



HAL
open science

Processus de corrélations électroniques dans la photoionisation d'atomes et de molécules en couche profonde

Gildas Goldsztejn

► **To cite this version:**

Gildas Goldsztejn. Processus de corrélations électroniques dans la photoionisation d'atomes et de molécules en couche profonde. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066221 . tel-01441835

HAL Id: tel-01441835

<https://theses.hal.science/tel-01441835>

Submitted on 20 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité
Chimie Physique
École doctorale 388

présentée par
Gildas GOLDSZTEJN
Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE
CURIE**

Sujet de thèse :

**PROCESSUS DE CORRÉLATIONS ÉLECTRONIQUES
DANS LA PHOTOIONISATION D'ATOMES ET DE
MOLÉCULES EN COUCHE PROFONDE.**

Soutenue le 2 septembre 2016 devant le jury composé de :

Rapporteurs : Svante SVENSSON
Michael MEYER
Examineurs : Jean-Hugues FILLION
Paul MORIN
Eckart RUHL
John D. BOZEK
Tatiana MARCHENKO
Marc SIMON

RÉSUMÉ

Français

Le rayonnement synchrotron dans la gamme d'énergie des rayons X tendres (2-13 keV) permet l'excitation/ionisation d'atomes et de molécules en couche profonde. Les états ainsi peuplés ont des durées de vie ultra-courtes, de l'ordre de la femtoseconde. Les atomes vont alors se relaxer par émission d'un photon ou d'un électron. Dans cette thèse, nous avons utilisé la spectroscopie d'électrons afin d'étudier les différents processus induits par l'interaction entre la matière et un rayonnement très énergétique. Dans la première partie, la durée de vie des états électroniques excités est utilisée comme une horloge interne permettant la mesure du mouvement nucléaire à l'échelle de temps sub-femtoseconde. Les élargissements naturels dus à la durée de vie des états électroniques peuplés sont suffisamment grands pour que ces états se recouvrent, permettant l'excitation simultanée de plusieurs états intermédiaires pouvant causer des phénomènes d'interférences lors de l'étape de relaxation. C'est le sujet de la deuxième partie de cette thèse, où nous présentons un modèle permettant d'extraire ces termes d'interférences. Dans la dernière partie, nous montrons qu'il est également possible de peupler des états électroniques multiples excités/ionisés, et que notre dispositif expérimental permet d'en extraire les durées de vie, ainsi que de résoudre toutes les contributions se recouvrant dans les spectres d'électrons. Le fil d'Ariane de ce travail est de tenter d'appréhender les différents processus de corrélations électroniques suite à l'excitation du système étudié via un photon de haute énergie, comme le partage d'excès d'énergie ou de moment angulaire entre plusieurs électrons.

English

Synchrotron radiation in the tender x-ray energy range (2-13 keV) allows deep core-shell excitation/ionization of atoms and molecules. The electronic states populated have

ultrashort lifetimes, in the order of one femtosecond. The atoms will then relax through emission of a photon or an electron. In this thesis, we used electron spectroscopy as a tool to study the different processes implied by the interaction between the matter and highly energetic radiation. In the first part, the lifetime of the excited electronic states is used as an intern clock of the molecule allowing to measure nuclear dynamics in the sub-femtosecond timescale. The lifetime broadenings of the populated electronic states are large enough so that these states overlap, thus allowing their coherent excitation which may lead to interferences phenomena during the relaxation process. This is the subject of the second part of this work, in which we present a model that allows the extraction of these interference terms. In the last part, we show that it is also possible to form multiply excited/ionized electronic states, and that our experimental setup allows to measure their lifetimes, and the disentanglement of the many contributions overlapping in the electron spectra. The Ariadne's thread of this work is to try to apprehend the different electronic correlation processes following the excitation of the studied system by a highly energetic photon, such as how electrons share the incident excess energy or the angular momentum transferred by the incident photon.

LISTE DE PUBLICATIONS

Atomic Auger Doppler effects upon emission of fast photoelectrons, M Simon *et al.*, Nat. Commun., **5**, 4069 (2014). **Chap. 2**.

Core-hole-clock spectroscopies in the tender x-ray domain, M N Piancastelli *et al.*, J. Phys. B, **47**, 124031 (2014). **Chap. 3**.

Auger resonant-Raman decay after Xe L-edge photoexcitation, R K Kushawaha *et al.*, Phys. Rev. A, **92**, 013427 (2015).

Postcollision interaction effects in KLL Auger spectra following argon 1s photoionization, R Guillemin *et al.*, Phys. Rev. A., **92**, 012503 (2015).

Direct Observation of Double-Core-Hole Shake-Up States in Photoemission, R Püttner *et al.*, Phys. Rev. Lett., **114**, 093001 (2015). **Chap. 5**.

Two-to-one Auger decay of a double L vacancy in argon, M Zitnik *et al.*, Phys. Rev. A, **93**, 021401(R) (2016).

Hard-X-Ray-Induced Multistep Ultrafast Dissociation, O Travnikova *et al.*, Phys. Rev. Lett., **116**, 213001 (2016).

Electronic state-lifetime interference in resonant Auger spectra : a tool to disentangle overlapping core-excited states, G Goldsztejn *et al.*, Physical Chemistry Chemical Physics, **18**, 15133 (2016). **Chap. 3 et 4**.

Double-core-hole states in Ne : lifetime, post-collision interaction and spectral assign-

ment, G Goldsztejn *et al.*, Phys. Rev. Lett., submitted (2016). **Chap. 5**.

Photon Energy Dependence of Single Photon Simultaneous Core-Ionization and Core-Excitation in CO₂, S Carniato *et al.*, Phys. Rev. A, submitted (2016). **Chap. 5**.

Relaxation dynamics of atoms and molecules photoexcited in the tender x-ray domain, Piancastelli *et al.*, J. Phys. B, submitted (2016). **Chap. 3, 4 et 5**.

ACRONYMES UTILISÉS

Acronyme	Signification
AR	Auger résonant
CEP	Courbe d'énergie potentielle
DCH	Double core hole
DCM	Double crystal monochromator
DIP	Double ionization potential
ELI	Electronic state-lifetime interference
EP	Energie de passage
FWHM	Full width at half maximum
HAXPES	Hard X-ray photoemission spectroscopy
HRM	High resolution monochromator
IP	Ionization potential
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
LVI	Lifetime-vibrational interferences
PCI	Post-collision interaction
PEY	Partial electron yield
RIXS	Resonant inelastic X-ray scattering
X-FEL	X-ray free electron laser

Table des matières

1	INTRODUCTION	13
1.1	Cadre général	13
1.2	Interaction rayonnement de haute énergie et matière	14
1.3	Processus d'absorption	16
1.4	Dynamique nucléaire ultra-rapide	18
1.5	Interférences entre états électroniques	23
1.6	Doubles trous de cœur	27
2	DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	33
2.1	Le rayonnement synchrotron	33
2.1.1	Bref historique	33
2.1.2	Le centre dédié au rayonnement synchrotron SOLEIL	34
2.1.3	La ligne de lumière GALAXIES	36
2.2	HAXPES	37
2.3	Traitement des données	41
2.3.1	Calibration en énergies	42
2.3.2	Résolution instrumentale	45
3	DYNAMIQUE NUCLÉAIRE ULTRA-RAPIDE	51
3.1	Formalisme	52
3.1.1	Définition des sections efficaces de diffusion	52
3.1.2	Description des facteurs Franck-Condon	53
3.1.3	Approximation de l'équation de Kramers-Heisenberg	56
3.1.4	Durée effective de diffusion	57
3.2	Résultats expérimentaux	59

3.2.1	La molécule CH ₃ Cl	59
3.2.1.1	Eléments de spectroscopie et spectres Auger résonant . . .	59
3.2.1.2	Etude des courbes de dispersion et de largeur à mi-hauteur	62
3.2.1.3	Comparaison avec la spectroscopie RIXS	65
3.2.2	La molécule HCl	66
3.2.2.1	Eléments de spectroscopie et spectres Auger résonant . . .	66
3.2.2.2	Etude des courbes de dispersion et de largeur à mi-hauteur	68
3.2.3	La molécule CH ₃ I	72
3.3	Discussion	74
3.3.1	Elargissement dû à la durée de vie	75
3.3.2	Parallélisme des courbes d'énergie potentielle	76
3.3.3	Calcul des pentes des courbes d'énergie potentielle	78
3.4	Conclusion	83
4	INTERFÉRENCES ENTRE ÉTATS ÉLECTRONIQUES	87
4.1	Formalisme	87
4.1.1	Interférences entre deux états électroniques séparés	88
4.1.2	Recouvrement de plusieurs états électroniques	89
4.1.3	Inclusion de la dynamique nucléaire	90
4.1.4	Ajustement des sections efficaces	91
4.2	Résultats et discussion	92
4.2.1	L'atome d'argon	92
4.2.1.1	Ajustement des sections efficaces des différents états finals	92
4.2.1.2	Amplitudes des processus d'excitation et de relaxation . .	95
4.2.1.3	Extraction et représentation des termes d'interférences . .	100
4.2.1.4	Probabilités des différents processus de relaxation	104
4.2.2	Les molécules HCl et CH ₃ Cl	105
4.2.2.1	Description des sections efficaces des différents états finals dans la molécule HCl	105
4.2.2.2	Désintrication des différents états finals	107
4.2.2.3	Description des sections efficaces des différents états finals dans la molécule CH ₃ Cl	111
4.3	Conclusion	115

5	DOUBLES TROUS DE CŒUR DANS LES ATOMES ET MOLÉCULES	119
5.1	Formalisme	119
5.1.1	Sections efficaces des photoélectrons	119
5.1.2	Calcul des distributions angulaires	121
5.1.3	Taux de désexcitation des hypersatellites	122
5.2	Résultats et discussion dans le cas de l'atome de néon	125
5.2.1	Durée de vie des doubles trous	125
5.2.1.1	Ajustement du spectre de photoélectrons	125
5.2.1.2	Modèle de Slater	127
5.2.1.3	Comparaison avec la théorie	129
5.2.2	Spectroscopie des électrons hypersatellites Auger	132
5.2.2.1	Ajustement du spectre d'hypersatellites Auger	132
5.2.2.2	Identification des différentes contributions	133
5.2.2.2.1	Hypersatellites des états K^{-2}	136
5.2.2.2.2	Hypersatellites des états $K^{-2}V$	137
5.2.2.2.3	Electrons Auger provenant des satellites des états K^{-1}	138
5.2.2.3	Calculs <i>ab initio</i>	140
5.2.3	Effet d'interaction post-collisionnelle	141
5.3	Résultats et discussion dans le cas des molécules CO_2 et H_2O	143
5.3.1	Dépendance énergétique des différents types de « super shake-up » dans le cas de la molécule CO_2	143
5.3.2	Recherche des effets de la dynamique dans la molécule H_2O	150
5.4	Conclusion	158
6	CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES	161
A	ANNEXE DU CHAPITRE 2 : LES ÉLÉMENTS D'INSERTION	165
B	ANNEXE DU CHAPITRE 3 : CALCUL DES COURBES D'ÉNERGIE POTENTIELLE	167
C	ANNEXE DU CHAPITRE 4 : AJUSTEMENT DES TERMES D'IN- TERFÉRENCES	171

D ANNEXE DU CHAPITRE 5 : CALCUL DES HYPERSATELLITES	179
---	-----

Bibliographie	187
---------------	-----

Chapitre 1

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les différents processus étudiés dans le cadre de cette thèse, plus précisément, ceux découlant de l'interaction entre un photon très énergétique, dans la gamme des rayons X, et la matière : des atomes ou des petites molécules.

1.1 Cadre général

Dans les molécules, les liaisons chimiques sont assurées par l'interaction entre les électrons de valence des différents atomes. Ces électrons sont situés sur des orbitales de valences très délocalisées et l'énergie à fournir pour les arracher (potentiel d'ionisation), est de l'ordre de quelques eV.

A l'inverse, les électrons de cœur sont situés sur des orbitales très localisées et ayant un caractère atomique puisqu'elles ne participent pas à la liaison chimique. Ces électrons demandent beaucoup plus d'énergie pour être arrachés et ont un potentiel d'ionisation (IP) de l'ordre du keV.

L'étude de l'interaction entre le rayonnement et la matière repose sur la caractérisation des différents processus découlant de cette interaction, tels que l'ionisation, l'absorption résonante ou excitation, la relaxation radiative ou non radiative, etc.

Différentes méthodes expérimentales permettent d'étudier ces processus. Dans le cadre de cette thèse nous avons choisi la spectroscopie d'électrons qui consiste à mesurer l'énergie cinétique de l'électron émis, suite à l'ionisation induite par un photon très énergétique, avec une très bonne résolution instrumentale.

1.2 Interaction rayonnement de haute énergie et matière

L'interaction entre la lumière et la matière est le cœur de nombreuses études sur des vastes domaines d'énergie. Les processus étudiés dépendront bien entendu de l'énergie incidente de la lumière. Par exemple, la lumière infrarouge permet d'étudier les mouvements de vibration et de rotation dans une molécule, le rayonnement ultraviolet peut servir à étudier les liaisons chimiques, et les rayons X permettent d'avoir accès aux couches électroniques les plus internes d'un atome. De nombreuses études à très hautes résolutions ont été effectuées dans le domaine des rayons X « mous », c'est-à-dire pour des énergies comprises entre 100 eV et 1 keV environ. Cette gamme d'énergie donne notamment accès aux électrons 1s des éléments de la deuxième période de la table périodique des éléments et a permis de sonder des états excités en couche interne. A ces énergies, la durée de vie des états excités ou ionisés en orbitale 1s est de l'ordre de quelques femtosecondes, ce qui peut notamment permettre d'étudier les effets de la dynamique nucléaire sur la liaison chimique, comme nous le verrons ultérieurement.

La nouvelle station de spectroscopie d'électrons installée sur la ligne de lumière GALAXIES au centre dédié au rayonnement synchrotron SOLEIL, et dont nous reparlerons en détail dans le chapitre 2, nous permet d'avoir accès à la gamme d'énergie des rayons X, dits, « tendres », c'est-à-dire entre 1 et une dizaine de keV, typiquement. A ces énergies, la limitation antérieure était la résolution instrumentale qui ne permettait pas l'étude fine des phénomènes, ni celle de processus très peu probables comme l'étude des doubles trous de cœur (voir plus bas).

Dans la gamme des rayons X tendres, nous avons accès aux électrons 1s des éléments de la troisième période, dont la durée de vie des états excités/ionisés est de l'ordre de la femtoseconde.

Une fois l'espèce dans un état instable (ionisé ou excité en couche K), elle va tendre à se désexciter : il existe deux voies de relaxation, l'une radiative via émission d'un photon X, l'autre non radiative via émission d'un électron dit Auger.

La probabilité de l'une ou l'autre des voies dépend du numéro atomique Z comme montré dans la figure 1.1. On observe qu'à Z faible, l'effet Auger est beaucoup plus probable que la fluorescence X. Les deux courbes se croisent autour de $Z=32$ (atome de germanium) pour la couche K .

Le choix de la spectroscopie d'électrons comme méthode expérimentale tient du fait

que dans le cas des systèmes étudiés, le chlore ($Z=17$) et le néon ($Z=10$) au seuil K de ces atomes et l'iode ($Z=53$) au seuil L , la désexcitation via effet Auger représente environ 90 à 95 % des voies de relaxation.

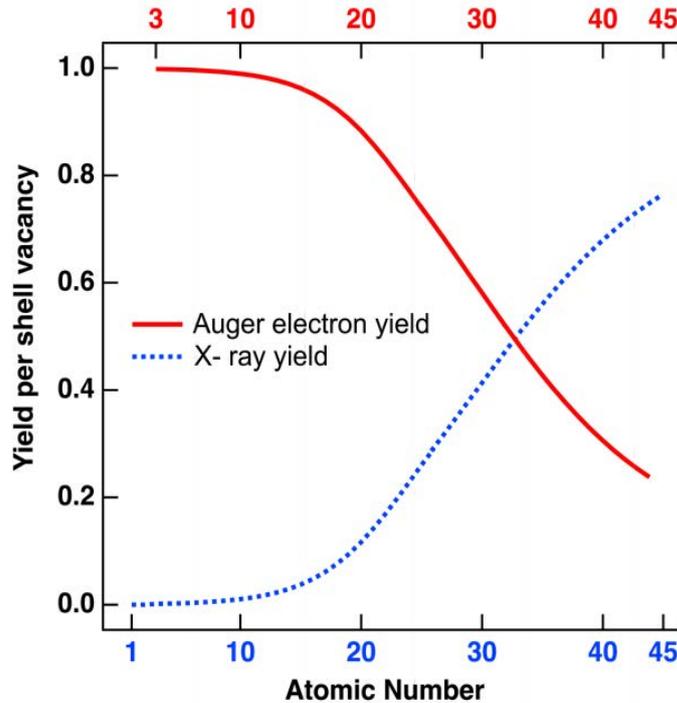


FIGURE 1.1 – Représentation des rendements de désexcitation par effet Auger et fluorescence X en fonction du numéro atomique de l'atome.

Les trois thématiques que nous avons décidé d'étudier dans cette thèse sont : la dynamique nucléaire ultra-rapide, les interférences entre états électroniques et la spectroscopie d'états doublement excités/ionisés en couche interne.

Dans le premier cas, nous tirons avantage de la durée de vie ultra-courte des états intermédiaires peuplés pour étudier les effets de l'élongation de la liaison chimique sur les spectres d'électrons Auger à une échelle de temps de l'ordre de la centaine d'attosecondes.

Dans le deuxième cas, nous profitons d'un autre effet des courtes durées de vie des états intermédiaires, à savoir les grandes largeurs naturelles en énergie. De fait, différents états intermédiaires se recouvrent et peuvent être peuplés de manière cohérente. Les interférences pouvant en découler dans l'étape de relaxation nous donnent des informations essentielles sur les processus de corrélation entre électrons, et plus précisément sur les processus de « shake » sur lesquels nous reviendront ultérieurement.

Enfin, un autre avantage de travailler avec un rayonnement très énergétique est que nous pouvons peupler des états doublement ionisés ou simultanément ionisés/excités. Ces états nommés « doubles trous de cœur » nous servent à étudier d'autres processus de corrélations électroniques, à savoir le partage du moment angulaire du photon incident et de l'excès d'énergie du photon incident.

Par la suite, nous commencerons par définir le processus d'absorption, puis aborderons les trois thématiques décrites précédemment, en explicitant également les processus étudiés dans les trois cas.

1.3 Processus d'absorption

La probabilité de photoioniser un atome ou une molécule par un photon d'énergie $h\nu$ est donnée par une section efficace. La probabilité de transition W_{of} , par unité de temps, entre deux états o et f (qu'il s'agisse d'une ionisation ou d'une excitation) est donnée par la règle d'or de Fermi qui découle de la théorie des perturbations dépendantes du temps [1] :

$$W_{of} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H | \Psi_o \rangle|^2 \delta(E_f - E_o - h\nu) \quad (1.1)$$

où Ψ_o et Ψ_f représentent, respectivement, les états initial et final et E_o et E_f sont les valeurs propres des énergies de ces états.

H est l'Hamiltonien décrivant le champ électromagnétique. En se plaçant dans la jauge de Coulomb qui nous permet de décrire l'interaction entre l'atome et le champ électrique provenant du rayonnement, on peut écrire :

$$H = -\frac{q}{m_e} \vec{p} \cdot \vec{A} \propto \vec{\epsilon} \cdot \frac{\vec{p}}{m_e} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1.2)$$

où \vec{p} est le moment de l'électron, \vec{A} est le potentiel vecteur, $\vec{\epsilon}$ est le vecteur unitaire de polarisation du photon incident, \vec{k} est le vecteur d'onde du photon incident et \vec{r} représente la coordonnée radiale de l'électron.

L'équation 1.2 nous permet d'introduire une approximation importante pour les résultats présentés dans cette thèse : l'approximation dipolaire. Lorsque la dimension de l'atome peut être considérée comme faible devant la longueur d'onde, si $r \ll \frac{\lambda}{2\pi}$, l'approximation dipolaire électrique revient à écrire le développement limité du terme $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})$:

$$\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \approx 1 - i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2}(\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \quad (1.3)$$

à l'ordre 1 du développement limité, la section efficace σ_{of} de la transition entre un état o et un état f peut alors être écrite comme [2] :

$$\sigma_{of}(h\nu) = \frac{4\pi^2\alpha_0^2}{3} h\nu \left| \left\langle \Psi_f \left| \sum_k r_k \right| \Psi_o \right\rangle \right|^2 \quad (1.4)$$

où $\langle \Psi_f | \sum_k r_k | \Psi_o \rangle$ est l'élément de matrice dipolaire impliquant tous les électrons du système et α_0 est la constante de structure fine.

Afin de se placer dans le cadre de l'approximation dipolaire, nous avons posé $r \ll \frac{\lambda}{2\pi}$. Dans le cas de deux systèmes étudiés dans la gamme des rayons X tendres, au cours de cette thèse, le néon et le chlore ionisé/excité en couche K , nous obtenons :

	Néon	Chlore
$h\nu$	2300 eV	2824 eV
$\lambda/2\pi$	0.86 Å	0.7 Å
r	$5.5 \cdot 10^{-2}$ Å	$3.2 \cdot 10^{-2}$ Å
$2\pi r/\lambda$	$6.4 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$

TABLE 1.1 – Calcul du rapport $2\pi r/\lambda$ dans le cas de deux systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse, afin d'estimer la validité de l'approximation dipolaire dans le traitement de nos données.

Il n'y a, dans les deux cas, qu'un ordre de grandeur de différence entre le rayon de l'orbitale atomique et la longueur d'onde (divisée par 2π) du photon incident. Nous sommes donc à la limite de cette approximation. Dans ce cadre, il est possible de penser que les effets non dipolaires puissent être non négligeables et influencer nos spectres, comme nous en discuterons dans le cas de l'étude des états de double trous de cœur (cf. Chap. 5).

Dans la suite de ce travail, afin de décrire les différents processus électroniques présentés, nous représentons les niveaux d'énergie de l'atome d'après un modèle orbitalaire comme dans la figure 1.2 où nous avons schématisé l'état initial de l'atome.

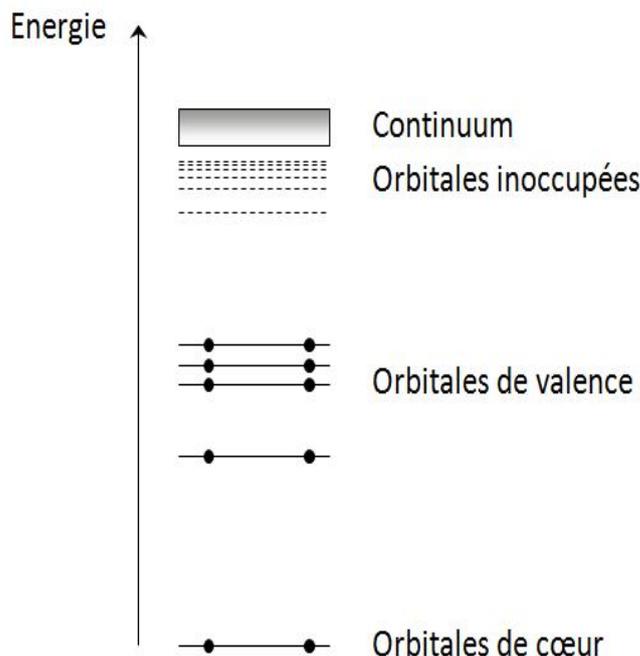


FIGURE 1.2 – Représentation schématisée des niveaux d'énergie de l'atome dans l'état initial suivant le modèle orbitalaire. Les barres horizontales représentent les différents niveaux peuplés, les ronds noirs représentent les électrons, les lignes horizontales pointillées correspondent aux orbitales inoccupées et le rectangle gris au continuum d'ionisation.

1.4 Dynamique nucléaire ultra-rapide

L'étude de la dynamique nucléaire ultra-rapide induite par une excitation de cœur dans des molécules isolées a débuté au milieu des années 80, suite à l'article pionnier de Morin et Nenner [3] qui mirent en évidence la compétition entre désexcitation atomique et moléculaire dans la molécule de HBr après excitation résonante d'un électron $3d$ du brome vers l'orbitale $4\sigma^*$ (LUMO). On parle d'excitation résonante, lorsqu'un électron situé initialement sur une orbitale propre (ici $3d$) est promu vers une orbitale vide (ici $4\sigma^*$) via le transfert de l'énergie portée par le photon incident (ici, $h\nu = E_{4\sigma^*} - E_{3d}$). La molécule se trouve alors dans un état neutre avec une lacune en couche interne et un électron situé sur une orbitale de plus haute énergie, comme représenté sur la figure 1.3.

Lorsque l'orbitale où a été promu l'électron a un caractère antiliant, la molécule se trouve dans un état dissociatif et la liaison chimique s'allonge. Dans le domaine des rayons X mous (≤ 1 keV), la durée de vie de l'état intermédiaire est de quelques femtosecondes, comparable au temps que met la molécule à se dissocier. La voie de relaxation majoritaire

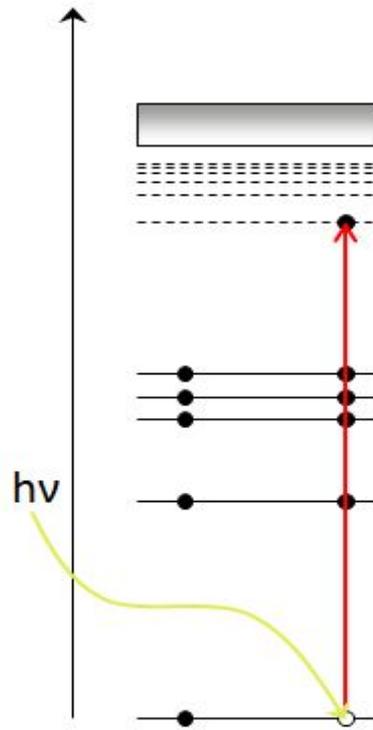


FIGURE 1.3 – Représentation du processus d’excitation résonante. L’énergie incidente du photon permet de promouvoir un électron de cœur sur une orbitale inoccupée, l’atome est dans un état neutre excité avec une lacune en couche interne.

dans ce cas est la relaxation via effet Auger résonant spectateur. L’électron excité reste dans l’orbitale où il a été promu et ne prend pas part à la relaxation. Un électron d’une couche supérieure vient combler la lacune et un autre est émis dans le continuum, comme représenté dans la figure 1.4. La molécule se trouve dans un état simplement ionisé, mais avec deux lacunes en couche interne ou de « valence interne » et un électron sur une orbitale de valence. Notons qu’il est également possible, mais moins probable, que l’électron excité participe à la relaxation. Soit pour combler la lacune, soit pour être émis dans le continuum avec l’excès d’énergie. On parle alors d’effet Auger participateur.

Dans la molécule HBr, Morin *et al.* ont pu observer dans le spectre d’électrons Auger des pics larges correspondant aux désexcitations moléculaires décrites par : $h\nu + HBr \rightarrow HBr^* \rightarrow HBr^{+*} + e_{Auger}^-$, et des pics fins étant la signature de la désexcitation atomique, i.e. $h\nu + HBr \rightarrow H + Br^* \rightarrow Br^{+*} + e_{Auger}^-$.

De façon quantique, on peut décrire la section efficace σ_{of} d’une transition comportant une excitation de l’état fondamental de la molécule (ou d’un atome) décrit par la fonction d’onde Ψ_o vers un état intermédiaire décrit par la fonction d’onde Ψ_c , et la relaxation de

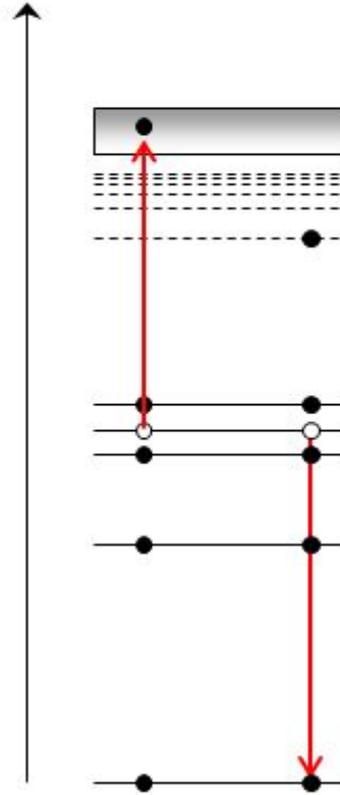


FIGURE 1.4 – Représentation du processus de relaxation d'un atome via effet Auger spectateur. Un électron d'une orbitale plus haute en énergie vient combler la lacune en couche interne et un autre électron est simultanément émis dans le continuum avec l'excès d'énergie. Il s'agit de l'électron Auger. L'atome se trouve alors dans un état simplement ionisé avec deux lacunes en couches internes et un électron excité sur une orbitale de valence.

cet état intermédiaire vers un état final décrit par la fonction d'onde Ψ_f via effet Auger résonant, comme :

$$\sigma_{of} \propto |\langle \Psi_f | \mathcal{Q} | \Psi_c \rangle \langle \Psi_c | \mathcal{D} | \Psi_o \rangle|^2 \quad (1.5)$$

où \mathcal{D} est l'opérateur dipolaire comme présenté précédemment et \mathcal{Q} un opérateur Coulombien tel que :

$$\mathcal{Q} \propto \frac{q^2}{r_{12}} \quad (1.6)$$

où r_{12} est la distance entre les deux électrons impliqués dans la relaxation via effet

Auger.

Peu de temps après, Aksela *et al.* [4, 5] menèrent des mesures similaires en excitant de façon résonante l'atome de chlore au seuil $2p$ dans la molécule HCl vers les orbitales de valence (LUMO et Rydberg) et montrèrent que la dissociation de la molécule est plus favorable lorsque l'électron $2p$ est promu vers l'orbitale 6σ (LUMO), qui a un caractère antiliant, -la molécule se trouvant alors dans un état dissociatif-, que dans les orbitales de Rydberg où la molécule est dans un état lié.

Suivant ces exemples, d'autres molécules ont été étudiées, comme H₂O par Hjelte *et al.* [6] où les auteurs ont montré qu'après excitation résonante de l'oxygène au seuil $1s$ et promotion de cet électron vers l'orbitale $4a_1$, il y avait compétition entre la désexcitation moléculaire et la désexcitation après dissociation de la molécule en fragments O*H et H neutre.

Cette compétition entre la désexcitation moléculaire ou désexcitation après fragmentation est due au fait que le temps de dissociation de la molécule est comparable à la durée de vie de quelques femtosecondes de la lacune créée en couche interne.

Pour sonder la dynamique nucléaire à de telles échelles de temps, on peut réaliser des expériences pompe-sonde résolues en temps ou se servir de « l'échelle de temps interne » de la molécule. Dans le premier cas, le développement de nouvelles sources de lumière comme la génération d'harmoniques d'ordres élevés ou les lasers à électrons libres permettent d'atteindre des impulsions de l'ordre de quelques femtosecondes, voir attosecondes [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13] qui est l'ordre de grandeur du mouvement électronique. Dans ces cas, la résolution temporelle est directement donnée par les caractéristiques des sources.

L'autre possibilité pour avoir accès aux informations sur la dynamique électronique ou nucléaire, est de se servir de la technique appelée « core-hole clock ». L'idée de cette méthode, est d'utiliser la durée de vie de l'état excité avec une lacune en couche interne comme d'une référence temporelle [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Plus récemment, ces études ont été étendues au domaine des rayons X tendres qui donne accès aux seuils K des éléments de la troisième période de la classification périodique, où l'état intermédiaire excité a une durée de vie \leq à la femtoseconde. Les premières expériences démontrant la dynamique nucléaire sub-femtoseconde dans le domaine des X-tendres ont été des mesures de diffusion inélastique résonante ou RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering) sur les molécules HCl [24], CH₃Cl [25] et CH₃I [26]. Après une excitation résonante le système (atome ou molécule) peut également se relaxer via l'émission d'un photon. Lorsque la lacune créée est comblée par l'électron excité, le photon émis aura la même énergie que le photon incident. On parle de diffusion élastique. La lacune peut

également être comblée par un autre électron d'une couche située à plus haute énergie. Le photon émis aura alors une énergie différente du photon incident, il s'agit du RIXS, représenté sur la figure 1.5.

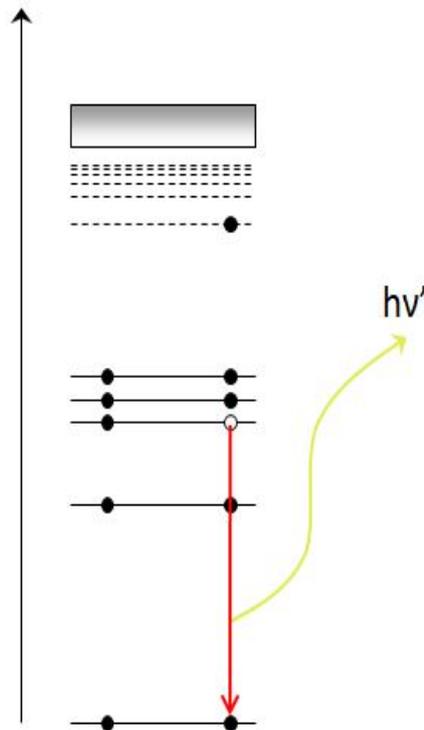


FIGURE 1.5 – Représentation du processus de diffusion inélastique résonante ou RIXS. La lacune est comblée par un électron situé sur une couche à plus haute énergie et un photon est émis avec une énergie différente de celle du photon incident. L'atome se trouve alors dans un état neutre avec une lacune en couche interne et un électron excité sur une orbitale de valence.

La durée de vie de l'état intermédiaire créé à ces énergies est trop courte pour que la molécule ait le temps de se dissocier, on peut néanmoins observer une élongation de la liaison chimique entre les atomes.

Dans le chapitre associé (3), nous présentons nos mesures de spectres Auger résonant (AR) dans le domaine des X-tendres dans les molécules HCl, CH₃Cl (au seuil K du chlore) et CH₃I (au seuil L de l'iode).

Dans ces cas, nous ne nous intéresserons qu'à une section efficace particulière où un seul état intermédiaire a été peuplé et se relaxe vers un seul état final. Il est également possible que plusieurs états intermédiaires électroniques soient peuplés simultanément et qu'ils interfèrent lors de la relaxation. Ces processus d'interférences seront discutés en

détail dans la deuxième partie de cette thèse.

1.5 Interférences entre états électroniques

Le processus d'interférence est un phénomène central en physique quantique, et plus particulièrement dans le domaine de l'interaction rayonnement-matière. Ce phénomène a tout d'abord été expliqué par la physique ondulatoire classique qui décrit la lumière comme une onde. Lorsque deux ondes issues d'une même source se recombinent et qu'elles ont subies un déphasage l'une par rapport à l'autre le long du le trajet, leur intensité combinée présente une figure d'interférence marquée par des minima et maxima présentant une période spatiale. Cela a été observé par l'expérience de Thomas Young réalisée au début du XIX^{ème} siècle.

En optique quantique, il est possible de réaliser des expériences où un seul photon est émis [27, 28, 29]. Ces expériences ont également montré qu'on observait une figure d'interférence. Ceci est dû à l'une des propriétés des quanta : ils peuvent se trouver dans une superposition d'états cohérents.

En physique atomique ou moléculaire, les effets d'interférences peuvent survenir si différents états (électroniques et/ou vibrationnels) sont peuplés de façon cohérente, suite à une excitation, à partir de l'état fondamental et si ces différents états se relaxent vers le même état final.

Par exemple, lors d'une excitation résonante, si la largeur naturelle de l'état intermédiaire est du même ordre de grandeur que l'espacement entre les niveaux de vibration, alors l'état peuplé est une superposition cohérente d'états vibrationnels, leur désexcitation pouvant résulter en des phénomènes d'interférences. De nombreuses études ont été menées tout d'abord sur la molécule CO aux seuils des résonances $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ [30, 31, 32, 33, 34], $C\ 1s \rightarrow$ Rydberg [35] et $O\ 1s \rightarrow \pi^*$ [36], puis sur les molécules N_2 [37] et O_2 [38].

Dans le cas des rayons X tendres, les largeurs naturelles des états électroniques intermédiaires sont beaucoup plus grandes et ces états se recouvrent fortement. Différents états électroniques peuvent donc être peuplés simultanément de manière cohérente lors de l'excitation. Ces états vont se désexciter vers un ou plusieurs états finals donnant lieu également à des interférences. On parle dans ce cas d'interférences entre états électroniques ou ELI pour Electronic state-Lifetime Interference en anglais.

La figure 1.6 montre schématiquement les différents processus pouvant donner lieu à des interférences entre états électroniques dans une molécule.

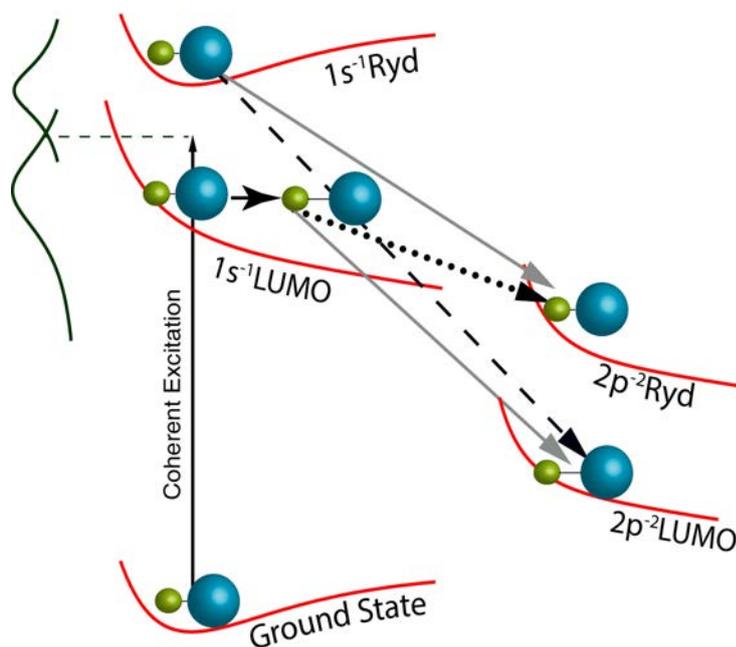


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des interférences entre états électroniques dans le cas d'un état intermédiaire lié et d'un état dissociatif. La flèche verticale représente l'excitation cohérente de deux états intermédiaires différents : l'état dissociatif $1s^{-1}\text{LUMO}$ dans lequel la liaison chimique s'allonge, et l'état lié $1s^{-1}\text{Ryd}$. La molécule peut se relaxer via l'effet Auger spectateur (flèches grises) ou par des processus de « shake » : un processus de « shake-up » dans le cas de la transition de l'état $1s^{-1}\text{LUMO}$ vers l'état final $2p^{-2}\text{Ryd}$ (flèche noire en pointillés) ou un processus de « shake-down » dans le cas de la transition $1s^{-1}\text{Ryd}$ vers $2p^{-2}\text{LUMO}$ (flèche noire en tirets). Les interférences entre états électroniques sont causées par le fait que différents états intermédiaires peuvent se relaxer vers un même état final.

L'excitation cohérente de différents états intermédiaires est représentée par la flèche verticale. Pour simplifier, nous n'avons représenté ici que deux états intermédiaires : l'état $1s^{-1}\text{LUMO}$, où un électron $1s$ a été promu dans la première orbitale moléculaire non occupée et l'état $1s^{-1}\text{Rydberg}$ où l'électron $1s$ a été promu sur une orbitale de Rydberg, la molécule se trouve alors dans un état lié. Dans le cas des molécules chlorées, la première orbitale moléculaire non occupée est antiliante, lorsque l'on y promeut un électron de cœur, la molécule se trouve donc dans un état dissociatif et le paquet d'onde nucléaire se propage sur la courbe d'énergie potentielle comme décrit dans le chapitre 3.

Les flèches grises représentent la désexcitation Auger spectateur, comme présenté dans

la figure 1.4. La flèche noire représente la désexcitation où l'électron dans la LUMO est promu dans l'orbitale Rydberg, on parle alors de processus de « shake-up » (voir plus bas). Enfin, l'électron dans l'orbitale Rydberg peut également être promu dans l'orbitale LUMO lors de la relaxation, on parle de processus de « shake-down », que nous avons représenté par une flèche noire en tirets sur la figure 1.6. Ces effets seront discutés dans le chapitre 4.

Après excitation dipolaire d'une espèce permettant de promouvoir un électron d'une couche profonde, on peut considérer que le moment angulaire du photon incident a été transmis à cet électron. Suite à cette excitation, du fait de la lacune créée et de la charge effective ressentie soudainement par les autres électrons, il y a contraction de toutes les orbitales vers les noyaux. Dans ce cas, les orbitales se recouvrent et, de ce fait, l'électron excité peut se retrouver dans une autre orbitale dans l'état final. Comme le recouvrement des orbitales est plus important lorsqu'il implique des orbitales de même moment angulaire l ($\Delta l = 0$), on peut considérer que le processus de « shake » est monopolaire. Ce processus peut être simultané de l'excitation/ionisation en couche profonde, comme représenté dans la figure 1.7, et dont nous parlerons plus en détail dans le chapitre 5, ou simultané de la relaxation comme il sera question dans le chapitre 4.

Lorsque différents états intermédiaires de même symétrie sont excités de façon cohérente et se désexcitent sur le même état final, il peut y avoir des interférences. Il est important de noter que, comme dans le cas présenté en figure 1.6, lorsque les états intermédiaires sont dissociatifs, il faut également prendre en compte la dynamique nucléaire dans la description des processus ELI.

Les phénomènes d'interférences entre états électroniques ont été prédits théoriquement il y a longtemps par Fano [39] qui décrit les interférences entre états discrets et du continuum. Åberg développa une théorie unifiée pour l'effet Auger tenant compte des effets d'interférences vibrationnels et électroniques [40] et Cesar *et al.* ont élaboré une description théorique de ce phénomène pour les désexcitations radiatives et non-radiatives [41]. Il y a, cependant, peu de preuves expérimentales d'ELI dans la littérature. Levin *et al.* ont réalisé des mesures en coïncidences des ions et des électrons Auger après excitation au seuil K de l'argon [42], Rubensson *et al.* ont fait des mesures au seuil K du néon [43] et ont observé des effets d'interférences entre les résonances $1s^{-1}3p$ et $1s^{-1}4p$. LeBrun *et al.* ont mesuré les spectres Auger après excitation ou ionisation au seuil K de l'argon [44] à trois énergies de photons, avec une résolution expérimentale > 1 eV. Ils observent un profil asymétrique dans la section efficace partielle de l'état final $2p^{-2}5p$ dû aux interférences entre états électroniques. Dans tous ces articles expérimentaux, une résolution instrumentale trop

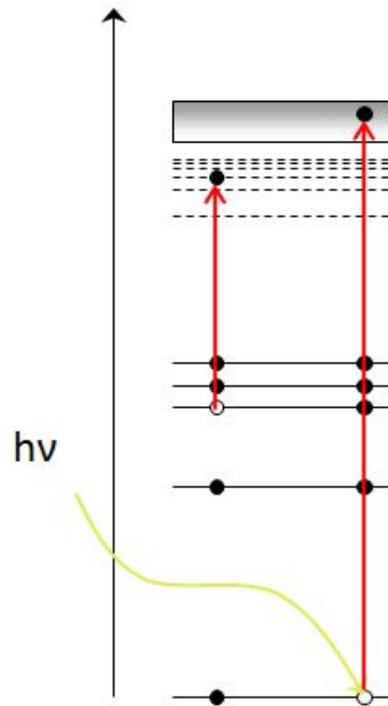


FIGURE 1.7 – Représentation schématisée d'un processus de « shake-up » simultané d'ionisation. Un électron est émis dans le continuum et un autre est promu vers une orbitale de plus haute énergie. Les deux électrons se partagent alors le moment angulaire et l'énergie incidente du photon.

modeste a empêché leurs auteurs de désintriquer les contributions des différents états intermédiaires dans la relaxation vers un état final particulier.

Récemment, des interférences entre états électroniques ont été observées au seuil K de l'argon en utilisant le montage HAXPES de la ligne GALAXIES (cf. chapitre 2) [45]. Les résultats expérimentaux obtenus sont en très bon accord avec les prédictions théoriques d'Armen *et al.* [46]. Une autre preuve expérimentale d'ELI dans les atomes a été démontrée aux seuils L du xénon dans l'article de Kushawaha *et al.* [47] et dont les mesures ont également été réalisées sur GALAXIES. Il y a encore moins de preuves expérimentales d'ELI dans les molécules. Kavčič *et al.* ont réussi à montrer des interférences entre états électroniques dans HCl en spectroscopie RIXS [48], néanmoins, à cause des règles de sélection plus strictes que dans le cas non-radiatif, l'effet observé était relativement faible.

Dans le chapitre 4, nous présenterons les résultats de mesures faites dans les molécules HCl et CH₃Cl et dans l'atome d'argon. Une méthode d'analyse semi-empirique a été développée dans le cadre de cette thèse, qui permet d'extraire les termes d'interférences des

sections efficaces des différents états finals dans le cas atomique et dans le cas moléculaire en incluant la dynamique nucléaire. Nous montrons que cette méthode peut être utilisée quand plusieurs états de différentes symétries sont superposés et que l'on ne résoud pas dans le spectre d'absorption. Cette approche est complémentaire de la spectroscopie d'absorption résolue en symétrie, présentée dans l'article de revue d'Adachi *et al.* [49] et dans les références incluses dans cet article. L'approche présentée par les auteurs permet une désintriqualion plus directe des états électroniques, mais se limite aux molécules linéaires et n'a encore jamais été appliquée dans le cas des rayons X tendres.

1.6 Doubles trous de cœur

Les états électroniques avec une double lacune en couche K dans les atomes ont tout d'abord été observés dans des réactions nucléaires au milieu du XX^{ème} siècle [50]. Les noyaux des atomes radioactifs étant susceptibles de capturer un électron $1s$ tandis que l'autre électron est émis dans le continuum. Ces états de double trous de cœur, nommés ci-après DCH en référence à l'acronyme anglais « Double Core Hole », ont été étudiés en détail à partir des années 1970 via différents processus expérimentaux : bombardement d'électrons [51] ou d'ions [52, 53, 54], à l'aide d'ions nus projetés sur des surfaces métalliques desquelles ils attirent les électrons [55, 56, 57, 58], ou via photoexcitation/photoionisation à l'aide de tubes à rayons X [59] ou de rayonnement synchrotron [60, 61].

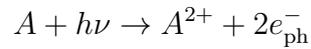
Depuis 2009, l'étude des états à double trous a connu un nouvel essor grâce à l'avènement des lasers X-FEL d'un côté et d'expériences synchrotrons couplées à une détection en coïncidences des électrons de l'autre. Dans le premier cas, les impulsions de plus en plus courtes (de l'ordre de la fs) et le grand nombre de photons par impulsion, autorisent les processus d'absorption séquentielle multiphotoniques sur les échelles de temps des désexcitations par effet Auger. Les électrons correspondants aux états DCH sont étudiés par des analyseurs à temps de vol [62, 63, 64].

Dans le second cas, le rayonnement synchrotron est utilisé pour créer des états DCH, puis les électrons émis sont étudiés en coïncidences à l'aide d'une bouteille magnétique [65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72].

Nous ne présentons dans cette thèse que des états DCH en couche K .

K^{-2} désigne les états électroniques correspondants à une double ionisation en couche K comme représentés dans la figure 1.8. Lorsque l'énergie incidente est supérieure au seuil de double ionisation, les deux électrons $1s$ peuvent être simultanément ionisés.

Les deux photoélectrons émis se partagent alors l'excès d'énergie et l'atome est doublement ionisé.



La répartition de l'énergie entre les deux photoélectrons se fait principalement de la façon suivante : un photoélectron prend une grande partie de l'excès de l'énergie incidente et l'autre n'en prend qu'une petite partie.

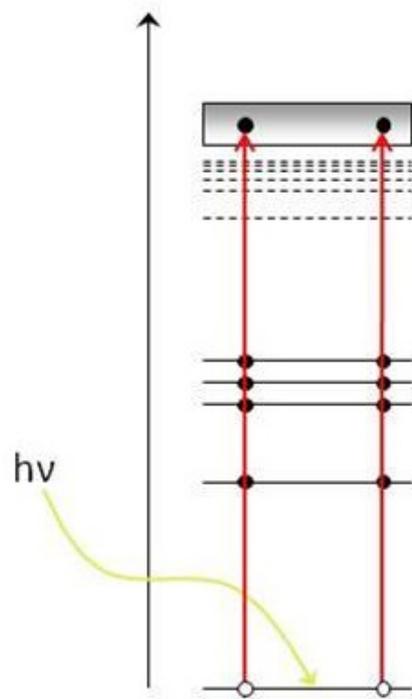
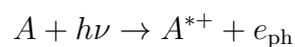


FIGURE 1.8 – Représentation schématique du processus de double ionisation simultanée suite à l'interaction avec un photon d'énergie supérieure au seuil de double ionisation.

Il est également possible de créer des états de double lacunes en couche K où un électron $1s$ est ionisé et l'autre est excité vers une orbitale vide, comme représenté dans la figure 1.9.

Dans ce cas là l'atome est simplement ionisé et excité simultanément.



L'étude de ces états permet notamment de révéler comment est transféré le moment angulaire du photon incident. On nomme ces états électroniques $K^{-2}V$.

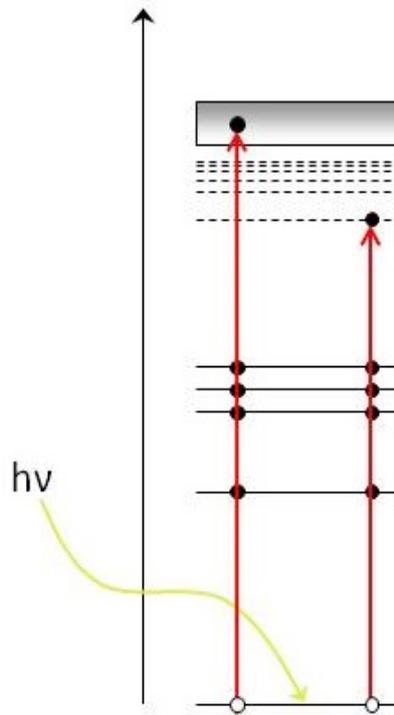


FIGURE 1.9 – Représentation schématique du processus d'ionisation et d'excitation simultanée. L'atome est simplement ionisé. Durant ce processus, les deux électrons impliqués se partagent l'énergie et le moment angulaire transmis par le photon incident.

Il est également possible de former des états électroniques, nommés $K^{-1}K^{-1}$, qui correspondent à l'ionisation simple en couche K dans 2 atomes différents d'une molécule (cf. [66]).

L'intérêt scientifique principal de l'étude des états DCH dans les molécules vient du fait que les états électroniques $K^{-1}K^{-1}$ sont beaucoup plus sensibles à l'environnement chimique que les états K^{-2} où le déplacement chimique est très semblable à celui des états K^{-1} . Ceci a été prédit théoriquement il y a 30 ans par Cederbaum *et al.* [73], mais la preuve expérimentale est beaucoup plus récente [62]. La principale difficulté expérimentale vient du fait que les sections efficaces des états électroniques K^{-2} et $K^{-1}K^{-1}$ sont très faibles (10^3 à 10^5 fois plus faibles que celles des états K^{-1}) et nécessitent un grand flux et un bon rapport signal sur bruit. On peut décrire ces processus, dans le cas des molécules, schématiquement comme :

$$K^{-2} : A - B + h\nu \rightarrow A^{2+}(K^{-2}) - B + 2e_{ph}^-$$

$$K^{-1}K^{-1} : A - B + h\nu \rightarrow A^+(K^{-1}) - B^+(K^{-1}) + 2e_{ph}^-$$

$h\nu$ représente le photon incident et e_{ph}^- désignent les photoélectrons émis après ionisation par le photon incident.

Les états électroniques $K^{-2}V$, qui correspondent à une ionisation et une excitation simultanées, ont été observés et étudiés très récemment [65, 69, 71, 72]. Ces états présentent un intérêt spécifique pour la spectroscopie, puisque deux chemins d'excitation avec des intensités comparables sont possibles. En adoptant la nomenclature introduite par Martin et Shirley [74] pour les états satellites « conventionnels » ($K^{-1}v^{-1}V$), les états $K^{-2}V$ peuvent aussi être décrits comme correspondants à un chemin « direct » et un « conjugué ». Le terme direct correspond à l'ionisation dipolaire d'un électron $1s$ et au processus de « shake-up » monopolaire de l'autre électron $1s$, tandis que le terme conjugué correspond à l'excitation dipolaire d'un électron $1s$ et au « shake-off » monopolaire de l'autre électron $1s$. Ces deux termes peuvent être représentés ainsi :

$$\text{Direct : } A + h\nu \rightarrow A^{++}(1s^{-2}ns^1) + \epsilon_p$$

$$\text{Conjugué : } A + h\nu \rightarrow A^{++}(1s^{-2}np^1) + \epsilon_{s,d}$$

Les deux états électroniques ne sont donc pas équivalents : dans le cas direct, le moment angulaire du photon est transféré au photoélectron, tandis que dans le cas conjugué, il est transféré à l'électron excité.

Dans le cas des états satellites, le processus direct est généralement bien plus important que le conjugué, d'autant plus lorsqu'on augmente l'énergie du photon incident [75]. Tenter d'étudier comment varient les sections efficaces des états DCH avec l'énergie de photon n'est pas aisé dans le cas des expériences de mesures en coïncidences, où la résolution instrumentale dépend typiquement comme $\approx 10^{-2}$ de l'énergie de photon [66], i.e. si l'électron mesuré a une énergie cinétique de 100 eV, la résolution sera de l'ordre de 1 eV.

Grâce à la station HAXPES (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy), nous pouvons mesurer des électrons de haute énergie cinétique avec une très bonne résolution, ce qui permet d'étudier les états DCH à haute énergie. Nous avons montré [76], que nous pouvons utiliser ce dispositif expérimental pour effectuer des mesures de photoélectrons d'états DCH ($K^{-1}L^{-1}V$ dans l'argon) nous permettant ainsi de déterminer la durée de vie de

ces états. Dans le cadre de cette thèse, nous présentons les mesures d'états $K^{-2}V$ dans l'atome de néon. Ces mesures nous permettent de déterminer la durée de vie des états DCH dans le néon, et d'identifier les deux séries de Rydberg correspondant aux termes directs et conjugués.

Grâce à la haute résolution, le très complexe spectre Auger correspondant aux désexcitations des états $\text{Ne}^{2+} K^{-2}$ (comme représenté dans la figure 1.10), $\text{Ne}^+ K^{-2}V$ et $\text{Ne}^+ K^{-1}L^{-1}V$, dont les différentes contributions se recouvrent, a été étudié en détail et les différents pics attribués à ces états finals notamment à l'aide des différents élargissements dus à la durée de vie des états avec une ou deux lacunes en couche K .

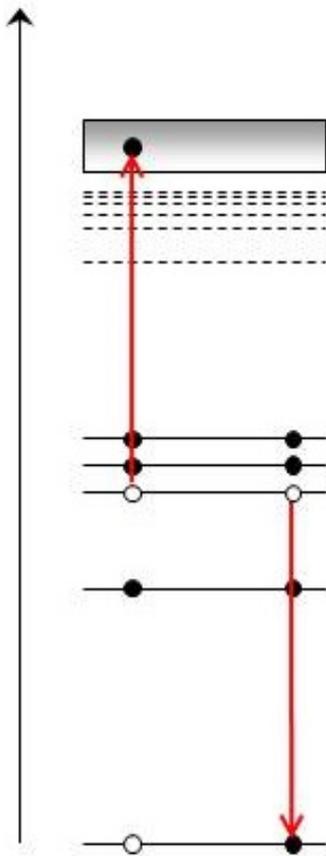


FIGURE 1.10 – Représentation schématique de la relaxation d'un atome dans un état électronique K^{-2} via effet Auger. Un électron d'une couche de plus haute énergie vient combler une des lacunes en couche interne et un autre électron, appelé hypersatellite, est émis dans le continuum d'ionisation. L'atome se trouve alors dans un état triplement chargé avec trois lacunes en couches internes.

Nous avons également pu observer l'effet de l'Interaction Post-Collisionnelle (PCI) sur

les hypersatellites, i.e. le premier électron Auger émis après création d'un état DCH, des états $\text{Ne}^{2+} K^{-2}$, ce qui nous donne des indications sur la façon dont les deux photoélectrons se partagent l'excès d'énergie incidente. En effet, lorsque l'énergie du photon incident est légèrement supérieure au potentiel d'ionisation d'un atome, le photoélectron est émis avec une faible énergie cinétique. Si l'électron Auger émis subséquent a une grande énergie cinétique, une interaction à trois corps prend alors place entre le photoélectron lent, l'électron Auger rapide et l'ion doublement chargé. Cette interaction a pour effet d'accélérer l'électron Auger car il se trouvera écranté par le photoélectron, et de décélérer le photoélectron qui lui ressentira une charge supplémentaire dans le potentiel de l'ion. Ces deux effets provoqueront une forme asymétrique des spectres de photoélectrons où le pic sera « étiré » vers les basses énergies cinétiques, et des spectres d'électrons Auger dont le pic présentera, à l'inverse, une asymétrie vers les hautes énergies cinétiques. Dans le cas présent, les deux photoélectrons émis se partagent l'énergie, et l'on observe en général un photoélectron lent et un rapide. L'hypersatellite émis subséquent, laissant l'ion triplement chargé, pourra alors être accéléré par l'écrantage du photoélectron lent. Dans les deux cas (simple ou double ionisation), si l'énergie cinétique du photoélectron lent est plus faible que l'interaction coulombienne avec l'ion, l'électron peut être recapturé sur une orbitale de valence.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à la dépendance énergétique des sections efficaces des termes directs et conjugués des états $K^{-2}V$ dans la molécule CO_2 où nous avons combiné des mesures d'électrons en coïncidence et des mesures à haute énergie avec HAXPES. Enfin, nous présentons des mesures des spectres de photoélectrons et d'hypersatellites sur la molécule H_2O où nous nous sommes intéressés à l'éventuelle observation de la dynamique nucléaire ultra-rapide dans les états de double trous de cœur.

