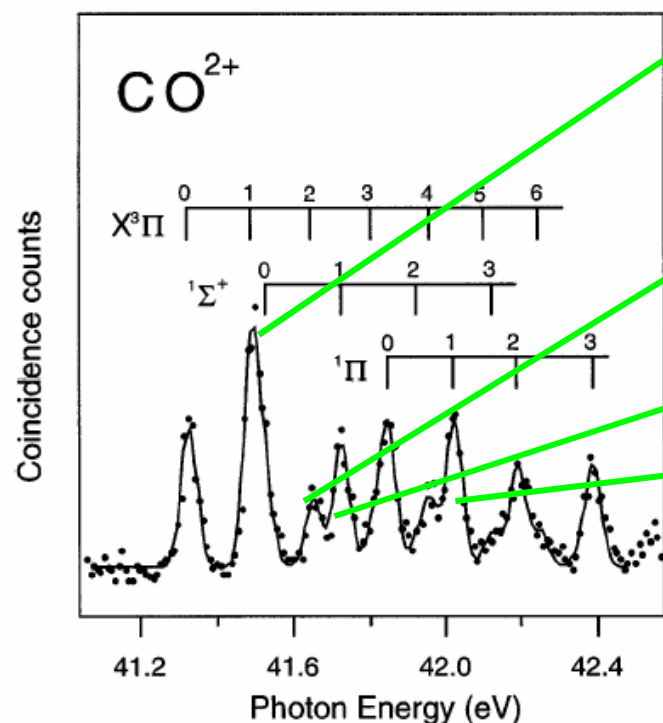


FIG. 2. TPEsCO spectrum of CO showing vibrational levels of the lowest three states of the CO dication. The full line represents a Gaussian fit to the data.