Chapitre 2

DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Dans ce chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental nous ayant permis d'effectuer toutes les mesures présentées dans cette thèse. Nous évoquerons tout d'abord le rayonnement synchrotron à SOLEIL, puis le montage expérimental utilisé pour nos mesures de spectroscopie d'électrons et enfin les méthodologies adoptées pour faire la calibration de nos spectres en énergies cinétique de l'électron et de photon incident, ainsi que pour déterminer les résolutions instrumentales.

2.1 Le rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement lumineux émis par des électrons relativistes subissant une accélération, à chaque changement de trajectoire, dans un anneau de stockage. L'émission de photons par des électrons relativistes étant non isotrope, on peut les recueillir grâce à des lignes de lumière placées sur leur trajectoire.

2.1.1 Bref historique

La naissance des premiers centres dédiés au rayonnement synchrotron remonte aux années 1960 aux Etats-Unis. Ils apparurent très vite comme une opportunité remarquable de sonder la matière à l'échelle atomique et connurent une floraison rapide dans le reste du monde.

La première génération de synchrotrons dérive de la physique des particules où le rayonnement synchrotron apparaît dans un premier temps comme de la lumière parasite.

En 1981, le National Synchrotron Light Source (NSLS) est créé avec 2 anneaux de stockage séparés : l'un de 700 MeV pour le rayonnement UV et l'autre de 2.5 GeV pour le rayonnement X. En 1984, en France, le Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) commence à utiliser un anneau de stockage de 800 MeV. L'utilisation d'un anneau de stockage dédié au rayonnement synchrotron, marque la deuxième génération de synchrotrons.

La troisième génération (née dans les années 1990) est définie par l'utilisation d'éléments d'insertion dans les « sections droites » de l'anneau qui permettent une plus grande brillance. Les sections droites servent à relier les aimants de courbure dans l'anneau, dans ces parties la trajectoire des électrons est rectiligne. Le centre synchrotron SOLEIL, où ont été effectuées les mesures présentées ultérieurement fait partie de cette génération.

2.1.2 Le centre dédié au rayonnement synchrotron SOLEIL

Né en 2006, il a été créé pour couvrir une large gamme d'énergie, allant de l'infrarouge lointain (meV) aux rayons X tendres (\approx une dizaine de keV).

La figure 2.1 montre les différents éléments composant le centre synchrotron SOLEIL.

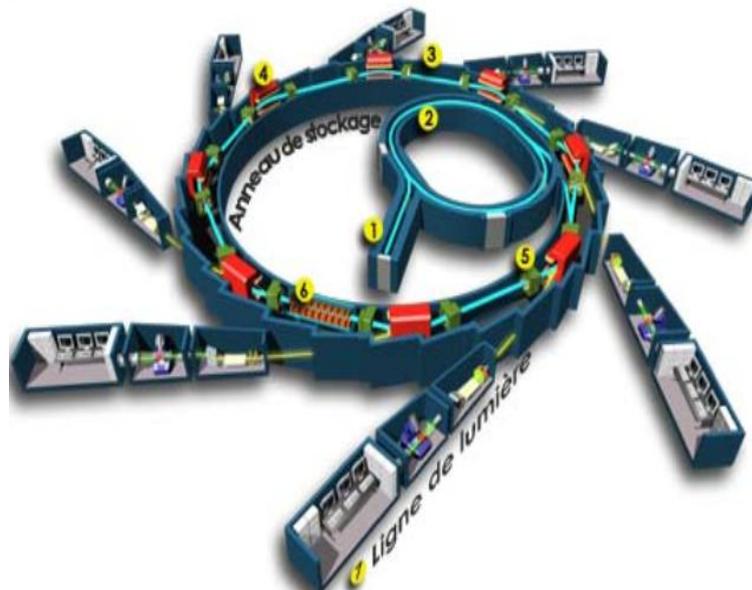


FIGURE 2.1 – Schéma des différents éléments du centre synchrotron SOLEIL : (1) Accélérateur linéaire, (2) booster, (3) anneau de stockage, (4) aimants de courbure, (5) quadripôles et sextupôles, (6) éléments d'insertion, (7) lignes de lumière. La description de chacun de ces éléments est faite dans le corps du texte. <http://www.synchrotron-soleil.fr/>

Les électrons sont d'abord accélérés dans un accélérateur linéaire (1), puis de nouveau dans un booster (2) où ils atteignent l'énergie de fonctionnement de SOLEIL de 2.75 GeV. Les électrons sont alors injectés dans l'anneau de stockage (3) où les aimants de courbure (4) permettent de définir la trajectoire des électrons, tandis que les quadrupôles et les sextupôles (5) permettent de maintenir stable l'orbite et l'émittance du faisceau d'électrons. Les éléments d'insertion (6), wigglers et onduleurs, servent à amplifier l'émission des photons. Le rayonnement synchrotron produit dans les aimants de courbure et les éléments d'insertion est dirigé vers les stations expérimentales, dites lignes de lumières (7), par des systèmes optiques. A chaque tour, les électrons perdent de l'énergie par émission de rayonnement synchrotron et par collisions entre eux ou avec le gaz résiduel. Pour compenser cette énergie perdue, on utilise une ou plusieurs cavités radiofréquence (RF).

Afin de comparer les performances des synchrotrons, on utilise souvent la brillance du rayonnement que l'on définit comme le nombre de photons par seconde, divergence, surface et par unité de bande-passante. Dans la gamme d'énergie des rayons X-tendres qui nous intéresse plus particulièrement, la brillance est de l'ordre de 10^{20} Ph/s/0.1%bw/mm²/mr².

Il existe deux modes de fonctionnement d'injection des électrons dans l'anneau : un dit « multipaquets » qui permet d'avoir un flux constant dans tout l'anneau et un grand nombre de photons, et un dit « de structure temporelle » où on injecte un ou huit paquets d'électrons par période. Ce mode est particulièrement utile pour les expériences de mesures en coïncidences où il est primordial d'avoir des repères temporels. Pour les mesures présentées dans cette thèse, nous avons exclusivement utilisé le mode multipaquets.

La table 2.1 regroupe les caractéristiques principales de la machine à SOLEIL.

Energie	2.75 GeV
Circonférence	354.1 m
Emittance horizontale	$3.7 \cdot 10^{-9}$ mrad
Emittance verticale	$37 \cdot 10^{-12}$ mrad
Courant avec 416 paquets	500 mA
Courant avec 8 paquets	90 mA
Longueur des paquets (FWHM)	30 ps

TABLE 2.1 – Principales caractéristiques du rayonnement synchrotron à SOLEIL.

2.1.3 La ligne de lumière GALAXIES

GALAXIES est une ligne de lumière à haute énergie (2.3 - 12 keV) créée pour étudier la diffusion inélastique résonante de rayons X et la photoémission [77] via deux stations expérimentales séparées : la station RIXS et la station HAXPES.

Tous les travaux de cette thèse ont été réalisés sur la station HAXPES, les détails sur la station RIXS peuvent être trouvés ailleurs [78].

La source à rayons X est un onduleur de type U20 constitué de 100 périodes de 20 mm chacune (cf. l'annexe A pour plus de détails), qui oblige les électrons à suivre une trajectoire ondulée et permet de les accélérer. La brillance est maximale à 2.3 keV, comme on peut l'observer sur la figure 2.2 où elle atteint environ 10^{20} Ph/s/0.1%bw/mm²/mr².

Les différents éléments optiques de la ligne sont représentés sur la figure 2.3.

Le faisceau incident arrive avec une polarisation linéaire 100% horizontale (H) sur un monochromateur à double cristaux (DCM) qui permet de sélectionner une longueur d'onde du faisceau.

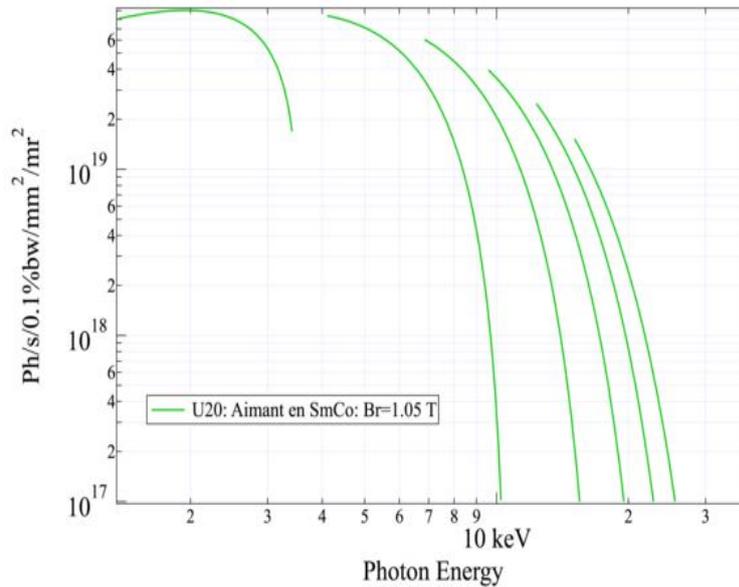


FIGURE 2.2 – Représentation de la brillance en sortie de l’onduleur U20 utilisé sur la ligne GALAXIES en fonction de l’énergie de photon. <http://www.synchrotron-soleil.fr/>

La ligne dispose d’une lame quart d’onde permettant de changer la polarisation du faisceau incident, de linéaire à circulaire.

Le miroir M1 permet de collimater le faisceau, c’est-à-dire d’obtenir un faisceau de rayons lumineux parallèles. Ce miroir a deux dépôts accolés différents : en carbone pour les plus basses énergies (<6 keV) et en palladium pour les plus hautes énergies. Pour utiliser l’un ou l’autre de ces dépôts il faut translater le miroir perpendiculairement au faisceau incident.

Un monochromateur à haute résolution (HRM) à 4 cristaux sera bientôt installé sur la ligne et dont la résolution devrait pouvoir aller jusqu’à 50 meV à 4 keV d’énergie incidente [79].

Le miroir torique M2A permet de focaliser le faisceau sur la station HAXPES.

La table 2.2 regroupe les principales caractéristiques de la ligne GALAXIES.

2.2 HAXPES

Pour faire de la spectroscopie d’électrons, il faut une source incidente (le rayonnement synchrotron issu de l’onduleur U20), un analyseur d’électrons et un détecteur.

Il existe plusieurs types d’analyseurs en énergie, notamment certains qui mesurent

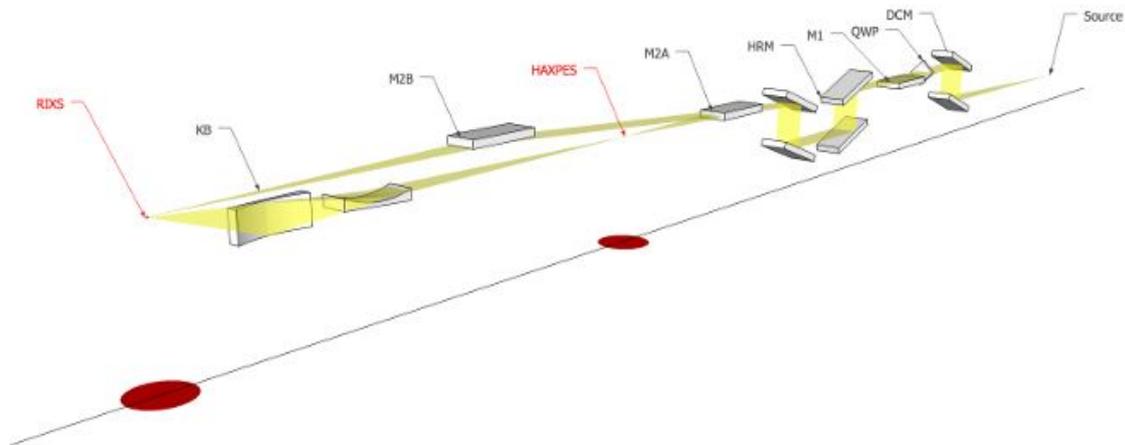


FIGURE 2.3 – Les différents éléments de la ligne GALAXIES, de la source de lumière jusqu'aux stations expérimentales. Les éléments sont détaillés dans le corps du texte. <http://www.synchrotron-soleil.fr/>

Energie	2.3 - 12 keV
Résolution	100 meV à 8 keV
Polarisation	linéaire (H) ou circulaire avec lame quart d'onde
Taille du faisceau	20 (V) x 80 (H) μm^2
Flux	$1.5 \cdot 10^{12}$ photons/s à 8 keV

TABLE 2.2 – Principales caractéristiques de la ligne de lumière GALAXIES.

le temps de vol des particules, ou d'autres à déflexion via un champ magnétique ou électrostatique [80]. L'analyseur utilisé, correspondant à ce dernier type, est le modèle EW4000 de VGScienta [81]. C'est un analyseur hémisphérique pouvant fonctionner suivant trois modes : une détection à grand angle (60°), une à haute résolution angulaire avec une acceptation de 45° et un mode transmission pour une grande intensité. Il est composé de deux hémisphères métalliques sur lesquelles on applique une haute tension qui permet de défléchir la trajectoire des électrons en fonction de leur énergie cinétique vers une fente

de sortie derrière laquelle on place un détecteur.

En amont de l'analyseur, se trouvent des lentilles électrostatiques qui permettront d'accélérer ou de ralentir les électrons avant leur passage dans la fente d'entrée, ainsi que de les refocaliser, ce qui permet de fixer leur énergie de passage dans l'hémisphère et donc la résolution en énergie (cf. Fig.2.4).

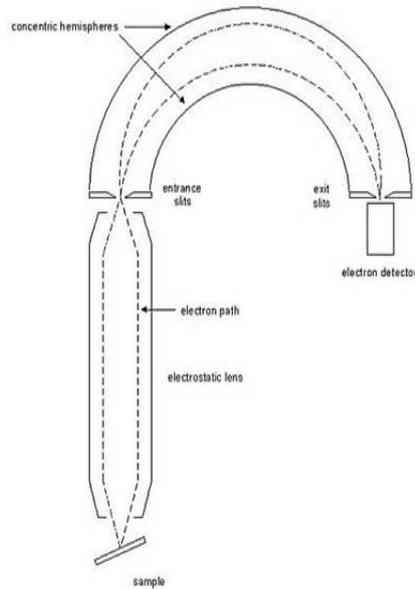


FIGURE 2.4 – Représentation schématique d'un analyseur hémisphérique. Les électrons passent par des lentilles électrostatiques qui accélèrent ou ralentissent leur trajectoire, avant de rentrer dans l'analyseur constitué de deux hémisphères métalliques qui servent à défléchir la trajectoire des électrons vers le détecteur. La position d'arrivée des électrons sur le détecteur est liée à leur énergie cinétique.

Le choix d'un analyseur hémisphérique vient du fait qu'ils représentent un bon compromis entre la luminosité (via l'acceptance angulaire) et la résolution.

Cette dernière dépend notamment de la largeur des fentes (plus elles sont larges et plus l'analyseur « accepte » des énergies différentes) et de l'énergie avec laquelle les électrons entrent dans l'analyseur (donc en sortie des lentilles électrostatiques).

La vitesse des électrons est proportionnelle à la racine carrée du champ appliqué entre les deux plaques du condensateur suivant :

$$m_e \frac{v^2}{R} \propto qE$$

où m_e est la masse de l'électron, R le rayon central entre les deux plaques de l'hémi-

sphère, v la vitesse de l'électron, q la charge élémentaire de l'électron et E est le champ appliqué entre les deux armatures du condensateur. D'où :

$$v \propto \sqrt{\frac{qRE}{m_e}}$$

la résolution ΔE de l'analyseur se définit comme :

$$\Delta E = E_0 \left(\frac{\omega}{2R} + \frac{1}{2}(\Delta\alpha)^2 \right) \quad (2.1)$$

où ω est la largeur de la fente de l'analyseur, $\Delta\alpha$ est l'angle maximum de déviation de la trajectoire incidente par rapport au chemin passant par le centre de l'hémisphère et E_0 est l'énergie de passage des électrons. Afin de déterminer la résolution de l'analyseur (cf. section 2.3.2), nous avons accès au paramétrage de la largeur des fentes et de l'énergie de passage.

Le scienta EW4000 permet de choisir l'énergie de passage entre 10 et 500 eV. D'après l'équation 2.1, plus l'énergie de passage est faible, meilleure est la résolution, mais moins nous récolterons du signal. Il s'agit donc de faire un compromis pour obtenir une mesure à la fois suffisamment bien résolue et avec des temps d'acquisition raisonnables.

Il en va de même pour la largeur des fentes : plus elle est faible, meilleure sera la résolution, mais plus le flux d'électron sera faible.

Le détecteur d'électrons fait lui aussi partie du Scienta EW4000. Il est composé de galettes de microcanaux (MCP) et d'une caméra CCD. Une galette MCP fonctionne comme un photomultiplicateur d'électrons, elle sert à amplifier le signal afin de pouvoir être visualisé sur la caméra CCD.

Comme représentée dans la figure 2.5, il s'agit d'une galette de verre (silice), recouverte d'une couche métallique et qui possède plusieurs canaux inclinés afin de favoriser le contact entre les parois du canal et l'électron incident [82].

L'électron incident entre dans un canal et arrache plusieurs électrons secondaires qui seront accélérés par une haute tension appliquée entre les deux électrodes, ceci entraînant un processus en cascade qui produit plusieurs milliers d'électrons. Le signal arrive ensuite sur un écran phosphore et sera visualisé à l'aide d'une caméra CCD, le tout permettant de relever l'intensité du signal en fonction de l'énergie de l'électron incident.

La cellule à gaz utilisée a aussi été créée par Scienta. Elle peut être refroidie (mais n'a pas été utilisée comme telle dans les mesures présentées dans cette thèse) afin de diminuer l'agitation thermique dans le gaz et donc l'élargissement des raies dû à l'effet Doppler. Elle

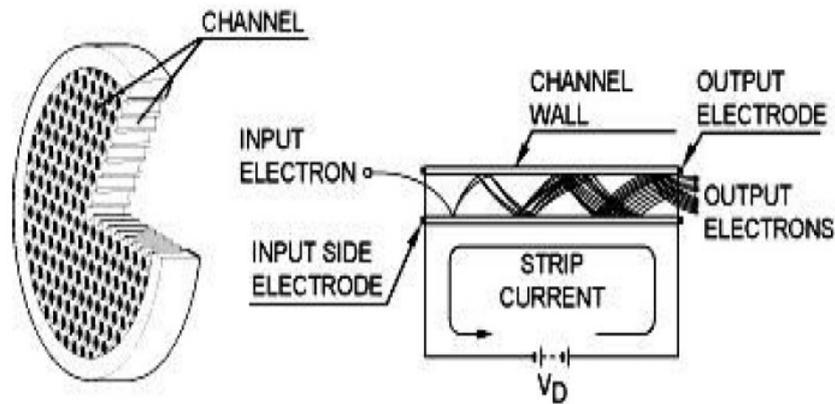


FIGURE 2.5 – Représentation d’une galette de microcanaux MCP. Un électron incident entre dans un canal et entraîne une cascade d’électrons secondaires qui amplifie le signal.

permet aussi, via des électrodes et un champ électrique appliqué sur elle, de compenser la création de charges due à l’interaction entre la lumière intense issue du rayonnement synchrotron et le gaz dont la densité dans la cellule est de l’ordre de 10^{-5} mbar, ce qui est un compromis entre le fait d’avoir suffisamment d’intensité pour nos mesures, le fait d’avoir des molécules isolées et d’éviter les effets de charges.

La photo 2.6 montre les différents éléments de la station HAXPES avec notamment le trajet du photon incident (en jaune), celui de l’électron analysé (en rouge), le cryostat et la chambre de préparation qui servent aux expériences faites en phase solide.

Il est important de noter, que comme notre montage expérimental n’est pas à l’angle magique, nous ne pouvons comparer que les intensités relatives des différentes contributions. Nous parlerons donc de pseudo-sections efficaces plutôt que de sections efficaces partielles, pour les différents processus étudiés au cours de cette thèse.

2.3 Traitement des données

Afin de pouvoir traiter les données, il faut effectuer le travail préalable de calibration des spectres en énergie et de détermination des résolutions instrumentales et expérimentales. Dans cette section, nous présentons les méthodologies proposées pour répondre à ces impératifs.

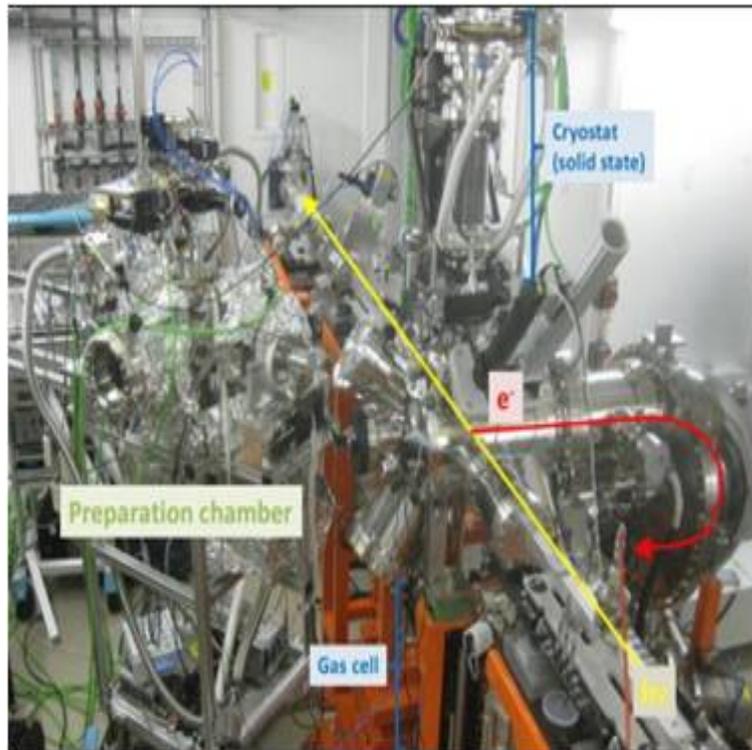


FIGURE 2.6 – Photographie de la station HAXPES. Le trajet du photon incident est représenté par une flèche jaune et celui des électrons dans l'analyseur hémisphérique par une flèche rouge. <http://www.synchrotron-soleil.fr/>

2.3.1 Calibration en énergies

Il est impératif de calibrer les spectres mesurés en énergies cinétique et de photon incident. Pour ce faire, il nous faut une référence. Nous avons choisi l'argon dont les énergies de liaison sont bien connues.

Dans la suite, nous notons E_b les énergies de liaison des atomes et E_k les énergies cinétiques des électrons émis.

Pour calibrer en énergie cinétique, nous mesurons le spectre Auger $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ de l'argon à la même énergie de photon que les mesures que nous souhaitons calibrer. L'énergie de liaison d'un électron L_3 de l'argon vaut 248.63 (1) eV et celle d'un électron L_2 , 250.79 (1) eV [83]. On peut donc en déduire l'énergie cinétique pour les différents pics LMM en connaissant les IP de l'argon⁺ et argon²⁺ dont on peut trouver les valeurs dans les tables du NIST [84] : $IP(Ar^+) = 15.76$ eV et $IP(Ar^{2+}) = 27.63$ eV.

Après la transition $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$, les états finals peuplés présentent deux lacunes sur les orbitales $3p$. Trois termes spectroscopiques différents, 1S , 1D et 3P , correspondent à

ces états finals. On s'intéresse au terme $L_3M_{2,3}M_{2,3}(^1S_0)$ qui est suffisamment intense et séparé des autres pour être facilement ajusté. Il faut alors prendre en compte la structure hyperfine de l'atome : $E(^1S) = 4.12$ eV.

On obtient alors $E_k(\text{Ar } L_3M_{2,3}M_{2,3}(^1S_0)) = 248.63 - 15.76 - 27.63 - 4.12 = 201.116$ (10) eV, où $E_k(\text{Ar } L_3M_{2,3}M_{2,3}(^1S_0))$ est l'énergie cinétique attendue et utilisée comme référence dans la suite, du terme $\text{Ar } L_3M_{2,3}M_{2,3}(^1S_0)$.

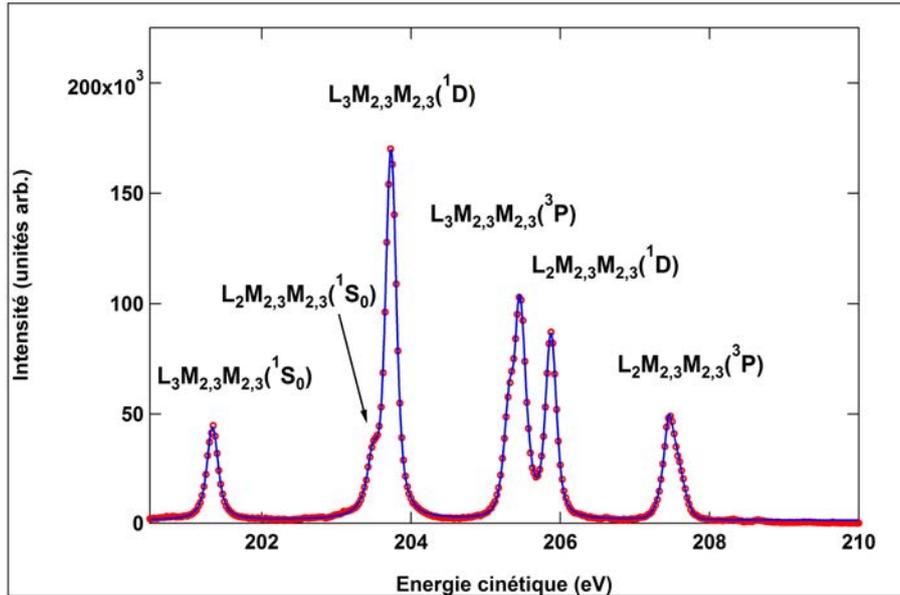


FIGURE 2.7 – Spectre $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ de l'argon mesuré à 2300 eV d'énergie incidente. Les points expérimentaux sont représentés par des ronds rouges et le résultat de notre ajustement par des fonctions de Voigt avec un trait bleu. On observe plusieurs pics correspondant aux contributions des différents états finals $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}(^3P)$, $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}(^1D)$ et $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}(^1S)$. Pour nos calibrations, nous avons choisi le pic correspondant à l'état final $L_3M_{2,3}M_{2,3}(^1S_0)$ car il est suffisamment intense et isolé des autres.

La figure 2.7 représente le spectre expérimental LMM de l'argon (points rouges) mesuré à une énergie de photon de 2300 eV. Nous avons ajusté les pics par des fonctions Voigt, dont le résultat est représenté par une ligne bleue. La fonction de Voigt correspond à la convolution d'une fonction Lorentzienne représentant la transition électronique et d'une fonction Gaussienne correspondant à la résolution instrumentale. Nous avons également indiqué les différents contributions des termes $\text{Ar } L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ sur le graphe. Pour l'état $\text{Ar } L_3M_{2,3}M_{2,3}(^1S_0)$, le résultat de cet ajustement donne une position de 201.340 eV, soit une différence de +224 meV en énergie cinétique par rapport à la référence évoquée précédemment. Afin de pouvoir faire la calibration en énergie de photon, nous posons que

le décalage en énergie cinétique ne dépend pas de l'énergie incidente, nous avons donc recalibré tous nos spectres en appliquant $\Delta E_k = + 224$ meV.

Pour calibrer l'énergie de photon, nous nous sommes intéressés au photoélectron $2p_{1/2}$ de l'Argon (la procédure aurait été absolument équivalente en utilisant l'énergie du photoélectron $2p_{3/2}$). La figure 2.8 montre le spectre de photoélectrons $2p$ de l'Argon mesuré à 2300 eV d'énergie de photon. Comme pour le spectre LMM, nous avons ajusté les pics expérimentaux représentés par des points rouges par une fonction Voigt et le résultat de notre ajustement est représenté par une ligne bleue. Nous avons également identifié les pics correspondants aux états $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ sur la figure. Le résultat de notre ajustement donne une position de 2050.10 eV pour l'énergie cinétique de ce photoélectron, à laquelle il faut soustraire le décalage en énergie cinétique trouvé précédemment, soit une énergie cinétique calibrée de 2049.88 eV. Dans ce cas, on trouve donc une énergie de liaison « expérimentale » de : $E_b(\text{Ar } 2p_{1/2}) = 2300 - 2049.88 = 250.12$ eV. Comparé à la valeur connue de 250.79 eV, nous trouvons donc un décalage en énergie de photon de 0.67 eV. Posé autrement, cela signifie que l'énergie de photon réelle utilisée dans cette mesure est de 2300.67 eV.

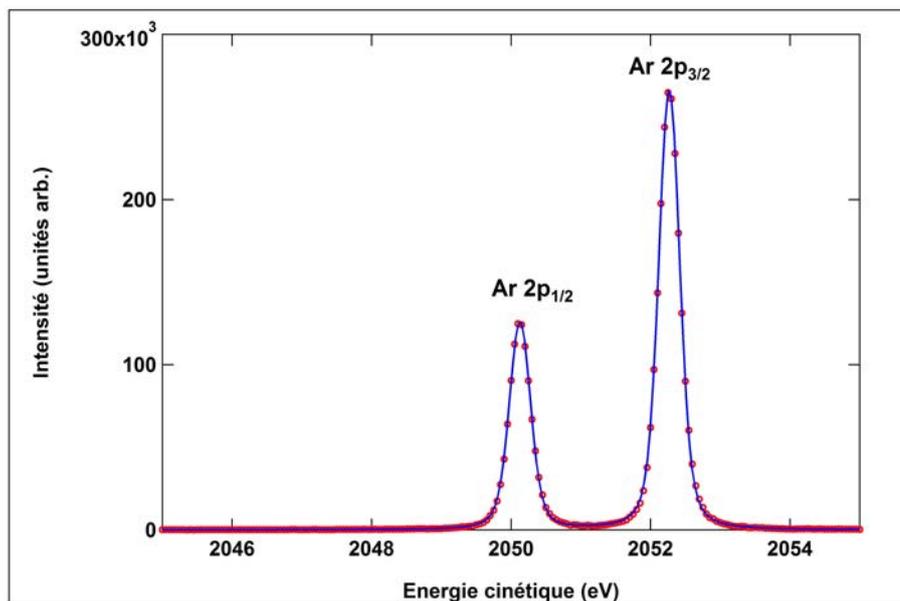


FIGURE 2.8 – Spectre des photoélectrons $2p$ de l'argon mesurés à 2300 eV. Les points expérimentaux sont représentés par des ronds rouges et le résultat de notre ajustement par des fonctions de Voigt, en bleu. Pour la calibration, nous avons utilisé le résultat de l'ajustement du pic correspondant à l'état final $2p_{1/2}^{-1}$. Le deuxième pic présent dans la figure correspond au photoélectron de l'état électronique $2p_{3/2}^{-1}$.

Cette procédure peut s'étendre à toutes les énergies cinétiques et incidentes accessibles avec la station HAXPES.

2.3.2 Résolution instrumentale

Nous proposons également une procédure pour déterminer les résolutions instrumentales, composées de la résolution de l'analyseur et de la bande-passante des photons, et expérimentales, correspondant à l'élargissement dû à l'effet Doppler.

Afin de présenter cette procédure, nous utilisons des mesures Auger *KLL* et de photoélectrons faites sur le néon et qui seront développées ultérieurement dans le Chap.5.

Nous avons tout d'abord ajusté les spectres Auger *KLL* et du photoélectron *1s* du néon, avec la procédure d'ajustement SPANCF créée par E. Kukk *et al.* [85, 86], avec des fonctions Voigt en laissant libres la position et la largeur des fonctions Lorentzienne et Gaussienne, ainsi que leur intensité. Nous avons trouvé une valeur moyenne de 242 meV pour la largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne correspondant à la durée de vie de l'état avec une lacune en couche *K* (en négligeant la durée de vie de l'état final $2p^{-2}$). Nous avons dès lors fixé cette valeur pour nos ajustements.

Afin de déterminer la résolution de l'analyseur, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux spectres *KLL* du néon mesurés à 2300 eV avec une énergie de passage de 200 eV et des fentes de largeur de 400 μm . Le résultat de ces ajustements est représenté dans la figure 2.9. Dans ce cas, le spectre est indépendant de la bande-passante du photon, ce qui implique que la résolution totale est composée des contributions provenant de l'analyseur, de l'effet Doppler thermique et du décalage Doppler tel que : $\gamma_{\text{total}}^2 = \gamma_{\text{analyseur}}^2 + \gamma_{\text{Doppler thermique}}^2 + \gamma_{\text{Décalage Doppler}}^2$. L'effet que nous nommons décalage Doppler est dû au fait que lorsque le photoélectron est émis, il cause à l'ion un mouvement de recul.

Le formalisme pour calculer le décalage Doppler a été décrit dans la référence [87] en fonction de la distribution angulaire des photoélectrons et de l'angle d'émission de l'électron par rapport à l'axe de l'analyseur. Dans le cas où cet angle vaut 0° (comme dans notre cas), nous pouvons donc définir le décalage Doppler comme :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Décalage Doppler}} &= m_e \cdot |\vec{v}_{\text{Auger}}| |\vec{v}_{\text{nuc}}| \\ &= \frac{2\sqrt{E_{k,\text{Auger}} \cdot E_{k,\text{eff}}}}{1836 \cdot M_{\text{nuc}}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

\vec{v}_{Auger} et \vec{v}_{nuc} sont les vitesses de l'électron Auger et du noyau respectivement. $E_{k,\text{Auger}}$ est l'énergie cinétique de l'électron Auger, $E_{k,\text{eff}}$ est l'énergie cinétique effective, c'est-à-dire tenant compte des corrections relativistes, du photoélectron. M_{nuc} est la masse atomique du noyau et le facteur 1836 provient du rapport des masses des protons (et neutrons) sur les électrons.

Dans le cas du néon, le décalage Doppler induit par l'émission d'un photoélectron $1s$, après ionisation par un photon avec une énergie de 2300 eV, vaut 32.5 meV.

Un autre effet d'élargissement des raies que nous appellerons Doppler thermique, afin de ne pas le confondre avec l'effet précédent, est dû à l'agitation thermique des atomes dans la cellule de gaz.

L'effet Doppler thermique se calcule via la formule [88] :

$$\gamma_{\text{Doppler thermique}} = 0.723.(E_{k,\text{photoélectron}}T/M_{\text{nuc}})^{1/2} = 79 \quad \text{en meV} \quad (2.3)$$

où $T = 300$ K est la température, $E_{k,\text{photoélectron}} = 805.5$ eV est l'énergie cinétique du photoélectron émis et $M_{\text{nuc}} = 20.1797$ u.a. Le résultat de l'ajustement présenté dans la figure 2.9 est $\gamma_{\text{total}} = 205.5$ meV, et nous avons déterminé $\gamma_{\text{Doppler thermique}} = 79$ meV et $\gamma_{\text{Décalage Doppler}} = 32.5$ meV. On en déduit $\gamma_{\text{analyseur}} = 186.6$ meV qui correspond à la résolution du spectromètre dans ces conditions expérimentales que nous avons fixé par la suite.

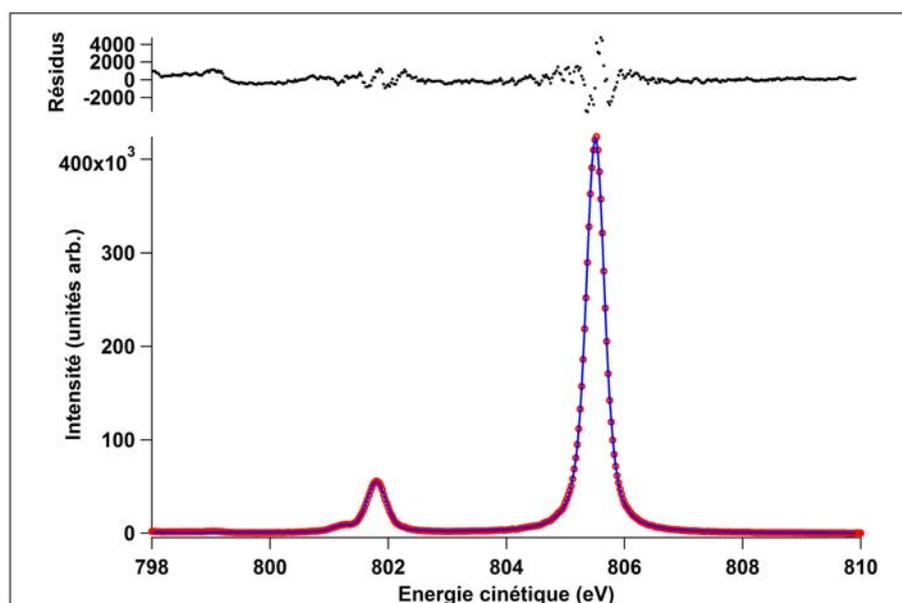


FIGURE 2.9 – Spectre de l'électron Auger correspondant à la transition KLL dans le néon et mesuré à 2300 eV. Les points expérimentaux sont représentés par des ronds et le résultat de notre ajustement, réalisé avec la procédure SPANCF, par un trait plein. Les résidus sont présentés en haut du graphe.

Afin de trouver la bande-passante des photons dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons ajusté le spectre de photoélectrons 1s de la même façon, c'est-à-dire en utilisant une fonction Voigt et en fixant la largeur à mi-hauteur de la fonction Lorentzienne à la valeur de 242 meV trouvée précédemment. Le résultat de cet ajustement est représenté dans la figure 2.10.

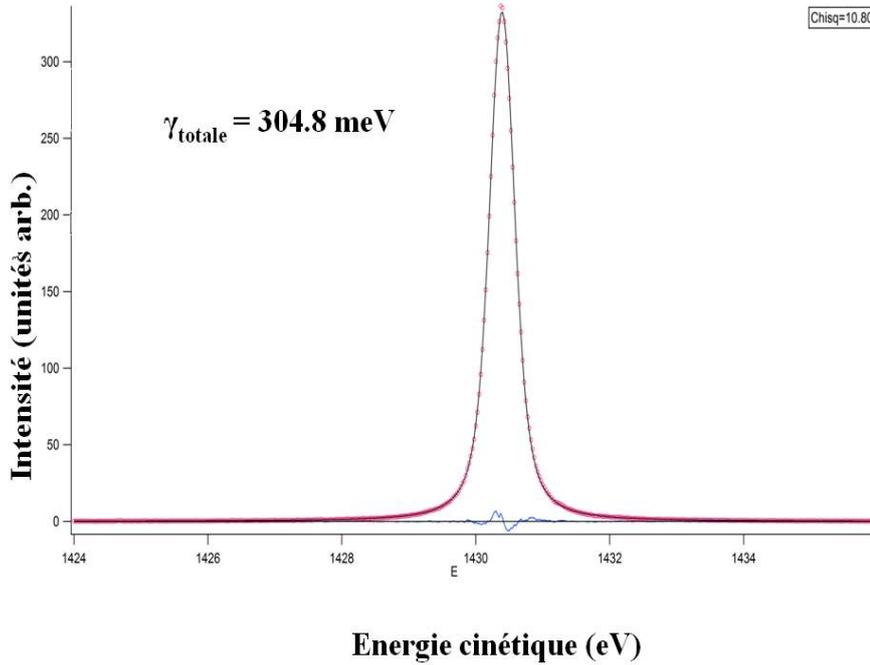


FIGURE 2.10 – Spectre du photoélectron correspondant à l'état électronique $1s^{-1}$ du néon. L'ajustement (trait plein) a été réalisé à l'aide de la procédure SPANCF. Les points expérimentaux sont représentés par des ronds.

Nous avons trouvé une résolution totale de 304.8 meV. Dans ce cas, la bande-passante des photons $\gamma_{\text{bande-passante}}$ contribue à la largeur de la Gaussienne de la fonction Voigt. En utilisant les valeurs des autres résolutions trouvées précédemment, on a :

$$\gamma_{\text{bande-passante}} = \sqrt{\gamma_{\text{totale}}^2 - \gamma_{\text{analyseur}}^2 - \gamma_{\text{Doppler thermique}}^2 - \gamma_{\text{Décalage Doppler}}^2} = 216.5 \text{ meV} \quad (2.4)$$

nous avons appliqué cette procédure à plusieurs combinaisons d'énergie de passage (EP) et d'ouvertures des fentes (d), ainsi que pour différentes énergies de photon et présentons les résultats dans les tables 2.3 pour les résolutions de l'analyseur et 2.4 pour la bande-passante.

Combinaisons de différentes EP et d	$\gamma_{\text{analyseur}}$ (meV)
EP = 200 eV, d = 400 μm	186.6
EP = 200 eV, d = 500 μm	242.2
EP = 500 eV, d = 600 μm	870.7

TABLE 2.3 – Résolutions de l'analyseur pour différentes combinaisons énergie de passage et ouverture des fentes.

$h\nu$ (keV)	$\gamma_{\text{bande-passante}}$ (meV)
2.3	216.5
3	339.4
4	468.5

TABLE 2.4 – Bande-passante des photons pour différentes énergies incidentes.

Les valeurs de la bande-passante des photons en fonction de l'énergie incidente dans le cas du DCM Si111, semblent en accord avec celles mesurées sur la ligne et calculées théoriquement, comme on peut l'observer dans la figure 2.11.

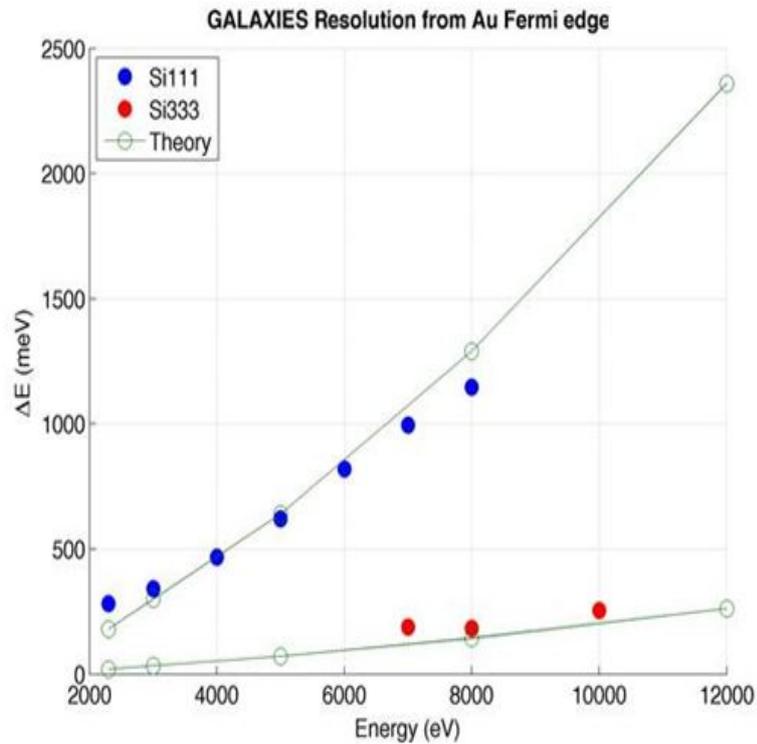


FIGURE 2.11 – Bande-passante des photons en fonction de l'énergie de photons.

Chapitre 3

DYNAMIQUE NUCLÉAIRE ULTRA-RAPIDE

Dans ce chapitre, nous présentons des mesures de désexcitations Auger résonantes suivant les excitations $1s$ -valence au seuil K du chlore dans les molécules HCl et CH₃Cl et $2p$ -valence au seuil $L_{2,3}$ de la molécule CH₃I. Ces mesures permettent de mettre en évidence une dynamique nucléaire ultra-rapide, dont l'échelle de temps est de l'ordre de la femtoseconde. A l'aide d'une formule analytique développée initialement pour l'émission X, nous avons pu extraire la durée de vie de l'état intermédiaire excité et la largeur du facteur Franck-Condon. Nous discutons des limites et des approximations de cette formule et en proposons une reformulation, dans le cadre de l'effet Auger résonant, nous permettant de déduire expérimentalement les pentes des courbes d'énergie potentielle (CEP) des états intermédiaires et finals.

Dans ce chapitre, nous expliciterons tout d'abord le formalisme et la méthodologie utilisés pour l'analyse de nos données (section 3.1), puis nous présenterons les résultats obtenus sur les molécules HCl, CH₃Cl et CH₃I (section 3.2). Nous discuterons de ces résultats dans la partie 3.3 avant de donner nos conclusions (section 3.4).

3.1 Formalisme

3.1.1 Définition des sections efficaces de diffusion

Lorsqu'un atome ou une molécule interagit avec un champ électrique décrit par l'opérateur dipolaire \mathcal{D} , la section efficace d'absorption, σ_{abs} peut s'écrire :

$$\sigma_{abs} \propto |\langle \Phi_c | \mathcal{D} | \Phi_o \rangle|^2 \quad (3.1)$$

où $|\Phi_o\rangle$ et $|\Phi_c\rangle$ représentent respectivement les états initial et excité (ionisé) de la molécule. Dans le cadre de ce chapitre, nous nous intéressons à des excitations d'électrons de cœur où l'état excité créé présente une lacune dans une orbitale profonde. La molécule tend à se désexciter soit par émission d'un photon, soit par émission d'un électron Auger. La théorie présentée ci-après a initialement été développée par Gel'mukhanov *et al.* [89, 90] dans le cas de l'émission de photons, et ce qui nous intéresse ici plus particulièrement, dans la diffusion résonante inélastique de photons X, mais le formalisme est le même pour l'émission d'électrons à l'exception près que l'opérateur dipolaire \mathcal{D}' est remplacé par l'opérateur Coulombien \mathcal{Q} dans la formule 3.2.

En utilisant la théorie des perturbations (cf. Gel'mukhanov *et al.* [91]), on obtient la formule de Kramers-Heisenberg [92] qui décrit la section efficace de diffusion inélastique :

$$\sigma(\omega, \omega')_{RIXS} \propto \sum_f |F_f|^2 \Delta(\omega - \omega' - \omega_{fo}, \Gamma) \propto \sum_f \left| \beta \sum_c \frac{\langle \Phi_f | \mathcal{D}' | \Phi_c \rangle \langle \Phi_c | \mathcal{D} | \Phi_o \rangle}{\omega - \omega_{co} + i\Gamma/2} \right|^2 \delta(\omega - \omega' - \omega_{fo}, \Gamma) \quad (3.2)$$

où F_f est l'amplitude de la diffusion, \sum_f et \sum_c représentent respectivement les sommes sur tous les états finals et intermédiaires, ω est la fréquence du photon incident, ω' est la fréquence du photon (ou de l'électron) émis, ω_{co} celle entre les états intermédiaire et initial et ω_{fo} celle entre les états initial et final. Γ est l'élargissement dû à la durée de vie de l'état intermédiaire excité, β représente des constantes non essentielles à la compréhension du formalisme utilisé et $|\Phi_o\rangle$, $|\Phi_c\rangle$ et $|\Phi_f\rangle$ sont les fonctions d'onde respectivement des états initial, excité et final. Dans le cas du RIXS, \mathcal{D}' est un opérateur dipolaire, tandis que dans le cas de l'effet Auger Résonant (AR), il s'agit de l'opérateur coulombien.

Les fonctions d'onde totales peuvent, dans l'approximation Born-Oppenheimer, être

découplées, respectivement, en une partie nucléaire et une partie électronique telles que : $|\Phi_o\rangle = |\chi_o\rangle |\phi_o\rangle$, $|\Phi_c\rangle = |\chi_c\rangle |\phi_c\rangle$ et $|\Phi_f\rangle = |\chi_f\rangle |\phi_f\rangle$.

Si les opérateurs de transitions \mathcal{D} et \mathcal{D}' entre les différents états électroniques de la molécule ne dépendent pas fortement de la géométrie moléculaire (ce qui correspond à l'approximation de Franck-Condon), ils peuvent être factorisés avec la partie électronique des fonctions d'onde et la formule de Kramers-Heisenberg (3.2) devient alors :

$$\sigma(\omega, \omega')_{RIXS} \propto \sum_f \left| \beta_f \sum_c \frac{\langle \chi_f | \chi_c \rangle \langle \chi_c | \chi_o \rangle}{\omega - \omega_{co} + i\Gamma/2} \right|^2 \delta(\omega - \omega' - \omega_{fo}, \Gamma) \quad (3.3)$$

où $\langle \phi_c | \mathcal{D} | \phi_o \rangle$ et $\langle \phi_f | \mathcal{D}' | \phi_c \rangle$ sont contenus dans la constante β_f et $\delta(\omega - \omega' - \omega_{fo}, \Gamma)$ est la fonction dirac qui tient compte de la conservation de l'énergie lors de l'absorption et de l'émission.

La section efficace présentée dans l'équation 3.3 représente seulement la partie résonante de la diffusion et ne contient pas le chemin direct de création de l'état final. Une description complète du processus de diffusion doit tenir compte de ce processus direct : $\langle \Phi_f | \mathcal{D}'' | \Phi_o \rangle$. Cependant cette description est en-dehors du cadre de cette thèse, et est de toute façon négligeable autour des énergies des résonances étudiées.

De même, afin de tenir compte des interférences électroniques et vibrationnelles, il convient de faire la somme sur tous les états intermédiaires (\sum_c) et finals (\sum_f) pour obtenir la section efficace totale de diffusion (comme spécifié dans les équations 3.2 et 3.3), nous nous intéresserons cependant dans ce chapitre à la section efficace d'un état final particulier peuplé via un seul état intermédiaire (voir le chapitre 4 pour le traitement des interférences entre états différents). On peut ainsi définir une section efficace double différentielle partielle comme :

$$\sigma(\omega, \omega') \propto \left| \beta_f \frac{\langle \chi_f | \chi_c \rangle \langle \chi_c | \chi_o \rangle}{\omega - \omega_{co} + i\Gamma/2} \right|^2 \delta(\omega - \omega' - \omega_{fo}, \Gamma) \quad (3.4)$$

3.1.2 Description des facteurs Franck-Condon

D'après l'équation 3.4, on observe que cette section efficace dépend essentiellement des facteurs Franck-Condon, ou recouvrement entre les états initial et intermédiaire lors de l'absorption du photon, et des états intermédiaire et final lors de l'émission du photon.

Afin d'évaluer ces facteurs Franck-Condon, il est ici important de préciser que nous nous plaçons dans le cas unidimensionnel et nous nous intéresserons exclusivement au cas

où l'état intermédiaire excité et l'état final sont dissociatifs qui correspond aux mesures présentées ultérieurement.

Commençons tout d'abord par déterminer le recouvrement entre les fonctions d'onde nucléaires dans les états initial et intermédiaire : $\langle \chi_c | \chi_o \rangle$.

Dans l'approximation harmonique, la fonction d'onde nucléaire de la molécule dans l'état initial peut s'écrire [89, 90] :

$$\chi_o(x) = \left(\frac{1}{\pi a_0^2} \right)^{1/4} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{a_0} \right)^2 \right] \quad (3.5)$$

avec :

$$a_0 = \left(\frac{\hbar}{\mu \omega_0} \right)^{1/2}, \quad x = R - R_0 \quad (3.6)$$

Où μ est la masse réduite, ω_0 est la fréquence vibrationnelle de la molécule diatomique, R_0 est la distance internucléaire d'équilibre dans l'état fondamental et a_0 est la largeur du paquet d'onde nucléaire dans l'état fondamental.

Dans l'état intermédiaire dissociatif, le paquet d'onde nucléaire se déplace le long de la courbe d'énergie potentielle causant l'élongation de la liaison chimique. Cela correspond à ce que nous appelons la dynamique nucléaire de la molécule.

Afin de rendre compte de cette dynamique nucléaire dans la région de Franck-Condon, où la courbe d'énergie potentielle peut être considérée linéaire, nous traitons la fonction d'onde nucléaire de l'état excité, comme une particule chargée dans un potentiel unidimensionnel. Le comportement de cette particule est donné par la résolution de l'équation de Schrödinger à une dimension avec un potentiel linéaire et dont la solution donne la fonction d'Airy $Ai(-\varsigma)$.

Finalement, la fonction d'onde nucléaire de l'état intermédiaire peut donc s'écrire [89, 90] :

$$\chi_c = \sqrt{2\mu a_{c0}} Ai(-\varsigma) \quad (3.7)$$

avec :

$$\begin{aligned} Ai(\varsigma) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty ds \cos \left[\frac{1}{3} s^3 + \varsigma s \right] \\ \varsigma &= \frac{(x - x_{c0})}{a_{c0}}, \quad x_{c0} = -\frac{\epsilon_{c0}}{\mathcal{F}_{c0}} \\ a_{c0} &= \left(\frac{\hbar^2}{2\mu \mathcal{F}_{c0}} \right)^{1/3}, \quad \epsilon_{c0} = E_c - U_c(R_0). \end{aligned} \quad (3.8)$$

On définit x_{c0} comme le point où l'énergie du système dans l'état intermédiaire E_c est égale au potentiel interatomique linéaire $U_c = U_c(R_0) - \mathcal{F}_{c0}x$. Ici, $\mathcal{F}_{c0} = -(dU_c/dR)_0$ est l'opposée de la pente de la courbe d'énergie potentielle de l'état intermédiaire dissociatif au point d'équilibre R_0 et E_c est l'énergie de la molécule dans l'état intermédiaire.

La résolution de la fonction d'Airy n'est pas triviale et sort du cadre de cette thèse, mais brièvement, la fonction d'Airy est liée aux fonctions de Bessel, comme montré par exemple par Watson [93]. Lorsque la pente de l'état intermédiaire ($-\mathcal{F}_{c0}$) est grande, la fonction d'onde de l'état intermédiaire a une forme sinusoïdale et oscille fortement quand $\varsigma < 0$ et décroît exponentiellement très fortement lorsque $\varsigma > 0$, ce qui amène pour les facteurs de Franck-Condon :

$$\langle \chi_c | \chi_o \rangle \propto N_{co} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta \epsilon_c}{\gamma_c} \right)^2 \right] \quad (3.9)$$

avec N_{co} une constante qui normalise le facteur de Franck-Condon et contient les approximations faites sur la fonction d'Airy, et :

$$\Delta \epsilon_c = \epsilon_{c0} - \mathcal{F}_{c0}a_{c0}, \quad \gamma_c = \mathcal{F}_{c0}a_0 \quad (3.10)$$

où $\Delta \epsilon_c$ dépend de la différence d'énergie entre l'état intermédiaire et l'énergie de résonance de l'état intermédiaire à la distance d'équilibre R_0 et de la pente de la courbe d'énergie potentielle de l'état intermédiaire et γ_c est le produit de la largeur du paquet d'onde nucléaire dans l'état fondamental et de l'opposée de la pente dans l'état intermédiaire.

Le facteur de Franck-Condon entre l'état intermédiaire et final, tous deux dissociatifs, dépend également d'une fonction d'Airy. On considère que la transition électronique se fait à une distance R_{fc} proche de la distance d'équilibre R_0 . Comme il y a une condition de continuité sur la fonction d'onde de l'état intermédiaire χ_c , les solutions des deux fonctions d'Airy correspondant aux deux transitions différentes, sont liées par un facteur de phase $\exp(i\vartheta)$ tel que le déphasage ϑ , induit par la propagation du paquet d'onde nucléaire le long de la courbe de potentielle de l'état excité jusqu'au point R_{fc} où a lieu la transition vers l'état final, vaut [89, 90] :

$$\vartheta \approx \int_{x_{c0}}^{R_{fc}} p_c(R) dR \quad (3.11)$$

et à la distance d'équilibre,

$$p_c(R) = \sqrt{2\mu[E_c - U_c(R)]} = 0.$$

Les propriétés de la fonction d'Airy et du facteur de phase $\exp(i\vartheta)$ imposent :

$$\langle \chi_f | \chi_c \rangle = \exp(i\vartheta) \begin{cases} \delta(\epsilon_f - \epsilon_c) & \text{si } \mathcal{F}_f = \mathcal{F}_c \\ \frac{1}{\gamma_{fc}} Ai \left\{ \pm \frac{1}{a} \left(\frac{\epsilon_f}{\mathcal{F}_f} - \frac{\epsilon_c}{\mathcal{F}_c} \right) \right\} & \text{si } \mathcal{F}_f \neq \mathcal{F}_c \end{cases} \quad (3.12)$$

3.1.3 Approximation de l'équation de Kramers-Heisenberg

Dans le cas du RIXS les surfaces de potentiel de l'état intermédiaire et de l'état final sont quasiment parallèles [24, 26, 94, 95, 96]. Le facteur Franck-Condon entre l'état intermédiaire et final se réduit à un dirac et on obtient donc pour la section efficace double différentielle partielle :

$$\sigma(\omega, \omega') \propto \left| \frac{\delta(\epsilon_f - \epsilon_c) \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\epsilon_c}{\gamma_c}\right)^2\right)}{(\omega - \omega_{co}) + i\Gamma/2} \right|^2 \quad (3.13)$$

En tenant compte du fait que la durée de vie de l'état intermédiaire est très court, et que donc $\Gamma \gg \gamma_c$, et que les CEP des états intermédiaire et final sont parallèles, on peut réécrire l'équation 3.13 [89, 90] entre les états initial et final comme :

$$\sigma(\omega, \omega') = \sigma(\Omega + \omega_{co}, \Omega' + \omega_{cf}) \propto \frac{\exp(-[\frac{\Omega' - \Omega}{\Delta}]^2 \ln 2)}{\Omega^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} = \frac{\exp(-[\frac{\Omega' - \Omega}{\Delta}]^2 \ln 2)}{\Omega'^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}. \quad (3.14)$$

Où $\Omega = \omega - \omega_{co}$ est le désaccord entre l'énergie (la fréquence) du photon incident et la différence d'énergie entre l'état initial et intermédiaire, ou, plus simplement la résonance de l'état intermédiaire. $\Omega' = \omega' - \omega_{fc}$ est le désaccord entre l'énergie du photon émis et la différence d'énergie entre l'état intermédiaire et l'état final. Le passage d'un désaccord à l'autre dans l'équation 3.14 se fait simplement du fait de la conservation de l'énergie : $\Omega = \omega - \omega_{co}$ et $\omega = \omega' + \omega_{fo}$. Γ est l'élargissement naturel dû à la durée de vie de l'état intermédiaire (dans le cas où la durée de vie de l'état final est négligeable par rapport à ce dernier) et $\Delta = \gamma_{fo} \sqrt{\ln(2)}$ est la demi-largeur à mi-hauteur du facteur de Franck-Condon.