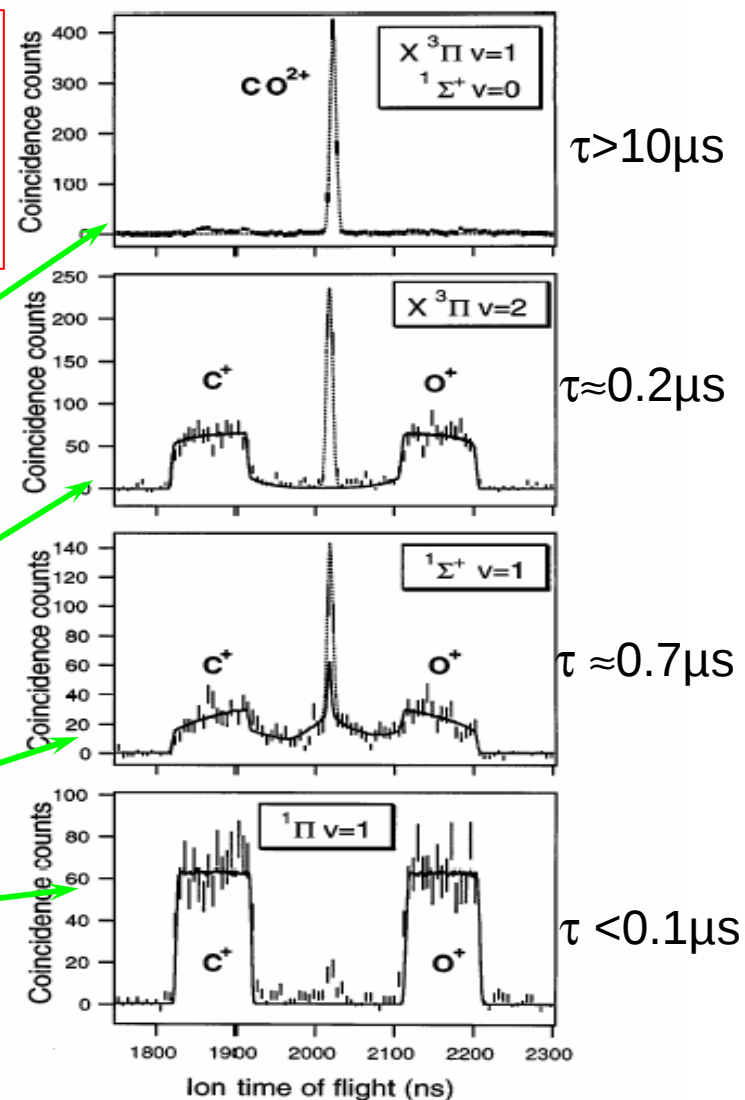
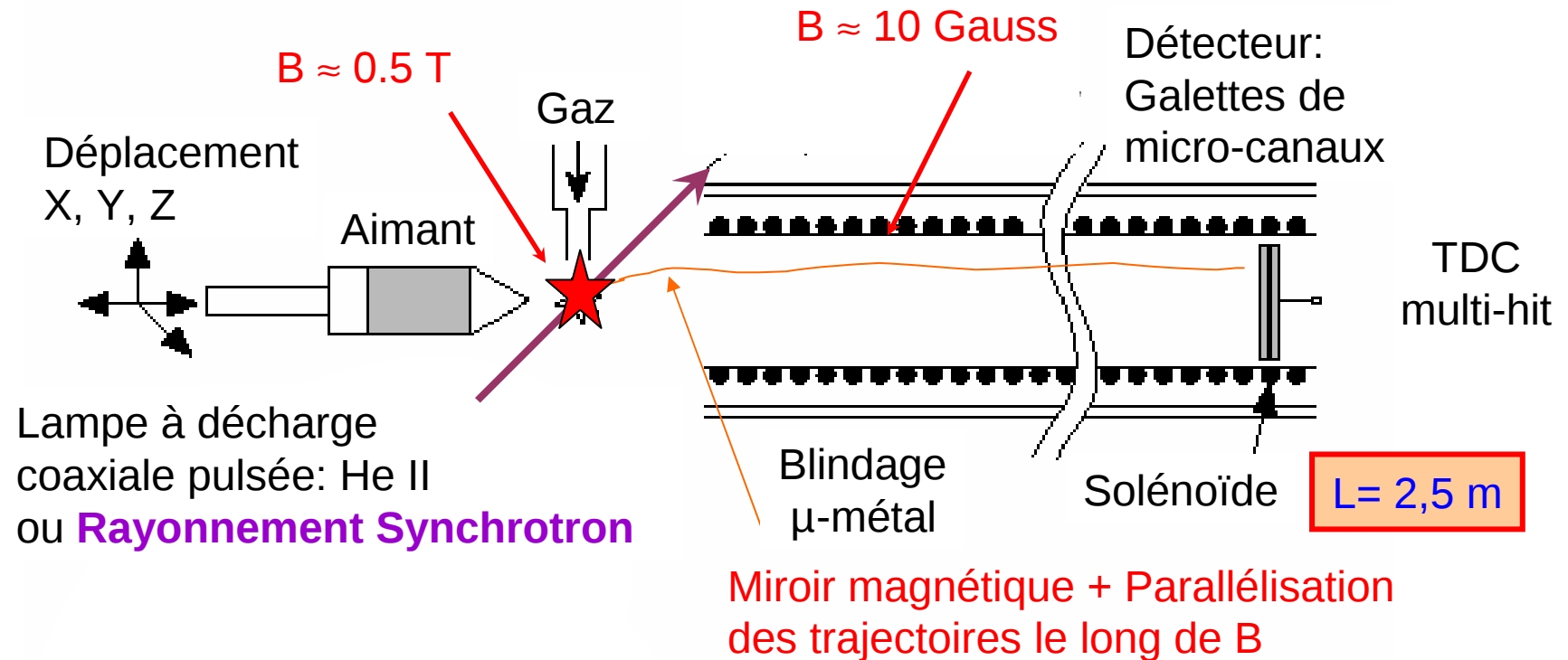


FIG. 3. TOF spectra of the ions resulting from formation of the indicated levels of CO^{2+} and corresponding to coincidences between three particles, two electrons and one ion. The full lines are simulated spectra from which the lifetime of the levels can be obtained. The CO^{2+} peak in the spectrum of the $X^3\Pi\ v=2$ level is contributed by the tail of the lower lying $X^3\Pi\ v=1$ and $^1\Sigma^+\ v=0$ levels (see text). Note that doubly charged species are more efficiently detected than singly charged ones. The TOF spectra were obtained in typically 5–8 hours.