Pour exprimer plus simplement le résultat obtenu dans l'équation 3.14, on observe que $\sigma(\omega, \omega')$ est composée du produit d'une fonction Gaussienne qui correspond à la dynamique nucléaire due à la propagation du paquet d'onde nucléaire sur la courbe de

potentielle de l'état intermédiaire et d'une fonction Lorentzienne qui tient compte de la largeur finie de la transition électronique. Expérimentalement, nous avons utilisé la formule analytique 3.14 afin d'en extraire la largeur du facteur de Franck-Condon.

Il est également important de noter que $\sigma(\omega, \omega')$ est, comme dit précédemment, la différentielle double de la section efficace partielle. Elle est à comparer aux spectres représentant l'intensité détectée en fonction de l'énergie du photon émis. Si l'on intègre cette section efficace différentielle sur l'énergie du photon émis, on obtient la section efficace partielle, c'est-à-dire, la section efficace d'un état final particulier en fonction de l'énergie du photon incident et la somme de toutes les sections efficaces partielles donne le spectre d'absorption de la molécule. Afin de pouvoir comparer la différentielle double de la section efficace partielle aux spectres expérimentaux, nous l'avons convoluée par une fonction Gaussienne rendant compte de la résolution expérimentale.

3.1.4 Durée effective de diffusion

Le traitement général théorique du RIXS a été complètement détaillé dans les références [89, 90, 97, 98, 99], où les auteurs présentent également une approche dépendante du temps et discutent des interférences possibles entre les états (nous y reviendrons dans le chapitre suivant). Enfin Bohinc *et al.* [95] ont récemment utilisé l'équation 3.14 pour étudier des molécules non diatomiques.

L'idée d'exprimer l'amplitude de diffusion dans une approche dépendante du temps est de pouvoir en retirer une durée effective de ce processus, voir [15, 33, 90, 97, 100, 101, 102, 103, 104] et plus récemment dans le domaine des X-tendres [24, 26, 95, 105, 106]. En réécrivant l'amplitude de diffusion comme la projection du paquet d'onde stationnaire (au temps infini) $\Psi_T(\infty)$, on a :

$$F_f = -i\langle\chi_f|\Psi_T(\infty)\rangle, \quad \Psi_T(\infty) = i \sum_c \frac{\mathcal{D}'|\chi_c\rangle\langle\chi_c|\mathcal{D}|\chi_o\rangle}{\omega - \omega_{co} + i\Gamma} \quad (3.15)$$

afin de calculer l'évolution de l'amplitude de diffusion en fonction du temps, il faut effectuer la transformée de Fourier de l'équation 3.15 et introduire l'opérateur d'évolution qui caractérise l'évolution du paquet d'onde nucléaire sur l'état intermédiaire :

$$\Psi_T(\tau) = \int_0^\tau e^{-t/T} \mathcal{D}'\psi(t)dt, \quad \psi(t) = e^{-i\mathcal{H}t} \mathcal{D}|\chi_o\rangle \quad (3.16)$$

Avec τ le temps caractéristique après lequel la molécule se trouve dans l'état final.

On peut définir un temps complexe directement à partir de l'équation 3.16 qui découle

de la transformée de Fourier de la Lorentzienne dans l'équation 3.15 :

$$T = \frac{i}{\Omega + i\Gamma} = \frac{1}{\Gamma - i\Omega} = \frac{\Gamma + i\Omega}{\Gamma^2 + \Omega^2} \quad (3.17)$$

d'où, on peut définir T comme : $T = T_\Gamma + iT_\Omega$ et on décrit donc la durée effective du processus de diffusion τ_{eff} comme :

$$\tau_{\text{eff}} = |T| = \frac{1}{\sqrt{\Gamma^2 + \Omega^2}} \quad (3.18)$$

ce résultat est particulièrement important puisqu'il permet de relier directement la durée de la propagation du paquet d'onde sur l'état intermédiaire excité et le désaccord, Ω , entre l'énergie du photon incident avec la résonance de l'état intermédiaire. On remarque que lorsque le photon incident a exactement la même énergie que cette résonance (i.e. $\Omega=0$), le temps de propagation est maximum, mais lorsqu'on s'éloigne de cette résonance, l'émission du photon se fait à des temps plus courts et le paquet d'onde nucléaire a moins de temps pour se propager.

En connaissant bien la durée de vie Γ de l'état intermédiaire (de l'ordre de la femtoseconde dans le domaine des X-tendres) et l'énergie du photon incident, on peut donc étudier la dynamique nucléaire dans le domaine sub-femtoseconde.

Afin d'étudier en détail la dynamique nucléaire, nous avons extrait la position du maximum et la largeur du pic, en l'ajustant par une fonction Voigt, correspondant aux états finals $2p^{-2}(^1D)LUMO$ pour les molécules HCl et CH_3Cl et $3d^{-2}LUMO$ (3F_4) pour la molécule CH_3I , dans les spectres AR mesurés (voir figures 3.2,3.6), que nous avons tracés en fonction du désaccord à l'énergie de résonance des transitions $1s \rightarrow LUMO$ pour CH_3Cl (figure 3.3) et HCl (figure 3.7) et $2p \rightarrow LUMO$ pour CH_3I (figure 3.9).

Dans les résultats présentés dans la section 3.2, nous avons considéré que le traitement de l'AR était similaire à celui du RIXS et que les courbes d'énergie potentielle des états intermédiaire et final pouvaient être considérées comme parallèles, nous discuterons de la validité de cette hypothèse et de ses limites dans la section 3.3.

3.2 Résultats expérimentaux

3.2.1 La molécule CH₃Cl

3.2.1.1 Eléments de spectroscopie et spectres Auger résonant

La molécule de chlorométhane CH₃Cl a pour structure électronique :

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(4a_1)^2(1e)^4(5a_1)^2(6a_1)^2(2e)^4(7a_1)^2(3e)^4(8a_1)^0$$

où l'orbitale $8a_1$ est la première orbitale moléculaire non occupée qui a un caractère est antiliant.

Nous nous sommes intéressés à l'excitation d'un électron $1a_1$ vers l'orbitale $8a_1$ afin d'observer la dynamique nucléaire de la molécule le long de l'axe internucléaire C-Cl. Comme les orbitales $1a_1$, $2a_1$, $3a_1$ et $4a_1/1e$ présentent un caractère atomique (elles ne participent pas à la liaison chimique) et correspondent, respectivement, aux orbitales $1s$ du chlore, $1s$ du carbone, $2s$ et $2p$ du chlore, nous utiliserons les dénominations atomiques pour décrire les états impliqués dans l'excitation et la désexcitation.

Les mesures faites en spectroscopie RIXS correspondent à l'excitation d'un électron $1s$ vers la LUMO puis à la désexcitation via émission d'un photon et comblement de la lacune en couche K par un électron $2p$ du chlore.

Les mesures faites en AR correspondent également à l'excitation d'un électron $1s$ du chlore vers la LUMO (il s'agit du même état intermédiaire que dans le cas du RIXS) puis de la désexcitation via émission d'un électron $2p$ du chlore et comblement de la lacune en couche K par un autre électron $2p$. On parlera de transition $KL_{2,3}L_{2,3}$, où $L_{2,3}$ signifie que l'électron impliqué est un électron $2p_{1/2}$ ou $2p_{3/2}$.

Les mesures ont été réalisées en faisant varier l'énergie incidente entre 2821 et 2832 eV avec un pas de 0.2 eV et en mesurant une fenêtre allant de 2359 à 2390 eV en énergie cinétique avec un pas de 0.1 eV. La résolution de l'analyseur a été fixée à environ 150 meV et la bande-passante du photon a été estimée à 400 meV, enfin l'élargissement des raies dû au Doppler thermique a été estimé à 100 meV à température ambiante. Nous avons donc représenté la résolution expérimentale par une fonction Gaussienne de largeur d'environ 440 meV :

$$\gamma_{\text{total}} = \sqrt{\gamma_{\text{analyseur}}^2 + \gamma_{\text{bande-passante}}^2 + \gamma_{\text{Doppler}}^2} \quad (3.19)$$

avec γ_{total} , $\gamma_{\text{analyseur}}$, $\gamma_{\text{bande-passante}}$ et γ_{Doppler} les résolutions instrumentale totale, du spectro-

mètre, de la bande-passante et celle correspondant au Doppler thermique respectivement. En assemblant les mesures des différentes énergies de photon, on peut construire une carte 2D (Fig. 3.1) où l'énergie cinétique de l'électron Auger est représentée en fonction de l'énergie du photon incident que nous avons fait varier et l'intensité est représentée par une échelle logarithmique de couleur. Au-dessus de la carte 2D, est tracée la somme de la carte 2D le long de l'axe d'énergie cinétique qui représente le rendement partiel d'électron (PEY) permettant de mettre en évidence les résonances d'excitation $1s \rightarrow 8a_1$, vers 2823.8 eV, et $1s \rightarrow 4p$ vers 2827 eV.

La désexcitation d'un état $1s^{-1}8a_1$ par une transition KLL mène à 3 états finals $2p^{-2}8a_1$: un triplet P (3P), un singulet D (1D) -le plus intense- et un singulet S (1S) par ordre d'énergie cinétique décroissante (sans prendre en compte le couplage avec l'électron excité sur l'orbitale $8a_1$).

Ne sont visibles sur la figure 3.1 que les termes 1D , représentés en rouge, et 1S représentés en bleu. Les états finals que l'on peut peupler après une excitation résonante et une désexcitation Auger spectatrice, sont les états $2p^{-2}V$ où V signifie une orbitale de valence (ici $8a_1$ ou $4p$).

Si l'électron excité se trouve dans une orbitale antiliante, on peut observer de la dynamique nucléaire ultra-rapide correspondant à l'élongation de la liaison chimique. Elle se reconnaît aisément sur la carte 2D grâce à sa courbe de dispersion, c'est-à-dire la position du maximum d'intensité en fonction de l'énergie de photon, en forme de « S ». Suivant le modèle de la durée effective du temps de diffusion, autour de la résonance $\Omega = 0$, le temps effectif de diffusion $\tau_{\text{eff}} = [\Omega^2 + \Gamma^2]^{1/2}$ est plus grand et le paquet d'onde a plus de temps pour se propager le long de l'axe internucléaire. Par conservation d'énergie, celle transmise dans les noyaux de la molécule ne peut pas se retrouver dans l'énergie cinétique de l'électron Auger. C'est pourquoi, l'énergie cinétique de l'électron Auger varie très peu autour de la résonance. A l'inverse, à grands désaccords, le temps effectif de diffusion est très court et la dispersion de l'énergie cinétique de l'électron Auger est linéaire avec l'énergie incidente du photon, car il n'y a pas de temps pour la propagation du paquet d'onde.

Afin d'étudier plus en détail la dynamique nucléaire, nous avons relevé la position et la largeur à mi-hauteur pour l'état final $2p^{-2}(^1D)8a_1$ dont l'énergie cinétique à la résonance de la transition $1s \rightarrow 8a_1$ (environ 2823.8 eV) se situe autour de 2383 eV. Nous nous sommes intéressés à cet état final car il est le plus intense et est isolé des autres états.

Les états finals $2p^{-2}(^1D)4p$ et $2p^{-2}(^1S)8a_1$ se situent à peu près aux mêmes énergies : l'état final $2p^{-2}(^1D)4p$ a une énergie cinétique d'environ 2378 eV à la résonance de la

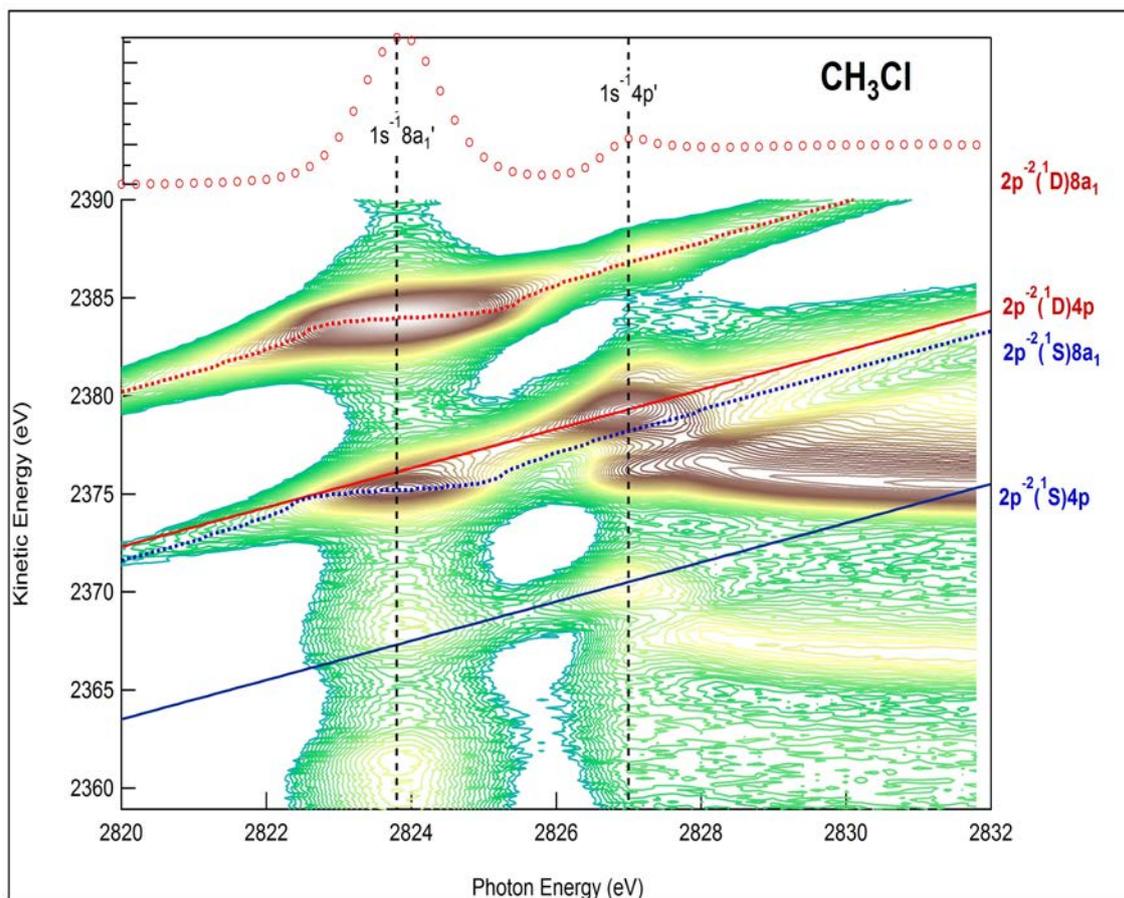


FIGURE 3.1 – Carte 2D de la désexcitation AR dans la molécule CH_3Cl après excitation résonante au seuil K du chlore. L'énergie cinétique de l'électron Auger est tracée en fonction de l'énergie de photon et l'intensité est représentée par une échelle de couleur logarithmique. Le rendement partiel d'électron est représenté au-dessus de la carte 2D afin de montrer les résonances des états intermédiaires. Les lignes rouges correspondent aux états finals $2p^{-2}(^1D)V$ et les lignes bleues aux états finals $2p^{-2}(^1S)V$. Les lignes pointillées montrent la dispersion non linéaire des états $2p^{-2}\text{LUMO}$. Une échelle de couleurs logarithmique a été utilisée pour mettre en évidence les différents termes spectroscopiques. Les lignes en trait plein montrent la dispersion linéaire des états $2p^{-2}\text{Rydberg}$.

transition $1s \rightarrow 4p$ (environ 2827 eV) et l'état final $2p^{-2}(^1S)8a_1$ a une énergie cinétique d'environ 2375 eV à la résonance de la transition $1s \rightarrow 8a_1$.

L'état final $2p^{-2}(^1S)4p$ est plus bas en énergie et peu intense. Il se situe à une énergie cinétique d'environ 2369 eV à la résonance $1s \rightarrow 4p$. Enfin on peut remarquer d'autres contributions à haute énergie du photon incident (à partir de 2827 eV) vers 2375 eV d'énergie cinétique. On observe deux comportements différents dans cette région de la carte 2D : une dispersion linéaire qui correspond aux états où l'électron $1s$ se situe sur

une des orbitales de Rydberg non résolue, et une contribution qui ne disperse pas à haute énergie et qui correspond à un état final doublement ionisé ($2p^{-2}$) suite à un effet Auger normal où l'état intermédiaire est ionisé ($1s^{-1}$). Proche du seuil d'ionisation, vers 2828 eV et une énergie cinétique de 2375 eV, on observe un déplacement vers les plus basses énergies cinétiques pour de plus grandes énergies de photon. Il s'agit de l'effet PCI : l'électron $1s$ est ionisé et part dans le continuum avec une faible énergie cinétique, l'électron Auger émis conséquemment est très énergétique comparé au photoélectron qui dès lors interagit avec l'électron Auger et l'ion doublement chargé, ce phénomène influence l'énergie de l'électron Auger pouvant même mener à la recapture du photoélectron sur une orbitale de Rydberg [107].

3.2.1.2 Étude des courbes de dispersion et de largeur à mi-hauteur

La figure 3.2 montre le résultat des ajustements des spectres AR par des fonctions Voigt pour quelques valeurs de $\Omega = \omega - \omega_{c0}$. Le spectre à la résonance ($\Omega = 0$ eV) a été mesuré à 2823.8 eV. A valeurs de $\Omega > 0$ eV, on observe clairement 3 pics distincts correspondants (par ordre d'énergie cinétique croissante) aux états finals $2p^{-2}(^1S)8a_1$, $2p^{-2}(^1D)4p$ et $2p^{-2}(^1D)8a_1$.

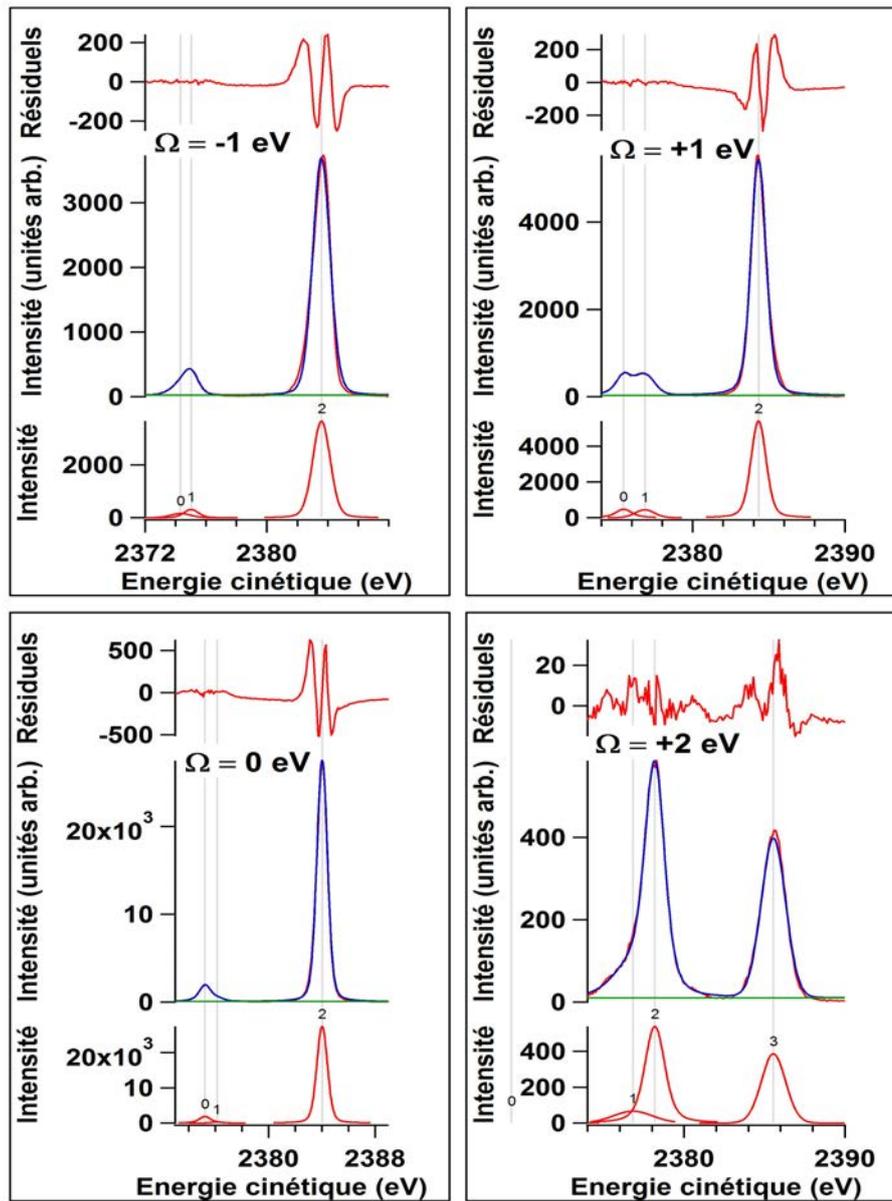


FIGURE 3.2 – Représentation de quelques spectres AR de la molécule CH_3Cl pour différentes valeurs de désaccord. L'intensité des électrons Auger est tracée en fonction de leur énergie cinétique. Les points expérimentaux sont représentés, au centre de chacun des graphes, par une ligne rouge et le résultat de notre ajustement par une ligne bleue. Nous avons également représenté les fonctions ayant servi à l'ajustement en-dessous des graphes, ainsi que les résiduels des ajustements au-dessus. Les ajustements ont été réalisés par des fonctions Voigt et nous ont permis d'extraire la position du maximum d'intensité et la FWHM des pics. Les pics correspondent aux états finals $2p^{-2}(^1S)8a_1$, $2p^{-2}(^1D)4p$ et $2p^{-2}(^1D)8a_1$ par énergie cinétique croissante.

Nous avons ensuite pu tracer la courbe de dispersion de l'électron Auger correspondant

à l'état $2p^{-2}(^1D)8a_1$ et sa FWHM en fonction de Ω . Un ajustement à l'aide de l'équation 3.14 a permis d'extraire la largeur du facteur Franck-Condon. Nous rappelons que nous avons effectué les hypothèses que les courbes d'énergie potentielle des états intermédiaire et final sont parallèles et que l'élargissement dû à la durée de vie de l'état final est négligeable par rapport à celui de l'état intermédiaire, comme dans le cas du RIXS. Le résultat de cet ajustement est présenté dans la figure 3.3. L'élargissement dû à la durée de vie a donc été fixé à $\Gamma = 0.7$ eV [108] et la résolution instrumentale totale à $\gamma = 0.44$ eV. Nous avons trouvé une largeur à mi-hauteur pour le facteur de Franck-Condon de $\Delta = 0.77$ eV.

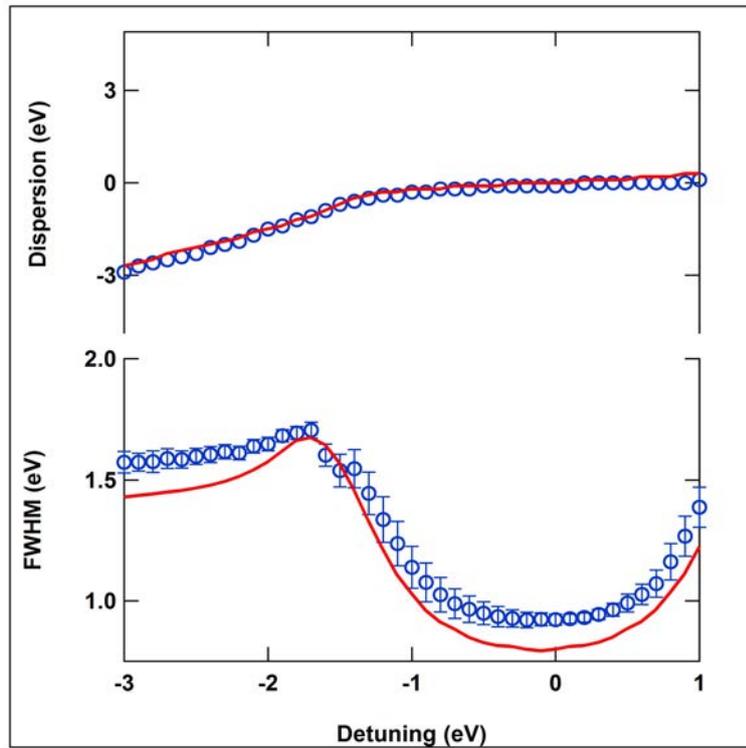


FIGURE 3.3 – En haut : courbe de dispersion de l'état final $2p^{-2}(^1D)8a_1$ tracée en fonction du désaccord à la résonance de l'état $1s^{-1}8a_1$. En bas : la FWHM du même état final en fonction du désaccord à la résonance de l'état $1s^{-1}8a_1$. Les ronds bleus correspondent aux points expérimentaux et les lignes rouges aux résultats de notre ajustement analytique. L'accord entre les points expérimentaux et l'ajustement est excellent dans le cas de la courbe de dispersion et bon dans le cas de la courbe de FWHM.

Sur la figure 3.3, nous avons représenté la courbe de dispersion en haut et la largeur à mi-hauteur en bas. Les points expérimentaux sont représentés par des points bleus et le résultat de l'ajustement analytique par un trait rouge. On observe un excellent

accord entre les points expérimentaux et le résultat de l'ajustement pour la dispersion et un bon accord pour la FWHM. Les barres d'erreurs ont été calculées par le logiciel d'ajustement analytique (Igor pro) sur la Lorentzienne et la Gaussienne utilisées pour la fonction de Voigt nous ayant servi pour l'ajustement analytique. Nous avons ensuite pris la valeur moyenne entre la somme (comme pour des fonctions Lorentziennes) et la somme quadratique (comme dans le cas de Gaussiennes) de ces incertitudes.

3.2.1.3 Comparaison avec la spectroscopie RIXS

Des mesures similaires réalisées par spectroscopie RIXS [26, 25] ont permis de comparer ces valeurs à celles mesurées par spectroscopie Auger. La comparaison est présentée figure 3.4 (issue de l'article [105]). On peut observer que dans les mesures de spectroscopie RIXS (graphes de gauche dans la figure 3.4), la formule analytique issue de l'équation 3.14 donne un accord quasiment parfait avec l'expérience. L'accord est moins bon pour les données AR, ce qui montre que l'hypothèse réalisée dans le cas du RIXS du parallélisme des courbes d'énergie potentielle intermédiaire et finale n'est plus totalement valide dans le cas de l'AR. Dans ce dernier processus, la simplification du facteur FC entre les états intermédiaire et final par une fonction de dirac n'est plus possible. De plus, il faut également tenir compte de la différence des pentes des CEP dans les zones FC.

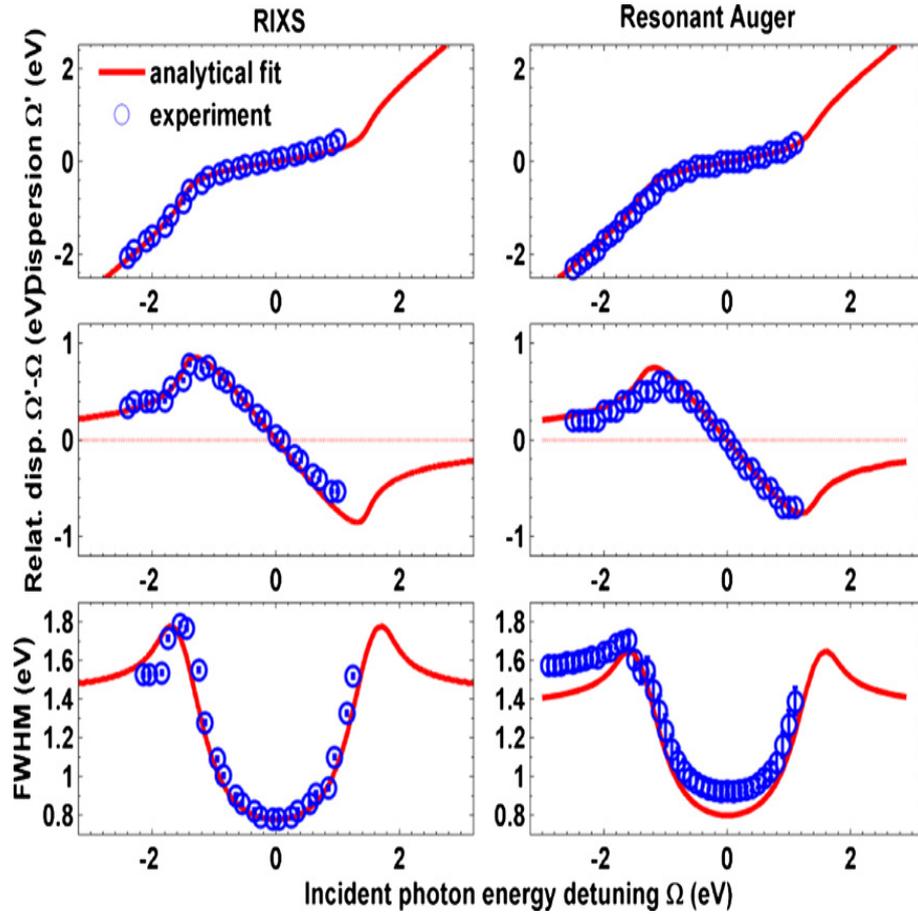


FIGURE 3.4 – Haut : courbes de dispersion ; centre : courbes de dispersion relatives à la dispersion linéaire ; bas : FWHM des pics correspondants aux transitions KL du chlore dans le cas de la spectroscopie RIXS (à gauche) et KLL du chlore dans le cas de la spectroscopie AR (à droite) tracées en fonction du désaccord à la résonance de l'état $1s^{-1}8a_1$. Les traits pleins représentent notre ajustement analytique réalisé en utilisant l'équation 3.14 pour la spectroscopie RIXS et AR, convoluée par une fonction Gaussienne représentant la résolution expérimentale.

3.2.2 La molécule HCl

3.2.2.1 Éléments de spectroscopie et spectres Auger résonant

La molécule de chlorure d'hydrogène HCl a pour structure électronique :

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(4\sigma)^2(5\sigma)^2(2\pi)^4(6\sigma)^0$$

Où l'orbitale 6σ , la LUMO, a un caractère antiliant. Les orbitales moléculaires 1σ , 2σ , 3σ et 1π correspondent aux orbitales $1s$, $2s$ et $2p$ du chlore. De façon similaire aux résultats présentés sur la molécule CH_3Cl , nous avons réalisé des mesures AR au seuil K du chlore, et nous sommes plus particulièrement intéressés aux transitions $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$.

Pour construire la carte 2D présentée en figure 3.5, nous avons fait varier l'énergie incidente du photon entre 2820 et 2832 eV par pas de 0.1 eV et avons mesuré l'énergie cinétique de l'électron Auger entre 2350 et 2400 eV par pas de 0.05 eV. En haut, nous

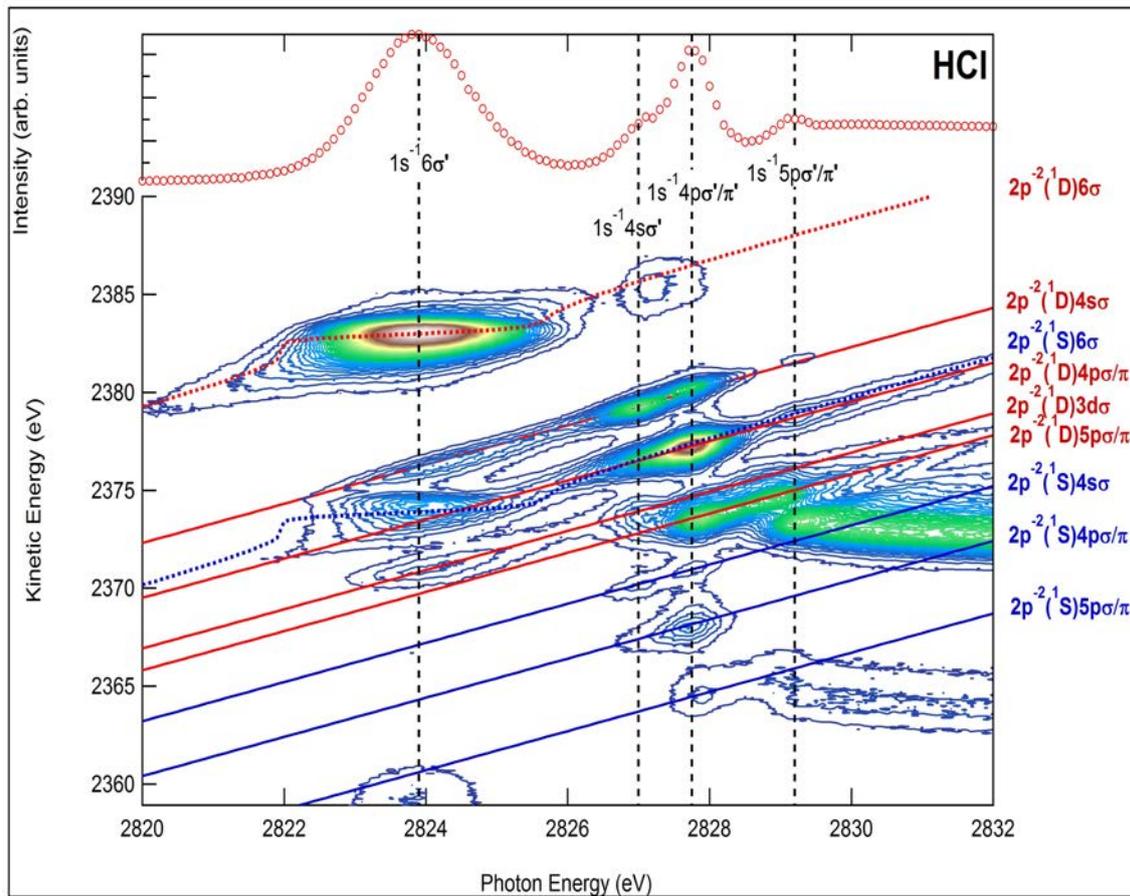


FIGURE 3.5 – Carte 2D de la désexcitation AR dans la molécule HCl après excitation résonante au seuil K du chlore. L'énergie cinétique de l'électron Auger est tracée en fonction de l'énergie de photon et l'intensité est représentée par une échelle de couleur. Le rendement partiel d'électron est représenté au-dessus de la carte 2D afin de montrer les résonances des états intermédiaires. Les lignes rouges correspondent aux états finaux $2p^{-2}(^1D)V$ et les lignes bleues aux états finaux $2p^{-2}(^1S)V$. Les lignes pointillées montrent la dispersion non linéaire des états $2p^{-2}$ LUMO. Les lignes en trait plein montrent la dispersion linéaire des états $2p^{-2}$ Rydberg.

avons tracé le rendement partiel d'électrons en fonction de l'énergie du photon incident. On y observe la transition $1s \rightarrow 6\sigma$ vers 2823.9 eV, la résonance d'excitation d'un électron $1s$ vers la première orbitale de Rydberg ($1s \rightarrow 4s\sigma$) se trouve à 2827 eV. A environ 2827.8 eV, on trouve les transitions $1s \rightarrow 4p\sigma$ et $1s \rightarrow 4p\pi$, enfin les dernières transitions vers des états discrets visibles se situent vers 2829.1 eV. Il s'agit des transitions $1s \rightarrow 5p\sigma$ et $1s \rightarrow 5p\pi$. Le seuil d'ionisation se situe vers 2830 eV.

On observe à nouveau les mêmes termes spectroscopiques, correspondant aux configurations $2p^{-2}(^3P, ^1D, ^1S)V$. Le terme $2p^{-2}(^1D)V$ est le plus intense -représenté en rouge sur la figure 3.5- le terme $2p^{-2}(^1S)$ est représenté en bleu et le terme $2p^{-2}(^3P)V$ n'est pas visible sur la figure car trop peu intense.

On observe que la section efficace des transitions $1s \rightarrow$ Rydberg est beaucoup plus grande, relativement à la transition $1s \rightarrow$ LUMO, que dans le cas de la molécule CH_3Cl , ce qui complexifie nettement la carte 2D.

Ainsi, on peut observer l'état final $2p^{-2}(^1D)6\sigma$ dont le maximum d'intensité se situe vers 2383 eV d'énergie cinétique et à une énergie incidente de 2823.9 eV. L'électron Auger correspondant l'état final $2p^{-2}(^1D)4s\sigma$ a une énergie cinétique d'environ 2378 eV à 2827 eV d'énergie incidente. L'état final $2p^{-2}(^1D)4p\sigma/\pi$ a une énergie cinétique de 2375.2 eV à 2827.8 eV, celui correspondant à l'état final $2p^{-2}(^1D)5p\sigma/\pi$ a une énergie cinétique de 2373.5 eV environ à 2829.1 eV d'énergie incidente. On observe également un état entre les états finals $2p^{-2}(^1D)4p\sigma/\pi$ et $2p^{-2}(^1D)5p\sigma/\pi$ que nous avons attribué [106] pour des considérations énergétiques à l'état $2p^{-2}(^1D)3d$. Pour la série 1S , on observe l'état final $2p^{-2}(^1S)6\sigma$ à une énergie cinétique de 2372.5 eV à l'énergie incidente de 2823.9 eV, l'état final $2p^{-2}(^1S)4s\sigma$ à une énergie cinétique de 2368 eV à 2827 eV d'énergie incidente, l'état $2p^{-2}(^1S)4p\sigma/\pi$ à une énergie cinétique de 2366 eV à 2827.8 eV et l'état $2p^{-2}(^1S)5p\sigma/\pi$ à une énergie cinétique de 2364 eV à 2829.1 eV.

3.2.2.2 Etude des courbes de dispersion et de largeur à mi-hauteur

Sur la figure 3.6, nous avons représenté l'intensité en fonction de l'énergie cinétique pour quelques valeurs d'énergie incidente indiquées par $\Omega = \omega - \omega_{c0}$. Nous avons également tracé, en bleu, le résultat de l'ajustement par des fonctions de Voigt. Le pic le plus intense correspond à l'état final $2p^{-2}(^1D)6\sigma$, puis par ordre décroissant d'énergie cinétique, on trouve les pics correspondant aux états finals $2p^{-2}(^1D)4s\sigma$, $2p^{-2}(^1S)6\sigma$, $2p^{-2}(^1D)4p\sigma/\pi$ et $2p^{-2}(^1D)3d$. Ces pics ne sont pas visibles pour toutes les valeurs Ω . D'après la figure 3.5, on peut remarquer que les électrons Auger correspondant aux états finals $2p^{-2}(^1S)6\sigma$ et $2p^{-2}(^1D)4p\sigma/\pi$ possèdent des énergies cinétiques très proches et particulièrement à partir

de la résonance de la transition $1s \rightarrow 6\sigma$, où les deux pics sont quasiment confondus. Ainsi, pour des valeurs négatives de désaccord, $\Omega < 0$, (les deux graphes de gauche dans la figure 3.6), on peut distinguer deux pics différents (les pics 0 et 1 pour $\Omega = -2$ eV et les pics 1 et 2 pour $\Omega = -1$ eV), mais à partir de $\Omega = 0$ eV les deux pics sont confondus (pic 2 pour $\Omega = 0$ eV et pic 1 pour $\Omega = +1$ eV).

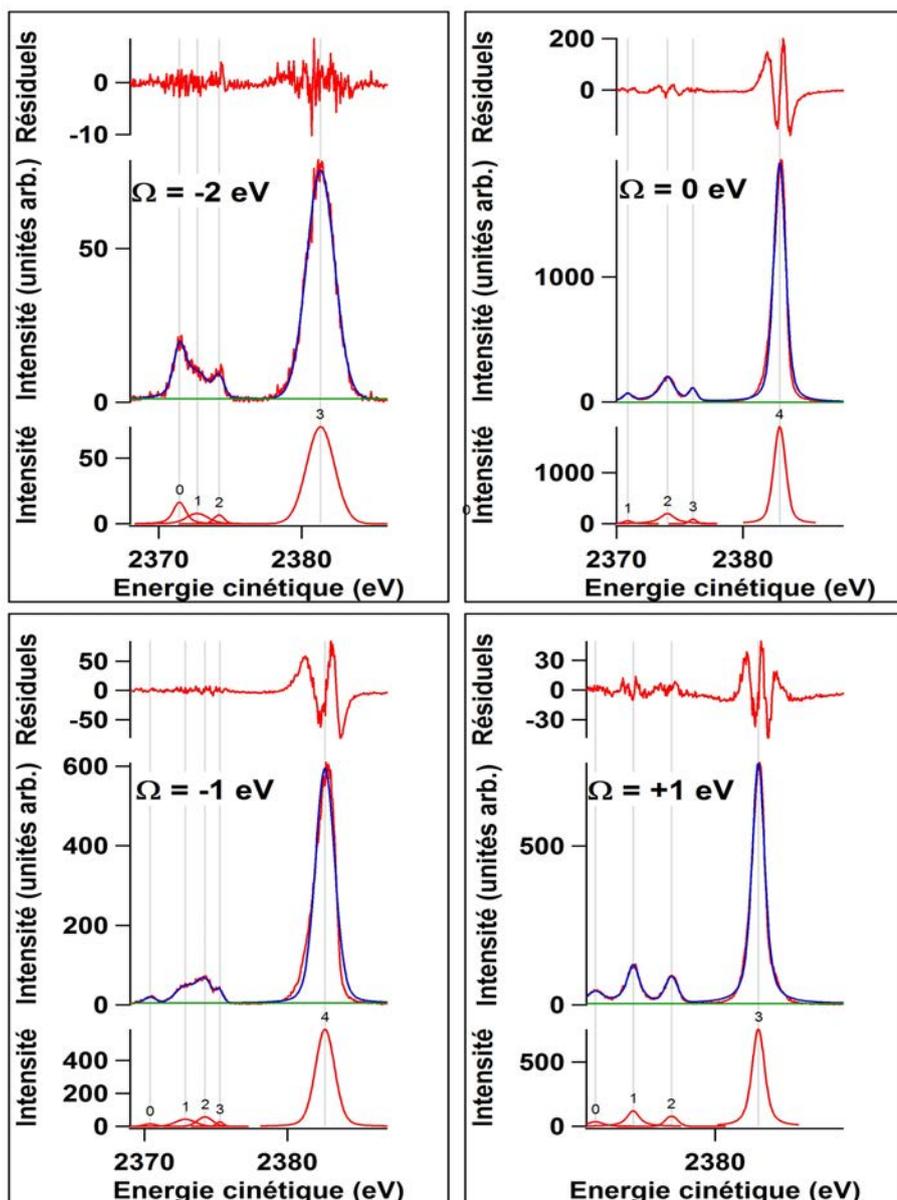


FIGURE 3.6 – Représentation de quelques spectres AR de la molécule HCl pour différentes valeurs de désaccord. L'intensité des électrons Auger est tracée en fonction de leur énergie cinétique. Les points expérimentaux sont représentés, au centre de chacun des graphes, par une ligne rouge et le résultat de notre ajustement par une ligne bleue. Nous avons également représenté les fonctions ayant servi à l'ajustement en-dessous des graphes, ainsi que les résiduels des ajustements au-dessus. Les ajustements ont été réalisés par des fonctions Voigt et nous ont permis d'extraire la position du maximum d'intensité et la FWHM des pics. Les pics correspondent aux états finals $2p^{-2}(^1D)3d$, $2p^{-2}(^1D)4p\sigma/\pi$, $2p^{-2}(^1S)6\sigma$, $2p^{-2}(^1D)4s\sigma$ et $2p^{-2}(^1D)6\sigma$ par énergie cinétique croissante. A noter que les pics correspondants aux états $2p^{-2}(^1S)6\sigma$ et $2p^{-2}(^1D)4p\sigma/\pi$ sont confondus à partir de $\Omega > 0$ eV (voir texte).

Dans la suite, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'état final $2p^{-2}(^1D)6\sigma$ dont nous avons extrait la position maximum d'intensité ainsi que la largeur à mi-hauteur en fonction de l'énergie du photon incident. Le résultat de ces ajustements nous a permis d'extraire la position du maximum d'intensité de l'électron Auger, ainsi que la largeur à mi-hauteur et nous les avons tracées en fonction de Ω autour de la résonance $1s \rightarrow 6\sigma$ sur la figure 3.7. En fixant $\Gamma = 0.7$ eV pour l'élargissement dû à la durée de vie et $\gamma = 0.46$ eV (résolution instrumentale totale), on obtient une largeur du facteur de Franck-Condon de $\Delta = 0.86$ eV. Dans le cas du RIXS, Simon *et al.* [24] ont utilisé la valeur $\Delta = 0.84$ eV, issue de Sałek *et al.* [97].

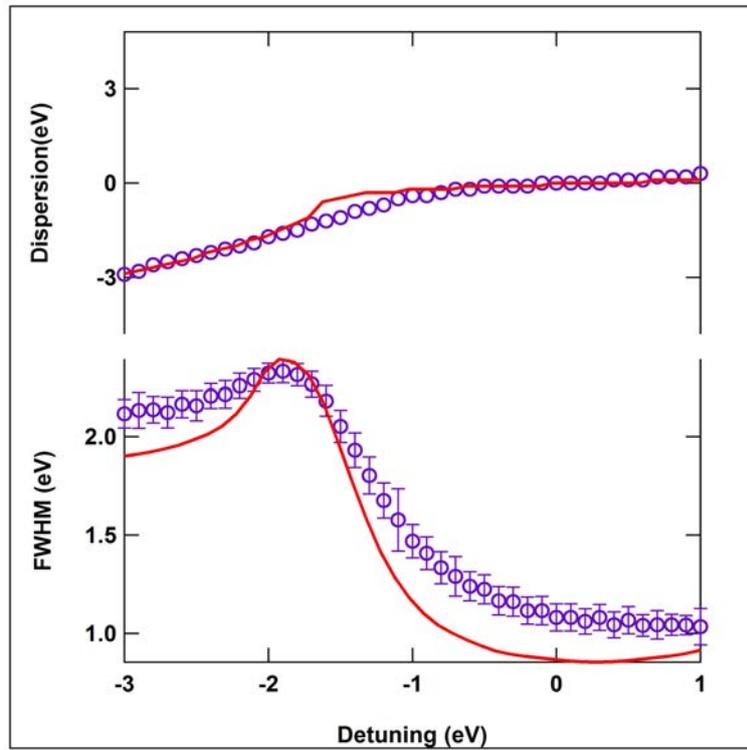


FIGURE 3.7 – En haut : courbe de dispersion de l'état final $2p^{-2}(^1D)6\sigma$ tracée en fonction du désaccord à la résonance de l'état $1s^{-1}6\sigma$. En bas : la FWHM du même état final en fonction du désaccord à la résonance de l'état $1s^{-1}6\sigma$. Les ronds bleus correspondent aux points expérimentaux et les lignes rouges aux résultats de notre ajustement analytique. L'accord entre les points expérimentaux et l'ajustement est très bon dans le cas de la courbe de dispersion et qualitativement bon dans le cas de la courbe de FWHM.

On observe que, qualitativement, la forme de la courbe de dispersion et de la largeur à mi-hauteur correspondent à l'ajustement analytique.

L'accord entre les points expérimentaux représentés en bleus et la simulation (en rouge)

est cependant moins bon que dans la molécule CH_3Cl (figure 3.4), et surtout que dans le cas du RIXS (cf. [24]). Ces résultats semblent montrer que les approximations réalisées pour traiter les données donnent un accord presque parfait dans le cas du RIXS, mais sont moins justifiées dans le cas de l'effet Auger résonant et dépendent de plus du système étudié.

3.2.3 La molécule CH_3I

La molécule d'iodométhane, CH_3I a pour structure électronique :

$$I(1s^2 2s^2 2p^6) - C(1s^2) - I(3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}) \quad (3.20)$$

$$(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1e)^4 (3a_1)^2 (2e)^4 (4a_1)^0$$

Où l'orbitale $4a_1$ (LUMO) est antiliante. La carte 2D montrée en figure 3.8 montre les résultats des mesures AR, qui correspondent à la transition $L_3M_4M_5$ (un électron $2p_{3/2}$ de l'iode est excité ou ionisé et la relaxation met en jeu deux électrons $3d_{3/2,5/2}$).

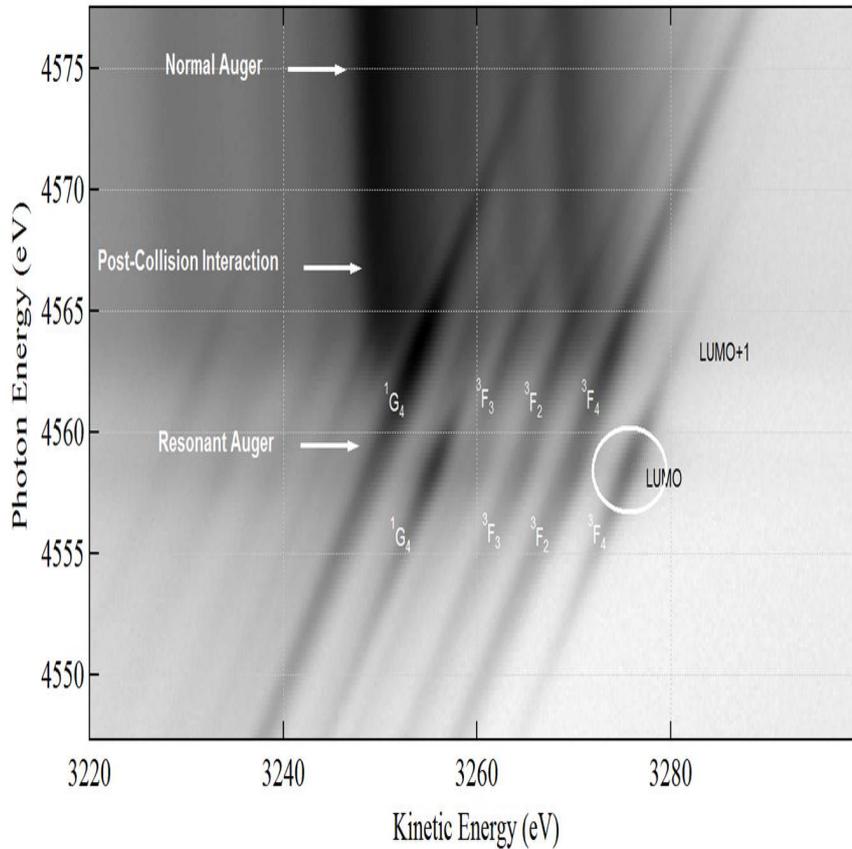


FIGURE 3.8 – Carte 2D de la désexcitation AR dans la molécule CH_3I après excitation résonante au seuil L_3 de l'iode. L'énergie cinétique de l'électron Auger est tracée en abscisse et l'énergie de photon en ordonnée. L'intensité est représentée par une échelle de gris. Nous avons repéré sur la carte, les zones correspondant à l'AR, au PCI et à l'Auger normal. Nous avons également entouré l'état final $3d^{-2}4a_1(^3F_4)$ dont nous avons par la suite extrait la position du maximum d'intensité et la FWHM en fonction de l'énergie incidente.

La dispersion relative est la position du maximum du pic par rapport à la dispersion linéaire et est tracée en haut de la figure ??.

La déviation par rapport à la valeur « 0 » indique la présence d'une dispersion non linéaire caractéristique de la dynamique nucléaire, et montre que l'on peut observer une dynamique nucléaire même avec une durée de vie de 200 as qui correspond à l'élargissement naturel dû à la durée de vie, $\Gamma = 2.72 \text{ eV}$, de l'état $2p_{3/2}^{-1}\text{LUMO}$. Le graphe en bas de la figure 3.9 représente la largeur à mi-hauteur. Sur les 2 graphes, les points expérimentaux sont représentés en bleus et les deux courbes correspondent aux résultats de nos ajustements en utilisant la formule 3.14 avec deux valeurs différentes de durée de vie du

processus de diffusion sont représentées en rouge en utilisant $\Gamma = 2.72$ eV qui correspond à la durée de vie de l'état $2p_{3/2}^{-1}$. La courbe noire correspond à l'utilisation de la durée de vie $\Gamma = 4$ eV = $\Gamma(2p_{3/2}^{-1}) + 2.3 \Gamma(3d^{-1})$ d'après les valeurs issues de la référence [108]. Nous discuterons de ces différentes valeurs dans la section suivante (3.3).

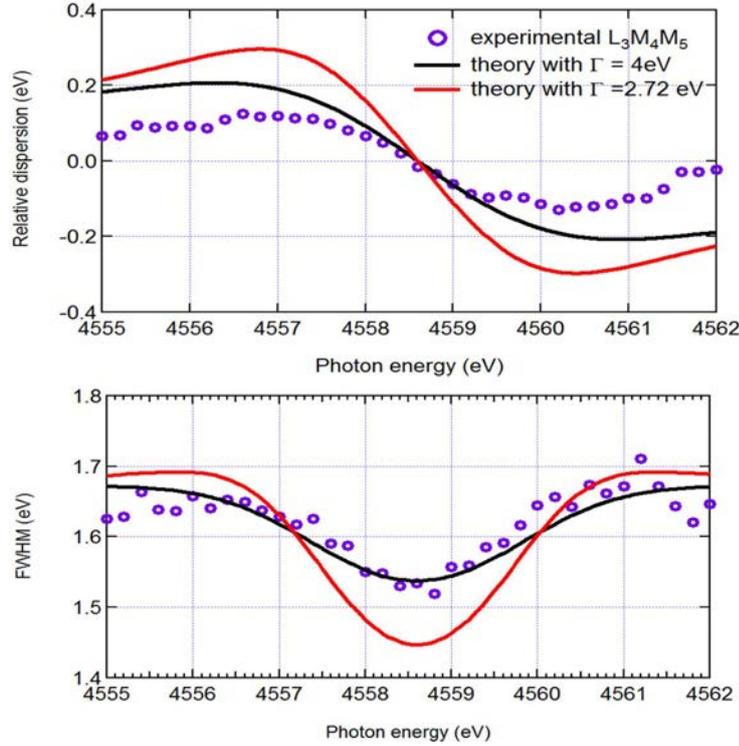


FIGURE 3.9 – En haut : courbe de dispersion de l'état final $3d^{-2}4a_1$ tracée en fonction du désaccord à la résonance de l'état $2p_{3/2}^{-1}4a_1$. En bas : la FWHM du même état final en fonction du désaccord à la résonance de l'état $2p_{3/2}^{-1}4a_1$. Les ronds bleus correspondent aux points expérimentaux, les lignes rouges et noires aux résultats de notre ajustement analytique, en négligeant la durée de vie de l'état final dans le premier cas et en prenant en compte la somme des états intermédiaire et final dans le second cas. L'accord entre les points expérimentaux et les ajustements est meilleur dans le cas où la durée de vie de l'état final est pris en compte dans les deux graphes. Dans le cas de la courbe de FWHM, l'accord est satisfaisant, ce qui n'est pas le cas pour la courbe de dispersion.

3.3 Discussion

Dans cette partie, nous discutons de l'applicabilité du formalisme développé pour le RIXS dans le cas de la spectroscopie Auger.

3.3.1 Elargissement dû à la durée de vie

La première des hypothèses à remettre en cause dans le cas de l'effet Auger résonant est celle d'utiliser l'élargissement dû à la durée de vie de l'état intermédiaire et de négliger celui de l'état final. Nous avons récemment montré, dans le cas du néon (cf. chapitre 5), que l'élargissement de la durée de vie dans le cas d'une double lacune en couche K est environ 2.8 fois plus grand que dans le cas d'une simple lacune en couche K. Si l'on fait l'extrapolation dans le cas du chlore, on peut prédire que l'élargissement dû à la durée de vie de l'état final L^{-2} aura le même comportement par rapport à l'état final L^{-1} . Nous obtenons donc $\Gamma_{L^{-2}} = 2.8 \Gamma_{L^{-1}}$, avec $\Gamma_{L^{-1}} \approx 85$ meV [109], on obtient $\Gamma_{L^{-2}} \approx 240$ meV. Dans le cas de la transition Auger KLL , dans les molécules HCl et CH₃Cl, l'élargissement naturel dû à la durée de vie total se compose des élargissements de l'état intermédiaire $\Gamma(K^{-1}) = 0.7$ eV et de celui de l'état final $\Gamma(L^{-2})$, ce qui nous donne finalement un élargissement dû à la durée de vie $\Gamma = 940$ meV au lieu de la valeur de 700 meV utilisée précédemment.

En introduisant cette nouvelle valeur dans l'équation 3.14 et en l'appliquant à l'ajustement des courbes de dispersion et de largeur à mi-hauteur pour les molécules HCl et CH₃Cl, on obtient de meilleurs résultats quantitatifs que ceux présentés dans les figures 3.3 et 3.7 comme le montre la figure 3.10.

Le graphe à gauche de la figure 3.10 correspond à la molécule CH₃Cl et celui de droite à la molécule HCl. Les points expérimentaux sont représentés par des points bleus, tandis que les courbes issues de l'ajustement analytique sont représentées en rouge. Les valeurs utilisées pour l'ajustement sont résumées dans la table 3.1 :

	CH ₃ Cl	HCl
Γ	0.94 eV	0.94 eV
γ	0.44 eV	0.46 eV
Δ	0.70 eV	0.92 eV

TABLE 3.1 – Résultats des ajustements analytiques pour les molécules CH₃Cl et HCl.

Où γ est la résolution totale et Δ la FWHM du facteur Franck-Condon. Notez que les valeurs de Δ diffèrent par rapport à celles utilisées dans les figures 3.3 et 3.7, car il s'agit également d'un paramètre d'ajustement et que ces valeurs correspondent donc aux meilleurs ajustements en utilisant $\Gamma = 0.94$ eV.