2 – Spectroscopie électronique multidimensionnelle (depuis 2003): "Effet photoélectrique" avec émission de plusieurs électrons

Spectromètre d'électrons par temps de vol: bouteille magnétique

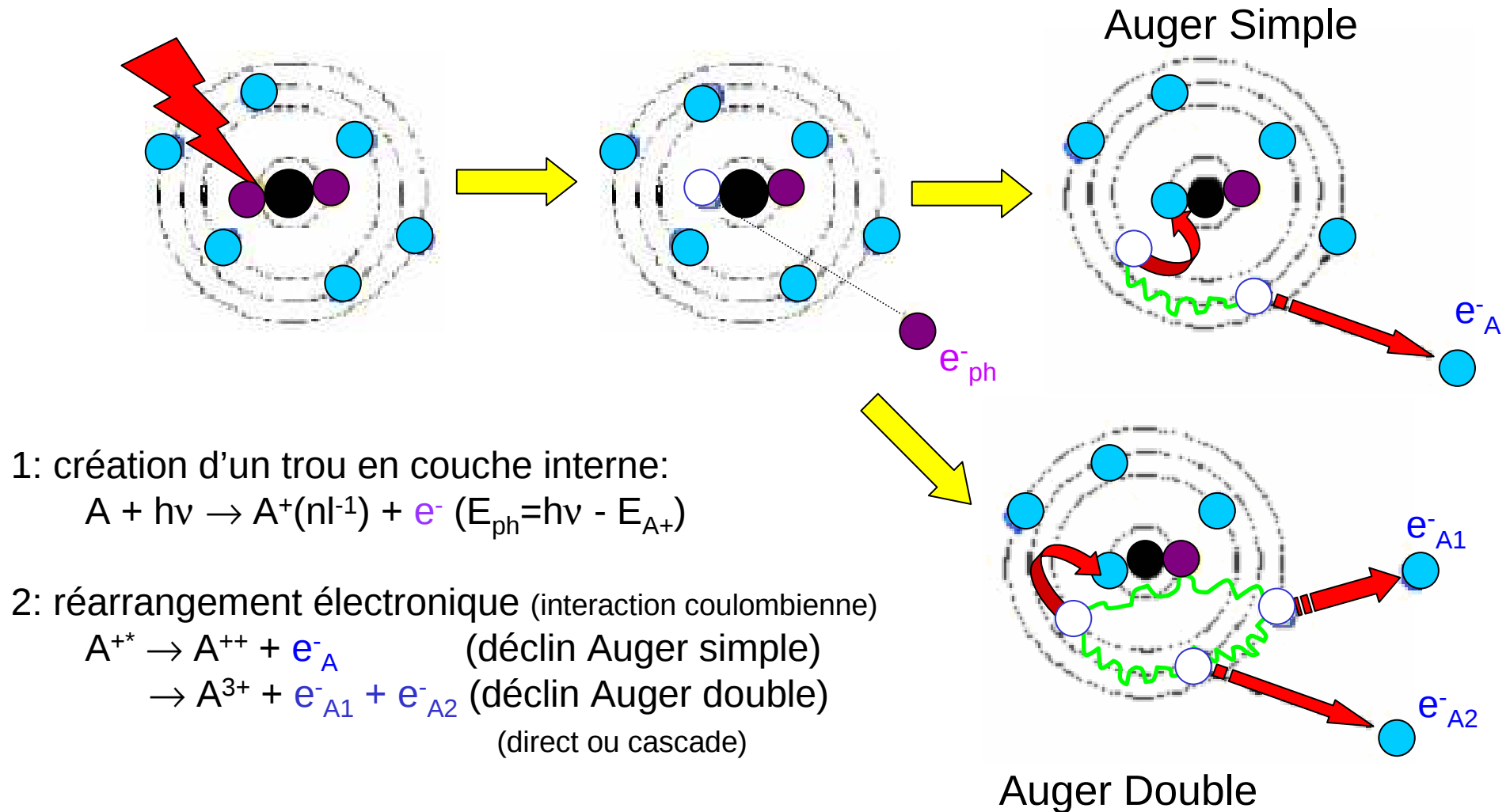


Détection en coïncidence de tous les électrons:
toutes les énergies,
tous les angles ($\sim 98\%$ de 4π),
transmission constante (de 0 à $\sim 200 \text{ eV}$)
résolution $\Delta E/E = 1\sim 2\%$