Dans le cas de la molécule CH₃I, on observe sur la figure 3.9 que l'ajustement est clairement meilleur en prenant la valeur de $\Gamma = 4$ eV correspondant à la somme de l'élargissement naturel de l'état intermédiaire et de l'état final. Ceci allant dans le même sens pour les molécules HCl et CH₃Cl. Il est important de mentionner que la valeur $\Gamma(3d^{-2}) = 2.3 \Gamma(3d^{-1})$ est cohérente avec le modèle simple de contraction des orbitales suivant la charge effective du noyau, comme présentée en détail ultérieurement (voir section 5.2.1.2).

3.3.2 Parallélisme des courbes d'énergie potentielle

La deuxième hypothèse évoquée est que les courbes d'énergie potentielle des états intermédiaire et final sont parallèles comme dans le cas du RIXS. Dans la référence [15], Björneholm *et al.* ont montré que dans le cas où il y avait compétition entre désexcitation moléculaire et atomique (après excitation résonante d'un électron $2p$ du chlore), i.e. si la dissociation est du même ordre de temps que la désexcitation Auger, on pouvait définir la section efficace de diffusion comme la somme de deux sections efficaces :

$$\sigma(\omega, \omega') = \sigma(\omega, \omega')_{\text{atomique}} + \sigma(\omega, \omega')_{\text{moléculaire}} \quad (3.21)$$

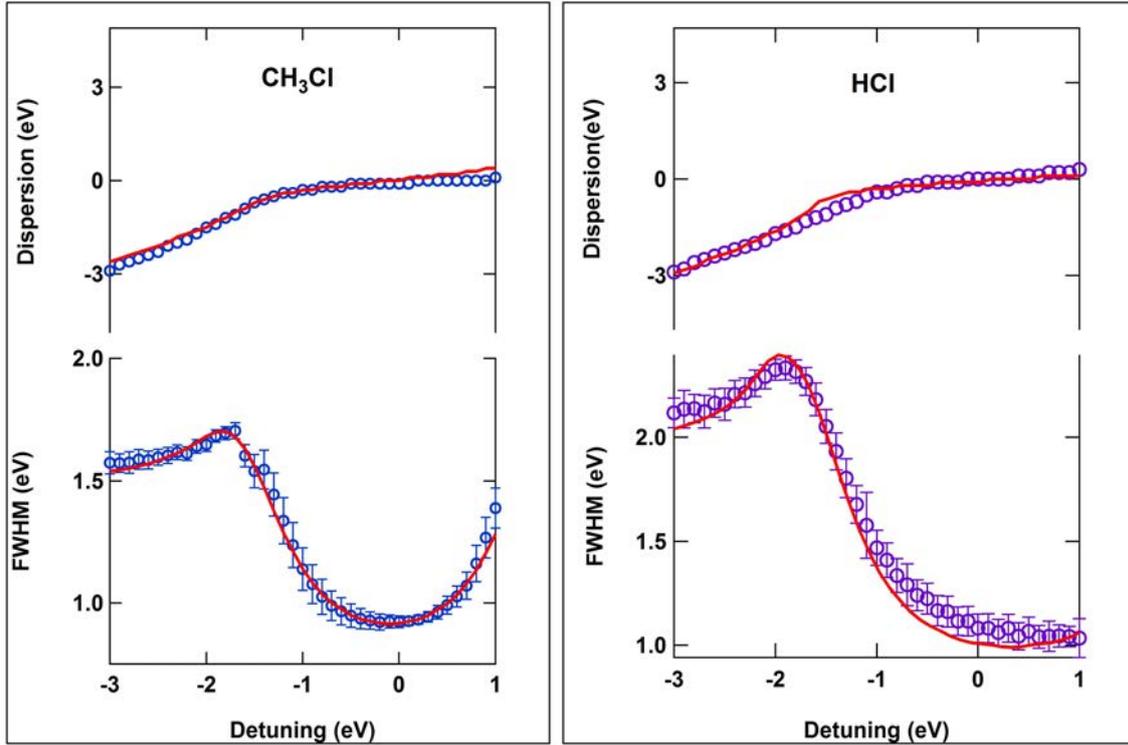


FIGURE 3.10 – Représentation des courbes de dispersion (en haut) et de FWHM (en bas), issues du traitement des spectres AR, pour les molécules CH_3Cl , sur le graphe de gauche, et HCl sur le graphe de droite. Les points expérimentaux sont représentés par des ronds bleus et le résultat de nos ajustements analytiques par des traits rouges. Ces ajustements ont été réalisés en prenant en compte un élargissement dû à la durée de vie comprenant les états intermédiaires et finals. On observe que dans les deux molécules, l'accord est excellent.

Dans le cas d'une excitation résonante d'un électron $1s$ du chlore, la durée de vie de l'état intermédiaire est trop courte pour que la dissociation ait lieu avant que la molécule ne se dissocie. Cela correspond au cas où l'on considère que le processus de diffusion est tellement rapide, que la désexcitation se déroule au point d'équilibre R_0 , soit : $\sigma(\omega, \omega') \approx \sigma(\omega, \omega')_{\text{moléculaire}}$.

Où :

$$\sigma(\omega, \omega')_{\text{moléculaire}} \propto \frac{\exp\left[-\left(\frac{\Omega' - \Omega - \mathcal{F}_{co}a_{co} + \delta}{\Delta}\right)^2 \ln 2\right]}{(\Omega - \mathcal{F}_{co}a_{co})^2 + \Gamma^2/4} \quad [15] \quad (3.22)$$

avec $\delta = \mathcal{F}_{co}a_{co} - \mathcal{F}_{fo}a_{fo}$.

On remarque d'après l'équation 3.22 que si les courbes d'énergie potentielle sont parallèles on retrouve bien l'équation 3.14 vu que les fonctions Gaussienne et Lorentzienne

sont centrées sur le même point ($\mathcal{F}_{co}a_{co}$ qui est une constante).

Dans le cas où les courbes d'énergie potentielle ne sont pas parallèles, on obtient :

$$\sigma(\omega, \omega') \propto \frac{\exp \left[- \left(\frac{\Omega' - \Omega - \mathcal{F}_{fo}a_{fo}}{\Delta} \right)^2 \ln 2 \right]}{(\Omega - \mathcal{F}_{co}a_{co})^2 + \Gamma^2/4} \quad (3.23)$$

on remarque d'après l'équation 3.23, que la Gaussienne et la Lorentzienne ne sont plus centrées sur le même point, ce qui induit une asymétrie du pic d'électron Auger qui doit être maximale à la résonance. Dans Piancastelli *et al.* [105], nous avons montré que le moins bon accord entre le pic d'électron Auger et l'ajustement par une fonction Voigt (que nous avons utilisée pour extraire la position du maximum d'intensité et la largeur du pic) se situait à la résonance, comme on peut le voir sur la figure 3.11. La figure représente le résultat de notre ajustement analytique du pic d'électron Auger par une fonction de Voigt pour trois valeurs de $\Omega = -2, 0, 1$ eV pour la molécule CH₃Cl.

3.3.3 Calcul des pentes des courbes d'énergie potentielle

L'asymétrie des pics est expérimentalement, c'est-à-dire sans calculer les pentes des CEP, plus compliquée à traiter et se retrouve effacée par l'utilisation des fonctions Voigt pour extraire la position du maximum et la largeur à mi-hauteur des pics. Ces fonctions induisent donc une source d'incertitude non négligeable. Néanmoins, si on s'intéresse malgré tout aux courbes de dispersion et de largeur montrées pour les molécules HCl et CH₃Cl, on peut tenter d'en extraire expérimentalement une valeur approchée des pentes des courbes d'énergie potentielle.

$$\frac{\Delta}{\sqrt{\ln(2)}} = \mathcal{F}_f a_0 \Leftrightarrow \mathcal{F}_f = \frac{\Delta}{\sqrt{\ln(2)} a_0} \quad (3.24)$$

où $a_0 = \frac{1}{\sqrt{\mu\omega_0}}$. Pour HCl dans le cas de l'Auger résonant, $\mu = 1734.14$ u.a, $\omega_0 = 2991$ cm⁻¹ = $1.363 \cdot 10^{-2}$ u.a est la fréquence vibrationnelle de la liaison H - Cl, et $\Delta = 0.92$ eV, on obtient donc finalement $\mathcal{F}_f(2p^{-2}6\sigma) = 10.15$ eV.Å⁻¹ et $\mathcal{F}_f(2p^{-1}6\sigma) = 9.27$ eV.Å⁻¹, pour le cas du RIXS, avec $\Delta = 0.84$ eV [24]. On peut trouver la valeur calculée de la pente de la courbe de l'état $2p^{-1}6\sigma$ pour HCl dans la littérature (par exemple Gortel *et al.* [110] ont trouvé une pente de -10.1 eV/Å), mais il n'existe à notre connaissance aucune valeur pour l'état final $2p^{-2}6\sigma$.

Il est important de rappeler que les valeurs \mathcal{F}_f correspondent aux valeurs absolues des pentes des CEP des états électroniques à la distance d'équilibre R_0 , elles sont donc > 0 ,

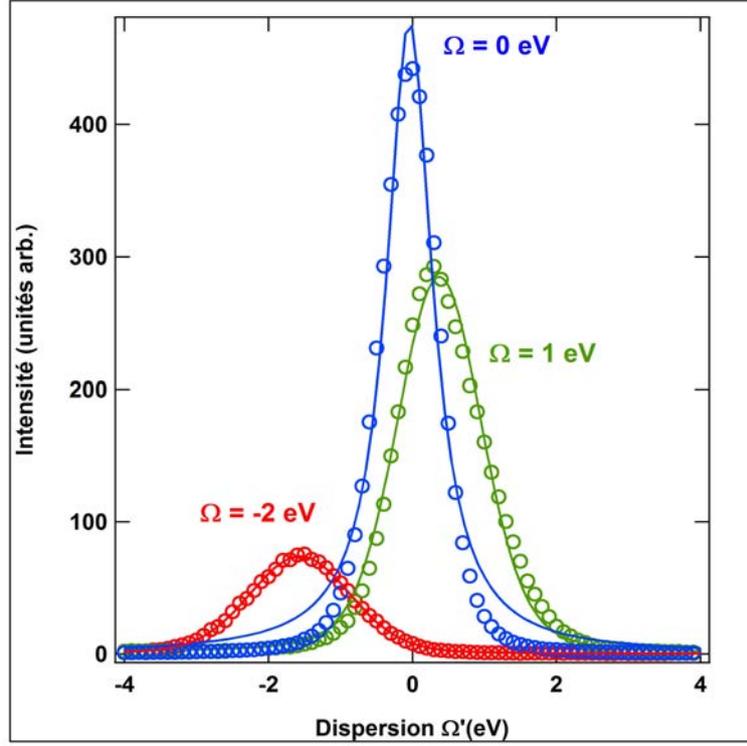


FIGURE 3.11 – Résultat des ajustements des spectres AR par des fonctions Voigt symétriques pour trois valeurs de désaccords à l'énergie de résonance de l'état $1s^{-1}8a_1$ dans le cas de la molécule CH_3Cl : $\Omega = -2, 0$ et 1 eV. Les spectres sont tracés en fonction de Ω' , le désaccord de l'énergie cinétique de l'électron émis. Les lignes correspondent aux résultats de nos ajustements et les ronds aux points expérimentaux. On observe que la plus grande différence se situe à la résonance ($\Omega = 0$ eV) où l'effet du terme $\mathcal{F}_{fo}a_{fo}$ présenté dans l'équation 3.23 est le plus grand.

tandis que les pentes des CEP sont elles < 0 .

Nous pouvons faire des calculs similaires pour la molécule CH_3Cl : $\mu = 19441.59$ u.a, $\omega_0 = 732 \text{ cm}^{-1} = 3.34 \cdot 10^{-3}$ u.a et $\Delta = 0.7$ eV d'après nos ajustements. On obtient donc $\mathcal{F}_f(2p^{-2}8a_1) = 12.81 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Il est important de noter que nous considérons la molécule CH_3Cl comme diatomique et que nous ne nous intéressons qu'à la propagation du paquet d'onde suivant l'axe C-Cl. Dans cette hypothèse on peut écrire :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{Cl}}} + \frac{1}{\mu_{\text{CH}_3}} \quad (3.25)$$

pour le RIXS, la valeur de Franck-Condon disponible dans la littérature [26, 25] est de $\Delta = 0.65$ eV. On obtient donc $\mathcal{F}_f(2p^{-1}8a_1) = 11.90 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Il n'existe pas dans la litté-

rature, à notre connaissance de calculs théoriques des pentes des états finals $2p^{-1}8a_1$ et $2p^{-2}8a_1$.

Afin de vérifier les valeurs expérimentales des pentes présentées ci-dessus, nous avons calculé les courbes d'énergie potentielle de ces deux molécules en utilisant la méthode CASSCF du logiciel MOLPRO. Pour les deux molécules, nous avons choisi la base d'orbitales aug-cc-pVTZ afin de représenter les orbitales moléculaires. Des corrections relativistes ont été également incluses en utilisant l'Hamiltonien Douglas-Kroll [111, 112].

La figure 3.12 représente les pentes des CEP des états électroniques fondamental, $1s^{-1}6\sigma$, $2p_z^{-1}6\sigma$ et $2p_z^{-2}(^1D)6\sigma$ dans la molécule HCl (à gauche) et des états électroniques fondamental, $1s^{-1}8a_1$, $2p_z^{-1}8a_1$ et $2p_z^{-2}(^1D)8a_1$ dans la molécule CH₃Cl (à droite). Pour HCl, on observe que la pente de l'état $2p_z^{-1}6\sigma$ correspond à la valeur trouvée par Gortel *et al.* L'état intermédiaire (en bleu) a une pente de -9.6 eV/\AA , ce que l'on peut considérer comme parallèle à l'état final du RIXS. En revanche, l'état final $2p_z^{-2}6\sigma$ a une pente de -13.5 eV/\AA , supérieure à celle trouvée expérimentalement. Dans le cas de la molécule CH₃Cl (à droite de la figure 3.12), la pente calculée pour l'état intermédiaire $1s^{-1}8a_1$ est de -9.2 eV/\AA , celle pour l'état final $2p_z^{-1}8a_1$ est de -9.6 eV/\AA et celle de l'état final $2p_z^{-2}8a_1$ est de -11.6 eV/\AA .

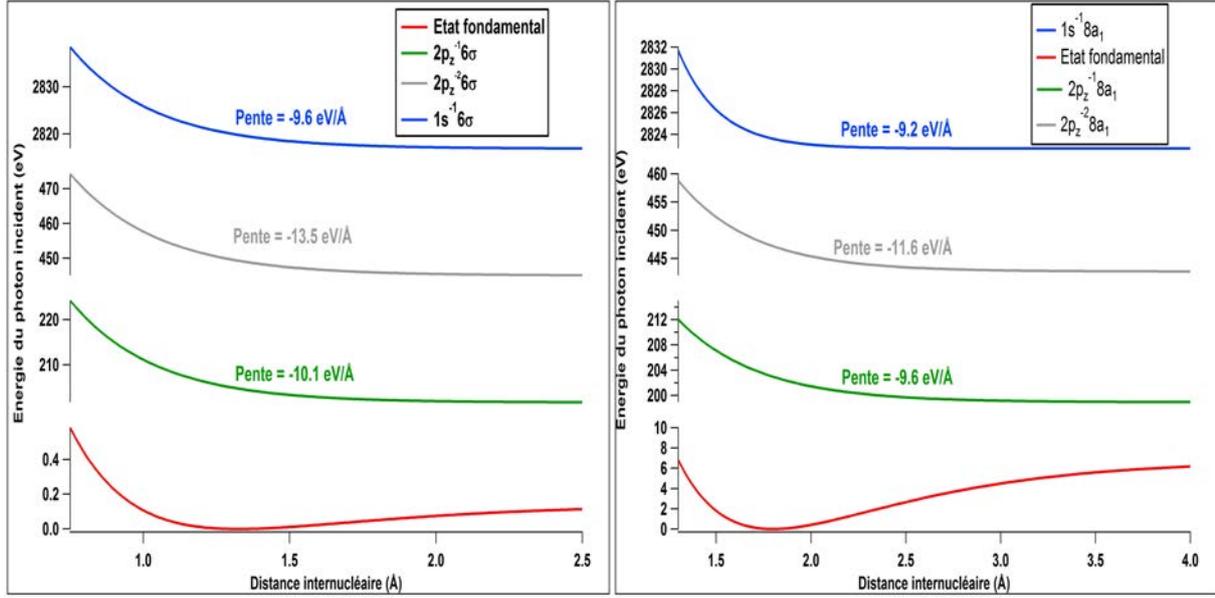


FIGURE 3.12 – Représentation des CEP calculées *ab initio* des états fondamental, $1s^{-1}6\sigma$, $2p_z^{-1}6\sigma$ et $2p_z^{-2}6\sigma$ de la molécule HCl à gauche et des états fondamental $1s^{-1}8a_1$, $2p_z^{-1}8a_1$ et $2p_z^{-2}8a_1$ de la molécule CH₃Cl à droite. Les énergies incidentes correspondant à la résonance de ces états électroniques sont tracées en fonction de la distance internucléaire H-Cl et C-Cl dans le cas de la molécule CH₃Cl. Les pentes indiquées sur la figure sont calculées au point d'équilibre.

Il est important de noter qu'afin d'avoir une valeur théorique absolue des pentes, il faut calculer les pentes de tous les états finals possibles et utiliser les poids statistiques de tous ces états.

Dans le cas de la molécule CH₃I, le résultat de nos ajustements pour le RIXS nous donne un facteur de Franck-Condon $\Delta = 0.425$ eV et pour l'effet Auger $\Delta = 0.75$ eV. La fréquence vibrationnelle, pour la liaison C-I, vaut $\omega_0 = 533$ cm⁻¹ = $2.43 \cdot 10^{-3}$ u.a., la masse réduite $\mu = 24632.86$ u.a. Nous en déduisons donc les pentes : $\mathcal{F}_f(3d^{-1}4a_1) = 7.42$ eV.Å⁻¹ et $\mathcal{F}_f(3d^{-2}4a_1) = 13.10$ eV.Å⁻¹.

Les valeurs absolues des pentes calculées à la suite de notre ajustement (\mathcal{F}_{exp}) et via un calcul *ab initio* (\mathcal{F}_{th}) sont regroupées dans la table 3.2.

	HCl (eV.Å ⁻¹)	CH ₃ Cl (eV.Å ⁻¹)	CH ₃ I (eV.Å ⁻¹)
$\mathcal{F}(\text{RIXS})_{\text{exp}}$	9.27	11.90	7.42
$\mathcal{F}(\text{AR})_{\text{exp}}$	10.15	12.81	13.10
$\mathcal{F}(\text{RIXS})_{\text{th}}$	10.1	9.6	-
$\mathcal{F}(\text{AR})_{\text{th}}$	13.5	11.6	-

TABLE 3.2 – Pentés des molécules HCl, CH₃Cl et CH₃I déduites expérimentalement et calculées *ab initio* des états finals dans le cas de la spectroscopie RIXS et AR.

Il est difficile d'analyser ces résultats avec une certitude absolue, mais il semble que si les valeurs calculées et théoriques ne concordent pas réellement, le ratio des pentés (de l'état final $2p^{-2}V$ sur l'état final $2p^{-1}V$) expérimentales et calculées dans le cas de CH₃Cl est similaire : 1.08 pour les valeurs expérimentales et 1.21 pour les valeurs théoriques soit environ 10% d'écart. Dans le cas de HCl, nous trouvons un ratio de 1.1 pour les valeurs expérimentales et 1.34 pour les valeurs théoriques, soit 18% d'écart. Ce qui, compte tenu des approximations réalisées et décrites précédemment, semble cohérent. Nous avons regroupé dans la table 3.3 ces différentes valeurs.

	$\frac{\mathcal{F}(\text{AR})_{\text{exp}}}{\mathcal{F}(\text{RIXS})_{\text{exp}}}$	$\frac{\mathcal{F}(\text{AR})_{\text{théo}}}{\mathcal{F}(\text{RIXS})_{\text{théo}}}$	Ecart exp.-th. (%)
HCl	1.1	1.34	18
CH ₃ Cl	1.08	1.21	10
CH ₃ I	1.77	-	-

TABLE 3.3 – Rapports des pentes, déduites expérimentalement et calculées *ab initio*, dans le cas des spectroscopies RIXS et AR pour les molécules HCl, CH₃Cl et CH₃I.

Le rapport est plus faible dans le cas de la molécule CH₃Cl, ce qui implique que la formule 3.14, employée dans le cas de la spectroscopie RIXS, fonctionne mieux dans le cas de la spectroscopie AR avec cette molécule.

Comparé aux molécules CH₃Cl et HCl, le ratio $\mathcal{F}_f/\mathcal{F}_c$ dans la molécule CH₃I est beaucoup plus grand. Cela signifie que le formalisme utilisé pour la spectroscopie RIXS n'est plus applicable, cela explique la forte déviation entre l'ajustement suivant la formule 3.14 et les points expérimentaux dans la figure 3.9.

Faire des calculs théoriques sur des atomes lourds, comme l'iode, représentent un défi pour les logiciels de chimie quantique, car la base d'orbitales à utiliser pour décrire (les orbitales profondes en particulier) ces atomes doit être très grande et va souvent au-delà des capacités de mémoire des ordinateurs. Dans ces cas, il faut utiliser des potentiels de cœur équivalents impossibles à définir de manière exacte. Dans ces conditions, l'intérêt de notre méthode expérimentale pour calculer les pentes des états finals du RIXS et de l'Auger est évident.

3.4 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons étudié en détail la dynamique nucléaire ultra-rapide des molécules HCl et CH₃Cl après excitation au seuil K du chlore et CH₃I au seuil L₃ de l'iode, en effectuant des mesures de l'effet Auger résonant autour des résonances $1s \rightarrow V$ ($2p \rightarrow V$ pour CH₃I) avec une bonne résolution expérimentale. Nous avons mis en évidence cette dynamique en suivant l'électron Auger correspondant à l'état final $2p^{-2}(^1D)\text{LUMO}$

($3d^{-2}$ LUMO pour CH_3I) et en extrayant la position en énergie cinétique du maximum d'intensité de l'électron Auger en fonction de l'énergie incidente ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic. On remarque dans les courbes de dispersion, qu'autour de la résonance d'absorption, l'énergie cinétique de l'électron Auger devient presque constante, ce qui (dû à la conservation de l'énergie) montre que l'excès d'énergie apporté par le photon est transmis aux noyaux de la molécule. Dans le cas de la molécule CH_3I , la durée de vie de l'état intermédiaire, $\tau \approx 200\text{as}$, est trop courte pour pouvoir observer une déviation non-linéaire dans la courbe de dispersion. Afin de visualiser la dynamique nucléaire dans cette molécule, nous avons tracé la courbe de dispersion relative à la dispersion linéaire.

Nous avons également montré que l'hypothèse communément faite que les courbes d'énergie potentielle de l'état intermédiaire excité et de l'état final sont parallèles ne se justifie plus dans le cas de l'effet Auger résonant. Ce non parallélisme induit une complexification de la formule utilisée et une asymétrie du pic de l'électron Auger, pour le moment pas encore prise en compte.

Nous avons proposé une méthode expérimentale pour déterminer les pentes des courbes d'énergie potentielle des différents états, en extrayant la valeur de la largeur du facteur de Franck-Condon, et avons comparé les résultats obtenus aux calculs théoriques que nous avons menés en parallèle. La comparaison donne des premiers résultats prometteurs qui devront être confirmés dans le futur.

De plus, dans le cas de l'effet Auger résonant, l'élargissement dû à la durée de vie de l'état final n'est pas négligeable comparé à celui de l'état intermédiaire et sa prise en compte améliore les ajustements analytiques ce qui implique que nous pouvons donc utiliser notre méthode d'ajustement analytique pour estimer la durée de vie des états finals DCH. Nous avons observé que pour ces états, l'élargissement naturel dû à la durée de vie Γ était plus de deux fois supérieur à celui d'un simple trou (SCH). Dans le cas des molécules HCl et CH_3Cl , $\Gamma(\text{DCH}) = 2.8 \Gamma(\text{SCH})$ et dans le cas de la molécule CH_3I , $\Gamma(\text{DCH}) = 2.3 \Gamma(\text{SCH})$, il semble également que le rapport $\Gamma(\text{DCH})/\Gamma(\text{SCH}) \rightarrow 2$ pour des atomes à Z élevé. Ce que nous discuterons plus en détail dans la partie 5.2.1.2.

A cet effet, nous avons effectué des mesures similaires dans les molécules CCl_4 , au seuil K du chlore et plusieurs molécules soufrées, au seuil K du soufre, qui sont en cours de traitement.

Dans ce chapitre, nous ne sommes intéressés qu'à l'étude simplifiée d'un seul état final peuplé par un seul état intermédiaire. Dans le domaine des rayons x-tendres, la réalité est souvent plus complexe. Dans le chapitre suivant nous nous intéresserons au cadre plus général où plusieurs états intermédiaires sont peuplés lors de l'étape d'excitation et se

désexcitent dans plusieurs états finals, pouvant causer des interférences entre différents états électroniques.

Chapitre 4

INTERFÉRENCES ENTRE ÉTATS ÉLECTRONIQUES

Dans ce chapitre, nous présentons les sections efficaces partielles obtenues après effet Auger résonant suivant l'excitation au seuil K du chlore dans les molécules HCl et CH₃Cl, ainsi que celles suivant l'excitation au seuil K de l'argon. Ces mesures permettent de mettre en évidence le phénomène d'interférence entre états électroniques. Nous présentons également une nouvelle méthode d'analyse permettant : d'extraire les termes d'interférences et la désintrication d'états superposés (et donc non résolus dans le spectre d'absorption).

Dans ce chapitre, nous développerons tout d'abord le modèle créé pour simuler les interférences entre états électroniques (voir la section 4.1), puis nous présenterons nos résultats expérimentaux sur l'atome d'argon et les molécules HCl et CH₃Cl dans la section 4.2 et les discuterons avant de donner nos conclusions (section 4.3).

4.1 Formalisme

L'effet de tous les états intermédiaires sur un état final particulier s'exprime via la somme sur les états intermédiaires dans l'équation 3.2. Après intégration d'une section efficace différentielle double comme décrite dans 3.4, sur l'énergie cinétique (ω'), on obtient la section efficace d'un état final particulier ou section efficace partielle, qui peut s'exprimer ainsi :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DIR}(\omega) + \sigma_{ELI}(\omega) + \sigma_{VLI}(\omega) + \sigma_{ELI,VLI}(\omega). \quad (4.1)$$

où $\sigma_{DIR}(\omega)$ décrit le terme direct qui correspond à la désexcitation sans interférence, comme présenté dans le chapitre 3. Les contributions $\sigma_{ELI}(\omega)$, $\sigma_{VLI}(\omega)$ et $\sigma_{ELI,VLI}(\omega)$ proviennent des termes croisés et décrivent ELI, les interférences entre états vibrationnels (VLI) et un mélange d'interférences électroniques et vibrationnelles (ELI,VLI) [113, 114]. Dans les mesures présentées dans ce chapitre, les différents états vibrationnels ne sont pas résolus, seuls les termes directs et ELI sont pris en compte.

La formule de Kramers-Heisenberg (3.2) peut être décrite de façon exacte, dans un spectre, par des fonctions Lorentziennes qui proviennent du dénominateur de cette équation dans le cas où chaque état intermédiaire et final est isolé de tout autre. Cependant, la présence d'un continuum de niveaux vibrationnels (comme dans le cas présenté au chapitre précédent d'un état intermédiaire dissociatif), ou les contributions d'ELI peuvent affecter la forme des pics.

4.1.1 Interférences entre deux états électroniques séparés

Pour prendre en compte ces effets, nous avons appliqué un modèle simplifié que nous décrivons ci-dessous dans le cas de deux états intermédiaires discrets, mais qui peut être généralisé à un nombre quelconque d'états. L'équation 3.2 peut alors être réécrite :

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \left| \frac{K_1}{\omega - \tau_1 + i\Gamma_1/2} + \frac{K_2}{\omega - \tau_2 + i\Gamma_2/2} \right|^2 \\ &= Lor(\Gamma_1, \tau_1, \omega) + Lor(\Gamma_2, \tau_2, \omega) \\ &\quad + \frac{(K_1 K_2^* + K_1^* K_2) \cdot ((\omega - \tau_1)(\omega - \tau_2) + \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{4})}{[(\omega - \tau_1)^2 + \frac{\Gamma_1^2}{4}][(\omega - \tau_2)^2 + \frac{\Gamma_2^2}{4}]} \end{aligned} \quad (4.2)$$

où τ_i et Γ_i sont l'énergie de résonance et l'élargissement naturel de la $i^{\text{ème}}$ résonance et $K_i = \langle \Phi_o | \mathcal{D} | \Phi_{c_i} \rangle \langle \Phi_{c_i} | \mathcal{Q} | \Phi_f \rangle$ est le produit des éléments de matrice pour l'excitation de l'état fondamental Φ_o vers l'état intermédiaire Φ_{c_i} et la désexcitation de l'état intermédiaire Φ_{c_i} vers l'état final Φ_f . De plus,

$$Lor(\Gamma_i, \tau_i, \omega) = \left| \frac{K_i}{\omega - \tau_i + i\Gamma_i/2} \right|^2 = \frac{|K_i|^2}{(\omega - \tau_i)^2 + \Gamma_i^2/4} \quad (4.3)$$

décrit la forme du pic de la $i^{\text{ème}}$ résonance.

Comme dans le produit :

$$K_1 K_2^* = \langle o|D|c_1\rangle \langle c_1|Q|f\rangle \langle f|Q|c_2\rangle \langle c_2|D|o\rangle \quad (4.4)$$

chaque fonction d'onde contribue comme un vecteur bra et un ket, les phases éventuelles s'annulent. Nous pouvons donc décrire les facteurs K_i comme des quantités réelles sans perdre d'information. D'après l'équation 4.3, on a :

$$K_i = \pm \sqrt{Lor(\Gamma_i, \tau_i, \omega) ((\omega - \tau_i)^2 + \Gamma_i^2/4)} \quad (4.5)$$

et :

$$f(\tau_1, \tau_2, \Gamma_1, \Gamma_2, \omega) = \frac{(\omega - \tau_1)(\omega - \tau_2) + \frac{\Gamma_1 \cdot \Gamma_2}{4}}{\sqrt{[(\omega - \tau_1)^2 + \frac{\Gamma_1^2}{4}][(\omega - \tau_2)^2 + \frac{\Gamma_2^2}{4}]}} \quad (4.6)$$

ce qui permet de réécrire l'équation 4.2 comme :

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= Lor(\Gamma_1, \tau_1, \omega) + Lor(\Gamma_2, \tau_2, \omega) \\ &\pm 2\sqrt{Lor(\Gamma_1, \tau_1, \omega) \cdot Lor(\Gamma_2, \tau_2, \omega)} \cdot f(\tau_1, \tau_2, \Gamma_1, \Gamma_2, \omega). \end{aligned} \quad (4.7)$$

où le signe \pm dans l'équation 4.7 vient du fait qu'expérimentalement, nous n'avons accès qu'au module au carré des éléments de matrices et non aux éléments de matrices eux-mêmes.

Afin de tenir compte des effets d'interférences, il faut considérer l'état électronique total de l'état final, i.e. l'état final de l'ion et l'électron Auger. Comme la fonction d'onde représentant l'électron Auger peut avoir plusieurs symétries, un seul état final ionique peut comporter plusieurs états électroniques différents.

4.1.2 Recouvrement de plusieurs états électroniques

Lorsque différents états intermédiaires, et/ou finals, se recouvrent (comme dans les cas des molécules HCl et CH₃Cl présentés en section 4.2), les termes ELI individuels ne peuvent pas être résolus. Cela peut amener, dans notre approche, à une diminution de l'amplitude du terme ELI : $2\sqrt{Lor(\Gamma_1, \tau_1, \omega) \cdot Lor(\Gamma_2, \tau_2, \omega)} \cdot f(\tau_1, \tau_2, \Gamma_1, \Gamma_2, \omega)$. Pour prendre en compte cette diminution, nous avons introduit un paramètre d'ajustement $\beta_{1,2}$ tel que $-1 \leq \beta_{1,2} \leq 1$. L'équation 4.7 se réécrit donc :

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = & Lor(\Gamma_1, \tau_1, \omega) + Lor(\Gamma_2, \tau_2, \omega) \\ & + 2 \cdot \beta_{1,2} \cdot \sqrt{Lor(\Gamma_1, \tau_1, \omega)Lor(\Gamma_2, \tau_2, \omega)} \cdot f(\tau_1, \tau_2, \Gamma_1, \Gamma_2, \omega). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Lorsque $\beta_{1,2} = \pm 1$, le terme d'ELI est maximum et l'équation 4.8 se réduit simplement à l'équation 4.7.

Lorsque $\beta_{1,2} = 0$, cela signifie qu'il n'y a pas d'interférence entre les états électroniques, comme dans le cas où les états sont bien séparés et de symétrie différente.

Lorsque $\beta_{1,2}$ prend une autre valeur, l'amplitude du terme d'ELI est diminuée et cela est causé par le recouvrement de différents états de symétries différentes. Nous expliciterons dans la partie 4.2.2 la façon d'utiliser la valeur de $\beta_{1,2}$ pour déterminer le rapport des intensités des états se recouvrant non résolus.

Jusqu'ici nous n'avons considéré que des transitions entre des niveaux isolés, nous permettant de décrire la forme des raies correspondant à ces transitions par des fonctions Lorentziennes. Dans le cas d'une molécule, pour des états intermédiaires dissociatifs, il faut prendre également en compte la dynamique nucléaire comme nous l'avons montré dans le chapitre 3.

4.1.3 Inclusion de la dynamique nucléaire

Rappelons que l'analyseur de notre dispositif expérimental n'étant pas situé à l'angle magique, nous n'avons pas accès aux sections efficaces absolues des processus, mais à des pseudo-sections efficaces dépendant des distributions angulaires des électrons mesurés. Par souci d'allègement des notations, nous les nommerons malgré tout sections efficaces dans le reste de ce travail. Pour faire l'ajustement analytique des contributions des états dissociatifs avec un électron dans la LUMO, dans les sections efficaces, nous avons utilisé la formule simplifiée de Kramers-Heisenberg (équation 3.14) que nous avons intégrée sur une gamme d'énergie cinétique de ± 3 eV autour des lignes pointillées rouges dans les cartes 2D de CH₃Cl (figure 3.1) et HCl (figure 3.5), soit :

$$\sigma_{LUMO}(\omega) = \int \sigma(\omega, \omega') d\omega' \propto \int \frac{\exp(-[\frac{\Omega' - \Omega}{\Delta}]^2 \ln 2)}{\Omega'^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} d\Omega' = g(\Gamma, \tau, \omega). \quad (4.9)$$

Où $g(\Gamma, \tau, \omega)$ décrit la forme du profil d'un produit de fonctions Gaussienne et Lorentzienne. On peut donc réécrire l'équation 4.2 comme :

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = & g(\Gamma_1, \tau_1, \omega) + Lor(\Gamma_2, \tau_2, \omega) \\ & + 2 \cdot \beta_{1,2} \cdot \sqrt{g(\Gamma_1, \tau_1, \omega) \cdot Lor(\Gamma_2, \tau_2, \omega)} \cdot f(\tau_1, \tau_2, \Gamma_1, \Gamma_2, \omega). \end{aligned} \quad (4.10)$$

A l'aide de cette formule, nous pouvons décrire (dans les sections efficaces) les contributions d'ELI entre un état discret de Rydberg et un continuum d'états vibrationnels dans la LUMO. Enfin, nous avons utilisé une fonction arctangente afin de décrire les états de Rydberg non résolus et le continuum.

4.1.4 Ajustement des sections efficaces

Afin de tracer les sections efficaces en fonction de l'énergie incidente, nous avons ajusté les différentes contributions, dans les spectres AR, par une fonction Voigt et en avons extrait l'aire pour des bornes d'énergie cinétique à ± 3 eV autour du maximum du pic.

Le modèle présenté ci-dessus, nous permet d'ajuster les contributions des spectres de sections efficaces directement, ou celles des spectres AR, en utilisant alors les formules des sections efficaces différentielles comme dans l'équation 3.4 par exemple.

Les deux approches sont exactement équivalentes, une fois que l'on a intégré les sections efficaces différentielles de la deuxième méthode sur l'énergie cinétique. Cependant, par souci de simplicité, nous avons privilégié l'ajustement des sections efficaces directement. En effet, une subtilité mathématique différencie ces deux approches : dans le cas de l'ajustement des sections efficaces différentielles, il est nécessaire de convoluer les fonctions Lorentziennes (ou le produit d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne comme vu précédemment dans le cas de contributions d'états dissociatifs) par une fonction Gaussienne représentant la résolution instrumentale. Dans le cas de l'ajustement des sections efficaces, nous pouvons utiliser les propriétés du produit de convolution :

$$\int [f * g](t)dt = \int f(t)dt \cdot \int g(t)dt$$

Où f et g sont deux fonctions définies sur \mathbb{R} (ou \mathbb{C}), continues et dérivables sur tout l'ensemble. Ce qui signifie qu'au lieu d'un produit de convolution, nous avons un produit de deux fonctions : l'une représentant la section efficace et l'autre la somme sur l'énergie cinétique de la résolution instrumentale définie par une fonction Gaussienne. Comme cette fonction Gaussienne est normée, elle vaut 1 et se simplifie dans l'équation précédente.

Pour les résultats présentés dans cette thèse, nous avons donc ajusté directement les

sections efficaces, nous reviendrons malgré tout sur la méthode d'ajustement des spectres AR et les grandeurs physiques auxquelles elle nous donne accès ultérieurement.

Nous présentons tout d'abord les résultats de notre modèle sur un système simple, l'atome d'argon, puis sur les molécules CH₃Cl et HCl, où nous avons pris en compte l'effet de la dynamique nucléaire lors de l'état intermédiaire.

4.2 Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous avons choisi de représenter les états intermédiaires avec un signe prime, afin de ne pas les confondre avec les états finals.

4.2.1 L'atome d'argon

4.2.1.1 Ajustement des sections efficaces des différents états finals

L'atome d'argon a pour structure électronique :

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6.$$

Les données présentées dans cette partie ont été publiées dans Céolin *et al.* [45] où les auteurs ont montré la présence d'ELI dans les sections efficaces Auger correspondant aux états $2p^{-2}np$ après excitation au seuil K de l'atome. Cette présence est visible dans le profil asymétrique des raies et par un décalage du maximum des contributions par rapport à l'énergie de leur résonance.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons réalisé les ajustements analytiques des sections efficaces, identifiées par Céolin *et al.*, comme correspondants aux états $2p^{-2}np$, $n = 4, 5, 6, 7$.

Les positions des différentes résonances $E_{n,l}$ ont été trouvées empiriquement. Après avoir ajusté la section efficace de l'état $2p^{-2}4p$, en laissant libre la position des résonances dans les paramètres de l'ajustement, nous avons déterminé et fixé la position de la résonance $1s^{-1}4p'$ à -2.61 eV du seuil d'ionisation (déterminé par Céolin *et al.*). Nous avons ensuite calculé le défaut quantique δ en utilisant la formule :

$$IP - E_{n,l} = \frac{Ry}{(n - \delta)^2} \quad (4.11)$$

d'après l'équation 4.11, on trouve $\delta = 1.72$, ce qui nous a servi à calculer les énergies

des résonances de la série de Rydberg. Ces dernières sont regroupées dans la table 4.1.

Résonances	Energie relative au seuil d'ionisation $E_{n,l} - IP$ (eV)
$1s^{-1}4p'$	-2.61
$1s^{-1}5p'$	-1.24
$1s^{-1}6p'$	-0.74
$1s^{-1}7p'$	-0.49
$1s^{-1}8p'$	-0.34
$1s^{-1}9p'$	-0.26

TABLE 4.1 – Energies des résonances $1s - np$ dans l'argon, relativement au seuil d'ionisation.

Dans la figure 4.1, nous avons représenté les points expérimentaux par des points noirs, le résultat de notre ajustement par un trait plein et nous avons indiqué par des lignes pointillées la position des différentes résonances ainsi que le seuil d'ionisation. Les intensités des sections efficaces ont été tracées en fonction de l'énergie incidente relative au seuil d'ionisation.

Dans la section efficace de l'état $2p^{-2}4p$, on observe une contribution très dominante située à l'énergie de résonance de la transition $1s - 4p$. Il s'agit donc de la désexcitation Auger spectatrice. On observe également une faible contribution entre les énergies de résonance des transitions $1s - 5p$ et $1s - 6p$ correspondant à des processus de « shake-down » d'électrons initialement excités sur les orbitales $5p$ et $6p$. Le pic dominant ne présente ni asymétrie, ni décalage en énergie par rapport à la transition Auger spectatrice, ce qui signifie que l'effet ELI est faible.

Dans la section efficace de l'état $2p^{-2}5p$, on observe deux pics intenses. Le premier se situe aux environs de l'énergie de résonance de la transition $1s - 4p$ et le deuxième, vers

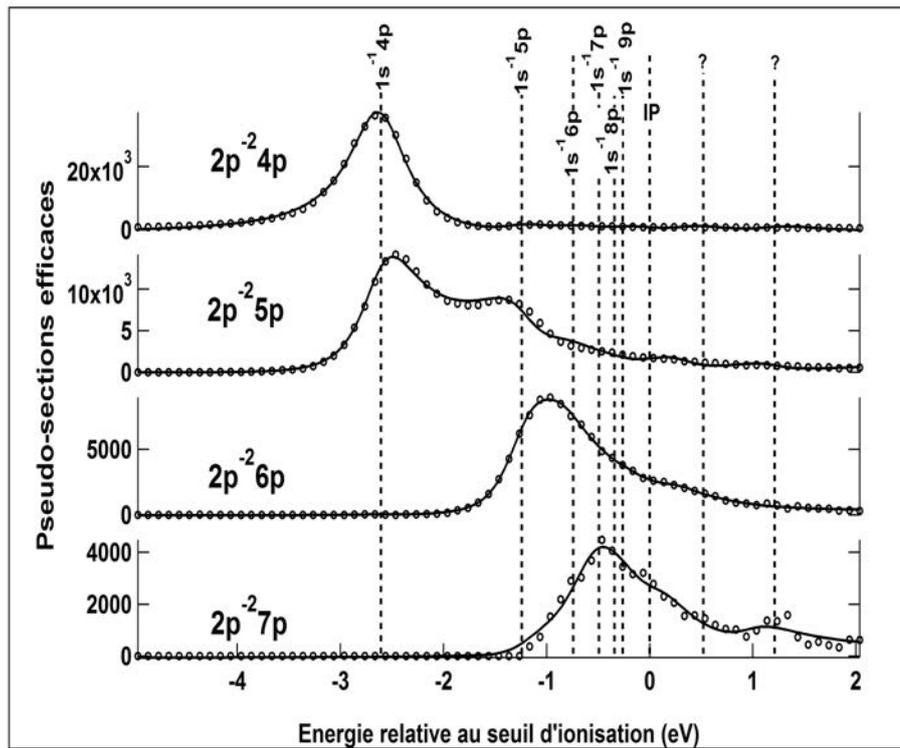


FIGURE 4.1 – Sections efficaces des états finals $2p^{-2}np$, $n = 4, 5, 6, 7$ de haut en bas respectivement, dans l'argon après excitation résonante $1s^{-1}np'$. L'intensité des sections efficaces est tracée en unités arbitraires en fonction de l'énergie incidente relativement au seuil d'ionisation. Les ronds représentent les points expérimentaux et les traits pleins le résultat de nos ajustements. Les lignes verticales en pointillés représentent les positions des énergies de résonance des différents états intermédiaires et le seuil d'ionisation.

l'énergie de résonance de la transition $1s - 5p$. Les deux pics sont asymétriques et décalés par rapport à ces deux énergies de résonance. Enfin, on observe également un épaulement à l'énergie de résonance de la transition $1s - 6p$. Contrairement à la section efficace de l'état $2p^{-2}4p$, l'effet ELI est très important.

Dans la section efficace de l'état $2p^{-2}6p$, on observe un pic intense et très asymétrique dont le maximum se situe entre les énergies de résonance des transitions $1s - 5p$ et $1s - 6p$. On observe également des épaulements au niveau des énergies de résonance des transitions $1s - mp$ ($m \geq 7$). Nous discuterons plus bas l'effet des termes d'interférence (cf. Fig. 4.4).

Enfin, dans la section efficace de l'état $2p^{-2}7p$, on observe un pic intense et de nombreux épaulements dus aux contributions des processus de « shake-down » et « shake-up » provenant d'états très proches en énergie.

Sur la figure 4.1, nous avons également repéré les énergies de ce qui semble être deux

résonances de transitions vers des états discrets mais situées à plus haute énergie que le seuil d'ionisation. Ces états sont particulièrement visibles sur la section efficace de l'état final $2p^{-2}7p$. L'identification de ces états n'a pas encore été faite et nécessite probablement l'apport de calculs théoriques, mais les hypothèses les plus probables est qu'il peut s'agir de la contribution d'états intermédiaires simultanément ionisé/excité suivant :

$$1s^{-1}3p^{-1}np^1\epsilon_p \rightarrow 2p^{-2}7p^1$$

où un électron $1s$ a été ionisé et un électron $3p$ excité vers l'orbitale np ($n \geq 4$) lors de l'interaction avec le photon incident.

Il est également possible que cette observation ne soit simplement un effet de statistique, l'intensité de l'état final $2p^{-2}7p$ étant plus faible que les autres états, le rapport signal sur bruit est *de facto* moins bon.

Pour ajuster les sections efficaces présentées en figure 4.1, nous avons fixé les énergies aux valeurs données dans la table 4.1 et utilisé la formule 4.8 en l'adaptant à 6 fonctions Lorentziennes dont la largeur à mi-hauteur, fixée à 0.7 eV, correspond à l'élargissement naturel dû à la durée de vie d'un trou en couche K dans l'Argon. Ces fonctions représentent les résonances présentées ci-avant.

4.2.1.2 Amplitudes des processus d'excitation et de relaxation

Le résultat des ajustements est en très bon accord avec les résultats expérimentaux et nous permet d'extraire les termes d'interférence, mais également l'amplitude des processus de « shake ». Armen *et al.* [46] décrivent la section efficace partielle, en prenant en compte tous les états intermédiaires possibles, d'un état final $\sigma_{n\lambda}^+(\omega)$ comme :

$$\begin{aligned} \sigma_{n\lambda}^+(\omega) &= \left| \sum_m \frac{\langle g.s. | \mathcal{D} | 1s^{-1}m\lambda' \rangle \langle 1s^{-1}m\lambda' | \mathcal{Q} | 2p^{-2}n\lambda \rangle}{\omega - \tau_{m\lambda'} + i\Gamma_{m\lambda'}/2} \right|^2 \\ &= \Gamma_{KLL} \left| \sum_m \frac{\langle g.s. | \mathcal{D} | 1s^{-1}m\lambda' \rangle \langle m\lambda' | n\lambda \rangle}{\omega - \tau_{m\lambda'} + i\Gamma_{m\lambda'}/2} \right|^2. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Où m décrit ici les orbitales de l'électron excité en présence d'une lacune en couche K et n fait référence aux orbitales occupées par l'électron excité dans l'état final $2p^{-2}$ et λ (λ') correspond à la symétrie de l'orbitale n (m). L'approximation faite par Armen *et al.* consiste à considérer que la désexcitation via effet Auger spectateur KLL est indépendante

de l'orbitale où se situe l'électron spectateur si bien que l'on peut écrire :

$$\langle 1s^{-1}m\lambda' | \mathcal{Q} | 2p^{-2}n\lambda \rangle = \langle 1s^{-1} | \mathcal{Q} | 2p^{-2} \rangle \langle m\lambda' | n\lambda \rangle$$

ce qui amène :

$$\Gamma_{KLL} = |\langle 1s^{-1} | \mathcal{Q} | 2p^{-2} \rangle|^2$$

où Γ_{KLL} est le taux partiel de désexcitation via effet Auger $KL_{2,3}L_{2,3}$.

L'élément de matrice $\langle g.s. | \mathcal{D} | 1s^{-1}m\lambda' \rangle$ correspond à l'amplitude des différentes transitions $1s - mp$ et les intégrales de recouvrement $\langle m\lambda' | n\lambda \rangle$ correspondent aux amplitudes des processus de « shake ». Nos paramètres d'ajustement correspondent donc au produit de ces deux éléments et sont regroupés dans la table 4.2.

Etat final	Paramètres d'ajustement
$2p^{-2}4p$	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}4p' \rangle \langle 4p' 4p^+ \rangle = 0.984$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}5p' \rangle \langle 5p' 4p^+ \rangle = 0.137$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}6p' \rangle \langle 6p' 4p^+ \rangle = 0.092$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}7p' \rangle \langle 7p' 4p^+ \rangle = 0.022$
$2p^{-2}5p$	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}4p' \rangle \langle 4p' 5p^+ \rangle = -0.999$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}5p' \rangle \langle 5p' 5p^+ \rangle = 0.424$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}6p' \rangle \langle 6p' 5p^+ \rangle = 0.201$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}7p' \rangle \langle 7p' 5p^+ \rangle = 0.082$
$2p^{-2}6p$	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}4p' \rangle \langle 4p' 6p^+ \rangle = -0.045$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}5p' \rangle \langle 5p' 6p^+ \rangle = -1.000$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}6p' \rangle \langle 6p' 6p^+ \rangle = 0.566$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}7p' \rangle \langle 7p' 6p^+ \rangle = 0.451$
$2p^{-2}7p$	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}4p' \rangle \langle 4p' 7p^+ \rangle = 0.000$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}5p' \rangle \langle 5p' 7p^+ \rangle = -0.208$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}6p' \rangle \langle 6p' 7p^+ \rangle = -0.128$
	$\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}7p' \rangle \langle 7p' 7p^+ \rangle = 0.715$

TABLE 4.2 – Résultats des paramètres d'ajustement utilisés pour ajuster les sections efficaces des états finals $2p^{-2}np$ de l'argon.

Dans la table 4.2, nous avons employé l'écriture $\langle mp' | np^+ \rangle$ pour bien différencier l'état

intermédiaire qui est excité de l'état final qui est simplement ionisé. On observe que tous les produits d'éléments de matrice dipolaire et d'intégrales de recouvrement représentant des processus de « shake-up » sont négatifs. Cela avait été également montré dans la référence [115] où Kukk *et al.* ont calculé séparément les éléments de matrice $\langle g.s. | \mathcal{D} | 3d^{-1}5p, 6p \rangle$ et les intégrales de recouvrement $\langle 5p, 6p | 5p, 6p, 7p \rangle$ dans le cas du Krypton. Dans ce cas précis, les auteurs ont trouvé que les éléments de matrice dipolaire étaient tous positifs, tandis que pour les intégrales de recouvrement, celles correspondant au processus de « shake-up » étaient négatives et celles correspondant aux processus spectateur et de « shake-down » étaient positives.

Dans notre cas, nous n'avons accès qu'au signe du produit des éléments de matrice et des intégrales de recouvrement, cependant nous pouvons en déduire (et cela rejoint les résultats présentés ultérieurement sur la molécule HCl) que le signe des intégrales de recouvrement correspondant aux processus de « shake-up » est opposé à celui correspondant à ceux spectateurs et de « shake-down ». Pour ce faire, on peut par exemple s'intéresser au cas où l'on excite un électron sur l'orbitale $5p$ ($\langle g.s. | \mathcal{D} | 1s^{-1}5p' \rangle$) dans tous les cas présentés pour la désexcitation : « shake-down » vers l'orbitale $4p$, spectatrice ou « shake-up » vers l'orbitale $6p$ ou $7p$, on a respectivement deux valeurs positives et deux négatives.

Déterminer le signe de ce produit est important, car il permet de connaître la forme du terme d'interférence, et donc de pouvoir prédire l'allure du graphe comme nous le verrons ultérieurement.

Certains de ces produits ont été calculés par Armen *et al.* (non publiés) et sont comparés sous forme de rapports aux paramètres d'ajustement dans la table 4.3.

On observe que l'accord entre les paramètres d'ajustement et les calculs théoriques est bon et que les signes des amplitudes correspondent parfaitement. De la même manière, Armen *et al.* ont calculé les rapports des intégrales de recouvrement. L'élimination de l'élément de matrice dipolaire est direct lorsqu'on s'intéresse à des états finals provenant du même état intermédiaire. La comparaison entre ces calculs et les paramètres d'ajustement sont représentés dans la table 4.4.

On observe également un bon accord entre les valeurs théoriques et celles issues de nos ajustements pour les états intermédiaires $1s^{-1}4p'$ et $1s^{-1}5p'$, cependant, on observe une différence dans le cas de l'état intermédiaire $1s^{-1}6p'$ qui peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Tout d'abord, les incertitudes d'ajustement des sections efficaces $2p^{-2}np$ sont de plus en plus grandes à mesure que n augmente. Ceci est dû au fait que les sections efficaces sont moins importantes et que donc, à temps d'acquisition équivalents, le rapport signal

Etat final	Éléments de matrice et intégrales de recouvrement	Théorie	Ajustement
$2p^{-2}4p$	$\frac{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}5p' \rangle \langle 5p' 4p^+ \rangle}{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}4p' \rangle \langle 4p' 4p^+ \rangle}$	+0.205	+0.139
	$\frac{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}6p' \rangle \langle 6p' 4p^+ \rangle}{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}4p' \rangle \langle 4p' 4p^+ \rangle}$	+0.071	+0.093
	$\frac{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}7p' \rangle \langle 7p' 4p^+ \rangle}{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}4p' \rangle \langle 4p' 4p^+ \rangle}$	+0.063	+0.022
$2p^{-2}5p$	$\frac{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}5p' \rangle \langle 5p' 5p^+ \rangle}{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}4p' \rangle \langle 4p' 5p^+ \rangle}$	-0.455	-0.424
	$\frac{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}6p' \rangle \langle 6p' 5p^+ \rangle}{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}4p' \rangle \langle 4p' 5p^+ \rangle}$	-0.163	-0.201
	$\frac{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}7p' \rangle \langle 7p' 5p^+ \rangle}{\langle g.s. \mathcal{D} 1s^{-1}4p' \rangle \langle 4p' 5p^+ \rangle}$	-0.147	-0.082

TABLE 4.3 – Rapports des produits d'éléments de matrice dipolaire et d'intégrales de recouvrement issus de l'ajustement des sections efficaces et comparés à des calculs *ab initio* pour les états finals $2p^{-2}4p$, $5p$.

Rapports	Théorie	Expérience
$\frac{\langle 4p' 5p^+ \rangle}{\langle 4p' 4p^+ \rangle}$	-0.466	-0.337
$\frac{\langle 5p' 4p^+ \rangle}{\langle 5p' 5p^+ \rangle}$	+0.969	+0.973
$\frac{\langle 6p' 4p^+ \rangle}{\langle 6p' 5p^+ \rangle}$	+0.935	+1.378

TABLE 4.4 – Comparaison des rapports des processus de « shake » et des désexcitations spectatrices théoriques et expérimentales.

sur bruit est moins bon. Il est également important de noter, qu'une des limites actuelles

du modèle est que le code utilisé pour ajuster les sections efficaces (et présenté en annexe) cause des problèmes au niveau du logiciel Igor Pro pour le calcul d'erreurs et devra dans le futur être amélioré, probablement en utilisant l'écriture « all-at-once » qui permet de gérer plus aisément les ajustements comprenant de nombreux paramètres. L'autre facteur influençant nos résultats est que nous avons trouvé que la bouteille de gaz utilisée lors des mesures était contaminée par de l'oxygène dont le pic de photoélectron $1s$ se situe proche de l'état final $2p^{-2}5p$. Ceci explique également que l'accord de l'ajustement soit moins bon dans le cas de cette section efficace, comme on peut le voir dans la figure 4.3. Afin d'obtenir un résultat plus juste il faudra probablement ajouter une fonction Lorentzienne représentant le pic de photoélectron de l'oxygène ou refaire les mesures avec un autre échantillon.

4.2.1.3 Extraction et représentation des termes d'interférences

Pour se rendre compte de l'effet du terme d'interférence, nous avons tracé les sections efficaces $2p^{-2}4p$, $5p$, $6p$ et $7p$ en fonction de l'énergie relative au seuil d'ionisation et avons ajouté sur les graphes les deux contributions principales ainsi que le terme d'interférence entre elles.

La figure 4.2 montre la section efficace pour l'état final $2p^{-2}4p$ ainsi que le résultat de notre ajustement. Les points noirs sont les points expérimentaux, le trait noir est le résultat de l'ajustement, la courbe bleue correspond à la désexcitation spectatrice ($1s^{-1}4p' \rightarrow 2p^{-2}4p$), la courbe rouge correspond au processus de « shake-down » de l'électron excité ($1s^{-1}5p' \rightarrow 2p^{-2}4p$) et la courbe bleue pointillée correspond au terme d'interférence entre les deux états discrets. L'effet du terme d'interférence est très faible, mais on observe malgré tout un léger décalage du maximum et surtout un caractère asymétrique du pic principal vers les plus hautes énergies.

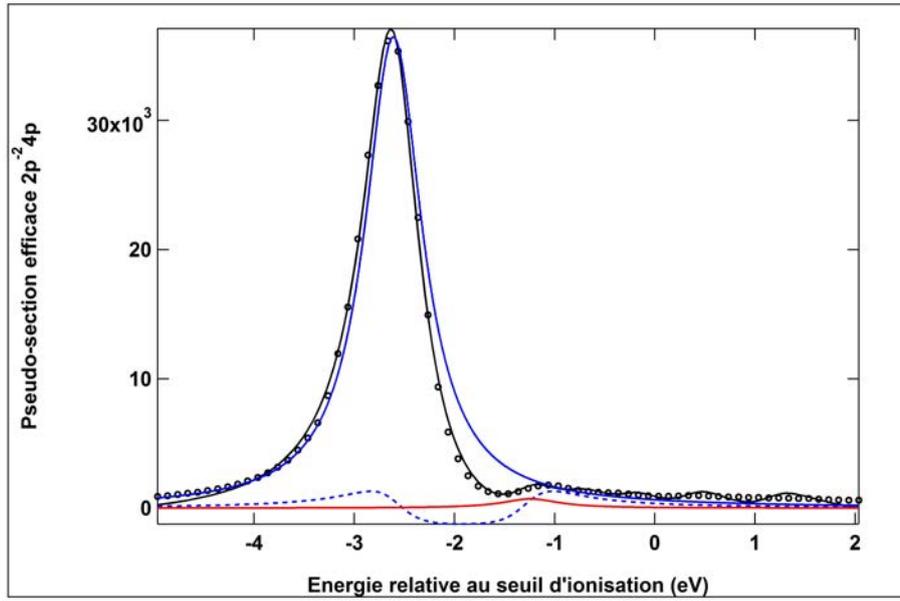


FIGURE 4.2 – Représentation de la section efficace de l'état final $2p^{-2}4p$ en fonction de l'énergie incidente relative au seuil d'ionisation. Les points expérimentaux sont représentés par des ronds, le résultat de l'ajustement par un trait plein noir, la section efficace directe correspondant à la relaxation Auger spectateur est représentée par un trait bleu, celle correspondant au processus de « shake-down » à partir de l'état intermédiaire $1s^{-1}5p'$ est représentée en rouge et le terme ELI entre ces deux contributions est représenté par une ligne en pointillée.

La figure 4.3 montre la section efficace $2p^{-2}5p$ ainsi que le résultat de notre ajustement et les contributions provenant de la désexcitation spectatrice (courbe rouge trait plein) et du processus de « shake-up » de l'orbitale $4p$ (courbe bleue). Enfin, le terme d'ELI entre les états intermédiaires $1s^{-1}4p'$ et $1s^{-1}5p'$ est représenté en rouge et pointillés. On observe que l'intensité du terme provenant du processus de « shake-up » de l'électron initialement excité dans l'orbitale $4p$ vers l'orbitale $5p$ est beaucoup plus grande que celle du terme « spectateur ». On voit également un grand décalage en énergie entre les maxima de la section efficace et ceux des deux contributions représentées. Le terme d'interférence dépend de l'amplitude des contributions ainsi que de la différence en énergie entre les deux résonances, d'après la table 4.3, on peut voir que les amplitudes des termes correspondants aux états venant du processus de « shake-up » sont de signes opposés aux amplitudes des termes provenant des désexcitations spectatrices, ce qui implique que le terme $ELI < 0$ pour des énergies inférieures à la résonance $1s^{-1}4p'$ et supérieures à la résonance $1s^{-1}5p'$ et donc que le décalage se produit vers les plus hautes énergies pour la résonance de plus basse énergie et vers les plus basses énergies pour la seconde résonance. Si les deux

amplitudes avaient été du même signe, le terme ELI aurait causé un décalage opposé à celui décrit précédemment.

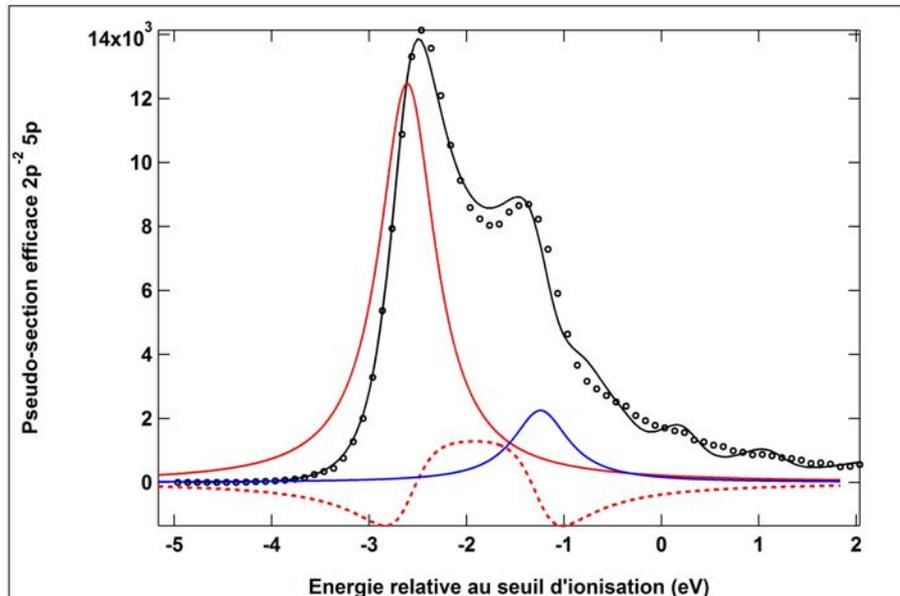


FIGURE 4.3 – Représentation de la section efficace de l'état final $2p^{-2}5p$ en fonction de l'énergie incidente relative au seuil d'ionisation. La section efficace directe correspondant à la relaxation Auger spectateur est représentée par un trait bleu, celle correspondant au processus de « shake-up » à partir de l'état intermédiaire $1s^{-1}4p'$ est représentée en rouge et le terme ELI entre ces deux contributions est représenté par une ligne en pointillée.

Dans la figure 4.4, nous avons représenté la section efficace correspondant à l'état final $2p^{-2}6p$, ainsi que notre ajustement et les termes correspondant aux transitions $1s^{-1}5p' \rightarrow 2p^{-2}6p$ (« shake-up ») et $1s^{-1}6p' \rightarrow 2p^{-2}6p$ (spectateur). Comme pour la section efficace correspondant à l'état final $2p^{-2}5p$, on observe que la contribution la plus importante provient du terme correspondant au processus de « shake-up ». Le terme d'ELI agit de la même manière que celui présenté précédemment, mais les résonances des états $1s^{-1}5p'$ et $1s^{-1}6p'$ étant plus proches en énergie que les résonances des états $1s^{-1}4p'$ et $1s^{-1}5p'$, le terme ELI a un effet plus important et le décalage qu'il induit rapproche les deux pics suffisamment pour qu'on ne puisse plus distinguer deux contributions différentes dans la section efficace.

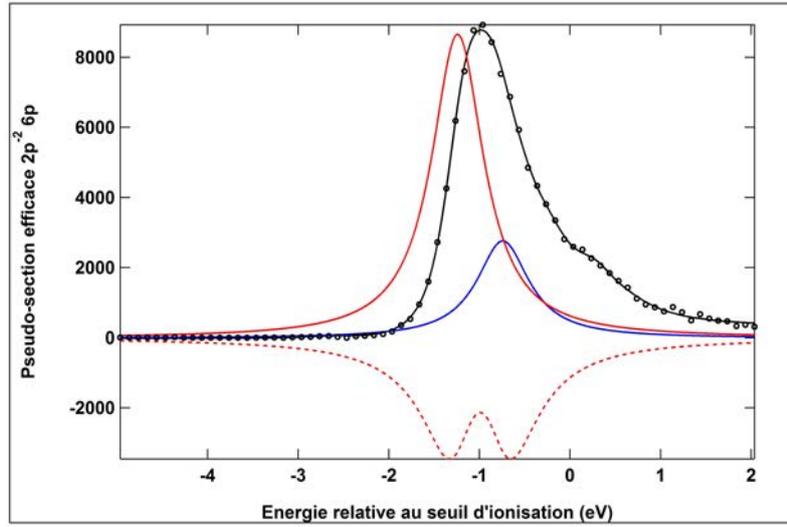


FIGURE 4.4 – Représentation de la section efficace de l'état final $2p^{-2}6p$ en fonction de l'énergie incidente relative au seuil d'ionisation. La section efficace directe correspondant à la relaxation Auger spectateur est représentée par un trait bleu, celle correspondant au processus de « shake-up » à partir de l'état intermédiaire $1s^{-1}5p'$ est représentée en rouge et le terme ELI entre ces deux contributions est représenté par une ligne en pointillée.

Dans la figure 4.5, nous avons représenté la section efficace correspondant à l'état final $2p^{-2}7p$, ainsi que notre ajustement et les termes correspondant aux transitions $1s^{-1}6p' \rightarrow 2p^{-2}7p$ et $1s^{-1}7p' \rightarrow 2p^{-2}7p$. Nous avons également représenté en gris la contribution du continuum ainsi que le terme d'interférence entre le continuum et l'état $1s^{-1}7p'$. On observe que la contribution du processus de « shake-up » est très faible, alors que celle due à l'interférence entre le continuum et l'état discret $1s^{-1}7p'$ est non négligeable. Ceci est un résultat tout à fait logique : à mesure que l'on étudie des transitions plus proches du seuil d'ionisation, les processus de recapture sont de plus en plus probables.

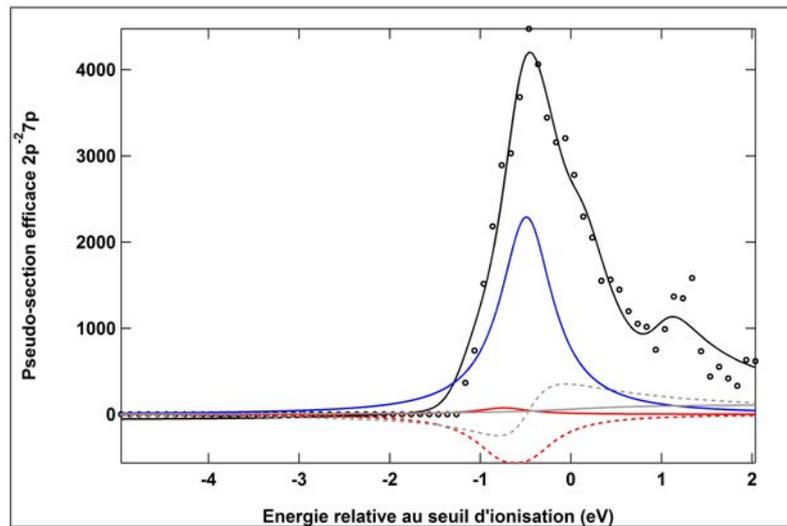


FIGURE 4.5 – Représentation de la section efficace de l'état final $2p^{-2}7p$ en fonction de l'énergie incidente relative au seuil d'ionisation. La section efficace directe correspondant à la relaxation Auger spectateur est représentée par un trait bleu, celle correspondant au processus de « shake-up » à partir de l'état intermédiaire $1s^{-1}6p'$ est représentée en rouge, la contribution des états du continuum est représentée en gris, le terme ELI entre les deux états discrets est représenté par une ligne en pointillée rouge et le terme ELI entre la contribution directe et celle du continuum par une ligne en pointillée grise.

4.2.1.4 Probabilités des différents processus de relaxation

En se concentrant sur les sections efficaces $2p^{-2}4p$ et $2p^{-2}6p$, où nos ajustements ne souffrent pas de la contamination de l'échantillon, nous pouvons extraire une information également très intéressante de nos paramètres d'ajustement : le pourcentage des processus de « shake » pour les différentes contributions. Il faut pour cela faire le rapport du module au carré des intégrales de recouvrement (et non plus des amplitudes). Nous avons regroupé ces résultats dans la table 4.5.

Pour l'état intermédiaire $1s^{-1}4p'$, nous négligeons les peuplements d'autres états finals que $2p^{-2}4p$ et $2p^{-2}5p$ (le rapport des intégrales de recouvrement entre les peuplement des états finals $2p^{-2}6p$ et $2p^{-2}4p$ est de l'ordre de 10^{-4}), si bien que l'on peut directement déduire qu'environ 75% de l'état intermédiaire $1s^{-1}4p'$ se désexcite dans l'état final $2p^{-2}4p$ et 25% vers l'état final $2p^{-2}5p$.

Dans le cas de l'état intermédiaire $1s^{-1}6p'$, nous avons pris en compte les quatre états finals décrits. Nous en déduisons qu'environ 75% de la désexcitation de cet état intermédiaire se fait de façon spectatrice, 9% se fait via le processus de « double shake-down » vers

Etat intermédiaire	Rapports des intégrales de recouvrement (en %)
$1s^{-1}4p'$	$\left \frac{\langle 4p' 5p^+ \rangle}{\langle 4p' 4p^+ \rangle} \right ^2 = 34.2$
$1s^{-1}6p'$	$\left \frac{\langle 6p' 4p^+ \rangle}{\langle 6p' 6p^+ \rangle} \right ^2 = 11.6$
	$\left \frac{\langle 6p' 5p^+ \rangle}{\langle 6p' 6p^+ \rangle} \right ^2 = 18.2$
	$\left \frac{\langle 6p' 7p^+ \rangle}{\langle 6p' 6p^+ \rangle} \right ^2 = 2.65$

TABLE 4.5 – Probabilités des différentes voies de relaxations par rapport à la relaxation Auger spectateur à partir des états électroniques intermédiaires $1s^{-1}4p'$ et $1s^{-1}6p'$.

l'orbitale $4p$, 14% via le processus de « shake-down » vers l'orbitale $5p$ et environ 2% via le processus de « shake-up » vers l'orbitale $7p$.

Dans le cas moléculaire, l'interprétation des paramètres d'ajustement est bien plus complexe et nécessite une approche légèrement différente. Dans la partie suivante, nous appliquons notre modèle d'ajustement aux molécules HCl et CH₃Cl.

4.2.2 Les molécules HCl et CH₃Cl

Dans cette section, nous étudions les états finals $2p^{-2}6\sigma$, $2p^{-2}4s\sigma$ et $2p^{-2}4p$ de la molécule HCl et $2p^{-2}8a_1$ et $2p^{-2}4p$ de la molécule CH₃Cl que nous avons identifiés dans les cartes 2D (3.1) pour la molécule CH₃Cl et (3.5) pour la molécule HCl, dans le chapitre précédent.

4.2.2.1 Description des sections efficaces des différents états finals dans la molécule HCl

Dans la figure 4.6, nous avons représenté le spectre PEY de la molécule HCl ainsi que les sections efficaces correspondantes aux états finals $2p^{-2}6\sigma$, $2p^{-2}4s\sigma$ et $2p^{-2}4p$. L'intensité des sections efficaces (en unités arbitraires) est tracée en fonction de l'énergie incidente. Afin de trouver les positions des énergies de résonance des différentes transitions on ne peut pas utiliser la méthode du défaut quantique comme dans le cas de l'argon présenté précédemment. Nous avons donc réalisé les ajustements des 4 spectres simultanément en

laissant libres les positions des résonances, mais avec la contrainte que les positions des contributions directes devaient être les mêmes sur les 4 spectres. Le résultat de notre ajustement est représenté par une ligne noire et les points expérimentaux par des points noirs. Pour le spectre PEY, les contributions des différents états intermédiaires excités avec une lacune en couche profonde sont indiquées par des courbes de couleurs et la contribution du continuum est repérée par une ligne noire pointillée.

Sur le spectre PEY tracé sur la figure 4.6, on observe tout d'abord que la contribution correspondant à l'état $1s^{-1}6\sigma'$ (en rouge), est beaucoup plus large que les contributions correspondant aux états $1s^{-1}\text{Rydberg}'$. Ceci est dû à la dynamique nucléaire ayant lieu dans l'état intermédiaire $1s^{-1}6\sigma'$ (cf. chapitre 3). De plus, la forme de la courbe est très proche d'une fonction Gaussienne, ce qui est en accord avec notre traitement de la dynamique nucléaire. On observe également que l'intensité des contributions des états $1s^{-1}\text{Rydberg}'$ n'est pas négligeable par rapport à celle de l'état $1s^{-1}\text{LUMO}'$. Particulièrement la contribution de l'état $1s^{-1}4p\sigma'/\pi'$ qui est d'intensité comparable.

Dans la section efficace $2p^{-2}(^1D)6\sigma$, on observe un pic très intense correspondant à la désexcitation spectatrice ($1s^{-1}6\sigma' \rightarrow 2p^{-2}6\sigma$) et une faible contribution autour des énergies de résonances des états intermédiaires $1s^{-1}4s\sigma'$ et $1s^{-1}4p\sigma'/\pi'$ qui correspond à des processus de « shake-down ».

Dans la section efficace $2p^{-2}(^1D)4s\sigma$, on observe que le pic le plus intense est situé aux environs de l'énergie de la résonance de l'état $1s^{-1}4s\sigma'$. Il s'agit du processus de désexcitation spectateur. On observe également deux fortes contributions, l'une proche de l'énergie de résonance de la transition $1s^{-1}4p\sigma'/\pi'$ qui correspond au processus de « shake-down » d'un électron excité vers l'orbitale $4p\sigma/\pi$ et l'autre proche de l'énergie de résonance de la transition $1s^{-1}6\sigma'$ qui correspond au processus de « shake-up » d'un électron excité vers l'orbitale 6σ .

Enfin, dans la section efficace de l'état $2p^{-2}(^1S)4p\sigma/\pi$, on observe les contributions des trois états intermédiaires décrits précédemment. Le pic situé vers 2824 eV correspond au processus de « shake-up » d'un électron excité vers l'orbitale 6σ , le pic situé à 2827 eV correspond au processus de « shake-up » d'un électron initialement situé sur l'orbitale $4s\sigma$ et le pic le plus intense vers 2828 eV correspond à la désexcitation spectatrice ($1s^{-1}4p\sigma'/\pi' \rightarrow 2p^{-2}4p\sigma/\pi$). Nous avons représenté la section efficace de l'état $2p^{-2}(^1S)4p\sigma/\pi$ et non $2p^{-2}(^1D)4p\sigma/\pi$ car comme on peut le voir dans la carte 2D de la molécule HCl (figure 3.5) l'état final correspondant au 1D se situe aux mêmes énergies que l'état final $2p^{-2}(^1S)6\sigma$ et qu'il est donc difficile à extraire. L'état $2p^{-2}(^1S)4p\sigma/\pi$ est quant à lui bien isolé.

Pour les sections efficaces, nous avons pris en compte les termes ELI $6\sigma - 4s\sigma$, $6\sigma - 4p$ et $4s\sigma - 4p\sigma/\pi$ comme décrits dans l'équation 4.10 en utilisant la formule 3.14, avec les paramètres décrits dans le chapitre 3, pour représenter la fonction g dans le cas de la transition $1s \rightarrow 6\sigma$. Par souci de clarté, nous n'avons représenté ces termes d'interférences que sur la section efficace correspondant à l'état $2p^{-2}4s\sigma$. Les lignes pointillées servent à repérer le décalage du maximum du pic correspondant à l'état $1s^{-1}6\sigma$ dans les différentes sections efficaces. Comme vu précédemment dans l'argon, ce décalage est dû aux termes d'ELI. Des décalages similaires dans la position des pics sont également présents pour les états $4s\sigma$ et $4p$, mais sont cependant trop faibles pour être observés directement.

4.2.2.2 Désintrication des différents états finals

Dans le cas des molécules, nous ne pouvons pas extraire les mêmes informations que dans le cas atomique avec des états électroniques bien séparés. Ceci est dû au fait que plusieurs états de symétries différentes peuvent se recouvrir, aussi bien pour les états intermédiaires que finals, induisant une complexité supplémentaire. Comme discuté dans la partie formalisme, afin de tenir compte de ce point, nous avons introduit un nouveau paramètre d'ajustement, $\beta_{i,j}$, que nous nommerons paramètre d'interférence.

Nous rappelons que lorsque les facteurs $\beta_{i,j} = \pm 1$, le terme ELI est maximal. Il s'agit alors d'interférences entre états intermédiaires électroniques de même symétrie bien séparés en énergie se désexcitant vers le même état final. Lorsque deux états intermédiaires sont de symétrie différente, leurs désexcitations vers le même état final ne peut pas entraîner d'interférences et $\beta_{i,j} = 0$. Cependant, lorsque différents états de symétries différentes se recouvrent, comme par exemple dans le cas de la section efficace $2p^{-2}4p\sigma/\pi$, il est expérimentalement impossible d'avoir accès aux paramètres $\beta_{i,j}$ individuels et on obtient alors un paramètre d'interférence global qui peut prendre n'importe quelle valeur dans l'intervalle $[-1; 1]$.

Dans le cas de la molécule HCl nous avons extrait trois paramètres d'interférences : $\beta_{6\sigma,4s\sigma}$, $\beta_{6\sigma,4p\sigma/\pi}$ et $\beta_{4s\sigma,4p\sigma/\pi}$. On s'intéresse dans un premier temps à $\beta_{6\sigma,4s\sigma}$ dans les sections efficaces $2p^{-2}4s\sigma$ et $2p^{-2}6\sigma$ où il est proche de ± 1 dans les deux cas. L'effet ELI entre les états 6σ et $4s\sigma$ dans la section efficace $2p^{-2}4s\sigma$, c'est-à-dire la population de cet état final via les états intermédiaires $1s^{-1}6\sigma'$ et $1s^{-1}4s\sigma'$ peut être décrit par les éléments de matrice :

$$\langle g.s. | \mathcal{D} | 1s^{-1}6\sigma' \rangle \langle 1s^{-1}6\sigma' | \mathcal{Q} | 2p^{-2}4s\sigma \rangle \langle 2p^{-2}4s\sigma | \mathcal{Q} | 1s^{-1}4s\sigma' \rangle \langle 1s^{-1}4s\sigma' | \mathcal{D} | g.s. \rangle$$

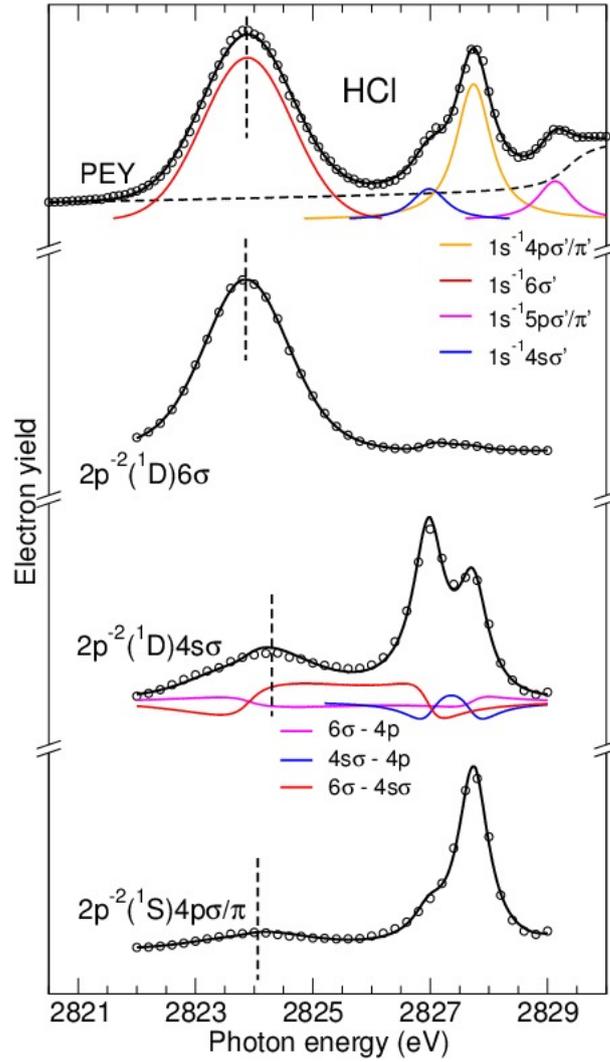


FIGURE 4.6 – Représentation du spectre PEY et des sections efficaces des états finals $2p^{-2}6\sigma$, $2p^{-2}4s\sigma$ et $2p^{-2}4p$ dans la molécule HCl. Les lignes en traits pleins passant par les points expérimentaux représentent le résultat de nos ajustements. Les courbes représentées sous le spectre PEY correspondent aux contributions individuelles des états intermédiaires excités $1s^{-1}V'$. En-dessous de la section efficace de l'état final $2p^{-2}4s\sigma$, nous avons représenté les contributions ELI entre les différents états discrets.

On définit :

$$\langle g.s. | \mathcal{D} | 1s^{-1}6\sigma' \rangle \langle 1s^{-1}6\sigma' | \mathcal{Q} | 2p^{-2}4s\sigma \rangle = \sqrt{I(6\sigma', 4s\sigma)}$$

$$\langle 2p^{-2}4s\sigma | \mathcal{Q} | 1s^{-1}4s\sigma' \rangle \langle 1s^{-1}4s\sigma' | \mathcal{D} | g.s. \rangle = \sqrt{I(4s\sigma', 4s\sigma)}$$

comme les amplitudes des processus de « shake-up », d'un électron excité sur l'orbitale 6σ dans l'état intermédiaire, et spectateur respectivement. Ces amplitudes sont décrites par le produit d'une fonction Gaussienne et d'une Lorentzienne dans le premier cas et par une fonction Lorentzienne pour le second.

Dans notre modèle d'ajustement ELI est représenté par le produit de ces amplitudes et du terme d'interférence : $\sqrt{I(6\sigma', 4s\sigma)}\sqrt{I(4s\sigma', 4s\sigma)}\beta_{6\sigma, 4s\sigma}$. Dans le cas présent, l'état final est isolé et peuplé par deux états intermédiaires différents de même symétrie, on attend donc $\beta_{6\sigma, 4s\sigma} = \pm 1$, ce qui correspond aux résultats présentés dans la table 4.6. Pour rappel, le signe \pm provient des signes des éléments de matrice et recouvrements individuels dans les termes ELI. Ces signes peuvent être obtenus par des calculs théoriques, hors du cadre de cette thèse. Pour le terme ELI $6\sigma - 4s\sigma$, en considérant des transitions monopolaires vers l'état final $2p^{-2}6\sigma$, on attend également une valeur $\beta_{6\sigma, 4s\sigma} = \pm 1$ pour les mêmes raisons qu'expliquées précédemment.

Dans le cas de la section efficace $2p^{-2}4p\sigma/\pi$, la situation est plus compliquée car deux états finals se recouvrent et ne peuvent être résolus. La situation devient moins claire pour les termes ELI impliquant les états intermédiaires $1s^{-1}4p\sigma'/\pi'$. Dans le cas de transitions monopolaires, il ne peut y avoir interférences qu'entre les états $4p\sigma$ et 6σ ou $4s\sigma$ (où $\beta_{i,j} \pm 1$), mais pas entre les états $4p\pi$ et 6σ ou $4s\sigma$ (où $\beta_{i,j} = 0$). Nous pouvons décrire le terme ELI entre les états 6σ et $4p\sigma$ comme :

$$\langle g.s. | \mathcal{D} | 1s^{-1}6\sigma' \rangle \langle 1s^{-1}6\sigma' | \mathcal{Q} | 2p^{-2}4p\sigma \rangle \langle 2p^{-2}4p\sigma | \mathcal{Q} | 1s^{-1}4p\sigma' \rangle \langle 1s^{-1}4p\sigma' | \mathcal{D} | g.s. \rangle$$

Cependant, l'amplitude $\langle 2p^{-2}4p\sigma | \mathcal{Q} | 1s^{-1}4p\sigma' \rangle \langle 1s^{-1}4p\sigma' | \mathcal{D} | g.s. \rangle = \sqrt{I(4p\sigma', 4p\sigma)}$ ne peut pas être obtenue directement. A la place, nous n'avons accès expérimentalement qu'au terme : $\sqrt{I(4p\sigma', 4p\sigma)} + I(4p\pi', 4p\pi) = \sqrt{I(4p', 4p)}$. Pour surmonter cette difficulté, nous pouvons définir $\sqrt{I(4p\sigma', 4p\sigma)} = \cos(\alpha) \cdot \sqrt{I(4p', 4p)}$ et $\sqrt{I(4p\pi', 4p\pi)} = \sin(\alpha) \cdot \sqrt{I(4p', 4p)}$, comme représenté dans la figure 4.7.

L'idée de cette représentation est de pouvoir définir directement dans notre cas $\beta_{i,j} = \cos(\alpha)$. En effet, lorsque les états $4p'$ et $4p$ sont « parfaitement » de symétrie σ ($\alpha = 0$), il y aura interférence avec les états 6σ et $4s\sigma$. Dans ce cas, $\beta_{i,j} = \pm 1 = \pm \cos(\alpha)$. De même, si les états $4p'$ et $4p$ sont de symétrie π ($\alpha = \frac{\pi}{2}$), $\beta_{i,j} = 0 = \cos(\alpha)$. On peut ainsi déterminer le rapport des états de différentes symétries en posant :

$$\frac{I(4p\pi', 4p\pi)}{I(4p\sigma', 4p\sigma)} = \tan^2(\alpha)$$

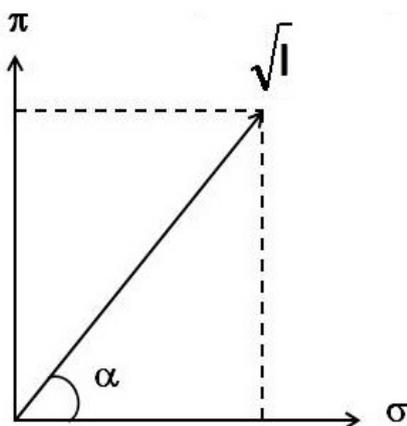


FIGURE 4.7 – Représentation schématique de la façon dont nous pouvons estimer le rapport entre des états électroniques de différentes symétries se recouvrant.

Nous avons regroupé les valeurs des termes $\beta_{i,j}$ obtenus à partir des ajustements dans la table 4.6.

Etat final	$\beta_{6\sigma,4s\sigma}$	$\beta_{6\sigma,4p\sigma/\pi}$	$\beta_{4s\sigma,4p\sigma/\pi}$
$2p^{-2}6\sigma$	0.57	-0.03	-0.45
$2p^{-2}4s\sigma$	-1.00	0.47	-0.27
$2p^{-2}4p\sigma/\pi$	-1.00	0.14	-0.18

TABLE 4.6 – Résultats des ajustements pour les paramètres $\beta_{i,j}$ dans HCl.

On observe que $\beta_{6\sigma,4p\sigma/\pi} = 0.14$ et $\beta_{4s\sigma,4p\sigma/\pi} = -0.18$, ce qui nous amène à $\frac{I(4p\pi',4p\pi)}{I(4p\sigma',4p\sigma)} = 50$ et 30 respectivement. Ces valeurs décrivent les rapports de branchement des états intermédiaires Cl $1s^{-1}4p\pi'$ / Cl $1s^{-1}4p\sigma'$ vers l'état final $2p^{-2}4p$. Si l'on imagine des probabilités des processus de « shake » pour les électrons $4p\sigma$ et $4p\pi$ similaires pendant la désexcitation Auger, on peut alors les comparer aux calculs faits par Fronzoni *et al.* [116] pour le spectre d'absorption Cl $1s^{-1}$. Ces calculs présentent des rapports allant de 7.8 à 320, ce qui correspond à des valeurs de $\beta_{i,j}$ entre 0.06 et 0.34. Un accord raisonnable est observé entre les valeurs expérimentales et théoriques.

Ces résultats montrent qu'en principe, c'est-à-dire avec un analyseur d'électrons posi-

tionné à l'angle magique par rapport à l'axe de polarisation de la lumière nous permettant de mesurer des sections efficaces absolues, notre procédure d'ajustement peut permettre de désintriquer expérimentalement les contributions des états intermédiaires non résolus comme les états $1s^{-1}4p\sigma'/\pi'$. Nos mesures ont été réalisées avec l'analyseur orienté parallèlement à la polarisation du photon incident, ce qui signifie que les résultats présentés ne donnent pas de valeurs absolues. Néanmoins, nous pensons que ces résultats peuvent être considérés comme semi-quantitatifs et sont cohérents en comparaison des valeurs théoriques.

Nous pouvons commenter les valeurs de $\beta_{6\sigma,4p\sigma/\pi}$ et $\beta_{4s\sigma,4p\pi}$ dans les états finals $2p^{-2}6\sigma$ et $2p^{-2}4s\sigma$. En ne considérant que des processus de « shake » monopolaires, seul l'état intermédiaire $1s^{-1}4p\sigma'$ devrait pouvoir se désexciter sur les états finals $2p^{-2}6\sigma$ et $2p^{-2}4s\sigma$, on s'attendrait donc à ce que les valeurs des $\beta_{i,j}$ susmentionnées soient proches de ± 1 , or les résultats en diffèrent. Ceci peut être expliqué par plusieurs facteurs, dans le cas de l'état final $2p^{-2}6\sigma$, l'amplitude du processus de « shake » provenant de l'état intermédiaire $1s^{-1}4p\sigma'$ est très faible devant celle de la désexcitation spectatrice, ce qui fait que le terme ELI aura une influence négligeable sur la forme de la courbe, impliquant que la valeur de l'ajustement est soumise à une grande incertitude.

Dans le cas du terme ELI entre les états intermédiaires $1s^{-1}4s\sigma'$ et $1s^{-1}4p\sigma'$, les amplitudes des processus de « shake » étant comparables, mêmes faibles le terme ELI aura alors un effet sur la forme de la courbe, ce qui explique que l'on observe une valeur plus proche de celle attendue. Un autre facteur pouvant expliquer ces différences, est que nous n'avons pu extraire les sections efficaces que pour des énergies allant jusqu'à 2828.25 eV, c'est-à-dire que nous avons été obligés de négliger les états de Rydberg proches du seuil et les états du continuum dans nos ajustements. Enfin, notre modèle correspond à une simplification de la réalité dans le cas de la dynamique nucléaire.

4.2.2.3 Description des sections efficaces des différents états finals dans la molécule CH₃Cl

Dans la figure 4.8, nous avons représenté le spectre PEY et les sections efficaces des états finals $2p^{-2}(^1D)8a_1$ et $2p^{-2}(^1S)4p$ de la molécule CH₃Cl après excitation résonante d'un électron $1s$ du chlore. Comme pour la molécule HCl, tous les spectres ont été ajustés simultanément en contraignant les positions des différentes contributions aux mêmes énergies pour les trois spectres. Les points noirs représentent les points expérimentaux, la ligne noire est le résultat de nos ajustements et les contributions individuelles des différents états sont représentées par des courbes de couleur.

Le spectre PEY est considérablement plus simple que celui de HCl et ne présente que deux états excités : $1s^{-1}8a_1'$ et $1s^{-1}4p'$. Néanmoins, dans la procédure d'ajustement, nous avons également pris en compte les contributions des états $1s^{-1}5p'$ et $1s^{-1}mp'$ (où $m > 5$) représentés par des fonctions Lorentziennes individuelles plutôt qu'incluses dans la fonction arctangente représentant le continuum. Ceci était nécessaire pour décrire la forte intensité à haute énergie de photon dans la section efficace correspondant à l'état $2p^{-2}(^1S)4p$.

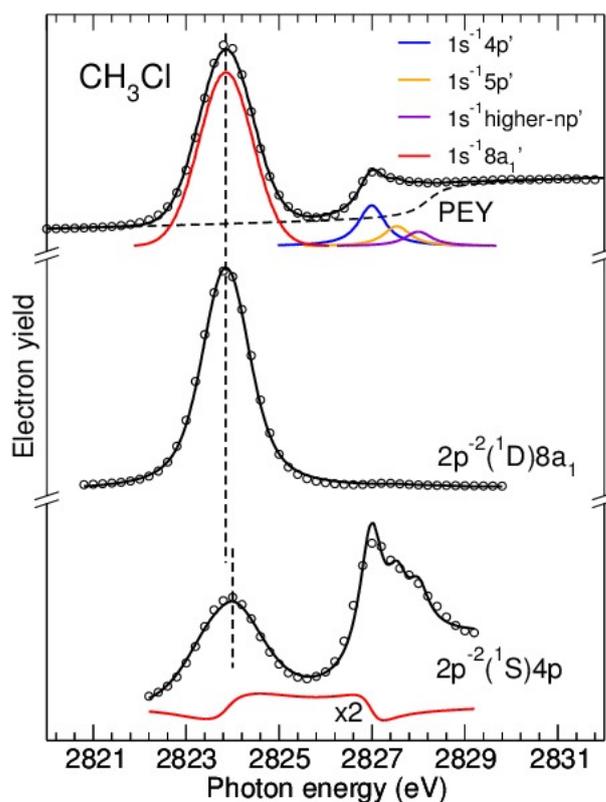


FIGURE 4.8 – Représentation du spectre PEY et des sections efficaces des états finals $2p^{-2}8a_1$ et $2p^{-2}4p$ dans la molécule CH_3Cl . Les lignes en traits pleins passant par les points expérimentaux représentent le résultat de nos ajustements. Les courbes représentées sous le spectre PEY correspondent aux contributions individuelles des états intermédiaires excités $1s^{-1}V'$. En-dessous de la section efficace de l'état final $2p^{-2}4p$, nous avons représenté les contributions ELI.

Comme dans la molécule HCl, il y a des interférences entre les différents états électroniques dans CH_3Cl , mais les effets de ces termes sont beaucoup moins prononcés et peuvent s'observer principalement par le léger décalage en énergie du maximum du pic correspondant à la résonance de l'état $1s^{-1}8a_1'$, entre les deux sections efficaces, représenté

par la ligne en pointillés dans la figure 4.8.

La différence principale entre les deux molécules est la différence d'intensité des contributions $1s^{-1}\text{Valence}'$. Dans le cas de la molécule HCl, ces intensités sont comparables à celle de l'état $1s^{-1}6\sigma'$, alors que dans le cas de la molécule CH_3Cl , la contribution provenant de l'état $1s^{-1}8a'_1$ est beaucoup plus intense. Afin d'illustrer cette différence nous avons simulé deux cas différents. Dans le premier (figure 4.9), nous avons représenté deux contributions de même intensité représentées par des fonctions Lorentziennes (courbes bleue et rouge). Nous avons également représenté le terme ELI en rouge pointillé et la somme représentée en noire. Nous avons choisi arbitrairement les amplitudes positives, ce qui nous permet de remarquer que dans ce cas l'effet du terme ELI « écarte » les maxima des pics.

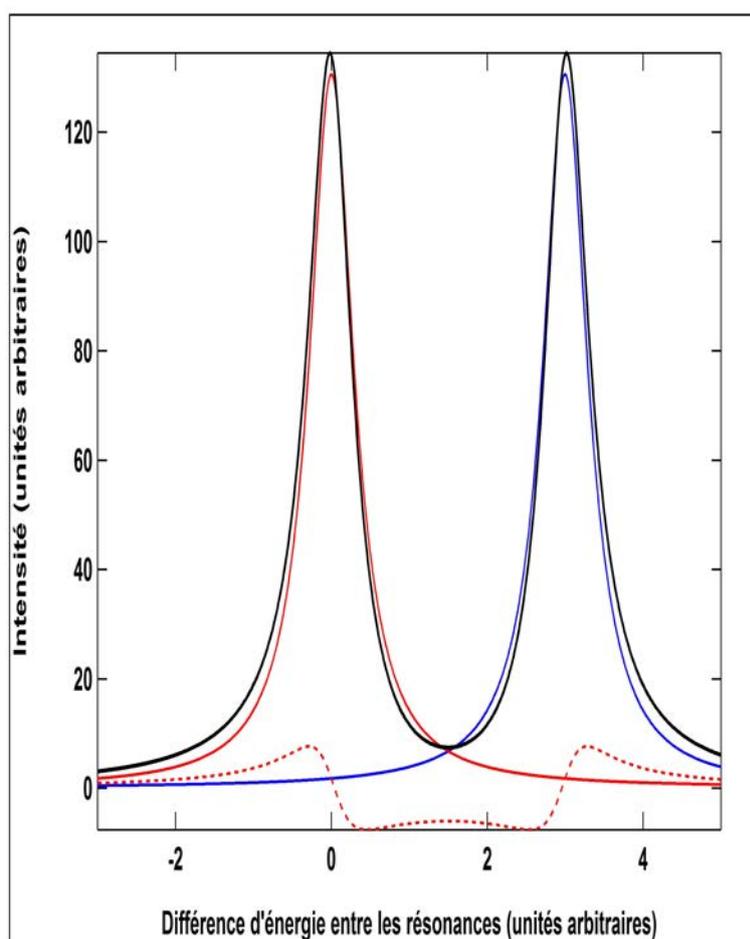


FIGURE 4.9 – Représentation de l'effet ELI dans le cas de deux contributions de même intensité.

Nous avons ensuite simulé le cas où les amplitudes des deux pics sont très différentes

mais en gardant le même produit des amplitudes, afin que le terme ELI soit le même et avons représenté les différentes contributions dans la figure 4.10.

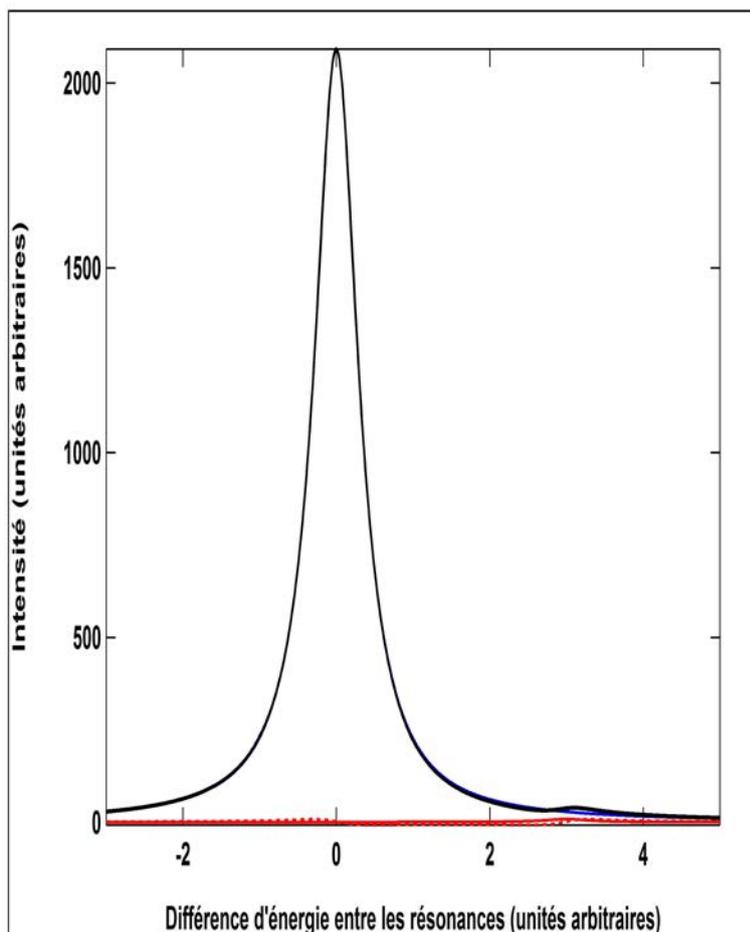


FIGURE 4.10 – Représentation de l'effet ELI dans le cas de deux contributions aux intensités très différentes.

Dans le second cas on n'observe quasiment plus aucun effet du terme ELI, que ce soit sur la forme des courbes ou la position des maxima des pics. Dans ce contexte, les résultats des ajustements sur la molécule CH_3Cl sont beaucoup plus incertains que ceux sur la molécule HCl . De plus, une autre difficulté provient du fait que de représenter les contributions des états de Rydberg par des fonctions Lorentziennes est probablement moins précis que dans le cas de la molécule HCl à cause de différentes transitions vibrationnelles. Nous ne pouvons pas résoudre les transitions vibrationnelles pour des états excités ou ionisés en couche K du chlore, à cause d'une grande largeur naturelle due à la durée de vie. Cependant, nous pouvons considérer les transitions vibrationnelles des états $1s^{-1}$ et $2p^{-1}$ similaires, du fait que la localisation exacte de la lacune dans des couches internes a un effet négligeable

sur les électrons de valence responsables de la géométrie de la molécule. Kivilompolo *et al.* [109] ont mesuré un spectre de photoélectrons $2p^{-1}$ du chlore dans la molécule HCl avec une haute résolution, et n’observent quasiment aucune trace d’élargissement des pics ou d’asymétrie dus aux transitions vibrationnelles. Par contre, dans le cas de la molécule CH_3Cl , on observe dans le spectre de photoélectron $\text{Cl } 2p^{-1}$ mesuré par Rosso *et al.* [117] des lignes asymétriques d’une largeur totale ≈ 500 meV, bien plus larges que la résolution expérimentale (≈ 85 meV) et que l’élargissement dû à la durée de vie dans le cas d’un électron $2p$ du chlore (≈ 85 meV). Cela suggère la présence de transitions vibrationnelles non résolues. Dans ce cas, nous avons discuté dans le chapitre 3, du fait qu’une fonction Lorentzienne ne soit pas la plus adaptée pour représenter ces contributions.

Malgré les approximations faites dans notre modèle, il est clair que pour réaliser l’ajustement de la section efficace $2p^{-2}(^1S)4p$, il est nécessaire d’ajouter la contribution des termes ELI. Que ce soit pour décrire le décalage en énergie par rapport à la résonance de la transition $1s \rightarrow 8a_1$ ou l’intensité spectrale non négligeable vers 2825.5 eV d’énergie de photon. La courbe rouge montre la contribution ELI entre les états $1s^{-1}8a'_1$ et $1s^{-1}4p'$. En fonction du nombre de fonctions Lorentziennes utilisées pour représenter les états de Rydberg non résolus, on trouve une valeur du terme d’interférence $\beta_{8a_1,4p}$ entre -0.2 et -0.35. Cette valeur nous indique que la contribution spectrale que nous avons nommé $4p$ est principalement de symétrie e , on trouve alors un rapport : $\frac{I(4pe',4pe)}{I(4pa'_1,4pa_1)}$ entre 7 et 25. Ce résultat coïncide avec ce que nous avons trouvé pour HCl puisque l’orbitale $4pe(4pa_1)$ dans la symétrie C_{3v} correspond à l’orbitale $4p\pi(4p\sigma)$ pour le groupe de symétrie $C_{\infty v}$, ce qui signifie que l’excitation vers les orbitales de Rydberg orientées dans la même direction que la liaison chimique est bien moins intense que vers les orbitales de Rydberg perpendiculaires à la liaison chimique.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un nouveau modèle d’ajustement permettant de traiter les interférences entre états électroniques. Nous avons utilisé ce modèle pour extraire les termes d’interférence dans l’atome d’argon et les molécules HCl et CH_3Cl , ce qui nous a notamment permis de comprendre l’effet d’ELI sur la forme des sections efficaces, tant pour le décalage en énergie des maxima d’intensité des pics que pour la forme asymétrique des contributions.

Dans le cas de l’argon, nous avons pu accéder aux produits des éléments de matrice dipolaire et intégrales de recouvrement, et nous avons également pu extraire les probabilités

des processus de « shake » pour les différents états intermédiaires.

Le cas moléculaire est bien plus complexe, principalement à cause de deux facteurs. Le premier est la dynamique nucléaire induite lors de la promotion d'un électron d'une couche profonde vers une orbitale à caractère antiliant que nous avons pris en compte en utilisant une forme approchée de la formule de Kramers-Heisenberg. Le second facteur est le recouvrement de différents états initiaux et finals de symétries différentes et non résolus. Ce recouvrement nous a conduit à ajouter à notre modèle un terme d'interférence $\beta_{i,j}$ dont la valeur nous a permis de déterminer les rapport de ces différents termes. Nous avons ainsi pu observer que les excitations vers les orbitales de Rydberg se font préférentiellement dans celles situées perpendiculairement à la liaison chimique.

Nous avons également observé pour l'argon et les molécules HCl et CH₃Cl, que dans le cas du processus de « shake-up » le signe de l'intégrale de recouvrement est opposé à celui des processus spectateur et de « shake-down ». Ceci est particulièrement intéressant pour décrire l'effet d'ELI sur les courbes de sections efficaces.

Il sera cependant intéressant dans le futur d'améliorer notre modèle et notre code afin de mieux prendre en compte l'effet des transitions vibrationnelles, car il nous semble qu'ELI est un effet général dans le cas d'espèces où les durées de vie des états excités sont courtes, ce qui est le cas des couches profondes pour les atomes de la troisième période et *a fortiori* pour ceux des périodes suivantes.

Enfin, nous avons présenté en début de ce chapitre deux méthodes pour ajuster les sections efficaces, l'une étant d'ajuster les spectres AR puis d'intégrer les ajustement sur l'énergie cinétique. Dans la figure 4.11, nous présentons les résultats d'ajustements de spectres AR pour quelques énergies de photon autour de la résonance de la transition $1s \rightarrow \text{LUMO}$ dans les molécules HCl et CH₃Cl.

Pour éviter d'avoir trop de paramètres d'ajustement, nous nous sommes restreints aux états finals $2p^{-2}(^1D)V$ dans les deux molécules. Le résultat des ajustements est représenté en bleu et les points expérimentaux sont en rouge. Dans les deux molécules l'accord est bon et l'avantage de cette méthode est qu'elle permettrait de trouver toutes les grandeurs physiques intéressantes (durée de vie des états intermédiaires, largeur du facteur Franck-Condon, amplitudes des produits des éléments de matrice et intégrales de recouvrement et termes d'interférences) directement à partir des cartes 2D.

Nous présentons dans la figure 4.12, le résultat de cet ajustement en ne prenant en compte que les termes spectroscopiques 1D dans la molécule HCl. La carte 2D issue des mesures expérimentales est représentée à gauche de la figure et la carte 2D simulée à droite.

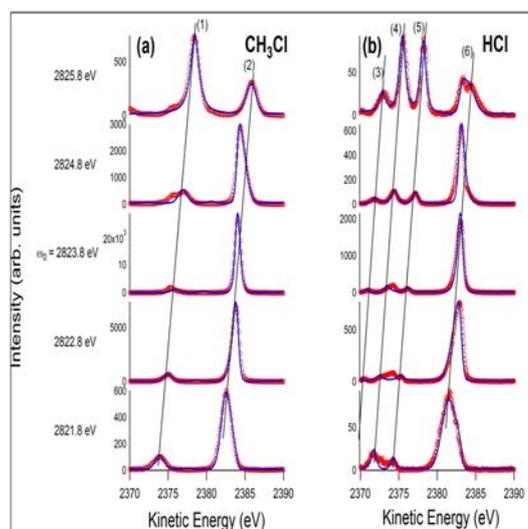


FIGURE 4.11 – Spectres Auger résonants des molécules CH_3Cl (a) et HCl (b) pour plusieurs énergies incidentes autour de l'énergie de résonance $1s^{-1}$ LUMO. Les ronds représentent les points expérimentaux et les traits pleins le résultat de notre ajustement. Pour CH_3Cl , le pic (1) correspond à l'état final $2p^{-2}(^1D)4p$ et le pic (2) à l'état final $2p^{-2}8a_1$. Pour la molécule HCl , les pic (3) à (6) correspondent respectivement aux états finals $2p^{-2}(^1D)3d\sigma$, $2p^{-2}(^1D)4p\sigma/\pi$, $2p^{-2}(^1D)4s\sigma$ et $2p^{-2}(^1D)6\sigma$.

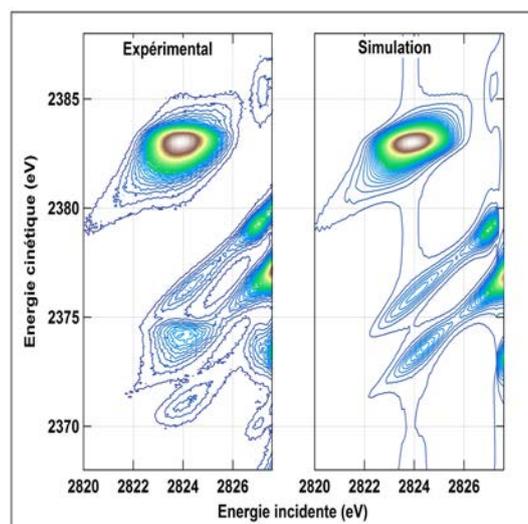


FIGURE 4.12 – Cartes 2D de la molécule HCl . A gauche, nous avons représenté la carte 2D expérimentale et à droite, le résultat de notre simulation.

L'accord entre les deux cartes 2D sera sans aucun doute amélioré lorsque tous les états auront été pris en compte dans le code d'ajustement, mais cette amélioration ne devrait

pas représenter une grande difficulté en terme algorithmique.

Chapitre 5

DOUBLES TROUS DE CŒUR DANS LES ATOMES ET MOLÉCULES

Dans ce chapitre, nous présentons des mesures de photoélectrons et d'électrons Auger après création de deux lacunes en couche K par un seul photon, dans l'atome de néon et dans les molécules CO_2 et H_2O . Nous montrons qu'en utilisant une méthode « traditionnelle » de spectroscopie d'électrons, à haute résolution, nous pouvons mesurer avec précision les durées de vie de ces états doublement ionisés. Les différentes contributions des spectres Auger suivant la création des états K^{-2} et $K^{-2}V$ ont été identifiées par une approche semi-empirique et comparées aux résultats de calculs *ab initio*.

Dans la prochaine partie, nous nous intéressons au formalisme utilisé pour calculer *ab initio* les sections efficaces des photoélectrons $K^{-2}V$ et des électrons Auger des DCH, permettant de reproduire les différents spectres expérimentaux.

5.1 Formalisme

5.1.1 Sections efficaces des photoélectrons

Les sections efficaces différentielles théoriques présentées dans ce chapitre, ont été calculées à partir d'un modèle théorique développé récemment par Carniato *et al.* pour l'interprétation des spectres de photoélectrons issus des états $K^{-2}V$ dans plusieurs molécules [69, 71, 72] et que nous appliquons ici au cas du néon.

Pour une énergie de photon fixe ω et une énergie cinétique du photoélectron ϵ émis dans un angle solide $d\Omega$, la section efficace partielle différentielle d'un état final f de l'ion

Ne⁺ peut s'exprimer en unités atomiques comme :

$$\frac{d\sigma_{\omega}^f}{d\epsilon d\Omega} = 4\pi^2\alpha \frac{(E_f + \epsilon)^2}{\omega} |T_{fo}(\omega, \epsilon, \Omega)|^2 \delta(\omega - (E_f + \epsilon); \Gamma_f) \quad (5.1)$$

où T_f est l'amplitude dipolaire de la transition, E_f est l'énergie de liaison de l'état final ionique et $\delta(\omega; \Gamma)$ est la fonction Lorentzienne prenant en compte la durée de vie de l'état avec un double trou de cœur. Les effets de corrélation entre l'électron émis dans le continuum et ceux restant sur les orbitales de l'ion ont été négligés. Dans le cas où seuls des électrons $1s$ sont ionisés ou promus, et en considérant le rayon incident comme parfaitement linéaire le long d'un axe z , on obtient :

$$|T_{ns}(\omega, \epsilon, \Omega)|^2 = |\langle \epsilon | z | 1s \rangle \langle (N-1)_{ns} | (1s)_o^{-1} \rangle|^2 |Y_{10}(\Omega)|^2 \quad (5.2)$$

pour la transition dite « directe », $\langle \epsilon | z | 1s \rangle$ correspond à l'élément de matrice dipolaire pour l'ionisation de l'électron $1s$ et $\langle (N-1)_{ns} | (1s)_o^{-1} \rangle$ est l'intégrale de recouvrement d'un état avec une lacune en couche K et l'état final avec deux lacunes en couche K et un électron sur l'orbitale ns , qui correspond donc au processus de « shake-up » (monopolaire) de l'électron $1s$ vers l'orbitale ns . Dans le cas de la transition conjuguée, l'intensité de la transition peut s'écrire comme :

$$|T_{np}(\omega, \epsilon, \Omega)|^2 = |\langle \epsilon | 1s \rangle \langle (N-1)_{np} | \sum_k^{N-1} z_k | (1s)_o^{-1} \rangle|^2 |Y_{00}(\Omega)|^2 \quad (5.3)$$

où $\langle \epsilon | 1s \rangle$ est l'intégrale de recouvrement qui représente le processus de « shake-off » monopolaire d'un électron $1s$, tandis que $\langle (N-1)_{np} | \sum_k^{N-1} z_k | (1s)_o^{-1} \rangle$ est l'élément de matrice dipolaire qui décrit l'excitation d'un électron $1s$ vers une orbitale np . La somme $\sum_k^{N-1} z_k$ représente les coordonnées individuelles des électrons et $Y_{lm}(\Omega)$ sont les harmoniques sphériques dans le cas des orbitales s ($l=0$) et p ($l=1$). Afin de décrire les effets de corrélation et de relaxation, une large base d'orbitales a été choisie, il s'agit de la base de Gaussiennes *aug-cc-pCV5Z*.

Les descriptions des états initial et final tiennent compte des simples et doubles excitations de valence et la description de l'état initial inclut également les excitations de cœur. Les éléments de matrice impliquant des fonctions d'onde du continuum ont été calculées en utilisant la combinaison de la technique d'approximation de « static-exchange (STEX-HF) » [118] et de la technique « Stieljes imaging » [119]. La description détaillée de ces deux techniques est hors-cadre de cette thèse, mais très brièvement, la première permet de définir l'Hamiltonien effectif qui sert à calculer tous les états discrets que le

photoélectron émis peut peupler, et la deuxième sert à décrire le continuum comme une somme continue d'une infinité de forces d'oscillateurs vers des états discrets. Afin de pouvoir être comparés aux résultats expérimentaux, l'équation 5.1 a été intégrée sur l'angle d'acceptance de l'analyseur, ce qui permet de tenir compte de la distribution angulaire des photoélectrons.

5.1.2 Calcul des distributions angulaires

Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique et pour une lumière linéairement polarisée, on peut écrire la section efficace différentielle de photoionisation, comme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(h\nu, \theta) = \frac{\sigma(h\nu)}{4\pi} [1 + \beta(h\nu)P_2(\cos\theta)] \quad (5.4)$$

où $P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ est le polynôme de Legendre d'ordre 2 et β le paramètre d'asymétrie introduit par Cooper et Zare [120] qui décrit la dépendance angulaire de l'émission d'électrons. Ce paramètre dépend du moment angulaire porté par l'électron émis et de l'énergie incidente. La condition $d\sigma > 0$ impose que : $-1 \leq \beta \leq 2$. Ω est l'angle solide dans lequel l'électron est émis et θ représente l'angle d'acceptance de notre analyseur, qui est $\theta_0 \approx 20^\circ$ dans le cas des mesures présentées ci-après.