$$T = L/v \Rightarrow E_c = (1/2)mL^2/T^2$$

Oxford Eland et al. Phys Rev Lett 90 (2003) 053003

- relaxation Auger après ionisation en couche interne ($h\nu \sim 60\text{-}1000\text{eV}$)



XPS (ESCA) et AES (Auger Electron Spectroscopy) $\Rightarrow$ analyse chimique
 La complexité des spectres Auger est levée par la détection en coïncidence des photoélectrons avec les électrons Auger issus du même atome.

De nombreux résultats ont été obtenus sur l'ionisation multiple des **gaz rares**:

-Spectroscopie directe des ions multichargés: seuil Kr^{3+} corrigé à 74.2 eV au lieu de 75.308 eV (NIST) !!!

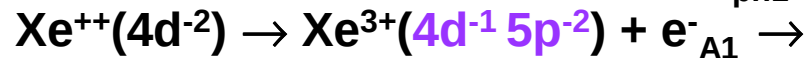
-Double ionisation de valence

-Double ionisation cœur-valence

-Ionisation en couche interne suivie d'effet Auger simple ou double

2 à 3 électrons détectés en coïncidence.

-Double ionisation d'électrons de cœur: Xe ($4d^{-2}$)

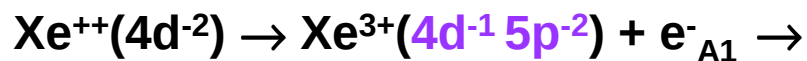
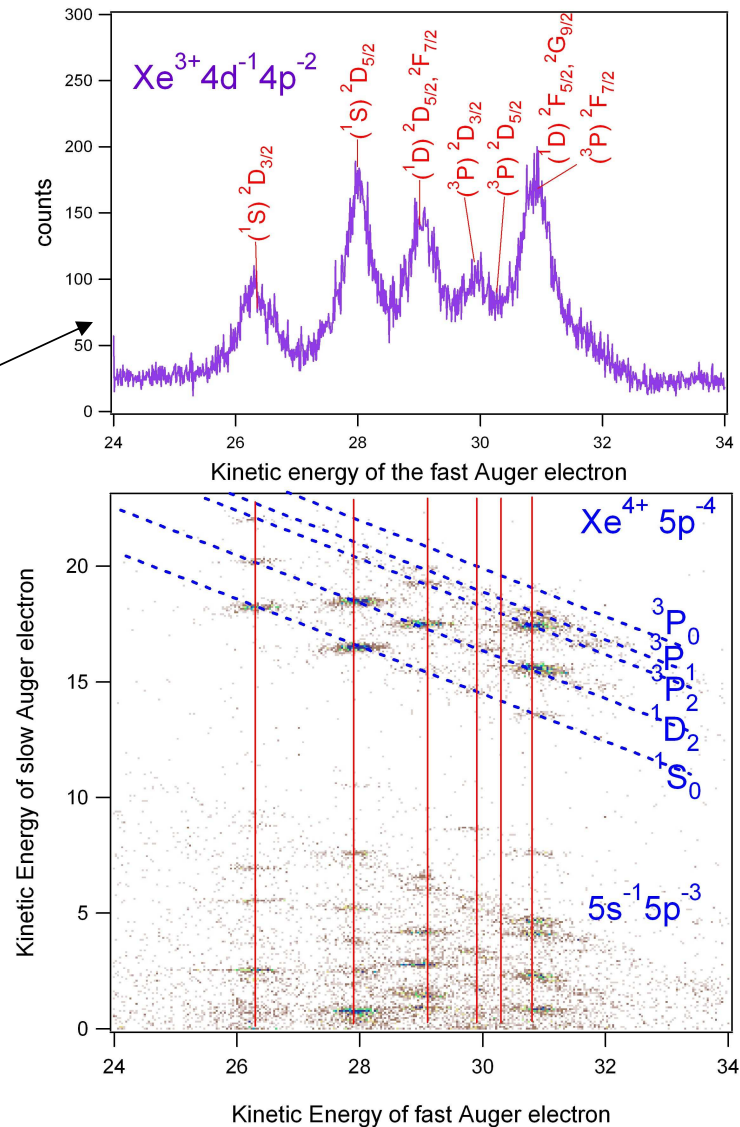
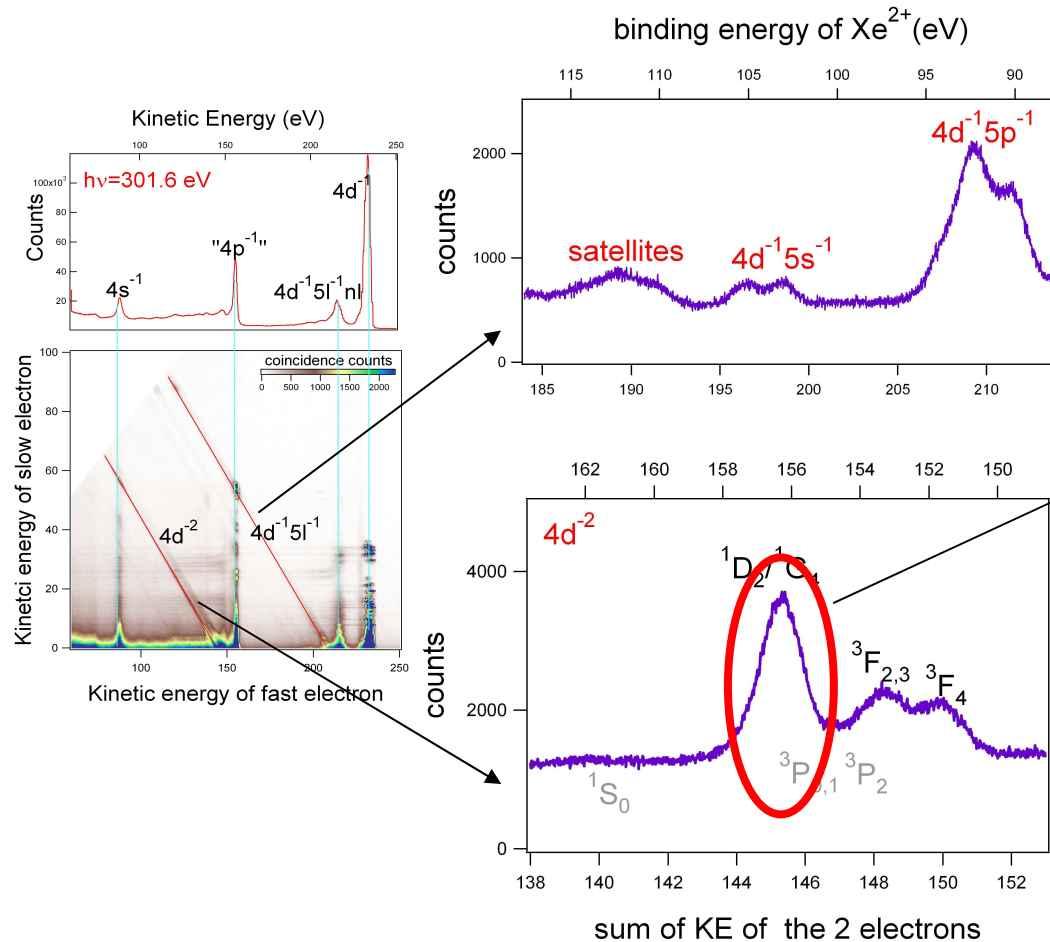


4 électrons issus du même atome détectés en coïncidence !