Le polynôme de Legendre d'ordre 2 s'annule pour $\theta = 54.7^\circ$ que l'on appelle angle magique. Lorsque la mesure est réalisée à cet angle, le résultat est indépendant du paramètre β et est donc directement proportionnel à la section efficace totale σ .

Dans le cas de la station HAXPES, l'analyseur est fixé parallèlement à la polarisation du faisceau incident, ce qui implique des effets angulaires dus aux distributions angulaires des photoélectrons mesurés, que nous tentons d'estimer ci-après.

Dans la transition directe, l'électron 1s est émis en « emportant » le moment angulaire du photon et peut donc être considéré comme une « onde p » dont le paramètre d'asymétrie $\beta = 2$ et dans la transition conjuguée, l'électron 1s est émis dans le continuum après un processus de « shake-off » monopolaire, il peut donc être décrit par une « onde s » isotrope dont le paramètre d'asymétrie $\beta = 0$.

Le calcul détaillé des sections efficaces de photoionisation et de leur rapport dans les cas $\beta=0$ et $\beta=2$ est décrit ci-dessous. Pour obtenir les sections efficaces, il faut intégrer l'équation 5.4 sur tout l'angle solide :

$$\int \frac{d\sigma}{d\Omega}(h\nu, \theta)d\Omega = \int \frac{\sigma(h\nu)}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta(h\nu)}{2}(3\cos^2\theta - 1)\right]d\Omega \quad (5.5)$$

en posant $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ où ϕ est l'angle azimutal, on obtient :

$$\int \frac{d\sigma}{d\Omega}(h\nu, \theta) d\Omega = \frac{\sigma(h\nu)}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_0} [1 + \frac{\beta}{2}(3\cos^2\theta - 1)] \sin\theta d\theta d\phi \quad (5.6)$$

$$= \frac{\sigma(h\nu)}{2} \int_0^{\theta_0} [1 + \frac{\beta}{2}(3\cos^2\theta - 1)] \sin\theta d\theta \quad (5.7)$$

après intégration sur l'angle d'acceptance, on trouve pour $\beta = 2$:

$$\int \frac{d\sigma}{d\Omega}(h\nu, \theta) d\Omega = \frac{\sigma(h\nu)}{2} (1 - \cos^3\theta_0) \quad (5.8)$$

et pour $\beta = 0$:

$$\int \frac{d\sigma}{d\Omega}(h\nu, \theta) d\Omega = \frac{\sigma(h\nu)}{2} (1 - \cos\theta_0) \quad (5.9)$$

en posant $(1 - \cos^3\theta_0) = (1 - \cos\theta_0)(1 + \cos\theta_0 + \cos^2\theta_0)$, on obtient directement que le rapport entre les deux transitions est de $(1 + \cos\theta_0 + \cos^2\theta_0) = 2.82$, dans le cas d'une acceptance angulaire de 20° , i.e. l'intensité des contributions directes dans les spectres de photoélectrons que nous mesurons avec HAXPES doit être divisée par 2.82 pour être comparée à l'intensité des contributions conjuguées.

Dans la partie suivante, nous présentons le formalisme permettant de calculer les taux de désexcitation Auger dans le cas des hypersatellites et auquel nous comparons nos résultats expérimentaux.

5.1.3 Taux de désexcitation des hypersatellites

Dans le cas des atomes et en particulier du néon, Bhalla *et al.* [121] ont proposé une méthode de calcul des taux de transition après création d'états DCH et définissent le taux total de désexcitation Auger Γ_A comme :

$$\Gamma_A = 2\pi \overline{\sum} \left| \langle \phi_f(1, 2, \dots, N) | \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i(1, 2, \dots, N) \rangle \right|^2 \quad (5.10)$$

où $\overline{\sum}$ représente la moyenne et la somme sur les états initial et final, respectivement, ϕ_i et ϕ_f et r_{ij} la distance entre les deux électrons impliqués dans la désexcitation Auger.

On peut également réécrire le taux Auger total comme la somme des différents groupes,

par exemple, après création d'une lacune en couche K les électrons impliqués dans la relaxation Auger dans le cas du néon peuvent être les groupes $2s - 2s$, $2s - 2p$ et $2p - 2p$.

Le taux Auger d'un groupe, T_A , impliquant deux électrons n_1l_1 et n_2l_2 , décrits par leurs nombres quantiques principal et secondaire remplissant la lacune n_3l_3 et avec un électron émis dans le continuum El_4 se décrit par :

$$T_A(n_3l_3 \rightarrow n_1l_1, n_2l_2) = 2\pi N_{12} \overline{|\mathcal{M}|^2} \quad (5.11)$$

avec N_{12} qui décrit l'occupation N_1 et N_2 , des orbitales d'où viennent respectivement les électrons n_1l_1 et n_2l_2 , tel que :

$$\begin{aligned} N_{12} &= \frac{N_1 N_2}{(4l_1 + 2)(4l_2 + 2)} \quad \text{pour des électrons non équivalents,} \\ &= \frac{N_1(N_1 - 1)}{(4l_1 + 2)(4l_1 + 2 - 1)} \quad \text{pour des électrons équivalents} \end{aligned}$$

et \mathcal{M} est l'élément de matrice Coulombien :

$$\mathcal{M} = \langle \phi(n_3l_3, El_4) | \frac{1}{r_{12}} | \phi(n_1l_1, n_2l_2) \rangle. \quad (5.12)$$

En séparant les fonctions d'onde en une partie radiale et une partie angulaire et dans le couplage LSJM, on peut écrire :

$$\mathcal{M} = \tau(-1)^{L+l_1+l_4} \sum_K \left[R_K(1, 2, 3, 4) \langle l_3 || C^k || l_1 \rangle \langle l_4 || C^k || l_2 \rangle \begin{pmatrix} l_3 & l_4 & L \\ l_2 & l_1 & K \end{pmatrix} \right] \quad (5.13)$$

$$+ (-1)^{L+S} R_K(2, 1, 3, 4) \langle l_3 || C^k || l_2 \rangle \langle l_4 || C^k || l_1 \rangle \begin{pmatrix} l_3 & l_4 & L \\ l_2 & l_1 & K \end{pmatrix} \left] \delta_{MM'} \delta_{SS'} \delta_{LL'} \delta_{JJ'} \quad (5.14)$$

avec :

$$\langle l || C^k || l' \rangle = (-1)^l [(2l + 1)(2l' + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l' & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

et :

$$R_K(1, 2, 3, 4) = \int_0^\infty \int_0^\infty P_{n_1 l_1(i)} P_{n_2 l_2(j)} (r^K < /r^{K+1} > P_{n_3 l_3(i)} P_{El_4(j)} dr_i dr_j \quad (5.16)$$

$R_K(1, 2, 3, 4)$ sont les intégrales des parties radiales des électrons impliqués. Les chiffres 1,2,3,4 représentent respectivement les deux électrons impliqués dans l'effet Auger où la première position dans la parenthèse peut arbitrairement être choisie pour l'électron qui comble la lacune et la deuxième position pour l'électron émis dans le continuum. Le chiffre 3 correspond à la lacune créée lors de l'ionisation de l'électron et le chiffre 4, à l'électron émis dans le continuum. Dans l'équation 5.13, deux cas de figure sont représentés : le cas où l'électron 1 vient combler la lacune à l'aide de l'intégrale $R_K(1, 2, 3, 4)$ et celui où c'est l'électron 2 qui vient combler la lacune à l'aide de l'intégrale $R_K(2, 1, 3, 4)$. La forme de la fonction utilisée pour représenter l'électron dans le continuum peut se trouver dans la référence [122].

La partie angulaire est exprimée avec les notations $3 - j$ et $6 - j$ de Wigner. Dans le cas où les électrons sont équivalents, $\tau = \sqrt{\frac{1}{2}}$ et $\tau = 1$ sinon.

Cette méthode, datant de plus de 40 ans, donne des résultats excellentement proches de nos mesures expérimentales, comme nous le montrerons dans la partie suivante. Elle a pour avantage d'être relativement « simple » d'un point de vue computationnel et mériterait sans doute de l'attention dans le futur afin d'accompagner les futures mesures d'états DCH. Nous détaillerons davantage cette méthode de calcul dans l'annexe D.

Inhester *et al.* [123] ont appliqué une méthode similaire dans le cas de la molécule H_2O mais en tenant également compte de la dynamique nucléaire dans l'état intermédiaire excité. Pour ce faire, ils ont calculé les surfaces d'énergie potentielle et propagé les paquets d'onde nucléaires le long de ces surfaces pour différentes géométries de la molécule.

Dans la partie suivante nous détaillons le résultat de nos mesures des spectres de photoélectrons et d'hypersatellites dans le cas du néon.

5.2 Résultats et discussion dans le cas de l'atome de néon

5.2.1 Durée de vie des doubles trous

5.2.1.1 Ajustement du spectre de photoélectrons

Sur la figure 5.1, nous avons représenté l'intensité des pics de photoélectrons correspondant aux états $K^{-2}V$ en fonction de l'énergie de liaison. Les points rouges correspondent aux points expérimentaux, le résultat de notre ajustement est représenté en bleu et les fonctions de Voigt ayant servi à l'ajustement sont représentées en rouge en-dessous de l'ajustement.

Pour ajuster le spectre de photoélectrons présenté dans la figure 5.1 et mesuré à une énergie incidente de 2300 eV, nous avons utilisé des fonctions Voigt dont la Gaussienne correspond à la résolution expérimentale totale composée de la résolution de l'analyseur, de la bande-passante des photons et de l'élargissement des pics dû à l'effet Doppler thermique. Ces trois composantes ont été déterminés via les procédures décrites dans le chapitre 2. Les mesures ont été réalisées avec des fentes de l'analyseur ouvertes à $400\mu m$ de largeur et l'énergie de passage a été fixée à 200 eV. La résolution totale a été évaluée puis fixée à 292 meV. La largeur de la fonction Lorentzienne a été laissée libre et le résultat de l'ajustement donne une largeur $\Gamma_{K^{-2}} = 701 \pm 11$ meV. Enfin pour ajuster le fond, nous avons utilisé une fonction arctangente. Pour réaliser l'ajustement du spectre de photoélectrons présenté dans la figure 5.1, nous avons utilisé la macro d'ajustement SPANCF sur le logiciel Igor Pro qui est présentée dans les références [85, 86].

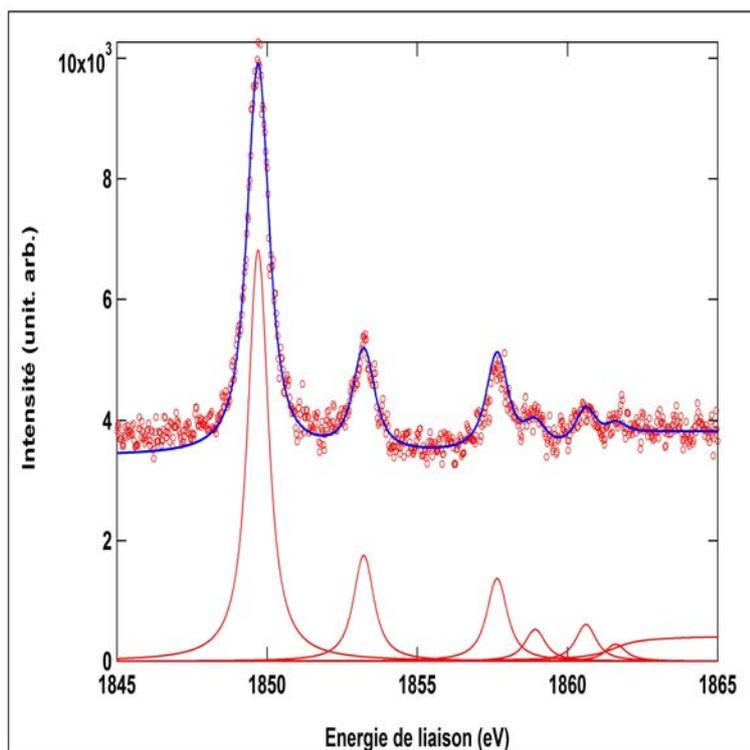


FIGURE 5.1 – Spectre de photoélectrons $K^{-2}V$ du néon tracé en fonction de l'énergie de liaison. Les ronds rouges sont les points expérimentaux, le trait bleu le résultat de notre ajustement et les fonctions individuelles et du continuum ayant servies à l'ajustement sont représentées en dessous du spectre. Les six pics correspondent aux deux séries de Rydberg $1s^{-2}ns^1$ et $1s^{-2}np^1$, avec $n \geq 3$.

On observe six pics qui correspondent aux deux séries de Rydberg, provenant des transitions directe et conjuguée, $1s^{-2}ns$ et $1s^{-2}np$ respectivement. Afin d'identifier les différentes contributions, nous avons utilisé le modèle du cœur équivalent. Un électron situé sur une orbitale de valence ou de Rydberg est sensible à une charge effective qui tient compte de celle du noyau et de l'écrantage des autres électrons. L'approximation de cœur équivalent, stipule que pour cet électron, la charge effective ressentie dans le cas où il y a une lacune dans une orbitale profonde est équivalente à celle ressentie par un électron situé sur la même orbitale dans le cas de l'atome au numéro atomique suivant ($Z+1$). Dans notre cas, nous avons créé un ion Ne^+ avec deux lacunes en couche interne, nous avons donc comparé les différences d'énergie entre les différents pics du spectre de photoélectrons aux états correspondant de Mg^+ suivant la table du NIST [84]. Nous avons représenté le résultat de notre ajustement et les valeurs de Mg^+ dans la table 5.1 :

Dans la table 5.1, E_b est l'énergie de liaison des différentes contributions dans le spectre

Etats $K^{-2}V$ de Ne^+	E_b (eV)	ΔE_b (eV)	Etats de Mg^+	$\Delta E'_b$ (eV)
$1s^{-2}3s^1$	1849.7	0.0	$3s^1$	0.0
$1s^{-2}3p^1$	1853.2	3.5	$3p^1$	4.4
$1s^{-2}4s^1$	1857.7	8.0	$4s^1$	8.7
$1s^{-2}4p^1$	1858.9	9.2	$4p^1$	10.0
$1s^{-2}5s^1$	1860.6	10.9	$5s^1$	11.6
$1s^{-2}5p^1$	1861.6	11.9	$5p^1$	12.1

TABLE 5.1 – Energies de liaison des états $K^{-2}V$ du néon et comparaison avec les états de l'ion Mg^+ dans l'approximation de cœur équivalent $Z+1$.

de photoélectrons $K^{-2}V$ du Ne^+ déterminées par notre ajustement. ΔE_b est la différence d'énergie relativement à l'état électronique $1s^{-2}3s^1$ et $\Delta E'_b$ est la différence d'énergie relativement à l'état électronique $3s^1$ dans Mg^+ . On observe que les écarts en énergie, dans le cas du néon, semblent correspondre à ceux dans le magnésium ce qui confirme l'attribution des états aux séries de Rydberg $1s^{-2}ns^1$, $1s^{-2}np^1$, $n \geq 3$. Le seuil de double ionisation a quant à lui été fixé à 1863 eV suivant la référence [124].

5.2.1.2 Modèle de Slater

Comme dit précédemment (cf. 2.3.2), nous avons trouvé un élargissement dû à la durée de vie de l'état avec un trou de cœur (SCH) de 242 ± 10 meV pour le néon. Cette valeur correspond à celle trouvée dans la référence [125]. Dans le cas des états $K^{-2}V$, nous avons trouvé un élargissement dû à la durée de vie de 701 ± 11 meV en ajustant le spectre de photoélectrons (figure 5.1). Cette durée de vie ne correspond pas exactement à celle de l'état $\text{Ne}^{2+}K^{-2}$ à cause de la présence d'un électron ns ou np , mais ces valeurs doivent converger pour un grand n , nous avons donc fait l'approximation qu'elles sont égales.

La durée de vie de l'état DCH est approximativement 2.9 fois plus courte que celle

de l'état SCH. Plusieurs articles théoriques prédisaient que l'élargissement dû à la durée de vie de l'état DCH était plus de deux fois plus grand que celui de l'état SCH, mais l'interprétation physique de ce phénomène n'était pas clairement abordée. Les différentes valeurs calculées d'élargissement dû à la durée de vie dans le cas de l'état $\text{Ne}^{2+}K^{-2}$ sont : 720 [121], 623 [124], 506 [126], 650 [127] et 805 [128] meV.

En première approximation, on pourrait imaginer que l'élargissement dû à la durée de vie d'un état électronique DCH est égal à deux fois celui d'un état SCH. La différence observée peut se comprendre qualitativement : lors de la création d'un (ou plusieurs) trou(s) de cœur, les électrons situés sur des orbitales plus éloignées ressentent la (ou les) charge(s) positive supplémentaire(s) et les orbitales se contractent par effet Coulombien. Dans le cas du néon, les orbitales de nombre quantique principal $n = 2$ sont celles impliquées dans la désexcitation Auger. D'après le modèle de Bohr, le rayon des orbitales peut être décrit comme : $n^2 a_0 / Z_{eff}$ avec a_0 le rayon de Bohr et Z_{eff} la charge effective, comme définie par Slater, vue par les électrons.

Comme $Z_{eff}(\text{DCH}) - 2 \cong Z_{eff}(\text{SCH}) - 1 \cong Z_{eff}(\text{g.s})$, les orbitales de nombre quantique $n = 2$ se contractent davantage dans le cas des états DCH, i.e. le recouvrement avec l'état final et le taux de désexcitation Auger augmentent. Pour les atomes à grand Z et conséquemment grand Z_{eff} , on s'attend à ce que l'effet soit moins grand, en accord avec les calculs de la référence [128]. Pour illustrer ces propos, on peut calculer dans le cas du néon et de l'argon le rapport γ des taux de désexcitations $1s^{-1} \rightarrow 2p^{-2}$ pour les états SCH et DCH.

D'après les tables de Clementi *et al.* [129, 130] qui donnent la charge effective, $Z_{eff}(\text{g.s})$ des différents électrons dans les atomes, on a pour les électrons $2p$ du néon $Z_{eff} = 5.758$, ce qui nous donne :

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{2\gamma(\text{DCH})}{\gamma(\text{SCH})} = 2 \frac{Z_{eff}(\text{SCH})}{Z_{eff}(\text{DCH})} \\ &= 2 \frac{5.758 - 1}{5.758 - 2} = 2.53 \end{aligned}$$

Où $\gamma(\text{SCH})$ et $\gamma(\text{DCH})$ représentent respectivement le rayon des orbitales $2p$ dans le cas d'une lacune simple et double respectivement. Note : on multiplie par 2, car l'électron $2p$ a deux lacunes à remplir et donc deux possibilités de désexcitation dans le cas des états DCH.

Dans le cas de l'argon, pour les électrons $2p$, $Z_{eff} = 14.008$, ce qui donne :

$$\gamma = 2 \frac{13.008}{12.008} = 2.17$$

Dans la référence [128] on trouve un rapport de 2.13 pour l'argon, en prenant un élargissement dû à la durée de vie de 700 meV pour le simple trou. Dans le chapitre 3, nous avons trouvé que l'élargissement dû à la durée de vie dans l'état de double trous en couche 3d de la molécule CH₃I était approximativement 2.3 fois plus large que celui du simple trou. En appliquant le même raisonnement aux électrons 3d de l'iode où $Z_{eff} = 38.901$, nous avons :

$$\gamma = 2 \frac{37.901}{36.901} = 2.05$$

Même s'il s'agit là d'une approximation très simpliste, il serait intéressant de la tester sur d'autres comparaisons d'états DCH/SCH.

5.2.1.3 Comparaison avec la théorie

Dans la partie précédente, nous avons vu que la référence théorique produisant le meilleur accord avec nos résultats expérimentaux est l'article de Bhalla *et al.* [121]. Pour calculer l'élargissement dû à la durée de vie à partir des données de cette référence, on trouve dans la table 3 de leur article les données des taux de désexcitation Auger et de fluorescence pour différentes configurations du néon.

Il suffit alors de se référer aux taux total de désexcitation via effet Auger et de fluorescence dans le cas de la configuration $1s^{-2}2s^22p^6$ qui est égale à $(129.860+2.363) \times 2.10^4 \text{u.a} \approx 720 \text{ meV}$.

Suivant la procédure décrite dans la partie 5.1, S. Carniato et P. Selles ont calculé les intensités des termes directs et conjugués dans le cas des états $K^{-2}V$. Afin de comparer ces résultats à nos mesures, nous avons convolué les pics d'intensité par une fonction Lorentzienne de 701 meV de largeur à mi-hauteur correspondant à la durée de vie des états $K^{-2}V$ que nous avons déterminée précédemment, ainsi que par une fonction Gaussienne de 292 meV de FWHM correspondant aux résolutions expérimentales et instrumentales.

Enfin, nous avons aussi tenu compte de la distribution angulaire comme décrite précédemment et avons divisé les intensités des termes conjugués calculés *ab initio* par S. Carniato par 2.82. Le résultat est représenté dans la figure 5.2.

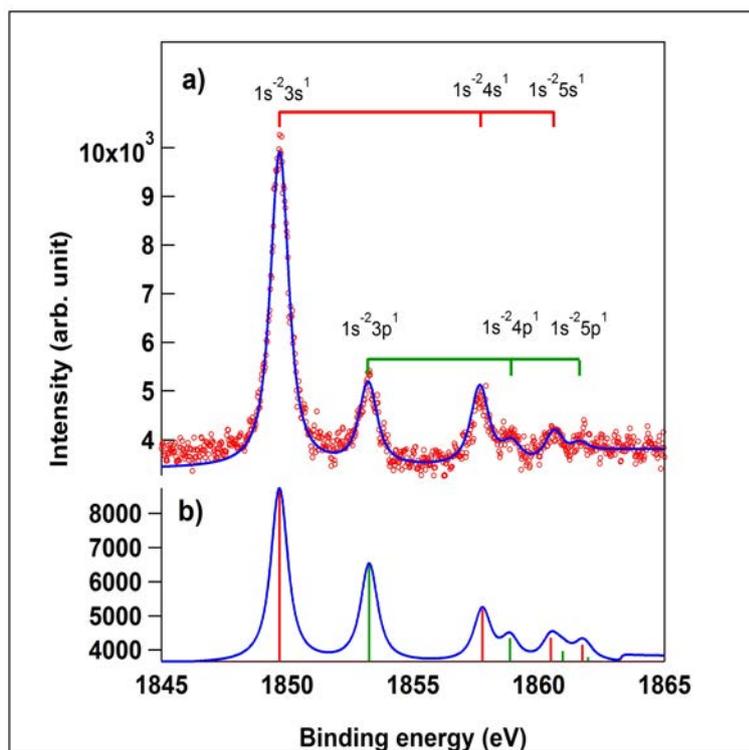


FIGURE 5.2 – a) Spectre de photoélectrons $K^{-2}V$ du néon mesuré à 2300 eV et tracé en fonction de l'énergie de liaison. Les pics de photoélectrons sont identifiés et correspondent aux transitions via les chemins direct et conjugué (voir le texte). b) Spectre de photoélectrons calculé -en prenant en compte la distribution angulaire des photoélectrons (cf. texte)- et les contributions individuelles des transitions via les voies directe (barres rouges) et conjuguée (barres vertes) sont également représentées.

Sur la figure 5.2(a), nous avons représenté les mesures expérimentales, ainsi que le résultat de notre ajustement et les différentes contributions comme expliqués précédemment. Sur la figure 5.2(b), nous avons tracé le résultat des calculs par une ligne bleue. Les barres rouges correspondent aux intensités des termes directs et les barres vertes aux termes conjugués. Nous avons également ajouté une fonction arctangente aux calculs théoriques, pour représenter l'effet du continuum dans notre spectre.

On observe un excellent accord, notamment pour la position en énergie des différentes contributions, mais également pour les intensités relatives des différents termes.

Il existe cependant un désaccord quantitatif entre les intensités relatives des pics expérimentaux et théoriques. En nous intéressant aux pics correspondant aux états électroniques $1s^{-2}3s^1$ et $1s^{-2}3p^1$, le résultat de notre ajustement donne un écart de 3.25 en faveur du pic direct, tandis que le résultat du calcul théorique en prenant en compte l'approximation

sur les distributions angulaires, donne un rapport de 1.34.

La différence entre les rapports expérimentaux et théoriques n'est pas encore absolument comprise. Il existe cependant plusieurs hypothèses pouvant l'expliquer.

D'un point de vue théorique, l'approximation porte principalement sur les contributions conjuguées. Au lieu de calculer simultanément l'élément de matrice de transition dipolaire d'un électron $1s$ vers une orbitale np et l'ionisation monopolaire (« shake-off »), S. Carniato et P. Selles ont calculé la probabilité d'une excitation de cœur dans l'état fondamental et l'ont multiplié par l'élément de matrice dipolaire correspondant à l'excitation de l'électron $1s$.

Dans le cadre de cette approximation, le processus « shake-off » monopolaire ne présente aucune dépendance vis-à-vis de l'énergie incidente. Bien que donnant des résultats excellents aux énergies proches du seuil de double ionisation, ce modèle semble donner des accords légèrement moins bons à haute énergie. Ceci étant pour l'heure actuelle difficile à dire avec certitude car plus l'énergie est élevée, plus la section efficace des états électroniques que nous mesurons (déjà faible proche du seuil) diminue. Dans ces conditions, pour avoir un bon rapport signal sur bruit, le temps d'acquisition devient très grand (une semaine ou plus pour un spectre de photoélectrons) et du coup, les barres d'erreur de nos ajustements augmentent en conséquence.

Des approximations ont également été faites dans le calcul des distributions angulaires. La première repose sur le fait que nous avons choisi des paramètres d'asymétries $\beta = 0$ et 2 . Ceci n'est vrai que pour des transitions parfaitement $s - s$ et $s - p$, or il est également possible de partager le moment angulaire du photon en créant des transitions $s - p$ et $s - d$.

De plus, nous nous sommes placés dans le cadre de l'approximation dipolaire, or Lindle et Hemmers [131] ont montré que des effets non-dipolaires non négligeables pouvaient avoir lieu à plus basse énergie dans la distribution angulaire des photoélectrons après ionisation en couche $2p$ du néon.

Il est possible qu'il faille tenir compte de ces effets, ce qui n'a pas fait.

Dans la partie suivante nous présentons notre mesure du spectre d'hypersatellites des états DCH et détaillons les différentes contributions qui se recouvrent et complexifient l'analyse du spectre.

5.2.2 Spectroscopie des électrons hypersatellites Auger

5.2.2.1 Ajustement du spectre d'hypersatellites Auger

La figure 5.3 présente le résultat des mesures du spectre d'hypersatellites mesuré à 2300 eV dans les mêmes conditions expérimentales que pour le spectre de photoélectrons. On y représente donc l'intensité des hypersatellites Auger en fonction de leur énergie cinétique.

La résolution expérimentale est composée uniquement de la résolution du spectromètre et la résolution instrumentale due à l'effet Doppler thermique comme décrit précédemment. A cela s'ajoute également le décalage Doppler dû au départ du photoélectron avec une énergie cinétique d'environ 450 eV. Dans ces conditions, la résolution totale vaut 250 ± 10 meV.

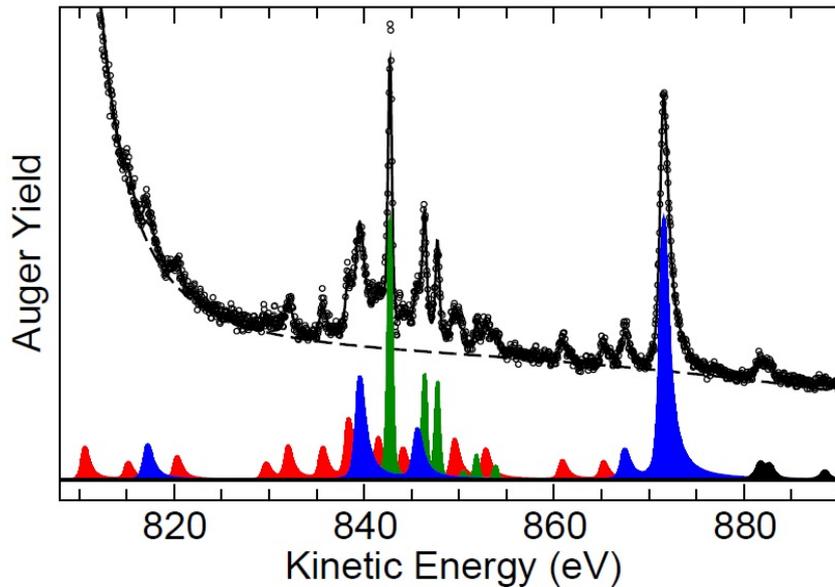


FIGURE 5.3 – Spectre d'hypersatellites Auger du néon mesuré à 2.3 keV d'énergie incidente. Les points correspondent aux points expérimentaux, la ligne noire en trait plein est le résultat de notre ajustement et la ligne noire en tirets correspond la queue Lorentzienne due à la transition Auger KLL . Quatre contributions différentes sont représentées en bas de la figure : les pics bleus sont les hypersatellites issus des états électroniques K^{-2} , les pics noirs sont les hypersatellites issus des états $K^{-2}V$, les pics rouges sont les hypersatellites des états $K^{-2}L^{-1}$ et $K^{-2}L^{-1}V$ et les pics verts sont les électrons Auger participateurs des états $K^{-1}L^{-1}V$.

Sur la figure 5.3, on observe clairement plusieurs pics avec des largeurs différentes. D'après ce que nous avons vu précédemment, les pics les plus larges sont attribués aux

hypersatellites des états DCH. Il y a trois types de pics correspondant à la désexcitation via effet Auger des états à double lacunes en couche K : les pics bleus correspondent aux hypersatellites des états électroniques K^{-2} , les pics noirs sont les hypersatellites des états $K^{-2}V$ et les pics rouges correspondent à la relaxation via effet Auger des états $K^{-2}L^{-1}$ et $K^{-2}L^{-1}V$ que nous ne pouvons pas désintriquer expérimentalement, comme nous le verrons dans la partie suivante. On observe également une autre série de pics, représentée en vert, dont la largeur est clairement moins grande que les pics cités précédemment. Cette largeur est proche de celle des électrons Auger venant des états K^{-1} . Ces contributions correspondent à la désexcitation via effet Auger participateur des états $K^{-1}L^{-1}V$ comme nous le montrerons également dans la partie suivante. Les points correspondent aux points expérimentaux et le résultat de l'ajustement est représenté par la ligne noire. Enfin la ligne en pointillée correspond à la queue de la fonction Lorentzienne correspondant aux transitions KLL du néon dont le maximum d'intensité se situe vers 800 eV d'énergie cinétique.

Nous avons représenté ces différentes transitions dans la figure 5.4, en ajoutant également les gammes d'énergies cinétiques correspondantes. On voit que les hypersatellites des états intermédiaires électroniques K^{-2} se situent dans la gamme d'énergie cinétique entre 815 et 870 eV (flèche bleue). Les hypersatellites correspondants aux transitions $K^{-2}V \rightarrow K^{-1}L^{-2}V$ se situent aux alentours de 880 eV (flèche noire). Les hypersatellites des transitions $K^{-2}L^{-1} \rightarrow K^{-1}L^{-3}$, $K^{-2}L^{-1}V \rightarrow K^{-1}L^{-3}V$ et $K^{-2}L^{-1}V \rightarrow K^{-1}L^{-2}$ se situent entre 815 et 865 eV d'énergie cinétique (flèches rouges). Enfin, les électrons Auger émis suivant les transitions $K^{-1}L^{-1}V \rightarrow L^{-2}$ se situent entre 840 et 855 eV d'énergie cinétique (flèche verte).

On observe donc que tous ces processus se recouvrent sur un même domaine d'énergie cinétique. Ceci explique que Southworth *et al.* [132], qui ont mesuré le même spectre à 5000 eV d'énergie incidente mais avec une résolution plus modeste, n'aient pas pu observer les pics provenant des états satellites de l'ionisation simple en couche K , beaucoup plus fins.

5.2.2.2 Identification des différentes contributions

Le résultat de l'ajustement de la figure 5.3 nous donne une largeur à mi-hauteur de 910 meV pour la fonction Lorentzienne représentant l'élargissement dû à la durée de vie des hypersatellites des états K^{-2} et $K^{-2}V$. Dans la référence [121], Bhalla *et al.* trouvent une largeur à mi-hauteur de 903.2 meV. Pour déterminer cette valeur à partir de leurs données, il faut faire la somme des taux Auger dans les configurations électroniques $1s^{-2}2s^22p^6$,

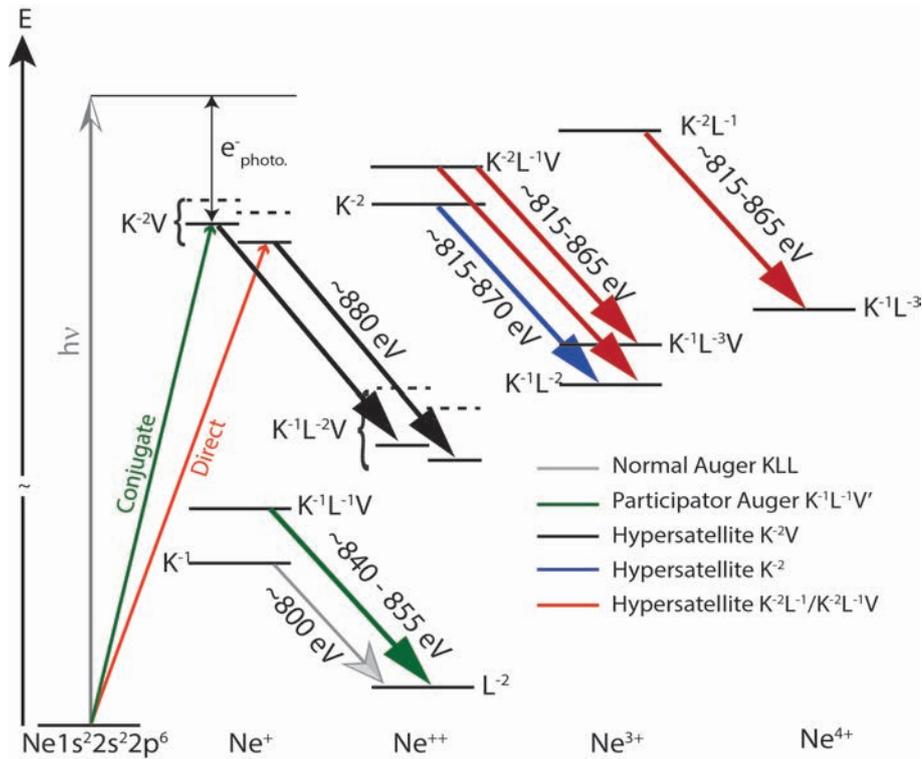


FIGURE 5.4 – Représentation schématique des niveaux d'énergie des différents états intermédiaires et finals après leur relaxation via effet Auger. Dans la région 800-890 eV d'énergie cinétique, on observe cinq types de pics différents : les hypersatellites issus des états DCH K^{-2} , représentés par une flèche bleue et situés dans la région 815-870 eV ; les hypersatellites issus des états $K^{-2}V$, représentés par des flèches noires et situés à plus haute énergie cinétique (≈ 880 eV) ; les hypersatellites des états $K^{-2}L^{-1}$ et $K^{-2}L^{-1}V$, représentés par des flèches rouges dans la région 815-865 eV ; les électrons Auger participateurs des états $K^{-1}L^{-1}V$ représentés par une flèche verte (840-855 eV) et les électrons Auger issus de la relaxation Auger de la transition KLL , représentés par une flèche grise et situés ≈ 800 eV.

dans l'état intermédiaire, et $1s^{-1}2s^2 2p^4$ dans l'état final le plus probable, comme nous le verrons plus bas. On obtient alors un élargissement dû à la durée de vie, pour les hypersatellites des états K^{-2} et $K^{-2}V$, Γ_{HS} :

$$\begin{aligned}\Gamma_{HS} &= \Gamma_{1s^{-2}2s^2 2p^6} + \Gamma_{1s^{-1}2s^2 2p^4} \\ &= 2(129.860 + 2.363) + (66.278 + 1.194) = 331.918 \times 10^{-4} u.a \approx 903.2 \text{ meV}\end{aligned}$$

Les résultats de l'identification des différentes contributions ainsi que leur position en

énergie cinétique sont regroupés dans la table 5.2. Les pics non identifiés dans la table correspondent aux transitions via les états $K^{-2}L^{-1}$ et $K^{-2}L^{-1}V$ que nous ne pouvons pas identifier expérimentalement, comme nous le verrons ultérieurement.

Energie cinétique (eV)	Identification
809.581	
814.049	
815.804	$1s^{-2} \rightarrow 1s^{-1}2s^{-2}(^2S)$
819.207	
828.530	
830.867	
834.488	
837.234	
838.132	$1s^{-2} \rightarrow 1s^{-1}2s^{-1}2p^{-1} \ ^1P^0(^2P^0)$
840.110	
841.535	$1s^{-1}2p^{-1}3p^1(L) \rightarrow 2p^{-2}(^1D)$
843.023	
844.197	
845.185	$1s^{-2} \rightarrow 1s^{-1}2s^{-1}2p^{-1} \ ^3P^0(^2P^0)$
	$1s^{-1}2p^{-1}3p^1(H) \rightarrow 2p^{-2}(^2D)$
846.532	$1s^{-1}2p^{-1}4p^1(L) \rightarrow 2p^{-2}(^1D)$
848.430	$1s^{-1}2p^{-1}5p^1(L) \rightarrow 2p^{-2}(^1D)$
849.280	$1s^{-1}2p^{-1}6p^1(L) \rightarrow 2p^{-2}(^1D)$
850.640	$1s^{-1}2p^{-1}4p^1(H) \rightarrow 2p^{-2}(^1D)$
851.655	
852.660	$1s^{-1}2p^{-1}5p^1(H) \rightarrow 2p^{-2}(^1D)$
853.700	$1s^{-1}2p^{-1}6p^1(H) \rightarrow 2p^{-2}(^1D)$
859.737	
864.092	
866.025	$1s^{-2} \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}(^2S)$
870.133	$1s^{-2} \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}(^2D)$
880.473	$1s^{-2}3p^1 \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}(^2D)3p^1$
881.487	$1s^{-2}3s^1 \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}(^2D)3s^1$
887.280	$1s^{-2}4s^1 \rightarrow 1s^{-1}2s^{-2}(^2D)3s^1$

TABLE 5.2 – Energie cinétique des différentes contributions du spectre d'hypersatellites du néon (figure 5.3) et leur identification.

Dans la suite, nous détaillons comment sont identifiées expérimentalement les différentes contributions.

5.2.2.2.1 Hypersatellites des états K^{-2}

Les électrons dont nous mesurons l'énergie cinétique correspondent donc aux transitions :

$$1s^{-2} \rightarrow 1s^{-1}2l^{-2}.$$

$$1s^{-1}2p^{-2} : {}^2D \text{ et } {}^2S.$$

$$1s^{-1}2s^{-1}2p^{-1} : {}^3P \text{ et } {}^1P.$$

$$1s^{-1}2s^{-2} : {}^2S.$$

Dans la littérature, la référence théorique la plus proche des énergies cinétiques trouvées expérimentalement est celle de Liu *et al.* [127]. Les auteurs indiquent notamment que le pic le plus intense correspond à l'état final $1s^{-1}2p^{-2}({}^2D)$ se situe à 870.54 eV, ce qui est en accord avec le pic trouvé par notre ajustement à 870.13 eV.

Les auteurs ont également calculé que la différence d'énergie entre l'état 2D et 2S était de 4.12 eV, soit l'hypersatellite correspondant à l'état final $1s^{-1}2p^{-2}({}^2S)$ a une énergie cinétique de 866.42 eV, ce qui est également en très bon accord avec le pic à 866.02 eV de notre mesure.

De plus, d'après M. H. Chen [128], le rapport d'intensité entre les deux pics devrait être de 8.9 : 1, or le résultat de l'ajustement donne un rapport 8.2 : 1, ce qui concorde également.

Pour les pics correspondant aux états finals $1s^{-1}2s^{-1}2p^{-1}$, Liu *et al.* trouvent que la différence d'énergie relativement au pic 2D est de 25.3 eV pour l'état $1s^{-1}2s^{-1}2p^{-1} {}^3P^0({}^2P^0)$, ce qui donne une énergie cinétique de 845.24 eV qui correspond bien à notre pic situé à 845.19 eV. Pour l'état $1s^{-1}2s^{-1}2p^{-1} {}^1P^0({}^2P^0)$, les auteurs ont calculé une différence d'énergie de 31.6 eV avec le pic principal, ce qui donne une énergie cinétique de 838.94 eV, tandis que notre ajustement nous donne une énergie cinétique de 838.13 eV.

Enfin, pour l'hypersatellite correspondant à l'état final $1s^{-1}2s^{-2} {}^2S$, Liu *et al.* ont calculé qu'il se trouvait à une énergie de 816.53 eV, ce qui correspond au pic situé à 815.80 eV d'énergie cinétique dans notre spectre expérimental.

Nous pouvons également tenter de trouver les positions en énergie avec l'approximation du cœur équivalent, en regardant les différences d'énergie de l'élément Na^{3+} dans les tables du NIST [84], ou en regardant les différences d'énergie entre ces états dans le cas du Ne^{2+} , c'est-à-dire en considérant que la lacune en couche $1s$ ne joue aucun rôle, ou qu'il est

négligeable, pour les énergies de liaisons. Nous avons regroupé tous les résultats dans la table 5.3 :

Etat final	Expérience (eV)	Ref. [127] (eV)	Ne ²⁺ (eV)	Na ³⁺ (eV)
$1s^{-1}2p^{-2}(^2D)$	0	0	0	0
$1s^{-1}2p^{-2}(^2S)$	4.11	4.12	3.71	4.42
$1s^{-1}2s^{-1}2p^{-1} \ ^3P(^2P^0)$	24.94	25.30	22.2	26.81
$1s^{-1}2s^{-1}2p^{-1} \ ^1P(^2P^0)$	32.00	31.60	32.69	38.79
$1s^{-1}2s^{-2}(^2S)$	54.33	53.57	56.17	66.95

TABLE 5.3 – Énergies des électrons hypersatellites issus des états K^{-2} , relativement au pic correspondant à l'état $1s^{-1}2p^{-2}(^2D)$ mesurées et comparées aux valeurs de l'article de Liu *et al.* et à celles correspondant aux états Ne²⁺ et Na³⁺.

On observe que l'accord entre les valeurs expérimentales et celles issues de l'état Ne²⁺ est assez bon ce qui signifie que le rôle joué par la lacune supplémentaire en couche 1s sur les différences d'énergie entre les états électroniques décrits n'est pas prépondérant.

Par contre, dans le cas de l'approximation Z+1, l'accord est moins bon. Cela peut se comprendre par le fait que les électrons des couches 2s et 2p sont trop proches du noyau pour « ressentir » simplement une charge globale sans être affectés par la lacune en 1s.

5.2.2.2.2 Hypersatellites des états $K^{-2}V$

Dans le cas des électrons hypersatellites issus des états intermédiaires $K^{-2}V$, nous n'avons accès qu'aux désexcitations via effet Auger spectateur et processus de « shake », car les électrons provenant des désexcitations via effet Auger participateur ont une énergie cinétique supérieure à la gamme mesurée dans la figure 5.3. Comme dans le cas des états électroniques K^{-2} vus précédemment, la désexcitation principale des états $K^{-2}V$ devrait se faire suivant la transition : $1s^{-2}V \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}V'$ avec V' pouvant être égal à V (cas spectateur) ou différent (cas « shake »). Afin de déterminer les énergies cinétiques des hypersatellites, on peut cette fois appliquer le modèle du cœur équivalent, car l'électron

excité se situe assez loin du cœur.

Dans ce modèle l'énergie cinétique E_k de l'hypersatellite est définie comme : $E_k = E_k(1s^{-1}2p^{-2}) - T_V + T_{V'}$, où $E_k(1s^{-1}2p^{-2}) = 870.13$ eV est l'énergie cinétique de l'hypersatellite correspondant à l'état final $1s^{-1}2p^{-2}(^2D)$, T_V est la différence d'énergie entre l'état $1s^22s^22p^6V$ et le seuil d'ionisation de Mg^+ , dans l'approximation $Z+2$ et $T_{V'}$ la différence d'énergie entre l'état $1s^22s^22p^4V'$ et le seuil d'ionisation de Na^{2+} , dans l'approximation $Z+1$.

Le choix de comparer l'énergie de l'état intermédiaire à celle de l'espèce $Z+2$ vient du fait que dans cet état, pour le néon, il y a deux lacunes en couche K , tandis que dans l'état final, un électron d'une couche $2l$ est venu combler une des lacunes en couche K , on utilise donc dans ce cas l'approximation $Z+1$.

Suivant ce modèle, on trouve pour la transition $1s^{-2}3s^1 \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}3s^1$:

$E_k = 870.13 - 15.04 + 25.95 = 881.04$ eV, ce qui est en bon accord avec le pic à 881.49 eV.

De la même façon, on peut calculer l'énergie cinétique de l'électron correspondant à la transition : $1s^{-2}3p^1 \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}3p^1$, ce qui nous donne 880.29 eV d'énergie cinétique qui correspond à notre pic situé à 880.47 eV.

Le pic situé à 887.280 eV, pourrait correspondre au processus de « shake-down » d'un électron préalablement excité sur l'orbitale $4s$ qui se retrouverait sur l'orbitale $3s$ dans l'état final suivant la transition :

$1s^{-2}4s^1 \rightarrow 1s^{-1}3s^1$, dont l'énergie cinétique dans le modèle présenté précédemment vaudrait 889.69 eV.

5.2.2.2.3 Electrons Auger provenant des satellites des états K^{-1}

Les électrons Auger provenant des états satellites des états simplement ionisés se recouvrant avec les hypersatellites des états DCH sont ceux impliqués dans la transition :

$$1s^{-1}2p^{-1}np^1 \rightarrow 2p^{-2}$$

Les électrons Auger correspondant à cete transition sont ceux représentés par des pics verts dans la figure 5.3. D'après Svensson *et al.* [133], l'énergie de liaison E_b , de l'état électronique $1s^{-1}2p^{-1}3p^1(L)$ relativement à l'énergie d'ionisation $1s$ ($E_{1s} = 804.34$ eV) vaut 37.30 eV. On attend donc que l'électron Auger émis ait une énergie cinétique $E_K = E_{1s} + E_b = 841.64$ eV, ce qui correspond au pic fin mesuré à 841.185 eV.

Avec la même référence, on peut calculer les énergies cinétiques des deux séries de Rydberg avec spin « down » (L) et « up » (H) de l'électron $1s$.

$$E_b(1s^{-1}2p^{-1}4p^1(L)) = 42.30 \text{ eV, d'où } E_k = 846.64 \text{ eV.}$$

$$E_b(1s^{-1}2p^{-1}5p^1(L)) = 44.06 \text{ eV, d'où } E_k = 848.40 \text{ eV.}$$

$$E_b(1s^{-1}2p^{-1}6p^1(L)) = 45.03 \text{ eV, d'où } E_k = 849.37 \text{ eV.}$$

Et pour la série avec le spin « up » :

$$E_b(1s^{-1}2p^{-1}3p^1(H)) = 40.71 \text{ eV, d'où } E_k = 845.05 \text{ eV.}$$

$$E_b(1s^{-1}2p^{-1}4p^1(H)) = 46.39 \text{ eV, d'où } E_k = 850.73 \text{ eV.}$$

$$E_b(1s^{-1}2p^{-1}5p^1(H)) = 48.41 \text{ eV, d'où } E_k = 852.75 \text{ eV.}$$

$$E_b(1s^{-1}2p^{-1}6p^1(H)) = 49.45 \text{ eV, d'où } E_k = 853.79 \text{ eV.}$$

Ces résultats, ainsi que la comparaison aux énergies cinétiques mesurées, ont été regroupés dans la table 5.4

Etat intermédiaire	Energie cinétique mesurée (eV)	Svensson <i>et al.</i> [133] (eV)
$1s^{-1}2p^{-1}3p^1(L)$	841.185	841.64
$1s^{-1}2p^{-1}4p^1(L)$	846.53	846.64
$1s^{-1}2p^{-1}5p^1(L) \ ^3P(^2P^0)$	848.43	848.40
$1s^{-1}2p^{-1}6p^1(L) \ ^1P(^2P^0)$	849.28	849.37
$1s^{-1}2p^{-1}3p^1(H)$	845.19	845.05
$1s^{-1}2p^{-1}4p^1(H)$	850.64	850.73
$1s^{-1}2p^{-1}5p^1(H)$	852.66	852.75
$1s^{-1}2p^{-1}6p^1(H)$	853.70	853.79

TABLE 5.4 – Énergies des électrons Auger provenant des états intermédiaires $K^{-1}L^{-1}V$ mesurés et comparés à l'article de Svensson *et al.* pour les identifier.

Nous avons également calculé les énergies des électrons Auger correspondant aux transitions :

$$1s^{-1}2s^{-1}ns^1 \rightarrow 2s^{-1}2p^{-1}$$

$$1s^{-1}2s^{-1}ns^1 \rightarrow 2s^{-2}.$$

Bien qu'étant présents dans la même gamme d'énergie cinétique, l'intensité de ces processus semble trop faible pour que l'on puisse les observer.

D'après les largeurs des pics, les contributions restantes (en rouge sur la figure 5.3) correspondent à des états avec trois lacunes en couche interne : $1s^{-2}2l^{-1}$ et $1s^{-2}2l^{-1}V$. Les positions en énergie sont plus compliquées à déterminer par le modèle de cœur équivalent car ces états présentent trois couches ouvertes.

Pour confirmer et identifier ces différentes contributions, il faut avoir recours à des calculs *ab initio*.

5.2.2.3 Calculs *ab initio*

Les calculs des différentes contributions ont été réalisés en utilisant le code présenté en annexe, créé à cet effet, et avec le logiciel de chimie quantique MOLPRO.

Nous avons utilisé une large base Gaussienne aug-cc-pVTZ afin de prendre en compte les effets de corrélation. La signification des différents termes est :

« aug » : vient du terme « augmented ». Cela signifie que des fonctions diffuses sont incluses dans la base, ce qui est utile pour représenter les états où une orbitale de Rydberg loin du noyau est peuplée.

« cc » : pour « correlation consistent ». Signifie que la base tient compte des effets de corrélation entre les électrons situés sur les différentes orbitales.

« p » : pour « polarized ». Cela signifie que l'on utilise des fonctions de polarisation qui permettent plus de flexibilité angulaire, ce qui peut être important pour représenter les orbitales $1s$ de l'hydrogène dans certaines liaisons chimiques par exemple.

« VTZ » : fait référence aux fonctions radiales « Valence Triple Zeta » qui associent trois fonctions de base différentes pour chaque orbitale de valence.

Pour le néon, les calculs des différents états ont été lancés et sont en cours de traitement. Nous ne présentons, ici, que quelques uns d'entre eux.

Dans la table 5.5 nous avons représenté les énergies cinétiques des hypersatellites des états intermédiaires K^{-2} .

Pour la transition $1s^{-1}2p^{-5}3p^1(L) \rightarrow 2p^{-2}$, le résultat du calcul donne une énergie cinétique = 841.559 eV (841.535 eV mesuré).

Etat final	Energie cinétique calculée (eV)	Energie cinétique mesurée (eV)
$1s^{-1}2s^{-2}(^2S)$	815.496	815.804
$1s^{-1}2s^{-1}2p^{-1} \ ^1P(^2P^0)$	837.790	838.132
$1s^{-1}2s^{-1}2p^{-1} \ ^3P(^2P^0)$	844.514	845.185
$1s^{-1}2p^{-2}(^2S)$	867.885	866.025
$1s^{-1}2p^{-2}(^2D)$	872.110	870.133

TABLE 5.5 – Comparaison des énergies cinétiques mesurées et calculées *ab initio* des hypersatellites issus des états K^{-2} .

Les résultats présentés semblent donc globalement en bon accord avec l'expérience, ceux restant à traiter devraient permettre d'identifier les contributions issues des états intermédiaires $K^{-2}L^{-1}$ et $K^{-2}L^{-1}V$.

Cependant, afin d'obtenir des calculs plus précis, il serait intéressant de les relancer en utilisant la base de Gaussienne aug-cc-pCVTZ où « C » signifie que le calcul est adapté au traitement des corrélations cœur - cœur et cœur - valence.

5.2.3 Effet d'interaction post-collisionnelle

Dans la figure 5.5, nous avons fait un zoom sur la région d'énergie 863-890 eV de la figure 5.3. Dans cette région, 4 pics sont visibles. Celui à 866 eV d'énergie cinétique correspond à l'état final $1s^{-1}2p^{-2}(^2S)$. Le pic dominant correspond à l'état final $1s^{-1}2p^{-2}(^2D)$. Les deux petits pics vers 880.5 et 881.5 eV sont les hypersatellites des états $K^{-2}V$: $1s^{-2}3p^1$ et $1s^{-2}3s^1$, respectivement.

Sur la figure 5.5, les points représentent les points expérimentaux, la ligne bleue est le résultat de notre ajustement et les deux pics noirs représentent les contributions individuelles des hypersatellites des états $K^{-2}V$.

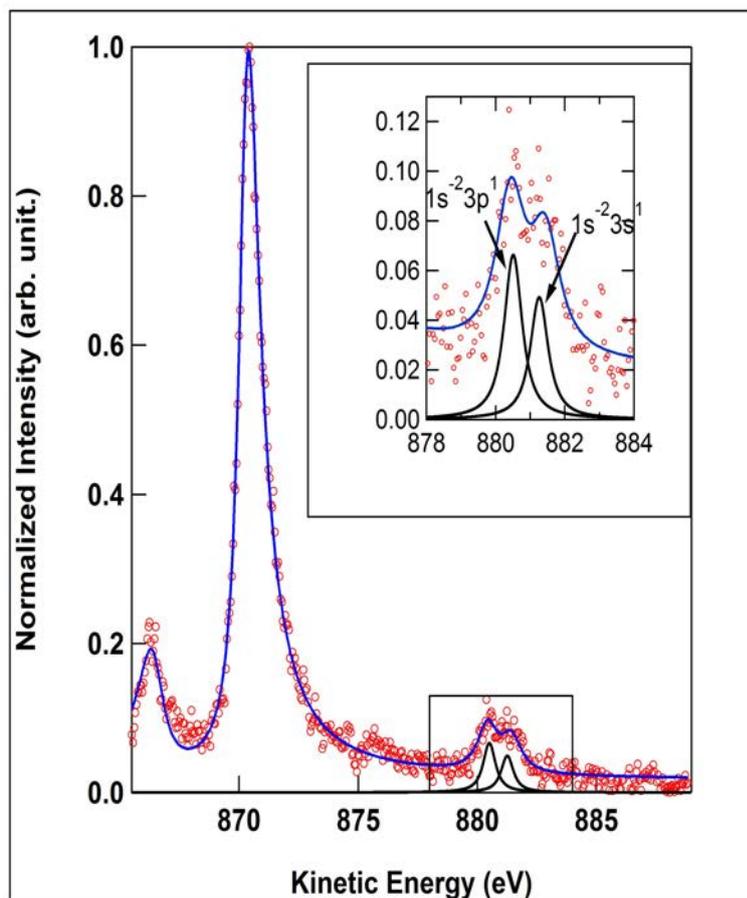


FIGURE 5.5 – Agrandissement de la région 863-890 eV d'énergie cinétique du spectre des hypersatellites du néon mesuré à 2.3 keV (figure 5.3). Les points rouges sont les points expérimentaux, la ligne bleue est le résultat de notre ajustement et les pics noirs à 880.5 et 881.5 eV correspondent aux fonctions utilisées pour l'ajustement des hypersatellites issus des états $K^{-2}V$. L'insert est un agrandissement de la région des hypersatellites des états $K^{-2}V$.

On observe une forte asymétrie dans la forme des pics correspondants aux hypersatellites des états K^{-2} qui s'explique par l'effet d'interaction post-collisionnelle entre les photoélectrons, l'hypersatellite et l'ion doublement chargé.

Bien que des effets PCI aient déjà été observés dans des états de double trous (cœur - valence) dans des mesures en coïncidences ([134]), ils n'avaient jamais été observés sur les hypersatellites. Ceci n'est possible que grâce à la haute résolution dans notre expérience.

Dans le cas des états DCH doublement ionisés, il est déjà bien connu que la répartition de l'énergie incidente entre les deux photoélectrons émis est décrite par une forme caractéristique en « U » [66], c'est-à-dire que la façon la plus probable de répartition de

l'énergie entre les deux électrons est un rapide et un lent.

Dans ce cas, le photoélectron lent peut écranter l'ion contenant deux lacunes de cœur et accélérer l'électron Auger, ce qui cause cette forme asymétrique de la ligne représentant l'hypersatellite vers les grandes énergies cinétiques. Pour faire l'ajustement des raies hypersatellites K^{-2} , nous avons utilisé des fonctions Pearson IV [135] (qui correspondent à des distributions Gaussiennes asymétriques), tandis que des fonctions de Voigt symétriques ont été choisies dans le cas des hypersatellites $K^{-2}V$. Le fait d'utiliser des fonctions symétriques dans le cas des hypersatellites $K^{-2}V$ vient du fait que dans le cas où l'énergie incidente est de 2.3 keV, le photoélectron est émis avec une grande énergie cinétique (≈ 450 eV), son interaction avec l'électron Auger hypersatellite et l'ion simplement chargé peut alors être négligé. On n'observe pas d'effet PCI dans ce cas.

Un point intéressant de ces observations sur l'effet PCI, est qu'il nous permet d'identifier directement les pics noirs comme n'étant pas des hypersatellites des états K^{-2} mais provenant des états $K^{-2}V$.

Nous avons réalisé des mesures similaires sur des molécules. Dans le cas de la molécule CO₂ nous nous sommes intéressés à l'évolution des sections efficaces des photoélectrons des voies directe et conjuguée en fonction de l'énergie incidente, et dans le cas de la molécule H₂O, nous avons tenté d'observer de la dynamique nucléaire ultra-rapide dans l'état intermédiaire K^{-2} .