Résultats sur des molécules:

Exemples sur CO $\rightarrow$

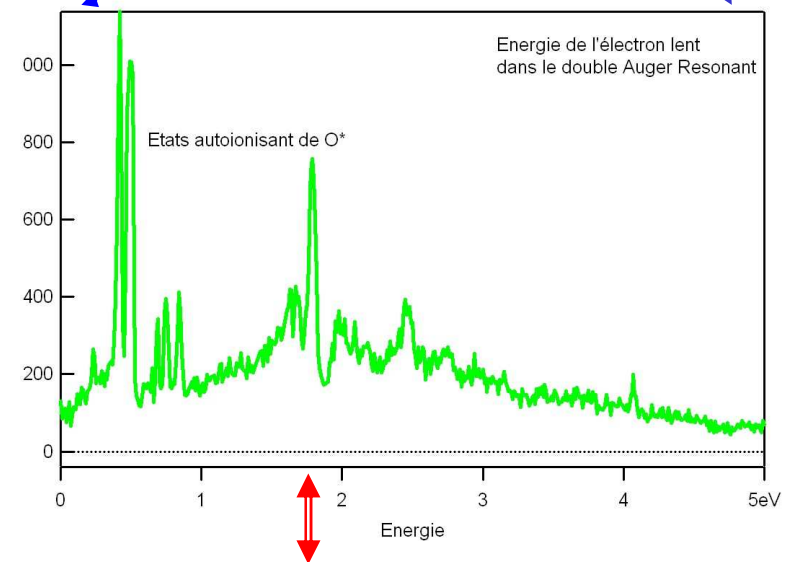
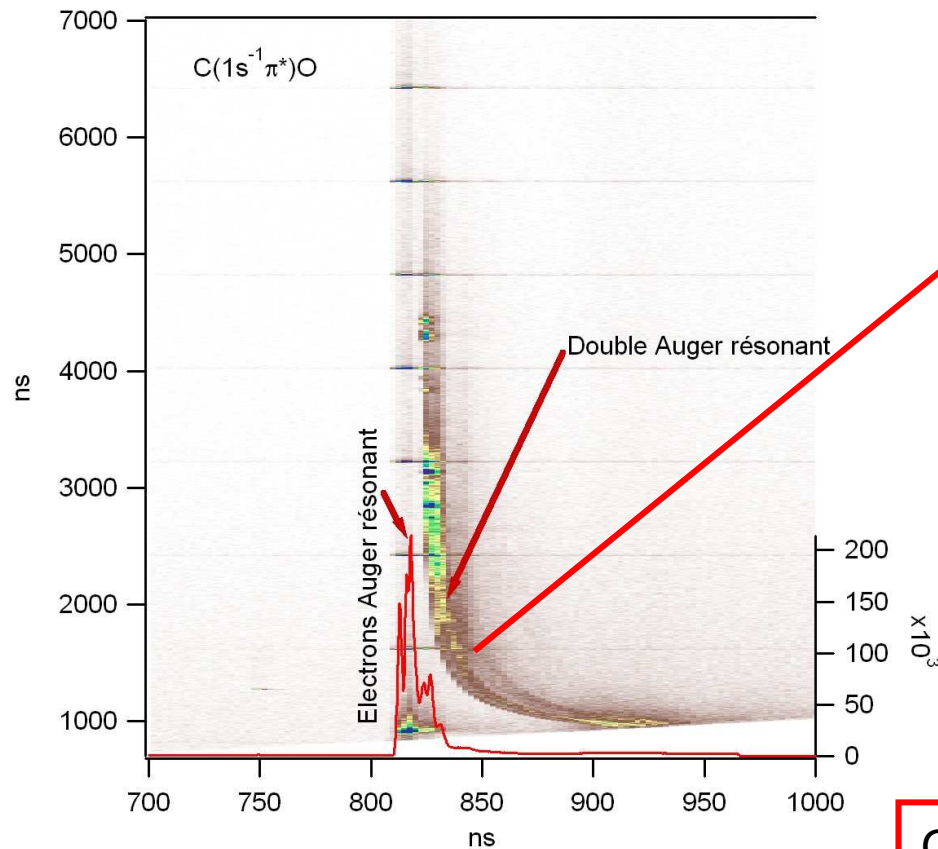
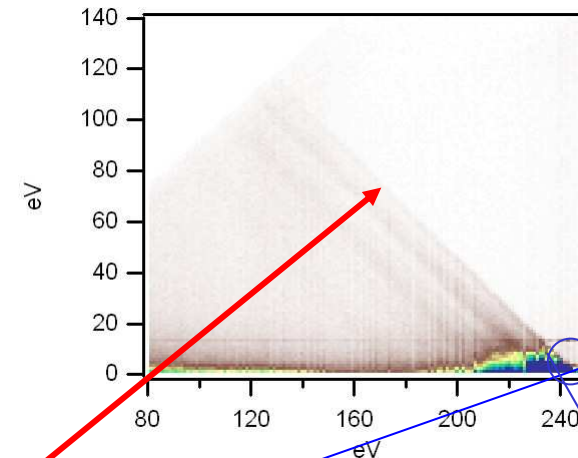
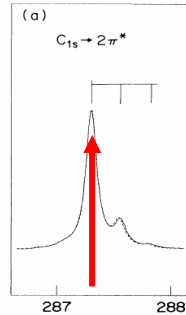
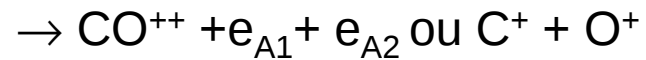
Double Ionisation en couche interne Xe 4d²