5.3 Résultats et discussion dans le cas des molécules CO₂ et H₂O

5.3.1 Dépendance énergétique des différents types de « super shake-up » dans le cas de la molécule CO₂

Dans cette partie, nous présentons les mesures faites sur la molécule CO₂ utilisant deux méthodes expérimentales, et permettant de mesurer l'évolution des contributions directes et conjuguées en fonction de l'énergie incidente, sur une grande gamme d'énergie. Les figures sont extraites de la référence [136].

L'une des particularités de la molécule CO₂ est que les deux premières résonances $K^{-2}V$, en-dessous du seuil de double ionisation (DIP) du carbone K^{-2} , sont très bien isolées et sont clairement identifiées comme l'une formée via un chemin direct et l'autre via un chemin conjugué.

Ces mesures ont également permis de mesurer les sections efficaces relatives au processus d'ionisation simple en couche K , ce qui nous a permis d'en extraire des sections efficaces absolues, directement comparables aux calculs théoriques.

La première série de mesures a été réalisée à l'aide d'une bouteille magnétique couplée à un spectromètre à temps de vol. Un photoélectron est détecté en coïncidence avec deux électrons Auger pour identifier spécifiquement le processus de formation des états $K^{-2}V$:



Les mesures ont été réalisées sur la ligne de lumière BL16 de la source synchrotron japonaise Photon Factory à Tsukuba (Japon).

La description de cette expérience est hors cadre de cette thèse, les détails sur le montage expérimental, peuvent se trouver dans les références [66, 67, 69, 137, 138]. L'énergie incidente a été choisie à 760 eV ce qui permet d'avoir une résolution suffisante (≈ 1.7 eV) pour observer les photoélectrons des états $K^{-2}V$, mais aussi pour observer les processus de formation des états K^{-2} .

Le spectre des photoélectrons des états $K^{-2}V$ est représenté sur la figure 5.6 en fonction de l'énergie de liaison. Nous avons également représenté le signal des états K^{-2} ce qui permet de visualiser le seuil de DIP. Les mesures sont représentées par un trait plein noir reliant les points expérimentaux, nous avons également ajouté les incertitudes de mesure par des barres d'erreurs correspondant aux erreurs statistiques. En-dessous du spectre, nous avons représenté le résultat des calculs théoriques. Les barres verticales rouges correspondent aux contributions des états peuplés via le chemin direct et les barres verticales vertes à celles peuplées via le chemin conjugué. La somme de chacun de ces chemins, convoluée par la durée de vie de ces états ainsi que par la résolution expérimentale, a été représentée par un trait plein rouge (direct) et vert (conjugué), la somme de toutes ces contributions est représentée par une ligne en pointillée. Enfin, les carrés blancs correspondent aux sections efficaces absolues expérimentales.

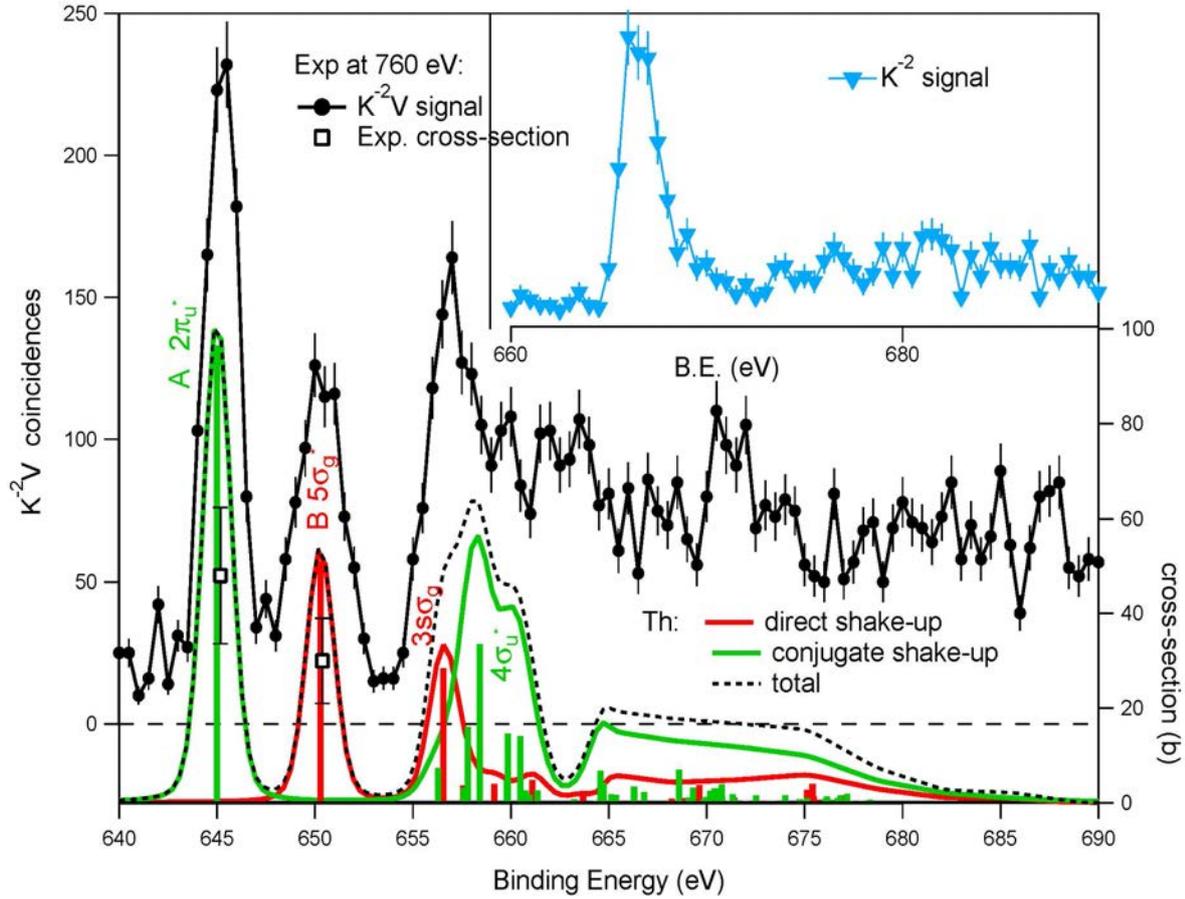


FIGURE 5.6 – Spectre de photoélectrons C($K^{-2}V$) de la molécule CO₂ mesuré en coïncidences à 760 eV et tracé en fonction de l'énergie de liaison. Les points expérimentaux sont représentés par des points et un trait noir et les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes statistiques. Les lignes rouges et vertes correspondent aux contributions calculées *ab initio* des états peuplés via les chemins direct et conjugué, respectivement. Les carrés correspondent aux sections efficaces absolues obtenues expérimentalement. L'insert correspond aux photoélectrons des états K^{-2} et permettent de repérer le seuil DIP.

L'interprétation de ce spectre s'appuie sur un modèle théorique (décrit par ailleurs paragraphe 5.1). Dans l'état fondamental, la configuration électronique pour la molécule CO₂ est :

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$$

où les orbitales $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ ont un caractère O 1s des oxygènes et, l'orbitale $2\sigma_g$ correspond à l'orbitale 1s du carbone. Les quatre premières orbitales non occupées sont la $2\pi_u^*$ (LUMO), la $5\sigma_g^*$, la $3s\sigma_g$ et l'orbitale $4\sigma_u^*$.

Les positions du seuil de DIP et des résonances des états $K^{-2}V$ ont été obtenues en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP dans l'approche de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT). Le seuil de DIP a été trouvé à 665.05 eV, la première résonance indiquée A dans la figure 5.6 à 643.91 eV et la seconde B à 649.68 eV, ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de 660.0 ± 1.0 eV, 645.6 ± 1.0 eV et 650 ± 1.0 eV, respectivement. Dans la figure 5.6, un décalage global de la théorie a été opéré pour que le pic A corresponde à la valeur expérimentale. Le spectre théorique prend en compte un élargissement dû à la durée de vie de 3×99 meV, soit trois fois celui des états K^{-1} [139] et une résolution expérimentale de 1.65 eV.

La résonance A résulte du peuplement via le chemin conjugué et est quasiment exclusivement constituée de la configuration $K^{-2}(2\pi_u^*)$. Cette résonance est la plus forte, comme dans le cas du spectre d'absorption au seuil K du carbone où la transition $1s \rightarrow 2\pi_u^*$ est dominante à 290.77 eV [140]. La deuxième résonance (B) provient du chemin direct et est quasiment exclusivement constituée de la configuration $K^{-2}(5\sigma_g^*)$. Cette résonance correspond donc à l'ionisation d'un électron $1s$ du carbone et d'un processus de « shake-up » de l'autre électron $1s$ du carbone vers l'orbitale $5\sigma_g^*$. La transition $1s \rightarrow 5\sigma_g^*$ n'apparaît pas dans le spectre d'absorption au seuil K du carbone à cause des règles de sélection. Ce qui met également en lumière un des avantages de la spectroscopie des états à double lacunes, qui est que l'on observe des états de symétries différentes de celles observées dans le spectre d'absorption. Dans la région autour de 660 eV, différentes contributions sont dues à des états correspondant au peuplement d'orbitales de Rydberg ou à de multiples excitations cœur - valence. Parmi ces contributions, l'excitation vers l'orbitale de Rydberg $3s\sigma_g$ est largement responsable de la structure à gauche du pic à 656.5 eV. La transition correspondante $1s \rightarrow 3s\sigma_g$ est également interdite par les règles de sélection dipolaires, et n'apparaît dans le spectre d'absorption qu'à cause d'effets de couplages vibroniques [141]. Le maximum à 657 eV correspond à la résonance $4\sigma_u^*$. Dans le cas du spectre d'absorption au seuil K du carbone, cette résonance apparaît à 14 eV au-dessus du seuil [142, 143].

En ce qui concerne les deux premières résonances, proche du seuil de DIP, on peut s'attendre à ce que leurs sections efficaces soient d'intensité similaire. On peut donc prédire que le rapport sera proche de 2, car la résonance $2\pi^*$ est doublement dégénérée. A $h\nu = 760$ eV, soit ≈ 100 eV au-dessus du seuil, le rapport expérimental $A/B = 1.6$, tandis que celui calculé est de 1.9.

Ces deux rapports sont effectivement proches de 2. En effectuant le rapport de ces sections efficaces par rapport à celle de l'ionisation du carbone (K^{-1}) [144], on détermine expérimentalement les sections efficaces absolues A et B. On trouve une section efficace

5.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION DANS LE CAS DES MOLÉCULES CO₂ ET H₂O¹⁴⁷

de 48 ± 15 barns pour le pic A et 30 ± 10 barns pour le pic B. Les calculs théoriques s'accordent avec un facteur d'environ 2, ce qui semble un accord satisfaisant au vu de la difficulté d'obtenir des sections efficaces absolues expérimentales et théoriques de ces processus.

La résolution typique $\Delta E/E \approx 2\%$ de la bouteille magnétique ne permet pas de résoudre les pics A et B au-delà de 250 eV au-dessus du seuil de DIP. Afin de pouvoir suivre l'évolution de ces sections efficaces avec l'énergie incidente, nous avons utilisé le montage HAXPES pour faire des mesures à 2300 eV, soit ≈ 1650 eV au dessus du seuil DPI.

Nous avons fixé l'énergie de passage à 500 eV et les fentes de l'analyseur à 600 μm ce qui donne une résolution expérimentale total ≈ 1 eV.

Le spectre de photoélectrons est représenté dans la figure 5.7, ce dernier est fortement dominé par le pic $1s^{-1}$ de l'oxygène à 1759.6 eV. Pour éviter que ce pic sature le détecteur, le flux de photons a été réduit en désaccordant le gap de l'onduleur. Le seuil d'ionisation d'un électron $1s$ de l'oxygène dans la molécule CO₂ est de 541.254 eV [145], mais comme nous ne pouvons pas résoudre la structure vibrationnelle (≈ 300 meV de FWHM) [146], nous avons fixé cette énergie à la valeur centroïde de 541.5 eV pour définir les énergies de liaison des autres états. Les pics en-dessous de 1750 eV correspondent aux satellites des états K^{-1} de l'oxygène, puis le signal s'étend continuellement dû aux différents états de double ionisation $K^{-1}L^{-1}$ de l'oxygène jusqu'aux pics de photoélectrons des états $K^{-2}V$ du carbone. Afin de pouvoir extraire le signal de ces derniers, nous avons réalisé une acquisition de 15 heures dans la région d'énergie cinétique de 1610-1690 eV, ce qui permet malgré tout d'observer, difficilement, des structures (insert dans la figure 5.7). Cependant, la statistique était suffisante pour réussir à extraire le spectre des photoélectrons des états $K^{-2}V$ à l'aide d'un ajustement. Le résultat est montré dans la figure 5.8.

Les deux expériences donnent des énergies de liaison très proches (voir la table 5.6), mais les trois pics présentent des hauteurs et largeurs très différentes.

Comme nous l'avons vu précédemment pour le néon, dans le cas de l'expérience réalisée sur la station HAXPES, il faut également prendre en compte la distribution angulaire, ce qui fait qu'il y a un facteur de 2.82 entre les chemins directs et conjugués. Ce facteur a été pris en compte pour représenter le spectre théorique dans la figure 5.8 et les intensités des contributions directes et conjuguées ont été représentées sur différentes échelles afin de pouvoir les comparer plus aisément.

Les résultats pour les énergies de liaison et les sections efficaces sont regroupés dans la table 5.6.

Au vu de la faiblesse du signal des processus $K^{-2}V$ comparée à ceux des processus K^{-1} ,

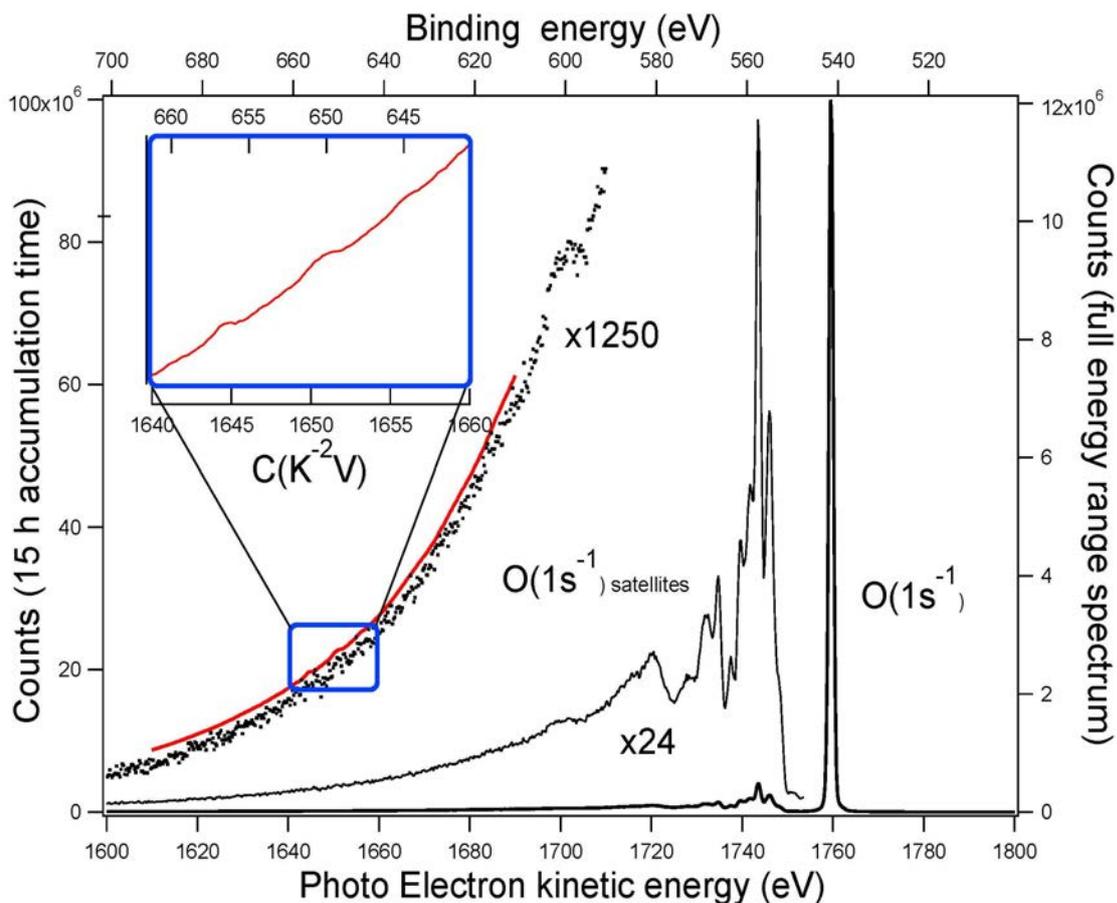


FIGURE 5.7 – Spectre de photoélectrons $C(K^{-2}V)$ tracé en fonction de l'énergie cinétique (échelle du bas) et de l'énergie de liaison (échelle du haut). On observe que le spectre est dominé par la contribution du photoélectron $1s^{-1}$ de l'oxygène. Les pics dans la région de 1600 eV à 1750 eV d'énergie cinétique correspondent principalement aux états satellites de $O(1s^{-1})$ et afin d'observer les photoélectrons $C(K^{-2}V)$, il est nécessaire d'agrandir 1250 fois la zone d'énergie cinétique entre 1640 et 1660 eV. Dans l'insert, on observe les trois pics correspondant aux états $2\pi_u^*$ (A), $5\sigma_g^*$ (B) et au recouvrement des états $3s\sigma_g$ et $4\sigma_u^*$.

l'accord entre les sections efficaces expérimentales et théoriques semble bon. Le rapport des processus A/B à 760 eV d'énergie incidente est de 1.6 ± 0.2 , ce rapport devient 0.89 ± 0.09 à 2300 eV. On observe bien une diminution relative de la section efficace du processus conjugué en fonction du processus direct, même si cette diminution est relativement faible : d'un facteur de 1.8 ce qui est également en accord avec les calculs réalisés (facteur 1.9).

Ce processus peut se comprendre en faisant l'analogie avec l'effet Auger résonant. Dans le cas du processus conjugué, et dans une approximation à deux étapes, la première est une excitation dipolaire, tandis que dans le cas direct, il s'agit d'une ionisation. Dans le cas

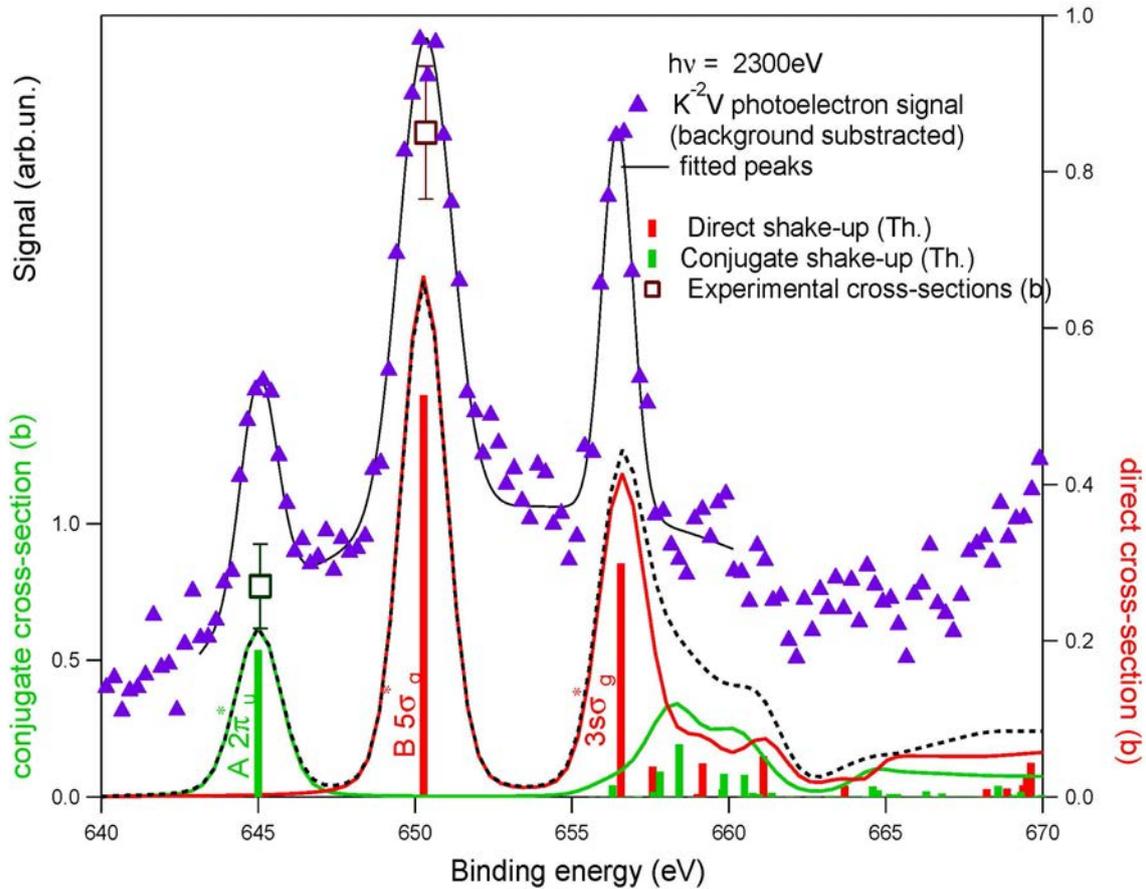


FIGURE 5.8 – Spectre de photoélectrons C($K^{-2}V$) tracé en fonction de l'énergie de liaison après soustraction de la contribution provenant du photoélectron $1s^{-1}$ de l'oxygène, dans la molécule CO₂ mesuré à 2300 eV d'énergie incidente. Les triangles noirs correspondent aux points expérimentaux et le trait plein passant par ces points au résultat de notre ajustement. En-dessous, nous avons représenté les contributions du chemin direct (en rouge) et du chemin conjugué (en vert) calculées *ab initio*. Les carrés correspondent aux sections efficaces absolues dérivées des mesures expérimentales.

direct, à mesure que l'on s'éloigne du seuil, la section efficace du processus doit décroître à peu près dans les mêmes proportions que celle de l'ionisation simple K^{-1} , tandis que dans le cas conjugué, la section efficace décroît comme une fonction Lorentzienne.

Bien que la résolution n'ait pas été suffisante à GALAXIES pour observer la structure vibrationnelle, elle l'est pour observer une nette différence de largeur entre les pics A et B. La largeur de 1.97 eV du pic B ($K^{-2}5\sigma^*$) est bien plus grande que celle du pic A. Un modèle théorique capable de rendre compte de cette excitation vibrationnelle est en cours de développement.

Pic	A (conjugué)	B (direct)
Energie de liaison (eV) à $h\nu = 760$ eV	645.6	650.6
Energie de liaison (eV) à $h\nu = 2300$ eV	645.3	650.5
$\sigma_{\text{Exp}}(\text{b})$ à $h\nu = 760$ eV	48 ± 15	30 ± 10
$\sigma_{\text{Exp}}(\text{b})$ à $h\nu = 2300$ eV	0.76 ± 0.2	0.85 ± 0.2
$\sigma_{\text{Théo}}(\text{b})$ à $h\nu = 760$ eV	97	50
$\sigma_{\text{Théo}}(\text{b})$ à $h\nu = 2300$ eV	0.5	0.5

TABLE 5.6 – Résultats des mesures des spectres de photoélectrons $K^{-2}V$ de la molécule CO_2 mesurés à 760 et 2300 eV. Les énergies de liaison mesurées pour les résonances A et B sont représentées, ainsi que les sections efficaces expérimentales et théoriques pour les deux énergies incidentes.

5.3.2 Recherche des effets de la dynamique dans la molécule H_2O

Dans cette partie, nous présentons les mesures réalisées sur la molécule H_2O , sur la station HAXPES et les résultats en cours de traitement. Afin de tenter d’observer la dynamique nucléaire ultra-rapide induite par la création d’états doublement ionisés en couche K de l’oxygène, nous avons, comme dans le cas de l’atome de néon, mesuré le spectre d’électrons hypersatellites des états DCH.

D’après Inhester *et al.* [123], l’effet de la dynamique devrait se manifester par un profil asymétrique des hypersatellites des états K^{-2} et $K^{-2}V$ vers les hautes énergies. Ceci est dû à la propagation du paquet d’onde nucléaire dans l’état intermédiaire. Afin d’illustrer ce phénomène, le spectre d’hypersatellites des états K^{-2} et $K^{-2}V$ a été calculé en tenant compte du temps de propagation du paquet d’onde et représenté sur la figure 5.9 (non publié).

La configuration électronique de la molécule H_2O dans son état fondamental est : $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2 4a_1^0 2b_2^0$. Où les orbitales $4a_1$ (LUMO) et $2b_2$ (LUMO+1) sont les deux pre-

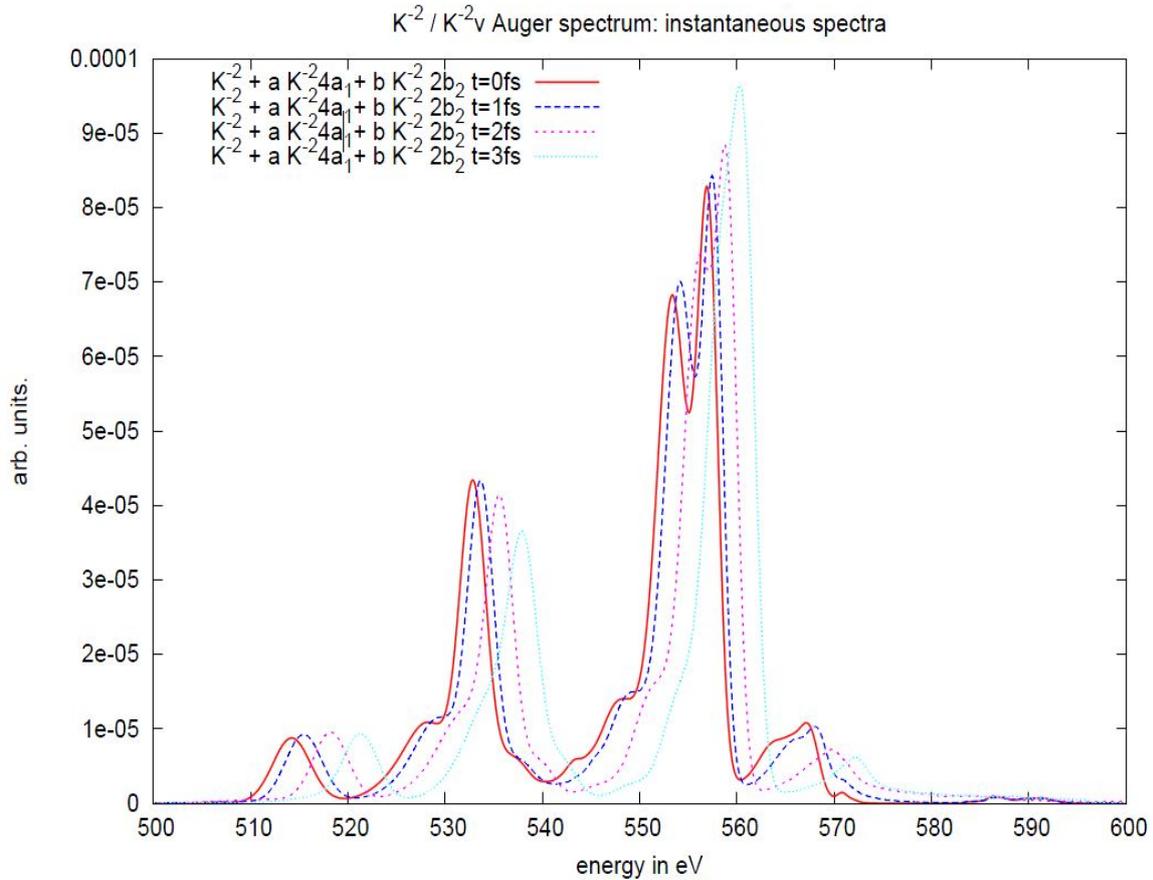


FIGURE 5.9 – Calcul de l’effet de la dynamique dans le spectre hypersatellite Auger des états K^{-2} et $K^{-2}V$ de la molécule H₂O par Inhester *et al.* Les spectres sont représentés en fonction de l’énergie cinétique. Les spectres ont été calculés pour différentes durées de propagation : 0, 1, 2 et 3 fs. On observe un déplacement des pics vers les plus hautes énergies cinétiques, expliquant que le spectre total présente une asymétrie vers ces énergies. Ce calcul ne rend pas compte de la désexcitation au fil du temps de propagation du paquet d’onde.

mières orbitales inoccupées. On observe dans la figure 5.9, qu’à mesure que le temps de propagation du paquet d’onde augmente, plus les pics se décalent vers les plus hautes énergies cinétiques. L’explication détaillée de la méthode de calcul de ce spectre sort du cadre de cette thèse, mais très brièvement, Inhester *et al.* ont calculé les surfaces d’énergie potentielles correspondant aux différents états intermédiaires et ont propagé le paquet d’onde, suivant une méthode semi-classique, le long des surfaces de potentiel. Le calcul ne rend pas compte de la désexcitation, c’est-à-dire, de la diminution de l’intensité des pics au fil du temps de propagation.

Pour comparer nos mesures aux calculs de la référence [123], nous avons mesuré le spectre d'hypersatellites entre 500 et 590 eV d'énergie cinétique avec une énergie incidente $h\nu = 2300$ eV. Comme dans le cas de la molécule CO_2 , la difficulté de la mesure vient du fait que le processus KLL est très dominant par rapport aux processus K^{-2} et $K^{-2}V$. Dans la figure 5.10, on observe en rouge les points expérimentaux et en bleu l'ajustement de la contribution dominante venant du processus KLL . Pour réaliser cet ajustement, et afin de soustraire la contribution du processus KLL , nous avons utilisé une somme de deux fonctions Gaussiennes décroissantes.

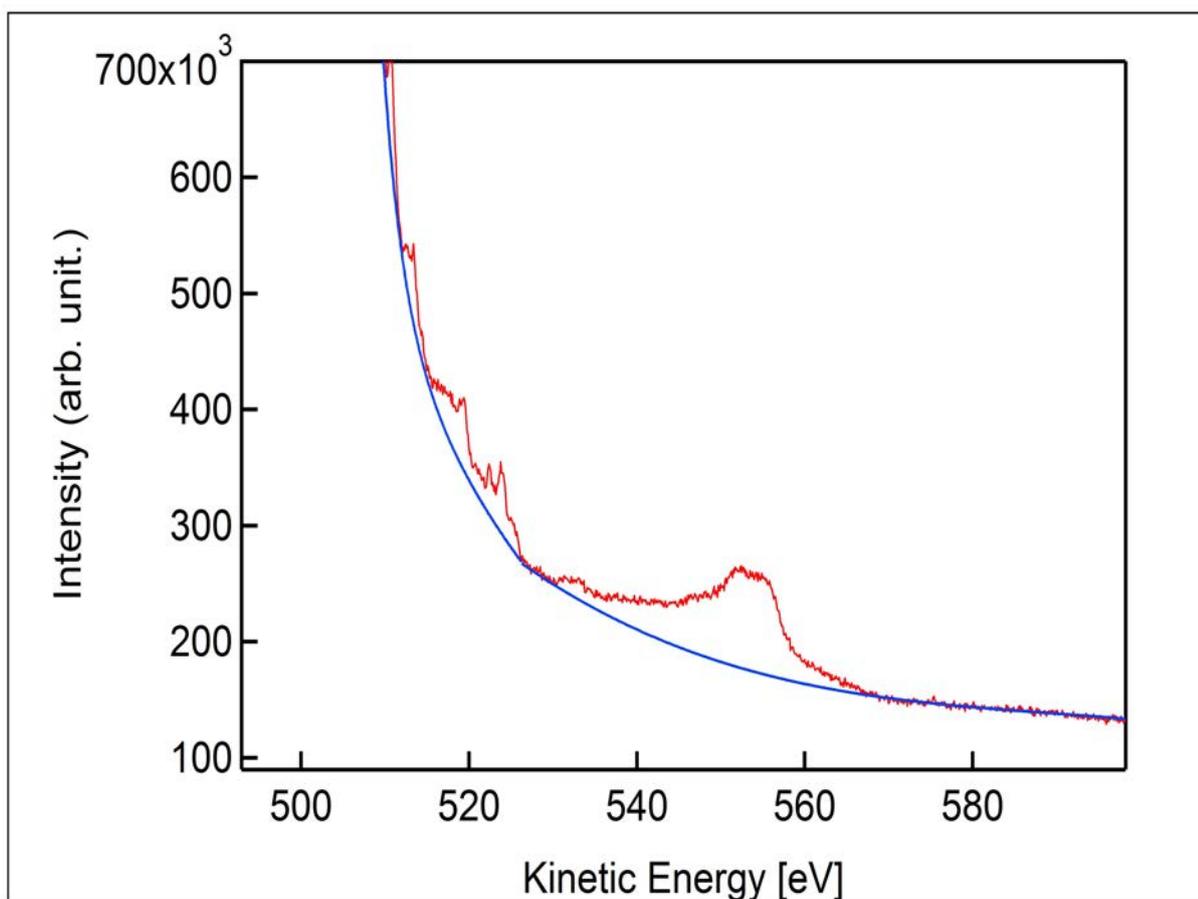


FIGURE 5.10 – Spectre d'hypersatellites Auger de la molécule H_2O tracé en fonction de l'énergie cinétique. Le trait rouge correspond aux points expérimentaux et la ligne bleue est le résultat de notre ajustement de la queue Lorentzienne provenant de la relaxation Auger KLL .

La figure 5.11, présente le spectre Auger d'hypersatellites après soustraction de la contribution des états KLL . La partie du spectre nous intéressant plus particulièrement est celle dont l'énergie cinétique est comprise entre 530 et 570 eV. Dans cette région,

on trouve les contributions des hypersatellites des états DCH. D'après Inhester *et al.* [123], le pic principal est constitué principalement de deux contributions correspondant aux états finals $1a_1^1 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^0$ et $1a_1^1 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^1 1b_1^1$ qui correspondent à des états formés après désexcitation Auger d'un état intermédiaire K^{-2} .

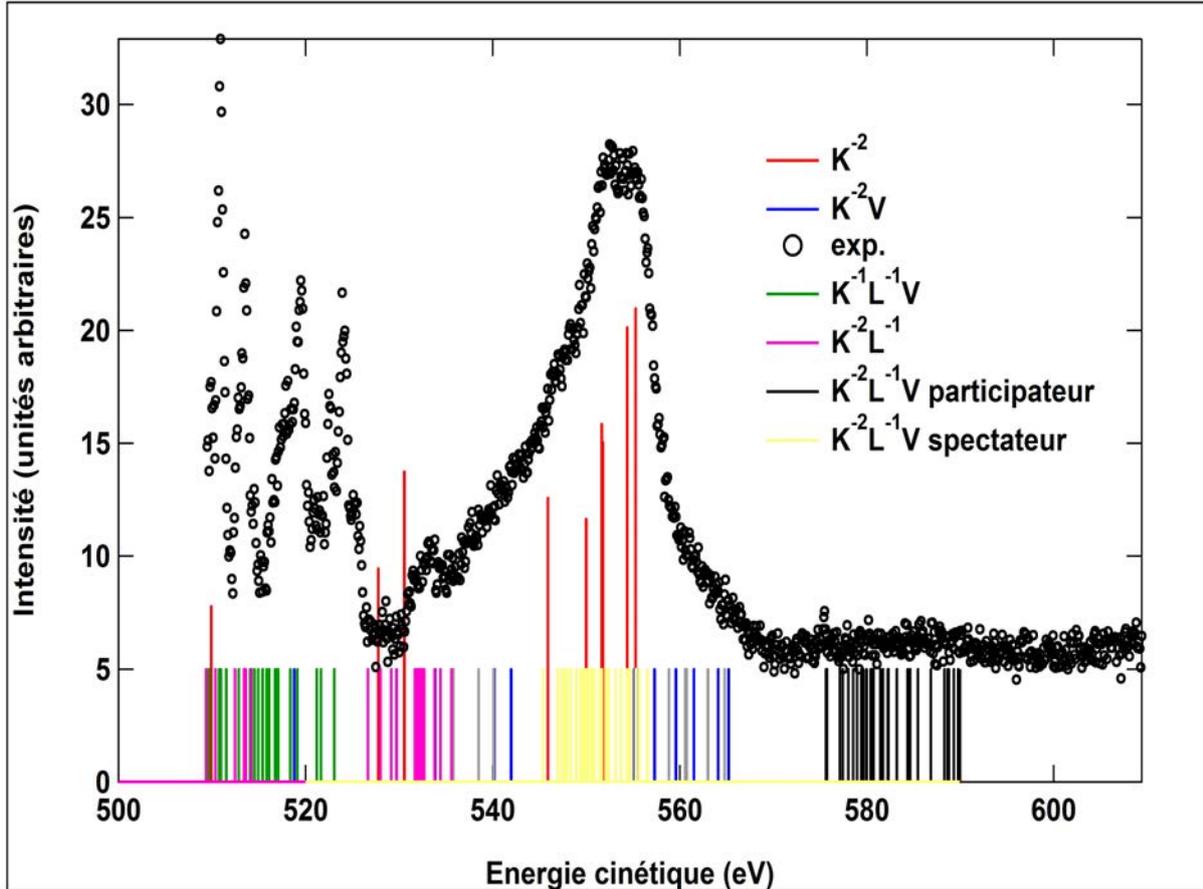


FIGURE 5.11 – Spectre d'hypersatellites Auger, après soustraction de la contribution des électrons Auger provenant de la transition KLL , tracé en fonction de l'énergie cinétique, pour la molécule H₂O. De nombreuses contributions se recouvrent et sont représentées : en rouge les électrons Auger provenant des états K^{-2} , en gris ceux des états $K^{-2}4a_1^1$, en bleu ceux des états $K^{-2}1b_2^1$, en verts ceux des états $K^{-1}L^{-1}V$, en rose ceux des états $K^{-2}L^{-1}$ et pour les états $K^{-2}L^{-1}V$ en jaune les électrons Auger issus de la relaxation spectateur et en noir ceux issus de la relaxation participateur. Les points expérimentaux sont représentés par des ronds noirs. Les intensités des hypersatellites issus des états K^{-2} ont été calculées par Inhester *et al.* les autres intensités sont arbitraires.

Afin de tenter de vérifier que l'aspect asymétrique du pic dominant correspondait bien à de la dynamique nucléaire nous avons calculé les positions en énergies cinétiques des électrons Auger provenant des états intermédiaires K^{-2} (pics rouges), $K^{-2}4a_1^1$ (pics gris),

$K^{-2}1b_2^1$ (pics bleus), $K^{-1}L^{-1}V$ (pics verts), $K^{-2}L^{-1}$ (pics roses) et $K^{-2}L^{-1}V$. Pour ces derniers nous avons considéré la désexcitation via effet Auger spectateur (pics jaunes) et participateur (pics noirs). Les intensités des pics rouges correspondent aux valeurs calculées par Inhester *et al.*, par contre tous les autres pics ont été placés avec une intensité arbitraire.

Pour effectuer ces calculs *ab initio*, nous avons tout d'abord calculé la géométrie de la molécule donnant le minimum d'énergie. Nous avons trouvé une distance internucléaire $R_{\text{OH}} = 0.94628618 \text{ \AA}$ et un angle de liaison $\Theta_{\text{H-O-H}} = 104.61304427^\circ$ dans l'état fondamental.

Nous avons ensuite fixé cette géométrie et opéré les calculs en utilisant le logiciel de chimie quantique MOLPRO (voir annexe).

Les résultats de ces calculs sont répertoriés dans la tables 5.7 pour les hypersatellites des états K^{-2} , la table 5.8 pour les hypersatellites des états $K^{-2}4a_1^1$ et la table 5.9 pour les hypersatellites des états $K^{-2}2b_2^1$.

On observe que l'accord entre les valeurs calculées et celles d'Inhester *et al.* [123] est globalement bon, ce qui semble montrer que la méthode de calcul utilisée donne des résultats corrects. Nous l'avons donc appliquée aux calculs des hypersatellites des états $K^{-2}V$.

5.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION DANS LE CAS DES MOLÉCULES CO₂ ET H₂O₁₅₅

Etat final	Energie cinétique (eV)	Inhester <i>et al.</i> [123]
$1a_1^1 2a_1^0 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$	509.94	513.27
$1a_1^1 2a_1^1 1b_1^2 3a_1^2 1b_1^2$	527.78	527.35
$1a_1^1 2a_1^1 1b_2^2 3a_1^1 1b_1^2$	530.57	531.53
$1a_1^1 2a_1^1 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1$	531.68	532.02
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^0 3a_1^2 1b_1^2$	545.93	546.79
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^1 3a_1^2 1b_1^1$	550.02	551.27
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^1 3a_1^1 1b_1^2$	551.68	552.35
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^0 1b_1^2$	551.80	552.81
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^1 1b_1^1$	554.40	555.31
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^0$	555.31	556.13

TABLE 5.7 – Energies cinétiques des différents états finals après émission de l’hypersatellite Auger des états K^{-2} .

Etat final	Energie cinétique (eV)
$1a_1^1 2a_1^1 1b_2^1 3a_1^2 1b_1^2 4a_1^1$	524.99
$1a_1^1 2a_1^1 1b_2^2 3a_1^1 1b_1^2 4a_1^1$	539.77
$1a_1^1 2a_1^1 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1 4a_1^1$	528.87
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^0 3a_1^2 1b_1^2 4a_1^1$	555.67
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^1 3a_1^2 1b_1^1 4a_1^1$	561.72
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^1 3a_1^1 1b_1^2 4a_1^1$	559.60
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^0 1b_1^2 4a_1^1$	561.42
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^1 1b_1^1 4a_1^1$	563.75
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^0 4a_1^1$	564.33

TABLE 5.8 – Energies cinétiques des différents états finals après émission de l'hypersatellite Auger des états $K^{-2}4a_1^1$.

5.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION DANS LE CAS DES MOLÉCULES CO₂ ET H₂O157

Etat final	Energie cinétique (eV)
$1a_1^1 2a_1^0 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2 2b_2^1$	518.81
$1a_1^1 2a_1^1 1b_2^1 3a_1^2 1b_1^2 2b_2^1$	533.87
$1a_1^1 2a_1^1 1b_2^2 3a_1^1 1b_1^2 2b_2^1$	540.22
$1a_1^1 2a_1^1 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1 2b_2^1$	541.99
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^0 3a_1^2 1b_1^2 2b_2^1$	555.18
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^1 3a_1^1 1b_1^2 2b_2^1$	557.33
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^1 3a_1^2 1b_1^1 2b_2^1$	559.61
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^0 1b_1^2 2b_2^1$	561.54
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^1 1b_1^1 2b_2^1$	564.12
$1a_1^1 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^0 2b_2^1$	565.25

TABLE 5.9 – Energies cinétiques des différents états finals après émission de l’hypersatellite Auger des états $K^{-2}2b_2^1$.

D’après les résultats de nos calculs, les hypersatellites des états $K^{-2}V$ se situent à des énergies cinétiques comprises entre 518.81 et 565.25 eV et la plupart de ces hypersatellites ont une énergie cinétique entre 550 et 565 eV, ce qui correspond à la queue que nous avons décrit plus haut comme possiblement due à l’effet de la dynamique nucléaire.

Tous les résultats montrés ici ne sont que préliminaires, et nécessitent encore beaucoup de traitement, mais il n’est en tout cas pas possible à ce point de nos analyses de dire avec certitude que l’on observe l’effet de la dynamique sur les électrons hypersatellites des

états K^{-2} . D'autant que nous n'avons pas non plus pris en compte le probable effet de PCI sur les pics provenant des états K^{-2} .

5.4 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons effectué des mesures de spectroscopie d'états DCH dans plusieurs systèmes. Dans le néon, nous avons pu extraire les durées de vie des états DCH et des hypersatellites Auger de ces états grâce à la haute résolution de la station HAXPES.

Nous avons également pu observer, dans le spectre d'hypersatellites, et identifier les différentes contributions qui se recouvrent et rendent ce spectre complexe. Nous les avons identifiées grâce à leur largeur, leur forme, mais aussi grâce à un modèle simple de cœur équivalent et à des calculs beaucoup plus poussés *ab initio*.

Nous avons aussi pu identifier les différents chemins de peuplement des états $K^{-2}V$ et fait la distinction entre le chemin « direct » qui correspond à une ionisation dipolaire et un processus de « shake-up » monopolaire, et le chemin « conjugué » qui correspond à une excitation dipolaire et un processus de « shake-off » monopolaire.

Grâce à des mesures en coïncidences, complémentaires des mesures faites avec la station HAXPES, nous avons pu suivre l'évolution des sections efficaces de ces différents termes dans la molécule CO_2 et nos résultats montrent, en accord avec des calculs, que la section efficace du terme conjugué diminue relativement plus vite avec l'énergie de photon que celle du terme direct.

Enfin les dernières mesures portent sur la molécule H_2O et les résultats préliminaires semblent montrer que l'effet de la dynamique nucléaire n'est pas suffisamment important pour être observé sur les pics des hypersatellites provenant des états K^{-2} . Nous avons cependant calculé les énergies des positions des différentes contributions se recouvrant dans le spectre d'hypersatellite. Un ajustement comme nous l'avons réalisé pour le néon, couplé à ces calculs permettra de totalement désintriquer les états présents dans ce spectre et sans doute d'en extraire les durées de vie des différents processus.

De la même manière, nous avons calculé les positions en énergies cinétiques des différents pics de photoélectrons dans la molécule H_2O et les avons comparées avec le spectre mesuré à 2300 eV et représenté dans la figure 5.12. Les intensités des pics de photoélectrons n'ont pas été calculés, mais placées arbitrairement pour mieux visualiser l'accord avec l'expérience.

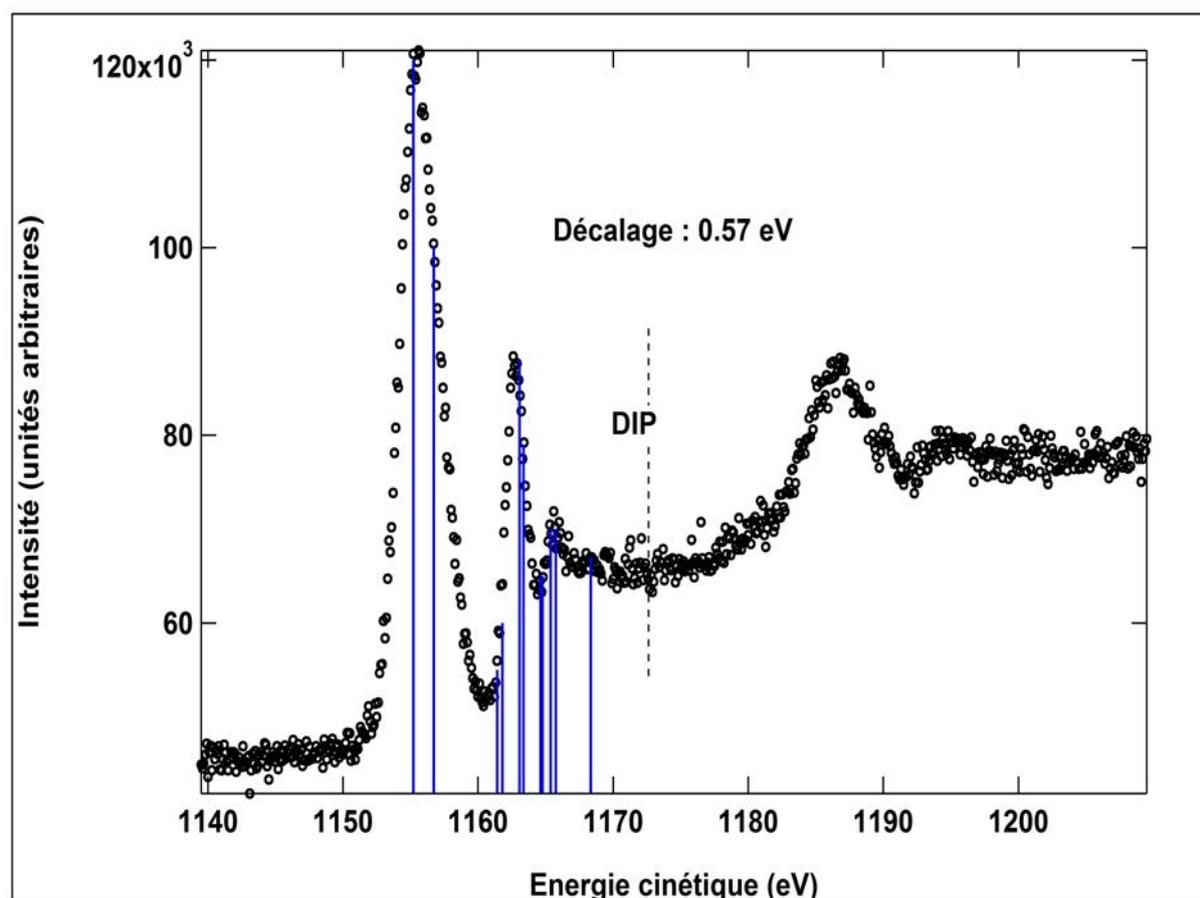


FIGURE 5.12 – Spectre de photoélectrons des états $K^{-2}V$ de la molécule H_2O représenté en fonction de l'énergie cinétique. Les points correspondent à la mesure expérimentale et les barres bleues verticales aux résultats de calculs *ab initio* des positions de ces états. Les résultats théoriques ont tous été décalés de 0.57 eV pour correspondre aux résultats expérimentaux. Les différentes intensités des barres verticales ont été mises de façon arbitraire afin de visualiser plus aisément l'effet des différentes contributions sur le spectre. La ligne verticale pointillée correspond au seuil de double ionisation.

Dans un second temps, il faudra faire un ajustement de ce spectre afin de déterminer la durée de vie de ces états. On observe également dans cette figure un pic très large au-delà du seuil DIP. Cette contribution correspond sans doute à des doubles excitations et des calculs théoriques sont également en cours pour le démontrer.

Enfin nous avons également tenté de suivre l'évolution des termes directs et conjugués dans le spectre de photoélectrons du néon pour des énergies incidentes allant de 2300 à 7000 eV, mais les résultats sont encore incertains et ce pour plusieurs raisons : la statistique des mesures à haute énergie est plus faible qu'à 2300 eV et les barres d'erreur découlant

de nos ajustement sont très grandes. Dans ces conditions il est difficile de dire si le terme conjugué diminue plus rapidement que le direct. Deuxièmement, il est également difficile de dire que l'on peut toujours se placer dans l'approximation dipolaire si loin du seuil et les effets non-dipolaires sont pour le moment dur à estimer. Enfin ces mesures nécessiteraient des mesures parallèles des photoélectrons des états K^{-1} aux mêmes énergies de photons, afin de pouvoir tenter d'extraire des sections efficaces absolues des processus DCH grâce à ceux SCH, ce qui permettrait de comparer les sections efficaces absolues des états DCH à d'éventuels calculs théoriques.

Cependant, nous avons montré que la station HAXPES grâce à la haute résolution de ses mesures combinée au flux de la ligne GALAXIES, permettait d'avoir accès à des processus représentant jusqu'à 10^{-5} du processus dominant et permet de faire de la spectroscopie des états DCH à haute énergie, complémentaire des mesures réalisées avec des bouteilles magnétiques.

Chapitre 6

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

En conclusion des résultats présentés dans cette thèse, la nouvelle station HAXPES montée sur la ligne de lumière GALAXIES du centre dédié au rayonnement synchrotron SOLEIL nous a permis de réaliser des mesures de spectroscopie d'électrons à haute énergie avec une haute résolution, ce qui nous a offert la possibilité d'étudier des phénomènes fins avec une grande précision.

Nous avons tout d'abord mis en place une méthodologie de calibration des spectres mesurés en énergies incidente et cinétique, ainsi qu'un processus de détermination des résolutions instrumentales qui pourront être utilisés pour toutes les mesures ultérieures en phase gazeuse.

Grâce à la haute énergie, nous avons accès à des mesures d'espèces excitées en couches très profondes où les durées de vie des états intermédiaires peuplés étudiés sont comprises entre quelques centaines d'attosecondes et une femtoseconde environ.

Grâce à l'accordabilité de l'énergie à SOLEIL et à la faible bande-passante sur la ligne GALAXIES, on peut contrôler finement l'énergie incidente et, conséquemment, aller sonder les états de la matière autour des résonances des excitations de cœur. Ceci nous a permis d'étudier la dynamique nucléaire à l'échelle sub-femtoseconde dans les molécules HCl, CH₃Cl et CH₃I. Nous avons utilisé cette étude détaillée de la dynamique nucléaire afin de mettre l'accent sur les différences des courbes d'énergie potentielle entre les mesures faites par spectroscopie RIXS, où le gradient de la CEP correspondant à l'état intermédiaire est le même que celui de l'état final, et celles correspondant aux mesures faites par spectroscopie AR. Dans ce cas, nous avons montré expérimentalement et via

des calculs *ab initio*, que les CEP correspondant aux états intermédiaire et final ne sont pas parallèles induisant une complexification de la forme analytique utilisée pour réaliser les simulations des mesures expérimentales. Il faudra sans doute étudier plus en détail à quel point cette modification de la formule utilisée permet d'être plus précis dans le traitement de données.

Nos mesures ont également montré qu'à haute énergie, il était possible de peupler de manière cohérente plusieurs états intermédiaires, ceci étant dû au fait que la largeur naturelle de ces états est suffisamment grande pour causer leur recouvrement. Ces différents états peuvent se relaxer vers un même état final engendrant, possiblement, des interférences entre les différentes voies de relaxation. Afin d'étudier les effets de ces interférences dans nos spectres expérimentaux, nous avons créé un modèle d'ajustement qui permet d'extraire les différents termes d'interférence, et d'en identifier les amplitudes et formes des lignes.

Ce modèle nous a permis d'avoir accès à des informations fondamentales sur les différents processus de relaxation comme les probabilités des processus de « shake » dans le cas de l'atome d'argon, ou qui permet de désintriquer des états non résolus dans les spectres d'absorption, comme dans le cas des molécules HCl et CH₃Cl.

Une autre possibilité offerte par l'accès à la haute énergie est de pouvoir faire de la spectroscopie d'états doublement excités/ionisés. Ceci permet de mettre en évidence les effets de la corrélation entre électrons à travers la façon dont ils se partagent le moment angulaire et l'énergie du photon incident.

Pour ce faire, nous avons étudié les spectres de photoélectrons des états électroniques $K^{-2}V$ dans l'atome de néon et les molécules CO₂ et H₂O qui font apparaître deux chemins de peuplement des états $K^{-2}V$ nommés direct et conjugué. Nous avons également pu suivre l'évolution de ces transitions avec l'énergie incidente dans la molécule de CO₂, et mis en évidence que le peuplement des états $K^{-2}V$ via le chemin conjugué est moins favorable lorsque l'on augmente l'énergie du photon incident.

La haute résolution avec laquelle nous avons effectué ces mesures nous a permis de déterminer la durée de vie des états DCH dans l'atome de néon et, conjointement avec des calculs *ab initio*, de désintriquer toutes les contributions se recouvrant dans les spectres des hypersatellites dans l'atome de néon et la molécule H₂O.

Différentes perspectives sont ouvertes par ce travail de thèse. Dans la thématique de la dynamique nucléaire ultra-rapide, nous avons proposé une méthode expérimentale permettant de déterminer les gradients des CEP des états intermédiaires et finals et de comparer ces gradients dans les cas des états finals issus des spectroscopies AR et RIXS.

Les phénomènes d'interférences entre états électroniques semblent être généraux dans le cas où les largeurs naturelles des états électroniques sont grandes et que ces derniers se recouvrent. De ce fait, notre modèle pourra s'appliquer très largement aux systèmes atomiques et moléculaires et pourra servir dans le cas des atomes, à déterminer expérimentalement les probabilités des différentes voies d'excitation et de relaxation et dans le cas des molécules à désintriquer les états finals de différentes symétries se recouvrant.

Dans le cas des états doublement excités/ionisés, nous avons montré que notre approche expérimentale était complémentaire des mesures réalisées en coïncidences, et que la haute résolution permettait de parfaitement identifier les différents états intermédiaires et finals. Un des prochains défis de cette thématique sera d'étudier la dynamique nucléaire ultra-rapide dans des états doublement ionisés.

Annexe A

ANNEXE DU CHAPITRE 2 : LES ÉLÉMENTS D'INSERTION

Les wigglers et onduleurs

Les éléments d'insertion, wigglers et onduleurs, se caractérisent par des périodes magnétiques.

Pour caractériser le mouvement des électrons dans les éléments d'insertion, on définit le paramètre de déflexion K [147] :

$$K = \frac{eB_0\lambda_u}{2\pi m_e c} = 0.934\lambda_u B_0$$

où e est la charge de l'électron, B_0 l'intensité maximale du champ magnétique de l'élément d'insertion, λ_u la période de ce champ, m_e la masse de l'électron et c la vitesse de la lumière.

Pour un wiggler (dont le schéma est représenté figure ??), K est grand et les radiations provenant des différentes trajectoires de l'électron s'ajoutent de façon incohérente.

Dans ce cas, le spectre émis est continu (on balaye donc de larges gammes de longueurs d'onde) mais a une brillance moindre que dans le cas de l'onduleur.