4 électrons issus du même atome détectés en coïncidence !

Résultats sur CO.

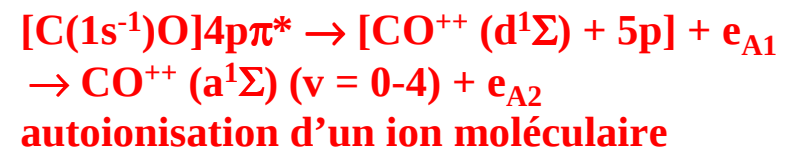
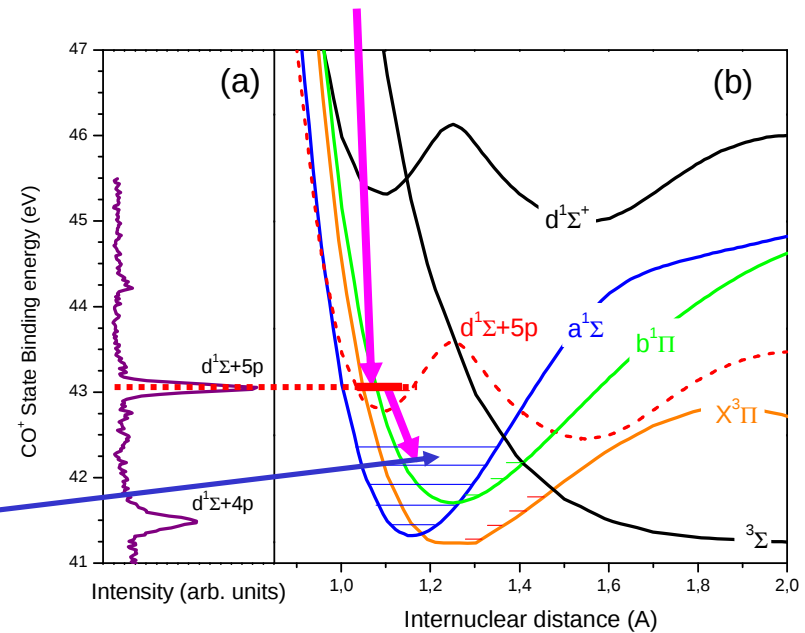
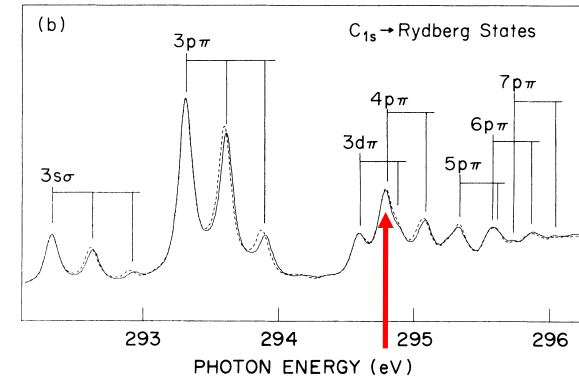
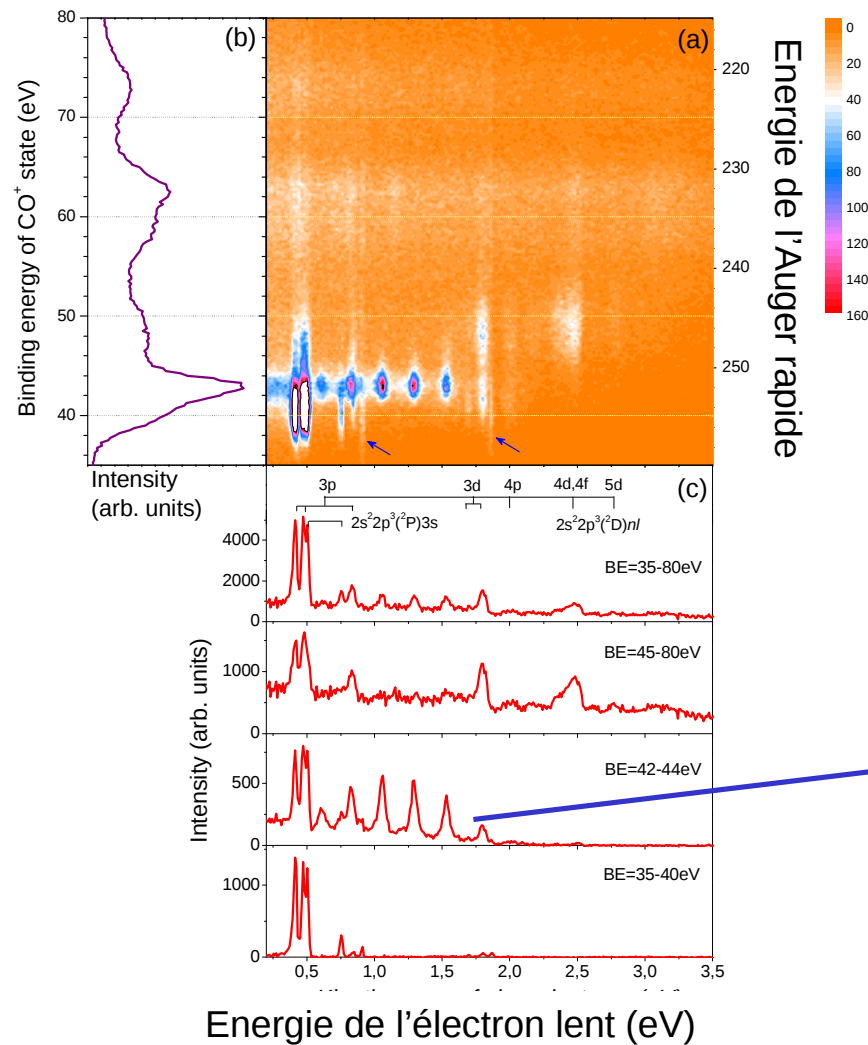
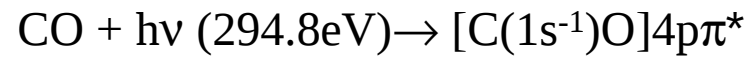
Processus Double Auger Résonant :



Observation d'états autoionisant de l' Oxygène après fragmentation de CO^{++}



Mise en évidence de l'autoionisation d'un ion moléculaire après excitation résonante



Projets: MPI sur systèmes plus "difficiles" :(agrégats, vapeurs métalliques), TPI sur Li, molécules (CS_2^{3+} *stable*)...etc, à SOLEIL.

Remerciements:

P. Lablanquie, L. Andric, J. Palaudoux, G. Gamblin (2006 →): LCP-MR

J.H.D. Eland: PCTL (Oxford)

K. Ito, Y. Hikosaka, T. Aoto, T. Kaneyasu...: Photon Factory (Tsukuba)



J. Viefhaus, U. Becker, M. Braune...: BESSY (Berlin)



S. Sheinerman: St-Petersbourg: **Théorie PCI**

D.Dowek, R.Guillemain, L. Journal, M.Simon: études sur CO