Lorsque $K \leq 1$, les électrons s'écartent très peu de leur trajectoire et les différents paquets d'électrons peuvent se recouvrir pouvant créer de forts phénomènes d'interférences cohérentes. On observe alors un spectre de raies aux harmoniques du fondamental, mais très brillant. Il s'agit alors d'un onduleur dont le schéma est représenté figure ?. La longueur d'onde du fondamental est donnée par :

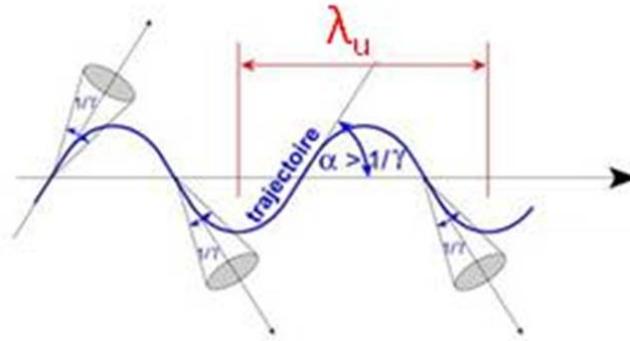


FIGURE A.1 – wiggler.

$$\lambda_{\text{fondamental}} = \frac{1 + K^2/2}{2\gamma^2} \lambda_u$$

où γ est le facteur relativiste, inversement relié au cône d'émission des électrons.

Nous pouvons réécrire l'équation précédente pour trouver l'énergie correspondante :

$$\epsilon_{\text{fondamental}} = 0.950 \frac{E^2 [\text{GeV}]}{(1 + K^2/2) \lambda_u [\text{cm}]}$$

où E est l'énergie de fonctionnement du synchrotron. $E = 2.75$ GeV à SOLEIL. Sur la ligne GALAXIES, l'onduleur utilisé est de type U20, correspondant à $N=100$ périodes de $\lambda_u = 20$ mm chacune. En remplaçant par ces valeurs dans l'équation précédente et en prenant $K=1$, on trouve $\epsilon_{\text{fondamental}} \approx 2.4$ keV qui est bien l'énergie minimale accessible sur la ligne (2.3 keV) et où le flux est le maximum comme vu dans le chapitre 2.

La bande-passante relative en sortie de l'onduleur (avant donc d'être améliorée par le monochromateur sur la ligne) est définie en fonction des différentes harmoniques comme :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cong \frac{1}{nN}$$

où n est l'ordre de l'harmonique et N le nombre de périodes de l'onduleur.

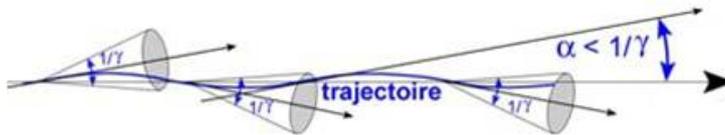


FIGURE A.2 – onduleur.

Annexe B

ANNEXE DU CHAPITRE 3 : CALCUL DES COURBES D'ÉNERGIE POTENTIELLE

Calcul d'une courbe d'énergie potentielle

Afin de calculer les différentes courbes d'énergie potentielle présentées dans ce chapitre, nous avons utilisé le logiciel de chimie quantique MOLPRO. La difficulté principale a été d'adapter les calculs généralement exécutés, et bien illustrés dans le manuel, au cas des excitations en couche profonde.

Sans rentrer dans le détail des méthodes computationnelles utilisées, nous présentons ici un script nous ayant permis de calculer les énergies d'états excités dans la molécule CH_3Cl en fonction de la distance C-Cl. Les commentaires sont notés par des “!”.

Après avoir effectué un simple calcul Hartree-Fock (cf. script), le logiciel nous donne la position des atomes et les angles entre les liaisons dans l'état fondamental. Comme expliqué dans le Chap.3, nous avons considéré cette molécule comme diatomique et avons donc décidé de garder les angles des liaisons entre les hydrogènes et le carbone. De manière plus formelle, il aurait fallu optimiser la géométrie de la molécule à chaque pas. Pour ce faire, il faut utiliser la commande “optg” de MOLPRO.

```
***,ch3cl  
memory,200,m  
ANGSTROM! Définit l'unité de distance. Par défaut ce sont les unités atomiques qui  
sont utilisées.
```

dkroll=1 ! Correction relativiste à l'aide de l'Hamiltonien Douglas-Kroll.

rch3cl=[1.14, 1.16, 1.18, 1.2, 1.22, 1.24, 1.26, 1.28, 1.3, 1.32] ! Définition des distances entre les atomes C et Cl sur lesquelles nous effectuerons une boucle.

basis=avtz ! Définit la base d'orbitales utilisée.

rCH=1.1 ; ! Dans les 4 lignes suivantes, nous fixons les hydrogènes de la molécule.

alpha=108.8

beta=108.8 ;

gamma=120 ;

geometry={c, ! Nous utilisons la notation "Z-matrix" de MOLPRO qui permet de définir les atomes par rapport les uns aux autres, plutôt qu'avec leurs coordonnées cartésiennes. Cl,c,r ; ! Définit le chlore comme atome central et r comme la distance entre le chlore et le carbone.

h1,c,rCH,Cl,alpha ; ! Définit une distance et un angle pour les H à partir des résultats donnés par le calcul Hartree-Fock.

h2,c,rCH,Cl,beta,h1,gamma ;

h3,c,rCH,Cl,beta,h2,gamma,h1,gamma ;

}

do i=1,#rch3cl ! Démarre la boucle sur les distances définies précédemment.

r=rch3cl(i) ! Fixe la valeur de la distance entre C et Cl à l'une de ces valeurs.

{hf ! Lance un calcul Hartree-Fock. wf 26 1 0 ! Définit la fonction d'onde (wf), 26 correspond au nombre d'électrons dans la molécule, 1 est la symétrie de la molécule et 0 correspond au spin total à 2S plus précisément (donc ici il s'agit d'un singulet).

}

{multi ! Lance un calcul de champ multi-configurationnel auto-cohérent (CASSCF) à partir des orbitales HF Permet de calculer l'état fondamental avec une meilleure précision que dans le cas HF.

occ,12,4,0,0 ; ! Définit l'espace occupé dans lequel seront calculées les interactions de configuration, en fonction des symétries des orbitales (A1,B1,B2,A2). Le résultat du calcul HF donne 10 orbitales de symétrie 1 occupées et 3 de symétrie 2. Nous prenons un espace plus grand pour autoriser les excitations vers les orbitales non occupées. Par souci de mémoire, cet espace est rapidement limité.

wf,26,1,0 ; } {multi ! Lance un calcul CASSCF pour l'excitation d'un électron 1s à partir des orbitales HF (commande start)

THRESH, THRPRI=0.01 ; ! Les deux lignes suivantes permettent de faire apparaître les coefficients dont MOLPRO se sert

```
PRINT, CIVECTOR;! pour calculer les orbitales et comment sont remplies ces orbitales.  
start, 2100.2; freeze, 1.1;! Gèle l'orbitale 1s. Nécessaire pour arracher l'électron.  
closed,0;! Spécifie à MOLPRO que toutes les orbitales doivent être prises en compte dans  
le calcul.  
occ, 12,4,0,0; wf, 26,1,0;! Calcule simplement les états singulets. Pour les triplets on écri-  
rait : wf, 26,1,2;  
state, 10;! Calcule les 10 premiers états avec cette configuration.  
RESTRICT, 1,1,1.1! Force un certain nombre d'électrons dans une orbitale. Ici, nombre  
d'électrons minimum = 1, nombre d'électrons maximum = 1, dans l'orbitale 1.1  
} end do! Fin de la boucle.
```

—

L'étude du fichier output prend un peu de temps (surtout avec un beaucoup plus grand nombre de distances), mais ne pose pas de difficultés particulières.

Annexe C

ANNEXE DU CHAPITRE 4 : AJUSTEMENT DES TERMES D'INTERFÉRENCES

Ajustements analytiques des pseudo-sections efficaces

Les ajustements présentés dans le chapitre 4 ont été réalisés en utilisant le logiciel Igor Pro. Dans cette annexe, nous présentons les fonctions d'ajustement créées pour traiter les différentes pseudo-sections efficaces. Dans la suite de cette annexe, les commentaires du code sont marqués par le symbole « // ».

Dans le cas atomique idéal

Nous présentons le code dans le cas simple de deux états discrets et d'un continuum.
fonction section_efficace(w,x) : fitfunc // *Défini une fonction d'ajustement dans Igor*

wave w // *Défini le nom de la « wave » qui contiendra les paramètres.*

variable x

make/O/D/N=201 wave_somme // *Crée une « wave » qui contiendra le résultat de notre ajustement. Le nombre de points des fonctions d'ajustement d'Igor sont automatiquement fixées à 201 points. Si l'on veut des fonctions d'ajustement plus grandes, il est préférable de préciser au logiciel le nombre de points de la « wave » d'ajustement au mo-*

ment de lancer la procédure.

`wave_somme=w[0]^2/((x-w[1])^2+w[2]^2/4) // Défini le premier état discret w[0] correspond à l'amplitude de l'état, w[1] à sa position et w[2] est la FWHM de l'élargissement dû à la durée de vie.`

`wave_somme+=w[3]^2/((x-w[4])^2+w[2]^2/4) // Défini le deuxième état discret.`

`wave_somme+=w[5]^2*(1/2+1/Pi*atan((x-w[6])/w[2])) // Défini le continuum représenté par une fonction arctangente bornée entre 0 et 1.`

`wave_somme+=2*w[0]*w[2]*((x-w[1])*(x-w[4])+w[2]^2/4)/(((x-w[1])^2+w[2]^2/4)*(x-w[4])^2+w[2]^2/4) // ELI entre les deux termes discrets.`

`wave_somme+=2*w[0]*w[5]*sqrt((1/2+1/Pi*atan((x-w[6])/w[2])))*(x-w[1])/((x-w[1])^2+w[2]^2/4) // ELI entre le premier état discret et le continuum.`

`wave_somme+=2*w[2]*w[5]*sqrt((1/2+1/Pi*atan((x-w[6])/w[2])))*(x-w[4])/((x-w[3])^2+w[2]^2/4) // ELI entre le deuxième état discret et le continuum.`

`return wave_somme(x)*w[7]+w[8] // Retourne la fonction d'ajustement multipliée par une intensité générale (paramètre w[7]) et en prenant compte un possible « offset » suivant l'axe des ordonnées (paramètre w[8]).`

end

Dans le cas d'une fonction créée par l'utilisateur, le logiciel Igor Pro a besoin de valeurs initiales pour les paramètres. Pour ce faire, nous créons la « wave » coefficients avec certaines valeurs de départ : Make/D/O/N=9 coefficients // Défini la « wave » qui contient les paramètres.

`coefficients[0] = 0.5,-4,0.7,0.5,-1,0.5,0,1,0.01 // Remarque : il ne faut pas choisir un paramètre initial à 0 ou trop proche de 0 s'il n'est pas fixé, cela produit une erreur dans le logiciel.`

Pour effectuer cet ajustement, on a généralement besoin de fixer un certain nombre de

contraintes. Dans cet exemple, on fixe la position du premier état discret à la position $x = -4$, la position du continuum à 0, et on encadre la valeur de l'amplitude du deuxième état discret entre -1 et 1 :

`Make/O/T/N=1 T_Constraints // Défini une « wave » contrainte avec une contrainte sur un seul paramètre.`

`T_Constraints[0] = "K3 > -1","K3 < 1" // L'amplitude du deuxième état discret (paramètre $w[3]$) est contenu entre les valeurs -1 et 1.`

`FuncFit/H="010000100" nom_de_la_fonction_d_ajustement nom_de_la_wave_expérimentale /D /C=T_Constraints // Ligne de commande qui lance l'ajustement. L'étiquette « /H » correspond aux valeurs fixées : les 9 chiffres contenus entre les guillemets correspondent aux 9 paramètres utilisés. Le chiffre 1 signifie que l'on fixe la valeur du paramètre correspondant (ici $w[1]$ et $w[6]$).`

Remarque : nous nous sommes placés dans le cas où il n'y a pas de « wave » abscisse, c'est-à-dire que l'on a utilisé la commande « setscale » du logiciel Igor Pro afin de donner les bornes (en abscisse) et le pas de la « wave » expérimentale. Dans le cas contraire, il faudrait rajouter : `/X=nom_de_la_wave_abscisse` dans la commande « FuncFit ».

Avec inclusion de la dynamique nucléaire

Dans ce cas il y a deux étapes, la première de « préparation » permet de calculer la pseudo-sections efficaces des différents états, puis dans la seconde étape, nous réalisons l'ajustement des pseudo-sections efficaces en y ajoutant les termes d'interférence. Nous présentons ici le cas simple où nous avons deux états discrets représentés par une fonction LS, pour laquelle nous connaissons les paramètres découlant de la dynamique nucléaire, et une fonction Lorentzienne respectivement.

`function prep()`

`make/O/D/N=501 LS_diff,resolution // Crée la section différentielle pour la dynamique nucléaire et la fonction Gaussienne de la résolution.`

`make/O/D/N=(501,201) matrice2D // Crée la matrice 2D qui nous servira dans une boucle pour récupérer la section efficace différentielle en fonction du désaccord à la ré-`

sonance.

make/O/D/N=201 LS // *Crée la fonction représentant la pseudo-section efficace de l'état influencé par la dynamique nucléaire.*

setscale/P x -25,0.1,"",LS_diff,resolution // *On fait un « setscale » symétrique pour éviter les effets de bords lors de la convolution. En fait, il suffit que la Gaussienne instrumentale soit centrée sur 0.*

resolution = (2/0.40)*sqrt(ln(2)/pi)* exp(-((2*x/0.40)^2*ln(2))) // *Définit la fonction Gaussienne représentant la résolution.*

variable normalisation // *Crée la variable qui servira à normaliser la Gaussienne*

normalisation = sum(resolution,-INF,INF)

resolution/=normalisation

// *On réalise une boucle sur les énergies de photon. Dans cet exemple nous faisons varier le décalage à la résonance entre -4 et 4 eV par pas de 0.02 eV.*

variable i,j,detuning

for (j=0 ;j<201 ;j+=1) // *Début la boucle sur les 201 valeurs composant la « wave » LS.*

detuning = -4 + j*0.04 // *Définit le désaccord à la résonance.*

LS_diff=exp(-((x-detuning)/0.9)^2*ln(2)) / ((x)^2+0.7^2/4) // *Définit la section efficace différentielle de LS suivant l'équation 3.14.*

convolve/A resolution,LS_diff

for (i=0 ;i<501 ;i+=1) // *Boucle sur le nombre de points de la « wave » LS_diff.*

matrice2D[i][j] = LS_diff[i] // *Remplit la matrice 2D*

endfor

endfor

imagetransform sumallcols matrice2D // Permet de faire la somme sur l'énergie cinétique.

wave w_sumcols // Appelle la « wave » extraite de la matrice.

rename w_sumcols,LS // Change le nom pour la « wave » qui représente la pseudo-section efficace avec dynamique.

make/O/D/N=201 lor,continuum // crée les fonctions représentant le deuxième état discret et le continuum.

setscale/P x -4,0.04, "",LS,lor,continuum

lor = $1^2 / ((x)^2 + 0.7^2 / 4)$

continuum = $(1/2 + 1/\text{Pi} * \text{atan}((x)/0.7))$

normalisation = sum(LS,-INF,INF) // On normalise toutes les fonctions afin de pouvoir extraire les intensités relatives lors de l'ajustement.

LS/=normalisation

normalisation = sum(lor,-INF,INF)

lor/=normalisation

normalisation = sum(continuum,-INF,INF)

continuum/=normalisation

end

Une fois que nous avons « préparé » les fonctions que nous allons utiliser pour l'ajustement, nous les appelons dans la fonction d'ajustement.

function seceffdiff(w,x) : fitfunc // Fonction d'ajustement des pseudo-sections efficaces.

wave w

variable x

wave LS,lor,continuum // On importe les « waves » créées par la fonction prep().

make/O/D/N=201 resultats

resultats = w[0]^2*LS(x-w[1])+w[2]^2*lor(x-w[3])+w[4]^2*continuum(x-w[5]) // On s'occupe tout d'abord des intensités des termes directs.

resultats += w[6]^2*w[0]*w[2]*sqrt(LS(x-w[1])*lor(x-w[3]))*((x-w[1])*(x-w[3])+0.7^2/4)/sqrt(((x-w[1])^2+0.7^2/4)*((x-w[3])^2+0.7^2/4)) // ELI entre les deux termes directs.

resultats += w[7]^2*w[0]*w[4]*sqrt(LS(x-w[1])*continuum(x-w[5]))*((x-w[1])*(x-w[5])+0.7^2/4)/sqrt(((x-w[1])^2+0.7^2/4)*((x-w[5])^2+0.7^2/4)) // ELI entre le terme LS et le continuum.

resultats += w[8]^2*w[2]*w[4]*sqrt(LS(x-w[3])*continuum(x-w[5]))*((x-w[3])*(x-w[5])+0.7^2/4)/sqrt(((x-w[3])^2+0.7^2/4)*((x-w[5])^2+0.7^2/4)) // ELI entre le terme lor et le continuum.

return w[9]+w[10]*resultats (x) // Retourne la pseudo-section efficace avec un éventuel offset.

end

Les paramètres w[0], w[2] et w[4] sont les amplitudes des termes LS, lor et continuum respectivement. Elles doivent être contraintes entre les valeurs 0 et 1.

Les paramètres w[1], w[3] et w[5] sont les positions du maximum des pics et du seuil pour le continuum.

Les paramètres w[6], w[7] et w[8] sont respectivement les $\beta_{LS,lor}$, $\beta_{LS,continuum}$ et $\beta_{lor,continuum}$

qui doivent être contraints entre les valeurs -1 et 1.

Le paramètre $w[9]$ est l'éventuel offset et $w[10]$ l'intensité générale permettant d'ajuster par rapport aux valeurs expérimentales.

Annexe D

ANNEXE DU CHAPITRE 5 : CALCUL DES HYPERSATELLITES

Calcul des intégrales radiales

Dans l'équation 5.13, Bhalla *et al.* ont défini l'élément de matrice Coulombien comme un produit d'une fonction angulaire et d'une partie radiale.

La partie radiale, définie dans l'équation 5.16 que nous rappelons ici :

$$R_K(1, 2, 3, 4) = \int_0^\infty \int_0^\infty P_{n_1 l_1(i)} P_{n_2 l_2(j)} (r^K < /r^{K+1} > P_{n_3 l_3(i)} P_{El_4(j)} dr_i dr_j$$

Les fonctions $P_{n_1 l_1}$ et $P_{n_2 l_2}$ sont les fonctions radiales des deux électrons impliqués dans la désexcitation et les fonctions $P_{n_3 l_3}$ et P_{El_4} sont les fonctions radiales correspondant respectivement à la lacune en 1s, et à l'électron émis dans le continuum.

La notation $r^K < /r^{K+1} >$ signifie que l'on considère le minimum du rapport des rayons, c'est-à-dire que si $r_i < r_j$, $r^K < /r^{K+1} > = \frac{r_i}{r_j}$. Par contre, lorsque $r_i > r_j$, $r^K < /r^{K+1} > = \frac{r_j}{r_i}$. Ceci se décrit très bien numériquement avec deux boucles imbriquées pour résoudre les intégrales.

Les fonctions radiales $P_{n_1 l_1}$, $P_{n_2 l_2}$ et $P_{n_3 l_3}$ ne posent évidemment aucun problème et sont bien connues.

Le souci dans ce calcul provient de la façon de représenter l'électron dans le continuum. La fonction P_{El_4} se détermine en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2[E - V(r)] \right) P_{El_4}(r) = 0$$

Où $V(r)$ est le potentiel central vu par l'électron. La vraie difficulté numérique vient donc de la façon de décrire le potentiel. Il existe plusieurs modèles qui nécessitent d'être testés. Les auteurs de la référence [121] ont utilisé un potentiel somme de deux termes appelés directs ($V_d(r)$) et d'échange ($V_x(r)$), tel que $V(r) = V_d(r) + V_x(r)$.

$$\text{Avec } V_d(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$$

Où la première fraction correspond à l'effet de la charge du noyau sur l'électron qui est émis en fonction de la distance à laquelle il se trouve de ce noyau, et la deuxième correspond à la densité électronique autour de cet électron émis.

Et le terme d'échange qui est proportionnel à la densité électronique :

$V_x(r) \propto \rho(r)^{1/3}$. Enfin il faut appliquer une correction à cette expression qui correspond à une condition aux limites des r faibles et ils obtiennent finalement :

$$V(r) = \begin{cases} V(r), & -V(r) > (Z - Z_0 + 1)/r \\ -(Z - Z_0 + 1)/r, & -V(r) \leq (Z - Z_0 + 1)/r \end{cases}$$

En utilisant ce modèle dans le cas du Néon, il sera possible de calculer les éléments de matrice radiaux comme dans la table 4 de la référence [121].

Calcul des taux Auger

Une fois le calcul des intégrales radiales réalisé, on peut calculer les différents taux Auger suivant les différentes voies de relaxation. Pour cela il faudra également calculer les parties angulaires.

Afin de donner un exemple de ce calcul, nous détaillons celui de la transition $1s^{-2} \rightarrow 1s^{-1}2s^{-2}$. Dans la table 4 de la référence [121], on trouve la valeur de l'intégrale radiale correspondante $R_0(20, 20, 10, k0) = 1.2765 \cdot 10^{-2}$. Où l'écriture utilisée signifie que les deux électrons impliqués lors de la désexcitation sont des électrons $2s$ (notés 20 pour $n=2$ et $l=0$), que la lacune se trouve sur l'orbitale $1s$ et que l'électron émis a un moment angulaire également $= 0$.

Remarque : dans l'équation 5.13, on observe qu'il faut faire la somme sur les différentes valeurs de K . Ici, K ne peut prendre que la valeur 0, mais dans le cas de la désexcitation impliquant un électron $2s$ et un électron $2p$, K pourrait prendre les valeurs 0 et 1. En reprenant cette équation avec les valeurs qui nous intéressent ici, c'est-à-dire $K = 0$, $L = 0$ (moment angulaire total des électrons 1 et 2), $l_1 = 0$, $l_2 = 0$, $l_3 = 0$, $l_4 = 0$ et $\tau = \sqrt{\frac{1}{2}}$ (dans le cas d'électrons indiscernables, $= 1$, sinon) on obtient :

$$\mathcal{M} = \sqrt{\frac{1}{2}}(-1)^0 \left[1.2765 \cdot 10^{-2} \langle 0 || C^k || 0 \rangle \langle 0 || C^k || 0 \rangle \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \right. \\ \left. + (-1)^0 x 1.2765 \cdot 10^{-2} \langle 0 || C^k || 0 \rangle \langle 0 || C^k || 0 \rangle \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \right]$$

Ce que l'on peut réécrire comme :

$$\mathcal{M} = \sqrt{\frac{1}{2}}(-1)^0 \left[1.2765 \cdot 10^{-2} x (-1)^0 [(2x0 + 1)(2x0 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right. \\ \left. x (-1)^0 [(2x0 + 1)(2x0 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \right. \\ \left. + (-1)^0 x 1.2765 \cdot 10^{-2} x (-1)^0 [(2x0 + 1)(2x0 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right. \\ \left. x (-1)^0 [(2x0 + 1)(2x0 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \right]$$

Où :

$$\begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}$$

Correspond à la notation des symboles Wigner 6- j et

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Correspond à celle 3- j .

Dans les deux cas ces relations proviennent des coefficients de Clebsch-Gordan et de nombreux calculateurs existent sur internet. On obtient finalement :

$\mathcal{M} = 1.81 \cdot 10^{-2}$ et donc un taux Auger $T_A = 2\pi x 1x |\mathcal{M}|^2 = 20.476 \cdot 10^{-4}$, ce qui correspond (aux arrondis près) à la valeur correspondant à la désexcitation $2s - 2s$ dans la table 3 de la référence [121].

Calcul des énergies des hypersatellites

Le script MOLPRO m'ayant servi à calculer les énergies des photoélectrons $K^{-2}V$ pour la molécule H_2O à la distance d'équilibre est le suivant (les commentaires sont notés par des " ! ") :

```

***,H2O test      !title
dkroll=1      ! Correction relativiste à l'aide de l'Hamiltonien Douglas-Kroll.
memory,100,m    !memory, 1Mw = 8Mb
geometry={o;h1,o,r;h2,o,r,h1,theta}    !Nous utilisons la notation Z-matrix de MOL-
PRO qui permet de définir les atomes par rapport les uns aux autres, plutôt qu'avec leurs
coordonnées cartésiennes.
basis=avtz      !Définit la base d'orbitales utilisée.
R= 0.94628618 ANG    !Distance O-H à l'équilibre.
THETA= 104.61304427 DEGREE    !Angle H-O-H à l'équilibre.
{hf      !Lance un calcul Hartree-Fock.
wf,10,1,0;    !Définit la fonction d'onde (wf), 10 correspond au nombre d'électrons dans
la molécule, 1 est la symétrie de la molécule et 0 correspond au spin total à 2S plus pré-
cisément (donc ici il s'agit d'un singulet).
}
{multi      ! Lance un calcul de champ multi-configurationnel auto-cohérent (CASSCF) à
partir des orbitales HF.
THRESH, THRPRI=0.01;    ! Les deux lignes suivantes permettent de faire apparaître
les coefficients dont MOLPRO se sert.
PRINT, CIVECTOR;    ! pour calculer les orbitales et comment sont remplies ces orbi-
tales.
start, 2100.2;    ! Spécifie à MOLPRO qu'il doit lancer son calcul à partir des orbitales
calculées en HF.
freeze, 1.1      ! Gèle l'orbitale 1s. Nécessaire pour arracher les électrons.
closed,0;    ! Spécifie à MOLPRO que toutes les orbitales doivent être prises en compte
dans le calcul.
occ,5,3,3,2;    ! Spécifie le nombre d'orbitales, pour chaque symétrie, dans l'espace actif.
wf,9,1,1;
restrict, 0,0,1.1;    ! Force un certain nombre d'électrons dans une orbitale. Ici, nombre
d'électrons minimum = 0, nombre d'électrons maximum = 0, dans l'orbitale 1.1
state, 5;    ! Calcule les 5 premiers états avec cette configuration.

```

```
}  
{multi  
THRESH, THRPRI=0.01;  
PRINT, CIVECTOR;  
start, 2100.2;  
freeze, 1.1  
closed,0;  
occ,5,3,3,2;  
wf,9,2,1;  
restrict, 0,0,1.1;  
state, 4;  
}  
{multi  
THRESH, THRPRI=0.01;  
PRINT, CIVECTOR;  
start, 2100.2;  
freeze, 1.1  
closed,0;  
occ,5,3,3,2;  
wf,9,3,1;  
restrict, 0,0,1.1;  
state, 4;  
}  
{multi  
THRESH, THRPRI=0.01;  
PRINT, CIVECTOR;  
start, 2100.2;  
freeze, 1.1  
closed,0;  
occ,5,3,3,2;  
wf,9,4,1;  
restrict, 0,0,1.1;  
state, 4;  
}  
—
```

Celui pour calculer les énergies des hypersatellites découlant des états intermédiaires décrits ci-dessus, est le suivant :

```

***,H2O test !title
dkroll=1
memory,100,m !memory, 1Mw = 8Mb
geometry={o ;h1,o,r ;h2,o,r,h1,theta}
basis=avtz
R= 0.94628618 ANG
THETA= 104.61304427 DEGREE
{hf
wf,10,1,0 ;
}
{multi
THRESH, THRPRI=0.05 ;
PRINT, CIVECTOR ;
start, 2100.2 ;
freeze, 1.1 ;
closed, 0 ;
occ, 5,3,3,2 ;
wf,8,1,0 ;    ! La différence avec le calcul des photoélectrons se trouve dans cette ligne et
la suivante,
restrict, 1,1,1.1 ;    ! On force la molécule à avoir un seul électron dans l'orbitale 1s et
huit électrons en tout.
orbital, 2110.2 ;
state, 5 ;
}
{multi
THRESH, THRPRI=0.05 ;
PRINT, CIVECTOR ;
start, 2100.2 ;
freeze, 1.1 ;
closed, 0 ;
occ, 5,3,3,2 ;
wf, 8,2,0 ;
restrict, 1,1,1.1

```

```
state, 5;  
}  
{multi  
THRESH, THRPRI=0.0;  
PRINT, CIVECTOR;  
start, 2100.2;  
freeze, 1.1;  
closed, 0;  
occ, 5,3,3,2;  
wf, 8,3,0;  
restrict, 1,1,1.1;  
state, 5;  
}  
{multi  
THRESH, THRPRI=0.0;  
PRINT, CIVECTOR;  
start, 2100.2;  
freeze, 1.1;  
closed, 0;  
occ, 5,3,3,2;  
wf, 8,4,0;  
restrict, 1,1,1.1;  
state, 5;  
}  
—
```


Bibliographie

- [1] E. Fermi. *Rev. Mod. Phys.* **16**
- [2] U. Becker and D. A. Schirley. *Plenium Press, New York*, page 135, 1996. [17](#)
- [3] P. Morin and I. Nenner. *Phys. Rev. Lett.*, 56(18) :1913, 1986. [18](#)
- [4] H. Aksela, S. Aksela, M. Ala-Korpela, O.P. Sairainen, M. Hotokka, G.M. Bancroft, K.H. Tan, and J. Tulkki. *Phys. Rev. A*, 41 :6000, 1990. [21](#)
- [5] H. Aksela, S. Aksela, A. Naves de Brito, G.M. Bancroft, and K.H. Tan. *J. Phys. B*, 25 :3357, 1992. [21](#)
- [6] I. Hjelte, M.N. Piancastelli, R.F. Fink, O. Björneholm, M. Bäessler, R. Feifel, A. Giertz, H. Wang, K. Wiesner, A. Ausmees, C. Miron, S.L. Sorensen, and S. Svensson. *Chem. Phys. Lett.*, 334 :151, 2001. [21](#)
- [7] A.H. Zewail. *J. Phys. Chem. A*, 104 :5660, 2000. [21](#)
- [8] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G.A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P.B. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. *Nature*, 414 :509, 2001. [21](#)
- [9] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, and F. Krausz. *Nature*, 419 :803, 2002. [21](#)
- [10] A. Baltuška, T. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, C. Gohle, R. Holzwarth, V.S. Yakovlev, A. Scrinzi, T.W. Hänsch, and F. Krausz. *Nature*, 421 :611, 2003. [21](#)
- [11] P.B. Corkum and F. Krausz. *Nature Physics*, 3. [21](#)
- [12] B. Erk, D. Rolles, L. Foucar, B. Rudek, S.W. Epp, M. Cryle, C. Bostedt, S. Schorb, J. Bozek, A. Rouzee, A. Hundertmark, T. Marchenko, M. Simon, F. Filsinger, L. Christensen, S. De, S. Trippel, J. Küpper, H. Stapelfeldt, S. Wada, K. Ueda, M. Swiggers, M. Messerschmidt, C.D. Schröter, R. Moshhammer, I. Schlichting, J. Ullrich, and A. Rudenko. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :053003, 2013. [21](#)

- [13] B. Erk, R. Boll, S. Trippel, D. Anielski, L. Foucar, B. Rudek, S.W. Epp, R. Coffee, S. Carron, S. Schorb, K.R. Ferguson, M. Swiggers, J.D. Bozek, M. Simon, T. Marchenko, J. Küpper, I. Schlichting, J. Ullrich, C. Bostedt, D. Rolles, and A. Rudenko. *Science*, 345 :288, 2014. [21](#)
- [14] O. Björneholm, A. Nilsson, A. Sandell, B. Hernnäs, and N. Mårtensson. *Phys. Rev. Lett.*, 68(12) :1892, 1992. [21](#)
- [15] O. Björneholm, S. Sundin, S. Svensson, R.R.T. Marinho, A. Naves de Brito, F. Gel'mukhanov, and Ågren. *Phys. Rev. Lett.*, 79(17) :3150, 1997. [21](#), [57](#), [76](#), [77](#)
- [16] C. Keller, M. Stichler, G. Comelli, F. Esch, S. Lizzit, W. Wurth, and D. Menzel. *Phys. Rev. Lett.*, 80(8) :1774, 1998. [21](#)
- [17] P.A. Brühwiler, O. Karis, and N. Mårtensson. *Rev. Mod. Phys.*, 74 :703, 2002. [21](#)
- [18] J. Schnadt, P.A. Brühwiler, L. Patthey, J.N. O'Shea, S. Södergren, M. Odelius, R. Ahuja, O. Karis, M. Bäessler, P. Persson, H. Siegbahn, S. Lunell, and N. Mårtensson. *Nature*, 418 :620, 2002. [21](#)
- [19] O. Björneholm, M. Bäessler, A. Ausmees, I. Hjelte, R. Feifel, H. Wang, C. Miron, M.N. Piancastelli, S. Svensson, S.L. Sorensen, F. Gel'mukhanov, and Ågren. *Phys. Rev. Lett.*, 84(13) :2826, 2000. [21](#)
- [20] R. Feifel, F. Burmeister, P. Sałek, M.N. Piancastelli, M. Bäessler, S.L. Sorensen, C. Miron, H. Wang, I. Hjelte, O. Björneholm, A. Naves de Brito, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, and S. Svensson. *Phys. Rev. Lett.*, 85(15) :3133, 2000. [21](#)
- [21] L. Rosenqvist, K. Wiesner, A. Naves de Brito, M. Bäessler, R. Feifel, I. Hjelte, C. Miron, H. Wang, M.N. Piancastelli, S. Svensson, O. Björneholm, and S.L. Sorensen. *J. Chem. Phys.*, 115(8) :3614, 2001. [21](#)
- [22] I. Hjelte, M.N. Piancastelli, C.M. Jansson, K. Wiesner, O. Björneholm, M. Bäessler, S.L. Sorensen, and S. Svensson. *Chem. Phys. Lett.*, 370 :781, 2003. [21](#)
- [23] A. Föhlisch, P. Feulner, F. Hennies, A. Fink, D. Menzel, D. Sanchez-Portal, P.M. Echenique, and W. Wurth. *Nature*, 436 :373, 2005. [21](#)
- [24] M. Simon, L. Journal, R. Guillemin, W.C. Stolte, I. Minkov, F. Gel'mukhanov, P. Sałek, Ågren, S. Carniato, R. Taïeb, A.C. Hudson, and D.W. Lindle. *Phys. Rev. A*, 73 :020706. [21](#), [56](#), [57](#), [71](#), [72](#), [78](#)
- [25] L. El Khoury, L. Journal, R. Guillemin, S. Carniato, W. C. Stolte, T. Marin, D. W. Lindle, and M. Simon. *J. Chem. Phys.*, 136 :024319, 2012. [21](#), [65](#), [79](#)

- [26] T. Marchenko, L. Journel, T. Marin, R. Guillemin, S. Carniato, M. Žitnik, M. Kavčič, K. Bučar, A. Mihelič, J. Hozzowska, W. Cao, and M. Simon. *J. Chem. Phys.*, 134 :144308, 2011. [21](#), [56](#), [57](#), [65](#), [79](#)
- [27] P. Grangier, G. Roger, and A. Aspect. *Europhys. Lett.*, 1 :173, 1986. [23](#)
- [28] P. Grangier and I. Abram. *Physics World*. [23](#)
- [29] B. Lounis and M. Orrit. *Rep. Prog. Phys.*, 68 :1129, 2005. [23](#)
- [30] M. Neeb, J.-E Rubensson, M. Biermann, and W. Eberhardt. *J. Electron Spectroscop. Relat. Phenom.*, 67 :261, 1994. [23](#)
- [31] S. J. Osborne, A. Ausmees, S. Svensson, A. Kivimäki, O. P. Sairanen, A. Naves de Brito, H. Aksela, and S. Aksela. *J. Chem. Phys.*, 102 :7317, 1995. [23](#)
- [32] M. N. Piancastelli, M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, and A. M. Bradshaw. *Phys. Rev. Lett.*, 77(21) :4302, 1996. [23](#)
- [33] S. Sundin, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, S. J. Osborne, A. Kikas, O. Björneholm, A. Ausmees, and S. Svensson. *Phys. Rev. Lett.*, 79(8) :1451, 1997. [23](#), [57](#)
- [34] V. Carravetta, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, S. Sundin, S. J. Osborne, A. Naves de Brito, O. Björneholm, A. Ausmees, and S. Svensson. *Phys. Rev. A*, 56(6) :4665, 1997. [23](#)
- [35] S. Sundin, F. Gel'mukhanov, S. J. Osborne, O. Björneholm, A. Ausmees, A. Kikas, S. L. Sorensen, A. Naves de Brito, R. R. T. Marinho, S. Svensson, and H. Ågren. *J. Phys. B*, 30 :4267, 1997. [23](#)
- [36] M. N. Piancastelli, M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, A. M. Bradshaw, and R. F. Fink. *J. Phys. B*, 30 :5677, 1997. [23](#)
- [37] M. N. Piancastelli, A. Kivimäki, B. Kempgens, M. Neeb, H. M. Köppe, K. Maier, U. Hergenhahn, and A. Rüdell A. M. Bradshaw. *J. Electron Spectroscop. Relat. Phenom.*, 98. [23](#)
- [38] A. Kivimäki, B. Kempgens, M. N. Piancastelli, M. Neeb, K. Maier, A. Rüdell, U. Hergenhahn, and A. M. Bradshaw. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 93 :81, 1998. [23](#)
- [39] U. Fano. *Phys. Rev.*, 124(6) :1866, 1961. [25](#)
- [40] T. Åberg. *Phys. Scripta*, page 71, 1992. [25](#)
- [41] A. Cesar and H. Ågren. *Phys. Rev. A*, 45(5) :2833, 1992. [25](#)
- [42] J. C. Levin, C. Biedermann, N. Keller, L. Liljeby, C.-S. O, R. T. Short, I. A. Sellin, and D. W. Lindle. *Phys. Rev. Lett.*, 65(8) :988, 1990. [25](#)

- [43] J.-E. Rubensson, M. Neeb, A. Bringer, M. Biedermann, and W. Eberhardt. *Chem. Phys. Lett.*, 257 :447, 1996. [25](#)
- [44] T. LeBrun, S. H. Southworth, G. B. Armen, M. A. MacDonald, and Y. Azuma. *Phys. Rev. A*, 60(6) :4667, 1999. [25](#)
- [45] D. Céolin, T. Marchenko, R. Guillemin, L. Journal, R. K. Kushawaha, S. Carniato, S.-M. Huttula, J.-P. Rueff, G. B. Armen, M. N. Piancastelli, and M. Simon. *Phys. Rev. A*, 91 :022502, 2015. [26](#), [92](#)
- [46] G. B. Armen, J. C. Levin, and I. A. Sellin. *Phys. Rev. A*, 53(2) :772, 1996. [26](#), [95](#)
- [47] R. K. Kushawaha, K. Jänkälä, T. Marchenko, G. Goldsztejn, R. Guillemin, L. Journal, D. Céolin, J.-P. Rueff, A. F. Lago, R. Püttner, M. N. Piancastelli, and M. Simon. *Phys. Rev. A*, 92 :013427, 2015. [26](#)
- [48] M. Kavčič, M. Žitnik, K. Bučar, A. Mihelič, S. Carniato, L. Journal, R. Guillemin, and M. Simon. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :113004, 2010. [26](#)
- [49] J.-I. Adachi, N. Kosugi, and A. Yagishita. *J. Phys. B*, 38. [27](#)
- [50] G. Charpak. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 237 :243, 1953. [27](#)
- [51] J.-P. Briand, P. Chevallier, M. Tavernier, and J.-P. Rozet. *Phys. Rev. Lett.*, 27 :777, 1971. [27](#)
- [52] P. Richard, W. Hodge, and C. Fred Moore. *Phys. Rev. Lett.*, 29 :393, 1972. [27](#)
- [53] D. J. Nagel, A. R. Knudson, and P. G. Burkhalter. *J. Phys. B*, 8 :2779, 1975. [27](#)
- [54] L. M. Kiernan, E. T. Kennedy, J.-P. Mosnier, J. T. Costello, and B. F. Sonntag. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :2359, 1994. [27](#)
- [55] J.-P. Briand, L. de Billy, P. Charles, S. Essabaa, P. Briand, R. Geller, J.-P. Desclaux, S. Bliman, and C. Ristori. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :159, 1990. [27](#)
- [56] J.-P. Briand, L. de Billy, P. Charles, S. Essabaa, P. Briand, R. Geller, J.-P. Desclaux, S. Bliman, and C. Ristori. *Phys. Rev. A*, 43 :565, 1991. [27](#)
- [57] J. Limburg, J. Das, S. Schippers, R. Hoekstra, and R. Morgenstern. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :786, 1994. [27](#)
- [58] J. Limburg, S. Schippers, I. Hugues, R. Hoekstra, R. Morgenstern, S. Hustedt, N. Hatke, and W. Heiland. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 98 :436, 1995. [27](#)
- [59] O. Keski-Rahkonen, J. Saijonmaa, and A. Servomaa. *Phys. Scripta*, 16 :105, 1977. [27](#)

- [60] R. Wehlitz, F. Heiser, O. Hemmers, B. Langer, A. Menzel, and U. Becker. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :3764, 1991. [27](#)
- [61] L. Journel, D. Cubaynes, J.-M. Bizau, S. Al Moussalami, B. Rouvellou, J. Wuilleumier, L. Voky, P. Faucher, and A. Hibbert. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :30, 1996. [27](#)
- [62] L. Young, E. P. Kanter, B. Krässig, Y. Li, A. M. March, S. T. Pratt, R. Santra, S. H. Southworth, N. Rohringer, L. F. DiMauro, G. Doumy, C. A. Roedig, N. Berrah, L. Fang, M. Hoener, P. H. Bucksbaum, J. P. Cryan, S. Ghimire, J. M. Glowina, J. D. Reis, J. D. Bozek, C. Bostedt, and M. Messerschmidt. *Nature*, 466 :56, 2010. [27](#), [29](#)
- [63] N. Berrah, L. Fang, B. Murphy, T. Osipov, K. Ueda, E. Kukk, R. Feifel, P. Van der Meulen, P. Salen, H. T. Schmidt, R. D. Thomas, M. Larsson, R. Richter, K. C. Prince, J. D. Bozek, C. Bostedt, S. Wada, M. N. Piancastelli, M. Tashiro, and M. Ehara. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 :16912, 2011. [27](#)
- [64] P. Salen, P. Van der Meulen, H. T. Schmidt, R. D. Thomas, M. Larsson, R. Feifel, M. N. Piancastelli, L. Fang, B. Murphy, T. Osipov, N. Berrah, E. Kukk, K. Ueda, J. D. Bozek, C. Bostedt, S. Wada, R. Richter, V. Feyer, and K. C. Prince. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :153003, 2012. [27](#)
- [65] J. H. D. Eland, M. Tashiro, P. Linusson, M. Ehara, K. Ueda, and R. Feifel. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :213005, 2010. [27](#), [30](#)
- [66] P. Lablanquie, F. Penent, J. Palaudoux, L. Andric, P. Selles, S. Carniato, K. Bučar, M. Žitnik, M. Huttula, J. H. D. Eland, E. Shigemasa, K. Soejima, Y. Hikosaka, I. H. Suzuki, M. Nakano, and K. Ito. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :063003, 2011. [27](#), [29](#), [30](#), [142](#), [144](#)
- [67] P. Lablanquie, T. P. Grozdanov, M. Žitnik, S. Carniato, P. Selles, L. Andric, J. Palaudoux, F. Penent, H. Iwayama, E. Shigemasa, Y. Hikosaka, K. Soejima, M. Nakano, H. Suzuki, and K. Ito. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :193004, 2011. [27](#), [144](#)
- [68] M. Tashiro, M. Nakano, M. Ehara, F. Penent, L. Andric, J. Palaudoux, K. Ito, Y. Hikosaka, N. Kouchi, and P. Lablanquie. *J. Chem. Phys.*, 137 :224306, 2012. [27](#)
- [69] M. Nakano, P. Selles, P. Lablanquie, Y. Hikosaka, F. Penent, E. Shigemasa, K. Ito, and S. Carniato. *Phys. Rev. Lett.*, 111 :123001, 2013. [27](#), [30](#), [119](#), [144](#)
- [70] M. Mucke, J. H. D. Eland, O. Takahashi, P. Linusson, D. Lebrun, K. Ueda, and R. Feifel. *Chem. Phys. Lett.*, 558 :82, 2013. [27](#)
- [71] S. Carniato, P. Selles, L. Andric, J. Palaudoux, F. Penent, M. Žitnik, K. Bučar, M. Nakano, Y. Hikosaka, K. Ito, and P. Lablanquie. *J. Chem. Phys.*, 142 :014307, 2015. [27](#), [30](#), [119](#)

- [72] S. Carniato, P. Selles, L. Andric, J. Palaudoux, F. Penent, M. Žitnik, K. Bučar, M. Nakano, Y. Hikosaka, K. Ito, and P. Lablanquie. *J. Chem. Phys.*, 142 :014308, 2015. [27](#), [30](#), [119](#)
- [73] L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, A. Sgamellotti, and J. Schirmer. *J. Chem. Phys.*, 85 :6513, 1986. [29](#)
- [74] R. L. Martin and D. A. Shirley. *J. Chem. Phys.*, 64 :3685, 1976. [30](#)
- [75] B. Kempgens, A. Kivimäki, H. M. Köppe, M. Neeb, A. M. Bradshaw, and J. Fedhaus. *J. Chem. Phys.*, 107 :4219, 1997. [30](#)
- [76] R. Püttner, G. Goldsztejn, D. Céolin, J.-P. Rueff, T. Moreno, R. K. Kushawaha, T. Marchenko, R. Guillemin, L. Journal, D. W. Lindle, M. N. Piancastelli, and M. Simon. *Phys. Rev. Lett.*, 114 :093001, 2015. [30](#)
- [77] J. P. Rueff, J. M. Ablett, D. Céolin, D. Prieur, T. Moreno, V. Balédent, B. Lassalle, J. E. Rault, M. Simon, and A. Shukla. *J. Synchrotron Rad.*, 22 :175, 2015. [36](#)
- [78] F. Gélebart, M. Morand, Q. Dermigny, P. Giura, J.-P. Rueff, and A. Shukla. *AIP Conference Proceedings*, 879(1) :1837, 2007. [36](#)
- [79] J.M. Ablett, J.-M. Dubuisson, T. Moreno, D. Céolin, E. Raimon, D. Corruble D. Prieur, J. Coquet, A. Lestrade, C. Bourgoïn, and J.-P. Rueff. *Journal of Physics Conferences Series*, 425 :052007, 2013. [37](#)
- [80] J. H. Moore, C. C. Davis, and M. A. Coplan. *Building Scientific Apparatus*. Addison-Wesley, 1989. [38](#)
- [81] Description technique de l'analyseur ew4000 vgscienta. [38](#)
- [82] T. Uchiyama *et al.* Galette de microcanaux, November 21 2013. WO Patent App. PCT/JP2013/063,679. [40](#)
- [83] L. Avaldi, G. Dawber, R. Camilloni, G. C. King, M. Roper, M. R. F. Siggel, G. Stefani, and M. Žitnik. *J. Phys. B*, 27 :3953, 1994. [42](#)
- [84] Nist atomic spectra database energy levels. [42](#), [126](#), [136](#)
- [85] E. Kukk, G. Snell, J. D. Bozek, W.-T. Cheng, and N. Berrah. *Phys. Rev. A*, 63 :062702, 2001. [45](#), [125](#)
- [86] E. Kukk, K. Ueda, U. Hergenhahn, X.-J. Liu, G. Prümper, H. Yoshida, Y. Tamenori, C. Makochekeanwa, T. Tanaka, M. Kitajima, and H. Tanaka. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :133001, 2005. [45](#), [125](#)
- [87] M. Simon, R. Püttner, T. Marchenko, R. Guillemin, R. K. Kushawaha, L. Journal, G. Goldsztejn, M. N. Piancastelli, J. M. Ablett, J.-P. Rueff, and D. Céolin. *Nat. Commun.*, 5 :4069, 2014. [45](#)

- [88] J. A. R. Samson. *Rev. Sci. Instrum.*, 40 :1174, 1969. [46](#)
- [89] F. Gel'mukhanov and H. Ågren. *Phys. Rev. A*, 54(1) :379, 1996. [52](#), [54](#), [55](#), [56](#), [57](#)
- [90] F. Gel'mukhanov and H. Ågren. *Physics Report*, 312 :87, 1999. [52](#), [54](#), [55](#), [56](#), [57](#)
- [91] F. Gel'mukhanov, L. Mazalov, and A. Kondratenko. *Chem. Phys. Lett.*, 46 :133, 1977. [52](#)
- [92] H. A. Kramers and W. Heisenberg. *Z. Phys.*, 31 :681, 1925. [52](#)
- [93] G. N. Watson. *A treatise on the theory of Bessel functions*. Cambridge University Press, 1922. [55](#)
- [94] S. Carniato, R. Taïeb, L. Journal, R. Guillemin, W.C. Stolte, D.W. Lindle, F. Gel'mukhanov, and M. Simon. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 181 :116, 2010. [56](#)
- [95] R. Bohinc, M. Žitnik, K. Bučar, and M. Kavčič. *J. Chem. Phys.*, 140 :164304, 2014. [56](#), [57](#)
- [96] R. Guillemin, S. Carniato, L. Journal, W.C. Stolte, T. Marchenko, L. El Khoury, E. Kawerk, M.N. Piancastelli, A.C. Hudson, D.W. Lindle, and M. Simon. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 188 :53, 2013. [56](#)
- [97] P. Sałek, F. Gel'mukhanov, and H. Ågren. *Phys. Rev. A*, 59(2) :1147, 1999. [57](#), [71](#)
- [98] P. Sałek, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, O. Björneholm, and S. Svensson. *Phys. Rev. A*, 60(4) :2786, 1999. [57](#)
- [99] P. Sałek, V. Carravetta, F. Gel'mukhanov, and H. Ågren. *J. Chem. Phys.*, 116(2) :629, 2002. [57](#)
- [100] P. Skytt, P. Glans, J. H. Guo, K. Gunnelin, C. Sâthe, J. Nordgren, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, and H. Ågren. *Phys. Rev. Lett.*, 77(25) :5035, 1996. [57](#)
- [101] F. Gel'mukhanov, T. Privalov, and H. Ågren. *Phys. Rev. A*, 56(1) :256, 1997. [57](#)
- [102] F. Gel'mukhanov, H. Ågren, and P. Sałek. *Phys. Rev. A*, 57(4) :2511, 1998. [57](#)
- [103] A. Baev, F. Gel'mukhanov, P. Sałek, H. Ågren, K. Ueda, A. de Fanis, K. Okada, and S. Sorensen. *Phys. Rev. A*, 66 :022509, 2002. [57](#)
- [104] A. Baev, P. Sałek, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, A. Naves de Brito, O. Björneholm, and S. Svensson. *Chem. Phys.*, 289 :51, 2003. [57](#)
- [105] M.N. Piancastelli, G. Goldsztejn, T. Marchenko, R. Guillemin, R.K. Kushawaha, L. Journal, S. Carniato, J.P. Rueff, D. Céolin, and M. Simon. *J. Phys. B*, 47 :124031, 2014. [57](#), [65](#), [78](#)

- [106] G. Goldsztejn, T. Marchenko, D. Céolin, L. Journal, R. Guillemin, J. P. Rueff, R. K. Kushawaha, R. Püttner, M. N. Piancastelli, and M. Simon. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016. [57](#), [68](#)
- [107] R. Guillemin, S. Sheinerman, R. Püttner, T. Marchenko, G. Goldsztejn, L. Journal, R. K. Kushawaha, D. Céolin, M. N. Piancastelli, and M. Simon. *Phys. Rev. A*, 92 :012503, 2015. [62](#)
- [108] J. L. Campbell and T. Papp. *At. Data Nucl. Data Tables*, 77(1), 2001. [64](#), [74](#)
- [109] M. Kivilompolo, A. Kivimäki, M. Jurvansuu, H. Aksela, S. Aksela, and R. F. Fink. *J. Phys. B*, 33, 2000. [75](#), [115](#)
- [110] Z. Gortel, R. Teshima, and D. Menzel. *Phys. Rev. A*, 60(3) :2159, 1999. [78](#)
- [111] M. Reiher and A. Wolf. *J. Chem. Phys.*, 121 :2037, 2004. [80](#)
- [112] A. Wolf, M. Reiher, and B. A. Hess. *J. Chem. Phys.*, 117 :9215, 2002. [80](#)
- [113] R. Püttner, V. Pennanen, T. Matila, A. Kivimäki, M. Jurvansuu, H. Aksela, and S. Aksela. *Phys. Rev. A*, 65 :042505, 2002. [88](#)
- [114] M. Poygin, R. Püttner, M. Martins, V. Pennanen, M. Jurvansuu, Y. H. Jiang, H. Aksela, S. Aksela, and G. Kaindl. *Phys. Rev. A*, 74 :012711, 2006. [88](#)
- [115] E. Kukk, H. Aksela, A. Kivimäki, J. Jauhiainen, E. Nõmmiste, and S. Aksela. *Phys. Rev. A*, 56(2) :1481, 1997. [98](#)
- [116] G. Fronzoni, M. Stener, P. Decleva, and G. De Alti. *Chem. Phys.*, 232 :9, 1998. [110](#)
- [117] A. Rosso, A. Lindblad, M. Lundwall, T. Rander, S. Svensson, M. Tchapyguine, G. Öhrwall, and O. Björneholm. *J. Chem. Phys.*, 127 :024302, 2007. [115](#)
- [118] H. Ågren, V. Caravetta, and L. G. M. Pettersson. *Theor. Chem. Acc.*, 97 :14, 1997. [120](#)
- [119] P. W. Langhoff. *Chem. Phys. Lett.*, 22(1) :60, 1973. [120](#)
- [120] J. Cooper and R. N. Zare. *J. Chem. Phys.*, 48 :942, 1968. [121](#)
- [121] C. P. Bhalla, N. O. Folland, and M. A. Hein. *Phys. Rev. A*, 8(2) :649, 1973. [122](#), [128](#), [129](#), [133](#), [180](#), [181](#)
- [122] D. L. Walters and C. P. Bhalla. *Phys. Rev. A*, 3(6) :1919, 1971. [124](#)
- [123] L. Inhester, C. F. Burmeister, G. Groenhof, and H. Grubmüller. *J. Chem. Phys.*, 136 :144304, 2012. [124](#), [150](#), [152](#), [153](#), [154](#), [155](#)
- [124] P. Pelicon, I. Čadež, M. Žitnik, Ž. Šmit, S. Dolenc, A. Mühleisen, and R. I. Hall. *Phys. Rev. A*, 62 :022704, 2000. [127](#), [128](#)

- [125] V. G. Yarzhemsky and A. Sgamellotti. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 125 :13, 2002. [127](#)
- [126] P. Kolorenč and V. Averbukh. *J. Chem. Phys.*, 135 :134314, 2011. [128](#)
- [127] Y. Liu, J. Zeng, and J. Yuan. *J. Phys. B*, 46 :145002, 2013. [128](#), [136](#), [137](#)
- [128] M. H. Chen. *Phys. Rev. A*, 44 :239, 1991. [128](#), [129](#), [136](#)
- [129] E. Clementi and D. L. Raimondi. *J. Chem. Phys.*, 38 :2686, 1963. [128](#)
- [130] E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt. *J. Chem. Phys.*, 47 :1300, 1967. [128](#)
- [131] D. W. Lindle and O. Hemmers. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 100 :297, 1999. [131](#)
- [132] S. H. Southworth, E. P. Kanter, B. Krässig, L. Young, G. B. Armen, J. C. Levin, D. L. Ederer, and M. H. Chen. *Phys. Rev. A*, 67 :062712, 2003. [133](#)
- [133] S. Svensson, B. Eriksson, and N. Mårtensson. [138](#), [139](#)
- [134] S.-M. Huttula, P. Lablanquie, L. Andric, J. Palaudoux, M. Huttula, S. Sheinerman, E. Shigemasa, Y. Hikosaka, K. Ito, and F. Penent. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :113002, 2013. [142](#)
- [135] K. Pearson. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 186 :343, 1895. [143](#)
- [136] S. Carniato, P. Selles, P. Lablanquie, J. Palaudoux, L. Andric, M. Nakano, Y. Hikosaka, K. Ito, T. Marchenko, O. Travnikova, G. Goldsztejn, L. Journel, R. Guillemin, D. Céolin, M. Simon, M. N. Piancastelli, and F. Penent. *soumis*, 2016. [143](#)
- [137] M. Nakano, F. Penent, M. Tashiro, T. P. Grozdanov, M. Žitnik, S. Carniato, P. Selles, L. Andric, P. Lablanquie, J. Palaudoux, E. Shigemasa, H. Iwayama, Y. Hikosaka, K. Soejima, I. H. Suzuki, and K. Ito. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :163001, 2013. [144](#)
- [138] K. Ito, F. Penent, Y. Hikosaka, E. Shigemasa, I. H. Suzuki, J. H. D. Eland, and P. Lablanquie. *Rev.Sci. Instrum.*, 80 :123101, 2009. [144](#)
- [139] T. X. Carroll, J. Hahne, T. D. Thomas, L. J. Saethre, N. Berrah, J. Bozek, and E. Kukk. *Phys. Rev. A*, 61 :042503, 2000. [146](#)
- [140] M. Trons, G. C. King, and F. H. Read. *J. Phys. B*, 12 :137, 1979. [146](#)
- [141] J.-I. Adachi, N. Kosugi, E. Shigemasa, and A. Yagishita. *J. Chem. Phys.*, 100 :19783, 1996. [146](#)

- [142] G. R. Wight and C. E. Brion. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 3 :191, 1974. [146](#)
- [143] T. K. Sham, B. X. Yang, J. Kirz, and J. S. Tse. *Phys. Rev. A*, 40 :652, 1989. [146](#)
- [144] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. *At. Dat. Nucl. Dat. Tab.*, 54 :181, 1993. [146](#)
- [145] K. C. Prince, L. Avaldi, M. Coreno, R. Camilloni, and M. de Simone. *J. Phys. B*, 32 :2551, 1999. [147](#)
- [146] T. Hatamoto, M. Matsumoto, X.-J. Liu, K. Ueda, M. Hoshino, K. Nakagawa, T. Tanaka, H. Tanaka, M. Ehara, R. Tamaki, and H. Nakatsuji. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 155 :54, 2007. [147](#)
- [147] A. Thomson *et al.* *X-ray Data Booklet*. Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory University of California, 2009. [165](#)